



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Φυσικών Ορυκτών

Διδακτορική Διατριβή

ΜΑΡΙΝΟΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Φυσικών Ορυκτών

Διδακτορική Διατριβή

ΜΑΡΙΝΟΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Μαρία Λοϊζίδου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (Επιβλέπουσα)

Αντωνία Μοροπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αικατερίνη Ι. Χαραλάμπους, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Μαρία Λοϊζίδου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αντωνία Μοροπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αικατερίνη Ι. Χαραλάμπους, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Μαργαρίτα Κατσιώτη – Μπεάζη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθηνά Παππά, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Ζαφείρης Λοΐζος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ευαγγελία Παυλάτου, Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

© Μαρίνος Α. Στυλιανού

© Ε.Μ.Π., 2012

Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Φυσικών Ορυκτών

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

Στις μοναχικές ώρες του εργαστηρίου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια κα. Μαρία Λοϊζίδου, η οποία ήταν και η επιβλέπουσα της διδακτορικής διατριβής. Από την πρώτη έως την τελευταία στιγμή της προσπάθειας αυτής ήταν δίπλα μου, προσφέροντας μέσα από τις εποικοδομητικές υποδείξεις και ιδέες της σημαντικότερη βοήθεια. Η επιστημονική της γνώση και η οξυτήτά του πνεύματός της με ενέπνεαν καθ' όλη την πορεία και η συνεισφορά της είναι πραγματικά ανεκτίμητη. Επιπλέον, την ευχαριστώ ιδιαίτερα για την καθοριστική συμβολή της κατά την ολοκλήρωση και διόρθωση της διατριβής αυτής, καθώς δεν δίστασε να θυσιάσει ακόμα και τον προσωπικό της χρόνο για την επίτευξη αυτού του στόχου.

Ευχαριστώ θερμά για τη συμμετοχή της στη Συμβουλευτική επιτροπή την καθηγήτρια Α. Μοροπούλου, αλλά και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Αικατερίνη Χαραλάμπους που η προθυμία της στην παροχή κάθε βοήθειας προς εμένα όλον αυτόν τον καιρό ήταν καταλυτική.

Ιδιαίτερο ευχαριστώ θέλω να εκφράσω προς το Δρ. Βασίλη Ιγγλεζάκη, που όλα αυτά τα χρόνια υπήρξε δάσκαλος και φίλος. Από την πρώτη μέρα μέχρι την τελευταία ήταν δίπλα μου προσφέροντας τις γνώσεις και τη βοήθειά του. Τον ευχαριστώ για τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε και ελπίζω να τον δικαίωσα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θέλω να στείλω στη μνήμη του καθηγητή κ. Ν. Σπυρέλλη, ο οποίος υπήρξε μέλος της τριμελούς μου συμβουλευτικής επιτροπής. Τον ευχαριστώ, που με μόνο με ένα του βλέμμα, μου έδινε κουράγιο και επιβράβευση για τη συνέχεια.

Ευχαριστώ επίσης, τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διατριβής, Μαργαρίτα Κατσιώτη - Μπεάζη, Αθηνά Παππά, Ζαφείρη Λοίζο, και Ευαγγελία Παυλάτου, για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Δεν θα μπορούσα σε αυτό το σημείο να μην αναφέρω και να μην ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου τα πρόσωπα με τα οποία όλα αυτά τα χρόνια μοιράστηκα την καθημερινότητα του εργαστηρίου για μικρό ή μεγαλύτερο διάστημα. Έτσι, ευχαριστώ θερμά το Δρ. Κώστα Μουστάκα, ο οποίος υπήρξε συμπαραστάτης όλον αυτόν τον καιρό, τους φίλους Κυριάκο Χαπέσιη, Χρίστο Μιχαλόπουλο, Γιώργο Ξύδη και Δρ. Σίμο Μαλαμή που η βοήθειά τους ήταν καταλυτική. Επίσης, όλα τα παιδιά με τα οποία μοιραστήκαμε την καθημερινή αγωνία και ζωή του εργαστηρίου: Δρ. Αχιλλέα Παπαδόπουλο, Δρ. Ευαγγελία Κάτσου, Δημήτρη Μαλαμή, Άννα Σγουροβασιλάκη, Θάνο Θάνο και Δημήτρη Αυγερινό.

Θα ήθελα να εκφράσω ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στα μέλη του Εργαστηρίου της Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., για τη συμπαράσταση και βοήθειά τους κατά τη διεξαγωγή μετρήσεων, τους: Δρ. Αλέξανδρο Καραθανάση, Δρ. Στέλλα Σπανού, Δρ. Πηνελόπη Γύφτου, κ. Δημήτρη Βασιλακόπουλο, Δρ. Τατάνια Κοσάνοβιτς και Δρ. Ιμπραήμ Μχαϊντάτ. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Θεοδώρα Περράκη, καθηγήτρια της Σχολής Μηχ.Μεταλλείων-Μεταλλουργών του ΕΜΠ, για τη βοήθεια της στη θερμοκή ανάλυση των ορυκτών, καθώς και το συνάδελφο Κυριάκο Ελαιόπουλο για τις σημαντικές συμβουλές που μου προσέφερε στο χαρακτηρισμό των ορυκτών.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και σε όλα τα παιδιά με τα οποία είχα τη χαρά να συνεργαστώ κατά τη διάρκεια της εκπόνησης των διπλωματικών τους εργασιών: Γκάντζου Δέσποινα, Κόλλια Δήμητρα, Μαυρόγιαννο Μάριο, Χατζηκωνσταντίνου Μιχάλη, Χαντζηανδρέου Κλίμη, Μαργαρίτη Μάρκο, Φραγγελάκη Εμανουήλ, Βογιατζιδάκη Ευγενία-Ελένη, Αντρέου Ευαγγελία, Χριστοφή Χριστίνα, και Μπούσουλα Άγγελο.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους ανθρώπους που μακριά από το χώρο του εργαστηρίου με στηρίζανε και μου δίνανε κουράγιο κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης και συγγραφής της διατριβής και δεν είναι άλλοι από την οικογένειά μου και τους φίλους μου. Χωρίς τη δική τους συμπαράσταση, ενίσχυση και υπομονή η ολοκλήρωση της διατριβής αυτής θα ήταν αδύνατη. Η οικογένεια του αδερφού μου, τα ξαδέφια μου Κυριάκος και Κρίγκος, ο Μιχάλης, ο Γιώργος, ο Κυριάκος Γρ., ο Λούκας, ο Χριστόφορος, ο Σύννος, ο Νίκος, η Βασιλική ο Δημήτρης και η μικρή Μαριάννα μου έδιναν την καθημερινή δύναμη για τη διεκπεραίωσή της. Ιδιαίτερα ευχαριστώ δύο γυναίκες που με ανέχτηκαν όλα αυτά τα χρόνια, την Άνδρα και την Ιφιγένεια.

Αφιερώνεται με όλη μου την αγάπη, στους γονείς μου Πετρούλα και Απόστολο.

Μαρίνος Στυλιανού
2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη διατριβή μελετήθηκε η χρήση φυσικών ορυκτών για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} και Mn^{2+}) με ιοντοεναλλαγή σε συστήματα συνεχούς έργου σταθερής και ρευστοποιημένης κλίνης και διαλείποντος έργου (batch). Χρησιμοποιήθηκαν τρία φυσικά ορυκτά: ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος), μπεντονίτης και βερμικουλίτης.

Στα πρώτα τρία κεφάλαια της διδακτορικής διατριβής γίνεται μια εκτενής βιβλιογραφική αναφορά σε σχέση με τη θεωρία των πυριτικών ορυκτών, τις εφαρμογές τους, αλλά και μια έρευνα αγοράς σε παγκόσμιο επίπεδο. Στη συνέχεια, γίνεται ανάλυση του φαινομένου της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης και την εφαρμογή τους σε συστήματα διαλείποντος έργου (batch) αλλά και συνεχούς έργου σταθερών και ρευστοποιημένων κλινών. Επίσης, παρουσιάζονται τα διάφορα μοντέλα κινητικής και ισορροπίας που εφαρμόζονται στη βιβλιογραφία για αυτά τα συστήματα.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, δίδεται ο χαρακτηρισμός των χρησιμοποιούμενων πυριτικών υλικών. Ο χαρακτηρισμός των πυριτικών ορυκτών επιτυγχάνεται με συνδυασμό φυσικοχημικών αναλύσεων οι οποίες περιλαμβάνουν: περίθλαση ακτίνων-X (X-ray powder diffractometer), χημική ανάλυση (XRF), διαφορική θερμική ανάλυση (TGA), υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR), ηλεκτρονική μικροσκοπία σαρώσεως (SEM), μέθοδος BET μέτρησης της διαθέσιμης επιφάνειας του ορυκτού, η οποία περιλαμβάνει προσρόφηση N_2 από το υπόστρωμα. Επίσης, μελετήθηκε η κοκκομετρική ανάλυση των υλικών, αλλά και υπολογισμός της χωρητικότητας των ορυκτών (ιοντοεναλλακτική ικανότητα). Γίνεται μια εκτενής ανάλυση των αποτελεσμάτων και σύγκριση αυτών με αποτελέσματα που δίδονται στη βιβλιογραφία για τα αντίστοιχα υλικά και γίνεται η αναγνώριση του κλινοπτιλόλιθου σε σχέση με τον ευλανδίτη, καθώς και του βερμικουλίτη σε σχέση με τον υδροβιολίτη.

Το πέμπτο κεφάλαιο περιλαμβάνει τη μελέτη κινητικής και την ισορροπία σε διαλείποντος έργου σύστημα (batch) σε μονοσυστατικά διαλύματα πέντε μετάλλων: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} και Mn^{2+} υπό κανονικότητα 0,01N στους 27°C. Εφαρμόστηκαν οι εξισώσεις ισορροπίας Langmuir και Freundlich. Εφαρμόστηκε το τροποποιημένο μοντέλο ισορροπίας Duninin-Astakhon στα συστήματα ιοντοεναλλαγής με τα 3 φυσικά ορυκτά (ζεόλιθος, βερμικουλίτης και μπεντονίτης) για πρώτη φορά στη σχετική βιβλιογραφία και της κανονικοποιημένης Dubinin-Astakhon στα αποτελέσματα, όπου δίνεται η παράμετρος ετερογένειας και η ενέργεια ρόφησης. Ακόμη, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της κοκκομετρίας, της ταχύτητας ανάδευσης αλλά και της οξύτητας του αρχικού διαλύματος στην κινητική.

Η πειραματική μελέτη σταθερών στηλών ιοντοεναλλαγής έδειξε ότι η ογκομετρική παροχή, η κοκκομετρία και ο τύπος του ορυκτού που χρησιμοποιείται επηρεάζουν την απόδοση της κλίνης. Στα συστήματα σταθερών κλινών απομάκρυνσης μετάλλων, η απομάκρυνση του αντίστοιχου μετάλλου από κλίνη με βερμικουλίτη απαιτεί πολύ μεγαλύτερους όγκους κλίνης σε σχέση με την αντίστοιχη κλίνη με κλινοπτιλόλιθο.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δυνατότητα ρευστοποίησης των κλινών του κλινοπτιλόλιθου. Η μελέτη αφορά τον εργαστηριακό/ήμι-πilotικό σχεδιασμό ρευστοποιημένων κλινών, που παρουσιάζεται για πρώτη φορά συστηματικά στη σχετική βιβλιογραφία των φυσικών ζεολιθών. Η μελέτη αφορούσε τέσσερις διαφορετικές κοκκομετρίες κλινοπτιλόλιθου: 90-180 μ m, 180-250 μ m, 250-315 μ m και 315-500 μ m. Από τις ροές υπολογίστηκε η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης. Εφαρμόστηκαν οι εξισώσεις Ergun, Richardson-Zaki και Siwiewic, αλλά δε δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα αφού δε δίνεται μια γραμμική συσχέτιση της ταχύτητα ρευστοποίησης και του πορώδους. Στην παρούσα μελέτη, μια νέα συσχέτιση παρουσιάζεται, η οποία ενσωματώνει τις κρίσιμες μεταβλητές του συστήματος (πορώδες, κοκκομετρία και ταχύτητα ρευστοποίησης). Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης των μετάλλων με ρευστοποιημένη κλίνη και σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των σταθερών κλινών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η σταθεροποιημένη κλίνη υπερτερή έναντι της ρευστοποιημένης σε μονοσυστατικά διαλύματα αλλά σε πραγματικές συνθήκες, παρουσία υγρών αποβλήτων, αναμένεται να αντιστραφεί αυτή η συμπεριφορά.

Τέλος, μελετήθηκε η μεταβολή της θερμοκρασίας σε κλίνες ιοντοεναλλαγής, με πληρωτικό υλικό φυσικά ορυκτά. Σκοπός της πειραματικής μελέτης ήταν να διερευνηθούν τα προφίλ θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην κλίνη και να ελεγχθεί η επίδραση της σύστασης του διαλύματος, της κοκκομετρίας του χρησιμοποιούμενου υλικού, η επίδραση της διαφορετικότητας των υλικών, αλλά και της προκατεργασίας τους, στην αύξηση της θερμοκρασίας στην κλίνη που μπορεί να προκληθεί.

SUMMARY

National Technical University of Athens
School of Chemical Engineering
Unit of Environmental Science and Technology



Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Using Natural Minerals

Ph.D. Thesis

by

Marinos Stylianou

Abstract

In the present PhD three natural minerals, namely the zeolite clinoptilolite and the clays bentonite and vermiculite are studied for the removal of heavy metals from aqueous solutions, by utilizing ion exchange and adsorption. In particular, the ability of natural minerals to remove heavy metals (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} and Mn^{2+}) was studied in batch reactors, in fixed bed column and fluidized column reactors.

In the first three chapters of the PhD, extensive bibliographical review in relation to the theory of silicate minerals, their applications, as well as the market survey at world level is made. Afterwards, an analysis of the phenomenon of ion-exchange and adsorption and their application in systems, such as batch reactors, fixed bed and fluidized columns, is presented.

In the fourth chapter, the characterization of silicate minerals is made by the combination of the physico-chemical analyses which include: X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Thermogravimetric analysis (TG/DTG/DTA), N_2 -porosimetry, scanning electron microscopy (SEM) and Particle size distribution. The particle density and the capacity of minerals were also measured. All methods and results are compared with those given by excessive literature review so as to have a step by step characterization of a silicate mineral, which will be used as an adsorbent in an ion exchange system.

The fifth section includes the study of kinetics and equilibrium in batch reactors for solutions of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} in 0,01N regularity at 27°C. The effect of agitation speed (0, 100, 200, 400 rpm), temperature (25, 45, 60°C), and particle size [2,5-5,0 mm, dust (<0,25 mm)] and solution pH (1-4) on the removal of heavy metals was also studied. Furthermore, the Langmuir, Freundlich and normalized Dubinin-Astakhov equations are applied.

The experimental study of continuous systems in fixed bed columns showed that the volumetric flow rate, the grain size and the type of mineral used affect the performance of the bed for all metals. In the case of vermiculite, larger amounts of bed volumes were used compared with the case of clinoptilolite.

Afterwards, the study presents preliminary experimental data on the fluidization of irregular-shaped porous particles of zeolite in water-solid fluidized beds. Four particle size groups, 90-180 μm , 180-250 μm , 250-315 μm and 315-500 μm and 22 different volumetric flow rates were used. All particle sizes showed smooth flow rate vs. expanded bed height curves. The maximum fluidized bed height achieved was 23-107%, depending on the particle size. Furthermore, the possibility of the removal of metals by using fluidized bed experiments was examined and a comparison with fixed bed results took place.

Finally, the heat of wetting - the change of temperature in fixed bed experiments filled with natural minerals was examined. Preliminary studies on the temperature variation in ion exchange fixed beds packed with natural minerals are presented. The purpose of the pilot study was to investigate the temperature profile on the bench, developed and tested the effect of the recommendation of the solution, the dry bulk density of the material, the impact of diversity of materials, but also of pre-treatment procedures, increasing the temperature on the bench, which might be caused. The first results show that the operation is practically isothermal. If dry material is used, it is found that the temperature rise could be as high as 14°C for the initial phase and a pre-wetting of the material is needed by utilizing at least 2,2 BV (bed volumes) of water in order the system to stabilize and reach the inlet solution temperature. At this initial stage, it is found that the maximum temperature reached depends on the solution composition and in particular on the dissolved metal ion.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	vi
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	viii
SUMMARY	ix
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	iv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ	1
1.1. Εισαγωγή	1
1.2. Ιστορική αναδρομή	1
1.3. Ειδική Ορυκτολογία	2
1.4. Πυριτικά Ορυκτά.....	3
1.4.1. Δομή Πυριτικών Ορυκτών.....	3
1.4.2. Ταξινόμηση Πυριτικών Ορυκτών.....	9
1.4.2.1. Νησοπυριτικά Ορυκτά.....	9
1.4.2.2. Σωροπυριτικά - Κυκλοπυριτικά Ορυκτά.....	10
1.4.2.3. Ινοπυριτικά Ορυκτά.....	11
1.4.2.4. Φυλλοπυριτικά Ορυκτά.....	13
1.4.2.5. Τεκτοπυριτικά Ορυκτά.....	15
1.5. Αργίλοι (Clay Mineral Group).....	16
1.5.1. Εισαγωγή.....	16
1.5.2. Ιδιότητες των Αργίλων.....	18
1.5.3. Μοντομιλλονίτης.....	21
1.5.4. Μπεντονίτης.....	24
1.5.4.1. Προέλευση και περιβάλλοντα σχηματισμού.....	24
1.5.4.2. Κοιτάσματα.....	26
1.5.4.3. Ιδιότητες.....	26
1.5.5. Βερμικουλίτης.....	28
1.5.5.1. Προέλευση και περιβάλλοντα σχηματισμού.....	28
1.5.5.2. Ιδιότητες.....	33
1.6. Ζεόλιθοι.....	33
1.6.1. Γενικά περί ζεολίθων.....	33
1.6.2. Προέλευση και περιβάλλοντα σχηματισμού.....	34
1.6.3. Δομή των ζεολίθων.....	36
1.6.4. Ιδιότητες των Ζεολίθων.....	38
1.6.4.1. Ικανότητα προσρόφησης.....	38
1.6.4.2. Ικανότητα ιοντοεναλλαγής.....	38
1.6.4.3. Αφυδάτωση - Ενυδάτωση.....	40
1.6.4.4. Ικανότητα κατάλυσης.....	40
1.6.4.5. Μοριακός Ηθμός.....	40
1.6.4.6. Οπτικές Ιδιότητες.....	41
1.6.4.7. Φυσικές Ιδιότητες.....	41
1.6.5. Ταξινόμηση των Ζεολίθων, με βάση την κρυσταλλική τους δομή.....	41
1.6.5.1. Τύποι καναλιών.....	44
1.6.5.2. Θέσεις των κατιόντων στο ζεολιθικό πλέγμα.....	45
1.6.5.3. Το ζεολιθικό νερό.....	45
1.6.6. Κλινοπιλλόλιθος.....	45
1.6.6.1. Γενικά.....	45
1.6.6.2. Δομή του κλινοπιλλόλιθου.....	45
1.6.7. Συνθετικοί Ζεόλιθοι.....	47
1.7. Χρήσεις Πυριτικών Ορυκτών.....	47

1.7.1.	Χρήσεις Αργίλων	47
1.7.1.1.	Μπεντονίτης	47
1.7.1.2.	Βερμικουλίτης	52
1.7.2.	Χρήσεις ζεολίθων	54
1.7.2.1.	Οικοδομικές κατασκευές	54
1.7.2.2.	Επεξεργασία υδάτων	54
1.7.2.3.	Γεωργία.....	55
1.7.2.4.	Κτηνοτροφία – Υγεία και διατροφή ζώων (<i>Animal Nutrition and Health</i>).....	56
1.7.2.5.	Κομποστοποίηση – Επεξεργασία Ιλύος.....	57
1.7.2.6.	Ιχθυοκαλλιέργειες.....	57
1.7.2.7.	Διαχείριση Ζωικών Απορριμμάτων (<i>Animal-Waste Treatment.</i>).....	58
1.7.2.8.	Κατεργασία πυρηνικών αποβλήτων-Δέσμευση ραδιενεργών στοιχείων	58
1.7.2.9.	Εμπορικά Προϊόντα (<i>Consumer Products</i>).....	59
1.7.2.10.	Ιατρική - Φαρμακευτικά προϊόντα.....	59
1.7.2.11.	Βιομηχανία χαρτιού.....	60
1.7.2.12.	Αποθήκευση ηλιακής ενέργειας	60
1.7.2.13.	Προσρόφηση νερού και ξήρανση.....	61
1.7.2.14.	Απορρόφηση Αερίων και Κατάλυση	61
1.7.2.15.	Απορρυπαντικά	61
1.8.	Έρευνα Αγοράς Αργίλων - Ζεολίθων	62
1.8.1.	Άργιλοι.....	62
1.8.1.1.	Έρευνα Αγοράς Μπεντονίτη	62
1.8.1.2.	Έρευνα Αγοράς Βερμικουλίτη.....	65
1.8.1.3.	Έρευνα αγοράς Ζεολίθων.....	67
1.8.2.	Ζεόλιθοι και Άργιλοι Στην Ελλάδα	72
1.9.	Βιβλιογραφία	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	Ρόφηση - Ιοντοεναλλαγή	81
2.1.	Ρόφηση.....	81
2.1.1.	Ιστορική αναδρομή της Ρόφησης.....	82
2.1.2.	Φυσική και Χημική ρόφηση	84
2.1.3.	Ισόθερμες Φυσικής Ρόφησης.....	85
2.2.	Ιοντοεναλλαγή.....	87
2.2.1.	Ιστορική αναδρομή της Ιοντοεναλλαγής.....	91
2.2.2.	Ιοντοεναλλαγή Στις Αργίλους.....	93
2.2.3.	Η έννοια της "χωρητικότητας" σε συστήματα ιοντοεναλλαγής	94
2.2.3.1.	Εισαγωγή	94
2.2.3.2.	Ορισμοί Χωρητικότητας.....	95
2.2.3.3.	Ιοντοεναλλαγή.....	95
2.2.3.4.	Προτεινόμενη ορολογία.....	97
2.2.3.5.	Πειραματικές μέθοδοι για μέτρηση της χωρητικότητας	101
2.2.4.	Ισορροπία Ιοντοεναλλαγής	110
2.2.4.1.	Ισόθερμη Langmuir.....	111
2.2.4.2.	Ισόθερμη Freundlich.....	112
2.2.4.3.	Κανονικοποιημένη εξίσωση Dubinin-Astakhov για συστήματα ιοντοεναλλαγής.....	114
2.2.5.	Κινητική ιοντοεναλλαγής	121
2.2.5.1.	Το πορώδες (<i>Porosity</i>)	122
2.2.5.2.	Κινητική προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής σε συστήματα διαλείποντος έργου	126
2.3.	Βαρέα Μέταλλα	131
2.3.1.	Εισαγωγή.....	131
2.3.2.	Χρώμιο.....	134
2.3.2.1.	Εκπομπές χρωμίου σε φυσικά ύδατα	136
2.3.3.	Ψευδάργυρος.....	137
2.3.3.1.	Εκπομπές ψευδάργυρου σε φυσικά ύδατα.....	139
2.3.4.	Μαγγάνιο	139
2.3.5.	Μόλυβδος.....	142
2.3.5.1.	Εκπομπές Μολύβδου Σε Φυσικά Ύδατα	143
2.3.6.	Χαλκός.....	144
2.3.6.1.	Εκπομπές Χαλκού Σε Φυσικά Ύδατα.....	145

2.3.6.2.	<i>Εκπομπές Χαλκού Σε Φυσικά Ύδατα στην Ελλάδα.....</i>	146
2.4.	Βιβλιογραφία	147
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	Κλίνες Ιοντοεναλλαγής	154
3.1.	Σταθερές Κλίνες Ιοντοεναλλαγής	154
3.1.1.	Καμπύλες Διάσπασης (Breakthrough curves)	155
3.1.1.1.	Στοιχειομετρικό κέντρο	157
3.1.1.2.	Βασικές αρχές σχεδιασμού	159
3.1.2.	Εξισώσεις Κινητικής.....	160
3.1.2.1.	Γραμμικές εξισώσεις διάχυσης.....	160
3.1.2.2.	Διαφορικές εξισώσεις διάχυσης.....	161
3.1.2.3.	Μοντέλα – Λύσεις εξισώσεων	161
3.1.2.4.	Μοντέλα επιφάνειας (Surface reaction models – Thomas – BDST model).....	168
3.1.3.	Υδραυλική Σταθερών Κλινών	168
3.1.3.1.	Ιδανικός Αυλώτος αντιδραστήρας με συνεχή ροή (Αντιδραστήρας εμβολικής ροής).....	169
3.1.3.2.	Συνάρτηση Κατανομής Χρόνου Παραμονής.....	170
3.1.3.3.	Περί του υγρού παρακρατήματος.....	175
3.1.3.4.	Περί του πορώδους σωματιδίων - πορώδους κλίνης.....	176
3.1.3.5.	Επίδραση σχήματος και βαθμού ανομοιομορφίας σωματιδίων	177
3.1.3.6.	Επίδραση μεθόδου πλήρωσης της στήλης.....	178
3.1.3.7.	Κατανομή υγρού.....	178
3.1.3.8.	Μέγιστη ταχύτητα λειτουργίας.....	181
3.1.3.9.	Μέγιστο επιτρεπτό μέγεθος κλίνης.....	182
3.2.	Ρευστοποιημένη Κλίνη Στερεών Σωματιδίων (Fluidized bed).....	183
3.2.1.	Εισαγωγή.....	183
3.2.2.	Τύποι ρευστοποίησης – αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης.....	183
3.2.3.	Μηχανισμός Ρευστοποίησης.....	186
3.2.4.	Χαρακτηριστικά μεγέθη της ρευστοποιημένης κλίνης	187
3.2.4.1.	Πτώση Πίεσης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη.....	187
3.2.4.2.	Περί Πυκνότητας.....	188
3.2.4.3.	Ελάχιστη Ταχύτητα Ρευστοποίησης	190
3.2.4.4.	Περί της διαφοράς στην πυκνότητα του ρευστού.....	192
3.2.4.5.	Ελάχιστο πορώδες στην αρχική ρευστοποίηση (Minimum voidage at incipient fluidization).....	193
3.2.4.6.	Πορώδες και Ύψος Κλίνης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη (Bed voidage in particulate fluidization).....	195
3.2.4.7.	Σφαιρικότητα σωματιδίων	196
3.2.5.	Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Ρευστοποιημένης Κλίνης.....	200
3.2.5.1.	Πλεονεκτήματα:	200
3.2.5.2.	Μειονεκτήματα:	200
3.2.6.	Ιστορική Αναδρομή - Εφαρμογές Ρευστοποίησης.....	201
3.3.	Βιβλιογραφία	204
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	Χαρακτηρισμός Πυριτικών Ορυκτών.....	208
4.1.	Εισαγωγή	208
4.2.	Πειραματική διαδικασία	208
4.2.1.	Ορυκτολογική σύσταση των ορυκτών – Ανάλυση με ακτίνες-X (XRD)	208
4.2.2.	Ανάλυση με φθορισμό ακτινών X (XRF).....	208
4.2.3.	Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας.....	208
4.2.4.	Μέθοδοι Θερμικής Ανάλυσης.....	209
4.2.4.1.	Θερμοβαρμετρική Μέθοδος Ανάλυσης (TGA)	209
4.2.4.2.	Διαφορική Θερμοβαρμετρική Ανάλυση (DTG).....	209
4.2.4.3.	Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA).....	210
4.2.5.	Ποροσιμετρία αζώτου (BET).....	211
4.2.6.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM: Scanning Electron Microscopy)	212
4.2.7.	Κοκκομετρική κατανομή	213
4.2.8.	Φαινόμενη πυκνότητα και πυκνότητα κλίνης. Πορώδες του πλέγματος και της κλίνης	213
4.2.9.	Ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα	215
4.3.	Πειραματικά Αποτελέσματα	216
4.3.1.	Μελέτη ορυκτών με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας	216
4.3.2.	Χημική σύσταση ορυκτών - Ανάλυση με φθορισμό ακτινών X (XRF)	225

4.3.3.	Χωρητικότητα δειγμάτων	227
4.3.4.	Πυκνότητα και Πορώδες.....	229
4.3.5.	Ορυκτολογική σύσταση των ορυκτών – Ανάλυση με ακτίνες-X (XRD)	229
4.3.5.1.	<i>Κλινοπιλόλιθος</i>	229
4.3.5.2.	<i>Μπεντονίτης</i>	231
4.3.5.3.	<i>Βερμικουλίτης</i>	232
4.3.6.	Θερμική Ανάλυση Ορυκτών	239
4.3.7.	Ποροσιμετρία αζώτου (BET).....	250
4.3.8.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM: Scanning Electron Microscopy)	252
4.3.9.	Κοκκομετρική κατανομή	254
4.4.	Συμπεράσματα	255
4.5.	Βιβλιογραφία	256
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Συστήματα Διαλείποντος Έργου	261
5.1.	Εισαγωγή	261
5.2.	Πειραματικό μέρος	261
5.2.1.	Υλικά	261
5.2.2.	Συστήματα Διαλείποντος έργου	262
5.2.3.	Μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (χωρητικότητα)	262
5.2.4.	Ισόθερμες ιοντοεναλλαγής.....	263
5.3.	Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση	263
5.3.1.	Επίδραση χρόνου	263
5.3.2.	Επίδραση Οξύτητας	269
5.3.2.1.	<i>Μελέτη pH για την απομάκρυνση Pb</i>	269
5.3.2.2.	<i>Μελέτη pH για την απομάκρυνση Cu</i>	270
5.3.3.	Επίδραση Θερμοκρασίας	275
5.3.3.1.	<i>Μελέτη επίδρασης θερμοκρασίας για την απομάκρυνση Pb</i>	275
5.3.3.2.	<i>Μελέτη επίδρασης θερμοκρασίας για την απομάκρυνση Cu</i>	275
5.3.4.	Επίδραση ανάδευσης	279
5.3.4.1.	<i>Μελέτη επίδρασης ανάδευσης για την απομάκρυνση Pb</i>	279
5.3.4.2.	<i>Μελέτη επίδρασης ανάδευσης για την απομάκρυνση Cu</i>	280
5.3.5.	Μέγιστο επίπεδο εναλλαγής	284
5.3.6.	Ισόθερμες εναλλαγής	284
5.3.6.1.	<i>Εξισώσεις Langmuir και Freundlich</i>	290
5.3.6.2.	<i>Ισόθερμη Dubinin-Astakhov</i>	301
5.4.	Συμπεράσματα	305
5.5.	Βιβλιογραφία	306
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Κλίνες Ιοντοεναλλαγής	310
6.1.	Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Σταθερές Κλίνες	310
6.1.1.	Πειραματική διαδικασία	310
6.1.2.	Πειραματικά Αποτελέσματα	312
6.1.2.1.	<i>Απομάκρυνση Μετάλλων σε Σταθερές Κλίνες</i>	312
6.1.2.2.	<i>Απομάκρυνση Μετάλλων σε Σταθερές Κλίνες από διαφορετικά ορυκτά</i>	315
6.1.2.3.	<i>Επίδρασης κοκκομετρίας</i>	315
6.1.2.4.	<i>Επίδρασης ογκομετρικής παροχής</i>	319
6.1.3.	Μελέτη αγωγιμότητας και pH εξερχόμενου διαλύματος από κλίνες.....	326
6.1.4.	Σύγκριση διεργασίας κλίνης και διαλείποντος έργου πλήρους ανάμιξης.....	330
6.1.5.	Συμπεράσματα	330
6.2.	Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Ρευστοποιημένες Κλίνες	331
6.2.1.	Εισαγωγή.....	331
6.2.2.	Πειραματική Διαδικασία.....	332
6.2.2.1.	<i>Διερεύνηση Ρευστοποίησης Κλίνης Σωματιδίων Διαφορετικής Κοκκομετρίας</i>	332
6.2.2.2.	<i>Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Ρευστοποιημένες Κλίνες</i>	333
6.2.2.3.	<i>Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Σταθερές Κλίνες Συγκριτικά με τις Ρευστοποιημένες Κλίνες</i>	335
6.2.3.	Πειραματικά Αποτελέσματα	336
6.2.3.1.	<i>Διερεύνηση Ρευστοποίησης Κλίνης Σωματιδίων</i>	336
6.2.3.2.	<i>Διερεύνηση Ρευστοποίησης Κλίνης Σωματιδίων Διαφορετικής Κοκκομετρίας</i>	337

6.2.3.3.	Πορώδες Ρευστοποιημένης Κλίνης (<i>Fluidized bed voidage</i>).....	340
6.2.3.4.	Ελάχιστη Ταχύτητα Ρευστοποίησης (<i>Minimum fluidization velocity</i>).....	345
6.2.3.5.	Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Ρευστοποιημένες και Σταθερές Κλίνες.....	346
6.2.3.6.	Συμπεράσματα.....	349
6.2.3.7.	Βιβλιογραφία.....	350
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	Θερμότητα Διαβροχής σε Κλίνες Ιοντοεναλλαγής.....	352
7.1.	Εισαγωγή.....	352
7.2.	Θερμότητα Διαβροχής.....	352
7.2.1.	Τιμές για τη θερμότητα διαβροχής.....	354
7.2.2.	Αίτια της θερμότητας διαβροχής.....	355
7.2.3.	Θερμότητα διαβροχής σε διαλύματα ηλεκτρολυτών και οργανικών ουσιών.....	356
7.2.4.	Επίδραση της καύσης.....	356
7.3.	Πειραματική Διαδικασία.....	357
7.4.	Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	361
7.4.1.	Επίδραση της προκατεργασίας των ορυκτών και του αρχικού διαλύματος.....	361
7.4.2.	Επίδραση του μεγέθους κοκκομετρίας του ορυκτού.....	368
7.4.3.	Χρήση διαφορετικών πυριτικών ορυκτών.....	369
7.4.4.	Επίδραση της καύσης του ορυκτού στη θερμότητα διαβροχής.....	371
7.5.	Συμπεράσματα.....	373
7.6.	Βιβλιογραφία.....	374
	Συμπεράσματα.....	376
	Σύμβολα.....	381
	Παράρτημα Ι. Δημοσιευμένο Έργο.....	384
	Ευρετήριο.....	386

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

1.1. Εισαγωγή

Ορυκτό είναι ένα στοιχείο ή χημική ένωση που συνήθως είναι κρυσταλλικό και ο σχηματισμός του είναι αποτέλεσμα γεωλογικών διεργασιών. Σύμφωνα με κάποιους επιστήμονες, ορυκτά είναι ανόργανες ουσίες που βρίσκονται στη φύση με προκαθορισμένη χημική σύσταση, κρυσταλλική μορφή και φυσικές ιδιότητες (Τσιραμπίδης, 2005). Ο όρος "ορυκτό" προέρχεται από το ρήμα "ορύσσω ή ορύττω" που σημαίνει σκάβω, εφόσον τα ορυκτά τα παίρνουμε από τη γη με εξόρυξη (Κατερινόπουλο και Μαγκανά, 2001).

Πέτρωμα είναι ένα συνεκτικοποιημένο ή όχι υλικό που σχηματίζεται στη φύση, αποτελείται από ένα ή περισσότερα ορυκτά και παρουσιάζει σχετικά σταθερή χημική και ορυκτολογική σύσταση.

Κοιτάσματα είναι φυσικές συγκεντρώσεις χρήσιμων ορυκτών και πετρωμάτων που μπορεί να τύχουν οικονομικής εκμετάλλευσης. *Εμφανίσεις* ονομάζονται οι συγκεντρώσεις εκείνες που είναι οικονομικά ασύμφωρες, εξαιτίας μεγέθους ή περιεκτικότητας. Σύμφωνα με τις γεωλογικές συνθήκες και περιοχές σχηματισμού τους τα κοιτάσματα διακρίνονται σε μαγματογενή, ιζηματογενή, υπεργενή και μεταμορφωσιγενή. Αυτές οι τέσσερις κατηγορίες κοιτασμάτων μπορούν επιπλέον να υποδιαιρεθούν με βάση το πώς σχηματίστηκαν (Τσιραμπίδης, 2005).

Ως βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα χαρακτηρίζονται εκείνες οι φυσικές και συνθετικές ορυκτές ουσίες που εξαιτίας των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται είτε απευθείας είτε μετά από κατάλληλη επεξεργασία σε βιομηχανικές κατεργασίες. Η χρήση των βιομηχανικών ορυκτών βασίζεται, κύρια, στις φυσικές τους ιδιότητες (ειδικό βάρος, κατάλληλη σκληρότητα, μονωτική ικανότητα, πορώδες, πλαστικότητα, κλπ.) (Περράκη, 2007).

1.2. Ιστορική αναδρομή

Οι πατέρες της ορυκτολογίας θεωρούνται ο Αριστοτέλης (384-322 π.Χ.) και ο μαθητής του Θεόφραστος (372-287 π.Χ.). Μεταξύ των 400 συγγραμμάτων του πρώτου, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το 4^ο βιβλίο των Μετεωρολογικών, όπου κάνει αναφορές σε μέταλλα και λίθους. Μεταξύ των 250 συγγραμμάτων του δεύτερου, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το απόσπασμα του μεγαλύτερου συγγράμματος ορυκτολογίας με τίτλο "Περί λίθων" που περιέχει πολύτιμες πληροφορίες για την επεξεργασία των λίθων από τους αρχαίους.

Μεταγενέστερα, αναφέρεται ο George Bauer, που είναι περισσότερο γνωστός με τη λατινική εκδοχή του ονόματος του, Georgius Agricola, και θεωρείται ο σύγχρονος πατέρας της Ορυκτολογίας. Σπούδασε ιατρική και φυσική ιστορία στη Βόρειο Ιταλία. Δύο από τα μεγαλύτερα συγγράμματά του είναι "Τα Φυσικά Απολιθώματα" και "Τα Μεταλλικά" στα οποία ασχολείται με την ταξινόμηση και περιγραφή των απολιθωμάτων και ορυκτών, καθώς και των μεθόδων εξόρυξης και παραγωγής μετάλλων.

Η ιστορία του ανθρώπου διαιρείται σε εποχές που χαρακτηρίστηκαν ανάλογα με τα ορυκτά που αυτός είχε επεξεργαστεί. Ο χρυσός ήταν το πρώτο μέταλλο που αναγνωρίστηκε και εξαιτίας της ομορφιάς του χρησιμοποιήθηκε για διακοσμητικούς σκοπούς. Επειδή όμως ήταν σπάνιος βρήκε λίγες πρακτικές εφαρμογές. Απεναντίας ο χαλκός ήταν αφθονότερος, γι' αυτό εκτός των κοσμημάτων χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή όπλων και οικιακών σκευών. Στον πίνακα 1.1, παρουσιάζεται η πολιτιστική εξέλιξη του ανθρώπου σε συσχέτιση με τη χρήση διαφόρων ορυκτών ή στοιχείων.

Η εξορυκτική δραστηριότητα στην Ελλάδα είναι τόσο αρχαία όσος και ο ελληνικός πολιτισμός. Τα σημαντικότερα ορυκτά που εξορύσσονταν στο παρελθόν ήταν τα μεταλλικά και ιδιαίτερα εκείνα που περιείχαν χαλκό, άργυρο και χρυσό, καθώς και πολλά μη μεταλλικά γνωστά από τους προϊστορικούς χρόνους. Τέτοια ήταν ο οψιδιανός για την κατασκευή εργαλείων, το θειάφι για φάρμακα και χρώση μαλλιών, οι πλαστικές άργιλοι για κεραμικά, ο ασβεστόλιθος και ο γρανίτης για κατασκευές και τα μάρμαρα στη γλυπτική και στις κατασκευές (Τσιραμπίδης, 2005).

Πίνακας 1.1. Σημαντικά για τον άνθρωπο ορυκτά και πετρώματα κατά τη διάρκεια των ιστορικών εποχών.

Ορυκτό ή στοιχείο	Εποχή	Περίοδος
Βόριο, Ζιρκόνιο, Κάδμιο, Λίθιο, Ουράνιο, Πλουτόνιο, Πυρίτιο.	Πυρηνική - Διαστημική	Σήμερα-1960
Αμιάντος, Αργίλιο, Βανάδιο, Βαρύτης, Βηρύλλιο, Βολφράμιο, Διαμάντι (βιομ/κό), Θείο, Κάλιο, Κοβάλτιο, Μαγγάνιο, Μαγνήσιο, Μολυβδαίνιο, Νικέλιο, Πετρέλαιο, Σπάνιες Γαίες, Τιτάνιο, Φθόριο, Φωσφόρος, Χρώμιο.	Βιομηχανική	1960-1760
Αντιμόνιο, Βισμούθιο, Λευκόχρυσος.	Αναγέννησης	1760-1400
Άστριος, Χάλυβας.	Μεσαιωνική	1400-400
Τσιμέντο, Ψευδάργυρος.	Ελληνορωμαϊκή	40μ.Χ.-700π.Χ.
Μάρμαρο, Πολύτιμοι λίθοι, Σίδηρος, Υδράργυρος.	Σιδήρου (Γεωμετρική)	700-1000
Αλάβαστρο, Άργυρος, Κασσίτερος, Μόλυβδος, Τάλκης, Χρωστική Κοβαλτίου.	Χαλκού	1000-3000
Γυαλί, Πήλινα είδη, Πλίθοι αργίλου, Χαλκός.	Χαλκολιθική	3000-4000
Αγγειοπλαστικής είδη, Ιαδεΐτης, Κεχριμπάρι, Χρυσός.	Νεολιθική	4000-7000
Κερατόλιθος, Οψιδιανός, Ωχρα.	Μεσολιθική	7000-10000
Χάλικες.	Παλαιολιθική	>10000

1.3. Ειδική Ορυκτολογία

Ο αριθμός των παγκόσμια γνωστών ορυκτών είναι περίπου 3700. Κάθε χρόνο αυτός ο αριθμός αυξάνει κατά περίπου 50 νέα ορυκτά, τα οποία ανακαλύπτονται. Η κατοχύρωση και η ονοματολογία γίνεται επίσημα από τη Διεθνή Ορυκτολογική Ένωση. Για να ασχοληθεί κανείς συστηματικά με τα ορυκτά είναι απαραίτητο ένα σύστημα ταξινόμησης. Μέχρι τώρα πολλά συστήματα ταξινόμησης έχουν προταθεί. Σαν πρώτο θεωρείται εκείνο του Θεόφραστου, που αναφέρεται στο βιβλίο του "Περί Λίθων". Το 18^ο αιώνα έχουμε συστήματα ταξινόμησης με βάση τις φυσικές ή χημικές ιδιότητες των ορυκτών. Από το Σουηδό χημικό Cronstedt το 1758 προτάθηκε ένα σύστημα ταξινόμησης των ορυκτών βασιζόμενο στη χημική τους σύσταση. Το 19^ο αιώνα έχουμε νέες ταξινόμησης που στηρίζονται σε γενετικές σχέσεις, στο χημισμό ή στην κρυσταλλογραφία των ορυκτών.

Οι γενετικές ταξινόμησης (μαγματικά, ηφαιστειακά, ιζηματογενή, ατμιδικά ορυκτά) αναφέρονται σε γεωλογικές διεργασίες και δεν είναι οι καταλληλότερες από ορυκτολογική άποψη, αφού πολλά ορυκτά σχηματίζονται σε περισσότερες από μία γενετικές διεργασίες. Κάτι ανάλογο συμβαίνει και με τις χημικές ταξινόμησης οι οποίες διαχωρίζουν τα ορυκτά με βάση τη χημική τους σύσταση (π.χ. ορυκτά οξυγόνου, σιδήρου, νικελίου, πυριτικά ορυκτά) ή ιδιαίτερα με βάση το κύριο ανιόν τους (π.χ. οξείδια, θειούχα), γιατί τα περισσότερα ορυκτά περιέχουν ένα μόνο κύριο κατιόν.

Η πιο αποδεκτή σήμερα ταξινόμηση είναι η κρυσταλλοχημική, όχι όμως όπως είχε αρχικά προταθεί από τους Dana (1945), (1951) και Struntz (1957), αλλά με κάποιες τροποποιήσεις και βελτιώσεις. Η ταξινόμηση αυτή συνδυάζει τη χημική σύσταση των ορυκτών και τη δομή τους. Σύμφωνα με αυτή τα ορυκτά διακρίνονται στις παρακάτω τάξεις:

1. Αυτοφυή στοιχεία
2. Σουλφίδια (Σεληνίδια, Τελουρίδια, Αρσενίδια, Αντιμόδια)
3. Θειο-άλατα
4. Αλογονίδια
5. Οξείδια
6. Άλατα του οξυγόνου
7. Άλατα οργανικών οξέων
8. Υδατάνθρακες

Η σπουδαιότερη τάξη ορυκτών από πετρολογικής άποψης θεωρείται η τάξη των αλάτων του οξυγόνου. Αυτή περιλαμβάνει αρκετές υποτάξεις, στις οποίες τα ορυκτά ταξινομούνται με βάση το κύριο ανιόν τους, όπως ανθρακικά, νιτρικά, βορικά, φωσφορικά, θειικά, πυριτικά κλπ.

Οι τάξεις ή οι υποτάξεις ορυκτών περαιτέρω διαχωρίζονται σε ομάδες ορυκτών, που παρουσιάζουν χημικές, δομικές ή παραγενετικές ομοιότητες, π.χ. ομάδα αστρίων, ομάδα των αμφιβόλων, των αστριοειδών, των ζεόλιθων, του ολιβίνη. Οι ομάδες μπορούν να υποδιαιρεθούν σε σειρές, π.χ. στην ομάδα των πυροξένων έχουμε δύο σειρές, τη ρομβική σειρά και τη μονόκλινη σειρά, ή ακόμη και σε είδη που αντιστοιχούν πλέον σε ορυκτά (Κατερινόπουλο και Μαγκανά, 2001).

1.4. Πυριτικά Ορυκτά

Η τάξη των πυριτικών ορυκτών είναι μεγάλης σημασίας στην κατανόηση των διαφόρων διεργασιών που πραγματοποιούνται στο γήινο φλοιό ή και βαθύτερα. Αποτελούν το 25% των γνωστών ορυκτών και σχεδόν το 40% των κοινών ορυκτών. Επειδή τα πετρογενετικά ορυκτά είναι με μερικές εξαιρέσεις πυριτικά και επειδή αυτά συνιστούν το 90% περίπου του γήινου φλοιού, η μέση σύσταση του γήινου φλοιού, που είναι σε περιεκτικότητα % κ.β. 62,5 O₂, 21,2 Si, 6,5 Al, 2-3 % Fe, Mg, Ca, Na, K είναι περίπου και η μέση σύσταση των ορυκτών.

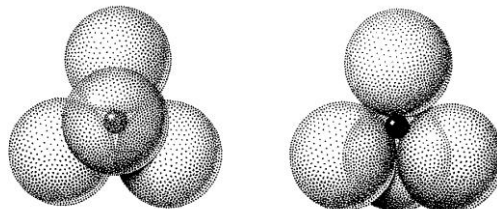
Τα πυριτικά ορυκτά είναι το κύριο συστατικό όλων των μεγάλων κατηγοριών πετρωμάτων, δηλαδή των πυριγενών, των ιζηματογενών και των μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Ακόμη, απαντούν στα οικονομικής σημασίας κοιτάσματα, στα διάφορα αποσθρωμένα πετρώματα, στο έδαφος από το οποίο λαμβάνουμε τις διάφορες τροφές, και τέλος, στην Σελήνη και στους πλανήτες. Καθένα ορυκτό, όλο και έχει κάτι να μας πει για το περιβάλλον στο οποίο σχηματίστηκε ή/και διήλθε.

Από την άποψη της οικονομικής σημασίας, τα πυριτικά ορυκτά παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον. Πολλά πυριτικά ορυκτά αποτελούν την πρώτη ύλη στη μεταλλουργία για την παραγωγή σπάνιων και πολύτιμων στοιχείων, όπως K, Th, Zr, Rb, Li, Be κ.α. Τα οικοδομικά υλικά, όπως τούβλα, χαλίκια, πέτρες, τσιμέντο, γυαλί, είτε είναι πυριτικά είτε στο μεγαλύτερο ποσοστό τους παράγονται από αυτά. Τα κεραμικά, τα πυρίμαχα υλικά, οι πορσελάνες αποτελούνται και αυτά από πυριτικά ορυκτά. Τέλος, κρύσταλλοι πυριτικών ορυκτών χρησιμοποιούνται σαν πολύτιμοι και ημιπολύτιμοι λίθοι στην κοσμηματοποιία (Κατερινόπουλο και Μαγκανά, 2001). Παρά το γεγονός ότι η πλειοψηφία των μεταλλευμάτων του φλοιού της γης είναι πυριτικά ορυκτά, ελάχιστα πράγματα ήταν γνωστά για τη θεμελιώδη δομή τους και την αλληλεξάρτησή τους μέχρι τις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Οι σύγχρονες απόψεις για τη δομή των πυριτικών ορυκτών αποδίδονται κατά κύριο λόγο στις μελέτες των W.H.Bragg και W.L.Bragg, Pauling και Taylor. Καθένας από αυτούς είναι υπεύθυνος για την εξακρίβωση της κρυσταλλικής δομής πολλών πυριτικών ορυκτών, αλλά ο W.L.Bragg ήταν αυτός που πρώτος παρουσίασε ένα ολοκληρωμένο πρότυπο που έγινε γενικότερα αποδεκτό (Grimshaw, 1971).

1.4.1. Δομή Πυριτικών Ορυκτών

A. Πυρίτιο

Τα κύρια χημικά στοιχεία των πυριτικών ορυκτών είναι βέβαια το Si και το O. Η αναλογία της ακτίνας του Si (R=0,42 Å) προς την ακτίνα του O (R=1,4 Å) είναι 0,3. Αυτό σημαίνει ότι ο αριθμός συντάξεως είναι 4, δηλαδή τατραεδρική διάταξη με ένα Si⁴⁺ στο κέντρο του τετραέδρου και ένα O²⁻ σε κάθε κορυφή του τετραέδρου. Οι αποστάσεις Si-O είναι 1,60 Å, ενώ οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων οξυγόνου είναι 2,72 Å (Κατερινόπουλο και Μαγκανά, 2001). Ο W.L.Bragg έλαβε σαν δεδομένο ότι η δομική μονάδα όλων των πυριτικών ορυκτών είναι ένα τετράεδρο, αποτελούμενο από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα στο τετράεδρο άτομα οξυγόνου (Grimshaw, 1971), (Μπεάζη, 2007).



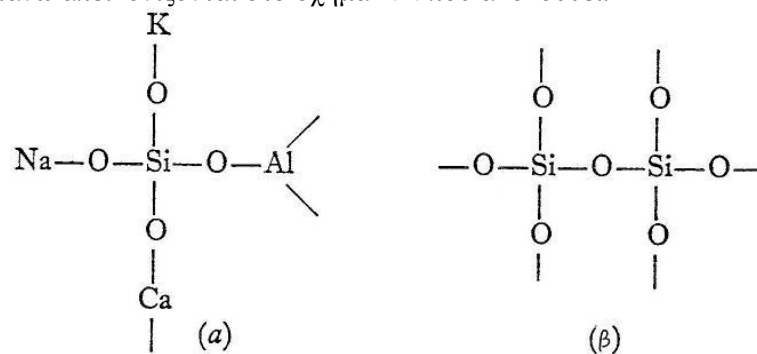
Σχήμα 1.1. Δομική μονάδα πυριτικών ορυκτών

Η μονάδα αυτή φαίνεται στο σχήμα 1.1. και χημικά παριστάνεται ως (SiO₄)⁴⁻. Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές, δηλαδή, έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία προσφέρει στα ανιόντα που συνδέονται με αυτό. Καθώς στο δομικό τετράεδρο υπάρχουν τέσσερα ιόντα οξυγόνου γύρω από το κατιόν του πυριτίου, καθένα από αυτά μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με το πυριτικό ιόν. Ωστόσο, το οξυγόνο

απαιτεί δύο ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μία ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή (Grimshaw, 1971).

Ο δεσμός Si-O είναι 50% ιοντικός και 50% ομοιοπολικός. Η μισή ενέργεια δεσμού κάθε O^{2-} δίνεται στο Si. Η άλλη μισή δίνει τη δυνατότητα σε κάθε O^{2-} να συνδεθεί ταυτόχρονα με κάποιο άλλο Si^{4+} , να μπει δηλαδή ταυτόχρονα σε κάποια άλλη γειτονική τετραεδρική διάταξη, ενώνοντας έτσι τα τετράεδρα $(SiO_4)^{4-}$. Το φαινόμενο αυτό καλείται πολυμερισμός. Στη φύση τρία ή ακόμη και δύο οξυγόνα δεν μπορεί να ανήκουν ταυτόχρονα σε δύο παρακείμενα τετράεδρα, λόγω ισχυρής απώσεως των ομώνυμων ιόντων Si^{4+} που έρχονται πολύ κοντά. Αντίθετα υπάρχουν πολλοί τρόποι που μπορεί να συνδεθεί ένα τετράεδρο $(SiO_4)^{4-}$ με ένα όμοιο διπλανό του μοιράζοντας ένα μόνο άτομο οξυγόνου (Κατερινόπουλο και Μαγκανά, 2001).

Η ικανοποίηση των ηλεκτρονιακών απαιτήσεων σθένους των ατόμων οξυγόνου διασφαλίζεται μέσω της σύνδεσής τους με εξωτερικά κατιόντα κάποιου άλλου τύπου, όπως ιόντα K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} ή Fe^{3+} , καθώς και μέσω της σύνδεσής τους με το κεντρικό άτομο πυριτίου ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετραέδρου. Τα παραπάνω απεικονίζονται στο σχήμα 1.2. που ακολουθεί:



Σχήμα 1.2. Απεικόνιση της σύνδεσης των ατόμων οξυγόνου του πυριτικού τετραέδρου

Η δομή φυσικά δεν είναι τόσο απλή, όπως αναπαρίσταται στο σχήμα 1.2. Όσον αφορά τα εξωτερικά κατιόντα που εμφανίζονται στο σχήμα 1.2(a) αυτά φαίνονται σαν να είναι συνδεδεμένα μόνο με ένα άτομο (ο δεσμός Si-O έχει μερικώς ιοντικό και μερικώς ομοιοπολικό χαρακτήρα, γι' αυτό και θεωρείται ορθό η αναφορά στα συστατικά του να γίνεται με τους όρους άτομα ή ιόντα οξυγόνου ενός πυριτικού τετραέδρου) (Grimshaw, 1971). Στην πραγματικότητα όμως, κάθε εξωτερικό κατιόν συνταιριάζεται με περισσότερα ανιόντα οξυγόνου και δίδει ένα συγκεκριμένο μερίδιο ηλεκτρονίων σθένους στο καθένα. Συγχρόνως, κάθε ιόν οξυγόνου πρέπει να συνδέεται με τον απαραίτητο αριθμό κατιόντων ενός ή περισσότερων ειδών προκειμένου να ικανοποιήσει τις δισθενείς του απαιτήσεις.

Όταν ένα ιόν οξυγόνου συνδέεται με δύο ιόντα πυριτίου μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με καθένα απ' αυτά προκειμένου να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο. Η σύνδεση αυτή επιτρέπει την επέκταση της δομής του πυριτικού ορυκτού στο χώρο και είναι ανάλογη της σύνδεσης μεταξύ των ατόμων άνθρακα στην οργανική χημεία (Σχήμα 1.3.).




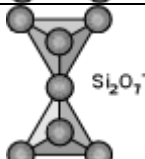
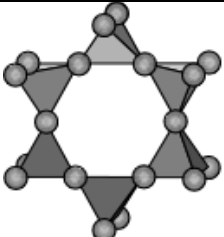
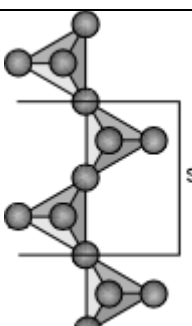
Σχήμα 1.3. Σύγκριση συνδεσμολογίας ιόντων οξυγόνου-πυριτίου και ατόμων άνθρακα

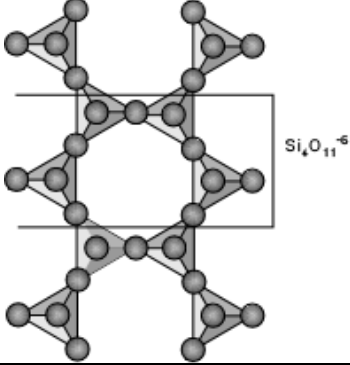
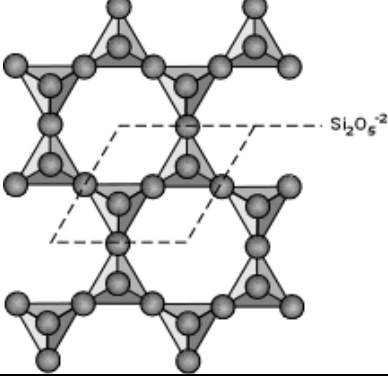
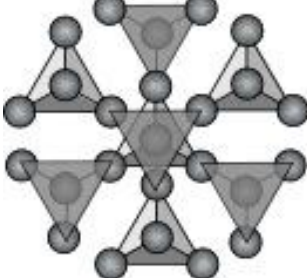
Η χημεία των πυριτικών ενώσεων μοιάζει από πολλές απόψεις με τη χημεία του άνθρακα, λόγω των σημαντικών ομοιοτήτων στην συντακτική δομή. Ωστόσο, μια πολύ σημαντική διαφορά είναι το γεγονός ότι η σύνδεση μεταξύ των ιόντων πυριτίου γίνεται μέσω ιόντων οξυγόνου και όχι ευθέως, όπως στην περίπτωση του άνθρακα, ενώ δεν υπάρχουν διπλοί ή τριπλοί δεσμοί. Το είδος της δομής των ποικίλων πυριτικών ενώσεων εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο τα μη ηλεκτρικά ουδέτερα άτομα οξυγόνου συμπληρώνουν τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους τους. Τα πυριτικά ορυκτά διαιρούνται σε έξι ομάδες με βάση τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου ενός συγκεκριμένου πυριτικού τετραέδρου, που συνδέονται απευθείας με τις γειτονικές μονάδες πυριτικών τετραέδρων (Grimshaw, 1971; Σαπουντζή, 1985; Κοκκόρου, 1987; Βγενόπουλος, 1992).

Με βάση τον τρόπο συνδέσεως των τετραέδρων $(\text{SiO}_4)^{4-}$ τα πυριτικά ορυκτά διακρίνονται σε έξι κατηγορίες (Grimshaw, 1971; Berry and Mason, 1959; Milovsky and Kononov, 1985; Velde, 1995; Ramsdell, 1951; Dennen, 1988):

1. **Ορθοπυριτικά ή νεσοπυριτικά ορυκτά** (Ανεξάρτητα τετράεδρα $(\text{SiO}_4)^{4-}$, μη συνδεδεμένα μεταξύ τους) [υποομάδα των απομονωμένων δομών (island structures) ή υποομάδα των Νησοπυριτικών – **Nesosilicates**]
2. **Σωροπυριτικά ορυκτά** (Δύο τετράεδρα $(\text{SiO}_4)^{4-}$ συνδέονται με ένα κοινό οξυγόνο δημιουργώντας ζεύγη Si_2O_7) [υποομάδα των απομονωμένων ομαδικών δομών - **Sorosilicates**]
3. **Κυκλοπυριτικά ορυκτά** (Τρία, τέσσερα ή έξι τετράεδρα $(\text{SiO}_4)^{4-}$ συνδέονται μεταξύ τους με ένα κοινό οξυγόνο δημιουργώντας δακτυλίους με γενική σύσταση Si_xO_{3x} για τρία και έξι μέλη, ή Si_4O_{12} για δακτυλίους με τέσσερα μέλη). [υποομάδα των απομονωμένων ομαδικών δομών - **Cyclosilicates**]
4. **Ινοπυριτικά ορυκτά** (i. Απλής συνεχόμενης αλυσίδας τετραέδρων στην οποία κάθε τετράεδρο μοιράζεται με τα εκατέρωθεν γειτονικά τετράεδρα από ένα οξυγόνο, δηλαδή κάθε τετράεδρο μοιράζεται με άλλα δύο συνολικά οξυγόνα. Δημιουργούνται ενότητες τετραέδρων γενικού τύπου SiO_3 . ii. Διπλής αλυσίδας τετραέδρων στην οποία άλλα τετράεδρα μοιράζονται με γειτονικά τους δύο και άλλα τρία οξυγόνα. Η ενότητα έχει γενικό τύπο Si_4O_{11}). [Η υποομάδα των αλυσιδωτών δομών ή υποομάδα των Ινοπυριτικών – **Inosilicates**]
5. **Φυλλοπυριτικά ορυκτά** (Όταν τρία οξυγόνα από το τετράεδρο ανήκουν ταυτόχρονα και σε γειτονικό τετράεδρο, δημιουργώντας φύλλα τετραέδρων με ενότητα γενικού τύπου Si_2O_5). [Η υποομάδα των φυλλοειδών δομών ή υποομάδα των Φυλλοπυριτικών - **Phylosilicates**]
6. **Τεκτοπυριτικά ορυκτά** (Τρισδιάστατο δίκτυο τετραέδρων που καθένα μοιράζεται όλα του, και τα 4, οξυγόνα. Γενικός τύπος ενότητας SiO_2). [Η υποομάδα των σκελετικών δομών (Framework structures) ή Τεκτοπυριτικών- **Tectosilicates**].

Πίνακας 1.2. Ταξινόμηση Πυριτικών Ορυκτών

Τάξη	Διευθέτηση τετραέδρων SiO_4 (το κεντρικό Si^{4+} δεν φαίνεται)	Βασική μονάδα	Ορυκτό
Ορθοπυριτικά ή Νησοπυριτικά		SiO_4^{-4}	Ολιβίνης (Mg,Fe) $_2\text{SiO}_4$
Σωροπυριτικά		$\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$	Ημιμορφίτης $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$
Κυκλοπυριτικά		$\text{Si}_6\text{O}_{18}^{-12}$	Βήρυλλος $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
Ινοπυριτικά (Απλής Αλυσίδας)		$\text{Si}_2\text{O}_6^{-4}$	Πυρόξενος π.χ. ενστατίτης MgSiO_3

Ινοπυριτικά (Διπλής Αλυσίδας)		$\text{Si}_4\text{O}_{11}^{-6}$	Αμφίβολος π.χ. ανθοφυλλίτης $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Φυλλοπυριτικά		$\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$	Μαρμαρυγίας π.χ. Φλογοπίτης $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Τεκτοπυριτικά		SiO_2^0	Χριστοβαλίτης SiO_2

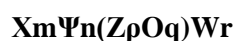
Β. Αργίλιο

Η συμμετοχή του αργιλίου στα πυριτικά ορυκτά είναι σημαντική, γιατί το τρισθενές ιόν Al είναι δυνατόν να συμμετέχει στη δομή του ορυκτού καταλαμβάνοντας το κέντρο ενός οκταέδρου (οκταεδρική διάταξη) ή ενός τετραέδρου (τετραεδρική διάταξη). Αυτό συμβαίνει γιατί $R_{\text{Al}^{3+}}/R_{\text{O}^{2-}}=0.364$, οπότε ο αριθμός συντάξεως είναι 4 ή 6. Σε τετραεδρικές θέσεις το Al αντικαθιστά Si, ενώ σε οκταεδρικές θέσεις σχηματίζει στερεά διαλύματα κυρίως με το Mg ή με το Fe. Όταν το Al καταλαμβάνει οκταεδρικές θέσεις το ορυκτό χαρακτηρίζεται "πυριτικό ορυκτό του αργιλίου". Όταν όμως καταλαμβάνει τετραεδρικές θέσεις το ορυκτό χαρακτηρίζεται "αργιλοπυριτικό ορυκτό" και προστίθεται το όνομα του κατιόντος (ή των κατιόντων) που συμμετέχουν στη δομή του.

Γ. Άλλα Ιόντα

Εκτός του Si και του Al, άλλα ιόντα που συμμετέχουν στα πυριτικά ορυκτά είναι τα ιόντα Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} , που έχουν σε σχέση με το οξυγόνο αριθμό συντάξεως 6. Επομένως, αυτά βρίσκονται σε οκταεδρικές θέσεις. Τα μεγαλύτερα ιόντα Ca^{2+} και Na^+ έχουν αριθμό συντάξεως 8, δηλαδή βρίσκονται σε θέσεις κυβικής διάταξης αντικαθιστώντας το ένα το άλλο. Τέλος, στοιχεία όπως το K^+ έχουν ακόμη μεγαλύτερη ακτίνα ιόντος, οπότε μπορεί να βρίσκονται σε θέσεις κυβικής ή δωδεκαεδρικής διάταξης (Πίνακας 1.3.).

Ιοντική υποκατάσταση είναι συνήθης και εκτεταμένη μεταξύ δύο οριζόντιων γραμμών του Πίνακα 1.3. Έτσι μπορούμε να πούμε ότι ένα πυριτικό ορυκτό έχει θέσεις τετραεδρικές (συμβολικά Z), οκταεδρικές (Ψ), κυβικές ή δωδεκαεδρικές (X). Άρα, ο γενικός τύπος των πυριτικών ορυκτών είναι:



όπου:

O=οξυγόνο, W=OH⁻, Cl⁻, F⁻, η αναλογία p/q εξαρτάται από το βαθμό πολυμερισμού, και τα m, n, r εξαρτώνται από την ανάγκη για ηλεκτρική ουδετερότητα.

Πίνακας 1.3. Σύνταξη των συνηθέστερων στοιχείων στα πυριτικά ορυκτά (Κατερινόπουλο και Μαγκανά, 2001)

Θέση	Αριθμός Συντάξεως	Ιόν	Ιοντική ακτίνα (Å)	R _x /R _o
Z	4	Si ⁴⁺	0,42	0,300
	4	Al ³⁺	0,51	0,364
Ψ	6	Al ³⁺	0,51	0,364
	6	Fe ³⁺	0,64	0,457
	6	Mg ²⁺	0,66	0,471
	6	Ti ⁴⁺	0,68	0,486
	6	Fe ²⁺	0,74	0,529
	6	Mn ²⁺	0,80	0,571
	X	8	Na ⁺	0,97
8		Ca ²⁺	0,99	0,707
X	8-12	K ⁺	1,33	0,950
	8-12	Ba ²⁺	1,34	0,957
	8-12	Rb ²⁺	1,47	1,050

1.4.2. Ταξινόμηση Πυριτικών Ορυκτών

1.4.2.1. Νησοπυριτικά Ορυκτά

Η υποομάδα των απομονωμένων δομών ή υποομάδα των Νησοπυριτικών (Nesosilicates - Island structures):

Δομική μονάδα των νησοπυριτικών (ορθοπυριτικών) ορυκτών είναι τα τετράεδρα πυριτίου (SiO_4)⁴⁻, τα οποία είναι ασύνδετα μεταξύ τους. Τα κενά μεταξύ των τετραέδρων καλύπτουν τρισθενή και δισθενή κατιόντα (Ορφανουδάκη, 2003). Τα μεμονωμένα πυριτικά τετράεδρα συνδέονται στην κατηγορία αυτή με ιοντικούς δεσμούς από τα ενδιάμεσα κατιόντα. Η συγκεκριμένη αυτή δομή επιφέρει μεγάλη πυκνότητα στα πλέγματα και καθιστά τα ορυκτά της κατηγορίας αυτής σκληρά και με μεγάλο ειδικό βάρος. Αν και το Al^{+3} υποκαθιστά εύκολα το πυρίτιο, εν τούτοις το ποσοστό της υποκατάστασης αυτής στα νησοπυριτικά ορυκτά είναι γενικά μικρό (Τσίμας και Κακάλη, 1991).

Το πλέγμα των πυριτικών της υποομάδας αυτής καθορίζεται κατά κύριο λόγο από το μέγεθος των κατιόντων και τη διάταξη των ατόμων οξυγόνου που συνδέονται με αυτό. Έτσι, μικρά κατιόντα, όπως το βηρύλλιο βρίσκονται σε τετραπλό συντονισμό με τα άτομα οξυγόνου των πυριτικών, δηλαδή το κατιόν βρίσκεται στο κέντρο ενός τετραέδρου που τις κορυφές του καταλαμβάνουν άτομα οξυγόνου, ενώ άλλα μεγαλύτερα κατιόντα, όπως το μαγνήσιο, ο τρισθενής σίδηρος και σε ορισμένες περιπτώσεις το ασβέστιο έχουν εξαγωνικό σχηματισμό. Για ακόμη μεγαλύτερα μεγέθη κατιόντων, όπως το ζirkόνιο (Zr^{4+}) εμφανίζονται οκταεδρικοί σχηματισμοί, όπου το ιόν ζirkονίου περιβάλλεται από οκτώ άτομα οξυγόνου, καθένα απ' τα οποία συνδέεται τετραεδρικά με το πυρίτιο. Άλλες γνωστές δομές νησοπυριτικών είναι αυτές στις οποίες όλα τα επιπρόσθετα κατιόντα είναι του ίδιου στοιχείου αλλά είναι συντονισμένα κατά διαφορετικούς τρόπους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα των δομών αυτών είναι η ομάδα των αλουμινο-πυριτικών με κυριότερους αντιπροσώπους τον κυανίτη (kyanite), ανδαλουσίτη (andalusite) και σιλιμανίτη (sillimanite), όπου το αλουμίνιο είναι παρόν σε τετραπλό, πενταπλό ή εξαπλό συντονισμό. Τέλος, υπάρχουν δομές στις οποίες είναι παρόντα περισσότερα από ένα κατιόντα, εκτός του πυριτίου, και καθένα απ' αυτά μπορεί να έχει διαφορετικούς συντονισμούς (Grimshaw, 1971). Υπάρχουν δύο βασικοί κανόνες:

1. Η ανιοντική διάταξη πρέπει να είναι τέτοια, ώστε κάθε άτομο οξυγόνου να μοιράζεται δύο ηλεκτρόνια (ένα με το άτομο πυριτίου και ένα με κάποιο διαφορετικό κατιόν) ,
2. τα άτομα οξυγόνου που είναι τα μεγαλύτερα στη δομή πρέπει να βρίσκονται όσο το δυνατόν εγγύτερα.

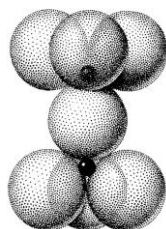
Οι κυριότερες κατηγορίες των νησοπυριτικών και οι κυριότεροι εκπρόσωποί τους δίδονται στον παρακάτω πίνακα (Grimshaw, 1971; Ορφανουδάκη, 2003; Κατερινόπουλο και Μαγκανά, 2001; Τσίμας και Κακάλη, 1991; Perkins, 2002; Putnis, 1995):

Πίνακας 1.4. Υποομάδα Νησοπυριτικών		
Υποομάδα Νησοπυριτικών (Nesosilicates)		
Κατηγορίες	Εκπρόσωποι	Χημικός Τύπος
Ομάδα του Φαινακίτη (Phenakite Group)	Φαινακίτης	Be_2SiO_4
	Βιλλεμίτης	Zn_2SiO_4
Ομάδα του Ολιβίνη (Olivine Group)	Φορστερίτης (Φαϋαλίτης)	Mg_2SiO_4
	Ολιβίνη	Fe_2SiO_4 $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
Ομάδα του ζirkονίου (Zircon Group)	Ζirkόνιο	ZrSiO_4
	Θορίτης	ThSiO_4
Ομάδα Αργιλο-πυριτικών (Alumino-Silicate Group)	Κυανίτης	$\text{Al}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_4$
	Ανδαλουσίτης	$\text{Al}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_4$
	Σιλιμανίτης	$\text{Al}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_4$
Ομάδα Ασβεστο-ορθοπυριτικών (Calcium Ortho-Silicate Group)	γ-Δι-άσβεστο πυριτικά	Ca_2SiO_4
	Τρι-άσβεστο πυριτικά	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Ομάδα Γρανάτων (Garnet Group)	Γρανάτης	$\text{R}_3^{2+}\text{R}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3$
	Τιτανίτης (σφήνα)	$\text{CaTiO} \cdot \text{SiO}_4$
	Τοπάζιο	$(\text{AlF})_2\text{SiO}_4$

1.4.2.2. Σωροπυριτικά - Κυκλοπυριτικά Ορυκτά

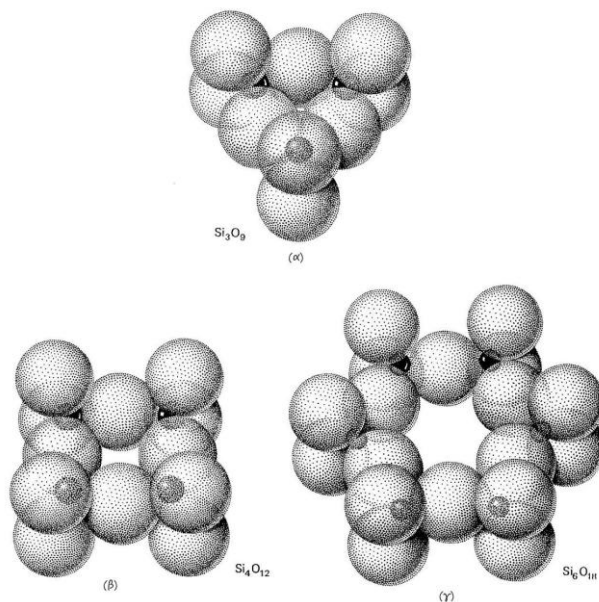
Η υποομάδα των απομονωμένων ομαδικών δομών (Sorosilicates - Isolated group structures):

Σ' αυτήν δύο ή περισσότερα πυριτικά τετράεδρα συνδέονται μεταξύ τους μοιραζόμενα μια κοινή γωνία, με αποτέλεσμα το σχηματισμό του δεσμού Si-O-Si. Με βάση αυτή τη διάταξη ένα άτομο οξυγόνου από κάθε τετράεδρο είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, αφού μοιράζεται τα δύο μονήρη ηλεκτρόνια του με τα δύο άτομα του πυριτίου με τα οποία είναι σε επαφή. Τα υπόλοιπα τρία οξυγόνα που συνδέονται με το άτομο πυριτίου πρέπει να λάβουν επιπλέον ηλεκτρόνια σθένους από εξωτερικά κατιόντα, όπως και στην περίπτωση των νησοπυριτικών. Μια τέτοια δομική μονάδα έχει το χημικό τύπο $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, που υποδεικνύει ότι σε κάθε μονάδα δύο τετραέδρων υπάρχουν έξι ενεργά άτομα οξυγόνου τα οποία ενώνονται με κατιόντα. Η συγκεκριμένη δομική μονάδα μπορεί να βασίζεται στη σύνδεση δύο τετραέδρων του πυριτίου, ωστόσο επειδή το ιόν του αργιλίου είναι δυνατόν να αντικαταστήσει το ιόν του πυριτίου στο κέντρο του τετραέδρου, η συγκεκριμένη ομάδα έχει γενικό τύπο $(\text{Si,Al})_2\text{O}_7$. Τα ορυκτά με δομική μονάδα την $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ χαρακτηρίζονται και ως **Σωροπυριτικά (Sorosilicates)** (Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.5 Βασική δομή του $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ (Hurlbut, 1997)

Είναι γνωστά και άλλα πυριτικά ορυκτά της συγκεκριμένης δομής με περισσότερο πολύπλοκες δομικές μονάδες. Για παράδειγμα τρία πυριτικά τετράεδρα ενώνονται μεταξύ τους μοιραζόμενα άτομα οξυγόνου και σχηματίζουν μια δομική μονάδα με κυκλική μορφή. Σ' αυτή την περίπτωση κάθε τετράεδρο πυριτίου $(\text{SiO}_4)^{4-}$ μοιράζεται δύο από τα άτομα οξυγόνου του με δύο όμοια με αυτό πυριτικά τετράεδρα. Η συγκεκριμένη διάταξη εκφράζεται από τον τύπο $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$, που δείχνει ότι υπάρχουν έξι διαθέσιμα ιόντα οξυγόνου για να συνδυαστούν με άλλα κατιόντα, ενώ τα υπόλοιπα τρία άτομα οξυγόνου είναι ηλεκτρικά ουδέτερα καθώς το καθένα συνδέεται με δύο άτομα πυριτίου (Σχήμα 1.6(α)). Τα Σχήματα 1.6(β) και 1.6(γ) απεικονίζουν κυκλικές δομικές μονάδες σχηματιζόμενες από τέσσερα τετράεδρα $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$ και έξι τετράεδρα αντίστοιχα $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$. Τα πυριτικά ορυκτά της συγκεκριμένης κατηγορίας χαρακτηρίζονται και ως **Κυκλοπυριτικά (Cyclosilicates)**, λόγω των κυκλικών τους δομών.



Σχήμα 1.6 Η δομή των πυριτικών δακτυλίων στα κυκλοπυριτικά (Hurlbut, 1997)

Σε όλες τις υποομάδες κάθε δομική μονάδα (η οποία μπορεί να αποτελείται από δύο, τρία, τέσσερα ή έξι συνδεδεμένα τετράεδρα) είναι πλήρως απομονωμένη από τις υπόλοιπες που έχουν όμοια δομή με αυτήν και συνδέεται με αυτές μόνο μέσω επιπρόσθετων κατιόντων και όχι μέσω ιόντων πυριτίου (Grimshaw, 1971). Οι κυριότερες κατηγορίες της συγκεκριμένης υποομάδας και οι κυριότεροι εκπρόσωποί τους δίδονται στον παρακάτω πίνακα (Grimshaw, 1971), (Perkins, 2002), (Putnis, 1995), (Ορφανουδάκη, 2003), (Κατερινόπουλο και Μαγκανά, 2001), (Τσίμας και Κακάλη, 1991).

Πίνακας 1.5. Υποομάδα Απομονωμένων Ομαδικών Δομών

Υποομάδα Απομονωμένων Ομαδικών Δομών		
Κατηγορίες	Εκπρόσωποι	Χημικός Τύπος
Σωροπυριτικά (Sorosilicates)	Ομάδα Επίδοτου (Ζοϊσίτης)	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_7\cdot\text{SiO}_4$
	Κλινοζοϊσίτης	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_7\cdot\text{SiO}_4$
	Επίδοτο	$\text{Ca}_2\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_7\cdot\text{SiO}_4$
	Αλανίτης)	
	Ημμορφίτης	$\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{Al}_2\text{O})(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$
	Πουμπελλυίτης	
Κυκλοπυριτικά (Cyclosilicates)	Λωζονίτης	$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
	Μπενιτοΐτης	$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$
	Βήρυλλος	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$
	Κορδιερίτης	$2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$
	Τουρμαλίνης	$\text{NaR}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH},\text{F})_4$

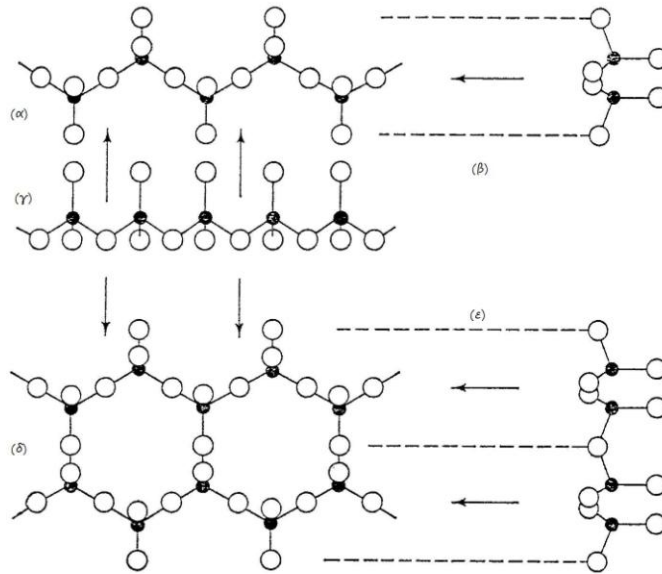
1.4.2.3. Ινοπυριτικά Ορυκτά

Η υποομάδα των αλυσιδωτών δομών ή υποομάδα των Ινοπυριτικών (Inosilicates – Chain structures):

Οι αλυσιδωτές δομές σχηματίζονται όταν δύο άτομα οξυγόνου από κάθε πυριτικό τετράεδρο ενώνονται με τα κεντρικά άτομα πυριτίου δύο άλλων τετραέδρων, οπότε η δομή που προκύπτει μπορεί να επεκταθεί απεριόριστα με τη μορφή παράλληλων αλυσίδων. Τα άλλα δύο άτομα οξυγόνου κάθε τετραέδρου για να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις τους σε ηλεκτρόνια σθένους συνδέονται με εξωτερικά κατιόντα, γι' αυτό και οι ολοκληρωμένες αλυσίδες έχουν γενικό τύπο $n(\text{SiO}_3)^{2-}$. Καθώς κάθε αλυσίδα έχει τη δυνατότητα να συνδεθεί με άλλες παρόμοιες αλυσίδες μέσω εξωτερικών κατιόντων, η συγκεκριμένη δομή μπορεί να επεκταθεί και στις τρεις διαστάσεις. Το σχήμα 1.7(δ) απεικονίζει μια αλυσιδωτή δομή όπου δύο πανομοιότυπες παράλληλες αλυσίδες έχουν πολυμεριστεί, μοιραζόμενες ένα πρόσθετο άτομο οξυγόνου (εκτός από τα δύο άτομα οξυγόνου που μοιράζονται τα τετράεδρα πυριτίου σε κάθε μια από τις δύο αλυσίδες) σε κάθε αλληλοδιάδοχο τετράεδρο. Η δομική μονάδα είναι πλέον $n(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ και είναι χαρακτηριστική της κατηγορίας των **Αμφιβόλων (Amphiboles)**, ενώ η δομική μονάδα των μονών αλυσίδων $n(\text{SiO}_3)^{2-}$ είναι χαρακτηριστική της κατηγορίας των **Πυρόξενων (Pyroxenes)** (Grimshaw, 1971).

Η κατηγορία των Πυρόξενων έχει γενικό τύπο $\text{R}^{2+}\text{SiO}_3$, αλλά ο βαθμός και ο τύπος της υποκατάστασης είναι αρκετά πολύπλοκος. Το κατιόν R^{2+} για παράδειγμα μπορεί να αντικατασταθεί από ιόντα Al^{3+} και Fe^{3+} ενώ τα ιόντα αργιλίου μπορούν να αντικαταστήσουν τα αντίστοιχα του πυριτίου σε μια αναλογία υψηλότερη του 1:3.

Οι Αμφίβολοι έχουν παρόμοια σύνθεση με τους Πυρόξενους και είναι αδύνατο να διαφοροποιηθούν από αυτούς μόνο μέσω της χημικής ανάλυσης. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η δομική μονάδα των Πυρόξενων είναι $n(\text{SiO}_3)^{2-}$ ενώ η δομική μονάδα των Αμφιβόλων είναι $n(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$. Οι ομάδες υδροξυλίου αποτελούν βασικά συστατικά της ομάδας των αμφιβόλων, παρόλο που αρκετές φορές αντικαθίστανται από άτομα φθορίου. Η κύρια διαφορά μεταξύ των πυρόξενων και αμφιβόλων εντοπίζεται στη γωνία που σχηματίζουν οι σχισμές των κρυσταλλικών επιπέδων και η οποία στους πυρόξενους είναι 93° , ενώ στους αμφίβολουσ 56° .



Σχήμα 1.7. Οι αλυσιδωτές δομές των πυριτικών τετραέδρων (α),(β),(γ) η μονή αλυσίδα των πυρόξενων (δ),(ε) η διπλή αλυσίδα των αμφιβόλων (Grimshaw, 1971)

Κρυσταλλογραφικά, οι πυρόξενοι αποτελούνται από μονές αλυσίδες συνδεδεμένων πυριτικών τετραέδρων. Κάθε τετράεδρο της αλυσίδας αυτής μοιράζεται δύο από τα τέσσερα οξυγόνα του με άλλα όμοια τετράεδρα. Τα άλλα δύο άτομα οξυγόνου συνδέονται με δύο κατιόντα απ’ τα οποία λαμβάνουν τα ηλεκτρόνια που χρειάζονται για να γίνουν ηλεκτρικά ουδέτερα. Οι αλυσίδες είναι απερίοριστου μήκους και συνδέονται με άλλες μέσω πρόσθετων κατιόντων. Η γωνία του δεσμού Si-O-Si είναι 141°, ενώ τα μη ηλεκτρικά ουδέτερα άτομα οξυγόνου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Στη δομή των αμφιβόλων, δύο παράλληλες αλυσίδες πυρόξενων είναι απευθείας ενωμένες μέσω ενός οξυγόνου από κάθε αλληλοδιάδοχο τετράεδρο (Grimshaw, 1971).

Οι δύο κατηγορίες υποδιαιρούνται περαιτέρω με βάση την κρυσταλλική τους δομή. Οι πυρόξενοι και οι αμφίβολοι κρυσταλλώνονται κατά κύριο λόγο στο ορθορομβικό είτε στο μονοκλινές σύστημα. Ο παρακάτω πίνακας δίνει τις κυριότερες κατηγορίες της συγκεκριμένης υποομάδας και τους βασικούς εκπροσώπους τους (Grimshaw, 1971), (Putnis, 1995).

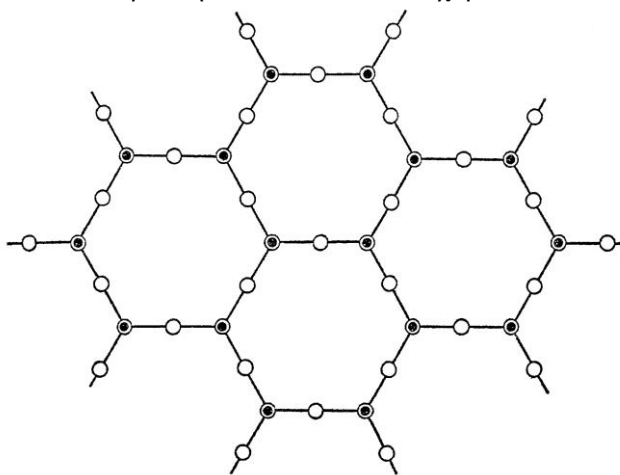
Πίνακας 1.6. Υποομάδα Ινοπυριτικών

Υποομάδα Ινοπυριτικών (Inosilicates)	
Πυρόξενοι (Pyroxenes)	Αμφίβολοι (Amphiboles)
<i>Ορθορομβικό</i>	
Ενστατίτης $MgSiO_3$	Ανθοφυλλίτης $(OH)_2(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}$
Υπερθενής $(Mg,Fe)SiO_3$	Ανθολίτης $(OH)_2Na_2Ca(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}$
<i>Μονοκλινές</i>	
Κλινοενστατίτης $Mg,Mg(SiO_3)_2$	Τρεμολίτης $(OH)_2Ca_2Mg_5Si_8O_{22}$
Κλινοϋπερθενής $(Mg,Fe)_2(SiO_3)_2$	Ακτινόλιθος $(OH)_2Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5Si_8O_{22}$
Σιδηροσιλίτης $Fe,Fe(SiO_3)_2$	Σιδηροτρεμολίτης $(OH)_2Ca_2Fe_5^{2+}Si_8O_{22}$
Διοψίδιος $Ca,Mg(SiO_3)_2$	Σόδα-Τρεμολίτης $(OH)_2CaNa_2Mg_5Si_8O_{22}$
Εδενβεργίτης $Ca,Fe^{2+}(SiO_3)_2$	Κεροσίτιβη
Αυγίτης $Ca(Mg,Fe^{2+})SiSiO_6$	$(OH)_2Ca_2Na(Mg,Fe,Al)_5Al_2Si_6O_{22}$
	$(OH)_2Ca_2(Mg,Fe,Al)_5AlSi_7O_{22}$
Ακμίτης $Na,Fe^{3+}(SiO_3)_2$	Κουπφερίτης $(OH)_2Mg_7Si_8O_{22}$
Ιαδεΐτης $NaAl(SiO_3)_2$	Γρουνιερίτης $(OH)_2Fe_7Si_8O_{22}$
Σποδομένιο $LiAl(SiO_3)_2$	Γλαυκοφανής
	$(OH)_2Na_2(Mg,Fe^{2+})_3(Al,Fe^{3+})_2Si_8O_{22}$
	Ριβεκίτης $(OH)_2Na_2Fe_3^{2+}Fe_2^{3+}Si_8O_{22}$

1.4.2.4. Φυλλοπυριτικά Ορυκτά

Η υποομάδα των φυλλοειδών δομών ή υποομάδα των Φυλλοπυριτικών (*Phyllosilicates – Sheet structures*):

Οι φυλλοειδείς δομές είναι αποτέλεσμα της σύνδεσης τριών ατόμων οξυγόνου κάθε πυριτικού τετραέδρου με τις γειτονικές μονάδες τετραέδρων. Η συγκεκριμένη δομή είναι δυνατόν να απεικονιστεί σαν τη νοερή επέκταση στο άπειρο της διπλής αλυσίδας των αμφιβόλων. Όλα τα ιόντα οξυγόνου των πυριτικών τετραέδρων είναι ηλεκτρικά ικανοποιημένα από τα ιόντα πυριτίου, εκτός από ένα σε κάθε τετραέδρο, το οποίο συνδυάζεται με εξωτερικά κατιόντα. Αυτό έχει σαν συνέπεια οι πυριτικές τετραεδρικές μονάδες να διευθετούνται σε φύλλα που συντίθενται από εξαγωνικούς κυκλικούς δακτυλίους και η δομή αυτή εκτείνεται απεριόριστα σε δύο επίπεδα *a* και *b*, παράλληλα στο επίπεδο του χαρτιού.



Σχήμα 1.8. Η φυλλοειδής δομή των πυριτικών τετραέδρων (Grimshaw, 1971)

Η σύσταση κάθε πυριτικού στρώματος παριστάνεται με τον τύπο $n^2(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. Το σύμβολο n^2 δηλώνει ότι η δομή εκτείνεται σε δύο διαστάσεις ενώ η χημική απεικόνιση $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ συνιστά την δομική μονάδα των φυλλοπυριτικών. Ένας εξαγωνικός δακτύλιος έχει έξι άτομα πυριτίου, έξι άτομα οξυγόνου που μοιράζονται μεταξύ δύο κυκλικών δακτυλίων και έξι επιπλέον άτομα οξυγόνου που απαιτούν ένα ακόμη ηλεκτρόνιο σθένους, ενώ βρίσκονται πάνω από το άτομο του πυριτίου κάθε τετραέδρου και γι' αυτό διαμοιράζονται μεταξύ τριών δακτυλίων. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι μόνο ένα άτομο οξυγόνου από τα τέσσερα του τετραέδρου του πυριτίου δεν είναι ηλεκτρικά ικανοποιημένο και πρέπει να συνδεθεί με εξωτερικά κατιόντα. Τα φύλλα πυριτίου-οξυγόνου έχουν την ικανότητα της απεριόριστης επέκτασης σε δύο διαστάσεις, με αποτέλεσμα τα ορυκτά της κατηγορίας αυτής να έχουν μια αμετάβλητη φυλλοειδή δομή.

Κάθε μονάδα πυριτικού τετραέδρου του εξαγωνικού δακτυλίου συνδέεται με τις άλλες μέσω ενός ατόμου οξυγόνου. Η γωνία του δεσμού $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ποικίλλει και οδηγεί σε διαφορετικούς σχηματισμούς κυκλικών δακτυλίων. Οι δύο ακραίες γωνίες είναι $141^\circ 34'$ καθώς και 180° . Στην πρώτη περίπτωση σχηματίζονται δακτύλιοι όπου τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, ενώ τα οξυγόνα που χρειάζονται ένα ακόμη ηλεκτρόνιο σθένους έχουν κατεύθυνση κάθετη και προς τα άνω. Στη δεύτερη περίπτωση υπάρχουν δύο πιθανότητες: (α) τα μη ηλεκτρικά ικανοποιημένα άτομα οξυγόνου δείχνουν εναλλάξ σε αντίθετες κατευθύνσεις και τα άτομα πυριτίου βρίσκονται σε δύο επίπεδα (μορφή 'rocking chair' ή *trans*) (β) Τα μη ηλεκτρικά ικανοποιημένα άτομα οξυγόνου δείχνουν σε ποικίλες κατευθύνσεις και τα άτομα πυριτίου βρίσκονται σε τρία επίπεδα. (μορφή 'boat' ή *cis*). Η πλειοψηφία των φυλλοειδών δομών ανήκει στην κατηγορία όπου η γωνία του δεσμού $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ είναι $141^\circ 34'$. Ωστόσο, υπάρχουν και δομές όπου η γωνία $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ είναι 180° , όπως συμβαίνει στο μοντμοριλλονίτη (Grimshaw, 1971).

Στα φυλλοειδή πυριτικά ορυκτά, τετραεδρικά και οκταεδρικά στρώματα συνδυάζονται προκειμένου να προκύψουν οργανωμένες δομές. Τα στρώματα των πυριτικών τετραέδρων στοιβάζονται με άλλα στρώματα που περιέχουν κατιόντα με οκταεδρικό σχηματισμό ή σε ορισμένες περιπτώσεις με στρώματα που εμπεριέχουν αλκάλια. Τα στρώματα των οκταέδρων αποκαλούνται «στρώματα gibbsite» αν περιέχουν ιόντα

Al^{3+} και «στρώματα βρουσίτη» αν περιέχουν ιόντα Mg^{2+} και Fe^{2+} . Σε ορισμένα φυλλοπυριτικά ορυκτά, ανά τέσσερα πυριτικά τετράεδρα αντιστοιχούν τρία οκτάεδρα με δισθενή κατιόντα, ενώ σε άλλα ανά τέσσερα πυριτικά τετράεδρα αντιστοιχούν δύο οκτάεδρα με τρισθενή κατιόντα. Έτσι αποκαλούμε το φυλλοειδές πυριτικό ορυκτό “muscovite” $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ καθώς και άλλα φυλλοπυριτικά ως διοκταεδρικά. Αντίστοιχα, το φυλλοπυριτικό ορυκτό ‘βιοτίτη’ $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ και άλλα φυλλοειδή πυριτικά με οκτάεδρα Mg-Fe χαρακτηρίζονται ως τριοκταεδρικά (Perkins, 2002).

Υπάρχουν τρεις κύριες ομάδες φυλλοπυριτικών:

1. Η ομάδα 1:1, όπου κάθε στρώμα του φυλλοπυριτικού σχηματίζεται από ένα φύλλο τετραέδρων του πυριτίου και ένα φύλλο οκταέδρων. Τα στρώματα αυτά είναι ισορροπημένα από άποψη φορτίου και μόνο ασθενείς δεσμοί συγκρατούν τα διαδοχικά στρώματα μαζί
2. Στην ομάδα των 2:1 φυλλοπυριτικών ένα οκταεδρικό φύλλο παρεμβάλλεται μεταξύ δύο τετραεδρικών φύλλων. Τα στρώματα τετραέδρων-οκταέδρων-τετραέδρων συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals αν είναι ηλεκτρικά ουδέτερα (όπως στην περίπτωση του τάλκη), ενώ σε περίπτωση που οι υποκαταστάσεις στα φύλλα οδηγήσουν σε πλεονάζον φορτίο στα στρώματα, υπάρχει παρεμβολή κατιόντων μεταξύ τους, προκειμένου να εξισορροπηθεί το πλεονάζον φορτίο (όπως συμβαίνει στην περίπτωση των μαρμαρυγιών).
3. Τα φυλλοπυριτικά της ομάδας 2:1:1 διαφέρουν από αυτά της ομάδας 2:1 ως προς το ότι ένα επιπρόσθετο οκταεδρικό φύλλο παρεμβάλλεται μεταξύ των στρωμάτων τετραέδρων-οκταέδρων-τετραέδρων (Putnis, 1995).

Οι κυριότερες κατηγορίες της υποομάδας των φυλλοπυριτικών και οι σπουδαιότεροι εκπρόσωποί τους είναι: (Putnis, 1995)

Πίνακας 1.7. Υποομάδα Φυλλοπυριτικών

Υποομάδα Φυλλοπυριτικών (Phyllosilicates)		
Κατηγορία	Εκπρόσωποι	Χημικός Τύπος
Ομάδα Σερπεντίνων (Serpentine Group Minerals)	Αντιγορίτης	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
	Χρυσοσίλης	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
	Λιζαρδίτης	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
Αργιλικά Ορυκτά (Clay Mineral Group)	Ομάδα Μοντμοριλλονίτη (Σμεκτιτών)	$(Ca,Na)_{0,2-0,4}(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	Ομάδα Καολινίτη	
	Ομάδα Ιλλίτη	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Ομάδα Βερμικουλίτη	$K, Al_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4$
Ομάδα Μαρμαρυγιών (Mica Group Minerals)		$Mg_3(Al,Si_3)O_{10}(OH)_2 \cdot [Mg(Al,Fe^{3+})]_2(OH)_6$
	Φλογοπίτης	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Βιοτίτης	$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Μοσχοβίτης	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Μαργαρίτης	$CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$
	Λεπιδόλιθος	$K(Li,Al)_{2-3}(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Γλαυκονίτης	$(K,Na)(Fe,Mg,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
Χλωρίτης (Chlorite Group Minerals)	Χλωρίτης	$(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$
Άλλα φυλλοπυριτικά	Πυροφυλλίτης	
	Τάλκης	
	Στιλπνομέλας	
	Πρενίτης	$Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Αποφυλλίτης	$KCa_4Si_8O_{20}F \cdot 8H_2O$
	Σεπίόλιθος	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$
	Χρυσόκολλα	$Cu_4Si_4O_{10}H_4(OH)_8 \cdot nH_2O$

1.4.2.5. Τεκτοπυριτικά Ορυκτά

Η υποομάδα των σκελετικών δομών (Framework structures) ή Τεκτοπυριτικών (Tectosilicates – Framework structures):

Στις δομές αυτές και τα τέσσερα άτομα οξυγόνου του πυριτικού τετραέδρου είναι απευθείας συνδεδεμένα με τα άτομα πυριτίου άλλων πυριτικών τετραέδρων. Σ' αυτή τη διεύθυνση, τα άτομα πυριτίου ικανοποιούν πλήρως τις απαιτήσεις σε ηλεκτρόνια σθένους όλων των ατόμων οξυγόνου και η δομή αυτή έχει την ικανότητα απεριόριστης επέκτασης και στις τρεις διαστάσεις. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της διαμόρφωσης αυτής είναι ο χαλαζίας, ο χριστοβαλίτης και ο τριδυμίτης που έχουν χημικό τύπο $n(\text{SiO}_2)$, που υποδεικνύει μια δομή ηλεκτρικά ισορροπημένη.

Σε ορισμένες περιπτώσεις τα άτομα αργιλίου αντικαθιστούν τα άτομα πυριτίου στο κέντρο των τετραέδρων. Το κατιόν του αργιλίου έχει μέγεθος σχεδόν ίδιο με το κατιόν του πυριτίου και κατά συνέπεια δεν προκαλεί σοβαρή παραμόρφωση στο πλέγμα. Ωστόσο, το Al^{3+} είναι τρισθενές, ενώ το κατιόν του πυριτίου που αντικατέστησε είναι τετρασθενές. Αυτό έχει σαν συνέπεια την εμφάνιση πλεονάσματος αρνητικού φορτίου στο πλέγμα. Προκειμένου να αποκατασταθεί η ηλεκτρική ισορροπία του πλέγματος όταν εμφανίζεται η παραπάνω αντικατάσταση, πρέπει να εισαχθούν επιπρόσθετα κατιόντα σ' αυτό. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση των άστριων, οι οποίοι αποτελούνται από το πλέγμα που προαναφέρθηκε, ενώ το κατιόν του αργιλίου αντικαθιστά το κατιόν του πυριτίου σε ορισμένες θέσεις εντός του πλέγματος. Παράλληλα, κατιόντα αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών εισέρχονται στο πλέγμα, προκειμένου να ισορροπήσουν το έλλειμμα θετικού φορτίου.

Ο γενικός τύπος των υποκατεστημένων τεκτοπυριτικών είναι $(\text{Si}_{(n-p)}\text{Al}_p\text{O}_{2n})^{-p/2}$, όπου n είναι ο συνολικός αριθμός κατιόντων και p είναι η αναλογία των κατιόντων αργιλίου (Grimshaw, 1971).

Οι ανοιχτές τρισδιάστατες δομές της κατηγορίας αυτής έχουν σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη μεγάλων κοιλωμάτων, δακτυλίων και καναλιών που συγκρατούν μεγάλα κατιόντα, όπως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} (Perkins, 2002). Τα ιόντα Na^+ και Ca^{2+} θεωρούνται σχετικά μικρά συγκρινόμενα με το ιόν K^+ , ενώ τα ιόντα Mg^{2+} είναι αρκετά μικρά για να παίξουν ρόλο στις δομές αυτής της υποομάδας. Τα αργιλοπυριτικά της συγκεκριμένης υποομάδας είναι τα ορυκτά με τη μεγαλύτερη αφθονία στο φλοιό της γης και συγκεκριμένα οι άστριοι συνιστούν το 65% του όγκου του φλοιού. Από μεταλλουργική άποψη, είναι επίσης, τα πιο ενδιαφέροντα μεταλλεύματα εξαιτίας της ανταπόκρισης των δομών αυτών στη θερμοκρασία, στην πίεση και στις αλλαγές της σύστασής τους.

Μια γενική ιδιότητα των τεκτοπυριτικών είναι ότι σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν περισσότερο διασταλμένες δομές και τη μέγιστη συμμετρία που επιτρέπεται από το σύστημα συνδέσεως των τετραέδρων. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συστέλλονται ελαφρά, με αποτέλεσμα να μειώνεται και το μέγεθος των ενδιάμεσων κοιλοτήτων όπου είναι τοποθετημένα τα κατιόντα. Η συστολή, επομένως, παρεμποδίζεται ως ένα βαθμό από το μέγεθος των κατιόντων που είναι τοποθετημένα στις ενδιάμεσες κοιλοότητες. Η συστολή των τεκτοπυριτικών επιτυγχάνεται μέσω της περιστροφής των πυριτικών τετραέδρων (Putnis, 1995). Οι κυριότερες κατηγορίες των τεκτοπυριτικών και οι κυριότεροι εκπρόσωποί τους φαίνονται στον πίνακα 1.8 (Putnis, 1995).

Πίνακας 1.8. Υποομάδα Τεκτοπυριτικών

Τεκτοπυριτικά (Tectosilicates)		
Κατηγορία	Εκπρόσωποι	Χημικός τύπος
Πυριτικά (Silica Group)	Χαλαζίας	SiO_2
	Χριστοβαλίτης	SiO_2
	Τριδυμίτης	SiO_2
Ομάδα Αστρίων (Feldspar Group)	<u>Αλκαλικοί Άστριοι</u>	
	Ορθόκλαστο	KAlSi_3O_8
	Σανίδινο	$(\text{K,Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
	Μικροκλινής	KAlSi_3O_8
	Αλβίτης	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
	<u>Πλαγιόκλαστα</u>	

	Αλβίτης	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
	Ανορθίτης	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Ομάδα Αστριοειδών (Feldspathoid Group)	Σοδάλιθος	$(\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$
	Λευκίτης	KAlSi_2O_6
	Νεφελίνης (ελαιόλιθος)	$(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$
Σειρά Σκαπολίτη (Scapolite Series)	Μαριάλιθος	$\text{Na}_4(\text{AlSi}_3\text{O}_8)_3\text{Cl}$
	Μειονίτης	$\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)_3(\text{CO}_3,\text{SO}_4)$
Ζεόλιθοι (Zeolite Group)	Νατρόλιθος	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Χαβαζίτης	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Ευλανδίτης	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Στιλβίτης	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	Σοδαλίτης	$\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\cdot \text{NaCl}$
	Κλινοπτιλόλιθος	$[(\text{Na,K})_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$
Άλλα Τεκτοπυριτικά	Βήρυλλος	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
	Κορδιερίτης	$(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$

1.5. Άργιλοι (Clay Mineral Group)

1.5.1. Εισαγωγή

Για έναν μεταλλειολόγο, ο όρος άργιλοι αναφέρεται σε ένα είδος πετρώματος ή ιζήματος, το οποίο αποτελείται από έναν αριθμό μεταλλευμάτων που αποκαλούνται αργιλικά μεταλλεύματα. Για έναν γεωλόγο, οι άργιλοι αποτελούν μια ομάδα φυλλοειδών πυριτικών ορυκτών με συσχετιζόμενες δομές. Τα περισσότερα από αυτά είναι ενυδατωμένα πυριτικά ορυκτά του αργιλίου και του μαγνησίου, που προκύπτουν σαν προϊόντα αλλοίωσης λόγω καιρικών επιδράσεων (Perkins, 2002). Γενικά ως αργιλικά ορυκτά χαρακτηρίζονται τα φυλλοπυριτικά ορυκτά με μέγεθος κόκκων $< 2\mu\text{m}$ (Putnis, 1995).

Οι άργιλοι είναι υλικά κολλοειδούς και κρυσταλλικής φύσεως και συνιστούν το ενεργό μεταλλικό μέρος του εδάφους. Τα αργιλικά μεταλλεύματα σχηματίζονται κατά κύριο λόγο από τα διαλυτά προϊόντα πρωταρχικών μεταλλευμάτων και αναφέρονται συνήθως σαν δευτερογενή μεταλλεύματα. Οι περισσότεροι άργιλοι είναι κρυσταλλικοί και έχουν μια καθορισμένη και επαναλαμβανόμενη διάταξη που αποτελείται από άτομα πυριτίου και αργιλίου συγκρατούμενα από στρωματικά επίπεδα ατόμων οξυγόνου. Τα άτομα πυριτίου και αργιλίου συνδέονται με τα άτομα οξυγόνου με δύο είδη δεσμών: ιοντικών (έλξη μεταξύ θετικά και αρνητικά φορτισμένων ατόμων) και ομοιοπολικών (σχηματισμός κοινών ζευγών ηλεκτρονίων). Τρία ή τέσσερα επίπεδα ατόμων οξυγόνου μαζί με τα ενδιάμεσα άτομα πυριτίου, αργιλίου ή άλλα άτομα (ανάλογα με τον τύπο της αργίλου) σχηματίζουν ένα στρώμα.

Τα κρυσταλλικά πλέγματα των περισσότερων αργιλικών μεταλλευμάτων συντίθενται από δύο είδη δομικών μονάδων και συγκεκριμένα από τετράεδρα και οκτάεδρα. Οι τετραεδρικές μονάδες αποτελούνται από ένα πυριτικό τετράεδρο στο οποίο το άτομο του πυριτίου εξισορροπείται από τέσσερα άτομα οξυγόνου που συνδέονται με ιοντικούς δεσμούς με αυτό. Τα επίπεδα των ατόμων οξυγόνου που συγκρατούνται από τα άτομα πυριτίου έχουν τετραεδρικό προσανατολισμό. Οι τετραεδρικές ομάδες είναι διευθετημένες σε ένα εξαγωνικό δίκτυο. Στις οκταεδρικές μονάδες υπάρχουν δύο γειτονικά φύλλα ατόμων οξυγόνου ή ομάδες υδροξυλίου που συνδέονται στις άκρες ενός ατόμου αργιλίου, σιδήρου ή μαγνησίου το οποίο μοιράζεται τα άτομα οξυγόνου. Οι άργιλοι στις οποίες τα άτομα οξυγόνου και άλλα άτομα δεν έχουν την συνηθισμένη διεύθετηση αποκαλούνται άμορφα υλικά.

Οι πυριτικές άργιλοι αντιπροσωπεύουν υλικά με οργανωμένες δομές. Οι αναλογίες των φύλλων των πυριτικών τετραέδρων και των οκταέδρων αλουμινίου σ' ένα στρώμα της αργίλου είναι 1:1, 2:1 και 2:1:1. Σε ορισμένες αργίλους ένα ιόν πυριτίου υποκαθίσταται από ένα ιόν αργιλίου και το αντίστροφο. Ομοίως, οποιοδήποτε ιόν ίδιου περίπου μεγέθους με το ιόν αργιλίου μπορεί να το υποκαταστήσει, προσδίδοντας στην άργιλο πολύ διαφορετικές ιδιότητες, εξαιτίας της διαφοράς του σθένους μεταξύ των ιόντων. Στα ιόντα αυτά συγκαταλέγονται ο σίδηρος, το μαγνήσιο και ο ψευδάργυρος.

Οι άμορφες πυριτικές άργιλοι είναι μίγματα αλούμινας και πυριτίας που δεν έχουν σχηματίσει μια καλώς προσανατολισμένη κρυσταλλική δομή. Στα πυριτικά ορυκτά της συγκεκριμένης κατηγορίας περιλαμβάνονται και οξείδια του σιδήρου, καθώς και μίγματα άλλων οξειδίων που έχουν υποστεί διάφορες αλλοιώσεις. Οι άμορφες άργιλοι αφθονούν σε περιοχές όπου υπάρχουν μεγάλα ποσά αλλοιωμένων, λόγω καιρικών συνθηκών, προϊόντων τα οποία όμως δεν είχαν επαρκή χρόνο ή τις κατάλληλες συνθήκες ώστε να λάβουν κρυσταλλική δομή.

Οι άμορφες άργιλοι είναι ιδιαίτερα κοινές σε εδάφη που έχουν σχηματιστεί από ηφαιστειακή τέφρα, το οποίο συνιστά επίσης ένα πορώδες μέσο. Αυτές οι άργιλοι είναι μοναδικές ως προς το ότι το φορτίο τους προκύπτει από ιόντα υδροξυλίου (OH^-) στην επιφάνειά τους τα οποία μπορούν να χάσουν είτε να κερδίσουν ένα ιόν υδρογόνου (H^+). Τούτο έχει σαν συνέπεια οι άμορφες άργιλοι να έχουν είτε θετικό είτε αρνητικό φορτίο (Tindall and Kunkel, 1999).

Οι πιο κοινές άργιλοι είναι ο καολινίτης (kaolinite), ο ιλλίτης (illite) και ο μοντμοριλλονίτης (montmorillonite). Ο μοντμοριλλονίτης είναι η πιο κοινή άργιλος στον μπετονίτη, ο οποίος είναι μεταλλαγμένη ηφαιστειακή τέφρα. Ο σμεκτίτης (smectite) είναι ένας γενικός όρος για τα αργιλικά ορυκτά που ομοιάζουν με το μοντμοριλλονίτη.

Οι πυριτικές άργιλοι διαιρούνται σε τρεις κύριες οικογένειες: του σμεκτίτη, του ιλλίτη και του καολινίτη. Κάθε στρώμα του ιλλίτη και του σμεκτίτη αποτελείται από τρία φύλλα (ένα φύλλο οκταέδρων του αργιλίου και δύο φύλλα τετραέδρων του πυριτίου, αναλογία 2:1), ενώ κάθε στρώμα του καολινίτη από δύο φύλλα (ένα φύλλο οκταέδρων του αργιλίου και ένα φύλλο τετραέδρων του πυριτίου, αναλογία 1:1) (Perkins, 2002).

Η σκληρότητα των αργιλικών ορυκτών είναι χαμηλή ($H=1-2,5$). Το ειδικό βάρος τους ποικίλει αισθητά στα διάφορα μέλη από 2,0 έως 2,8. Το χρώμα τους είναι λευκό ή ανοικτό κίτρινο έως καστανό λόγω προσρόφησης χρωστικών ουσιών (Αντωνιάδης, 2001).

Τα αργιλικά ορυκτά είναι δυνατόν να, διακριθούν μεταξύ τους μόνο με τη βοήθεια της ανάλυσης με ακτίνες X, με τη διαφορική θερμική ανάλυση ή με την εύρεση της καμπύλης αφυδάτωσής. Επιπρόσθετα με:

1. Με χημική ανάλυση. Με αυτή μπορεί να προσδιορισθεί η ακριβής χημική σύνθεση ή, απλούστερα, η σχέση SiO_2 προς Al_2O_3 (για τον καολινίτη είναι 2:1)
2. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο
3. Με χρωματολογικές μεθόδους, ιδιαίτερα για τα ορυκτά της ομάδας του μοντμοριλλονίτη
4. Με διάφορες άλλες μεθόδους, ηλεκτροχημικές, ιωδομετρικές, κ.α.

Η διάκριση από τα λοιπά ορυκτά είναι εύκολη και για το σκοπό αυτό εξετάζονται ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες, π.χ. με διαβροχή αποκτούν πλαστικότητα και γλοιώδη έως κολλώδη αφή (Αντωνιάδης, 2001).

Ο παρακάτω πίνακας δίνει μια σύντομη περίληψη των φυσικών χαρακτηριστικών των σπουδαιότερων αργίλων: (Tindall and Kunkel, 1999)

Πίνακας 1.9. Φυσικά χαρακτηριστικά Αργίλων

Αργίλοι	Τύπος	Βαθμός Αλλοίωσης	Υποκατάσταση	Διόγκωση	Ιοντοεναλλακτική Χωρητικότητα (eq kg^{-1})	Πυκνότητα Στρωμάτων (A)	Ειδική Επιφάνεια (m^2g^{-1})
Χλωρίτης	2:2:1	Υψηλός	Μερική	Καμία	20-40	14	80
Ιλλίτης	2:1	Περιορισμένος	Υψηλή	Χαμηλή	15-40	10	80-120
Καολινίτης	1:1	Υψηλός	Καμία	Χαμηλή	3-15	7,2	80
Μοντμοριλλονίτης	2:1	Μέσος	Υψηλή	Υψηλή	80-100	10-20	700-800
Βερμικουλίτης	2:1	Μέσος	Υψηλή	Μέση	120-150	14	600

1.5.2. Ιδιότητες των Αργίλων

Οι σπουδαιότερες ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών και κατ' επέκταση των αργίλων είναι (Περράκη, 2007):

1. Πλαστικότητα.

Με τον όρο πλαστικότητα, εννοούμε την ιδιότητα του μείγματος αργίλου-νερού να μορφοποιείται κάτω από την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων και να διατηρεί αυτή τη μορφή μετά την ξήρανση και το ψήσιμο. Κατά την επαφή με το νερό τα αργιλικά ορυκτά, περιβάλλονται από ένα λεπτό υδάτινο υμένιο, εξ αιτίας του οποίου εξασθενίζουν οι δυνάμεις συνοχής και ελαττώνεται η τριβή, με αποτέλεσμα το μίγμα αργίλου-νερού να γίνεται πλαστικό.

Η πλαστικότητα εξαρτάται από:

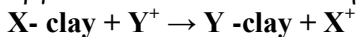
- Τη μορφή των σωματιδίων (φυλλώδης ή πρισματική).
- Τις δυνάμεις που συνδέουν τα σωματίδια μεταξύ τους (ασθενέστερες στο μοντμοριλλονίτη, ισχυρότερες στον καολινίτη).
- Το είδος των προσροφημένων ιόντων (Na^+ , Ca^{2+} , ...).
- Το πάχος των υδάτινων υμενίων.

Μέτρο της πλαστικότητας είναι η ποσότητα του νερού που χρειάζεται μια άργιλος για ν' αποκτήσει τη μέγιστη πλαστικότητά της. Λέγεται νερό πλαστικότητας και εκφράζεται σε cm^3 επί τοις %. Η πλαστικότητα μιας άργιλου ποικίλλει ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε αργιλικό κλάσμα, σε μοντμοριλλονίτη, σε οργανική ουσία κλπ. (Περράκη, 2007). Η πλαστικότητα του μοντμοριλλονίτη είναι σημαντικά υψηλότερη απ' ό τι στα λοιπά αργιλικά ορυκτά (μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια) (Αντωνιάδης, 2001).

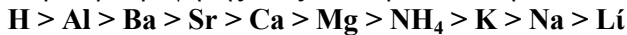
2. Ιοντοανταλλακτική ικανότητα (Ion Exchange Capacity I.E.C).

Ιοντοανταλλακτική ικανότητα, είναι η ικανότητα την οποία έχουν τα αργιλικά ορυκτά να προσροφούν και να συγκρατούν ορισμένα ιόντα, τα οποία κάτω από ειδικές συνθήκες είναι δυνατό ν' ανταλλάγουν με ιόντα άλλων στοιχείων που βρίσκονται στο περιβάλλον τους. Διακρίνεται σε κατιοντοεναλλακτική και ανιοντοεναλλακτική ικανότητα, ανάλογα με το εάν, το υπό ανταλλαγή ιόν είναι κατιόν ή ανιόν. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατιοντοανταλλακτική ικανότητα, η οποία μετριέται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 gr προσροφητικού μέσου ($\text{meq}/100 \text{ gr}$).

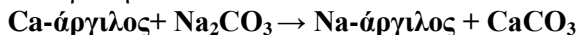
Αν μία άργιλος τοποθετηθεί σε διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη, τότε συμβαίνει ανταλλαγή μεταξύ των ιόντων της άργιλου και των ιόντων του ηλεκτρολύτη:



Η παραπάνω αντίδραση εξαρτάται από τη φύση των ιόντων X και Y, τη σχετική τους συγκέντρωση, το είδος της άργιλου και από διάφορους άλλους παράγοντες. Ακόμα και για ισοδύναμες συγκεντρώσεις κατιόντων η σειρά προσρόφησής τους είναι η ακόλουθη :



Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα έχει μεγάλη σημασία για τις ιδιότητες των αργίλων. Αν, π.χ. σε μια ασβεστούχο άργιλο προστεθεί Na_2CO_3 , τα ιόντα Ca^{2+} θα ανταλλάγουν με τα ιόντα Na^+ , με βάση την αντίδραση:



Έτσι προκύπτει Na-άργιλος, η οποία είναι περισσότερο πλαστική.

Στην παρασκευή κεραμικών, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα επιδρά στην αντοχή του μορφοποιημένου αργιλικού υλικού, διότι επηρεάζει την ανάπτυξη των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των αργιλικών κόκκων.

Επίσης, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα επηρεάζει τις ρεολογικές ιδιότητες (διογκωσιμότητα, ιξώδες κλπ.), όταν πρόκειται για μπεντονίτες και άλλα παρόμοια υλικά. Η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας είναι

χαρακτηριστική για τις διάφορες ομάδες των αργιλικών ορυκτών και μετριέται σε meq/gr. Είναι μεγάλη για την ομάδα του μοντμοριλλονίτη (80-150 meq/100 gr), ενδιάμεση για τον ιλλίτη (10-40 meq/100 gr) και μικρή για τα ορυκτά της ομάδας του καολινίτη (3-5 meq/100 gr), ενώ οι βερμικουλίτες παρουσιάζουν μεγαλύτερη ιοντοανταλλακτική ικανότητα (>160 meq/100 gr).

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα, εκτός από τις ισόμορφες υποκαταστάσεις, επηρεάζεται και από το ποσοστό των θραυσιγενών επιφανειών (broken bonds), οι οποίες είναι, συνήθως, παράλληλες προς τον άξονα C και στις οποίες αναπτύσσονται, επίσης, ακόρεστα ηλεκτρικά φορτία. Τα φορτία αυτά εξουδετερώνονται δια προσροφήσεως, υπό ανταλλάξιμη μορφή, κατιόντων. Έτσι, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των ορυκτών της ομάδας του καολινίτη, όπως και της ομάδας των χλωριτών, οφείλεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό (>80%) στα αρνητικά φορτία που προέρχονται από τις θραυσιγενείς επιφάνειες (δεδομένου ότι στο διαστρωματικό χώρο αυτών των ορυκτών δύσκολα προσροφώνται κατιόντα). Αντίθετα, στα ορυκτά της ομάδας του μοντμοριλλονίτη, όπως και στο βερμικουλίτη, μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό της ιοντοανταλλακτικής τους ικανότητας (<10%), οφείλεται στα φορτία τα προερχόμενα από τις θραυσιγενείς επιφάνειες.

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα ενός υλικού, εξ άλλου, εξαρτάται και από διάφορους άλλους παράγοντες, όπως π.χ. την κοκκομετρία του, την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και ιδιαίτερα, από το pH (η μεγαλύτερη τιμή ικανότητας ανταλλαγής σε κατιόντα βρίσκεται στην περιοχή pH~10)

3. Ρεολογία

Η **“ρεολογία”** είναι ένας όρος, που σημαίνει τη μελέτη ροής και παραμόρφωσης του υλικού. Ο τρόπος με τον οποίο το σύστημα άργιλος-νερό ρέει υπό την επίδραση πίεσης, έχει ιδιαίτερη σημασία τόσο στην κεραμική, όσο και σε άλλες βιομηχανίες. Η γνώση της ρεολογίας είναι απαραίτητη στον κλάδο της πολιτικής μηχανικής, προκειμένου να γίνει πρόβλεψη για αργιλικά εδάφη, στα οποία θεμελιώνονται κτίρια. Άλλοι τομείς, στους οποίους έχουν ιδιαίτερη σημασία οι ρεολογικές ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών, είναι η βιομηχανία του πετρελαίου, όπως επίσης και η παρασκευή χαρτιού, χρωμάτων, η μεταλλεία (mining) κλπ.

4. Ιξώδες

Ως ιξώδες (viscosity) ορίζεται η αντίσταση του υγρού στη ροή και θεωρείται μέτρο της εσωτερικής τριβής του υγρού.

5. Θιξοτροπία.

Αν αναμιχθεί κάποια άργιλος με περίσσεια νερού, είναι δυνατόν εφ' όσον το μέγεθος των αργιλικών ορυκτών είναι μικρό (π.χ. του μοντμοριλλονίτη), να σχηματισθεί ένα αιώρημα, το οποίο μετά από λίγο πήζει, δημιουργώντας ένα πήκτωμα. Το πήκτωμα αυτό δεν ρέει όταν υποστεί κλίση, εάν όμως ανακινηθεί μετατρέπεται ξανά σε αιώρημα. Αυτή η μετατροπή από την υγρή στη στερεή κατάσταση μπορεί να επαναλαμβάνεται.

Η ιδιότητα αυτή αναστρέψιμη και χρονοεπηρεαζόμενη (time depended) είναι γνωστή ως θιξοτροπία (thixotropy) και οφείλεται στο γεγονός ότι, τα αιωρούμενα αργιλικά σωματίδια, σταδιακά, παίρνουν τέτοιες θέσεις, ώστε να σχηματίζουν ένα σκελετό, έτσι ώστε τα μόρια του νερού εγκλωβίζονται στα κενά που δημιουργούνται ανάμεσα στ' αργιλικά ορυκτά και δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα (Σχήμα 1.9). Πρόκειται, δηλαδή, για την ονομαζόμενη δομή "house of cards", στην οποία τα αργιλικά σωματίδια είναι συνδεδεμένα σ' ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Κάθε δυνατό χτύπημα μπορεί να χαλάσει αυτό το σκελετό και έτσι το αιώρημα μπορεί να κινηθεί, πάλι, ελεύθερα. Ο μοντμοριλλονίτης αναπτύσσει θιξοτροπία σε μεγάλο βαθμό, έτσι ώστε να σχηματίζονται γέλες. Επίσης, θιξοτροπία σε μικρό, όμως, βαθμό είναι δυνατό να αναπτύξουν και μερικοί καολίνες ιζηματογενούς προέλευσης, όταν είναι επεξεργασμένοι με Na_2CO_3 . Στη θιξοτροπία βασίζεται η διαδικασία καθαρισμού των γεωτρήσεων, με τη βοήθεια κατάλληλων δονητών (μετατροπή του πήκτοματοποιημένου μπεντονιτικού πολφού των τοιχωμάτων των γεωτρήσεων σε ρευστή μορφή).

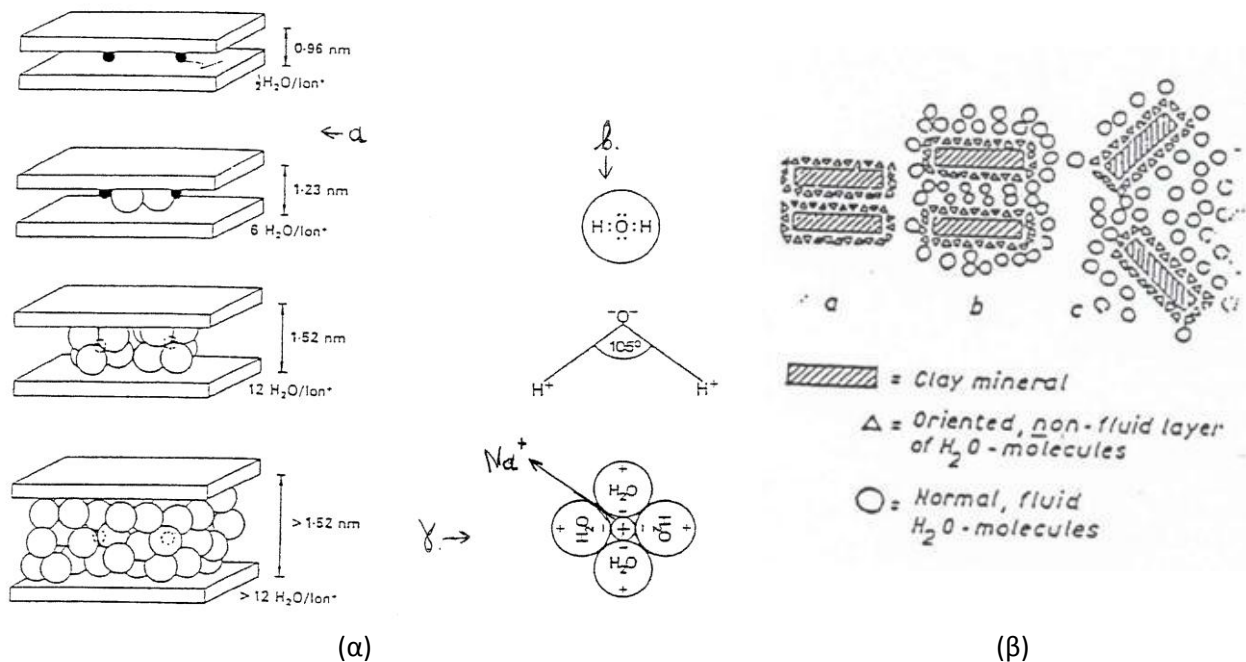


Σχήμα 1.9. Δομή "house of cards" (Περράκη, 2007)

6. Προσρόφιση του ύδατος

Τα αργιλικά ορυκτά έχουν την ικανότητα να προσροφούν νερό, στο διαστρωματικό τους χώρο και να διογκώνονται. Το ποσοστό του νερού που προσροφάται εξαρτάται, κύρια, από το είδος του αργιλικού ορυκτού, και από την κοκκομετρία του. Είναι π.χ. μεγάλο για το μοντμοριλλονίτη, λόγω των ασθενών δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των διαδοχικών του στρωμάτων, σε αντίθεση με τον καολινίτη μεταξύ των στρωμάτων του οποίου αναπτύσσονται ισχυροί δεσμοί, που δεν επιτρέπουν την προσρόφιση του νερού.

Προκειμένου για το μοντμοριλλονίτη, το ποσοστό του νερού που προσροφάται εξαρτάται, εκτός από το είδος των δεσμών και από το είδος των κατιόντων (Ca^{2+} , Na^+ κλπ), τα οποία βρίσκονται προσροφημένα στο διαστρωματικό του χώρο. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.10, τα μόρια του νερού σχηματίζουν δίπολα (β) και περιβάλλουν τα ιόντα Na^+ (γ). Με αυτόν τον τρόπο ενυδατώνονται τα ιόντα Na^+ που βρίσκονται προσροφημένα στο διαστρωματικό χώρο του ορυκτού (α) και αυξάνεται η πλεγματική του απόσταση.



Σχήμα 1.10. (α) Διαδοχικά στάδια προσρόφισης H_2O στο διαστρωματικό χώρο νατριούχου μοντμοριλλονίτη, (β) Διασπορά του μπεντονίτη (Περράκη, 2007)

Όμως, το ποσοστό του νερού που προσροφάται από τα διάφορα υλικά εξαρτάται όχι μόνο από το είδος των ορυκτών που περιέχουν, αλλά και από την κοκκομετρία τους (όσο περισσότερο λεπτόκοκκο είναι ένα συγκεκριμένο υλικό, τόσο περισσότερο νερό προσροφά), όπως επίσης και από διάφορους άλλους παράγοντες.

7. Υδατοπερατότητα.

Δεδομένου του πολύ μικρού μεγέθους των κόκκων των αργιλικών ορυκτών, όπως και της διόγκωσης που δημιουργείται σ' αυτά έπειτα από προσρόφιση νερού, τα στρώματα τα οποία αποτελούνται από αργιλικά ορυκτά είναι μη υδατοπερατά.

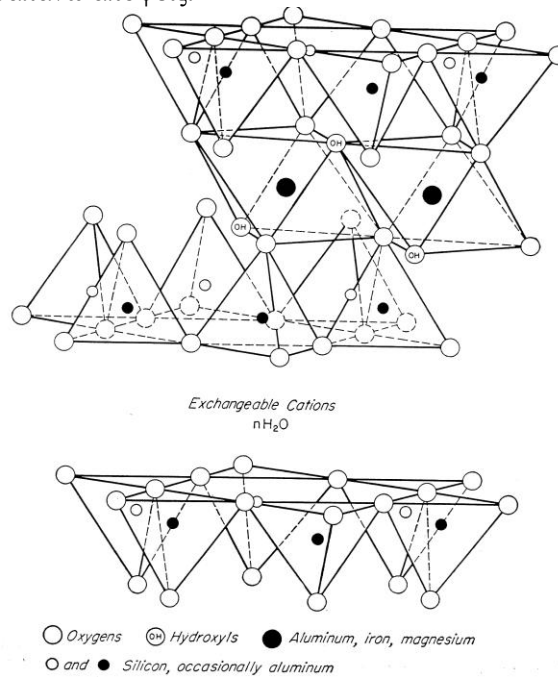
8. Διασπορά και θρόμβωση.

Με την προσθήκη ορισμένων ηλεκτρολυτών είναι δυνατό, ένα αιώρημα αργιλικών ορυκτών να διατηρηθεί σε διασπορά, ή να θρομβωθεί και να καθιζάνει ως ίζημα (Περράκη, 2007).

1.5.3. Μοντοριλλονίτης

Ο μοντοριλλονίτης, και τα ορυκτά της ομάδας του, χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται, δηλαδή, από δύο φύλλα τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$, τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων Al^{3+} , Mg^{2+} ή Fe^{2+} , σε οκταεδρική διάταξη (Σχ. 1.12) (Περράκη, 2007). Πιο συγκεκριμένα, η γενικότερα αποδεκτή δομή των μεταλλευμάτων του μοντοριλλονίτη, ακολουθεί τις απόψεις που έχουν εκφραστεί από το 1933 από τους Hoffman, Endell και Wilm και οι οποίες τροποποιήθηκαν από τις μετέπειτα προτάσεις των Maegdefrau και Hoffman, Marshall και Hendricks. Σύμφωνα με αυτές, ο μοντοριλλονίτης συντίθεται από μονάδες αποτελούμενες από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου, με ένα κεντρικό φύλλο οκταέδρων αργιλίου. Οι κορυφές όλων των τετραέδρων έχουν την ίδια διεύθυνση, προς το κέντρο της μονάδας. Τα φύλλα των τετραέδρων και οκταέδρων συνδυάζονται έτσι ώστε οι κορυφές των τετραέδρων κάθε φύλλου SiO_4 και ένα από τα στρώματα υδροξυλίων του φύλλου οκταέδρων να δημιουργούν ένα κοινό στρώμα. Τα άτομα που είναι κοινά στο στρώμα τετραέδρων και οκταέδρων μετατρέπονται σε O αντί OH.

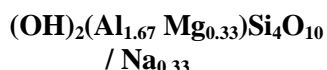
Κατά την προσκόλληση των μονάδων $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, τα στρώματα οξυγόνου της κάθε μονάδας είναι διευθετημένα προς τα στρώματα οξυγόνου των γειτονικών ομάδων με τρόπο ώστε να εμφανίζεται πολύ ασθενής δεσμός και εξαιρετικός διαχωρισμός μεταξύ τους. Το αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό της δομής του μοντοριλλονίτη είναι ότι το νερό και άλλα πολικά μόρια, όπως κάποια συγκεκριμένα οργανικά μόρια, έχουν τη δυνατότητα να διεισδύσουν μεταξύ των στρωμάτων των μονάδων, προκαλώντας τη διόγκωση του πλέγματος του μοντοριλλονίτη. Το Σχήμα 1.11. που ακολουθεί είναι μια απεικόνιση της δομής του μοντοριλλονίτη σύμφωνα με τις παραπάνω απόψεις.



Σχήμα 1.11. Διαγραμματική απεικόνιση της δομής του μοντοριλλονίτη σύμφωνα με τους Hofmann, Endell, Wilm, Marshall, Hendricks (Grim, 1953; Harben and Kužvart, 1996).

Τα φυλλώδη πυριτικά ορυκτά του τύπου του μοντμοριλλονίτη στα οποία όλες οι πιθανές οκταεδρικές θέσεις είναι καλυμμένες καλούνται οκταφυλλίτες ή τριοκταεδρικά. Αντίστοιχα αυτά στα οποία μόνο τα 2/3 των πιθανών θέσεων είναι γεμάτες καλούνται επταφυλλίτες ή διοκταεδρικά. Μεγάλος αριθμός αναλύσεων στο μοντμοριλλονίτη απέδειξε ότι οι υποκαταστάσεις εντός του φύλλου οκταέδρων είναι τέτοιες ώστε το συγκεκριμένο ορυκτό να είναι τριοκταεδρικό ή διοκταεδρικό και όχι κάτι ενδιάμεσο.

Όταν το Si^{4+} του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθεί από ιόντα μικρότερου σθένους πχ από Al^{3+} , ή όταν το Al^{3+} των οκταέδρων υποκατασταθεί από δισθενή κατιόντα, π.χ. Mg^{2+} , Fe^{2+} , τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων, τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων υπό ανταλλάξιμη μορφή, προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία. Έτσι, ο μοντμοριλλονίτης αποκτά την τάση να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα (κύρια, Na^+ , Ca^{2+}), ανάλογα με την παρουσία τους στο περιβάλλον του. Στον ακόλουθο τύπο φαίνεται, παραστατικά, η δέσμευση ιόντων Na^+ , και ο σχηματισμός του Na /ούχου μοντμοριλλονίτη:



Το ιόν Mg^{+2} διαμέτρου $0,65\text{\AA}$ και του Fe^{+3} διαμέτρου $0,67\text{\AA}$ έχουν αρκετά μεγάλο μέγεθος για να χωρέσουν στο πλέγμα. Αυτό έχει σαν συνέπεια τα μεταλλεύματα του μοντμοριλλονίτη με μεγάλη υποκατάσταση από τα ιόντα αυτά να υπόκεινται σε «τέντωμα» προς μια κατεύθυνση που συνεπάγεται την ύπαρξη επιμηκυσμένων μονάδων σχήματος πήχως ή βελόνας.

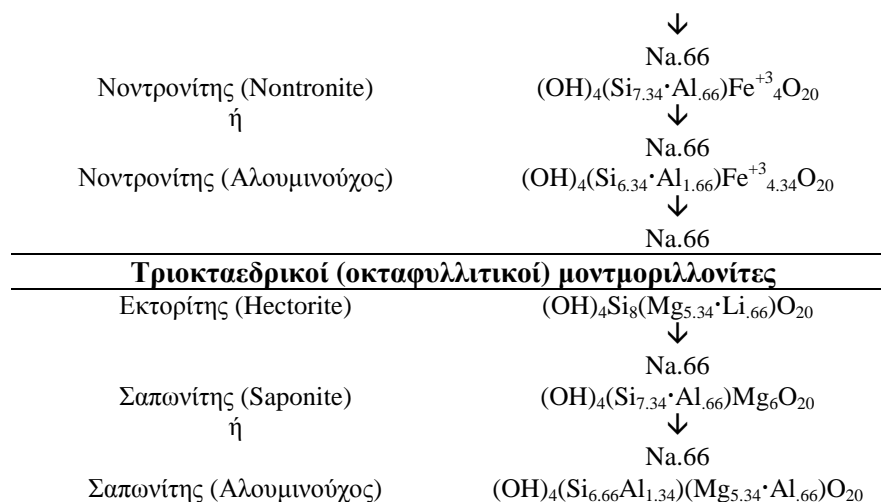
Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, στο πλέγμα του μοντμοριλλονίτη υπάρχει πάντα πλεόνασμα ηλεκτρικού φορτίου εξαιτίας των υποκαταστάσεων που προαναφέρθηκαν, πχ Al^{+3} από Mg^{+2} , και Si^{+4} από Al^{+3} . Το πλεόνασμα του φορτίου οφείλεται κατά κύριο λόγο στις υποκαταστάσεις των ιόντων Al^{+3} στα φύλλα των οκταέδρων και των ιόντων Si^{+4} στα φύλλα των τετραέδρων από ιόντα διαφορετικού σθένους. Οι υποκαταστάσεις στο πλέγμα του μοντμοριλλονίτη οδηγούν πάντα στο ίδιο πλεόνασμα φορτίου. Οι αναλύσεις έδειξαν ότι το φορτίο αυτό είναι $-0,66$ ανά δομική μονάδα. Το έλλειμμα θετικού φορτίου που εμφανίζεται αντισταθμίζεται από την προσρόφηση εναλλάξιμων κατιόντων μεταξύ των μονάδων και γύρω από τις άκρες τους. Το εμφανιζόμενο έλλειμμα θετικού φορτίου αντιστοιχεί σε υποκατάσταση του Al^{+3} από το Mg^{+2} που συμβαίνει ανά έξι Al^{+3} και αντίστοιχα του Si^{+4} από το Al^{+3} που επίσης εμφανίζεται ανά έξι Si^{+4} .

Ο μοντμοριλλονίτης, έχει επίσης, παρασκευαστεί με σύνθεση καθαρών υδροφόρων μιγμάτων πυριτίας και μαγνησίας. Σ' αυτήν την περίπτωση το έλλειμμα θετικού φορτίου δεν οφείλεται στις υποκαταστάσεις του πλέγματος αλλά στην ύπαρξη κενών εντός του πλέγματος. Τέτοια κενά εμφανίζονται συνήθως και στα φυσικά ορυκτά.

Οι Ross και Hendricks καθόρισαν τα είδη του μοντμοριλλονίτη καθώς και τη σύστασή τους, ανάλογα με τις υποκαταστάσεις που εμφανίζονται στο πλέγμα του. Το όνομα του κάθε είδους προσαρμόζεται στη γενικά χρήση του. Κάτω από το κάθε γκρουπ τοποθετείται βέλος που δείχνει το έλλειμμα θετικού φορτίου και την απαιτούμενη προσθήκη εξωτερικού κατιόντος για την εξασφάλιση ισορροπίας στο πλέγμα. Σε κάθε περίπτωση σαν αντισταθμιστικό εξωτερικό κατιόν ενδείκνυται το Na^+ για ευκολία. Το νερό και άλλα πολικά μόρια μεταξύ των δομικών μονάδων έχουν παραλειφθεί από τους παρακάτω τύπους.

Πίνακας 1.10. Τύποι για ορισμένα μέλη της ομάδας του μοντμοριλλονίτη, όπως προτάθηκαν από τους Ross και Hendricks.

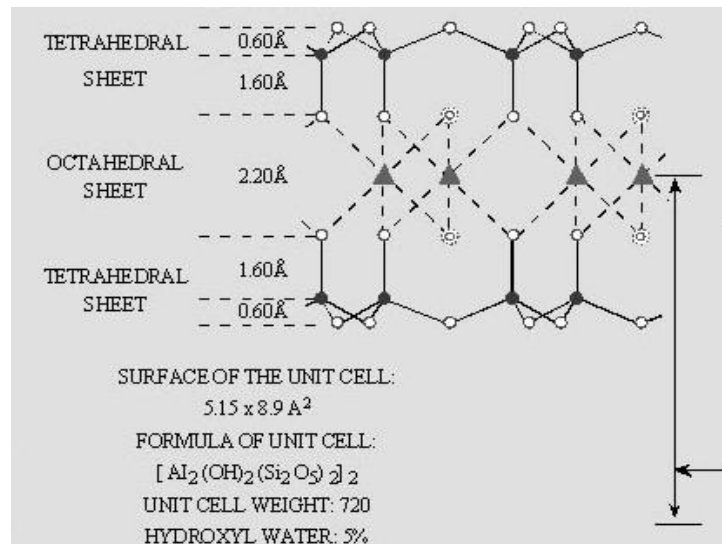
Διοκταεδρικοί (επταφυλλιτικοί) μοντμοριλλονίτες	
Μοντμοριλλονίτης	$(\text{OH})_4\text{Si}_8(\text{Al}_{3,34}\cdot\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20}$
	↓
Βειδελλίτης (Beidellite)	$\text{Na}_{0,66}$ $(\text{OH})_4(\text{Si}_{6,34}\text{Al}_{1,66})\text{Al}_{4,34}\text{O}_{20}$
	↓
ή	$\text{Na}_{0,66}$ $(\text{OH})_4(\text{Si}_6\cdot\text{Al}_2)\text{Al}_{4,44}\text{O}_{20}$



Η αναλογία αργιλίου προς πυρίτιο στο πλέγμα του μοντμοριλλονίτη ποικίλλει από 1:1 έως 1:3. Στην πρώτη περίπτωση υπάρχει μέγιστη συμπλήρωση των οκταεδρικών θέσεων από Al⁺³ με επιπρόσθετη αντικατάσταση των ιόντων Si⁺⁴ από Al⁺³. Η αντικατάσταση των ιόντων Si⁺⁴ από Al⁺³ ευθύνεται για το πλεόνασμα αρνητικού φορτίου που εμφανίζεται στο στρώμα των οκταέδρων. Στη δεύτερη περίπτωση όλες οι τετραεδρικές θέσεις είναι καλυμμένες με Si⁺⁴ και το ορυκτό είναι διοκταεδρικό με μέγιστη αντικατάσταση των ιόντων Al⁺³ από ένα δισθενές ιόν που προκαλεί το έλλειμμα θετικού φορτίου.

Ο σίδηρος είναι φαινομενικά ικανός να αντικαταστήσει το Al⁺³ σε όλες τις θέσεις του οκταεδρικού στρώματος, αλλά δεν μπορεί να κάνει κάτι αντίστοιχο στο τετραεδρικό στρώμα. Ποικιλίες που είναι πλούσιες σε σίδηρο, όπως ο Νοντρονίτης (nontronite), επιδεικνύουν μικρή αντικατάσταση των ιόντων Fe⁺³ από Mg⁺² και το έλλειμμα θετικού φορτίου οφείλεται κατά κύριο λόγο στην υποκατάσταση των ιόντων Si⁺⁴ από Al⁺³. Στους τριοκταεδρικούς μοντμοριλλονίτες το έλλειμμα θετικού φορτίου είναι αποτέλεσμα της αντικατάστασης των ιόντων Si⁺⁴ από Al⁺³. Αρκετά συχνά έχει διατυπωθεί η πρόταση, ότι οι απόψεις για την δομή του μοντμοριλλονίτη, όπως εκφράστηκαν από τους Hofmann, Marshall και Hendricks δεν ανταποκρίνεται επαρκώς στις ιδιότητες του μοντμοριλλονίτη, όπως η ιοντοεναλλακτική του ικανότητα. Οι Edelman και Favejee έχουν προτείνει μια εναλλακτική δομή για το ορυκτό αυτό υποστηρίζοντας ότι αυτή εξηγεί επαρκέστερα τις ιδιότητές του. Η συγκεκριμένη δομή διαφέρει από την αντίστοιχη του Hofmann ως προς το ότι τα μισά πυριτικά τετράεδρα σε κάθε στρώμα εμφανίζονται αντεστραμμένα με κατεύθυνση αντίθετη από το κέντρο της δομικής μονάδας. Τα τετράεδρα με αντίθετη κατεύθυνση έχουν το O της πάνω κορυφής τους αντικατεστημένο με OH. Σ' αυτή την δομή τα άτομα πυριτίου δεν βρίσκονται όλα στο ίδιο επίπεδο εντός του στρώματος των τετραέδρων, ενώ υπάρχουν και υποκαταστάσεις των OH από άτομα O στα οκταεδρικά στρώματα προκειμένου να επέλθει ισορροπία στη δομή (Grim, 1953).

Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά, πολλά μόρια νερού, τόσο στην επιφάνειά του όσο, κυρίως, στο διαστρωματικό του χώρο (interlayer space), λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του (Σχ. 1.10.α). Έτσι, τα μόρια του νερού τα οποία εισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων, προκαλούν την απομάκρυνση των κρυστάλλων αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά τους σε ιξώδες αιώρημα (Σχ. 1.10.β) (Περράκη, 2007).



Σχήμα 1.12. Κρυσταλλικό πλέγμα του μοντμοριλλονίτη (Περράκη, 2007).

1.5.4. Μπεντονίτης

1.5.4.1. Προέλευση και περιβάλλοντα σχηματισμού

Μπεντονίτης, είναι ένα πέτρωμα που αποτελείται από αργιλοπυριτικά ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών, τα οποία σχηματίζονται από την εξαλλοίωση και αφυέλωση ενός ηφαιστειακού πετρώματος, συνήθως τόφφου ή ηφαιστειακής σποδού. Ο όρος μπεντονίτης, προτάθηκε από τον Knight το 1898. Το όνομα προέρχεται από την περιοχή Benton Shale, όπου αναγνωρίστηκε ο μπεντονίτης σαν ορυκτό. Το Benton Shale, με την σειρά του, πήρε το όνομά του από το Fort Benton, που βρίσκεται περίπου 400 μίλια βόρεια του Rock River. Το προηγούμενο έτος είχε προταθεί από τον ίδιο ερευνητή ο όρος τεϊλορίτης, από την περιοχή Taylor Ranch, του πρώτου ορυχείου μπεντονίτη, κοντά στο Rock River.

Ίσως ο καλύτερος ορισμός του μπεντονίτη σαν βιομηχανικό ορυκτό, είναι αυτός που έχει δοθεί από τον R.E. Grim σε μία διάλεξη στην Διεθνή Διάσκεψη Αργίλων (International Clay Conference, AIPEA, 27-6-1972), στη Μαδρίτη της Ισπανίας. Σύμφωνα με αυτόν τον επαναπροσδιορισμό, ο μπεντονίτης, είναι άργιλος που αποτελείται ουσιαστικά από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, ανεξάρτητα από την προέλευση και την εμφάνιση. Αυτός ο ορισμός λύνει το πρόβλημα της διαφοράς που υπήρχε ανάμεσα στη γεωλογική και τη βιομηχανική χρήση του όρου, εφ' όσον συμπεριλαμβάνει και πετρώματα που προέρχονται από υλικά διαφορετικά των τόφφου, της σποδού, ή του γυαλιού, και αυτά με ιζηματογενή ή αμφίβολη προέλευση. Ωστόσο, ο μπεντονίτης, όταν χρησιμοποιείται με αυτή την έννοια, παραμένει όρος πετρώματος και δεν είναι δυνατόν να διαχωριστεί από το υλικό που χαρακτηρίζεται Fuller's earth (γη του Φούλνερ). Ο μπεντονίτης συχνά περιέχει κόκκους άλλων ορυκτών που αποτελούσαν φαινοκρύσταλλους του αρχικού ηφαιστειακού πετρώματος. Τα ορυκτά που συνοδεύουν τους σμεκτίτες είναι άστριοι (συνήθως ορθόκλαστο και ολιγόκλαστο), βιοτίτης, χαλαζίας, πυρόξενοι και ζirkόνιο (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004).

Μπεντονίτες καλούνται άργιλοι που περιέχουν το ορυκτό μοντμοριλλονίτη σε αναλογία άνω των 80% (Περράκη, 2007; Περράκη και Ορφανουδάκη, 1997; Αντωνιάδης, 2001). Αυτές είναι πλαστικές και κολλοειδείς, τόσο που μπορούν να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και φέρουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της αύξησης του αρχικού τους όγκου (διόγκωσης). Εξάλλου χαρακτηρίζονται πλουσιότερες σε MgO, όπως και σε αναλογία κολλοειδών (πάνω από 80%) ήτοι στον ορυκτό μοντμοριλλονίτη. Όταν η αναλογία του μοντμοριλλονίτη είναι κάτω του 80% (συνήθως 60-80%), τότε ομιλούμε περί μπεντονίτη αργίλου. Ο μοντμοριλλονίτης αποτελείται από σωματίδια (μικκύλια) του μικρότερου μεγέθους, πράγμα το οποίο διαπιστώνεται στις πλέον κολλοειδείς αργίλους. Τα μικκύλια αυτά παρουσιάζουν μεγάλες επιφάνειες, 100-300 φορές μεγαλύτερες του πάχους τους. Άργιλοι του Wyoming έδωσαν περιεκτικότητα μικκυλίων λεπτότερων του 0,5 μικρών (micron) σε αναλογία 70-90% και μόνο 5%-10% μη μαλακά συστατικά. Έτσι το

πολύ κολλοειδές αυτών των μπεντονικών αργίλων οφείλεται στα άφθονα ενυπάρχοντα μικκύλια του ορυκτού μοντμοριλλονίτη, τα οποία με τις δυσανάλογα μεγάλες και λεπτότατες επιφάνειές τους συγκρατούν το νερό σε ίδια σε ικανή μεταξύ τους απόσταση (Αντωνιάδης, 2001).

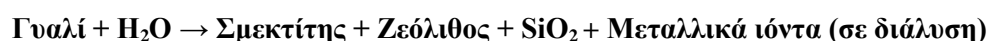
Τα ορυκτά αυτά ανήκουν στην ένυδρη φυλλοπυριτική ομάδα των σμεκτιτών (Τσιραμπίδης, 2005). Ο όρος σμεκτίτης αποτελεί όνομα ομάδας ορυκτών, ενώ ο όρος μοντμοριλλονίτης είναι όνομα ενός από τα μέλη της ομάδας. Στους μπεντονίτες απαντούν ο σαπωνίτης (μαγνησιούχος σμεκτίτης) και ο εκτορίτης (μαγνησιολιθιούχος σμεκτίτης). Οι σμεκτίτες αποτελούνται από δύο επίπεδα πλέγματα τετραέδρων διοξειδίου του πυριτίου που συνδέονται με ένα επίπεδο πλέγμα οκταέδρων. Τα μέλη της ομάδας του σμεκτίτη διαφέρουν μεταξύ τους λόγω υποκαταστάσεων πυριτίου από αργίλιο σε τετραεδρικές θέσεις και των κατιόντων σε οκταεδρικές θέσεις. Για να υπάρξει ηλεκτρική ουδετερότητα προσροφώνται ιόντα στην επιφάνεια του ορυκτού και προκαλούν περαιτέρω διαφορές στην σύσταση των σμεκτιτών. Ανταλλάξιμα κατιόντα του μπεντονίτη είναι το νάτριο, το ασβέστιο, το κάλιο, το μαγνήσιο, το λίθιο και το υδρογόνο. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των περισσότερων μπεντονιτών κυμαίνεται από 60 έως 150 χιλιοστοισοδύναμά ανά 100 γραμμάρια.

Το νερό ή άλλα πολικά μόρια μπορούν να εισέλθουν ανάμεσα στα δομικά επίπεδα των αργιλικών ορυκτών, προκαλώντας μονοδιάστατη διόγκωση του πλέγματος. Αυτή η διόγκωση και η αναστροφή της με θέρμανση, μπορεί να μελετηθεί με ακτινοσκοπικές μεθόδους (X-ray Diffraction) και εφαρμόζεται στη μελέτη του σμεκτίτη και στην διάκριση, των μελών αυτής της ομάδας από άλλα αργιλικά ορυκτά (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004). Έχουν χρώμα λευκό έως πράσινο, κρυστάλλους φυλλώδεις και γεώδη έως στιφρή λάμψη. Ο μοντμοριλλονίτης μπορεί να σχηματιστεί από εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού, αστρίων, μαρμαρυγιών και ποικίλων Fe-Mg-ούχων πυριτικών ορυκτών. Είναι το σημαντικότερο ορυκτό από βιομηχανική άποψη, ιδιαίτερα στο μπεντονίτη. Ο βείδελίτης είναι συνηθισμένο προϊόν αποσάθρωσης αστρίων, ενώ ο νοντρονίτης προέρχεται από εξαλλοίωση Fe-ούχων πυριτικών ορυκτών. Ο εκτορίτης είναι προϊόν επίδρασης αλκαλικών υδροθερμικών διαλυμάτων πλούσιων σε Mg, Li και F, πάνω σε βασαλτικά ή τραβερτινικά πετρώματα. Ο σαπωνίτης βρίσκεται σε σερπεντινικά και βασαλτικά πετρώματα.

Οι μπεντονίτες σχηματίζονται από εξαλλοίωση πλούσιων σε πυρίτιο ηφαιστειακών πετρωμάτων ή φεμικών ορυκτών, όπως βιοτίτη, πιθανόν μετά την απόθεσή τους σε θάλασσες ή λίμνες, καθώς και από αποσάθρωση τοφφίτων. Οι περισσότερες αποθέσεις είναι νεότερες από 140 εκατ. χρόνια και έχουν δημιουργηθεί σε σχετικά μικρό βάθος. Τεράστιες αποθέσεις που έχουν προέλθει από τοφφίτες πλούσιους σε ηφαιστειακό γυαλί, σχηματίζουν εκτεταμένους και συνεχείς στρωματογραφικούς ορίζοντες ή στρώματα πάχους αρκετών μέτρων. Τα ορυκτά που συνοδεύουν τα σμεκτιτικά μέλη είναι τα: καολινίτης, ιλλίτης, χαλαζίας, χριστοβαλίτης, οπάλιος, άστριοι, πυρόξενοι, βιοτίτης, ανθρακικά ορυκτά, γύψος και ζεόλιθοι. Στα βαθύτερα στρώματα ο μπεντονίτης είναι κυανοπράσινος, στην επιφάνεια παρουσιάζεται κιτρινοπράσινος ή τεφρός και μετά από ξήρανση αποκτά ανοιχτόχρωμα χρώματα. Οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι πορώδεις, ενώ οι μη διογκούμενοι μοιάζουν με δέρμα κροκόδειλου (Τσιραμπίδης, 2005).

Οι μπεντονίτες εμφανίζονται συνήθως σε στρώματα ή σε φακούς. Μερικά στρώματα ξεπερνούν σε μήκος τα 200 χιλιόμετρα, ενώ οι φακοειδείς αποθέσεις, έχουν διάμετρο μόνο μερικές δεκάδες μέτρα. Τα εκμεταλλεύσιμα στρώματα, έχουν συνήθως πάχος από 1 έως 10 μέτρα, περίπου, και παρουσιάζουν απότομη επαφή, με τα υποκείμενα πετρώματα και βαθμιαία μετάβαση προς τα υπερκείμενα. Τα αποθέματα που σχηματίζονται από υδροθερμικές διαδικασίες, έχουν ανώμαλη μορφή και μεταβαίνουν βαθμιαία προς όλες τις διευθύνσεις μέσα στο περιβάλλον πέτρωμα. (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004).

Ο μπεντονίτης είναι μαλακό, πλαστικό και πορώδες πέτρωμα που αποτελείται κυρίως από σμεκτίτη και κολλοειδές SiO₂. Είναι λιπαρός ή σαπωνοειδής και έχει μεγάλη ικανότητα απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων νερού με παράλληλη αύξηση του όγκου του μέχρι οκτώ φορές. Η εξαλλοίωση του ηφαιστειακού υλικού σε σμεκτίτη θεωρείται υδρολυτική αντίδραση και γενικά συμβαίνει ως εξής:



Σήμερα, ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται με ευρύτερη έννοια στο εμπόριο, όπου αναφέρεται σε διάφορες αργιλικές αποθέσεις ποικίλου χρώματος που περιέχουν κυρίως σμεκτιτικά ορυκτά και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιφανειακή έκταση, εξαιτίας του ελάχιστου μεγέθους των κόκκων τους. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διογκώνονται στο νερό ή να λιώνουν και να ενεργοποιούνται από διάφορα οξέα. Χρησιμοποιούνται κυρίως στην αύξηση του ιξώδους των πετρελαιοφόρων πηλόλιθων κατά τις γεωτρήσεις σε συγκεντρώσεις περίπου 50 kg/l m³ νερού (Τσιραμπίδης, 2005).

1.5.4.2. Κοιτάσματα

Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα μπεντονίτη βρίσκονται στις Η.Π.Α., Ελλάδα, Ιταλία, Ουγγαρία, Αργεντινή, Περού, Καναδά, Μεξικό, Νότια Αφρική, Γερμανία, Ισπανία, Αλγερία, Μαρόκο και Κύπρο. Στην Ελλάδα τα σημαντικότερα κοιτάσματα απαντώνται στα νησιά Μήλο και Κίμωλο. Μικρότερης σημασίας κοιτάσματα υπάρχουν στη Μύκονο, Λέσβο, Χίο κ.α. Στο ανατολικό τμήμα της Μήλου, τα αποθέματα φτάνουν τα 50m πάχος. Έχουν σχηματιστεί από την εξαλλοίωση σποδού ή τόφφων Πλειοκαινικής ηλικίας σε θαλάσσιο περιβάλλον. Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής προέρχεται από την εταιρία «Αργυρομεταλλευμάτων και Βαρυτίνης Α.Ε.». Τρεις άλλες εταιρίες εξορύσσουν επίσης μπεντονίτη στο νησί (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004).

Έρευνα - Εκμετάλλευση - Επεξεργασία

Η έρευνα, για κοιτάσματα μπεντονίτη, απαιτεί γεωλογική αναγνώριση της εμφάνισης, δειγματοληψία, έλεγχος της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης, καθώς και εκτίμηση των πρώτων αυτών αποτελεσμάτων. Από την στιγμή που θα εντοπιστούν, τα κοιτάσματα διερευνώνται με γεωτρήσεις βάθους 70-80m. Κατά την αποκάλυψη, όταν τα υπερκείμενα είναι μαλακά ή σαθρά απομακρύνονται με μπουλντόζες και εκσκαφείς. Συχνά όμως "Παρουσιάζεται πρόβλημα σκληρών πετρωμάτων, οπότε απαιτείται η χρήση εκρηκτικών, ερπυστριοφόρων φορτωτών, τσαπών κλπ." Η εκμετάλλευση γίνεται σε ανοικτό ορυχείο, με τη μέθοδο των ορθών βαθμίδων και τη χρήση ανάλογων χωματοουργικών μηχανημάτων. Ταυτόχρονα με την εξόρυξη και σε τακτά χρονικά διαστήματα, διενεργείται δειγματοληψία προσδιορισμού της ποιότητας του εξορυσσόμενου προϊόντος. Ελάχιστες είναι οι εξαιρέσεις όπου ο μπεντονίτης εξορύσσεται υπόγεια, όπως στο ορυχείο New Discovery, Beatty, Η.Π.Α και σε ένα ορυχείο της Μεγάλης Βρετανίας.

Το υλικό περνά από σπαστήρες και ειδικά για τον μπεντονίτη της Μήλου που είναι Ca-ούχος αναμιγνύεται με σόδα (2.5-5.0%) και στη συνέχεια, στρώνεται σε πλατείες σε επάλληλα στρώματα. Εκεί ανακατεύεται (οργώνεται) σε τακτά χρονικά διαστήματα από τρακτέρ τόσο για την καλύτερη ανάμειξη με την σόδα, όσο και για την διευκόλυνση της φυσικής ξήρανσης του μπεντονίτη, η οποία είναι δυνατή μόνο κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Με τη φυσική ξήρανση η υγρασία μειώνεται από 25-30% σε 16 - 17%. Αν απαιτείται ακόμα μεγαλύτερη ξήρανση ο μπεντονίτης περνά από ξηραντήρα οπότε προκύπτει υγρασία 10-11% (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004).

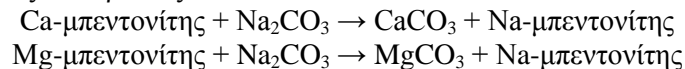
1.5.4.3. Ιδιότητες

Όλοι οι σμεκτίτες έχουν πολύ μικρό μέγεθος κρυστάλλων (συνήθως <1μm). Είναι μια ομάδα αργιλικών ορυκτών με τριοκταεδρικά (πλούσια σε Mg) μέλη, όπως ο εκτορίτης και σαπωνίτης και διοκταεδρικά (πλούσια σε Al) μέλη, όπως ο μοντμοριλλονίτης και βειδελίτης. Παρουσιάζουν πολύ μεγάλη ικανότητα εναλλαγής κατιόντων και διογκώνονται, όταν βυθίζονται σε νερό ή άλλα υγρά. Ελαττώματα και υποκαταστάσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα τους δημιουργούν αρνητικό φορτίο στις επιφάνειες των κόκκων τους που συνήθως ουδετεροποιούνται από μονοσθενή ή δισθενή κατιόντα (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) τα οποία δεσμεύονται στις ενδοστοιβάδες τους. Η πυκνότητα του φορτίου μαζί με τη σχέση των μονοσθενών προς τα δισθενή κατιόντα, ελέγχουν την ικανότητα των σμεκτιτών να διασκορπίζονται στο νερό, κρίσιμη φυσική ιδιότητα για βιομηχανικές χρήσεις. Ο Na-ούχος μπεντονίτης παρουσιάζει υψηλή ικανότητα διόγκωσης και παραμένει σταθερός σε θερμοκρασία πάνω από 400°C. Ο Ca-ούχος μπεντονίτης παρουσιάζει χαμηλή ικανότητα διόγκωσης και αποσυνθέεται σε θερμοκρασία πάνω από 400°C. Ο Ca-ούχος μπεντονίτης μπορεί να κατεργαστεί με Na₂CO₃, οπότε σχηματίζεται Na-ούχος μπεντονίτης, γνωστός ως ενεργοποιημένος ή συνθετικός, με βελτιωμένες ιδιότητες διόγκωσης.

Ο μπεντονίτης, όταν βυθίζεται σε νερό ή άλλα υγρά, διασκορπίζεται σε κολλοειδή τεμαχίδια μεγέθους 1-100μm και διογκώνεται από 15 έως 30 φορές του αρχικού ξηρού βάρους του, αυξάνοντας το ιξώδες και τη θιξοτροπία του υγρού. Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται στους πολφούς γεωτρήσεων για να προκαλέσουν αιώρηση των θρυμμάτων γεώτρησης και να δημιουργήσουν αδιαπέραστο επικάλυμμα στα τοιχώματα των γεωτρήσεων, εμποδίζοντας έτσι τη μετανάστευση υγρών ή αερίων. Ο μπεντονίτης μπορεί να αποτελεί το 2-5% κ.β. ενός υδάτινου πολφού γεώτρησης που χρησιμοποιείται σε γεωτρήσεις μικρού έως μέσου βάθους. Όμως για γεωτρήσεις μεγάλου βάθους (υψηλότερες θερμοκρασίες) και μεγάλης κλίσης, χρησιμοποιείται φυσικός ή συνθετικός μπεντονίτης σε αναλογία 1-2% κ.β. για την παρασκευή ελαιοπολφού γεώτρησης (Τσιραμπίδης, 2005).

Οι μπεντονίτες διακρίνονται σε Ca-ούχους ή Na-ούχους, ανάλογα με το εάν το υπό ανταλλάξιμη μορφή επικρατούν κατιόν στο μοντμοριλλονίτη είναι το Ca^{2+} ή το Na^+ . Οι Na-ούχοι μπεντονίτες παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά, όσον αφορά τη διογκωσιμότητα, τη διασπορά, το ιξώδες τους κλπ., σε σχέση με τους Ca-ούχους μπεντονίτες. Αυτό συμβαίνει διότι, τα κατιόντα Na^+ που βρίσκονται στο διαστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη, δεδομένου ότι είναι μονοσθενή, δεσμεύουν από ένα, μόνο, από τα υπάρχοντα, στο χώρο αυτό, ελεύθερα αρνητικά σθένη (σθένη τα οποία έχουν προκύψει από την ισόμορφη υποκατάσταση κατιόντων, μεγαλύτερου σθένους, από κατιόντα με μικρότερο σθένος, στις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις). Αντίθετα, τα κατιόντα Ca^{2+} , ως δισθενή, δεσμεύουν δύο αρνητικά σθένη, τα οποία, συνήθως, ανήκουν σε διαφορετικά στρώματα. Έτσι, τα μεν κατιόντα Na^+ , δεδομένου ότι είναι δεσμευμένα σε ένα μόνο στρώμα, επιτρέπουν ελευθερία κίνησης των αργιλικών σωματιδίων (καλύτερη διασπορά, ιξώδες κ.λπ.), ενώ τα κατιόντα Ca^{2+} δεδομένου ότι, συνήθως, συνδέουν μεταξύ τους ζεύγη στρωμάτων, συντελούν στην κροκίδωση του υλικού. Αντίστοιχη επίδραση με αυτή των κατιόντων Ca^{2+} , θεωρείται ότι έχουν και τα, υπό ανταλλάξιμη μορφή, κατιόντα Mg^{2+} .

Οι μπεντονίτες των οποίων η περιεκτικότητα σε Ca, κυρίως, αλλά και σε ανταλλάξιμο Mg, είναι υψηλή, ενώ αντίθετα, η περιεκτικότητά τους σε Na είναι χαμηλή, χαρακτηρίζονται ως "μπεντονίτες κατώτερης ποιότητας" (Low-grade bentonites). Προκειμένου οι Ca-ούχοι και οι Mg-ούχοι μπεντονίτες να αποκτήσουν καλύτερες ρεολογικές ιδιότητες, είναι απαραίτητη η ενεργοποίησή τους, η μετατροπή τους, δηλαδή, σε Na-ούχους μπεντονίτες, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Με την ανταλλαγή ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} από ιόντα Na^+ , αυξάνεται πάρα πολύ το όριο ρευστότητας (liquid limit), γεγονός το οποίο, όπως ήδη αναφέρθηκε, οφείλεται στην αποσύνδεση των αργιλικών σωματιδίων παρουσία κατιόντων Na^+ .

Η διογκωσιμότητα (swelling) των μπεντονιτών, όπως και η θιξοτροπική τους συμπεριφορά, εξαρτώνται, κύρια, από τα ακόλουθα:

1. Από την ορυκτολογική σύσταση της πρώτης ύλης και ειδικότερα, από την περιεκτικότητά της σε συγκεκριμένα είδη σμεκτιτικού ορυκτού. (Η παρουσία π.χ. του μπαϊντελλίτη, θεωρείται ευνοϊκός παράγοντας που επηρεάζει θετικά τις ρεολογικές ιδιότητες του μπεντονίτη).
2. Από το βαθμό κρυσταλλικότητας των περιεχομένων σμεκτιτικών ορυκτών. Η παρουσία μη καλά κρυσταλλωμένων ορυκτών επηρεάζει θετικά, την ενεργοποίηση του μπεντονίτη, δεδομένου ότι η ανταλλαγή ιόντων είναι ευκολότερη σε μη καλά κρυσταλλωμένα ορυκτά.
3. Από το είδος και το ποσοστό συμμετοχής στον μπεντονίτη των συνδρομών ορυκτών (χαλαζίας, άστριοι, ιλλίτης, καολινίτης κ.λπ.). Τα ορυκτά αυτά επηρεάζουν, αρνητικά, τις ρεολογικές ιδιότητες του μπεντονίτη.
4. Από την κοκκομετρική σύσταση του μπεντονίτη και ειδικότερα, από την επί τοις % περιεκτικότητα σε κλάσμα μικρότερο των 0.5μm. (Όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το υλικό, τόσο μεγαλύτερη είναι η διογκωσιμότητα του μπεντονίτη).
5. Από την ικανότητα ιοντοεναλλαγής, όπως και από την αναλογία των ανταλλασσόμενων ιόντων.

6. Από το βαθμό ισόμορφης υποκατάστασης του Si από Al^{iv} και του Al^{vi} από Mg, Fe³⁺, Tί κ.λπ. Ειδικά, η υποκατάσταση του Al^{vi} από δισθενή κατιόντα επηρεάζει, αρνητικά, τη διογκωσιμότητα (swelling), όπως και την κολλοειδή συμπεριφορά του μπεντονίτη (Περράκη, 2007).

Ο Na-μπεντονίτης παρουσιάζει καλή πλαστικότητα και λιπαντική ικανότητα, υψηλή διατμητική και θλιπτική αντοχή, αδιαπερατότητα και χαμηλό βαθμό συμπιεστότητας και συνεκτικότητας. Επίσης, καλή προσροφητική και απορροφητική ικανότητα. Na-μπεντονίτης κατεργασμένος με χημικές ουσίες σχηματίζει οργανοφιλικές ενώσεις οι οποίες, όταν προσθέτονται σε υγρά οργανικά συστήματα, τροποποιούν τα ρεολογικά χαρακτηριστικά τους (Τσιραμπίδης, 2005).

Ο Ca-μπεντονίτης μπορεί να κατεργαστεί με H₂SO₄, οπότε μετατρέπεται η κρυσταλλική δομή του σε ένα πορώδες Al-Si-υλικό, με αύξηση του εμβαδού της επιφάνειας των κόκκων και του όγκου των κενών, προσδίδοντας έτσι σε αυτό εξαιρετική προσροφητική ικανότητα. Ο αποχρωστικός μπεντονίτης παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα απορρόφησης ελαίου και ιοντοεναλλαγής, γι' αυτό χρησιμοποιείται στον καθαρισμό, αποχρωματισμό, απόσπηση, αφυδάτωση και ουδετεροποίηση υγρών. Το μεγαλύτερο εμβαδό επιφάνειας κόκκων και η υψηλή ικανότητα εναλλαγής κατιόντων, προσδίνουν στον εκτορίτη υψηλότερη ικανότητα συρρίκνωσης και διόγκωσης. Ο σαπωνίτης παρουσιάζει μέτρια ικανότητα εναλλαγής κατιόντων, αλλά άριστες καταλυτικές ή διηθητικές ιδιότητες (Τσιραμπίδης, 2005).

Προδιαγραφές

Η συνεχής δειγματοληψία επιβάλλεται για δύο λόγους: αφ' ενός κάθε πελάτης έχει τις δικές προδιαγραφές που συχνά ικανοποιούνται από τον μπεντονίτη που εξάγεται από ένα μόνο λατομείο ή αντίστροφα με μίγματα μπεντονίτη από διαφορετικά λατομεία. Αφ' ετέρου τα ίδια τα κοιτάσματα παρουσιάζουν ανομοιογένειες. Π.χ. είναι δυνατό ενώ αυξάνεται το ποσοστό του μοντμοριλλονίτη με το βάθος, αυτός να γίνεται πλουσιότερος σε Ca, δηλαδή κατώτερης ποιότητας. Ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται ο μπεντονίτης, τίθενται και ορισμένες προδιαγραφές που αφορούν κυρίως τις φυσικές του ιδιότητες. Αυτά που ελέγχονται σε κάθε περίπτωση είναι (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004):

1. Σφαιροποίηση σιδηρομεταλλεύματος. %. Εξετάζονται:
 - η υγρασία του τελικού προϊόντος, που πρέπει να είναι περίπου 14%
 - η τιμή plate test (ή eslin test), ενδεικτική της απορροφητικότητας σε νερό του ξηρού μπεντονίτη.
 - η υγρή αντοχή των Pellets, που εκφράζεται από το ποσοστό των pellets που πέφτουν από ορισμένο ύψος και παραμένουν συνεκτικά μετά την πτώση τους.
 - ειδικές προδιαγραφές για περιεκτικότητα σε θείο, χαλαζία και άμορφο πυρίτιο που διαφέρουν από πελάτη σε πελάτη.
2. Άμμοι χυτηρίων. Μετρούνται:
 - η μικρότερη δυνατή ποσότητα μπεντονίτη που αρκεί ως συνδετικό στα καλούπια.
 - η δυνατότητα ανακύκλωσης του μπεντονίτη.
 - η περιεκτικότητα σε ανθρακικά, που δημιουργούν φυσαλίδες, οι οποίες είναι επιβλαβείς.
 - η υγρή αντοχή,- Για τα αντίστοιχα τεστ χρησιμοποιείται η άμμος του πελάτη. Η υγρασία στην οποία γίνονται οι δοκιμές είναι 3%.
3. Λάσπη γεωτρήσεων. Μας ενδιαφέρουν:
 - η μικρότερη δυνατή ποσότητα μπεντονίτη που μπορεί να δώσει συγκεκριμένο ιξώδες (απόδοση).
 - η σταθερότητα του κολλοειδούς.

1.5.5. Βερμικουλίτης

1.5.5.1. Προέλευση και περιβάλλοντα σχηματισμού

Είναι άχρωμος, τεφρόλευκος, πράσινος ή καστανοκίτρινος, με λεπτοφυλλώδεις κρυστάλλους και υαλώδη έως στιφρή λάμψη. Ο περισσότερος αδρόκοκκος βερμικουλίτης με βιομηχανικό ενδιαφέρον σχηματίζεται από την επιφανειακή αποσάθρωση FE-φλογοπίτη ή βιοτίτη. Συνήθως, η εξαλλοίωση είναι ατελής, οπότε δημιουργείται η ενδοστρωματωμένη φάση βιοτίτη/βερμικουλίτη, γνωστή ως υδροβιοτίτης, με αποτέλεσμα να

επηρεάζεται η ποιότητα και η αξία της απόθεσης. Μια απλή ταξινόμηση διακρίνει τις αποθέσεις βερμικουλίτη σε:

- τύπο 1 που σχηματίζεται μέσα σε υπερφεμικά πετρώματα που διακόπτονται από συηνίτες ή αλκαλιγρανίτες ή πηγματίτες ή καρμωνατίτες,
- τύπο 2 που συνοδεύεται από υπερφεμικά σώματα, όπως δουνίτες, και διακόπτεται από πηγματίτες και γρανίτες και
- τύπο 3 που προέρχεται από την αποσάθρωση υπερφεμικών μεταμορφωμένων πετρωμάτων που βρίσκονται σε επαφή με περιδοτίτες και διακόπτονται από πηγματίτες.

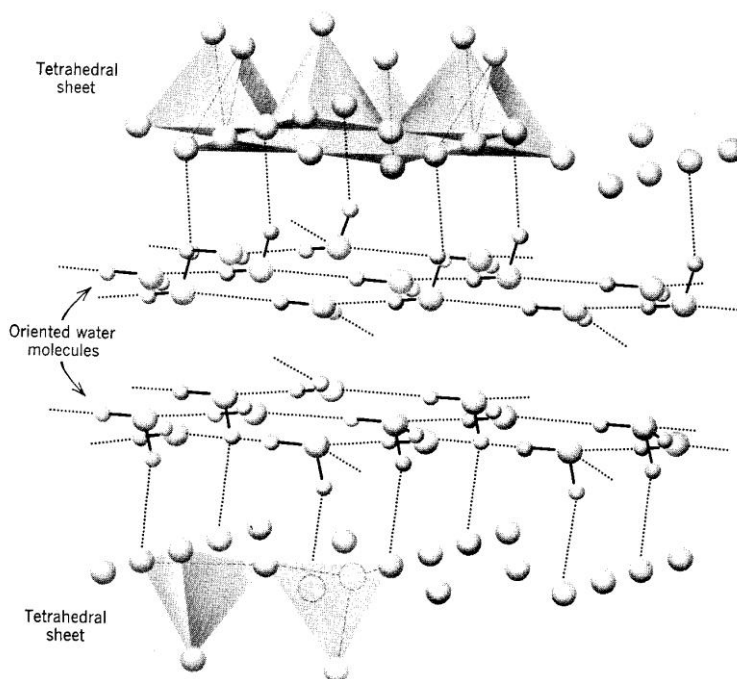
Συνήθως οι αποθέσεις βερμικουλίτη βρίσκονται σε μικρό βάθος (Τσιραμπίδης, 2005).

Το όνομα βερμικουλίτης από το λατινικό “Vermiculair” (για την αναπαραγωγή σκουληκιών - to breed worms), χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από το Webb το 1824 για το χαρακτηρισμό κάποιων υλικών από το Millbury της Μασαχουσέτης. Ο βερμικουλίτης συναντάται παντού στον κόσμο αλλά τα σημαντικότερα σημεία εξόρυξης του σήμερα βρίσκονται στη Νότιο Αφρική, Κίνα, Ζιμπάμπουε, Βραζιλία και Η.Π.Α. Οι βερμικουλίτες έχουν καταταχθεί με την ομάδα των μαρμαρυγιών (micas) και όχι σπάνια έχουν αναφερθεί και ως προϊόντα αλλοίωσης, κυρίως του βιοτίτη και του φλογοπίτη. Μόνο μετά από τη δουλειά των Gruner και αργότερα των Hendricks και Jefferson, πάνω στη δομή του βερμικουλίτη έγινε σαφές ότι ο βερμικουλίτης αποτελεί ένα ξεχωριστό ορυκτό. Μόλις πολύ πρόσφατα αναγνωρίστηκε η ύπαρξη βερμικουλίτη σε μικρά σωματίδια ως συστατικό αργιλοπυριτικών ορυκτών.

Το εύρος της σύνθεσης των βερμικουλιτών δεν είναι γνωστό, εντούτοις τα φυσικά υλικά φαίνεται να περιέχουν πάντα σημαντική ποσότητα μαγνησίου και σιδήρου, και επιπλέον το Mg^{++} φαίνεται να είναι το χαρακτηριστικό ιόν που συμμετέχει στην ιοντοεναλλαγή. Όπως και οι μοντοριλλονίτες το ίδιο και οι βερμικουλίτες έχουν υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής. Η σύνθεση των βερμικουλιτών μπορεί να είναι η ίδια με αυτή ορισμένων μοντοριλλονιτών, με τη μόνη διαφορά στην προκειμένη περίπτωση το μεγαλύτερο μέγεθος των σωματιδίων του βερμικουλίτη. Ο βερμικουλίτης εντάσσεται στη μεγάλη ομάδα των πυριτικών ορυκτών (silicates) και συγκεκριμένα στην υποομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών (phyllosilicates). Καθώς τα φυλλοπυριτικά ορυκτά κατηγοριοποιούνται ο βερμικουλίτης κατατάσσεται στην ομάδα των αργίλων (clay minerals) με γενικότερο χημικό τύπο $(OH)_4(Mg \cdot Ca)_X(Si_{8-X} \cdot Al_X)(Mg \cdot Fe)_6O_{20} \cdot yH_2O$, με το $X = 1 - 1.4$ και το $y =$ περίπου 8.

Σε μια πιο δομική κατάταξη των αργίλων, ο βερμικουλίτης ανήκει στους κρυσταλλικούς αργίλους, με φυλλοειδή δομή η οποία αποτελείται από δύο στρώματα τετραέδρων πυριτίου και ένα κεντρικό διοκταεδρικό ή τριοκταεδρικό στρώμα (τύπος τριών στρωμάτων) με τη διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος του βερμικουλίτη να συμβαίνει ισοδιάστατα.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η δομή του βερμικουλίτη έγινε γνωστή μετά από τη δουλειά του Gruner και αργότερα των Hendricks και Jefferson οι οποίοι επιβεβαίωσαν τα γενικά συμπεράσματα του Gruner αλλάζοντας ορισμένες δομικές λεπτομέρειες. Πρόσφατα οι Barshad και Walker προσθέσανε με τη δουλειά τους στη βιβλιογραφία για τη δομή του ορυκτού. Ο Gruner έδειξε ότι η δομή αποτελείται από φύλλα τριοκταεδρικού μαρμαρυγία (mica) ή τάλκη διαχωριζόμενα από στρώματα μορίων νερού τα οποία καταλαμβάνουν ένα συγκεκριμένο χώρο της τάξης των $4,98 \text{ \AA}$ που είναι περίπου το πάχος δύο μορίων νερού. Επομένως, στη φυσική του μορφή, το ορυκτό αποτελείται από μια αλλοιωμένη μορφή μαρμαρυγία (mica) και διπλά στρώματα νερού, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.13.

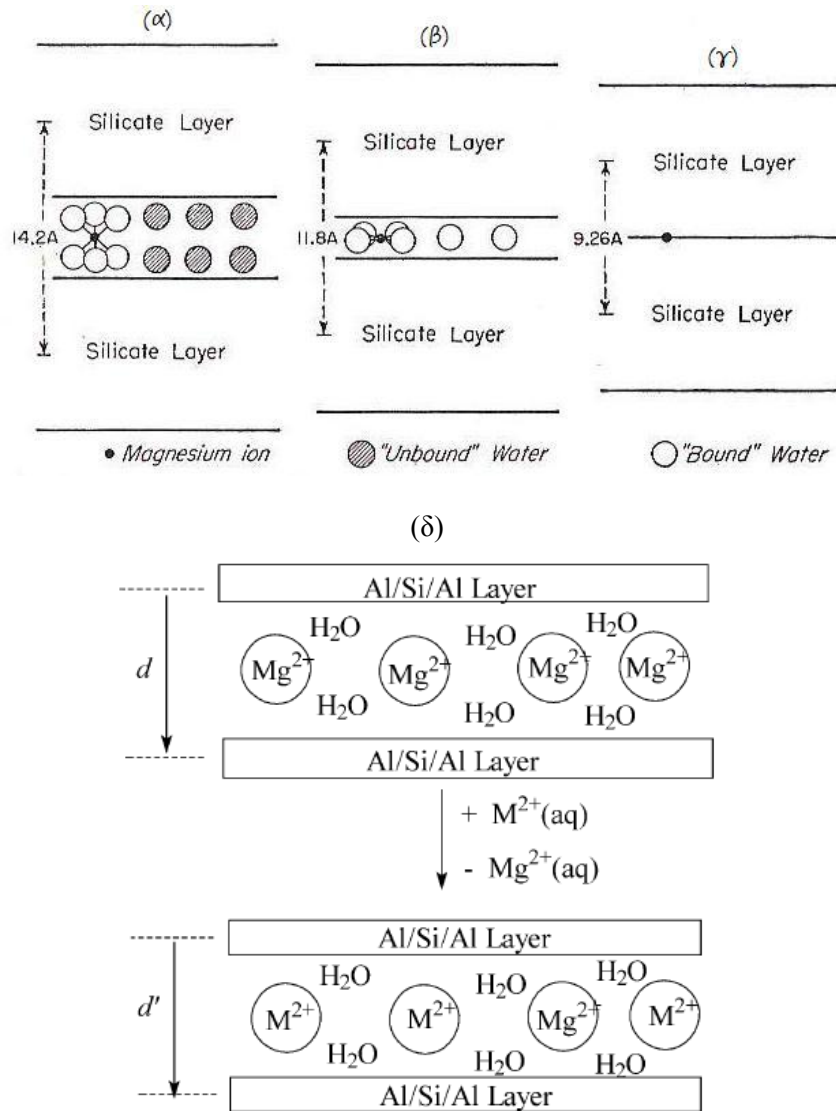


Σχήμα 1.13. Σχεδιάγραμμα της δομής του βερμικουλίτη όπου φαίνονται τα ενδιάμεσα στρώματα νερού, από τους Hendricks και Jefferson (Hurlbut, 1997).

Η δομή του βερμικουλίτη είναι ανισόρροπη κυρίως λόγω των αντικαταστάσεων Si^{4+} από Al^{3+} . Αυτές οι αντικαταστάσεις εξισορροπούνται μερικώς από άλλες αντικαταστάσεις στο πλέγμα του μαρμαρυγία (mica) αλλά πάντα υπάρχει μια ανεπάρκεια φορτίου. Αυτή η ανεπάρκεια φορτίου ικανοποιείται από κατιόντα τα οποία βρίσκονται κυρίως μεταξύ των στρωμάτων μαρμαρυγία και είναι ιδιαίτερα εναλλάξιμα. Στο φυσικό ορυκτό, το οποίο έχει περίπου την ίδια ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα με το μοντμοριλλονίτη, το κατιόν που εξισορροπεί την ανεπάρκεια φορτίου είναι το Mg^{++} , με την παρουσία κάποτε μικρής ποσότητας Ca^{++} .

Με τη θέρμανση του βερμικουλίτη σε θερμοκρασία 500°C , το νερό ανάμεσα στα στρώματα μαρμαρυγία απομακρύνεται, αλλά το ορυκτό ενυδατώνεται πολύ σύντομα με την έκθεση του σε υγρασία σε θερμοκρασία δωματίου. Επομένως, το ορυκτό έχει ένα πλέγμα που διαστέλλεται αλλά η διαστολή περιορίζεται στα δύο στρώματα νερού ($4,98\text{\AA}$). Υπήρξε μια έντονη συζήτηση όσον αφορά την ακριβή δομή των στρωμάτων νερού στο βερμικουλίτη, χωρίς να υπάρξει ουσιαστική συμφωνία ανάμεσα στους ερευνητές. Ο Gruner εισηγήθηκε ότι το νερό ίσως να βρίσκεται σε ομάδες υδροξωνίου (H_3O^+). Από την άλλη οι Hendricks και Jefferson πρότειναν ένα εξαγωνικό δίκτυο από μόρια νερού, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.13. Πρόσφατα οι Barshad και Walker υπέδειξαν ότι η φύση των εναλλάξιμων κατιόντων τα οποία βρίσκονται ανάμεσα στα στρώματα των μαρμαρυγιών επηρεάζουν την κατάσταση του στρώματος νερού (Πίνακας 1.11).

Το νερό υπάρχει σε δύο μορφές, «δεσμευμένο» και «αδέσμευτο». Το δεσμευμένο νερό υπάρχει γύρω από το μαγνήσιο ως ένας φάκελος ενυδάτωσης από έξι μόρια νερού ανά Mg^{++} , και το πιθανότερο παίρνει τη μορφή μιας οκταεδρικής ομάδας. Το αδέσμευτο νερό γεμίζει τα κενά μεταξύ των οκταεδρικών μονάδων νερού. Από υπολογισμούς του Walker βρέθηκε ότι η αναλογία του αδέσμευτου νερού προς το συνολικό διαστρωματικό νερό είναι περίπου 8:14. Από μελέτες του Walker, αν ο βερμικουλίτης θερμανθεί γύρω στους 110°C σε κλειστό σωλήνα, ώστε να εμποδίζεται η ενυδάτωση του, λαμβάνει χώρα μερική αλλά φυσιολογική κατάρρευση της δομής στα $11,8\text{\AA}$, κάτι που αντιπροσωπεύει ένα στρώμα νερού πάχους $2,54\text{\AA}$, ισοδύναμο με ένα μονομοριακό στρώμα νερού. Κατά το Walker, αυτή η μερική κατάρρευση της δομής οφείλεται στην απομάκρυνση του αδέσμευτου νερού και στη διάσπαση του οκταεδρικού πλέγματος γύρω από το μαγνήσιο με τα μόρια του νερού να πιέζονται μεταξύ των στρωμάτων της μαρμαρυγιών (Σχήμα 1.14).



Σχήμα 1.14. (α) Πλήρως ενυδατωμένος βερμικουλίτης. (β) Μετά την απομάκρυνση του αδέσμευτου νερού. Από τα έξι μόρια νερού του αρχικά ενυδατωμένου ιόντος μαγνησίου μόνο τα τέσσερα είναι σε επαφή μαζί του. (γ) Πλήρως αφυδατωμένος βερμικουλίτης με τα ιόντα μαγνησίου να βρίσκονται σε τρύπες μέσα στα πυριτικά στρώματα (δ) Γενικός μηχανισμός ιοντοεναλλαγής σε Mg-ούχο βερμικουλίτη με δισθενή κατιόντα σε υδατικά διαλύματα (Grim, 1953; Fonseca et al, 2005).

Αφού ο βερμικουλίτης έχει μια διαστελλόμενη δομή, με το πλέγμα του να είναι ανισόρροπο με υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη η σχέση του με το μοντμοριλλονίτη, ο οποίος έχει τα ίδια χαρακτηριστικά. Η διαφορά τους είναι ότι ο βερμικουλίτης παρουσιάζει περιορισμένη διαστολή (4,98Å). Ο βερμικουλίτης προσροφά ορισμένα οργανικά μόρια ανάμεσα στα στρώματα των μαρμαρυγιών με τη διαφορά από το μοντμοριλλονίτη ότι το προσροφημένο στρώμα είναι πιο λεπτό και λιγότερο ασταθές. Αυτά τα χαρακτηριστικά ίσως είναι αποτέλεσμα του σχετικά μεγαλύτερου μεγέθους των σωματιδίων των στρωμάτων του βερμικουλίτη, αλλά επίσης είναι πιθανόν να οφείλονται στο γεγονός ότι η δόμηση των στρωμάτων του βερμικουλίτη είναι λιγότερη τυχαία. Όλες αυτές οι διαφορές ίσως να οφείλονται στο γεγονός ότι η ανισορροπία στο βερμικουλίτη συμβαίνει κυρίως στο τετραεδρικό στρώμα ενώ στο μοντμοριλλονίτη στο οκταεδρικό στρώμα.

Πίνακας 1.11 Πάχος του στρώματος νερού στη δομή του βερμικουλίτη με διάφορα κατιόντα

Κατιόν	d (002), Å	Πάχος του στρώματος νερού, Å
Mg ⁺⁺	14,39	5,11
Ca ⁺⁺	15,0	5,75
Sr ⁺⁺	15,0	5,75
Ba ⁺⁺	12,3	3,04
Li ⁺	12,2	2,94
Na ⁺	14,8	5,55
K ⁺	10,6 diffuse (διάχυση)	Περίπου 1,34
NH ₄ ⁺	10,8 diffuse (διάχυση)	Περίπου 1,54

Η ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα του βερμικουλίτη παρουσιάζεται η υψηλότερη από όλα τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 1.12. Υπάρχουν τρεις λόγοι στους οποίους οφείλεται η ικανότητα ιοντοεναλλαγής των αργίλων (Grim, 1953).

1. Ο πρώτος είναι οι ύπαρξη σπασμένων δεσμών γύρω από τις άκρες των πυριτικών μονάδων, κάτι που δημιουργεί πλεόνασμα φορτίου το οποίο εξουδετερώνεται από προσροφημένα κατιόντα. Ο αριθμός των σπασμένων δεσμών και επομένως η ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα αυξάνονται όσο μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων. Ο βερμικουλίτης οφείλει περίπου το 20% της ικανότητας του για ιοντοεναλλαγή στους σπασμένους δεσμούς.
2. Δεύτερος λόγος στον οποίο οφείλεται η ικανότητα ιοντοεναλλαγής είναι οι αντικαταστάσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα ιόντων τετρασθενούς πυριτίου με ιόντα τρισθενούς αργιλίου στο τετραεδρικό στρώμα και ιόντων αργιλίου με ιόντα μικρότερου σθένους, κυρίως μαγνησίου, στο οκταεδρικό στρώμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία φορτίων στις δομικές μονάδες των αργίλων και επομένως την ανάπτυξη ικανότητας ιοντοεναλλαγής. Στο βερμικουλίτη οι αντικαταστάσεις αυτές του δίνουν το 80% της ικανότητας ιοντοεναλλαγής του.
3. Τέλος, ο τρίτος λόγος είναι η αντικατάσταση υδρογόνων κάποιων εκτεθειμένων υδροξονίων από κατιόντα τα οποία είναι εναλλάξιμα.

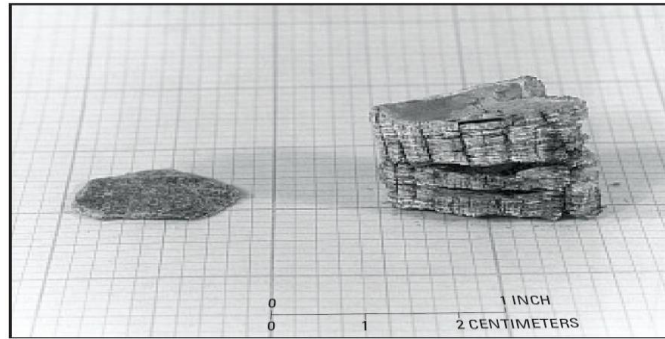
Πίνακας 1.12. Ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα των Αργίλων σε meq/ 100g.

Καολινίτης	3-15
Αλλοϋσίτης 2H ₂ O	5-10
Αλλοϋσίτης 4H ₂ O	40-50
Μοντμοριλλονίτης	80-150
Ιλλίτης	10-40
Βερμικουλίτης	100-150
Χλωρίτης	10-40
Σεπίόλιθος-Αταπουλίτης-Παλυγοσκίτης	20-30

Ο βερμικουλίτης έχει την ιδιότητα να αυξάνει τον όγκο του (exfoliate) μέχρι και 100 φορές σε σχέση με τον αρχικό όταν το ορυκτό θερμαίνεται (Σχήμα 1.15). Η διόγκωση του βερμικουλίτη μπορεί να προκύψει με δύο τρόπους :

(i) Η γρήγορη θέρμανση είναι μια αιτία, λόγω της οποίας το διαστρωματικό νερό απελευθερώνεται με εκρηκτικό τρόπο διασπώντας τα στρώματα των μαρμαρυγιών. Αργός καθαρισμός εν θερμό δεν προκαλεί τη διόγκωση του ορυκτού και παρουσιάζεται μικρή διαστολή όταν τα σωματίδια του βερμικουλίτη έχουν μικρό μέγεθος.

(ii) Κάποιοι βερμικουλίτες διογκώνονται όταν επεξεργαστούν με οξειδωτικά μέσα, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Οι Drosdoff και Miles εισηγούνται ότι εξωτερικά υλικά τα οποία μπορεί να είναι εγκλωβισμένα μεταξύ των πλακών πιθανόν να προκαλούν την αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και την απελευθέρωση οξυγόνου. Στα υλικά αυτά συμπεριλαμβάνονται και το διοξείδιο του μαγνησίου, ουσίες πλούσιες σε άνθρακα όπως και διάφορα άλλα οξείδια (Grimshaw, 1971).



Σχήμα 1.15. Ανεπεξέργαστος βερμικουλίτης σε σύγκριση με διογκωμένο (exfoliated) (Van Gosen, et al., 2002)

1.5.5.2. Ιδιότητες

Ο αποφυλλωμένος βερμικουλίτης έχει χρώμα χρυσαφί έως μπρούτζινο και παρουσιάζει ομοιότητες με το διογκωμένο περλίτη, αν και περιέχει λιγότερα λεπτομερή. Ο βερμικουλίτης διαχωρίζεται εύκολα σε λεπτά, εύκαμπτα φυλλάκια. Με θέρμανση σε 900-1000 °C αποβάλλει το ενδοστοιβαδικό νερό, διογκώνεται από 8 έως 12 φορές και η πυκνότητα της μάζας του μειώνεται από 640-1,120 Kg/m³ σε 64-160 Kg/m³, ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων και τη μέθοδο διόγκωσης.

Ο διογκωμένος βερμικουλίτης περιέχει κατά 90% παγιδευμένο αέρα, είναι ελαφροβαρής, παρουσιάζει καλή θερμική και ακουστική ικανότητα μόνωσης, είναι χημικά αδρανής, άοσμος και σχετικά πυρίμαχος. Η απορροφητική ικανότητα νερού είναι 240% κατά βάρος ή 40-50% κατ'όγκο. Ως εδαφοβελτιωτικό ή εδαφικό υπόστρωμα βοηθάει στον αερισμό και στην κατακράτηση της υγρασίας και των θρεπτικών συστατικών, ιδιαίτερα όταν είναι ανακτώμενος με τύρφη. Έτσι, βοηθάει ένα αμμώδες έδαφος να κατακρατεί περισσότερο χρόνο το νερό και τον αέρα που χρειάζεται ένας φυτικός οργανισμός για ανάπτυξη. Τέλος, ο διογκωμένος βερμικουλίτης περιορίζει την συμπαγοποίηση του εδάφους σε γλάστρες και ελέγχει τον αερισμό και την υγρασία του. Ο κηπουρικής χρήσης βερμικουλίτης είναι καθαρός, άοσμος, μη τοξικός και αποστειρωμένος, δεν αποσυνθέτεται ούτε σαπίζει, ενώ το pH του είναι κυρίως ουδέτερο (7,0-9,5). Η υψηλή ικανότητα εναλλαγής κατιόντων του βερμικουλίτη βοηθάει στην κατακράτηση του αμμωνίου, καλίου, ασβεστίου και μαγνησίου και επομένως στην ανάπτυξη των φυτών. Ο βερμικουλίτης τεφροποιείται σε θερμοκρασία 1260 °C και τήκεται σε 1315 °C (Τσιραμπίδης, 2005).

1.6. Ζεόλιθοι

1.6.1. Γενικά περί ζεολίθων

Ο όρος "ζεόλιθος" προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις "ζέω" και "λίθος" και αποδόθηκε από τον Cronstedt (1756) για ορυκτά, τα οποία κατά τη θέρμανσή τους αποβάλλουν το νερό που περιέχουν και μοιάζουν σαν να βράζουν. Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών. Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους-κανάλια (channels) ή κοιλοτήτες (cavities) με διάμετρο 2-7 nm, εντός των οποίων συγκρατούνται, συνήθως χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K), υπό εναλλάξιμη μορφή.

Η ύπαρξη αυτών των μεγάλων κοιλοτήτων που γεμίζουν με μόρια νερού, διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών (αστρίους και αστριοειδή), τα οποία, σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, έχουν συμπαγή δομή. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν την δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται, σημαντικά, η δομή του πλέγματος, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής. Η ποσότητα του προσροφημένου νερού στους διαύλους (ζεολιθικό νερό) κυμαίνεται από 10-25% του αφυδατωμένου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται, συνεχώς, με θέρμανση πάνω από τους 100°C και μπορεί, να επαναπροσροφηθεί, με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας. Συνήθης ανταλλαγή εντός των καναλιών του πλέγματος των ζεόλιθων, είναι η αντικατάσταση του Ca από Na+K και αντίθετα. Οι ζεόλιθοι

είναι λευκοί ή άχρωμοι όταν είναι καθαροί, ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ. λεπτομερέςτατων οξειδίων του σιδήρου) καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους.

Η πυκνότητά τους κυμαίνεται από 2-2,3 gr/cm³, ενώ ποικιλίες ζεόλιθων πλούσιες σε Βα έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από 2,5-2,8 gr/cm³. Η μικρή σχετικά πυκνότητά τους οφείλεται στην παρουσία του νερού, που πληρεί τους διαύλους του πλέγματος (Περράκη, 2007). Η σκληρότητα των ζεολιθών κυμαίνεται από 3,5 ως 5,5, ενώ το ειδικό βάρος από 2,0 ως 4,0. Το μικρό σχετικά ειδικό βάρος οφείλεται στα διάφορα κενά ή κανάλια του πλέγματος. Έχουν μικρούς δείκτες διαθλάσεως, ενώ γενικά παρουσιάζουν παρόμοιες οπτικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό η διάκριση των διαφόρων ειδών γίνεται με ακτινοσκοπικές μεθόδους (Κατερινόπουλο και Μαγκανά, 2001).

Σήμερα έχουν αναγνωρισθεί και περιγραφεί περισσότερα από 45 είδη φυσικών ζεόλιθων και άλλα 100, περίπου, έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο (συνθετικοί ζεόλιθοι). Εν τούτοις, μόνο 7 από αυτά και συγκεκριμένα τα ορυκτά μορντενίτης, κλινοπτιλόλιθος, φερριερίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, φιλλιψίτης και ανάλκιμο απαντούν σε ικανοποιητικές ποσότητες, ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα υλικά. Μέχρι σήμερα έχουν ανακαλυφθεί περισσότερες από 1000 εμφανίσεις ζεολιθικών κοιτασμάτων, σε 40 περίπου χώρες, εντός ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων (Περράκη, 2007).

Πίνακας 1.13. Φυσικά χαρακτηριστικά Ζεολιθών

Ορυκτό	Χημικός Τύπος	SG	H	V	CEC
Ανάλκιμο	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆).16H ₂ O	2,24-2,29	5-5,5	18	4,54
Χαβαζίτης	(Na ₂ ,Ca) ₆ (Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂).40H ₂ O	2,05-2,10	4-5	47	3,81
Κλινοπτιλόλιθος	(Na ₄ ,K ₄)(Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆).24H ₂ O	2,16	3,5-4	39	2,54
Εριονίτης	(Na,Ca ₅ ,K) ₉ (Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂).27H ₂ O	2,02-2,08	3,5-4	35	3,12
Ευλανδίτης	Ca ₄ (Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂).24H ₂ O	2,10-2,20	3-3,5	39	2,91
Μορδενίτης	Na ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆).24H ₂ O	2,12-2,15	4-5	28	2,29
Φιλλιψίτης	(Na,K) ₁₀ (Al ₁₀ Si ₂₁ O ₆₂).20H ₂ O	2,15-2,20	4-5	31	3,87

SG=ειδικό βάρος, H=σκληρότητα Mohs, V=όγκος κενών (%), CEC=ικανότητα εναλλαγής κατιόντων (meq/g).

1.6.2. Προέλευση και περιβάλλοντα σχηματισμού

Είναι άχρωμα ή λευκά έως λευκοπράσινα ορυκτά, με λεπτομερείς σανιδοειδείς έως βελονοειδείς κρυστάλλους (το ανάλκιμο έχει τραπεζοεδρικούς) και με υαλώδη έως μεταξώδη λάμψη. Οι ζεόλιθοι είναι συνηθισμένα συστατικά στα κενά και στις κοιλότητες των βασαλτών και άλλων τύπων πετρωμάτων, όπου οι ιδιόμορφοι κρύσταλλοί τους φτάνουν από λίγα μικρά μέχρι μερικές δεκάδες εκατοστά στο μέγεθος (Τσιραμπίδης, 2005). Οι κοιλότητες σχηματίζονται από φυσαλίδες των υγρών στο μητρικό μάγμα και οι κρύσταλλοι των ζεόλιθων αναπτύσσονται ως αποτέλεσμα των χημικών δράσεων αυτών των υγρών ή άλλων που τα έχουν αντικαταστήσει στο μάγμα. Γενικά οι συγκεντρώσεις στο σώμα των ζεόλιθων τείνουν να συσχετιστούν με αυτές των αρχικών πετρωμάτων. Έτσι ζεόλιθοι με μεγαλύτερη αναλογία αργιλικών συσχετίζονται με πετρώματα με έλλειψη πυριτικών και ζεόλιθοι με μεγαλύτερη αναλογία πυριτικών συσχετίζονται με πετρώματα πλούσια σε πυριτικά. Είναι δυνατόν να είναι παρόντα περισσότερα από ένα είδη ζεόλιθων και υπάρχουν αποδείξεις αργής μετατροπής του ενός ζεολιθικού είδους σε άλλο παρά σε συγκρυστάλλωση τους. Οι ζεόλιθοι αυτής της ηφαιστειακής προέλευσης βρίσκονται διεσπαρμένοι. Περισσότερο μαζικές αποθέσεις εμφανίζονται ως συσσωματώματα πολύ μικρών κρυστάλλων σε μερικά ιζήματα και σε χαμηλής ποιότητας μεταμορφικά πετρώματα. Ο σχηματισμός ζεόλιθων αυτού του είδους οφείλεται κυρίως στην δράση υδατικών και συνήθως αλκαλικών διαλυμάτων πάνω σε ηφαιστειακή στάχτη που έχει αποτεθεί σε κοιλότητες. Ζεόλιθοι εμφανίζονται μερικές φορές και σε άνυδρα αλκαλικά εδάφη τα οποία μπορεί να είναι πλούσια σε άλατα. Στρώματα πλούσια σε ζεόλιθους μπορεί να έχουν πάχος εκατοντάδες μέτρα ως μερικά χιλιόμετρα. Άλλες αποθέσεις ζεόλιθων είναι το αποτέλεσμα του χαμηλού βαθμού μεταμορφισμού πετρωμάτων που βρίσκονται σε σχετικά μεγάλο βάθος (Tsitsishvili, et al., 1992).

Επιπλέον, σήμερα έχει διαπιστωθεί ότι είναι τα αφθονότερα και πιο διαδομένα αυθιγενή πυριτικά ορυκτά στα ιζηματογενή πετρώματα. Από την πρώτη ανακάλυψή τους κατά το τέλος της δεκαετίας του 50 ως κύριων συστατικών ηφαιστειακών τόφφων σε υφάλμυρες λιμναίες αποθέσεις των Η.Π.Α. και σε θαλάσσιους τόφφους

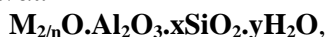
μεγάλου πάχους στην Ιταλία και Ιαπωνία, έχουν ανακαλυφθεί περισσότερες από 1.000 εμφανίσεις σε ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα περίπου 40 χωρών (Τσιραμπίδης, 2005).

Εκτός του ανάλκιμου το οποίο εμφανίζεται ως πρωτογενές ορυκτό σε ορισμένα αλκαλικά μαγματικά πετρώματα (και φυσικά ως δευτερογενές στις ιζηματογενείς αποθέσεις και τις κοιλάτες βασαλτικών πετρωμάτων), οι ζεόλιθοι είναι δευτερογενή ή αυθιγενή ορυκτά. Στην περίπτωση των θερμών πηγών, οι ζεόλιθοι σχηματίζονται σε θερμοκρασίες 250°C αλλά, στην πλειονότητά τους κρυσταλλώνονται σε θερμοκρασίες κατώτερες των 100°C. Ευνοϊκές για τη δημιουργία ζεόλιθων είναι οι συνθήκες που δημιουργεί η παρουσία αλκαλικού νερού σε γειτονία με μια πηγή πυριτίου και αργιλίου.

Ο σχηματισμός ζεόλιθων είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης του ρευστού που βρίσκεται ανάμεσα στους κόκκους του πετρώματος με την ύαλο ή τα αργιλοπυριτικά ορυκτά του πετρώματος. Το ρευστό αυτό μπορεί να είναι μετεωρικό ή μαγματικό. Οι παράγοντες που καθορίζουν ποιο είδος ζεόλιθου θα κρυσταλλωθεί σε ένα πέτρωμα, είναι σχεδόν άγνωστοι. Ιδιαίτερη σημασία όμως έχουν ιδιότητες, όπως το πορώδες, η διαπερατότητα, η σύσταση του πετρώματος, το βάθος του (λόγω μεταβολών θερμοκρασίας και πίεσης) και τα χημικά χαρακτηριστικά της ρευστής φάσης που διεισδύει.

Εργαστηριακά έχουν παρασκευαστεί ζεόλιθοι από μεγάλη ποικιλία υλικών, όπως για παράδειγμα από ύελους, γέλες, οξειδία μετάλλων και κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά ορυκτά. Μερικοί από αυτούς, έχουν αντιστοιχία με ζεόλιθους της φύσης, ενώ οι περισσότεροι όχι. Ένας τρόπος παρασκευής που προορίζεται για εμπορική εκμετάλλευση, χρησιμοποιεί χημικά ενεργές αργιλοπυριτικές γέλες, οι οποίες δίνουν ζεόλιθους σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από θερμοκρασία δωματίου μέχρι 150°C και σε ατμοσφαιρική πίεση. Το είδος του ζεόλιθου που λαμβάνεται, εξαρτάται από την αρχική σύσταση της γέλης, τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004).

Ο γενικός χημικός τύπος των ζεόλιθων είναι:



όπου:

M = αλκάλι ή αλκαλική γαία,

n = σθένος κατιόντος,

X = αριθμός από 2 μέχρι 10,

Y = αριθμός από 3 μέχρι 7.

Η ποσότητα του απορροφημένου νερού κυμαίνεται από 10% μέχρι 20% του αφυδατωμένου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται συνεχώς με θέρμανση μέχρι περίπου 350°C και επαναπροσλαμβάνεται με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία δωματίου. Ενώ η κρυσταλλική δομή του χαλαζία και των αστρίων είναι πυκνή και ισχυρά διαθροωμένη (ειδικά βάρη=2,6-2,7), η αντίστοιχη δομή των ζεόλιθων είναι αξιοσημείωτα "ανοικτή" (ειδικά βάρη=2,0-2,2) με όγκους κενών που φτάνουν το 50% του αφυδατωμένου μέλους. Υπάρχει σημαντικός κενός χώρος μέσα στο πλέγμα των ζεόλιθων. Αγωγοί μέχρι 8Å στη διάμετρο οδηγούν μέσα σε μεγάλες τρισδιάστατες κοιλάτες, όπου είναι δυνατό να απορροφηθούν μεγαλομοριακές ενώσεις.

Η μη ανεύρεση εκμεταλλεύσιμων αποθέσεων φυσικών ζεόλιθων μέχρι τα μέσα του 20^{ου} αιώνα ανάγκασε πολλούς επιστήμονες να καταφύγουν στην τεχνητή παρασκευή τους. Έτσι, την περίοδο 1945-1960 καταβλήθηκαν μεγάλες προσπάθειες για τη χαμηλής θερμοκρασίας συνθετική παρασκευή κρυσταλλικών ζεόλιθων. Μεγάλες πολυεθνικές εταιρείες, όπως η Γιούνιον Καρμπαίντ, η Χένκελ κ.ά., είναι ακόμη και σήμερα πρωτοπόρες στην ανάπτυξη τεχνητών μοριακών κόσκινων με ζεολιθική σύσταση. Έτσι, στα τέλη της δεκαετίας του '50, ενώ οι χημικοί ήταν απασχολημένοι με την τεχνητή σύνθεση των ζεόλιθων και την ανεύρεση νέων χρήσεων, οι γεωλόγοι ανακάλυπταν τους ζεόλιθους σε εκμεταλλεύσιμες ποσότητες στη φύση. Η διαπίστωση ότι οι ζεόλιθοι σχηματίζονται σε μεγάλη έκταση από την αντίδραση ηφαιστειακών τόφφων και τοφφικών ιζηματογενών πετρωμάτων με ποτάμια, λιμναία, θαλάσσια ή υπεδάφια νερά σε ένα πλήθος

γεωλογικών περιβαλλόντων, θεωρείται από τα σημαντικότερα επιτεύγματα των γεωλογικών επιστημών. Το περιβάλλον κάτω από το οποίο σχηματίστηκαν τα ζεολιθοφόρα ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα στη ΝΑ Ευρώπη ήταν ρηχής θάλασσας.

Εξαιτίας του μικρού κρυσταλλικού μεγέθους τους, συνήθως 2-0,1 μm, δεν εντοπίζονται εύκολα με το κοινό μικροσκόπιο. Με την εφαρμογή όμως της περιθλασιμετρίας την τελευταία 20ετία η έρευνα των ζεόλιθων προχώρησε θεαματικά (Τσιραμπίδης, 2005).

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, οι ζεόλιθοι σχηματίζονται σε μεγάλη έκταση από την αντίδραση ηφαιστειακών τόφφων και τοφφικών ιζηματογενών πετρωμάτων με ποτάμια, λιμναία, θαλάσσια ή υπεδάφια νερά και την εξαλλοίωση τους σε ένα πλήθος γεωλογικών περιβαλλόντων, ως αποτέλεσμα πολύ χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης. Πιο συγκεκριμένα:

- Ο σχηματισμός ζεόλιθων συμβαίνει σε αποθέσεις ηφαιστειακών πετρωμάτων όταν το νερό που επιδρά ενεργοποιείται χημικά με την υδρόλυση των υαλωδών συστατικών.
- Ο σχηματισμός των αργιλικών συστατικών οδηγεί στην απελευθέρωση ιόντων υδροξυλίου στο υπεδάφιο νερό όποτε το διάλυμα γίνεται αλκαλικό και εμπλουτίζεται σε νάτριο, κάλιο και ασβέστιο.
- Οι ζεόλιθοι σχηματίζονται επιπλέον ή αντί των αργιλικών ορυκτών όταν η σχέση κατιόντων προς το υδρογόνο, καθώς και άλλες ιοντικές συγκεντρώσεις, είναι κατάλληλες.

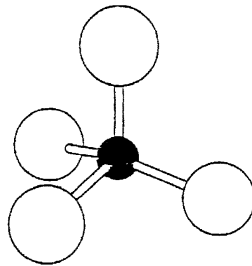
Βρίσκονται κυρίως σε τοφφικούς ψαμμίτες και πηλόλιθους. Σε ελάχιστα ποσά σε αρκόμενες, γραουβάκες, ανθρακικά πετρώματα, ορυκτούς άνθρακες, βωξίτες και σιδηρούχα ιζηματογενή πετρώματα.

Ταξινόμηση των ζεόλιθων σε διάφορους τύπους γεωλογικών περιβαλλόντων ή υδρολογικών συστημάτων (Φουρναράκη και Καψάλη, 2005):

- Στις αλμυρές αλκαλικές λίμνες.
- Στα εδάφη και επιφανειακές αποθέσεις.
- Στα ιζήματα βαθέων θαλασσών.
- Στα ανοικτά υδρολογικά συστήματα.
- Στις υδροθερμικές ζώνες εξαλλοίωσης.
- Στα διαγενετικά και μεταμορφικά περιβάλλοντα.

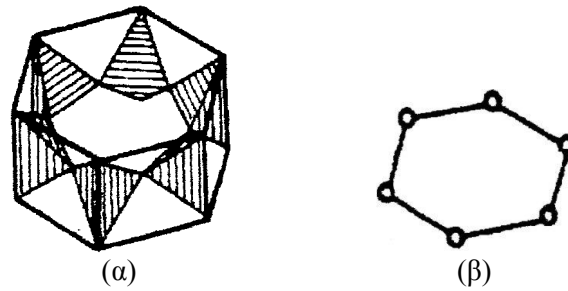
1.6.3. Δομή των ζεόλιθων

Βασική δομική μονάδα των ορυκτών της ομάδας των ζεόλιθων είναι το τετράεδρο $[(Si,Al)O_4]^{4-}$.

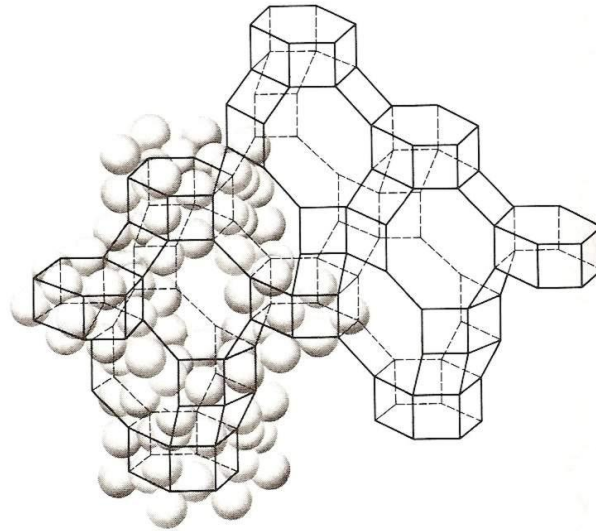


Σχήμα 1.16. Βασικό τετράεδρο πλέγματος ζεόλιθων Si:μαύρο σφαιρίδιο, O:λευκά σφαιρίδια (Περράκη, 2007; Berry, 1959)

Τα τετράεδρα $[(Si,Al)O_4]^{4-}$ ενώνονται μεταξύ τους (με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους) και σχηματίζουν πολύεδρα (σχήμα 1.17), δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσής τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες (σχήμα 1.18), γεμάτα αφ' ενός μεν με νερό και αφετέρου, με κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K), υπό εναλλάξιμη μορφή.



Σχήμα 1.17. α) Εξαμελής δακτύλιος από τετράεδρα $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{-4}$ β) Σχηματική παράσταση του δακτυλίου με τις θέσεις των ατόμων Si (Περράκη, 2007)

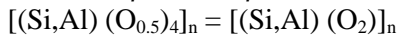


Σχήμα 1.18. Τρισδιάστατο πλέγμα από εξαμελείς δακτυλίους (Hurlbut, 1997)

Δεδομένου ότι κάθε οξυγόνο ανήκει σε δυο γειτονικά τετράεδρα, τα ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων χαρακτηρίζονται από την αναλογία:

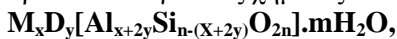
$$\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})=2, \text{ ή } [\text{Si}+\text{Al}]/\text{O}=1/2$$

Από τα παραπάνω προκύπτει ο τύπος



με αρνητικά φορτία ίσα με τον αριθμό των ιόντων Al^{iv} , τα οποία έχουν υποκαταστήσει τα ιόντα Si^{+4} .

Τα παραπάνω αρνητικά φορτία εξισορροπούνται από τα υπό ανταλλάξιμη μορφή κατιόντα, τα οποία συγκρατούνται χαλαρά εντός των κεντρικών κοιλοτήτων και συνήθως περιβάλλονται από μόρια νερού. Έτσι, προκύπτει ο γενικός χημικός τύπος των ζεόλιθων, που είναι ο ακόλουθος:



όπου:

M= Na, K ή άλλα μονοσθενή κατιόντα,

D=Mg, Ca, Ba ή άλλα δισθενή κατιόντα

Σπάνια οι θέσεις M καταλαμβάνονται από Ba, Li ή Sr.

Όπως φαίνεται από το χημικό τους τύπο, οι θέσεις M και D καταλαμβάνονται από αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Όμως και πολλά άλλα είδη ιόντων είναι δυνατό να καταλάβουν αυτές τις θέσεις, κατά την διαδικασία της ιοντοεναλλαγής. Το Al π.χ., είναι δυνατό να υποκατασταθεί και από Fe^{+3} (αλλά μόνο σε πολύ μικρό ποσοστό), ενώ σε μερικά σπάνια είδη ζεόλιθων το Al υποκαθίσταται και από Be. Σε περιπτώσεις συνθετικών ζεόλιθων το Al είναι δυνατό να υποκατασταθεί από Ga. Επίσης, το Si είναι δυνατόν, σε μερικά σπάνια είδη ζεόλιθων να υποκατασταθεί από P και σε συνθετικούς ζεόλιθους από Ge.

Ο αριθμός m των μορίων ύδατος, δίνει την εικόνα του όγκου των διαύλων, σε σχέση με τον ολικό όγκο (V_{ch}/V_{total}). Κανονικά, ο αριθμός m δεν υπερβαίνει το ήμισυ του αριθμού των οξυγόνων του πλέγματος.

1.6.4. Ιδιότητες των Ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες:

1. Ενυδάτωση υψηλού βαθμού
2. Μικρή πυκνότητα και μεγάλο όγκο κενό, κατά την ενυδάτωση
3. Σταθερότητα κρυσταλλικής δομής
4. Μεγάλη Ιοντοανταλλακτική ικανότητα
5. Ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους
6. Ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών)
7. Ικανότητα κατάλυσης
8. Οπτικές ιδιότητες
9. Μοριακοί Ηθμοί

1.6.4.1. Ικανότητα προσρόφησης

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως προσροφητικά υλικά. Τα μόρια του νερού πληρούν τα κενά του πλέγματος και σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Όταν το νερό απομακρυνθεί, προσροφώνται επιλεκτικά, από τα άδεια κανάλια, μόρια μικρής διαμέτρου, ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους μόρια εκδιώκονται. Αυτή η ιδιότητα των ζεόλιθων, που επιτρέπει σε μια μεγάλη ποικιλία υλικών να δεσμεύονται, τους δίνει το χαρακτηρισμό "μοριακά κόσκινα". Κυρίως χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό αερίων μειγμάτων.

Η ικανότητα των ζεόλιθων για προσρόφηση, εξαρτάται, κύρια, από το εύρος των διαύλων και είναι συνάρτηση του αριθμού των ατόμων οξυγόνου (6, 8, 10 ή 12), τα οποία οριοθετούν το εύρος αυτό. Για παράδειγμα, ζεόλιθοι, των οποίων οι δακτύλιοι αποτελούνται από 8-12 τετράεδρα (μεγάλο εύρος διαύλων), είναι δυνατό να προσροφήσουν εκτός από τα απλά κατιόντα και οργανικά μόρια. Η ικανότητά τους αυτή, προσδιορίζεται από την ποσότητα του περιεχόμενου νερού, όταν οι ζεόλιθοι είναι πλήρως ενυδατωμένοι. Σε μερικούς ζεόλιθους ο όγκος αυτών των διαύλων, ο οποίος περιέχει νερό, μπορεί να φτάσει ως και το 50% του συνολικού τους όγκου (Περράκη, 2007).

1.6.4.2. Ικανότητα ιοντοεναλλαγής

Η δυνατότητα ανταλλαγής των κατιόντων των ζεόλιθων σε υδατικά διαλύματα, διαπιστώθηκε για πρώτη φορά το 1858. Από τότε, έχει παρατηρηθεί ένα ευρύ πεδίο δυνατοτήτων ανταλλαγής κατιόντων για τα ορυκτά αυτά (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004). Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεόλιθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλαγούν ή να απομακρυνθούν, αν εκπλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η ικανότητά τους αυτή ονομάζεται ιοντοανταλλακτική και μετριέται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 gr προσροφητικού μέσου (meq/100gr).

Λόγω της δομής τους, οι περισσότεροι ζεόλιθοι δεν υφίστανται καμιά αξιοσημείωτη αλλαγή στις διαστάσεις τους με την ιοντοεναλλαγή, η οποία εν τούτοις, συνοδεύεται, από σημαντικές αλλαγές στη σταθερότητα, την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεόλιθων, όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες σημαντικές φυσικές τους ιδιότητες.

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται, κύρια, από τους ακόλουθους παράγοντες (Περράκη, 2007):

1. Τη φύση του κατιόντος, το μέγεθος και το σθένος του άνυδρου και του ενυδατωμένου κατιόντος
2. Τη θερμοκρασία του διαλύματος
3. Το pH
4. Το βαθμό υποκατάστασης των ιόντων Si από ιόντα Al
5. Τη συγκέντρωση των διάφορων κατιόντων στο διάλυμα

6. Τα διάφορα ανιόντα που συνυπάρχουν με τα κατιόντα στο διάλυμα
7. Το διαλυτικό μέσο (συνήθως νερό, αλλά και οργανικοί διαλύτες)
8. Τα χαρακτηριστικά της δομής του κάθε ζεόλιθου

Η ανταλλακτική ικανότητα εξαρτάται από το μέγεθος και το φορτίο του κατιόντος, καθώς και από τη δομή κάθε ζεόλιθου. Σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις και συνηθισμένες θερμοκρασίες, ο βαθμός ανταλλαγής κατιόντων γενικά αυξάνεται όσο αυξάνονται το φορτίο και ο ατομικός αριθμός (ο αριθμός πρωτονίων ή θετικών φορτίων στον πυρήνα του ατόμου) των ανταλλάξιμων κατιόντων. Ο βαθμός ανταλλαγής εξαρτάται από πολύπλοκους παράγοντες σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες. Δραστική μεταβολή ή ακόμη και καταστροφή της δομής, έχουμε κατά την ανταλλαγή συγκεκριμένων κατιόντων σε ορισμένους ζεόλιθους. Η δομή του συνθετικού ζεόλιθου τύπου A καταστρέφεται πλήρως, όταν η ανταλλαγή περιλαμβάνει Ba^{2+} , Cu^{2+} ή Fe^{3+} . Η αντοχή στη θερμοκρασία αυξάνεται σε μερικούς ζεόλιθους μετά από ανταλλαγή με μεγάλα κατιόντα, όπως είναι το ρουβίδιο και το καίσιο. Μετά από μια τέτοια ανταλλαγή, ο χαβαζίτης παραμένει σταθερός και πάνω από τους $1000^{\circ}C$ (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004).

Οι ζεόλιθοι οι οποίοι περιέχουν K^{+} και Na^{+} , υπό ανταλλάξιμη μορφή (με εξαίρεση το ανάλκιμο και το νατρόλιθο), παρουσιάζουν μεγαλύτερη ιοντοανταλλακτική ικανότητα από αυτούς που περιέχουν Ca^{2+} , δεδομένου ότι τα κατιόντα K και Na, ως μονοσθενή, συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο στον κρύσταλλο, σε σχέση με το δισθενές Ca. Για το Ca^{2+} απαιτείται υψηλή ενθαλπία ενυδάτωσης ($\sim 1580KJ/mol$), ενώ για το K^{+} χαμηλή ($\sim 320 KJ/mol$).

Η αντικατάσταση των τετρασθενών ιόντων Si^{4+} από τρισθενή ιόντα Al^{3+} στο τετράεδρο του ζεόλιθου, προσδίδει αρνητικό φορτίο στο πλέγμα και σε όλη τη δομή του ζεόλιθου. Για την επίτευξη της ηλεκτρικής ουδετερότητας, είναι απαραίτητος ένας ισοδύναμος αριθμός κατιόντων. Τα κατιόντα αυτά είναι χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα και όταν οι ζεόλιθοι έρχονται σε επαφή με διαλύματα, είναι ελεύθερα να ανταλλάγουν με τα κατιόντα του διαλύματος. Η διαδικασία ανταλλαγής κατιόντων, γίνεται όταν τα ιόντα του διαλύματος αντικαθιστούν τα κατιόντα μέσα στον κρύσταλλο. Έτσι, η ανταλλαγή αυτή στους φυσικούς ζεόλιθους, δεν είναι μόνο ένα επιφανειακό φαινόμενο αλλά λαμβάνει χώρα σε όλο το ζεόλιθο, δεδομένων των διαύλων (καναλιών) που έχει στο πλέγμα του.

Η λεπτομερής πληροφόρηση, σε ότι αφορά την ισοροπία των συστημάτων ιοντοεναλλαγής, είναι σημαντική, αφού πολλές ιδιότητες εξαρτώνται από το είδος του κατιόντος αλλά και το είδος του ζεόλιθου. Με βάση την ιοντοανταλλακτική τους ικανότητα, οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως ιοντοεναλλάκτες. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των φυσικών ζεόλιθων, έναντι των οργανικών ιοντικών εναλλακτών, είναι ότι είναι σημαντικά φθηνότεροι, αλλά και περισσότερο ανθεκτικοί στην πυρηνική υποβάθμιση. Με βάση την ιδιότητά τους αυτή χρησιμοποιούνται κυρίως για:

- Την απομάκρυνση επιβλαβών ιόντων από ραδιενεργά απόβλητα (radioactive wastes)
- Την απομάκρυνση αμμωνίας από απόβλητα υπονόμων (sewage) και από γεωργικά απόβλητα
- Την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά απόβλητα
- Την αποσκλήρυνση του νερού
- Ως προσθετικό στην τροφή των ζώων, δεδομένου ότι επηρεάζουν το μεταβολισμό τους
- Ως προσθετικό στα λιπάσματα (πιο αργή απελευθέρωση της αμμωνίας)

Ο συνδυασμός της προσροφητικής και της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας των ζεόλιθων, τους καθιστά χρήσιμους, ως φορείς εντομοκτόνων, μυκητοκτόνων κλπ. (Περράκη, 2007).

Το φαινόμενο της ανταλλαγής κατιόντων στους ζεόλιθους έχει χρησιμοποιηθεί στην αποσκλήρυνση του νερού. Το "σκλήρο" νερό οφείλεται στην παρουσία ιόντων ασβεστίου και μπορεί να αποσκληρυνθεί με διήθηση μέσα από νατριούχο ζεόλιθο. Όταν ο ζεόλιθος κορεσθεί σε ασβέστιο και χάσει την αποτελεσματικότητά του εκπλένεται με κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Έτσι προκαλείται αναστροφή της ανταλλαγής. Οι ζεόλιθοι έχουν πρακτικά αντικατασταθεί από ρητίνες ανταλλαγής ιόντων, τόσο στη διαδικασία αποσκλήρυνσης του νερού όσο και στις περισσότερες από τις πρακτικές εφαρμογές

τους, που σχετίζονται με το φαινόμενο της ανταλλαγής κατιόντων. Το ενδιαφέρον για τους ζεόλιθους όμως αυξήθηκε τα τελευταία χρόνια σημαντικά με την ανάπτυξη της βιομηχανίας ατομικής ενέργειας. Ο κλινοπτιλόλιθος αποδείχτηκε αποτελεσματικός για την απομάκρυνση καισίου και στροντίου από ραδιενεργά κατάλοιπα (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004).

1.6.4.3. Αφυδάτωση - Ενυδάτωση

Η ιδιότητα της αμφίδρομης αφυδάτωσης των ζεόλιθων ανακαλύφθηκε το 1857. Κατά τη θέρμανση, οι περισσότεροι ζεόλιθοι αποβάλλουν νερό συνεχώς και όχι σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Ο αφυδατωμένος ζεόλιθος μπορεί και πάλι να προσροφήσει την αρχική ποσότητα νερού αν εκτεθεί σε υδρατμούς. Πρόσφατες έρευνες έχουν αποδείξει ότι μερικοί ζεόλιθοι, όπως ο φιλλιπίτης και ο γκισμονδίνης, προσροφούν και αποβάλλουν νερό βαθμιαία. Οι ζεόλιθοι αυτοί, όπως και άλλοι, υφίστανται εκτεταμένες δομικές αλλαγές κατά την αφυδάτωση σε θερμοκρασίες κατώτερες των 200°C. Ο χαβαζίτης παρουσιάζει συνεχή αφυδάτωση, αλλά ασήμαντη μόνο ελάττωση των παραμέτρων της κυψελίδας. Λεπτομερείς μελέτες της δομής του αφυδατωμένου χαβαζίτη αποκάλυψαν μικρές μεταβολές στο πλέγμα λόγω μετατοπίσεων των ιόντων ασβεστίου. Μεταβάλλονται, επίσης, το μέγεθος και το σχήμα, των καναλιών στο πλέγμα του. Ο πλήρως ενυδατωμένος λωμοντίτης σπανίζει στη φύση. Κατά την έκθεση στην ατμόσφαιρα, ο λωμοντίτης χάνει αμέσως το ένα όγδοο περίπου του νερού που περιέχει και μετατρέπεται σε μια εν μέρει αφυδατωμένη μορφή, γνωστή ως λεονχαρδίτης, με χαρακτηριστικές οπτικές ιδιότητες (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004).

Με βάση τη συμπεριφορά τους κατά την αφυδάτωση, οι ζεόλιθοι ταξινομούνται ως ακολούθως:

- Ζεόλιθοι, οι οποίοι δεν υφίστανται αισθητές δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσής τους και στους οποίους αυξανόμενης της θερμοκρασίας, η απώλεια βάρους είναι συνεχής και σταδιακή. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο κλινοπτιλόλιθος, ο μορντενίτης, ο εριονίτης και ο χαμπαζίτης, όπως επίσης και οι συνθετικές μορφές ζεόλιθων (ζεόλιθος-A και ζεόλιθος-X), οι οποίοι είναι χημικά σταθεροί μέχρι τους 700°C ή τους 800 °C.
- Ζεόλιθοι, οι οποίοι υφίστανται μεγάλες δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσης και στους οποίους η απώλεια βάρους είναι ασυνεχής κατά την αύξηση της θερμοκρασίας (Περράκη, 2007).

1.6.4.4. Ικανότητα κατάλυσης

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

Οι X- και Ψ-ζεόλιθοι (συνθετικές μορφές του φαγιαζίτη), είναι οι πρώτοι και οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι στην κατάλυση, ακόμα και σήμερα, ειδικά στη διαδικασία που είναι γνωστή ως FCC (Fluidized Catalytic Cracking).

Σημαντική παράμετρος στην καταλυτική ικανότητα των ζεόλιθων είναι οι ομάδες OH, οι οποίες συνδέουν τα άτομα Si και Al σχηματίζοντας γέφυρες Si-OH-Al. Οι αποστάσεις Si-O και Al-O, όπως επίσης και η γωνία Si-OH-Al επηρεάζονται από το μέγεθος των υποκαταστάσεων Si⁺⁴ από Al⁺³ και από τη θέση του Al σε συγκεκριμένο τετράεδρο του δακτυλίου (Περράκη, 2007).

1.6.4.5. Μοριακός Ηθμός

Όταν οι ζεόλιθοι αφυδατώνονται, το κρυσταλλικό υλικό που παραμένει διαθέτει κενά, με συγκεκριμένο μέγεθος και εκτεταμένη εσωτερική επιφάνεια. Από το 1909 ήταν ήδη γνωστό ότι οι αφυδατωμένοι ζεόλιθοι μπορούσαν αμφίδρομα να απορροφήσουν ιώδιο, υδράργυρο, αμμωνία (όλα σε αέρια μορφή), καθώς και νερό. Παρατηρήθηκε ότι ο αφυδατωμένος χαβαζίτης απορροφούσε μεθυλική και αιθυλική αλκοόλη, αλλά όχι και τα σχετικά ευμεγέθη μόρια της ακετόνης, του αιθέρα και του βενζολίου. Όταν αναγνωρίστηκε η σημασία αυτής της εκλεκτικής συμπεριφοράς, προτάθηκε για τους ζεόλιθους ο όρος μοριακός ηθμός.

Οι ιδιότητες μοριακού ηθμού στους ζεόλιθους εξαρτώνται όχι τόσο από το μέγεθος ή τον όγκο των κενών του πλέγματος, αλλά από το μέγεθος των οπών, που συνδέουν τα κενά. Το μέγεθος των οπών μπορεί να μεταβληθεί με έλεγχο της θερμοκρασίας και των ανταλλάξιμων κατιόντων. Το πλέγμα των ζεόλιθων δεν είναι τελείως άκαμπτο και το μέγεθος των οπών μπορεί να μειωθεί ελαττώνοντας τη θερμοκρασία. Τα κατιόντα βρίσκονται μέσα ή και κοντά στις οπές και εν μέρει τις φράσσουν. Το μέγεθος ενός ανοίγματος μπορεί να αυξηθεί, μειώνοντας τον αριθμό ή το μέγεθος των κατιόντων μέσω ιοντικών ανταλλαγών.

Μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δεν μπορούν να μπουν στα κοιλώματα της δομής των ζεόλιθων και κατά συνέπεια είναι αδύνατον να προσροφηθούν. Αντίθετα προσροφούνται τα μόρια με μικρότερη διάμετρο από αυτή των καναλιών. Αυτή είναι η απλή αρχή πάνω στην οποία βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεόλιθων ως "μοριακά κόσκινα" που χρησιμοποιούνται κυρίως για το διαχωρισμό αερίων μειγμάτων (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004).

1.6.4.6. Οπτικές Ιδιότητες

Οι δείκτες διάθλασης των ζεόλιθων είναι σχετικά χαμηλοί για πυριτικά ορυκτά. Οι δείκτες των περισσότερων ζεόλιθων κυμαίνονται από 1,48 έως 1,52. Οι δείκτες διάθλασης είναι ευαίσθητοι σε αλλαγές της περιεκτικότητας σε νερό και σε κατιόντα, καθώς και σε μεταβολές της αναλογίας Si/Al.

Μερικοί ζεόλιθοι, όπως ο νατρόλιθος και ο μεσόλιθος, κατά την αφυδάτωση εμφανίζουν αρχικά μείωση των τιμών του δείκτη διάθλασης, που ακολουθείται από αύξησή του, όσο συνεχίζεται η αφυδάτωση. Οι δείκτες διάθλασης μειώνονται σημαντικά όταν αυξηθεί η αναλογία Si/Al. Αυτή η συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και για τον ανάλκιμο, το χαμπαζίτη, το φιλιγίτη και το θομσονίτη (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004).

1.6.4.7. Φυσικές Ιδιότητες

Όταν είναι καθαροί, οι ζεόλιθοι είναι άχρωμοι ή λευκοί, αλλά μερικά είδη έχουν χρώμα φαιό, ρόδινο, κίτρινο ή πράσινο, που προέρχεται από ασήμαντες ποσότητες προσμίξεων οξειδίων του σιδήρου, αργλικών ορυκτών ή άλλων ουσιών. Λόγω της πορώδους δομής τους, οι ζεόλιθοι έχουν ιδιαίτερα χαμηλό ειδικό βάρος. Εκτός από τους πλούσιους σε βάριο, το ειδικό τους βάρος κυμαίνεται από 1,9 ως 2,4. Οι πλούσιοι σε βάριο ζεόλιθοι, όπως ο αρμότμητος και ο εδινγκτονίτης, έχουν ειδικό βάρος από 2,4 μέχρι 2,8. Η σκληρότητά τους κυμαίνεται από 3,5 έως 5,5 της κλίμακας Mohs. Η μορφή των κρυστάλλων των ζεόλιθων ποικίλλει σημαντικά, αλλά η πλειονότητα μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις ομάδες:

- ινώδεις ή πρισματικοί
- πλακώδεις ή με μορφή ελασμάτων
- ισοδιαμετρικοί.

Ο νατρόλιθος, ο μεσόλιθος και ο σκολεσίτης εμφανίζονται κατά κανόνα ως λεπτά πρίσματα ή ως θύσανοι τριχοειδών κρυστάλλων. Ιδιαίτερα συνηθισμένο φαινόμενο είναι η εμφάνιση παράλληλων συμφύσεων νατρόλιθου και μεσόλιθου. Ο ευλανδίτης και ο στιλβίτης είναι αντιπροσωπευτικοί της ομάδας των πλακωδών ζεόλιθων. Ο στιλβίτης εμφανίζεται επίσης και σε χαρακτηριστικά συσσωματώματα με μορφή δέσμης κρυστάλλων. Ο χαβαζίτης και το ανάλκιμο ανήκουν στην ομάδα των ισοδιαμετρικών ζεόλιθων και εμφανίζονται τυπικά με ρομβοεδρικούς και τραπεζοεδρικούς κρυστάλλους, αντίστοιχα (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004).

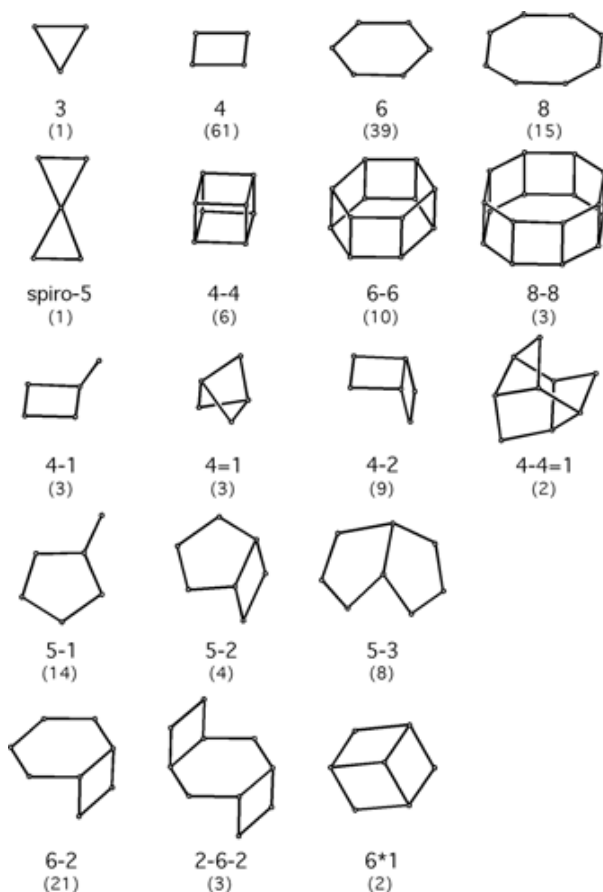
1.6.5. Ταξινόμηση των Ζεόλιθων, με βάση την κρυσταλλική τους δομή

Ταξινόμηση ζεόλιθων με βάση τη δομή τους έχει προταθεί από τους Smith, Fischer, Meier και Breek. Η ταξινόμηση περιλαμβάνει επτά ομάδες, σε κάθε μια από τις οποίες οι ζεόλιθοι έχουν παρόμοιο μοναδιαίο σχήμα δομής, το οποίο είναι μια ειδική διάταξη από τετράεδρα SiO₄ και AlO₄, που αποτελούν τις πρωτεύουσες ή βασικές δομικές ομάδες. Ο λόγος Si/Al σε ένα ζεόλιθο μπορεί να αλλάζει μέσα σε κάποια όρια χωρίς να αλλάζει η μορφή του ζεόλιθου. Η ελάχιστη τιμή πλησιάζει αλλά δεν πέφτει κάτω από το λόγο Si/Al=2, ο οποίος είναι σε αντιστοιχία με τον κανόνα του Lowenstein. Σε πυριτικά πετρώματα, όπως και στους ζεόλιθους, τα τετράεδρα AlO₄ σύμφωνα με αυτό τον κανόνα δεν συνδέονται με άλλα τετράεδρα AlO₄ έτσι

ώστε όταν $Si/Al=2$, το Si και το Al εναλλάσσονται στις τετραεδρικές θέσεις δίνοντας διατεταγμένο πλέγμα. Όταν ο λόγος Si/Al είναι αρκετά μεγάλος η συγκέντρωση του Al είναι τόσο μικρή που ουσιαστικά μπορεί με εκχύλιση με ανόργανα οξέα να απομακρυνθεί όλο, διατηρώντας συγχρόνως τη δομή του αρχικού πλέγματος. Κατά την ταξινόμηση των ζεόλιθων πρέπει επίσης να εξετάζεται η τυπική σύνθεση μοναδιαίου στοιχείου, ο τύπος του αντίστοιχου πολυέδρου, η πυκνότητα πλέγματος, ο κενός χώρος του αφυδατωμένου ζεόλιθου (όγκος πόρων), ο τύπος των καναλιών και το ελεύθερο άνοιγμα των κυρίων καναλιών. Η πυκνότητα πλέγματος εξαρτάται από τις διαστάσεις του μοναδιαίου στοιχείου ένυδρου ζεόλιθου και από τη χημική σύνθεση του πλέγματος. Ο κενός χώρος του αφυδατωμένου ζεόλιθου υπολογίζεται από την ποσότητα νερού που υπάρχει στον πλήρως ένυδρο ζεόλιθο. Ο τύπος των καναλιών αναφέρεται στο δίκτυο των καναλιών που διασχίζουν την δομή του ένυδρου ζεόλιθου (Tsitsishvili, et al., 1992).

Ο αριθμός των τετραέδρων, όπως επίσης και ο τρόπος σύνδεσής τους, για το σχηματισμό των πολυέδρων, διαφοροποιεί τα είδη των ζεόλιθων ως προς την κρυσταλλική τους δομή. Έτσι, με βάση την κρυσταλλική τους δομή, ταξινομούνται σε υποομάδες, οι οποίες έχουν ίδιες, αλλά διαφορετικά συνδεδεμένες δομικές μονάδες. Γενικά, οι ζεόλιθοι με βάση την τοποθέτηση των δομικών τους μονάδων (τετραέδρων) στο δακτύλιο (secondary building units, SBU) (Σχήμα 1.19), ταξινομούνται σε διαφορετικές υποομάδες, ως ακολούθως:

- Τον απλό τετραμελή δακτύλιο (single four ring, SAR).
- Τον απλό ή διπλό εξαμελή δακτύλιο (single or double six ring, S6R and D6R).
- Την ομάδα των Ινωδών ζεόλιθων ή ομάδα νατρόλιθου (fibrous-zeolite-unit, 4-1).
- Την ομάδα του μορντενίτη (mordenite-unit, 5-1).
- Την ομάδα του στίλβιτη (stilbite-unit, 4-4-1)



Σχήμα 1.19. Διάφορες θέσεις τετραέδρων σε δακτύλιο που περιλαμβάνουν και τις πέντε διαφορετικές υποομάδες των ζεόλιθων (Baerlocher et al., 2001; Περράκη, 2007).

Η έκταση της υποκατάστασης ιόντων Si^{+4} από ιόντα Al^{IV} (αναλογία Si/Al), όπως επίσης και ο αριθμός των μορίων ύδατος, τα οποία περιέχονται στο πλέγμα των ζεολιθών, χαρακτηρίζουν τα διάφορα είδη. Έτσι, για τα ορυκτά ευλανδίτης-κλινοπτιλόλιθος (heulandite-clinoptilolite) η αναλογία Si/Al κυμαίνεται μεταξύ 2,9 και 5. Ορυκτά με αναλογία Si/Al > 4 χαρακτηρίζονται ως κλινοπτιλόλιθοι, ενώ με αναλογία Si/Al < 4 χαρακτηρίζονται ως ευλανδίτες. Με επιπλέον υποδιαιρέσεις για Si/Al < 3,5 και Si/Al > 4,5 γίνεται διάκριση σε φτωχές και πλούσιες σε Si, ποικιλίες ζεολιθών.

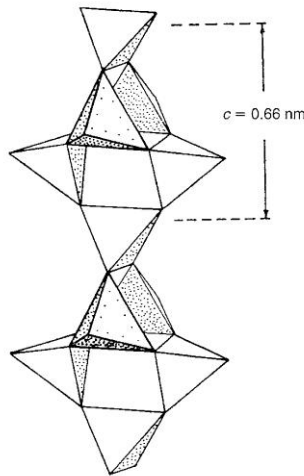
Η παράμετρος: $R = \text{Si} : (\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe})$ ($0,5 < R < 0,87$), παριστάνει την αναλογία των τετραέδρων, τα οποία καταλαμβάνονται από Si και είναι χαρακτηριστική για τα διάφορα είδη, όπως π.χ.:

- για το γιμνοσίτη $R = 0,5$ δηλαδή, $\text{Si} : (\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe}) = 1/2$
- για το νατρόλιθο, μεσόλιθο, σκολέλιθο $R = 0,6$ δηλαδή, $\text{Si} : (\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe}) = 3/5$
- για τον εντιγκονίτη $R = 0,6$ δηλαδή, $\text{Si} : (\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe}) = 3/5$
- για το γιουγκαβαράλιθο $R = 0,75$ δηλαδή, $\text{Si} : (\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe}) = 6/8$

Με βάση την παραπάνω αναλογία οι ζεολίθοι, διακρίνονται, επίσης, σε (Περράκη, 2007):

- Βασικούς ζεολίθους (basic zeolites), όπου $0,50 < R < 0,625$
- Ενδιάμεσους ζεολίθους (intermediate zeolites), όπου $0,625 < R < 0,75$
- όξινοζεολίθους (acid zeolites), όπου $R > 0,75$

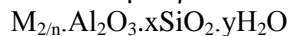
Τα πλέγματα των ζεολιθών έχουν σαν βασική μονάδα τετράεδρο ιόντων οξυγόνου, καθένα από τα οποία έχει στο κέντρο του ένα ιόν πυριτίου (Si^{4+}) ή αργιλίου (Al^{3+}). Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η αλυσίδα τέτοιων τετραέδρων στο πλέγμα του νατρολίτη (natrolite). Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές ανήκουν στα τετράεδρα που περιέχουν Al^{3+} (Ιγγλεζάκη, 2002).



Σχήμα 1.20 Αλυσίδα τετραέδρων στο πλέγμα του νατρολίτη (Pring, 1997)

Το κάθε ιόν οξυγόνου είναι κοινό σε δύο συνορευόμενα τετράεδρα και επομένως οι δομές που αποτελούνται αποκλειστικά από Si και O είναι ουδέτερες. Ωστόσο, οι ζεολίθοι περιέχουν σε σημαντικές ποσότητες ιόντα τρισθενούς αργιλίου που αντικαθιστούν το τετρασθενές πυρίτιο. Η αντικατάσταση αυτή του πυριτίου από το αργίλιο προσδίδει στο πλέγμα αρνητικό φορτίο, που πρέπει να εξουδετερωθεί από πρόσθετα κατιόντα. Τέτοια κατιόντα που συνήθως βρίσκονται στους φυσικούς ζεολίθους είναι τα: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , τα οποία είναι ευκίνητα (Loizidou, 1982).

Ο χημικός τύπος ενός ζεολίθου εκφράζεται από τον εμπειρικό του τύπο:



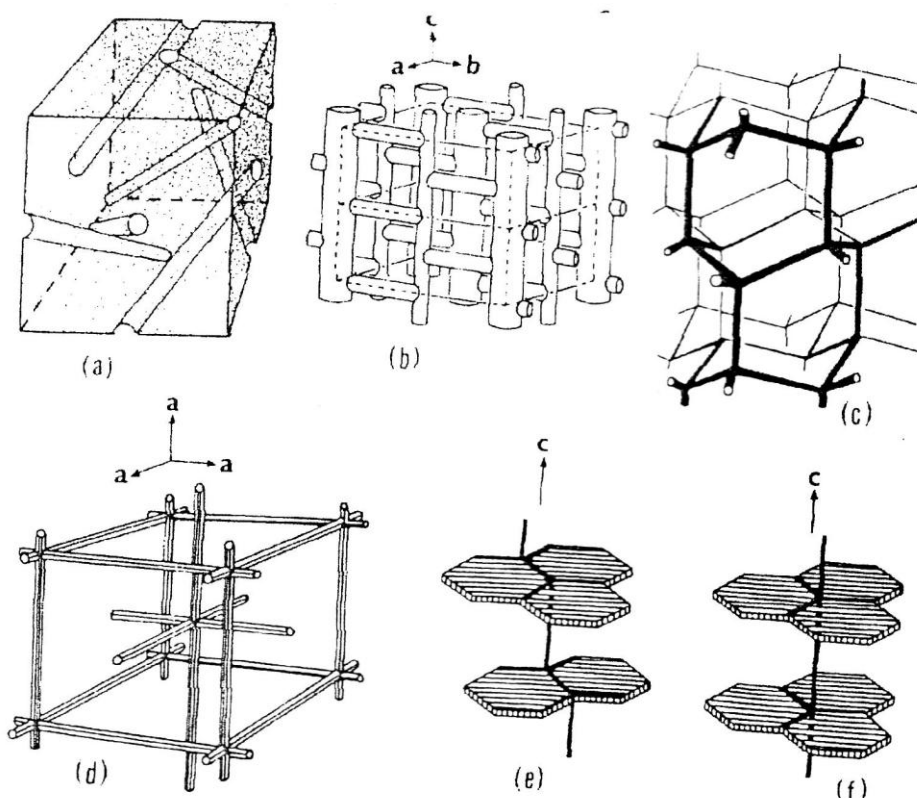
όπου (n) σθένος του κατιόντος M^{n+} , $x \geq 2$, $y \geq 4$

Η δομή ενός ζεόλιθου, περιέχει ελεύθερα κανάλια που καταλαμβάνονται από τα κατιόντα και από μόρια νερού. Τα κατιόντα είναι ευκίνητα και μπορούν να εναλλαχθούν από άλλα κατιόντα. Το κρυσταλλικό νερό μπορεί να αφαιρεθεί και να επαναπροσληφθεί χωρίς να επηρεάζεται η δομή. Σε πολλούς όμως ζεόλιθους, η εναλλαγή κατιόντων ή η αφυδάτωση μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στη δομή τους. Η έκταση και η θέση των μορίων του νερού που ενσωματώνονται στο πλέγμα εξαρτάται από την κατασκευή του μοριακού πλέγματος του ζεόλιθου, δηλαδή από το μέγεθος και το σχήμα των κοιλοτήτων και των καναλιών που υπάρχουν, όπως και από τον αριθμό και τη φύση των κατιόντων του πλέγματος (Ιγγλεζάκη, 2002).

1.6.5.1. Τύποι καναλιών

Μελετώντας από άποψη ρόφησης και κατάλυσης έχει παρατηρηθεί ότι υπάρχουν και άλλοι σημαντικοί τύποι δομών, οι οποίες περιλαμβάνουν τα είδη και τις ελεύθερες διαστάσεις των συστημάτων των καναλιών, τα οποία πρέπει να διασχίσουν τα εισερχόμενα μόρια προκειμένου να διεισδύσουν στο ενδοκρυσταλλικό ελεύθερο όγκο.

Αν, ξεκινώντας από ένα δοσμένο σημείο στον κρύσταλλο, το μόριο επισκέπτης μπορεί διαμέσου των καναλιών να φτάσει σε οποιοδήποτε σημείο μέσα στον κρύσταλλο, τότε το σύστημα των καναλιών ορίζεται ως τρισδιάστατο (3-D). Αν το μόριο κατά τη μετακίνησή του περιορίζεται σε ένα επίπεδο του κρυστάλλου τότε το σύστημα χαρακτηρίζεται ως δισδιάστατο (2-D). Τέλος, αν η κίνηση γίνεται προς μια κατεύθυνση, το σύστημα χαρακτηρίζεται ως μονοδιάστατο (1-D). Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζονται τέτοια χαρακτηριστικά συστήματα.



Σχήμα 1.21. Χαρακτηριστικά πλέγματα πόρων. Μονοδιάστατο (a), δισδιάστατο (c, e, f), τρισδιάστατο (b, d).

Επιπλέον διαφορές στις μοριακές διαστάσεις των επισκεπτών μορίων μπορούν να επιδράσουν με τέτοιο τρόπο, που η διάχυση να είναι μονοδιάστατη για ένα μέγεθος μορίων, ενώ για μικρότερα μόρια να είναι δισδιάστατη ή και τρισδιάστατη. Σε πλέγμα, όπως του χαβαζίτη και του εριονίτη, τα δίκτυα των καναλιών επιτρέπουν τρισδιάστατη διάχυση για όλα τα μόρια που είναι αρκετά μικρά για να εισέλθουν σε κύριες κοιλοότητες.

Τέλος, οι θέσεις, το μέγεθος και ο αριθμός των κατιόντων που μπορούν να εναλλαχθούν πρέπει να συνυπολογιστούν, καθώς μπορεί να ενεργήσουν ως εμπόδια στην είσοδο των καναλιών αφού μπορεί να αλλάξουν τις διαστάσεις των καναλιών. Διαφορετικές ιοντικές μορφές του ίδιου ζεόλιθου είναι δυνατό να συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο εξαιτίας των διαφορετικών κατιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος (Barrer, 1987).

1.6.5.2. Θέσεις των κατιόντων στο ζεολιθικό πλέγμα

Τα πλέγματα των ζεόλιθων προσφέρουν συνήθως περισσότερα από ένα είδη θέσεων για τα ιοντοεναλλασσόμενα κατιόντα. Ο αριθμός ηλεκτροχημικά ισοδύναμων κατιόντων που χρειάζεται για να αντισταθμίσει το φορτίο του ανιοντικού πλέγματος μπορεί να είναι αρκετά χαμηλότερος από το συνολικό αριθμό κατιοντικών θέσεων όλων των ειδών. Έτσι όταν τα κατιόντα κατανέμονται μεταξύ των θέσεων προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, μπορεί να υπάρξει μερική κατάληψη των υπάρχουσων θέσεων. Η ισορροπία της κατανομής αναμένεται να είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, των παρόντων κατιοντικών ειδών και της κατάστασης ενυδάτωσης ή αφυδάτωσης του ζεόλιθου. Αν απομακρυνθεί όλο το νερό και αντικατασταθεί από άλλα μόρια, τότε αυτά τα μόρια μπορεί να προκαλέσουν μια ανακατανομή των κατιόντων, ιδιαίτερα αν είναι πολικά, όπως η NH_3 ή το SO_2 . Μια άλλη μεταβλητή είναι ο λόγος Si/Al που καθορίζει το ανιοντικό φορτίο ανά μοναδιαίο κελί και έτσι ρυθμίζει τον αριθμό των κατιόντων. Καθώς ο παραπάνω λόγος μεταβάλλεται, αλλάζει και η κατανομή των κατιόντων ανάμεσα στα είδη θέσεων που είναι παρόντα στο ζεόλιθο. Αποτέλεσμα αυτών είναι ότι οι ζεόλιθοι αποτελούν συχνά μια σύνθετη μορφή κατιοντικής αταξίας. Οι θέσεις των κατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα μπορούν να υπολογιστούν με ειδικές αναλυτικές τεχνικές, όπως η περίθλαση ακτινών X, η περίθλαση νετρονίων και ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR) (Ιγγλεζάκη, 2002).

1.6.5.3. Το ζεολιθικό νερό

Με ορυκτολογικούς όρους το νερό καλείται «ζεολιθικό», όταν μπορεί να απομακρυνθεί με την ανύψωση της θερμοκρασίας χωρίς να καταστρέφεται η αρχική του δομή και μπορεί πάλι να απορροφηθεί ξανά με την επιστροφή στις αρχικές συνθήκες. Το ζεολιθικό νερό παρουσιάζεται μέσα στον κρύσταλλο ως μοριακό H_2O αλλά οι ιδιότητες του και η σύσταση του διαφέρουν ουσιαδώς από τη μια δομή στην άλλη. Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι τα περισσότερα μόρια νερού, ακόμα και σε μεγάλες κοιλότητες, καταλαμβάνουν ασητηρά σταθερές θέσεις μέσα στην δομή. Επίσης, κατά κανόνα ο προσανατολισμός των μορίων του νερού είναι ασητηρώς καθορισμένος (Tsitsishvili, et al., 1992).

Από τη συμπεριφορά και το ρόλο του ζεολιθικού νερού, αυτό φαίνεται να είναι ένας τυπικός φιλοξενούμενος στην κύρια δομή του σκελετού σύμφωνα με την ορολογία του Barrer. Σύμφωνα με τον Artioli, ο ρόλος των μορίων του νερού στους ζεόλιθους είναι διπλός, από τη μία για να συμπληρώσει το συντονισμό των κατιόντων στις κοιλότητες και για να ελαχιστοποιήσει την απόθεση των ατόμων οξυγόνου στο σκελετό (Ιγγλεζάκη, 2002).

1.6.6. Κλινοπτιλόλιθος

1.6.6.1. Γενικά

Ο κλινοπτιλόλιθος συναντάται στη φύση κυρίως σε ιζηματογενή αποθέματα και μαζί με τον ευλανδίτη αποτελούν το πιο συχνά απαντώμενο ζεολιθικό είδος (Tsitsishvili, et al., 1992). Μεγάλες ποσότητες υπάρχουν στις Η.Π.Α., Ουγγαρία, Νέα Ζηλανδία και Ιαπωνία. Στον Ελληνικό χώρο κοιτάσματα υπάρχουν στη Θράκη, τη Σαντορίνη, στις περιοχές Λαγγάδες και Ακρωτήρι, όπως επίσης και στα μεντονιτικά κοιτάσματα του νησιού Κίμωλος (Ιγγλεζάκη, 2002).

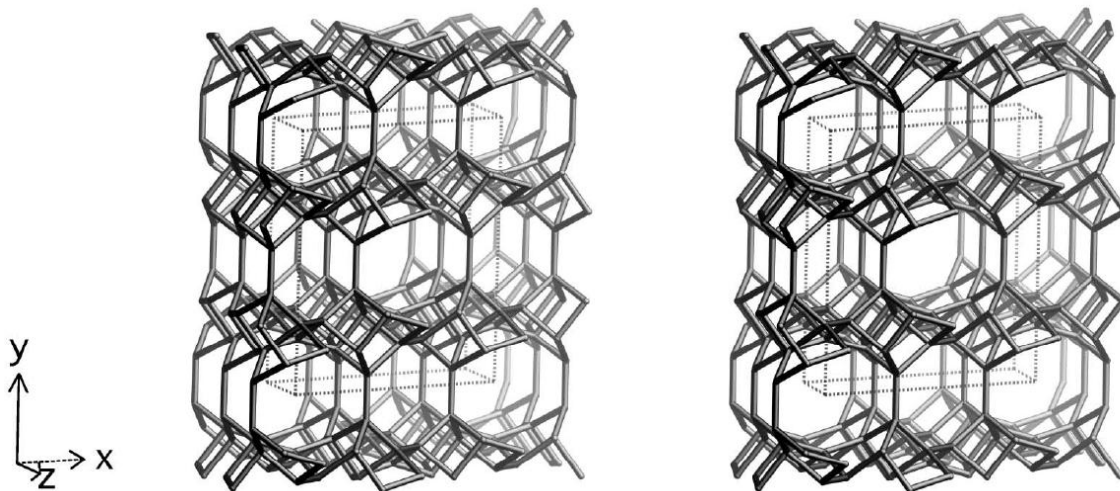
1.6.6.2. Δομή του κλινοπτιλόλιθου

Ανήκει στην ομάδα του ευλανδίτη (HEU) και η πρώτη αναφορά για τον κλινοπτιλόλιθο γίνεται από τον Pirson το 1890, αλλά αστόχως αναγνωρίστηκε ως μορδενίτης (Tsitsishvili, et al., 1992). Ακολουθεί το γενικό τύπο:



Ο λόγος Si/Al ποικίλει από 4,2 έως 5,25 για τον κλινοπτιλόλιθο (για τον ευλανδίτη ξεκινάει από ένα ελάχιστο, περίπου από 2,7), και έτσι ο κλινοπτιλόλιθος χαρακτηρίζεται ως ευλανδίτης υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο (Tsitsishvili, et al., 1992). Ο κλινοπτιλόλιθος αφυδατώνεται με δυσκολία και η σταθερότητά του αυτή χαρακτηρίζεται από την ικανότητα άμεσης επαναπροσρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακος. Η συνολική θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 1,6 και 2,8 meq/g.

Η δομή του κλινοπτιλόλιθου χαρακτηρίζεται από τη διαμόρφωση ενός τετραέδρου. Κάθε ένα τετράεδρο του κλινοπτιλόλιθου ανήκει από κοινού σε ένα τετραμελή και ένα πενταμελή δακτύλιο από Si και Al, ενώ οι μονάδες (Si, Al, O) είναι διατεταγμένες σε στοιβάδες. Η κάθε στοιβάδα διασταυρώνεται με άλλες μέσω δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al. Ανάμεσα στις στοιβάδες υπάρχουν ανοιχτά κανάλια οκταμελών και δεκαμελών δακτυλίων (Ιγγλεζάκη, 2002). Στο επόμενο σχήμα 1.22 παρουσιάζεται η δομή του κλινοπτιλόλιθου.



Σχήμα 1.22. Δομή κλινοπτιλόλιθου (Baerlocher et al., 2001)

Όπως αναφέρεται πιο πάνω ο κλινοπτιλόλιθος έχει παρόμοια δομή με τον ευλανδίτη. Το 1960 ο Mumpton πρότεινε να γίνει διαχωρισμός των δύο αυτών ζεολιθικών τύπων με βάση την αναλογία Si/Al και τη διαφορά στη θερμική τους σταθερότητα. Πιο συγκεκριμένα όταν η αναλογία Si/Al είναι μεγαλύτερη από 4 τότε είναι κλινοπτιλόλιθος, ενώ στην αντίθετη περίπτωση είναι ευλανδίτης. Για παράδειγμα δείγμα Ελληνικού ευλανδίτη έδωσε αναλογία Si/Al ίση με 3,17, ενώ δείγμα κλινοπτιλόλιθου, επίσης Ελληνικού, έδωσε τιμή ίση με 4,57 (Μάλλιου, 1994). Οι Mason και Sand το 1960 πρότειναν έναν άλλο διαχωρισμό, με βάση τα κατιόντα που περιέχονται στο πλέγμα τους. Έτσι προσδιορίστηκε ότι ο ευλανδίτης περιέχει σε μεγαλύτερα ποσά Ca^{2+} και Mg^{2+} , ενώ ο κλινοπτιλόλιθος Na^+ και K^+ (Tsitsishvili, et al., 1992). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, όταν η περιεκτικότητα σε ασβέστιο είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα του νατρίου και του καλίου, τότε είναι ευλανδίτης, ενώ στην αντίθετη περίπτωση είναι κλινοπτιλόλιθος. Υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο επικρατεί όταν είναι χαμηλή η αναλογία Si/Al, ενώ υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο επικρατεί όταν είναι υψηλή η αναλογία Si/Al. Έτσι όταν η αναλογία Si/Al αυξάνεται, παρατηρείται αυξημένη σταθερότητα απέναντι στα οξέα και γι' αυτό ο κλινοπτιλόλιθος παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα σε όξινη κατεργασία (Ιγγλεζάκη, 2002).

Επίσης, ο κλινοπτιλόλιθος εμφανίζει υψηλή θερμική σταθερότητα, πάνω και από τους $800^{\circ}C$, σε αντίθεση με τον ευλανδίτη που σε θερμοκρασία $500-550^{\circ}C$ καταστρέφεται η δομή του. Και οι δυο ζεολίθοι ωστόσο δίνουν μια πολύ μικρή τάση ανόδου της καμπύλης DTA μετά τους $600-700^{\circ}C$. Πιο συγκεκριμένα, η θερμική ανάλυση (DTA), δίνει μια κορυφή στην περιοχή των $140-160^{\circ}C$ για τον κλινοπτιλόλιθο, ενώ ο ευλανδίτης δίνει δυο κορυφές, μια στους $126-210^{\circ}C$ και μια μικρότερη στους $323-350^{\circ}C$. Μέγιστο για τον

κλινοπιλόλιθο έχει παρατηρηθεί και για θερμοκρασία χαμηλότερη των 140°C (Ιγγλεζάκη, 2002). Εκτενέστερη ανάλυση του φαινομένου αυτού αναλύεται στο Κεφάλαιο 4.

1.6.7. Συνθετικοί Ζεόλιθοι

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι παρασκευάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να τροποποιείται και να αξιοποιείται όσο το δυνατόν καλύτερα το τρισδιάστατο δίκτυο των καναλιών, ή των συναφών κοιλοτήτων που βρίσκονται στο πλέγμα των δομών των πυριτικών. Υπάρχουν περίπου 120 συνθετικά υλικά, αντιπρόσωποι των ένυδρων αυτών αργιλοπυριτικών υλικών, που είναι γνωστοί σαν συνθετικοί ζεόλιθοι. Αφού το ενδιαφέρον εστιάζεται στα διάκενα αυτών των υλικών, μια χρήσιμη προσέγγιση της δομής τους γίνεται με την έννοια της βασικής δομής σοδαλίτη - σοδάλιθου (sodalite $\text{Na}(\text{Al}_{10},5\text{Si}_{0,5}\text{O}_2)_{12}\text{C}_{12}$), ενός γνωστού ορυκτού από την ομάδα των αστριοειδών. Η δομή αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως ένα συσσωμάτωμα που έχει δομηθεί κυβικά-οκταεδρικά και αποτελείται από 24 τετράεδρα AlO_4 ή SiO_4 , τα οποία μπορούν να συνδεθούν κατά μήκος των τετραμελών και εξαμελών δακτυλίων που υπάρχουν σε ένα τέτοιο δικτυωτό πλέγμα.

Όταν οι μονάδες του σοδαλίτη έχουν συνδεθεί με οξυγόνα γέφυρες μεταξύ των τετραέδρων, σχηματίζοντας τετραμελείς δακτυλίους, δημιουργείται η δομή του ζεόλιθου A. Όταν οι μονάδες του σοδαλίτη έχουν συνδεθεί έτσι ώστε τα οξυγόνα που βρίσκονται στην κορυφή των τετραέδρων να σχηματίζουν εξαγωνικούς δακτυλίους, τότε προκύπτει η δομή που είναι γνωστή ως φογιασίτης (faujasite) (Φτίκος, 2003). Οι σημαντικότεροι τύποι συνθετικών ζεόλιθων που έχουν παρασκευαστεί μέχρι σήμερα βασίζονται στην καλούμενη “υδροθερμική μέθοδο” (ανάπτυξη κρυστάλλων από υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασίες περί τους 100°C ή υψηλότερα) (Οξενκιουν, 1998).

1.7. Χρήσεις Πυριτικών Ορυκτών

1.7.1. Χρήσεις Αργίλων

Παρακάτω, παρατίθενται οι χρήσεις ορισμένων από τους σημαντικότερους εκπρόσωπους της ομάδας των αργίλων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική μελέτη της εργασίας (Konta, 1995; Harben and Kuzvart, 1996; Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004).

1.7.1.1. Μπεντονίτης

Η εξόρυξη μπεντονίτη, ξεκίνησε στο Taylor Ranch, κοντά στο Rock River, Wyoming, το 1888. Αυτός ο μπεντονίτης μεταφέρθηκε ακατέργαστος στην Φιλαδέλφεια όπου πουλήθηκε προς 25\$/tn και χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή καλλυντικών.

Η αξία του μπεντονίτη σαν άμμος χυτηρίου, αναγνωρίστηκε την δεκαετία του 1920 και τα χυτήρια σιδήρου και χάλυβα, ήταν από τότε σημαντικοί καταναλωτές μπεντονίτη. Στο τέλος της ίδιας δεκαετίας ο μπεντονίτης χρησιμοποιήθηκε στις λάσπες γεωτρήσεων και παραμένει ακόμα, ένα από τα πιο αποτελεσματικά υλικά σε αυτή τη χρήση. Σημαντική αύξηση της κατανάλωσης αρχίζει από το 1950.

Ο μπεντονίτης είναι γνωστός σαν "το υλικό με τις χίλιες χρήσεις". Οι βασικότερες χρήσεις είναι οι ακόλουθες:

- Λάσπη γεωτρήσεων. Το υδατικό αιώρημά του αποτελεί τη βασική λάσπη γεωτρήσεως (drilling mud), που λιπαίνει τη γεώτρηση και στεγανοποιεί τα τοιχώματά της.
- Άμμοι χυτηρίων. Αποτελεί κύριο συνδετικό υλικό στις άμμοις χυτηρίων για την κατασκευή καλουπιών.
- Σφαιροποίηση σιδηρομεταλλεύματος. Η προσθήκη 0.6-1.0% μπεντονίτη σε κονιοποιημένο εμπλουτισμένο σιδηρομετάλλευμα αρκεί για να προσδώσει στο μείγμα αρκετή πλαστικότητα ώστε με κύλιση να παίρνουν μορφή σφαιρικών σβώλων (pellets) ικανοποιητικής αντοχής, οι οποίοι αφού σκληρυνθούν με πύρωση, μεταφέρονται στις καμίνους για την περαιτέρω μεταλλουργική επεξεργασία.
- Απορροφητικοί κόκκοι

Εκτός από αυτές τις χρήσεις, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μικρότερη ποσότητα σε ποικίλα προϊόντα,

ενώ εκατοντάδες πατέντες έχουν εφαρμοστεί για ειδικές χρήσεις, οι οποίες περιλαμβάνουν (Κατερινόπουλο και Σταματάκη, 2004):

- διηθητικούς παράγοντες (για την διαύγαση του κρασιού, τον αποχρωματισμό του λαδιού, κολλοειδή φίλτρα για ορισμένους τύπους χρωμάτων κ.ά.)
- στεγανωτικά υλικά (πρόληψη των διαρροών από φράγματα, δεξαμενές, αρδευτικά αυλάκια, τοίχους υπογείων, στοές μεταλλείων κλπ.)
- συστατικά καλλυντικών,
- τροφές ζώων,
- φαρμακευτικά προϊόντα,
- προσθετικό στα κεραμικά υλικά για αύξηση της πλαστικότητας,
- υλικά πυροπροστασίας (fire retardants).
- κατασκευή αντιγραφικού χαρτιού που δεν χρειάζεται καρμπόν.
- βελτίωση εδαφών, λιπάσματα φυτοφάρμακα κ.α.

Ο μπεντονίτης είναι γνωστός από τις αρχές του αιώνα μας. Από το 1930 χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη διύλιση, διήθηση, καθαρισμό και αποχρωματισμό του πετρελαίου. Κύρια εφαρμογή βρίσκει στις γεωτρήσεις πετρελαίου, ειδικά ο Na-ούχος μπεντονίτης, ο οποίος αποτελείται κατά 70-90 %, από υλικό με διάμετρο κόκκων <0,0005 mm (0,5 μm). Αυτό το υλικό δημιουργεί με το νερό σταθερό αιώρημα, με υψηλό ιξώδες και μεγάλη θιξοτροπία, εξ αιτίας του ότι σπάνε οι ασθενείς ηλεκτρικοί δεσμοί και δημιουργείται διασπορά. Το αιώρημα αυτό δρα σαν λειαντικό στα γεωτρήματα και στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης (λόγο δημιουργίας αδιαπέραστης επικάλυψης). Στις Η.Π.Α. το 1/3 της κατανάλωσης Na-μπεντονίτη και το 10% του Ca-μπεντονίτη (fuller's earth) χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό. Το είδος του υλικού που χρησιμοποιείται για τον πολφό της γεώτρησης (drilling mud), εξαρτάται από το βάθος, τη γεωγραφική θέση, όπως και το είδος του πετρώματος που συναντά η γεώτρηση. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιείται και βαρύτες προκειμένου να αυξηθεί το ειδικό βάρος του πολφού, ενώ σε πολύ βαθιές γεωτρήσεις ή σε γεωτρήσεις γεωθερμίας, χρησιμοποιείται ο σηπιόλιθος ($2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$), επειδή το ορυκτό αυτό είναι σταθερό σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Επίσης, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε υδρογεωτρήσεις, όπου εκτός από τη στεγανοποίηση συντελεί και στον καθαρισμό των τοιχωμάτων της γεώτρησης, λόγω της θιξοτροπίας του. Ακόμα, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως ως συνδετικό υλικό, στη σφαιροποίηση κονιοποιημένου σιδηρομεταλλεύματος (τακοντικού σιδηρομεταλλεύματος), όπως και στη βιομηχανία χυτηρίων, σαν συνδετική ύλη και για να προσδίδει πλαστικότητα σε άμμους χυτηρίων. Σ' αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να πληρεί ορισμένες προδιαγραφές, όσον αφορά την αντοχή στη συμπίεση (compressive strength), καθώς και τη ρευστότητα και τη διαπερατότητα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση του μπεντονίτη στην απομάκρυνση και την ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων. Λόγω της πυροσυσσωμάτωσης (sintering), που παρουσιάζει ο μοντμοριλλονίτης κατά την πύρωση στους 900°C - 1000 °C, χάνει την ιοντοανταλλακτική του ικανότητα και έτσι συγκρατεί σταθερά τα ραδιενεργά κατιόντα, τα οποία έχει προσλάβει λόγω ιοντοεναλλαγής, σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στις ιδιότητές του αυτές στηρίζεται η χρήση του στην απομάκρυνση ραδιενεργών αποβλήτων (removal of radioactive waste).

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων, για τους εξής, κυρίως, λόγους:

- 1) Λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης την οποία παρουσιάζει, εμποδίζεται η μετάδοση υπερβολικών πιέσεων στα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα.
- 2) Λόγω της υδατοστεγανότητας του, περιορίζει την προσβολή των δοχείων που περιέχουν τα ραδιενεργά απόβλητα από το νερό για περισσότερα από 1000 χρόνια (χρονικό διάστημα μέσα στο οποίο η τοξικότητα των αποβλήτων ελαττώνεται στο 1% της αρχικής τους τιμής).
- 3) Λόγω της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας, αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε οι ραδιενεργές ουσίες να διασχίσουν το στρώμα του μπεντονίτη (από 104 χρόνια, σε 106 χρόνια). Έτσι, η τοξικότητα των περιεχομένων αποβλήτων μετά παρέλευση χρονικού διαστήματος 10000 ετών αντιστοιχεί σ' αυτή των φυσικών κοιτασμάτων.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται επίσης:

- στη στεγανοποίηση φραγμάτων με στεγανοποιητικές τσιμεντενέσεις (μπεντονίτης+τσιμέντο).
- στην παρασκευή διαυγαστικών και αποχρωστικών γαιών, προκειμένου να προσροφά λίπη, έλαια και χρωστικές ουσίες, με βάση την ικανότητα του μοντμοριλλονίτη να προσροφά οργανικά μόρια μεταξύ των στρωμάτων του.
- στη χαρτοποιία. Ο άσπρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται για σταθεροποίηση γαλακτωμάτων στα καλλυντικά και σε προϊόντα οικιακής χρήσης, σε ηλεκτρικά κεραμικά, σαν μαλακτικό σε απολυμαντικά κ.λπ.

Στην κεραμική, δεν είναι δυνατόν να κατασκευαστούν προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε μπεντονίτη, λόγω της μεγάλης του πλαστικότητας. Εν τούτοις, σε ορισμένα ειδικά κεραμικά προϊόντα, είναι δυνατόν η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη να φτάσει το 5%, περίπου, προκειμένου να βελτιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητες τους. Ένα πολύ μικρό ποσοστό μπεντονίτη, περίπου 0,5%, προστιθέμενος σε βιοκεραμικά βελτιστοποιεί σημαντικά την πλαστικότητά τους, όπως επίσης και την αντοχή τους. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα του κεραμικού προϊόντος σε μπεντονίτη αλλοιώνει το χρώμα του, δεδομένου ότι ο μπεντονίτης περιέχει σίδηρο, ο οποίος σε υψηλή θερμοκρασία σχηματίζει σκούρα καφέ υαλώματα.

Μπεντονίτης και Περιβάλλον

Ο μπεντονίτης βρίσκει εφαρμογές στην προστασία του περιβάλλοντος και στη διάθεση στερεών αποβλήτων. Η ευρεία χρήση του μπεντονίτη, στη διάθεση στερεών αποβλήτων οφείλεται, κύρια, στη μεγάλη προσροφητική του ικανότητα, την υψηλή του πλαστικότητα, τη δυνατότητα ιοντοεναλλαγής την οποία παρουσιάζει, τη θιξοτροπία του κλπ, ιδιότητες τις οποίες οφείλει, κύρια, στο ορυκτό μοντμοριλλονίτη, αλλά και στα άλλα, συνυπάρχοντα, ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών (μπαϊντελλίτη, νοντρονίτη, εκτορίτη και σαπωνίτη) (Περράκη, 2007). Σημαντική είναι, επίσης, η προσφορά του στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα, όπως είναι Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} και Hg^{2+} (Barbier et al., 2000; Bereket et al., 1997; Donat et al., 2005; Naseem and Tahir, 2001; Ninova et al., 2002; Lin and Juang, 2002; Viraraghavan and Kapoor, 1994).

Παρακάτω δίδονται αναλυτικά οι χρήσεις διαφόρων τύπων μπεντονίτη:

- Μπεντονίτης με ασβεστούχο σμεκτίτη
- Μπεντονίτης με νατριούχο σμεκτίτη
- Μπεντονίτης με άλλα ιοντοεναλλάξιμα ιόντα
- Μπεντονίτης ενεργοποιημένος με οξέα
- Οργανόφιλος μπεντονίτης

A. Μπεντονίτης με ασβεστούχο σμεκτίτη: Ο ακατέργαστος ή κατεργασμένος ασβεστούχος μπεντονίτης είναι σημαντικός για τις ισχυρές προσροφητικές του ικανότητες. Χρήσεις του είναι (Konta, 1995):

Σαν προσροφητικό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και σαν προσροφητικό πρόσθετο σε προϊόντα

- Στην αναγέννηση χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων από αυτοκίνητα, αεροπλάνα τουρμπίνες και μονάδες ενέργειας
- Σαν πρόσθετο σε απορρυπαντικά για την προσρόφηση των ρύπων
- Στη βιομηχανία τροφίμων για την απομάκρυνση προσμίξεων από εδάδιμα έλαια, λίπη και κηρούς: πχ. παλμιτική σόγια, ηλιέλαιο
- Για την ελάττωση της ιμβερτάσης από αιωρήματα μαγιάς
- Για την απομάκρυνση αλκαλοειδών και εντομοκτόνων από εκχυλίσματα λαχανικών
- Στην παρασκευή ζωοτροφών για κατοικίδια και ζώα κτηνοτροφικής εκμετάλλευσης
- Στη φαρμακευτική σαν αντιερεθιστικό για το έκζεμα, σαν πρόσθετο σε κρέμες προστασίας, για την παρασκευή οργανικών φαρμάκων με μακροχρόνια επίδραση.
- Στη βιομηχανία καλλυντικών σε παιδικές πούδρες, πούδρες προσώπου και κρέμες

- Στη βιομηχανία μαλλιού στο φινίρισμα κλινοσκεπασμάτων και ρούχων που βάφονται με λουλάκι
- Στις μονάδες παραγωγής πόσιμου νερού για την προσρόφηση μεταλλικών και άλλων ιόντων και την απομόνωση ραδιενεργών ουσιών. Επίσης, χρησιμοποιείται για την προσρόφηση θείου, νικοτίνης και εντομοκτόνων από την ατμόσφαιρα.
- Σαν πρόσθετο προσρόφησης στα σαπούνια, στα ελαστικά, στο τεχνητό δέρμα και στα υλικά επιστρώσεως των δρόμων.
- Στην πήξη χουμικών ουσιών στο νερό.
- Σαν προσροφητικό για τον καθαρισμό των επιφανειακών νερών από θρεπτικά συστατικά που προκαλούν την ανάπτυξη αλγών και ανεπιθύμητου πλαγκτόν.

Σαν συνδετικό υλικό

- Στη βιομηχανία γραφικών υλών σαν συνδετικό υλικό μεταξύ γραφίτη και βαφών στα μολύβια.
- Στη γεωργία σαν προστατευτική και προσροφητική επίστρωση των σπόρων.
- Στη μεταλλουργία σαν συνδετικό υλικό των άμμων χύτευσης (π.χ. στην επεξεργασία του σιδήρου).

Σαν καταλύτης

- Στον εξευγενισμό των καυσίμων για τη διάσπαση των υδρογονανθράκων (petroleum oil cracking).
- Για την αφυδάτωση των ελαίων (π.χ. καστορέλαιο)
- Στην παρασκευή πολυστυρενίου και παρόμοιων ενώσεων
- Στη σύνθεση τερπενίων
- Στον εξευγενισμό εδωδιμων λιπών μετά τον κορεσμό τους με ιόντα Ni

Σαν υλικό κατακράτησης

- Σαν πρόσθετο στο compost για συγκράτηση νερού και βασικών θρεπτικών συστατικών στο έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα.
- Στη δημιουργία τεχνητής ομίχλης
- Σαν μονωτικό υλικό στους χώρους απόθεσης απορριμμάτων.

Σαν σταθεροποιητικό του αναμορφωμένου εδάφους και σαν πηγή αποθήκευσης θρεπτικών συστατικών και υγρασίας

- Για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν επιβαρυνθεί από μεταλλουργικές ή κατασκευαστικές δραστηριότητες.

B. Μπεντονίτης με νατριούχο σμεκτίτη: Ο μπεντονίτης είτε στη φυσική του μορφή είτε προκατεργασμένος με ιόντα Na^+ είναι σημαντικός εξαιτίας της ισχυρής διόγκωσής του σε πολικά υγρά. Μικρή πρόσμειξη νατριούχου μπετονίτη αυξάνει την πλαστικότητα, ενώ διασπείρεται ταχύτατα στο νερό και σε άλλα πολικά υγρά. Χρήσεις του είναι:

Χρήση της ιδιότητας συμπίεσης του νατριούχου μπετονίτη

- Στα χυτήρια σαν υλικό διαμόρφωσης του χάλυβα καθώς και στη χύτευση των σιδηρούχων και μη σιδηρούχων υλικών, όπου ο Na-μπεντονίτης προστίθεται σε ποσότητες 5-7%.
- Στην κατασκευή πυρίμαχων υλικών, όπου η προσθήκη Na-μπετονίτη δρα σαν συνδετικό υλικό σε πυριτικά πυρίμαχα, τούβλα από χαλαζία ή ζirkόνιο κτλ.
- Σαν πρόσθετο σε υαλοπίνακες για την κατασκευή μονωτών και υλικών αγγειοπλαστικής.
- Σαν πρόσθετο στην κατασκευή μονωτικών υλικών από άσβεστο και βερμικουλίτη.
- Σαν πρόσθετο στο σχηματισμό μπρικετών και σφαιριδίων άνθρακα, βιομηχανικής σκόνης, γραφίτη και μεταλλευμάτων.
- Στη βιομηχανία υφασμάτων για τον εμποτισμό υφασμάτων που απαιτούν ένα λεπτό ανόργανο φιλμ (slight crustification).
- Στη βιομηχανία γραφικών υλών (μικρή προσθήκη ισχυροποιεί την αντοχή των μολυβιών στη συμπίεση).
- Για τη μόνωση των χώρων απόθεσης απορριμμάτων με επικίνδυνα απόβλητα, όπως ραδιενεργά υλικά.

Χρήση των ικανοτήτων διασποράς και θιξοτροπικότητας

- Στις βαφές όπου χρησιμοποιείται η ιδιότητα της θιξοτροπικότητας
- Σαν πρόσθετο σε στιλβωτικές και λειαντικές κόλλες.
- Στη γεωργία σαν κομιστής μυκητοκτόνων και ζιζανιοκτόνων.
- Στις διεργασίες γεωτρήσεων, όπου θιξοτροπικό αιώρημα Na-μπετονίτη χρησιμοποιείται για την πλήρωση των οπών της γεώτρησης που έχουν μικρή συνοχή.
- Στη βιομηχανία καλλυντικών σε κρέμες προσώπου και αντηλιακά.
- Στη φαρμακοβιομηχανία σαν πρόσθετο σε κρέμες από ημιμορφίτη (σμιθσονίτη), σε υγρά επιθέματα, σε θεραπευτικές κρέμες υδραργύρου και ψευδαργύρου και σαν τεχνητή λάσπη για τη θεραπεία των ρευματικών παθήσεων.
- Στην παρασκευή λιπαντικών όπου ο νατριούχος μπετονίτης αυξάνει τη θερμική τους σταθερότητα.
- Στα απορρυπαντικά πλυντηρίου για έντονα ρυπασμένα υφάσματα.
- Σαν βασικό συστατικό των υγρών καθαριστικών των χεριών.
- Στη βιομηχανία των κατασκευών σαν προσθήκη στα μονωτικά ασβεστοκονιάματα του θεϊκού βαρίου.
- Στην προστασία του περιβάλλοντος για τη μόνωση των χώρων απόθεσης απορριμμάτων, όπου γίνεται εκμετάλλευση των διογκωτικών και φρακτικών ιδιοτήτων του Na-μπετονίτη υπό υγρές συνθήκες.

Χρήση της ιδιότητας του ελεγχόμενου ιξώδους και της πλαστικότητας

- Στην προετοιμασία του ενυδατωμένου τσιμέντου πόρτλαντ και στο μίγμα του ασβεστοκονιάματος, όπου η παρουσία του Na-μπετονίτη προσδίδει κινητικότητα και σκλήρυνση στη λάσπη και καθιστά τον συγκεκριμένο τύπο τσιμέντου κατάλληλο για ταχεία κατασκευή υπόγειων έργων μεγάλης αντοχής.
- Στην κατασκευή parking, δρόμων και αεροδρομίων και συγκεκριμένα στα μίγματα επιστρώσεως των αντίστοιχων επιφανειών.
- Στην κατασκευή ελαιωδών φυτοφαρμάκων.

Χρήση των ήπιων ιδιοτήτων προσρόφησης και απορρόφησης

- Στη ζυθοποιία, στην οινοποιία, στη βιομηχανία ζάχαρης και στην παρασκευή μελιού, όπου ο Na-μπετονίτης δρα σαν άμεσα διασπειρόμενο ανόργανο προσροφητικό.
- Στον καθαρισμό του νερού σε ορισμένους σταθμούς παροχής ύδατος.
- Στην απομάκρυνση των προϊόντων οξείδωσης από λιπαντικά έλαια, όπου η αποδοτικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της ποσότητας νερού που προσροφάτε στον μπετονίτη.
- Στην προσρόφηση και απαμίνωση ορισμένων αμμωνιακών οξέων.
- Στη φαρμακοβιομηχανία σαν φορέας ενεργών ουσιών (π.χ codeine phosphate, quinine hydrochloride).

Γ. Μπετονίτης με άλλα ιοντοεναλλάξιμα ιόντα: Ο μπετονίτης με τεχνητά ενσωματωμένα κατιόντα στα εσωτερικά του στρώματα δρα με ικανοποιητικό τρόπο λόγω των παρακάτω χρήσεών του:

- Ο συνθετικός Zn-μπετονίτης χρησιμοποιείται σαν καταλύτης σε αντιδράσεις αλκυλίωσης.
- Ο Ni-μπετονίτης χρησιμοποιείται σαν καταλύτης στην παρασκευή φυτικών ελαίων.
- Χρήση του Al-μοντμοριλλονίτη ως καταλύτη στην ενυδάτωση του αιθυλενίου.
- Η ύπαρξη Cr^{3+} και Fe^{3+} στα εσωτερικά στρώματα του μοντμοριλλονίτη, είναι η πιο ενεργή πηγή πρωτονίων σε ορισμένες καταλυτικές διεργασίες, όπως η καρβοξυλίωση των υδρογονανθράκων.
- Η παρουσία του Cu^{2+} στο μοντμοριλλονίτη καταλύει τη μη βιολογική αποσύνθεση του οξαμιδίου $(CONH_2)_2$, που συνιστά ένα ιδιαίτερα δραστικό λίπασμα.
- Ο Ag-μοντμοριλλονίτης στον οποίο παρεμβάλλεται ακρυλονιτρίλιο συνιστά ένα δραστικό αντιμικροβιακό και μυκητοκτόνο υλικό.
- Με διάφορα κατιόντα (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+}) ο μοντμοριλλονίτης δρα σαν φορέας του φυτοφαρμάκου “aminotriazole”.

Δ. Μπετονίτης ενεργοποιημένος με οξέα: Η ενεργοποίηση του μπετονίτη με HCl ή H_2SO_4 οδηγεί στη διάλυση ή την απομάκρυνση των οκταεδρικών του στρωμάτων και των εσωτερικών του κατιόντων και κατά

συνέπεια αυξάνει τον όγκο των πόρων, εντείνει την παρουσία του παραμένουτος άμορφου SiO₂ και αυξάνει τις προσροφητικές του ιδιότητες.

Χρήσεις

- Απομάκρυνση χρωστικών από λίπη και ιδιαίτερα από εδώδιμα έλαια.
- Στην παρασκευή βαφών, όπου γίνεται εκμετάλλευση της θιξοτροπίας του και της ιδιότητας διόγκωσής του που οδηγεί σε πάχυνση.
- Σαν πρόσθετο σε χαρτί με ελλειπή ποσότητα άνθρακα.

Ε. Οργανόφιλος μπεντονίτης: Παρασκευάζεται με προσθήκη τετρασθενούς αμμωνιακού άλατος περιεκτικότητας 90 έως 110 mg/100gr, σε αιώρημα μπετονίτη, που οδηγεί σε ταχεία και σχεδόν πλήρη εναλλαγή των περιεχόντων στον μπετονίτη (Konta, 1995).

Χρήσεις

- Σαν καταλύτης σε χημικές αντιδράσεις
- Στην παρασκευή θιξοτροπικών βαφών, όπου ο οργανόφιλος μπεντονίτης εμποδίζει την καθίζηση των χρωστικών, ελαττώνει το διαχωρισμό της υγρής φάσης και διευκολύνει την επίστρωσή τους.
- Σε ελαιώδη αιωρήματα που χρησιμοποιούνται σε γεωτρήσεις και είναι σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Σε λιπαντικές ύλες με αυξημένη θερμική αντίσταση, όπου ενισχύει τη δράση των αντιοξειδωτικών π.χ παρεμποδιστείς σκουριάς.
- Σε fiberglass (εμπορική ονομασία των ινών ύαλου) επιχρισμένου με ρητίνη, όπου δρα ενισχύοντας τις θιξοτροπικές του ιδιότητες και παρεμποδίζοντας το διαχωρισμό των ινών ύαλου από τη ρητίνη.
- Σαν προσροφητικό μέσο τοξικών ουσιών από οργανικά υγρά απόβλητα, καθώς και για τη μόνωση αστικών και βιομηχανικών χώρων απόθεσης απορριμμάτων, με το επιπρόσθετο πλεονέκτημα ότι μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί μετά από διαπύρωση στους 500°C.
- Σαν φορέας οργανικών φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων
- Σαν οργανομεταλλικά σύμπλοκα στα λιπάσματα
- Ενίσχυση των ικανοτήτων προσρόφησης του εδάφους
- Οι σμεκτίτες που είναι κορεσμένοι με μικρά υδρόφοβα οργανικά κατιόντα (π.χ τρι-μεθυλ-φαινυλ-αμμώνιο) έχουν την ικανότητα να προσροφούν ικανοποιητικά αρωματικούς υδρογονάνθρακες από το νερό.
- Στην παρασκευή καλλυντικών, κρεμών και γαλακτωμάτων
- Σε εναιωρήματα από μελάνι για τη διατήρηση της σταθερότητάς τους
- Σε στιλβωτικά προϊόντα
- Τα σύμπλοκα μπετονίτη με φαινόλη ή διαιθυλ-κετόνη συνιστούν ισχυρά προσροφητικά μέσα για τον Zn και το Ni από υδατικά συστήματα. Άλλα οργανοαργιλικά σύμπλοκα είναι χρήσιμα για την προσρόφηση άλλων μετάλλων
- Σαν υλικό συγκολλησεως στις οικοδομικές εργασίες, εμποδίζοντας τη διάβρωση

1.7.1.2. Βερμικουλίτης

Σημαντικά (από οικονομικής απόψεως) κοιτάσματα βερμικουλίτη απαντώνται κατά κύριο λόγο σε πετρώματα πλούσια σε βιοτίτη από τον οποίο και προέρχονται με υδρόθερμη μετατροπή. Ο χημικός τύπος του βερμικουλίτη είναι: Mg₃(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂Mg_{0,35}•4,5H₂O (Konta, 1995).

A1. Μη επεξεργασμένος βερμικουλίτης: Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τον καθαρισμό του νερού π.χ. για την προσρόφηση τοξικών μετάλλων από αυτό, όπως Pb (Fonseca et al., 2005), Zn, Cu (Fonseca, 2004; Xueyi and Katsutoshi, 2003), Cr (Sumathi et al., 2005), Cd (Konta, 1995).

A2. Θερμικά επεξεργασμένος βερμικουλίτης: Χρησιμοποιείται σε ορισμένους τομείς της βιομηχανίας, στις οικοδομικές εργασίες, στη γεωργία και στο περιβάλλον. Παρασκευάζεται με έντονη θέρμανση στους 800°C, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται μια πολλαπλή διαστολή του όγκου του υλικού. Οι χρήσεις του εξαρτώνται απ' το μέγεθος των κόκκων του υλικού και κατά συνέπεια από το βαθμό μηχανικής άλεσης που έχει υποστεί αυτό.

1. Κοκκομετρία 12,5-6,25mm

- Σε μίγματα compost, σαν ισχυρό προσροφητικό σε στάβλους και χοιροστάσια και για τη βελτίωση της δομής λασπωδών εδαφών.
- Σαν υλικό επώασης, στην προστασία των πετρελαιοαγωγών και σαν υλικό εσωτερικών επενδύσεων
- Στη φυτοκομία και στη γεωργία, όπου εφαρμόζεται σε υδροπονικές καλλιέργειες (καλλιέργεια φυτών σε διαλύματα θρεπτικών αλάτων) για τη βλάστηση των σπόρων και την ανάπτυξη ριζών.

2. Κοκκομετρία 6,25-3,36 mm

- Σαν μονωτικό κατά τη μεταφορά θερμών πλινθωμάτων χυτοσιδήρου, χρυσού, αργύρου κτλ.
- Σαν πυρίμαχη μόνωση σε κάμινους, φούρνους, θερμαντήρες νερού, δεξαμενές, καθώς και σαν θερμομονωτικό περίβλημα σωλήνων και λεβήτων.

3. Κοκκομετρία 3,36-2 mm

- Σε οικιακές, αγροτικές και εργοστασιακές μονώσεις π.χ στα τζάκια σαν πληρωτικό υλικό μεταξύ των πυρότουβλων, σαν προστατευτική επικάλυψη σε στέγες πατώματα κτλ.
- Στην προστασία χαλύβδινων δοκών και γενικά σαν επίστρωση κατά της υγρασίας.
- Σε μονωτικά (θερμικά και ηχητικά) ασβεστοκονιάματα.
- Σε διακοσμητικά γυψομάμαρα.

4. Κοκκομετρία 2-1 mm

- Για την ηχομόνωση σχολείων, δημοσίων κτιρίων, τηλεοπτικών στούντιο κτλ.

5. Κοκκομετρία 1-0,42 mm

- Σε ελαφρού βάρους μονώσεις (ηχητικές και θερμικές) οχημάτων, αεροπλάνων, φορτηγών ψυγείων κτλ.
- Σαν φίλτρα για τον καθαρισμό βιομηχανικών και αγροτικών εκροών.
- Σαν υλικό απόσπησης σε συνδυασμό με μπετονίτη.
- Στη γεωργία και κηπουρική για τη βελτίωση των εδαφών και την εξοικονόμηση νερού.

6. Κοκκομετρία 0,42-0,125 mm

- Σαν διηλεκτρικό σε ηλεκτρικούς πίνακες
- Σαν καταλύτης (ισομερίωση του α-pinene)
- Σαν καταλυτικός φορέας στη χημική βιομηχανία
- Στα εκρηκτικά για τη μείωση της επικινδυνότητάς τους

7. Κοκκομετρία 0,125-0,074 mm

- Σε λιπαντικά για την ελάττωση των τριβών και την αύξηση της θερμικής τους αντοχής
- Σαν πληρωτικό μέσο σε ελαστικά με λεία επιφάνεια, σε ασφάλτους
- Σαν επιχριστικό κατά το φινίρισμα των υφασμάτων
- Σαν φορέας καταλυτών και σαν βοηθητικό σε φίλτρα

8. Κοκκομετρία 0,074-0,053 mm

- Σε ταπετσαρίες για την επίτευξη σταθερότητας στο χρώμα
- Σε θερμοάντοχες ανόργανες βαφές
- Για τη δημιουργία ιξώδους σε έλαια
- Σαν επενδυτικό υλικό στις μήτρες (καλούπια) που χρησιμοποιούνται στη μεταλλοχοΐα

9. Κοκκομετρία <0,053 mm

- Σαν διαλυτικό χρώματος (λευκής βάσεως: άσπρη μπογιά προστιθέμενη στο βασικό χρώμα) σε βαφές αλουμινίου και σε μελάνι.

10. Κοκκομετρία <0,044 mm

- Πρόσθετο σε χαρτί χειροτεχνίας (από θεική κυτταρίνη)
- Φορέας εντομοκτόνων
- Πληρωτικό σε μπαταρίες, παστέλ ζωγραφικής κτλ.

11. Βερμικουλίτης ενεργοποιημένος με οξέα

- Είναι ένας αποτελεσματικός καταλύτης για την πυρόλυση (cracking) βαρέων καυσίμων, έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη εξαγωγή βενζίνης από αυτά (Konta, 1995)

1.7.2. Χρήσεις ζεολίθων

Οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται στη σύγχρονη βιομηχανία, με βάση τις μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες που παρουσιάζουν, όπως είναι η ομοιογενής μικροπορώδης δομή τους, η ικανότητα τους να λειτουργούν ως μοριακά κόσκινα, η ιοντοεναλλακτική τους ικανότητα, η δυνατότητα προσρόφησης και εκρόφησης νερού καθώς και η προσρόφηση αερίων, η θερμική τους σταθερότητα κ.λπ. (Helfferich, 1962) (Περράκη, 2007). Πιο συγκεκριμένα οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται:

1.7.2.1. Οικοδομικές κατασκευές

Η χρήση των ζεολίθων εμφανίζεται στην οικοδομική, τόσο ως δομικοί λίθοι όσο και στην παραγωγή τσιμέντων, ως υποκατάστατα του περλίτη και της κίσηρης. Τα αφρώδη ζεολιθικά προϊόντα είναι πολύ ισχυρότερα και ανθεκτικότερα στην τριβή και την απόξεση. Οι ζεολιθικές ποζολάνες χρησιμοποιούνται στα υδραυλικά τσιμέντα και τα τελικά προϊόντα σκυροδέματος δείχνουν να είναι πιο ανθεκτικά στην διάβρωση που συντελείται από το νερό.

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιήθηκαν από τους Ρωμαίους ως πρώτη ύλη για την παραγωγή σκυροδέματος και τσιμέντων στις εθνικές οδούς, υδραγωγεία και δημόσια κτήρια. Μελέτες σε Ιταλία και Γερμανία, έδειξαν ότι οι ζεολιθικοί τόφοι ήταν για εκατοντάδες χρόνια τα σημαντικά συστατικά των ποζολανικών συνδετικών τσιμέντων και σκυροδεμάτων στην κεντρική Ευρώπη. Οι πλούσιες σε κλινοπτιλόλιθο ποζολάνες, χρησιμοποιήθηκαν το 1912 στην κατασκευή του υδραγωγείου του Los Angeles, που έχει μήκος 240 μίλια, αντικαθιστώντας το 25% του απαιτούμενου τσιμέντου Portland, μειώνοντας το κόστος του έργου κατά 1.000.000 δολάρια, περίπου (Murpton, 1999; (Περράκη, 2007).

1.7.2.2. Επεξεργασία υδάτων

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ζεολίθων χρησιμοποιήθηκε και χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση αμμωνίας και αμμωνιακών ιόντων από αστικά και γεωργικά υδατικά απόβλητα, καθώς και κατιόντων μετάλλων που βρίσκονται πολύ συχνά σε βιομηχανικά απόβλητα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται φυσικοί ζεόλιθοι, όπως ο κλινοπτιλόλιθος, χαβαζίτης, μορδενίτης και φυλλιψίτης, αποθέματα των οποίων υπάρχουν σε αφθονία. Ο κλινοπτιλόλιθος συγκεκριμένα, επιδεικνύει υψηλή εκλεκτικότητα για το κατιόν του αμμωνίου (Papadopoulos et al., 1996; Metropoulos et al., 1993; Celik et al., 2001; Jun-Boum et al., 2002; Blanchard et al., 1984; Sarioglu, 2005; Hlavay et al., 1982; Rozic et al., 2000; Nour et al., 1997), ενώ και αρκετοί συνθετικοί ζεόλιθοι έχουν δοκιμαστεί με τους ζεόλιθους F και W να εμφανίζουν μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα για το αμμώνιο σε σχέση με τα φυσικά υλικά (Van Bekkum et al., 2001). Στις ιχθυοκαλλιέργειες το επίπεδο αμμωνίας και αμμωνίου στα ύδατα δεν φθάνει σε τοξικά επίπεδα χάρη στη χρήση κλινοπτιλόλιθου. Η απομάκρυνση της αμμωνίας και του αμμωνίου από τα υδατικά απόβλητα επιτυγχάνεται με πέρασμα αυτών από κλίνες πληρωμένες με ζεόλιθο. Συνήθως, προτιμάται φυσικός ζεόλιθος για το σκοπό αυτό, λόγω της φυσικής κοκκώδους μορφής του που τον καθιστά περισσότερο κατάλληλο για χρήση σε στήλες σε σχέση με τους συνθετικούς ζεόλιθους. Όταν κορεστούν με ιόντα αμμωνίου οι φυσικοί ζεόλιθοι είτε αναγεννώνται, είτε χρησιμοποιούνται απευθείας σαν λιπάσματα, αφού έχουν τη δυνατότητα να απελευθερώνουν με αργό ρυθμό κατιόντα αμμωνίου στο έδαφος. Η αναγέννηση περιλαμβάνει την έκπλυση του NH_4^+ από τους ζεόλιθους με τη χρήση κάποιου ανταγωνιστικού κατιόντος (Van Bekkum et al., 2001). Η παραπάνω εφαρμογή του ζεόλιθου συναντάται και στα φίλτρα των εμπορικών (οικιακών) ενυδρείων.

Η χρήση των ζεολίθων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα εφαρμόστηκε τόσο σε συστήματα διαλείποντος έργου αλλά και σε συστήματα σταθερών κλινών (Sabeha et al., 1994; Bailey et al., 1999; Babel and Kurniawan, 2003; Blanchard et al., 1984). Στη βιβλιογραφία αναφέρονται δεκάδες άρθρα σχετικά με αποτελέσματα δέσμευσης των κατιόντων μετάλλων από ζεόλιθους. Η απομάκρυνση Cr^{3+}

(Loizidou et al., 1992; Barros et al., 1997; Orhan and Kocaoba, 2007; Pansini et al., 1991; Alvarez-Ayso et al., 2003), Cd^{2+} (Maliou et al., 1992; Curcovic et al., 1997; Wingenfelder et al., 2005; Mier et al., 2001; Petrus and Warcho, 2005), Mn^{2+} (Erdem et al., 2004) Ni^{2+} (Faghian et al., 1999; Ahmad and El-Bishtawi, 1997; Papachristou et al., 1993), Zn^{2+} (Oren and Kaya, 2006; Trgo and Peric, 2003; Matis et al., 2004), Ag^{2+} (Top and Ulku, 2004), Cu^{2+} (Woinarski et al., 2003; Peric et al., 2004; Panayotova, 2001; Nikashina, 1980; Doula et al., 2002), Pb^{2+} (Inglezakis et al., 2003; Turan et al., 2005; Medvidovic et al., 2006; Bektas and Kara, 2004; Cincotti et al., 2001; Malliou et al., 1994; Langella et al., 2000), ειδικότερα από τον κλινοπτιλόλιθο δίδει σημαντικά αποτελέσματα απομάκρυνσης.

1.7.2.3. Γεωργία

Βάση της ιοντοεναλλακτικής τους ικανότητας και της δυνατότητας προσρόφησης και εκρόφησης νερού, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς ως πρόσθετα σε αμμώδη και γενικότερα σε πτωχά εδάφη. Η μεγάλη εκλεκτικότητα των ζεολιθών σε ιόντα NH_4^+ και K^+ χρησιμοποιήθηκε για εκμετάλλευσή τους ως "λίπασμα" στο έδαφος. Τα θρεπτικά ιόντα απελευθερώνονται σταδιακά μέσα σε μεγάλα χρονικά διαστήματα, αφού μπορούν να εναλλαχθούν με ιόντα, π.χ. ασβεστίου από το έδαφος, και λειτουργούν σαν ανόργανα λιπάσματα για την ανάπτυξη των φυτών. Για παράδειγμα η μεγάλη εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου έχει ως αποτέλεσμα την αργή απελευθέρωση της αμμωνίας και έτσι βελτιώνει την ικανότητα κατακράτησης αζώτου από το έδαφος. Σε πειράματα που έγιναν στην Ιαπωνία, με προσθήκη κλινοπτιλόλιθου στο έδαφος, σημαντικές αυξήσεις στην παραγωγή των καλλιεργειών παρατηρήθηκαν, όπως, στο σιτάρι (13–15%), μελιτζάνα (19–55%), μήλα (13–38%) και καρότα (63%) αναφέρθηκαν για προσθήκη 4–8 τόνων/εκτάριο ζεόλιθου.

Σε μια άλλη μελέτη στην Ουκρανία αναφέρεται ότι η προσθήκη ζεόλιθου σε αμμώδη εδάφη αύξησε την παραγωγή της πατάτας, του κριθαριού, του τριφυλλιού και του σιταριού, μετά από προσθήκη 15 τόνων/εκτάριο. Η προσθήκη NH_4^+ -κλινοπτιλόλιθου σε πειράματα θερμοκηπίου είχαν σαν αποτέλεσμα την αύξηση κατά 59% και 53% σε βάρος στα ραπανάκια σε μέτρια και ελαφρά αργιλώδη χώματα αντίστοιχα. 10% προσθήκη κλινοπτιλόλιθου σε άμμο, στην κατασκευή γηπέδων γκολφ, μειώθηκε η εκχύλιση των νιτρικών ιόντων.

Στην Ιταλία, οι φυσικοί ζεόλιθοι (σε μορφή σκόνης) χρησιμοποιήθηκαν στο ψεκάσμο οπωροφόρων δέντρων για την θανάτωση της ψείρας. Ο μηχανισμός αυτής της αντίδρασης δεν είναι ακόμη γνωστός, αλλά μπορεί ο ζεόλιθος να συμπεριφέρεται ως ξηραντικό υλικό, ακόμη και αν διαβρέχεται πλήρως πριν τη χρήση του. Ακόμη, μπορεί ο αλκαλικός χαρακτήρας του στο νερό να θανατώνει τα έντομα που έρχονται σε επαφή (Mumpton, 1999).

Στην Ελλάδα, μελετήθηκε η επίδραση της εφαρμογής ζεόλιθου στη χημεία του εδάφους σε πείραμα ανοικτής καλλιέργειας. Ποσότητα ζεόλιθου (1 kg/m^2) εφαρμόστηκε στο έδαφος το οποίο καλλιεργήθηκε με φυτά ντομάτας για 5 μήνες. Παρότι η εφαρμογή του ζεόλιθου δεν επηρέασε σημαντικά την παραγωγή της ντομάτας, παρουσιάστηκαν διαφορές στη σύσταση του εδάφους. Σημαντικότερες διαφορές παρουσίασαν οι περιπτώσεις του ολικού N και P. Η εργασία αυτή υποδεικνύει ότι η χρήση ζεόλιθου μπορεί να αποβεί ωφέλιμη ως προς την κατακράτηση των θρεπτικών ουσιών και συνεπώς στην προστασία των υπόγειων υδάτων (Stylianou et al., 2004).

Επιπρόσθετα, η χρήση των ζεολιθών για την απορρύπανση των εδαφών είναι πολύ σημαντική. Η χρήση τους σε εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Cd, Cu, Ni, Pb) αποκάλυψαν σημαντικά ποσοστά μειώσεων τους (Cheng-Fang et al., 1998; Shanableh and Kharabsheh, 1996; Pickering et al., 2002; Valcke et al., 1997; Rubicka and Jedrzejczyk, 1995; Chlopecka and Adriano, 1997).

Μια πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή είναι η χρήση κλινοπτιλόλιθου σαν προσθετικό σε καλλιέργειες μικρής κλίμακας σε συνθήκες μικροβαρύτητας (microgravity), όπως π.χ. σε διαστημικούς σταθμούς και υποβαρύτητας (hyrogravity), όπως π.χ. στην Σελήνη. Είναι γνωστό ότι τα φυτά παίζουν ζωτικής σημασίας ρόλο σε αναγεννώμενα συστήματα υποστήριξης της ζωής (regenerative life-support systems), τα οποία

χρησιμοποιούνται για μακράς διάρκειας διαστημικές αποστολές. Εκτός από την παραγωγή τροφής, τα φυτά έχουν την ικανότητα να αναγεννήσουν τον αέρα μετατρέποντας το CO₂ σε O₂, και με την εξατμισοδιαπνοή (evapotranspiration) να μετατρέψουν το ρυπασμένο νερό σε πόσιμο. Ωστόσο, οι συνθήκες βαρύτητας που επικρατούν στο διάστημα εμποδίζουν την ανάπτυξη των φυτών. Οι κλασικές μέθοδοι καλλιέργειας φυτών στο διάστημα γίνονται δύσκολες έως αδύνατες, αφού χρειάζονται συστήματα που αποτελούνται από αντλίες και ειδικά συστήματα ρύθμισης (hydroponic processes). Αντί για αυτά τα συστήματα μελετάται η καλλιέργεια σε “διαλύματα” ζεολίθων (zeoponic plant-growth system). Εκτός από την αργή απελευθέρωση θρεπτικών συστατικών, ο κλινοπιλόλιθος έχει την ικανότητα να διατηρεί σταθερό το pH χωρίς ειδικά συστήματα ρύθμισης, παρά μόνον με την προσθήκη νερού. Τα ίδια τα υποστρώματα εξάλλου μπορούν να χρησιμεύσουν και ως στατικά αρδευτικά συστήματα (static watering systems), απαλείφοντας ουσιαστικά την ανάγκη για αντλίες ανακύκλωσης και τα ανάλογα συστήματα ελέγχου (Mumpton, 1999).

Μια άλλη εφαρμογή τα τελευταία χρόνια είναι η χρήση του κλινοπιλόλιθου σε υδροπονικές καλλιέργειες (άνευ Υποστρώματος). Χάρη στις φυσικο-χημικές ιδιότητές του, ο ζεόλιθος λειτουργεί ως μια πολύ αποτελεσματική αποθήκη θρεπτικών ουσιών. Το προϊόν λειτουργεί σταθεροποιώντας τις θρεπτικές ουσίες που απαιτούνται για την ανάπτυξη του φυτού - όπως τα ιόντα του Αμμωνίου και Καλίου - και στη συνέχεια, τις απελευθερώνει σταδιακά, μέσω ενός μηχανισμού ώσμωσης “βραδείας αποδέσμευσης” που ελέγχεται από τα φυτά και ρυθμίζεται ανάλογα με τις ανάγκες τους. Έτσι, η χρήση του ζεόλιθου στις καλλιέργειες άνευ υποστρώματος -ιδίως σε μείγματα υποστρώματος με περλίτη- συνεισφέρει στην ελαχιστοποίηση των απωλειών και τη βελτίωση της διαθεσιμότητας των θρεπτικών ουσιών στα φυτά, πλεονεκτήματα που μεταφράζονται άμεσα σε: μείωση της περιβαλλοντικής μόλυνσης, μεγαλύτερη παραγωγικότητα και καλύτερη ποιότητα (S&B, 2010).

1.7.2.4. Κτηνοτροφία – Υγεία και διατροφή ζώων (Animal Nutrition and Health)

Η χρήση των ζεόλιθων σαν συμπλήρωμα διατροφής στα ζώα είναι γνωστή εδώ και αρκετές δεκαετίες. Από το 1965, έρευνες που έγιναν στην Ιαπωνία, χρησιμοποίησαν ≤10% κλινοπιλόλιθου και μορδενίτη σαν διαιτητικό συμπλήρωμα σε χοίρους και πουλερικά, έδειξαν ότι η ανάπτυξη των ζώων ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με αυτά που δεν είχε γίνει χρήση στη διατροφή τους και ταυτόχρονα σημαντική μείωση στο κόστος των υλικών διατροφής. Με προσθήκη στη διατροφή νεαρών και ώριμων χοίρων 5% κλινοπιλόλιθου, υπήρξε 16% αύξηση του βάρους τους. Οι οσμές στα περιττώματα των ζώων ήταν πολύ μειωμένες, λόγω της δέσμευσης των NH₄⁺ από το ζεόλιθο, και ο αριθμός και σοβαρότητα των ασθενειών που παρουσιάστηκαν ήταν μειωμένες.

Η αύξηση του βάρους των ζώων, προκαλείται από τους ζεόλιθους που λειτουργούν σαν δεξαμενή αμμωνίας στο γαστρεντερικό σύστημα, επιτρέποντας στο ζώο να χρησιμοποιεί το απορροφηθέν άζωτο πιο αποτελεσματικά. Η παρεμπόδιση ή και η ελαχιστοποίηση των διαρροιών και άλλων ασθενειών είναι πιο αποτελεσματική. Ζεόλιθος που περιέχει κατιόντα αμμωνίου μπορεί να στηρίζει την ανάπτυξη νιτρόφιλων βακτηρίων, τα οποία συνεισφέρουν στην υγεία των ζώων. Ο ζεόλιθος μπορεί να δεσμεύσει δηλητηριώδη και επιβλαβή βαρέα μέταλλα, ή πολύ απλά μπορεί να είναι ρυθμιστής του pH στο στομάχι των ζώων, με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση των στομαχικών και εντερικών διαταραχών (Mumpton, 1999).

Ο ζεόλιθος (κλινοπιλόλιθος) εγκρίθηκε πρόσφατα από την Ευρωπαϊκή Ένωση ως πρόσθετο τροφής με την Οδηγία της Ε.Ε. 70/524/EEC, Κανονισμός ΕΚ No. 2200/2001 (17.10.2001 L299/1,2&9). Το γεγονός αυτό διασφαλίζει την ποιότητα, την ασφάλεια και την αποτελεσματικότητά του, όταν χρησιμοποιείται σε ζωοτροφές. Εκτεταμένες επιστημονικές δοκιμές που διεξήχθησαν, αποδεικνύουν ότι ο κλινοπιλόλιθος έχει ευεργετικές επιπτώσεις στο πεπτικό σύστημα των ζώων, παρέχοντας στους παραγωγούς ένα φτηνό, φυσικό και κυρίως, ασφαλή τρόπο για τη μείωση των εκπομπών αμμωνίας στους χώρους όπου βρίσκονται τα ζώα, βελτιώνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Επίσης, αναφέρεται η βελτίωση της πεπτικής λειτουργίας και της υγείας των ζώων, λόγω δέσμευσης της περίσσειας αμμωνίου στο έντερο (βέλτιστη διαχείριση μικροχλωρίδας), και ακόμη, η βελτιστοποίηση της απόδοσης των ζώων. Επιπρόσθετα αναφέρεται ότι ο κλινοπιλόλιθος δεν έχει αρνητικές αλληλεπιδράσεις με τις βιταμίνες και τα ιχνο/μικροστοιχεία που χορηγούνται κατά διαστήματα στα ζώα (S&B, 2010).

1.7.2.5. Κομποστοποίηση – Επεξεργασία Ιλύος

Τις τελευταίες δεκαετίες η αυξανόμενη παραγωγή ιλύος από τους βιολογικούς σταθμούς και η ανάγκη διάθεσής της στο έδαφος, οδήγησε σε μια εναλλακτική επεξεργασία της με απώτερο σκοπό την παραγωγή ενός τελικού ποιοτικού προϊόντος. Η κομποστοποίηση της ιλύος είναι μια μέθοδος που βρίσκει ευρεία εφαρμογή τα τελευταία έτη, καθώς το τελικό προϊόν που προκύπτει είναι πλούσιο σε οργανική ουσία αλλά και άλλα στοιχεία, όπως άζωτο, κάλιο, μαγνήσιο, φώσφορο, στοιχεία τα οποία μπορούν να δώσουν “ζωή” σε “πτωχά” εδάφη. Παράλληλα όμως με τα ευεργετικά στοιχεία στην κομποστοποιημένη ιλύ μπορεί να περιέχονται βαρέα μέταλλα. Η συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο χώμα εξαρτάται άμεσα από τις φυσικοχημικές μορφές τους αλλά και από τις ιδιότητες του εδάφους. Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να εκχυλιστούν από το έδαφος και να επηρεάσουν έτσι την ποιότητα των υπογείων νερών. Ακόμη, εκτός από την εκχύλιση τους, μπορούν να δεσμευτούν από τα φυτά και να οδηγήσουν στην τροφική αλυσίδα. Επιπρόσθετα η μακροχρόνια διάθεση της ιλύος στο έδαφος μπορεί να επηρεάσει την οξύτητα του εδάφους αλλά και να παρουσιαστούν φαινόμενα συσσώρευσης, με πιο επικίνδυνα στοιχεία των φώσφορο και το άζωτο όπου μπορούν να οδηγήσουν στο φαινόμενο του ευτροφισμού.

Η χρήση των ζεόλιθων στην κομποστοποίηση οργανικών αλλά και ιλύος από βιολογικούς σταθμούς διερευνήθηκε από πολλούς επιστήμονες τα τελευταία έτη, προσπαθώντας να ελαχιστοποιήσουν τις επικίνδυνες παραμέτρους που αναφέρθηκαν πιο πάνω. Η χρήση του κλινοπτιλόλιθου στην κομποστοποίηση οργανικών από την κουζίνα αλλά και της ιλύος διερευνήθηκε ως προς την διεργασία της κομποστοποίησης και των φυσικοχημικών παραμέτρων που επηρεάζει καθώς και την ποιότητα και φυτοτοξικότητα του τελικού προϊόντος (Stylianou et al., 2008; Papadopoulos et al., 2009), την δέσμευση των μετάλλων από την ιλύ κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης (Zorpas et al., 2000; Zorpas, et al., 2002; Stylianou et al., 2008), ως προς τη δέσμευση των μετάλλων και την ανίχνευση τους σε καλλιέργειες ντομάτας (Kapetanios and Loizidou, 1992), την σχέση κοκκομετρίας και δέσμευσης μετάλλων, αλλά και των μορφών των μετάλλων που βρίσκονται στο τελικό προϊόν (Zorpas et al., 2002). Πέρα από την κομποστοποίηση, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιήθηκαν και σαν πρόσθετο για την διερεύνηση της επίδρασης τους στην εκχυλιστικότητα των βαρέων μετάλλων από την ιλύ όταν αυτή δύναται να διατεθεί στο έδαφος με πολύ καλά αποτελέσματα (Stylianou et al., 2008; Usman et al., 2004; Kosobucki et al., 2008).

1.7.2.6. Ιχθυοκαλλιέργειες

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να παίξουν τρεις ρόλους στις ιχθυοκαλλιέργειες: (i) να δεσμεύουν το αμμώνιο από τα εκκολαπτήρια, τα μέσα μεταφορά τους και από τα νερά των ενυδρείων, (ii) να παράγουν οξυγόνο στα συστήματα αερισμού των ενυδρείων αλλά και στα μέσα μεταφοράς τους και (iii) να συμπληρώνουν την διατροφή των ψαριών.

Όταν τα ψάρια εκτρέφονται σε κλειστά συστήματα, όπως λίμνες δημιουργείται το πρόβλημα των πολύ υψηλών επιπέδων αμμωνίας. Η συγκέντρωση αμμωνίας, ακόμη και αν είναι λίγα ppm πάνω από το επιτρεπτό όριο, είναι εξαιρετικά επιβλαβής για τα ψάρια. Η χρήση φιλιψίτη από Neapolitan Yellow Tuff χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση NH_4^+ από την εκροή αλμυρού νερού σε εκκολαπτήρια γαρίδας. Παρά το ότι οι ζεόλιθοι δεν δίνουν τόσο καλά αποτελέσματα σε αλμυρά νερά από ότι σε γλυκά, τα αποτελέσματα αυτά, προτείνουν περιορισμένη χρήση τους σε θαλάσσια συστήματα. Η περιεκτικότητα σε NH_3 σε φορτηγό-δεξαμενή που μετέφερε ζωντανά ψάρια, μειώθηκε με τη χρήση ζεόλιθου. Η Jungle Laboratories (Comfort, TX) ανέπτυξε ένα σύστημα όπου γινόταν προσθήκη ζεόλιθου σε πλαστικές σακούλες που περιείχαν τροπικά ψάρια, για να δεσμεύουν την NH_3 που παραγότανε κατά τη διάρκεια της μεταφοράς τους. Στις Η.Π.Α. τουλάχιστον τέσσερις τύποι ζεόλιθου βρίσκονται στην αγορά και χρησιμοποιούνται στα φίλτρα των ενυδρείων.

Οι φυσιολογικές ομοιότητες των ψαριών με τα πουλερικά δείχνουν ότι τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν με την διατροφή κοτόπουλων με ζεόλιθων, μπορεί να είναι πανομοιότυπα αλλά και σε μεγαλύτερο βαθμό στα ψάρια και με μεγάλο κέρδος στο κόστος διατροφής. Πολλοί συγγραφείς αναφέρουν ότι μικρή προσθήκη

κλινοπτιλόλιθου (2%) στην διατροφή των σολομών (trout) είχαν σαν αποτέλεσμα $\leq 10\%$ βελτίωσης στην ανάπτυξη βιομάζας, χωρίς την παρουσία ασθeneιών στα ψάρια (Mumpton, 1999).

1.7.2.7. Διαχείριση Ζωικών Απορριμμάτων (Animal-Waste Treatment.)

Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι ικανοί να (i) μειώνουν τις δυσοσμίες, (ii) να ελέγχουν την περιεχόμενη υγρασία για την καλύτερη διαχείριση των περιττωμάτων και (iii) να καθαρίζουν το αέριο μεθάνιο που παράγεται από την αναερόβια χώνευση της κοπριάς. Εκατοντάδες τόνοι κλινοπτιλόλιθου χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο στην Ιαπωνία, σε φάρμες κοτόπουλων, όπου αναμιγνύεται με τις κουτσουλιές. Ακόμη, χρησιμοποιείται στις συσκευές καθαρισμού των αερίων, όπου διαχωρίζει την NH_3 από τον αέρα, χωρίς να χάνεται η θερμότητα η οποία συνοδεύει τον εξαερισμό σε κρύες εποχές. Σε μια άλλη έρευνα, κοκκώδης κλινοπτιλόλιθος χρησιμοποιήθηκε στην άχυνση των βοοειδών ($2,44 \text{ kg/m}^2$), μειώνοντας την ανάπτυξη NH_3 και γενικότερα των οσμών (Mumpton, 1999).

Επιπρόσθετα, αναφέρεται η σημαντική χρήση τους ως πρόσθετο σε άμμο υγιεινής κατοικίδιων ζώων. Χάρη στην υψηλή επιλεκτικότητα για την αμμωνία, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δραστικός προσροφητικός παράγοντας σε προϊόντα υγιεινής κατοικίδιων ζώων. Έλεγχοι που διεξήχθησαν για λογαριασμό της S&B αποδεικνύουν ότι η χρήση του ζεόλιθου, σε συνδυασμό με άλλα ορυκτά (π.χ. μπεντονίτης, σεπίόλιθος), που χρησιμοποιούνται σήμερα στην αγορά υγιεινής κατοικίδιων ζώων, περιορίζει στο μέγιστο βαθμό τις οσμές, χωρίς να επηρεάζει την δυνατότητα σχηματισμού καλής ποιότητας σβόλων, την κατανομή σωματιδίων-μεγέθους ή άλλες επιθυμητές ιδιότητες αυτών των προϊόντων (S&B, 2010).

1.7.2.8. Κατεργασία πυρηνικών αποβλήτων-Δέσμευση ραδιενεργών στοιχείων

Οι ζεόλιθοι όπως και άλλα υλικά με ιοντοεναλλακτικές ιδιότητες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση συγκεκριμένων ραδιονουκλιδίων από χαμηλής και μέσης στάθμης πυρηνικά απόβλητα. Οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας της αφθονίας τους και του χαμηλού τους κόστους. Τα βασικά ραδιενεργά συστατικά των πυρηνικών αποβλήτων είναι το $^{90}\text{Sr}^{2+}$, το $^{134}\text{Cs}^+$ και το $^{137}\text{Cs}^+$. Εξαιρετικής σημασίας είναι η απομάκρυνση των νουκλιδίων αυτών από εκροές που περιέχουν σημαντικές ποσότητες από ανταγωνιστικά κατιόντα, όπως τα Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ καθώς και μια ποικιλία ανιόντων. Ο κλινοπτιλόλιθος και ο χαβαζίτης είναι οι ζεόλιθοι που χρησιμοποιούνται πιο συχνά για την κατεργασία πυρηνικών αποβλήτων καθώς υπάρχουν σε αφθονία και έχουν καλή εκλεκτικότητα για μεγάλο αριθμό ραδιονουκλιδίων (π.χ. ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{45}Ca και ^{51}Cr). Οι "φορτισμένοι" πλέον ζεόλιθοι με ραδιονουκλίδια μετατρέπονται σε τσιμέντο, γυαλί ή και σε κεραμικά υλικά και αποθηκεύονται με ασφάλεια (Van Bekkum et al., 2001; Mumpton, 1999). Ο φυσικός φυλλιψίτης έχει επίσης βρει εφαρμογές στον τομέα αυτό, ενώ και ο φυσικός λαυμοντίτης στην ασβεστούχο μορφή του παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα για το $^{90}\text{Sr}^{2+}$. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι 4A και 13X απεδείχθησαν ιδιαίτερα χρήσιμοι για την απομάκρυνση του $^{90}\text{Sr}^{2+}$ σε προσομοιώσεις πυρηνικών αποβλήτων, ενώ ο συνθετικός μορδενίτης απομακρύνει αποτελεσματικά το $^{137}\text{Cs}^+$ από προσομοιώσεις και πραγματικά πυρηνικά απόβλητα. Οι εμπορικοί ζεόλιθοι Ionsiv IE-96 και A-51 χρησιμοποιήθηκαν αποτελεσματικά στην απορρύπανση ραδιενεργών υδατικών αποβλήτων που παρήχθησαν από τον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια του ατυχήματος "Three Mile Island". Η ιοντοεναλλαγή δεν συνιστά τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης ραδιονουκλιδίων. Οι ζεολιθικοί κρύσταλλοι είναι δυνατόν να δρουν σαν υποστρώματα για την επιφανειακή ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των ιοντικών ειδών ή για την καταβύθιση των ουδέτερων. Ανάλογα με το pH, τη θερμοκρασία κτλ. τα ραδιονουκλίδια σαν κατιοντικά, ουδέτερα ή ακόμη και σαν ανιοντικά είδη. Ο Olguin αναφέρει την προσρόφηση ενός αριθμού νουκλιδίων που αποτελούν προϊόντα της σχάσης των ^{235}U και ^{239}Np στους ζεόλιθους τύπου Y, στο φυσικό εριονίτη και στον μετονίτη. Μόνο σε λίγες περιπτώσεις και σε συγκεκριμένες συνθήκες pH η ιοντοεναλλαγή είναι υπεύθυνη για την απομάκρυνση των προϊόντων σχάσης από τους ζεόλιθους. Στην περίπτωση της απομάκρυνσης ουρανίου από τον κλινοπτιλόλιθο, η ιοντοεναλλαγή εμφανίζεται κάτω από ορισμένες συνθήκες που προϋποθέτουν την ύπαρξη UO_2^{2+} , ενώ η προσρόφηση των ειδών ουρανίου στη ζεολιθική κρυσταλλική επιφάνεια σε σχεδόν ουδέτερο pH είναι ο κυριότερος παράγοντας απομάκρυνσης του ουρανίου από το διάλυμα. Μετά τη δέσμευση της επιθυμητής ποσότητας νουκλιδίων στη στερεά φάση, οι ζεόλιθοι κατεργάζονται με ένα συμπυκνωμένο διάλυμα άλατος προκειμένου να γίνει έκπλυση των νουκλιδίων και να επαναχρησιμοποιηθεί ο ζεόλιθος (αναγεννημένες κλίνες ζεολίθων). Σε άλλες περιπτώσεις τα ραδιονουκλίδια μετά την απομάκρυνσή τους από το περιβάλλον

αποθηκεύονται μόνιμα στους ζεόλιθους και για να απομακρυνθεί ο κίνδυνος της εκχύλισής τους στο περιβάλλον, οι ζεόλιθοι στερεοποιούνται με σκυρόδεμα ή γυαλί.

Επιπρόσθετα, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για την απορρύπανση ζώων που έχουν εκτεθεί που έχουν εκτεθεί σε ραδιενέργεια μετά από ατυχήματα, όπως στην περίπτωση του Chernobyl (Van Bekkum et al., 2001). Συγκεκριμένα, ποσότητες κλινοπτιλόλιθου ανακατεμένες με τροφές δόθηκαν σε πρόβατα που βοσκούσαν σε μολυσμένο γρασίδι από το ατύχημα του Chernobyl. Το επίπεδο του ισοτόπου Καισίου στα πρόβατα μειώθηκε αισθητά (Dyer, 1988). Επίσης, η προσθήκη ζεολιθών στο έδαφος του Chernobyl ελάττωσε την απορρόφηση των ραδιονουκλιδίων από τα φυτά κατά 2 έως 3 φορές για το $^{137}\text{Cs}^+$ και κατά 50 έως 70% για το $^{90}\text{Sr}^{2+}$. Το πλέον ίσως ενδιαφέρον στοιχείο είναι ότι φαρμακευτικό σκεύασμα που περιείχε κλινοπτιλόλιθο χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς στην απομάκρυνση των ραδιονουκλιδίων από το ανθρώπινο σώμα, αφού αυτή αυξήθηκε κατά ένα παράγοντα από 3 έως 5. Στη Βουλγαρία ετοιμάστηκαν χάπια και μπισκότα που περιείχαν ζεόλιθο για να αντιμετωπίσουν τις επιδράσεις από το ατύχημα του Chernobyl (Mumpton, 1999).

1.7.2.9. Εμπορικά Προϊόντα (Consumer Products)

Πολλά προϊόντα που περιέχουν ζεόλιθο εμφανίζονται στην αγορά τα τελευταία έτη, σε πολλές χώρες, όπως οι Η.Π.Α., Ιαπωνία, Ουγγαρία, Κούβα και Γερμανία, και η κύρια χρήση τους είναι ως αποσμητικά και ως υλικά υγιεινής κατοικίδιων (pet litters) για να δεσμεύουν το νερό και τις οσμές που προκαλούνται από την NH_3 που προέρχεται από τα ούρα των κατοικίδιων. Ακόμη, σκόνη κλινοπτιλόλιθου, αναφέρεται να χρησιμοποιείται σε αχυρώνες και στάβλους αλόγων για τον περιορισμό των οσμών. Οι εφαρμογές αυτές βασίζονται κυρίως στην ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου να εναλλάσσει την NH_4^+ από υδατικά διαλύματα και να περιορίζει την διαφυγή NH_3 στην ατμόσφαιρα. Άλλα προϊόντα απόσμησης χρησιμοποιήθηκαν στην αγορά για να απομακρύνουν οσμές από παπούτσια, μπότες, αθλητικά υποδήματα (π.χ. Stinky Pinkys και Odor Zappers), κάλαθους σκουπιδιών, ψυγεία, κ.λπ. Στη Ρωσία, ένα ασυνήθιστο προϊόν (Zeo-Light) χρησιμοποιήθηκε, όπου περιείχε μαξιλαράκια με ζεόλιθο και τοποθετούνταν στα φέρετρα για περιορισμό των οσμών από την σήψη (Mumpton, 1999).

1.7.2.10. Ιατρική - Φαρμακευτικά προϊόντα

Οι ζεόλιθοι μπορεί να είναι μεγάλης σημασίας στην ιατρική και τη φαρμακοβιομηχανία στο εγγύς μέλλον, δεδομένου ότι πολλές διεργασίες βιοϊατρικής συνδέονται στενά με την ιοντοεναλλαγή, την προσρόφηση και την κατάλυση. Οι λόγοι για αυτό είναι: (α) οι ζεόλιθοι έχουν γνωστές βιολογικές ιδιότητες και επιπλέον χημική και βιολογική σταθερότητα, (β) αντιστρεπτή δέσμευση μικρών μορίων, (γ) η εκλεκτικότητα τους βάση του σχήματος και του μεγέθους στοιχείων, (δ) οι φυσικοχημικές ιδιότητες τους, κ.α.

Οι ζεόλιθοι έχουν ερευνηθεί ως πρόσθετες ύλες σε ζωοτροφές για την πρόληψη ασθενειών και τη βελτίωση της υγείας τους. Η χρήση των ζεολιθών στη διατροφή των ζώων έδειξε να απομονώνουν τις μυκοτοξίνες και να μειώνουν την απορρόφηση τους εντός του γαστρεντερικού συστήματος τους. Η κατανάλωση δημητριακών καρπών και άλλων ζωοτροφών που είναι μολυσμένες με μυκοτοξίνες, έχει πολυάριθμες αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία και τις αποδόσεις των παραγωγικών ζώων. Η κρυσταλλική δομή των ζεολιθών επιτρέπει την απορρόφηση και την παγίδευση των μορίων των μυκοτοξινών μειώνοντας έτσι σημαντικά τη συγκέντρωσή τους. Ο βαθμός δέσμευσης είναι ιδιαίτερα έντονος στην περίπτωση των αφλατοξινών όπου σχηματίζεται ισχυρός χημικός δεσμός μεταξύ της ολικής ομάδας του μορίου τους και του κρυσταλλικού πλέγματος των ζεολιθών [Papaioannou et al., (2005); Tomasevic-Canovic et al., (2001); Oguz et al., (2003); Papaioannou et al., (2002); Parlat et al., (1999)].

Ανεπαρκής ποσότητες ασβεστίου στο αίμα των αγελάδων μπορούν να προκαλέσουν δυσλειτουργίες με αποτέλεσμα να μην μπορούν να μείνουν όρθια (δυσλειτουργία των νευρών και των μυών), ασθένεια γνωστή ως γαλακτώδης πυρετός (milk fever). Η χρήση των συνθετικών (zeolite A) και φυσικών ζεολιθών (κλινοπτιλόλιθος) αναφέρεται για την αντιμετώπιση αυτής της ασθένειας [Goff (2008); Thilsing-Hansen et al., (2002); Overton and Waldron (2004); Katsoulos et al., (2005); Bosi et al., (2002)]. Ακόμη, έχει βρεθεί ότι η μακροχρόνια χορήγηση κλινοπτιλόλιθου σε ποσοστό 2,5% των συμπυκνωμένων ζωοτροφών

γαλακτοπαραγωγών αγελάδων μειώνει σημαντικά το ποσοστό εμφάνισης κλινικών περιστατικών κέτωσης στη διάρκεια του πρώτου μήνα μετά τον τοκετό [Rajala-Schultz et al., (1998); Katsoulos et al., 2006].

Ένα από τα κύρια προβλήματα που παρουσιάζονται είναι γαστρεντερικοί παρασιτικοί οργανισμοί, οι οποίοι συσχετίζονται με τη μείωση της παραγωγικότητας στα ζώα. [Deligiannis et al., (2005)]. Κύρια σύμπτωμα των οργανισμών αυτών είναι η παρουσία διάρροιας. Διάφοροι ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την επίδραση της χρήσης φυσικών ζεόλιθων και κυρίως του κλινοπτιλόλιθου, στην αντιμετώπιση περιστατικών διάρροιας και στην απορρόφηση αντισωμάτων σε διάφορα είδη ζώων. Αρκετοί πειραματισμοί απέδειξαν την αποτελεσματικότητα των φυσικών ζεόλιθων στην αντιμετώπιση διαρροϊκών καταστάσεων τόσο σε μόσχους όσο και σε χοίρους [Sadeghi and Shawrang (2008); Papaioannou et al., (2005); Norouzian et al., (2010); Mumpton and Fishman (1977)]. Μελετητές, κυρίως από την Κούβα, τα τελευταία χρόνια διαπίστωσαν τη χρησιμότητα των ζεόλιθων στην αντιμετώπιση διαρροϊών διαιτητικής και λοιμώδους αιτιολογίας στον άνθρωπο, με αποτέλεσμα την παρασκευή αντιδιαρροϊκών σκευασμάτων στα οποία ο κλινοπτιλόλιθος αποτελεί βασικό συστατικό (Enterex anti-darrheic tablet) [Rodriguez-Fuentes et al., (2006); Rodriguez-Fuentes et al., (1997)]. Επίσης, προχώρησαν στην παρασκευή ενός άλλου φαρμάκου (ταμπλέτας), του Neutacid, για την αντιμετώπιση της όξινης φάσης του γαστρικού υγρού [Rodriguez-Fuentes et al., (2006)]. Η ταμπλέτα αυτή μπορεί να βοηθήσει στην καλύτερη λειτουργία της ασπιρίνης, μιας και μπορεί να διαλυθεί ευκολότερα σε ένα πιο βασικό περιβάλλον στην παρουσία του neutacid, παρά στο όξινο περιβάλλον του γαστρικού υγρού [Lam et al., (1998)].

Επιπλέον, αρκετές μελέτες αναφέρουν τη χρήση των ζεολιθων, ως μεταφορείς και δότες δραστικών συστατικών. Η ιδιότητα αυτή βρήκε εφαρμογή στη θεραπεία της ακμής, αφού φαρμακευτικά σκευάσματα που περιέχουν ζεόλιθο μπορούν να εφαρμοστούν στο δέρμα (εξωτερικά) για τη θεραπεία της [Carretero and Pozo (2009); Cerri et al., (2004); Bonferoni et al., (2007)]. Η χρήση αυτή των ζεολιθων (σκόνης) αναφέρεται και σε εφαρμογές σε εξωτερικά τραύματα, αν και δεν έχει γίνει κάποια συστηματική μελέτη, πληροφορίες αναφέρουν ότι σε ορυχεία στις Η.Π.Α. οι πληγές και τα γδαρσίματα των εργαζομένων οι οποίοι ήταν εκτεθειμένοι στη σκόνη ζεόλιθου, γιατρεύτηκαν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Στην Κούβα, είναι κοινή πρακτική να χρησιμοποιείται σκόνη ζεόλιθου στις πληγές των αλόγων και των αγελάδων για να επιταχύνουν την θεραπευτική διαδικασία [Mumpton (1999); Pavelic et al., (2003)].

Μια άλλη εφαρμογή που μελετάτε τα τελευταία χρόνια, είναι η χρήση των ζεολιθων ως βοηθητική ουσία στην αντιμετώπιση τύπων καρκίνου. Μελέτες αναφέρουν ότι όταν έγινε χρήση κλινοπτιλόλιθου (από το στόμα) σε ποντίκια και σκύλους, που υπέφεραν από διάφορα είδη όγκων, οδήγησε σε μείωση του μεγέθους μερικών όγκων. Τα καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν στη θεραπεία του καρκίνου του δέρματος στους σκύλους [Pavelic et al., (2001); Zarkovic et al., (2003); Pavelic et al., (2002); Muck-Seler et al., (2003)]. Επίσης, αναφέρετε ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιβακτηριδιακό υλικό [Rivera-Garza et al., (2000); De la Rosa-Gomez et al., (2008)]

1.7.2.11. Βιομηχανία χαρτιού

Στη χαρτοβιομηχανία ως πληρωτικό υλικό σε αντικατάσταση των αργίλων. Το χαρτί «κραφτ» που έχει ως πληρωτικό υλικό κλινοπτιλόλιθο είναι πιο χοντρό, περισσότερο αδρανές, ευκολότερο στην κοπή και λιγότερο επιδεκτικό στην απορρόφηση μελάνης σε σχέση με χαρτί που έχει άργιλο ως πληρωτικό υλικό. Το 1976, συνδυάστηκε κλινοπτιλόλιθος και μορντενίτης με οργανικές βαφές, για τη δημιουργία χρωστικών υλικών ανθεκτικών στη θέρμανση και τα οξέα. Τα χρωστικά αυτά υλικά χρησιμοποιούνται στην κατεργασία χαρτιού γραφής και στο χρωματισμό πλαστικών (Περράκη, 2007).

1.7.2.12. Αποθήκευση ηλιακής ενέργειας

Την τελευταία δεκαετία το Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Μασαχουσέτης (M.I.T.), όπως επίσης και το Πανεπιστήμιο του Τέξας, έχουν σημειώσει μεγάλη επιτυχία στη χρήση κλινοπτιλόλιθου και χαμπαζίτη για τη δέσμευση και απελευθέρωση θερμότητας από ηλιακή ακτινοβολία, σε εγκαταστάσεις κλιματισμού και θέρμανσης νερού (Περράκη, 2007).

1.7.2.13. Προσρόφηση νερού και ξήρανση

Οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να προσροφούν και να διαχέουν μόρια νερού. Η πιο απλή εφαρμογή με βάση την ικανότητα αυτή είναι η ξήρανση, όπου οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για να ελέγχουν αποτελεσματικά τα επίπεδα της υγρασίας. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται οι ζεόλιθοι μορδενίτης και κλινοπτιλόλιθος. Ειδικά ο κλινοπτιλόλιθος είναι καλύτερος όσον αφορά την προσρόφηση ατμών νερού σε χαμηλές πιέσεις, από πολλά άλλα βιομηχανικά ανόργανα υλικά, όπως το οξείδιο του αλουμινίου (aluminium oxide) και την πυριτική γέλη (silica gel). Η ιδιότητα αυτή των ζεολίθων να προσροφούν με ευκολία το νερό, τους έδωσε την ικανότητα να χρησιμοποιούνται στο διαχωρισμό μικρών ποσοτήτων νερού από οργανικά διαλύματα (Tsitsishvili, et al., 1992). Η ιδιότητα αυτή των ζεολίθων να προσροφούν με ευκολία το νερό, τους έδωσε την ικανότητα να χρησιμοποιούνται στο διαχωρισμό μικρών ποσοτήτων νερού από οργανικά διαλύματα.

1.7.2.14. Απορρόφηση Αερίων και Κατάλυση

Δυο βασικές χρήσεις των τεχνητών μοριακών κόσκινων είναι στον καθαρισμό αερίων υδρογονανθράκων και στην προετοιμασία καταλυτών στην επεξεργασία του πετρελαίου. Γενικά, οι φυσικοί ζεόλιθοι δεν ανταγωνίζονται τους συνθετικούς στην απορρόφηση ή και στις καταλυτικές τους εφαρμογές, λόγω μικρότερης χωρητικότητας και στην παρουσία σε κάποιο βαθμό, στοιχείων όπως ο Fe και άλλα καταλυτικά "δηλητήρια". Τα περισσότερα φυσικά υλικά έχουν μικρότερο άνοιγμα πόρων από τα συνθετικά.

Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν συγκεκριμένους τύπους ζεολίθων και έκαναν σημαντική πρόοδο στην ξήρανση και στον καθαρισμό ορισμένων όξινων αερίων (acid gases). Για παράδειγμα, ο μορδενίτης και ο χαμπαζίτης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του CO₂ και του H₂O από το φυσικό αέριο. Union Carbide Corporation (τώρα UOP Corporation, Tarrytown, NY) έφερε στην αγορά το προϊόν AW-500 (φυσικός χαμπαζίτης) για την απομάκρυνση από ροή H₂ (pH < 2), H₂O από Cl₂ και CO₂ από αέριες εκπομπές. NRG Corporation (Los Angeles) χρησιμοποίησαν χαμπαζίτη και την απομάκρυνση των πολικών ενώσεων H₂O, H₂S, και CO₂ από φυσικό αέριο, και ανέπτυξαν μια μέθοδο με χρήση ζεόλιθου για καθαρισμό του μεθανίου που παραγόταν από την αποδόμηση των σκουπιδιών σε XYTA του Los Angeles.

Τροποποιώντας την επιφάνεια του κλινοπτιλόλιθου με μακρομοριακές αμίνες, έδωσαν την δυνατότητα να δεσμεύσουν βενζένιο (benzene), τολουένιο (toluene) και ξυλένιο (xylene) στην παρουσία νερού, μια διαδικασία που υπόσχεται τον καθαρισμό της βενζίνης και άλλων πετρελαιοειδών. Αυτά τα υδρόφιλα προϊόντα μπορούν να επεξεργαστούν μεταγενέστερα με επιπρόσθετες αμίνες ώστε να προκύψουν σαν ανιοντοεναλλάκτες, ικανών για να δεσμεύσουν ουσίες, όπως το εξασθενές χρώμιο, αρσενικό, σελήνιο, και άλλες ανιοντικές ενώσεις επικίνδυνων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα (Mumpton, 1999).

1.7.2.15. Απορρυπαντικά

Μέχρι το 1970 σαν αποσκληρυντικό νερού στα απορρυπαντικά χρησιμοποιούνταν νατριούχα τριπολυφωσφορικά άλατα. Τα αυξημένα επίπεδα των φωσφορικών αλάτων οδήγησαν σε σημαντική αύξηση του ευτροφισμού, λόγω του ότι τα συγκεκριμένα άλατα δρουν σαν λίπασμα και ευνοούν την ανάπτυξη του άλγους που οδηγεί σε σημαντική ελάττωση του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου και κατά συνέπεια στη σταδιακή εξουδετέρωση της γηγενούς χλωρίδας και πανίδας. Τα νατριούχα τριπολυφωσφορικά άλατα έχουν την ιδιότητα να σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με τα ιόντα Ca²⁺ και Mg²⁺ σε διαλύματα, εμποδίζοντας έτσι την καταβύθιση τους με επιφανειοενεργές ενώσεις ή σαν ανθρακικά άλατα και επομένως ελαττώνοντας την εναπόθεση στερεών στα ρούχα καθώς και τις απώλειες των επιφανειοενεργών ενώσεων. Οι ζεόλιθοι έχουν σταδιακά αντικαταστήσει τα φωσφορικά άλατα στα απορρυπαντικά εξαιτίας της εκλεκτικότητας τους για τα ιόντα Ca²⁺ και Mg²⁺, ενώ παράλληλα δεν προκαλούν περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Απορρυπαντικά που περιέχουν ζεόλιθους αντί φωσφατών, θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον υλικά και διακρίνονται σε (α) στο λευκό απορρυπαντικό με συνθετικό ζεόλιθο και (β) στο σκουρόχρωμο απορρυπαντικό με φυσικό ζεόλιθο (κλινοπτιλόλιθο) (Περράκη, 2007).

1.8. Έρευνα Αγοράς Αργίλων - Ζεόλιθων

1.8.1. Αργίλοι

Σύμφωνα με στοιχεία της Υπηρεσίας Γεωλογικών Ερευνών των Η.Π.Α., υφίστανται έξι εμπορικοί τύποι αργίλων:

- η σφαιρική άργιλος (ball clay),
- ο μπεντονίτης (bentonite)
- η κοινή άργιλος και ο αργιλικός σχιστόλιθος (common clay and shale)
- η πυρίμαχη άργιλος (fire clay)
- η πλυντράδα γη (fuller's earth)
- και ο καολίνης (kaolin).

Η σφαιρική άργιλος αποτελείται κυρίως από καολινίτη με μικρότερες ποσότητες ιλλίτη, χλωρίτη, σμεκτίτη, χαλαζία και οργανικών υλών. Ο μπεντονίτης συνίσταται κυρίως από σμεκτίτη (μοντοριλλονίτη) με μικρότερες ποσότητες αστριούχων, βιοτίτη και χαλαζία. Η κοινή άργιλος και ο σχιστόλιθος περιέχουν ιλλίτη και χλωρίτη σαν κύρια συστατικά. Η πυρίμαχος άργιλος συνίσταται από καολινίτη και χαλοϋσίτη (halloysite). Η πλυντρίς γη αποτελείται από ατταπουλγίτη (attapulgit), μοντοριλλονίτη πλούσιο σε ασβέστιο και χαλαζία. Ο καολίνης περιλαμβάνει κυρίως καολινίτη ή άλλα ορυκτά της ομάδας του καολίνη. Κριτήρια για τη διάκριση των έξι τύπων αργίλων είναι η ορυκτολογική τους σύσταση, η πλαστικότητα τους, το χρώμα τους, η απορροφητική τους ικανότητα, η συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση και οι ιδιότητες διαύγασης που έχουν.

1.8.1.1. Έρευνα Αγοράς Μπεντονίτη

Η παραγωγή του μπεντονίτη κυριαρχείται από τις ΗΠΑ και σε μικρότερη έκταση από την Ελλάδα, τις χώρες της CIS [Commonwealth of Independent States (12 από τις 15 πρώην Σοβιετικές Δημοκρατίες, εκτός της Εσθονίας, Λετονίας και Λιθουανίας)] και την Τουρκία.

Πίνακας 1.14. Παγκόσμια παραγωγή Μπεντονίτη (Metric tons) (Taylor et al., 2005a; Taylor et al., 2005b)

Χώρα	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Αλγερία	15,655	15,491	22,708	21,286	27,178	25,346	30,319	29,029
Αργεντινή	131,320	128,809	123,092	135,450	120,006	146,845	163,028	160,000
Αρμενία	3,000	3,493	2,807	1,000	258	642	561	732
Αυστραλία	104,000	180,000	180,000	180,000	200,000	200,000	200,000	200,000
Βολιβία	--	--	--	159	216	227	548	550
Βοσνία	800	800	800	5	9,829	13,050	16,500	17,000
Ερσεγοβίνη	220,000	274,623	273,975	178,610	184,909	198,981	226,874	226,900
Βραζιλία	1.176,110	242,725	295,000	320,000	212,000	146,000	150,000	150,000
Βουλγαρία	1,066	998	978	634	600	600	500	500
Χιλή	721	1,104	1,314	1,695	632	748	101	--
Commonwealth of Independent States	600,000	700,000	750,000	750,000	750,000	750,000	750,000	750,000
Κροατία	7,581	8,441	10,013	10,580	12,102	13,568	13,500	13,000
Κύπρος	121,850	138,853	167,500	126,600	128,400	144,859	155,717	150,000
Τσεχία	125,000	160,000	280,000	224,000	174,000	199,000	201,000	200,000
Αίγυπτος	33,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
Γεωργία	11,000	9,891	7,084	7,000	7,000	9,700	1,800	1,800
Γερμανία	500,000	500,000	500,000	447,913	495,310	478,796	404,549	410,000
Ελλάδα	950,000	950,000	950,000	950,000	950,000	950,000	950,000	950,000
Γουατεμάλα	2,278	4,301	3,317	3,000	4,436	6,438	81,688	135,451
Ουγγαρία	17,000	16,000	15,000	5,200	3,700	87,290	87,300	85,000
Ινδονησία	840	5,213	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
Ιράν	83,279	64,957	70,000	113,299	125,510	140,528	193,046	200,000

Ιταλία	592,000	500,000	500,000	500,000	500,000	500,000	500,000	500,000
Ιαπωνία	443,566	428,247	415,115	405,738	437,772	425,945	455,282	450,000
Κένυα	NA	--	64	50	50	50	50	50
ΦΥΡΟΜ	30,000	30,000	30,000	30,000	25,000	25,000	25,000	25,000
Μεξικό	185,729	208,611	269,730	415,133	488,215	464,056	564,015	425,630
Μαρόκο	33,311	36,528	43,152	71,741	58,754	67,700	85,400	85,400
Μοζαμβίκη	10,448	10,828	16,144	1,357	--	--	3,336	--
Νέα Ζηλανδία	14,000	15,000	10,000	10,000	7,800	7,800	7,800	7,800
Νικαράγουα	--	--	--	6,000	6,000	6,300	6,300	6,300
Πακιστάν	14,196	15,349	27,700	27,000	28,000	28,000	6,316	15,671
Περού	19,563	19,659	21,059	18,217	20,760	14,980	18,471	18,500
Φιλιππίνες	3,900	1,844	2,800	5,128	5,500	5,000	5,000	5,000
Πολωνία	5,400	5,000	29,700	29,000	26,200	31,648	66,143	65,000
Ρουμανία	25,434	19,577	35,789	24,779	15,389	17,637	18,161	18,000
Σερβία - Μαυροβούνιο	68	77	75	75	75	75	75	75
Σλοβακία	48,382	50,363	85,187	82,915	66,128	74,938	73,273	70,000
N, Αφρική	150,000	150,000	150,000	108,300	101,100	145,060	55,859	139,833
Ισπανία	--	--	--	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000
Τουρκία	565,708	899,614	636,273	674,178	559,224	831,146	850,000	925,000
Τουρκμενιστάν	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
Ουκρανία	300,000	300,000	300,000	300,000	300,000	300,000	300,000	300,000
ΗΠΑ	3.820,000	4.070,000	3.760,000	3.970,000	3.970,000	3.770,000	4.550,000	4.710,000
Ζιμπάμπουε	135,785	140,000	140,000	2,247	3,780	--	500	500
Ολικά	10.600,000	10.400,000	10.200,000	10.400,000	10.300,000	10.500,000	11.500,000	11.700,000

Μερικές από τις σπουδαιότερες ευρωπαϊκές βιομηχανίες εκμετάλλευσης αργίλων και μπετονίτη για παραγωγή διαφόρων προϊόντων είναι (Harben and Kuzvart, 1996; EUBA, 2010; IMA, 2010):

- Η CETCO EUROPE LTD, (<http://www.cetco.com>) που ιδρύθηκε το 1995 από το διεθνή όμιλο AMCOL. Οι εγκαταστάσεις της βρίσκονται στη Μεγάλη Βρετανία και την Πολωνία. Η CETCO επεξεργάζεται μπετονίτη για κατασκευή δομικών προϊόντων, για έργα πολιτικού μηχανικού, για γεωργικές εφαρμογές και για γεωτρήσεις. Επίσης, τα προϊόντα της διοχετεύονται στον τομέα της επεξεργασίας υδατικών αποβλήτων και νερού.
- Η DAMOLIN A/S, (<http://www.damolin.dk>) ιδρύθηκε το 1942 και αποτελεί μια εξειδικευμένη και ευπροσάρμοστη βιομηχανία στους τομείς της παραγωγής άμμου υγιεινής για κατοικίδια, προσροφητικών μέσων για έλαια και χημικά, πούδρας και κοκκωδών προϊόντων για διάφορους εργοστασιακούς σκοπούς. Πρώτη ύλη για τα προϊόντα αυτά είναι ο μπετονίτης. Οι εγκαταστάσεις της εταιρίας βρίσκονται στην Δανία και εκμεταλλεύονται κοιτάσματα της Δανίας αλλά και μπετονίτη εισαγωγής. Η ετήσια παραγωγή ανέρχεται σε 125.000 τόνους εκ των οποίων το 80% εξάγεται.
- Η LAVIOSA CHIMICA MINERARIA SPA, (www.laviosa.it), ιδρύθηκε το 1933 και ο πυρήνας της είναι η επεξεργασία μπετονίτη, τον οποίο διοχετεύει σε αγορές, όπως η χύτευση μετάλλων, η άμμος υγιεινής ζώων, οι επιχρίσεις, τα απορρυπαντικά, το περιβάλλον, τα έργα πολιτικού μηχανικού, τα κεραμικά, το χαρτί και η οινολογία. Η ετήσια παραγωγή της είναι 220.000 τόνοι. Οι εγκαταστάσεις της βρίσκονται στη Σαρδηνία.
- Η OIL DRI (<http://www.oildri.com>), είναι μια εταιρία ηγέτης στην ανάπτυξη, κατασκευή και διάθεση στην αγορά καινοτόμων προϊόντων που απευθύνονται στη γεωργία, σε υπαίθριους αθλητικούς χώρους, στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, στην κτηνοτροφία και στην υγιεινή των κατοικίδιων ζώων. Όλα της τα προϊόντα έχουν σαν βάση τις αργίλους και τον μπετονίτη. Η εταιρεία ιδρύθηκε το 1941 και πλέον ελέγχει πάνω από 500 εκατομμύρια τόνους μεταλλευτικών αποθεμάτων στις ΗΠΑ, μεταξύ των οποίων κοιτάσματα

μοντμοριλλονίτη, ατταπουλγίτη και γης διατόμων. Η έδρα της βρίσκεται στις ΗΠΑ και συγκεκριμένα στο Σικάγο, ενώ διαθέτει βιομηχανική μονάδα και στη Μεγάλη Βρετανία.

- Η PELETICO Ltd, (<http://www.peletico.com>), ιδρύθηκε το 1960 και συνιστά έναν βιομηχανικό όμιλο επεξεργασίας μπετονίτη για εφαρμογές σε γεωτρήσεις, σε έργα πολιτικού μηχανικού, σε άμμο υγιεινής κατοικίδιων, σε εργοστάσια παραγωγής βαφών, σε στυλβωτικά προϊόντα, σε συνδετικά και δομικά υλικά. Η PELETICO έχει την έδρα της στην Κύπρο και εκμεταλλεύεται τα εγχώρια κοιτάσματα μπετονίτη.
- Η S&B INDUSTRIAL MINERALS S.A (<http://www.S.andB.gr>), είναι ένας σημαντικός παραγωγός μπετονίτη, περλίτη και βωξίτη στην Ευρώπη, με σημαντική παρουσία στην παγκόσμια αγορά βιομηχανικών ορυκτών. Η S&B έχει την έδρα της στην Ελλάδα και ιδρύθηκε το 1934. Η εταιρία ελέγχει μεταλλεία στην Ελλάδα, τη Γερμανία, τη Γεωργία, την Ουγγαρία, την Τουρκία, την Ιταλία και την Κίνα, ενώ εξυπηρετεί τους πελάτες της μέσω ενός ευρύτατου δικτύου εγκαταστάσεων επεξεργασίας και διάθεσης των προϊόντων της. Η θυγατρική της IKO Minerals, με έδρα τη Γερμανία συνιστά έναν ηγετικό προμηθευτή προϊόντων μπετονίτη για τη χύτευση, τα έργα πολιτικού μηχανικού, το χαρτί, τη διαύγαση του κρασιού και την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.
- Η STEETLEY BENTONITE & ABSORBENTS Ltd, (www.steetleybentonite.com), ανήκει στον όμιλο Tolsa S.A από το 1996. Οι δραστηριότητές της περιλαμβάνουν την παραγωγή πλυντρίδος γης (Fuller's Earth) στη Μ.Βρετανία, καθώς και τη συσκευασία και επεξεργασία εισαγόμενου μπετονίτη και σεπιολίτη. Η ετήσια παραγωγή της φθάνει τους 200.000 τόνους. Οι εγκαταστάσεις της βρίσκονται στη Μ.Βρετανία και οι αγορές διάθεσης των προϊόντων της είναι τα προσροφητικά μέσα (άμμος κατοικίδιων), η βιομηχανία χαρτιού, η χύτευση, τα δομικά έργα, οι γεωτρήσεις, η γεωργία και η κηπουρική.
- Η SUD-CHEMIE (www.sud-chemie.com), αποτελεί μια διεθνή καινοτόμο εταιρία που ειδικεύεται στην παραγωγή χημικών. Η δραστηριότητά της στην περίπτωση των αργίλων αφορά την παρασκευή μέσων προσρόφησης και πρόσθετων, καθώς και την παραγωγή καταλυτών για πολλές χημικές αντιδράσεις. Η εταιρία έχει επεκτείνει την έρευνά της και σε άλλους τομείς, όπως η περιβαλλοντική τεχνολογία και οι καταλύτες κυψελίδων καυσίμων.
- Η CECA FRANCE είναι μια γαλλική βιομηχανία που ιδρύθηκε το 1959. Η CECA είναι μια εταιρία χημικών που χρησιμοποιεί αργίλους στη διαδικασία παραγωγής τους. Η δραστηριότητά της όμως έχει επεκταθεί και στην παραγωγή και διάθεση μπετονίτη, γης διατόμων, περλίτη και ατταπουλγίτη. Όσον αφορά την παραγωγή μπετονίτη η εταιρία εκμεταλλεύεται κοιτάσματά του στην Ιταλία και στη Γαλλία, ενώ διαθέτει δύο μονάδες επεξεργασίας του μπετονίτη στη Γαλλία.
- Η Grupo TOLSA S.A, (<http://www.tolsa.com>), ιδρύθηκε το 1957. Η εταιρία παράγει σεπιολίτη, μπετονίτη, ατταπουλγίτη και φωσφορικά άλατα για την επικάλυψη μετάλλων, με ετήσια συνολική παραγωγή 803.624 τόνους. Η έδρα της εταιρίας βρίσκεται στη Μαδρίτη, όπου παράγεται ο μπετονίτης και ο σεπιολίτης. Τα προϊόντα διοχετεύονται στις αγορές της άμμου υγιεινής για κατοικίδια, στις ζωοτροφές σαν πρόσθετα, στα δομικά υλικά σαν θιξοτροπικά και ρεολογικά πρόσθετα, στην άσφαλτο, στις βαφές, στα αγροχημικά, στη βιομηχανία χημικών όπου χρησιμοποιούνται σαν φορείς χημικών, στη χύτευση, στο χαρτί κλπ.

Τιμές

- Τιμές, ακατέργαστου μπετονίτη: 130-140 €/t, πυρίμαχος (85% <75 μm): 230-250 €/t.
- Για πολφό γεώτρησης: 40-50 €/t (προδιαγραφές API) και 130-140 €/t (προδιαγραφές OCMA).
- Για άμμο υγιεινής κατοικίδιων (1-7 mm): 80-90 €/t
- Λευκός μπετονίτης: 200-1,500 €/t
- Σαπωνίτης: 160-480 €/t

Το μεγάλο εύρος τιμών εξαρτάται από το βαθμό επεξεργασίας, το μέγεθος κόκκων και τη συσκευασία (Τσιραμπίδης, 2005). Η αγορά μπετονίτη (zenith) στην Ελλάδα (για το έτος 2011) κοστολογείται σε 220 € ανά τόνο (διαθέσιμα σακιά των 25Kg) (προσωπική επικοινωνία με S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.).

Βραζιλία	24,300	23,400	24,074	21,464	21,500	26,055	28,700	30,000
Κίνα	NA	40,000	40,000	40,000	50,000	90,000	100,000	100,000
Αίγυπτος	12,376	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000
Ινδία	4,080	4,000	4,200	4,300	4,300	4,400	4,400	4,500
Ιαπωνία	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	6,200	6,000	6,000
Μαλάουι	353	164	124	--	--	--	--	--
Ρωσία	--	--	--	1	100	25,000	25,000	25,000
Ν. Αφρική	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000	182,802	196,893	209,801
Ουγκάντα	221,300	217,800	208,835	156,632	210,297	1,724	2,688	3,100
ΗΠΑ	--	--	--	100	1,000	110,000	100,000	100,000
Ζιμπάμπουε	--	175,000	150,000	NA	NA	20,016	27,150	23,045
Ολικά	14,804	13,898	18,935	11,632	23,803	491,000	516,000	527,000

Πίνακας 1.17. Εταιρείες εκμετάλλευσης βερμικουλίτη (TVA, 2010; IMA, 2010)

Χώρες	Εταιρείες Εκμετάλλευσης
Αυστραλία	Australian Perlite Pty Limited Gulf Resources Uganda Limited
Βουλγαρία	Helix - EOOD
Βραζιλία	Brasil Minérios Ltd. Gerard Duchêne
Γαλλία	Comptoir de Minéraux et Matières Premières (CMMP)
Δανία	Skamol A/S
Ελλάδα	ΙΓΜΕ
Η.Π.Α.	3M Company CMC Comets Fafard Inc. Incon Corporation Isolatek International J. P. Austin Associates, Inc. Nanoparticle Consultancy LLC Strong Company, Inc. Sun Gro Horticulture Canada Ltd. Vermiculite Industrial Corp. Vermiculite Technologies Virginia Vermiculite Ltd. W. R. Grace & Co. - Specialty Vermiculite <u>Whittemore Co., Inc.</u>
Ηνωμένο Βασίλειο	Dupré Minerals Ltd. E2V Technologies Fred Childs Vermiculite Consultant John Addison Consultancy Mike Allen Associates National Centre for Industrial Microwave Processing Palabora Europe Ltd. Silvaperl, Division William Sinclair Horticulture Ltd.
Ιαπωνία	Sojitz Corporation
Ισπανία	Asfaltex S.A.
Ισραήλ	Agrekal Habonim Industries
Καναδάς	Vermiculite Canada (Regis Resources, Inc.)
Κίνα	DFL Minmet Refractories Corp.
Νότια Αφρική	V-Board (Pty) Ltd.
Ολλανδία	Isoleermaterialenindustrie Pull B.V. Reppel bv, Specialist Building Products
Ρωσία	Kovdorsluda LLC Techservicevermiculite Ltd.

	ZAO "Opytnyi zavod ogneuporov" Saint-Petersburg Mica Manufactory
Σουηδία	Askania AB
Τσεχία	Grena, a.s.

Τιμές

- Τιμές ακατέργαστου Βερμικουλίτη ΗΠΑ: 220-250€/t (αδρόκοκκος), 150-170€/t (μεσόκοκκος), 210-130€/t (λεπτόκοκκος), 70-80€/t (υπερλεπτόκοκκος).
- Τιμές, ακατέργαστου βερμικουλίτη Ν. Αφρικής: 160-260€/t (Τσιραμπίδης, 2005).

Βερμικουλίτης Ελλάδος

Οι εμφανίσεις του περιορίζονται στις περιοχές του Ζιτανίου Κοζάνης, Ασκού Λαγκαδά, στα όρη Κρούσια και Δίσωρο του Κιλκίς, στη Βάβδο και Γερακίνη Χαλκιδικής. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σειρά του Βερτίσκου (Σερβομακεδονική Ζώνη), όπου παράλληλα με τα σώματα τάλκη εντοπίζονται και εμφανίσεις βερμικουλίτη (Τσιραμπίδης, 2005). Κατά τη διάρκεια μιας γεώτρησης βόρεια της Θεσσαλονίκης, βρέθηκαν 300 000 τόνοι βερμικουλίτη σε βάθος 30 μέτρα. Ο βερμικουλίτης αυτός περιείχε K_2O σε συγκέντρωση 0-2.5% κ.β. (Avranitidis, 1997). Ο βερμικουλίτης του Ασκού (εταιρεία εκμετάλλευσης: ΙΓΜΕ) (Avranitidis, 1997) παρουσιάζει επιθυμητές ιδιότητες για την παρασκευή ορισμένων δομικών, γεωργικών και κηπουρικών προϊόντων. Ο ίδιος βερμικουλίτης δείχνει υψηλή ικανότητα αφαίρεσης μετάλλων από υδάτινα διαλύματα (Τσιραμπίδης, 2005).

1.8.1.3. Έρευνα αγοράς Ζεολίθων

Η εξόρυξη ζεολίθων είναι μια πρόσφατη δραστηριότητα σε σύγκριση με πολλά άλλα ορυκτά. Το 1900, δεν υπήρχε καμία εμπορική εκμετάλλευση των φυσικών ζεολίθων. Η παρατεταμένη εξορυκτική εκμετάλλευση των φυσικών ζεολίθων δεν άρχισε μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του '70. Η καθυστέρηση στην εξορυκτική εκμετάλλευση των ζεολίθων μπορεί να αποδοθεί κυρίως στο γεγονός ότι, πριν από τη δεκαετία του '50, οι φυσικοί ζεολίθοι θεωρήθηκαν αρχικά ως ασυνήθιστα ορυκτά που γέμιζαν κοιλότητες και σπασίματα σε πυριγενείς βράχους και επιπρόσθετα τα εμπορεύσιμα αποθέματα δεν ήταν γνωστά. Στα τέλη της δεκαετίας του 1950, μεγάλα κοιτάσματα ζεολίθων ανακαλύφθηκαν στις δυτικές Ηνωμένες Πολιτείες. Μεταξύ του 1950 και στα μέσα της δεκαετίας του 1980, πολλές μεγάλες εξορυκτικές εταιρείες και εταιρείες πετρελαίου πραγματοποίησαν εξερευνητικά προγράμματα. Ενώ αυτά τα προγράμματα αποκάλυψαν επιπλέον αποθέματα, η αγορά των φυσικών ζεολίθων δεν εξελίχθηκε όπως αναμενόταν και μόνο μερικές εκατοντάδες τόνοι ζεολίθοι εξορύχθηκαν ετησίως τα μέσα της δεκαετίας του 1970. Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1980, η ετήσια παραγωγή και οι πωλήσεις των φυσικών ζεολίθων ήταν ακόμη κάτω από 10.000 μετρικούς τόνους και επομένως, οι μεγάλες εταιρείες αποσύρθηκαν από τη βιομηχανία. Έτσι οι επιχειρήσεις αναγκάστηκαν να ταιριάξουν καλύτερα σε μικρής κλίμακας εξορυκτικές δραστηριότητες και ως αποτέλεσμα αυτού σιγά-σιγά αναπτύχθηκε η αγορά φυσικού ζεολίθου στη μικρή αλλά βιώσιμη βιομηχανία που υπάρχει σήμερα.

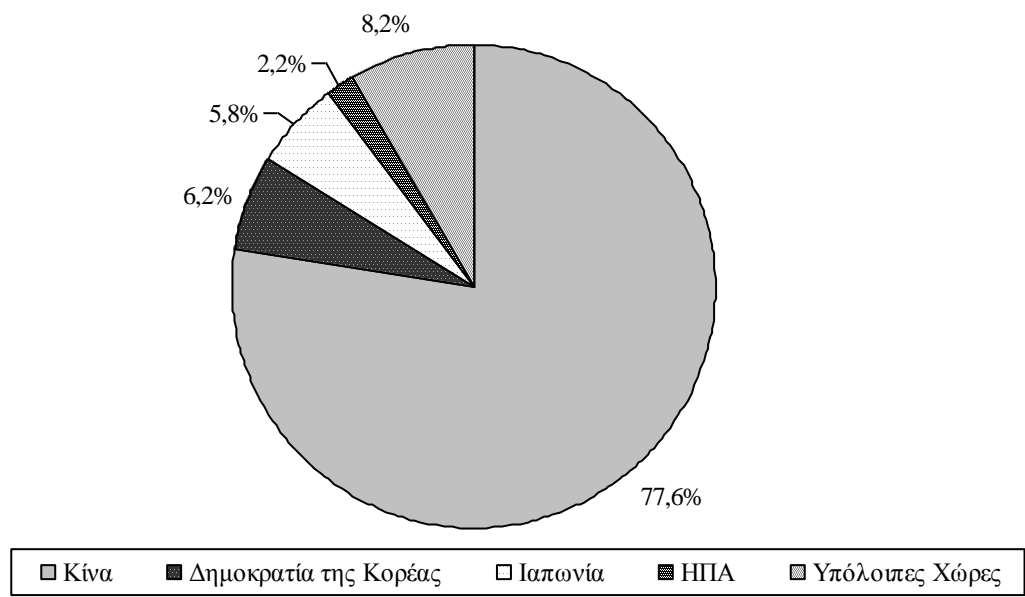
Το 2000, εξορύχθηκαν 41,800 τόνοι φυσικών ζεολίθων σε πολλά μέρη των Δυτικών Ηνωμένων Πολιτειών. Πρόκειται για την τριπλάσια παραγωγή και πωλήσεις σε σχέση με τη δεκαετία του 1980, αλλά μικρότερη από τη μέγιστη παραγωγή και την πώληση των 53,000 τόνων που επιτεύχθηκαν το 1994. Ακόμη, και με τη σύντομη ιστορία που έχει η εξόρυξη φυσικών ζεολίθων, η βιομηχανία έχει μετατοπίσει την εστίασή της. Αρχικά, οι ζεολίθοι αντιμετωπίστηκαν ως εμπορεύσιμα προϊόντα, με τους παραγωγούς να αναζητούν μεγάλο όγκο αγορών. Η εφαρμογή ζεολίθων σε στρωμένες κατοικίδιων ζώων (pet litter), έγινε η βασική πολιτική της βιομηχανίας, που αντιπροσώπευε περισσότερο από το 50% των πωλήσεων των φυσικών ζεολίθων ετησίως στα μέσα της δεκαετίας του 1980. Οι παραγωγοί, όμως, συνειδητοποίησαν ότι η χαμηλή αξία των πωλήσεων δεν θα μπορούσε να διατηρηθεί για πάντα και έτσι άρχισε την αναζήτηση και άλλων εφαρμογών, όπως βελτιωτικά εδάφους, πρόσθετο σε ζωοτροφές, επεξεργασία λυμάτων, αποσκλήρυντικό, κ.α. (Virta, 2000).

Οι κυριότερες χώρες παραγωγής και εξαγωγής ζεόλιθων είναι η Κίνα, η πρώην Ε.Σ.Σ.Δ., η Κούβα, η Αμερική, η Γερμανία, η Βουλγαρία, η Ουγγαρία, η Σλοβακία, η Ν. Αφρική, η Ιαπωνία. Στον πίνακα 1.17. φαίνονται οι κυριότερες χώρες παραγωγής για τα έτοι 1995-2007.

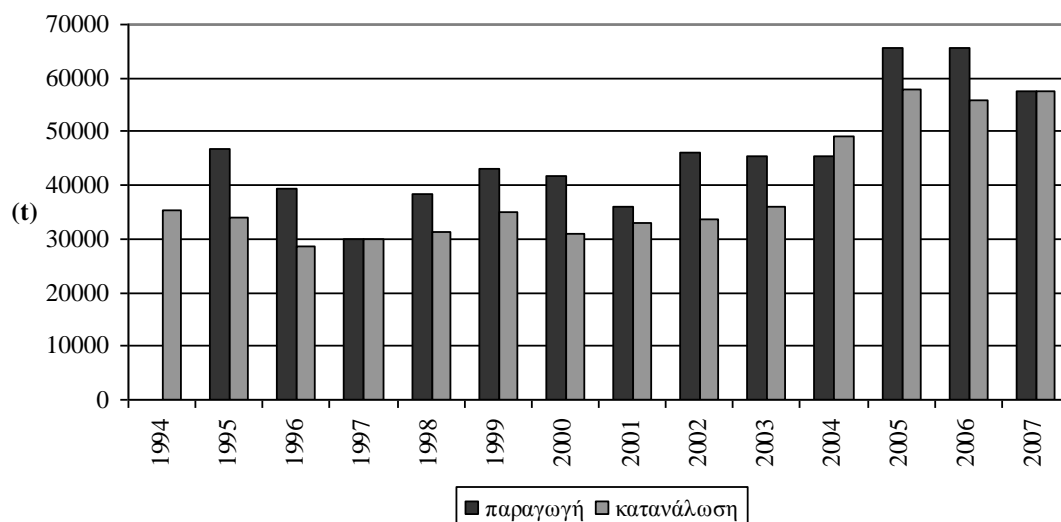
Η μεγαλύτερη αγορά φυσικών ζεόλιθων είναι η Ευρώπη. Περισσότερο από το 90% της συνολικής παραγωγής καταναλώνεται στην κατασκευαστική βιομηχανία, ως δομικό υλικό, στην παραγωγή τσιμέντου και ως υλικό χαμηλής πυκνότητας, το οποίο χρησιμεύει στην απομάκρυνση ορισμένων ουσιών. Στην Άπω Ανατολή (Κίνα, Ιαπωνία) οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται, κύρια ως πληρωτικά υλικά στη χαρτοβιομηχανία και λιγότερο στη γεωργία για την βελτίωση των εδαφών, την κτηνοτροφία και στα συστήματα ύδρευσης και τροφοδοσίας αερίων. Η διαφορετική χρήση μεταξύ των διάφορων γεωγραφικών αγορών, οφείλεται στους ιδιαίτερους παράγοντες που εμφανίζονται σε καθεμιά από αυτές. Η μεγάλη ζήτηση των φυσικών ζεολίθων στην Ευρώπη οφείλεται, πέραν των άλλων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν και στο μικρό τους κόστος, σε σχέση με άλλα δομικά υλικά. Η χρήση τους στη χαρτοβιομηχανία στην Άπω Ανατολή σχετίζεται με την έλλειψη που παρουσιάζουν στην Ιαπωνία τα κανονικά πληρωτικά χαρτόμαζας και κύρια στην έλλειψη του καολίνη.

Το χαμηλό ποσοστό πωλήσεων των φυσικών ζεόλιθων εδώ και πολλά χρόνια στην Αμερική, είναι δυνατό να αποδοθεί στην παραγωγή συνθετικών ζεολίθων, οι οποίοι χρησιμοποιούνται πολύ στην κατάλυση και ως μοριακά κόσκινα για το διαχωρισμό στοιχείων.

	ποσότητες	ποσότητες	ποσότητες	ποσότητες	ποσότητες	ποσότητες	ποσότητες	ποσότητες	ποσότητες	ποσότητες	ποσότητες	ποσότητες	50,000 t
<i>Άλλες Ανεξάρτητες Δημοκρατίες</i>	--	--	--	--	--	--	--	--	4,000 t	4,000 t	4,000 t	3,000- 5,000 t	3,000 – 5,000 t
<i>Φιλιππίνες</i>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5,000 – 10,000 t
<i>Ιορδανία</i>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	< 1,000 – 2,000 t
<i>Σλοβενία</i>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	< 1,000 – 2,000 t
<i>Ισπανία</i>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	< 1,000 – 2,000 t
<i>Ουκρανία</i>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	< 1,000 – 2,000 t



Σχήμα 1.23. % παραγωγή φυσικού ζεόλιθου των κυριότερων χωρών για το έτος 2007



Σημά 1.24. Πωλήσεις φυσικού ζεολίθου στις ΗΠΑ

Πίνακας 1.19. Εταιρείες εκμετάλλευσης ζεολίθων (Virta, 2007; kogel et al., 2006).

Χώρες	Εταιρείες εκμετάλλευσης ζεολίθων
Η.Π.Α.	Arizona: GSA Resources, Inc. UOP LLC California: Ash Meadows, LLC KMI Zeolite, Inc. Idaho: Bear River Zeolite Co. Teague Mineral Products Co. New Mexico, St. Cloud Mining Co. Texas, Zeotech Corp. Wyoming, Addwest Minerals International Ltd.
Καναδάς	Canmark International Resources Inc. Highwood Resources Ltd. Industrial Mineral Processors W-Way Zeolites
Νότια Αφρική	Pratley Perlite Mining Co. Pty Ltd
Ουγγαρία	Zeotrade Ltd Mineralkontor Hungaria
Ουκρανία	Axis Trade Corp. Perspectiva Zatsyansky Chemical Plant JSC
Βουλγαρία	BentoniteJsC
Βρετανία	SP Hygiene & Health Care Products
Ιταλία	Mineraria del Mediterraneo Italia Srl
Κίνα	Henan Xinyang Shangianti Non-Metals Mine Yunnan Yanshan Feed Additive Works
Τουρκία	Rota Mining Zeolitas Turizm Yapi Ticaret ve Sanayi AS. Incal Mineral
Γερμανία	Hans G. Hauri Mineralstoffwerk Franke & Schulte GmbH H.J. Schmidt Minerltechnik GmbH & Co Carl Spaeter GmbH
Ιαπωνία	Nippon Kasseihakudo Co. Ltd. Nitto Funka Kogyo K.K.

	Sun Zeolite Industry Co. Ltd. Zeiklite Chemical and Mining Co. Ltd.
Ελλάδα	S&B Industrial minerals IGME
Ιορδανία	Green Technology Corporation Jordan Cement Factories Company
Ινδονησία	Dwijaya Perkasa Abadi Eastmet Ltd Icon Enterprises Limited PT Pacific Mineralindo Utama
Χιλή	Minera Formas Company
Σλοβακία	Zeocem Ltd.

Τιμές

Οι τιμές για τους φυσικούς ζεόλιθους ποικίλλουν ανάλογα με το περιεχόμενο και την επεξεργασία που υφίστανται. Οι τιμές που δίδει το Ινστιτούτο Αμερικανικών Γεωλογικών Μελετών (U.S. Geological Survey) για ζεόλιθους αμερικανικής προελεύσεως, κυμάνθηκαν από \$50 έως \$220 ανά τόνο. Το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας που πωλείται κυμαίνεται από \$80 και \$130 ανά τόνο. Ο Eyde και Holmes (2006) ανέφεραν ότι οι τιμές για βιομηχανικές ή γεωργικές εφαρμογές κυμάνθηκαν από \$30 έως \$70 ανά τόνο για τα κοκκώδη προϊόντα > 40-mesh και από \$50 έως \$120 ανά τόνο για το λεπτότερα (-40 to +325-mesh) αλεσμένα υλικά. Οι πιο πάνω αναφερόμενες τιμές θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μόνο ως κατευθυντήρια γραμμή επειδή οι πραγματικές τιμές εξαρτώνται από τους όρους της σύμβασης μεταξύ του πωλητή και του αγοραστή (Virta, 2007). Η αγορά κλινοπιτιλόλιθου στην Ελλάδα κοστολογείται σε 200 € ανά τόνο για 0-0,8mm, 210€ ανά τόνο για 0,8-2.5 mm και 220€ ανά τόνο για 2,5-5 mm (διαθέσιμα σακιά των 25Kg) (προσωπική επικοινωνία με S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.).

1.8.2. Ζεόλιθοι και Αργίλοι Στην Ελλάδα

Η Ελλάδα είναι μια από τις χώρες που διαθέτει σημαντικά κοιτάσματα ζεόλιθου. Αυτά εντοπίζονται στις περιοχές Πεντάλοφος και Σκάλωμα του νομού Έβρου, στα νησιά Λήμνο και Λέσβο, στην περιοχή Μεταξάδες της Θράκης, στο Καρλόβασι της Σάμου και στα νησιά Σαντορίνη και Κίμωλο. Ο ζεόλιθος που απαντάται ως επί το πλείστον είναι ο κλινοπιτιλόλιθος.

Τα κοιτάσματα του Έβρου δίνουν μια ετήσια παραγωγή ζεόλιθου της τάξης των 50,000 τόνων, ενώ είναι ιδιαίτερα πλούσια σε κλινοπιτιλόλιθο με μια καθαρότητα που φθάνει το 95%. Τα κοιτάσματα στο Πεντάλοφο εκτιμώνται σε περισσότερα από 5.000,000 τόνους. Το κοιτάσμα δίνει κλινοπιτιλόλιθο καθαρότητας 70-85%.

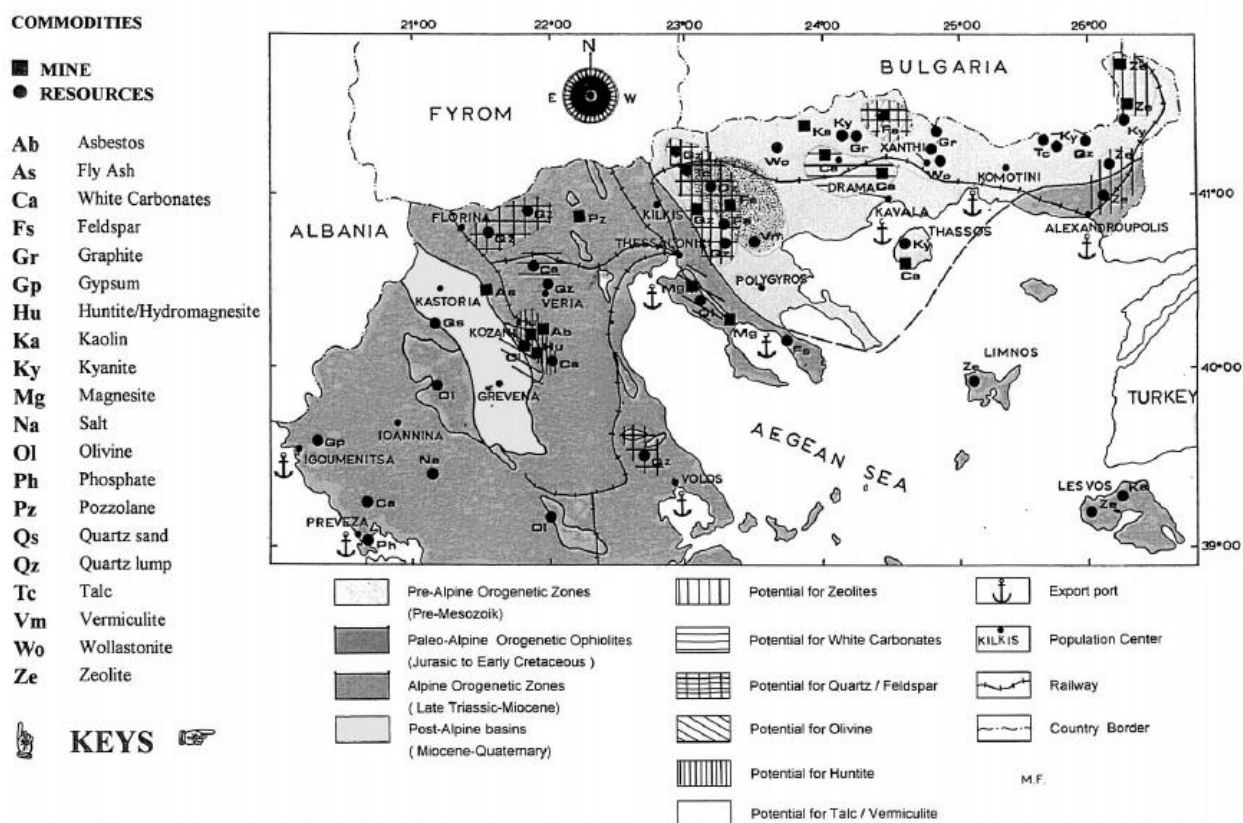
Ίσως από τα σημαντικότερα κοιτάσματα κλινοπιτιλόλιθου στην Ελλάδα είναι αυτό της περιοχής Μεταξάδων, στην Θράκη (Βορειοανατολική Ελλάδα). Τα κοιτάσματα υπολογίζονται τουλάχιστο σε 10 εκ. τόνοι (1989). Η μέση σύσταση σε ανθρακικά αλάτια, οργανική ύλη, σίδηρο και οξείδια του μαγγανίου είναι μικρότερη του 14%, η οποία θεωρείται μικρή, ενώ η μέση καθαρότητα του υλικού σε κλινοπιτιλόλιθο είναι μεταξύ 66-72%. Το υλικό χαρακτηρίστηκε ως κλινοπιτιλόλιθος καθαρότητας 51%, σύμφωνα με άλλη μελέτη, αλλά χρησιμοποιήθηκε μια ημιποσοτική μέθοδος. Η συνολική περιεκτικότητα σε $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}$ (κ.β.), είναι από 4.9-5.8%, ενώ η αναλογία Si/Al είναι μεγαλύτερη από 4.7.

Κοιτάσματα πλούσια σε κλινοπιτιλόλιθο και αναλκμίτη συναντάμε στο Καρλόβασι της Σάμου, ενώ στα νησιά Σαντορίνη και Κίμωλο απαντώνται κοιτάσματα με μορδενίτη και κλινοπιτιλόλιθο. Η συνολική περιεκτικότητα σε $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}$ (κ.β.), για τους κλινοπιτιλόλιθους, είναι: 9.67% για την Σαντορίνη, 9.42% για την Κίμωλο και 6.52% για τους Μεταξάδες. Μια άλλη μελέτη, που αφορά κοιτάσματα στην Κίμωλο (1997), κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι ζεόλιθοι που συναντώνται στο νησί είναι κλινοπιτιλόλιθος καθαρότητας 40-70% και μορδενίτης καθαρότητας 70-75%. Η συνολική περιεκτικότητα σε $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}$ (κ.β.), για τους κλινοπιτιλόλιθους, είναι στο εύρος 4.86-7.75% (Ιγγλεζάκη, 2002).

Η Ελλάδα είναι μια από τις μεγαλύτερες παραγωγούς μπεντονίτη στον κόσμο, καθώς κατέχει την πρώτη θέση στην Ευρώπη και τη δεύτερη θέση παγκοσμίως μετά τις ΗΠΑ. Κοιτάσματα μπεντονίτη υπάρχουν στα νησιά Μήλος, Χίος και Κίμωλος. Η Μήλος είναι το μεγαλύτερο εξαγωγικό κέντρο μπεντονίτη στην Ελλάδα, ενώ η ετήσια ελληνική παραγωγή μπεντονίτη ανέρχεται σε 900.000-1.000.000 τόνους και αντιπροσωπεύει το 26% της συνολικής εγχώριας παραγωγής βιομηχανικών ορυκτών (Christidis et al., 1997; Christidis, 1998; Σκουλικίδης, 1989). Ο μπεντονίτης της Μήλου έχει σαν βασικό συστατικό μοντμοριλλονίτη τύπου Tatatilla-Chambers με ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα της τάξης των 104,4 meq/100g και ειδική επιφάνεια 61,76 m²/g, ενώ ο μπεντονίτης της Χίου συνίσταται από μοντμοριλλονίτη τύπου Otay με ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα 60,25 meq/100g και ειδική επιφάνεια 53,47 m²/g. Ο μπεντονίτης της Κιμώλου είναι και αυτός τύπου Tatatilla-Chambers με μέση ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα που κυμαίνεται μεταξύ 60-120 meq/100g, ανάλογα με την περιοχή του νησιού από την οποία προέρχεται το δείγμα (Christidis et al., 1997; Christidis, 1998).

Κοιτάσματα βερμικουλίτη αναφέρονται στην περιοχή Ασκός στη Βόρεια Ελλάδα και εταιρεία εκμετάλλευσης του είναι το ΙΓΜΕ. Μικρά κοιτάσματα βερμικουλίτη έχουν επίσης εντοπιστεί στη βόρεια Ελλάδα και συγκεκριμένα κατά τη διάρκεια μιας γεώτρησης βόρεια της Θεσσαλονίκης, βρέθηκαν 300 000 τόνοι βερμικουλίτη σε βάθος 30 μέτρα. Ο βερμικουλίτης αυτός περιείχε K₂O σε συγκέντρωση 0-2.5% κ.β. Η εκτεταμένη ύπαρξη σερπεντίτη στη Σερβομακεδονική ζώνη είναι πολύ πιθανόν να φιλοξενεί συγκρίσιμα κοιτάσματα βερμικουλίτη (Arvanitidis, 1998). Στα σχήματα που ακολουθούν φαίνονται τα κοιτάσματα σε φυσικά ορυκτά στη Βόρεια Ελλάδα.

INDUSTRIAL MINERAL PROJECTS and RESOURCES in NORTHERN GREECE



Σχήμα 1.25. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης στον οποίο φαίνονται οι τοποθεσίες των κοιτασμάτων βιομηχανικών ορυκτών στη βόρεια Ελλάδα (Arvanitidis, 1998).

1.9. Βιβλιογραφία

- Ahmad Al-Haj, Ali, El-Bishtawi R. (1997)** Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **69**, 27-34.
- Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Querol X. (2003)** Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Res.*, **37**, 4855-4862.
- Arvanitidis Nikos. (1998)** Northern Greece's industrial minerals: Production and Environmental Technology Developments. *Journal of Geochemical Exploration* **62**, 217–227.
- Babel S., Kurniawan T.A. (2003).** Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials.* **B97**, 219-243.
- Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. (2001)** Atlas of Zeolite Framework Types, Fifth Revised Edition, Elsevier, Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association.
- Bailey, S., Olin, T., Bricka, M., Adrian D. (1999)** A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* **33**, 2469.
- Barbier, F., Duc, G., Ramel, P.M. (2000)** Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite: water interface. *Colloids Surface A* **166**, 153–159.
- Barrer, R.M. (1987)** Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. London, Academic press.
- Barros M.A.S.D., Machado N.R.C.F., Alves F.V., Sousa-Aguiar E.F. (1997)** Ion exchange mechanism of Cr³⁺ on naturally occurring clinoptilolite. *Braz. J. Chem. Eng.* **14**, No.3.
- Bektas N., Kara S., (2004)** Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies. *Separation and Purification Technology.* **39**, 189-200.
- Bereket, G., Aroguz, A.Z., Ozel, M.Z., (1997)** Removal of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *J. Colloid Interface Sci.* **187**, 338-343.
- Berry L.G., Mason B., (1959)** “Mineralogy – Concepts, Descriptions, Determinations”, W. H. Freeman and Company.
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., (1984)** Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites. *Water Res.* **18** (12), 1501-1507.
- Bonferoni M.C, Cerri G, M. de' Gennaro, Juliano C, Caramella C. (2007)** Zn²⁺-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy In-vitro characterization and preliminary formulation studies. *Applied Clay Science.* **36**, 95–102.
- Bosi P, Creston D, Casini L. (2002)** Production performance of dairy cows after the dietary addition of clinoptilolite. *ITALJ.ANIM.SCI.* **1**, 187-195.
- Carretero I, Pozo M. (2009)** Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry Part I. Excipients and medical applications. *Applied Clay Science.* **46**, 73–80.
- Celik M.S., Ozdemir B., Turan M., Koyuncu I., Atesok G., Sarikaya H.Z. (2001)** Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidised bed column reactors. *Water Science and Technology: Water Supply* **1**(1), 81-88.
- Cerri G, Gennaro M, Bonferoni M.C, Caramella C. (2004)** Zeolites in biomedical application: Zn-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy. *Applied Clay Science.* **27**, 141–150.
- Cheng-Fang Lin, Shun-Shin Lo, Heng-Yuh Lin, Yichin Lee, (1998)** Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. *J. Haz. Mat.* **60**. 217-226.
- Chlopecka A., Adriano D.C., (1997)** Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *The Science of Total Environment.* **207**. 195-206.
- Christidis G., Scott P.W. and Dunham A.C. (1997)** Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied Clay Science* **12**, 329-347.
- Christidis G.E., (1998)** Physical and chemical properties of some bentonite deposits of Kimolos Island, Greece. *Applied Clay Science,* **13**, 79-98.
- Cincotti A., Lai N., Orru R, Cao G., (2001)** Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling, *Ch. Eng. J.*, **84**. 275-282.
- Curkovic, L., Stefanovic C.S., Filipan T., (1997)** Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water. Res.* **31**, 1379-1382.
- De la Rosa-Gomez, Olguin M.T, Alcantara D. (2008)** Antibacterial behavior of silver-modified clinoptilolite–heulandite rich tuff on coliform microorganisms from wastewater in a column system. *Journal of Environmental Management.* **88**, 853–863
- Deligiannis K, Lainas Th, Arsenos G, Papadopoulos E, Fortomaris P, Kufidis D, Stamataris C, Zygyiannis D. (2005)** The effect of feeding clinoptilolite on food intake and performance of growing lambs infected or not with gastrointestinal nematodes. *Livestock Production Science* **96**, 195–203.

- Dennen Blackburn, (1988)** “Principles of Mineralogy”, 2nd edition, Wm. C. Brown, Publishers.
- Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., Cetisli, H., (2005)** Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **286**, 43–52.
- Doula M., Ioannou A., Dimirkou A., (2002)** Copper Adsorption and Si, Al, Ca, Mg, and Na Release from Clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.*, **245**. 237–250.
- Dyer A., (1988)** Zeolite molecular sieves, London.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., (2004)** The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* **280**, 309-314.
- EUBA, (2010)** European Bentonite Producers Association, Available at: <http://www.ima-eu.org/fileadmin/euba/eubamembers.htm>
- Faghihian H., Marageh M.G., Kazemian H., (1999)** The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium and strontium from nuclear wastewater and Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Ba²⁺ from municipal wastewater, *Appl. Rad. Isot.* **50**. 655-660.
- Fonseca Maria G., Oliveira Michelle M., Arakaki Luiza N.H., Espinola José G.P., Claudio Airoldi (2005)** Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science.* **285**, 50–55.
- Goff JP, (2008)** The monitoring, prevention, and treatment of milk fever and subclinical hypocalcemia in dairy cows. *The Veterinary Journal.* **176**, 50–57.
- Grim, Ralph E. (1953)** “Clay Mineralogy”. McGraw-Hill Book Company.
- Grimshaw, Rex W. (1971)** “The Chemistry and Physics of Clays”. London, Ernest Benn Limited.
- Harben P.W. & Kužvart M. (1996)** Industrial minerals: a global geology. Industrial Minerals Information Ltd, London.
- Helfferich, F. (1962)** Ion Exchange. Mc Graw Hill.
- Hlavay J., Vigh G., Olaszi V., Inczedy J., (1982)** Investigations on natural Hungarian zeolite for ammonia removal. *Wat. Res.*, **16**, 417-420.
- Hurlbut, Klein. (1997)** “Manual of Mineralogy”. 21st edition, John Wiley & Sons Inc.
- IMA, (2010)** Industrial Minerals. Available at: www.ima-eu.org
- Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., (2003)** Ion exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *J. Colloid Interface Sci.* **261**, 49-54.
- Jun-Boum Park, Lee S.H., Lee J.W., Lee C.Y., (2002)** Lab scale experiments for mermeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B). *J. Haz. Mat.*, **B95**, 65-79.
- Kapetanios, E.G., Loizidou M., (1992)** Heavy metal removal by zeolite in tomato cultivation using compost. *Acta Horticulturae.* **302**, 63-74.
- Katsoulos PD, Panousis N, Roubies N, Christaki E, Arsenos G, Karatzias H. (2006)** Effects of long-term feeding of a diet supplemented with clinoptilolite to dairy cows on the incidence of ketosis, milk yield and liver function. *Vet Rec.* **159**(13), 415-8.
- Katsoulos PD, Roubies N, Panousis N, Arsenos G, Christaki E, Karatzias H. (2005)** Effects of long-term dietary supplementation with clinoptilolite on incidence of parturient paresis and serum concentrations of total calcium, phosphate, magnesium, potassium, and sodium in dairy cows. *AJVR.* **66**(12), 2081-2085.
- Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T., (2006)** Industrial minerals & rock. 7th edition, Society for minerals, Metallurgy, and Exploration, Inc (SME).
- Konta, J, (1995)** Clay and man: Clay raw materials in the service of man. s.l. : Appl. Clay Sci., **10**. 275-335.
- Kosobucki P., Kruk M., Buszewski B., (2008)** Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites. *Bioresource Technology.* **99**(13), , 5972-5976.
- Lam A, Sierra L.R, Rojas G, Rivera A, Rodriguez-Fuentes G, Montero L.A. (1998)** Theoretical study of the physical adsorption of aspirin on natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials.* **23**, 247–252.
- Langella A, Pansini M., Cappelletti P., B. de Gennaro, M. de’ Gennaro, C. Colella, (2000)** NH₄⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. *Micr. Mes. Mater.*, **37**. 337–343.
- Lin, S.H., Juang R.S., (2002)** Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *J. Hazard. Mater.* **B92**, 315-326.
- Loizidou M., Haralambous K.J., Loukatos A., Dimitrakopoulou D., (1992)** Natural zeolites and their ion exchange behaviour towards chromium. *J. Environ. Sci. Health.* **A27**(7), 1759-1769.
- Loizidou, M. (1982)** Ion exchange of lead and cadmium with the sodium and ammonium forms of some natural zeolites. London: PhD Thesis.

- Maliou E., Loizidou M., Spyrellis E., (1994)** Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite. *The Science of total Environment*. **149**, 139-144.
- Maliou E., Malamis M., Sakellarides P.O., (1992)** Lead and Cadmium removal by ion exchange. *Wat. Sci. Tech.*, **25** (1), 133-138.
- Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Gallios, G.P., Erwe, T., Blocher, C., (2004)** Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolites. *Chemosphere* **55**, 65-72.
- Medvidovic N.V., Peric J., Trgo M., (2006)** Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite, *Sep. Purif. Technol.* **49**. 237-244.
- Metropoulos K., Maliou E., Loizidou M., Spyrellis N., (1993)** Comparative studies between synthetic and natural zeolites for ammonium uptake. *J. Environ. Sci. Health*, **A28**(7), 1507-1518.
- Mier M.V., Callejas R.P., Gehr R., Cisneros B.J., Alvarez P.J.J., (2001)** Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange, *Water Res.* **35**. 373-378.
- Milovsky A. V., Kononov O. V., (1985)** "Mineralogy", Mir Publishers, Moscow.
- Muck-Seler D, Pivac N. (2003)** The effect of natural clinoptilolite on the serotonergic receptors in the brain of mice with mammary carcinoma. *Life Sciences*. **73**, 2059–2069.
- Mumpton F.A. (1999)** La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96**, 3463–3470.
- Mumpton FA, Fishman PH. (1977)** The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Aquaculture. *J Anim Sci*. **45**, 1188-1203.
- Mupton, Frederick A. (1999)** La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 3463–3470.
- Naseem, R., Tahir, S.S., (2001)** Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Res.* **33** (11), 3982-3986.
- Nikashina V.A., Tyurina V.A., Mironova L.I., (1980)** Sorption of Copper(II) ions on the sodium and the calcium form of zeolites. *J. Chromatography*, **201**. 107-112.
- Ninova, V.K., Nikolova, N., Marinov, M., (2002)** Investigation the adsorption properties of the natural adsorbents zeolite and bentonite towards copper ions. *Annual of the University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski"* 44-45(II), Mining and Mineral Processing, Sofia, 93-97.
- Norouziyan MA, Valizadeh R, Khadem AA, Afzalzadeh A, Nabipour A. (2010)** The Effects of Feeding Clinoptilolite on Hematology, Performance, and Health of Newborn Lambs. *Biol Trace Elem Res.* **137**, 168–176.
- Nour El-Dien F.A., Ali M.M., Zayed M.A., (1997)** Thermodynamic study for the (NH₄⁺ - K⁺) exchange on K-saturated clinoptilolite. *Thermochemica Acta.* **307**. 65-75.
- Oguz H, Hadimli HH, Kurtoglu V, Erganis O. (2003)** Evaluation of humoral immunity of broilers during chronic aflatoxin (50 and 100 ppb) and clinoptilolite exposure. *Revue Méd. Vét.* **154**(7), 483-486.
- Oren A.H., Kaya A. (2006)** Factors affecting adsorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites, *J. Hazard. Mater.* **B131** 59-65.
- Orhan Y., Kocaoba S. (2007)** Adsorption of toxic metals by natural and modified clinoptilolite. *Annali di Chimica*, **97**(8), 781-790.
- Overton TR, Waldron MR. (2004)** Nutritional Management of Transition Dairy Cows: Strategies to Optimize Metabolic Health. *J. Dairy Sci.* **87**, E105–E119.
- Panayotova, M.I., (2001)** Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. *Waste manage.* **21**, 671-676.
- Pansini M., Collela C., Gennaro M., (1991)** Chromium removal from water by ion exchange using zeolite. *Desalination.* **83**, 145-157.
- Papachristou P., Haralambous K.J., Loizidou M., Spyrellis N., (1993)** Studies on the nickel removal from aqueous solutions. *J. Environ. Sci. Health.* **A28**(1), 135-142.
- Papadopoulos A., Kapetanios E.G., Loizidou M., (1996)** Studies on the use of clinoptilolite for ammonia removal from leachates. *J. Environ. Sci. Health*, **A31**(1), 211-220.
- Papadopoulos A.E., Stylianou M.A., Michalopoulos C.P., Moustakas K.G., Hapeshis K.M., Vogiatzidaki E.E.I., Loizidou M.D., (2009)** "Performance of a new household composter during in-home testing", *Waste Management*, Volume **29**(1), 204-213.
- Papaoiannou D, Katsoulos P.D, Panousis N, Karatzias H. (2005)** The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review. *Microporous and Mesoporous Materials.* **84**, 161–170.
- Papaoiannou DS, Kyriakis SC, Papasteriadis A, Roumbies N, Yannakopoulos A, Alexopoulos C. (2002)** A field study on the effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on health status and performance of sows/gilts and their litters. *Research in Veterinary Science.* **72**, 51±59.

- Parlat SS, Yildiz AO, Oguz H. (1999)** Effect of clinoptilolite on performance of Japanese quail (*Coturnix coturnix japonica*) during experimental aflatoxicosis. *Br Poult Sci.* **40**(4):495-500.
- Pavelic K, Hadžija M, Bedrica L, Pavelic J, Dikic I, Katic M, Kralj M, Bosnar MH, Kapitanovic S, Poljak-Blaži M, Križanac S, Stojkovic R, Jurin M, Subotic B, Colic M. (2001)** Natural zeolite clinoptilolite: new adjuvant in anticancer therapy. *J Mol Med.* **78**, 708–720.
- Pavelic K, Hadžija M. (2003)** Medical Applications of Zeolite. In *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Edited by S. Auerbach, K. Carraro, P. Dutta. Marcel Dekker. part 24, 1141.
- Pavelic K, Katic M, Sverko V, Marotti T, Bosnjak B, Balog T, Stojkovic R, Radacic M, Colic M, Poljak-Blaži M. (2002)** Immunostimulatory effect of natural clinoptilolite as a possible mechanism of its antimetastatic ability. *J Cancer Res Clin Oncol.* **128**, 37-44.
- Peric J., Trgo M., Medvidovic N.V., (2004)** Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite – a comparison of adsorption isotherms, *Water Res.*, **38**. 1893-1899.
- Perkins, Dexter. (2002)** “Mineralogy”.: Second Edition, Prentice Hall, New Jersey.
- Petrus R., Warcho J.K., (2005)** Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems. *Water Res.*, **39**. 819–830.
- Pickering H.W., Menzies N.W., Hunter M.N., (2002)** Zeolite/rock phosphate – a novel slow release phosphorus fertiliser for potted plant production. *Scientia Horticulturae.* **94**. 333-343.
- Potter M.J., (2003)** Vermiculite, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook.
- Pring, Battey. (1997)** “Mineralogy for Students”. 3rd edition, Longman.
- Putnis, Andrew. (1995)** “Introduction to Mineral Sciences”. Cambridge University Press.
- Rajala-Schultz PJ, Grohn YT, McCulloch CE. (1998)** Effects of milk Fever, ketosis and lameness on milk yield in dairy cows. *J Dairy Sci.* **82**, 288-294.
- Ramsdell Kraus Huntand, (1951)** “Mineralogy – An Introduction to the study of Minerals and Crystals”, 4th edition, McGraw-Hill Book Co. Inc., pp. 344-407.
- Rivera-Garza M, Olguón M.T, Garcõa-Sosa I, Alcantara D, Rodrõguez-Fuentes G. (2000)** Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial Material. *Microporous and Mesoporous Materials.* **39**, 431-444.
- Rodríguez-Fuentes G, Barrios MA, Iraizoz A, Perdomo I, Cedre B. (1997)** Enterex: Anti-diarrheic drug based on purified natural clinoptilolite. *Zeolites* **19**, 441-448.
- Rodríguez-Fuentes G, Denis AR, Alvarez MAB, Colarte AI. (2006)** Antacid drug based on purified natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials.* **94**, 200–207.
- Rozic M., Cerjan-Stefanovic S., Kurajica S., Vancina V., Hodzic E., (2000)** Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Wat. Res.*, **34**, 3675-3681.
- Rybicka Helios E., Jędrzejczyk B., (1995)** Preliminary studies on mobilisation of copper and lead from contaminated soils and readsorption on competing sorbents. *Applied Clay Science.* **10**. 259-268.
- S&B, (2010)** S&B Βιομηχανικά ορυκτά, Διαθέσιμο στον ιστοχώρο: <http://www.s.andb.gr/>
- Sabeha Kesraoui-Ouki, Cheeseman C.R., Perry R., (1994)** Natural zeolite utilization in pollution control: A review of applications to metals’effluents. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **59**, 121-126.
- Sadeghi A.A, Shawrang P. (2008)** Effects of natural zeolite clinoptilolite on passive immunity and diarrhea in newborn Holstein calves. *Livestock Science.* **113**, 307–310.
- Sarioglu M., (2005)** Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology.* **41**, 1-11.
- Shanableh A., Kharabsheh A., (1996)** Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. *J. Haz. Mat.* **45**. 207-217.
- Stylianou M.A., Inglezakis V.J. and Loizidou M.D., (2004)** “Effects of Zeolite Addition on Soil Chemistry – Open Field Experiments”, *Protection and restoration of the environment VII*, Myconos, Greece.
- Stylianou M.A., Inglezakis V.J., Moustakas K.G., Loizidou M.D.: (2008)** Improvement of the quality of sewage sludge compost by adding natural clinoptilolite. *Desalination*, **224**(1-3), 240-249.
- Sumathi, K.M.S., Mahimairaja, S., Naidu, R., (2005)** Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresource Technol.* **96**, 309-316.
- Taylor L E, Benham A J, Chapman G R, Hillier J A, Hobbs S F, Naden J, Edwards C E, Pakkanen J, (2005b)** *European Mineral Statistics 1999-2003*, British Geological Survey. USGS.
- Taylor L E, Benham A J, Hillier J A, (2005a)** *World Mineral Production 1999-2003*, British Geological Survey, USGS, Available at: www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1419
- Thilsing-Hansen T, Jørgensen RJ, Østergaard S. (2002)** Milk Fever Control Principles: A Review, *Acta vet. scand.* **43**, 1-19
- Tindall, James A. and Kunkel, James R. (1999)** “Unsaturated Zone Hydrology”. Prentice Hall, New Jersey.

- Tomasevic-Canovic M, Dakovic A, Markovic V, Stojic D. (2001)** The effect of exchangeable cations in clinoptilolite and montmorillonite on the adsorption of aflatoxin B1. *J.Serb.Chem.Soc.* **66**(8), 555–561.
- Top A., Ulku S., (2004)** Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Appl. Clay Sci.*, **27**. 13-19.
- Trgo M., Peric J., (2003)** Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science.* **260**, 166-175.
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, G.V Kirov, L.D. Filizova (1992)** “Natural zeolites”. England: Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry.
- Turan Mustafa, U. Mart, B. Yuksel, M.S. Celik, (2005)** Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite, *Chemosphere.* **60**; 1487-1492.
- TVA, (2010)** The Vermiculite Association, Available at: <http://www.vermiculite.org/index.html>
- Usman, A.R.A., Kuzyakov, Y., Stahr, K., (2004)** Effect of clay minerals on extractability of heavy metals and sewage sludge mineralization in soil. *Chemistry and Ecology*, **20**(2), 123–135.
- Valcke E., Engels B., Cremens A., (1997)** The use of zeolites as amendments in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils: A soil-chemical approach. Part 1: Cs-K exchange in clinoptilolite and mordenite.
- Van Bekkum H., Flanigen E.M., Jacobs P.A., Jansen J.C., (2001)** “Introduction to Zeolite Science and Practice”, 2nd Completely revised and expanded edition, Elsevier.
- Van Gosen Bradley S., Lowers Heather A., Bush Alfred L., Meeker Gregory P., Plumlee Geoffrey S., Brownfield Isabelle K., and Sutley Stephen J., (2002)** Reconnaissance Study of the Geology of U.S. Vermiculite Deposits. U.S. Geological Survey Bulletin 2192, USGS. Available at: <http://pubs.usgs.gov/bul/b2192/b2192.pdf>
- Velde Bruce, (1995)** “Origin and Mineralogy of Clays”, *Clays and the Environment*, Springer.
- Viraraghavan, T., Kapoor, A., (1994)** Adsorption of Mercury From Wastewater by Bentonite. *Appl. Clay Sci.* **9**, 31-49.
- Virta Robert L., (2000)** ZEOLITES, Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/>
- Virta Robert L., ZEOLITES, (2007)** Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/>
- Wingenfelder U., Hansen C., Furrer G., Schulin R., (2005)** Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites, *Environ. Sci. Technol.* **39**. 4606-4613.
- Woinarski A.Z., Snape I., Stevens G.W., Stark S.C., (2003)** The effects of cold temperature on copper ion exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica. *Cold Regions Science and Technology*, **37**, 159-168.
- Xueyi, G., Katsutoshi, I., (2003)** Elution of copper from vermiculite with environmentally benign reagents. *Hydrometallurgy* **70**, 9-21.
- Zarkovic N, Zarkovic K, Kralj M, Borovic S, Sabolovic S, Blazi MP, Cipak A, Pavelic K. (2003)** Anticancer and antioxidative effects of micronized zeolite clinoptilolite. *Anticancer Research.* **23**, 1589-1596.
- Zorpas A.A., Constantinides T., Vlyssides A.G., Haralambous I., Loizidou M., (2000)** Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost. *Bioresour. Technol.*, **72**. 113-119.
- Zorpas A.A., Inglezakis V., Loizidou M., Grigoropoulou H., (2002)** Particle Size Effects on Uptake of Heavy Metals from Sewage Sludge Compost Using Natural Zeolite Clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.*, **250**. 1–4.
- Αντωνιάδης, Πρόδρομος. (2001)** “Η Γεωλογία και τα Κοιτάσματα του Ελλαδικού Χώρου”. Αθήνα, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Τομέας Γεωλογικών Επιστημών.
- Βγενόπουλος Ανδρέας, (1992)** “Ορυκτές Πρώτες ‘Υλες”, ΕΜΠ.
- Ιγγλεζάκη, Β. (2002)** “Σχεδιασμός Σταθερών Κλινών Ιοντοεναλλαγής με Φυσικά Μέσα ως Πληρωτικό Υλικό”. Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ Αθήνα.
- Κατερινόπουλο, Αθανάσιο και Μαγκανά, Ανδρέα. (2001)** “Συστηματική Ορυκτολογία”. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Ορυκτολογίας και Πετρολογίας.
- Κατερινόπουλο, Αθανάσιο και Σταματάκη, Μιχαήλ. (2004)** “Εφαρμοσμένη Πετρολογία, Βιομηχανικά Ορυκτά”. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας.
- Κοκκόρου Π., (1987)** “Γενική Ορυκτολογία”, εκδ. Παπαδήμα.
- Μάλλιου, Ε.Δ. (1994)** Απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων απο υδατικά διαλύματα, με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολιθων,. Αθήνα: Ε.Μ.Π., Διδακτορική Διατριβή.
- Μπεάζη Κατσιώτη, Μαργαρίτα. (2007)** “Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας”. Αθήνα: ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών.
- Όξενκιουν, Πετροπούλου Μαρία. (1998)** Προχωρημένη Ανόργανη Χημεία. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Ορφανουδάκη, Μανουσάκη Αναστασία. (2003)** “Ορυκτολογία”. ΕΜΠ, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Τομέας Γεωλογικών Επιστημών.
- Περράκη Θεοδώρα, Ορφανουδάκη Αναστασία, (1997)** “Μελέτη της Ορυκτολογικής Σύστασης και Φυσικών Ιδιοτήτων Μπεντονιτών της Μήλου”, Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Ορυκτός Πλούτος Νο 104.

- Περράκη, Λοΐσου Θεωδώρα. (2007)** "Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα".ΕΜΠ, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Τομέας Γεωλογικών Επιστημών.
- Σαπουντζή Σ. Ηλία, (1985)** "Στοιχεία Ορυκτολογίας", University Studio Press.
- Σκουλικίδης Θ.Ν., (1989).** Φυσικοχημεία Ι 1.2, Συμμετρία, Αθήνα.
- Τσίμας, Σ. και Κακάλη, Γ. (1991)** "Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανου Χημείας".ΕΜΠ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- Τσιραμπίδης, Ανανίας Ε. (2005)** "Ο Ορυκτός Πλούτος της Ελλάδος". Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Γιαχούδη.
- Τσιραμπίδου Σ. και Τσιραμπίδης Α., (2005)** Ο Υψηλός βαθμός εξωστρέφειας των βασικών μετάλλων και των προϊόντων τους, 2^ο Συνέδριο της επιτροπής οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας, Θεσσαλονίκη, σελ.357-366.
- Φουρναράκη Κασώλη, Καψάλη Βασιλική. (2005)** Σχηματισμός Ζεολιθών και Γεωλογικά Περιβάλλοντα. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας, Θεσσαλονίκη. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: www.geo.auth.gr/878/2005/gmo_themata_2005_zeolites.doc
- Φτίκος, Χρήστος Π. (2003)** "Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών". Αθήνα, ΕΜΠ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Ρόφηση - Ιοντοεναλλαγή

2.1. Ρόφηση

Σε ορισμένα διδακτικά βιβλία και εργασίες γίνεται ακόμη διάκριση μεταξύ "επιρρόφησης" ή "προσρόφησης" (adsorption) και "απορρόφησης" (absorption). Η πρώτη αναφέρεται στη συγκράτηση από εξωτερική επιφάνεια στερεών (ή υγρών ή μεσόμορφων) ουσιών και η δεύτερη στη συγκράτηση ουσιών στο εσωτερικό των στερεών και μάλιστα στην εσωτερική επιφάνεια τους, αν πρόκειται για πορώδη σώματα (ύπαρξη τριχοειδών σωλήνων). Επειδή οι νόμοι, που ισχύουν και για τα δύο φαινόμενα, είναι σε γενικές γραμμές οι ίδιοι και η διαφοροποίηση μεταξύ των ειδών ρόφησης σπάνια είναι δυνατή, χρησιμοποιείται η γενική έκφραση "ρόφηση" (sorption), που περιλαμβάνει κάθε είδος συγκράτησης ουσιών από την εξωτερική επιφάνεια στερεών ή υγρών ή μεσόμορφων και από την εσωτερική επιφάνεια στερεών (Σκουλικίδης, 1984).

Ανάλογα με τον τύπο και το είδος των δεσμών, η ρόφηση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί στα πιο κάτω είδη:

- Στη **φυσική ρόφηση**, όπου καμία ανταλλαγή ηλεκτρονίων παρατηρείται, αντιθέτως, διαμοριακές έλξεις μεταξύ των ευνοϊκών ενεργειακών περιοχών παίρνουν μέρος και είναι επομένως ανεξάρτητη από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μορίων.
- Στη **χημική ρόφηση**, χημορρόφηση (χημειορρόφηση), όπου περιλαμβάνει ανταλλαγή των ηλεκτρονίων μεταξύ των συγκεκριμένων περιοχών επιφάνειας και των μορίων διαλυτής ουσίας και κατά συνέπεια διαμορφώνεται ένας χημικός δεσμός.
- Στην **ηλεκτροστατική ρόφηση (ιοντοεναλλαγή)**. Αυτός είναι ένας όρος που αναφέρεται στις ελκτικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ των ιόντων και των φορτισμένων λειτουργικών ομάδων και είναι συνήθως ταξινομημένος ως ιοντοεναλλαγή (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

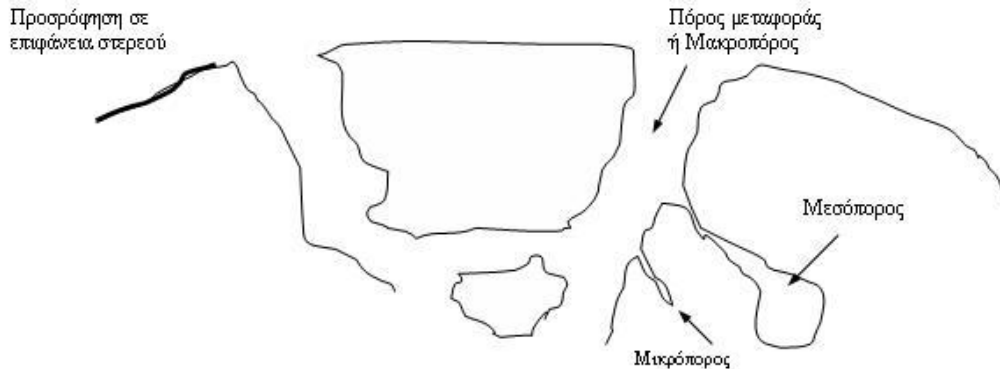
Η ρόφηση μπορεί να διακριθεί (α) στη ρόφηση στην επιφάνεια υγρών, (β) στη ρόφηση αερίων από στερεά και (γ) στη ρόφηση ουσιών σε διάλυση ή σε κολλοειδή διασπορά από στερεά. Το φαινόμενο της ρόφησης ουσιών σε στερεά (προσρόφηση) έχει ως αίτιο την αυξημένη ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια των στερεών, λόγω της μεγάλης τους επιφάνειας. Αυτό οδηγεί σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο σε προδιάθεση υποβάθμισης της αυξημένης αυτής ενέργειας: η ύλη μειώνει με αργό ρυθμό αυτή την ενέργεια με τη μείωση της επιφάνειας κατά τη διαδικασία της γήρανσης (κολλοειδή-συσσωμάτωση γενικά) και γρήγορα με τη μείωση της επιφανειακής τάσης συγκρατώντας ξένα σώματα στη μάζα της (ροφητικές ικανότητες). Η επιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί ως εξωτερική όταν περιλαμβάνει εξογκώματα ή εσοχές των οποίων το πλάτος είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από το βάθος και ως εσωτερική όταν περιλαμβάνει πόρους και εσοχές των οποίων το βάθος είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από το πλάτος (Gregg and Sing, 1982). Ακόμη, επιφάνειες που έχουν καθαριστεί και επεξεργαστεί προσεκτικά δεν είναι λείες σε μικροσκοπικό επίπεδο, αλλά ανώμαλες, παρουσιάζοντας κοιλάδες (valleys) και κορυφές (peaks). Αυτές οι περιοχές είναι ευαίσθητες σε πεδία δυνάμεων. Στις περιοχές που οι επιφάνειες παρουσιάζουν ανωμαλίες, τα άτομα του στερεού που βρίσκονται εκεί μπορεί να προσελκύσουν άλλα άτομα ή μόρια από κάποιο ρευστό με το οποίο γειτονεύουν.

Το πορώδες είναι μια ιδιότητα των στερεών που οφείλεται στη δομή τους και εκφράζεται από την παρουσία κενών (πόρων) μεταξύ υπερμοριακών εσωτερικών δομών (supermolecular structures). Δεν θεωρείται ως ιδιότητα που την έχουν εξ αρχής οι διάφορες ουσίες: το πορώδες σχηματίζεται με την εφαρμογή διαφόρων τεχνικών. Πορώδες μπορεί να σχηματιστεί τόσο με τη συνάθροιση (συγκόλληση) σωματιδίων όσο και με την απομάκρυνση μέρους της μάζας του στερεού ώστε να δημιουργηθούν κενά (πόροι). Πολλοί από τους πόρους που δημιουργούνται κατά τη συγκόλληση σωματιδίων είναι συγκρίσιμοι στο μέγεθος και μοιάζουν στο σχήμα με τα σωματίδια από τα οποία προήλθαν (Gregg and Sing, 1982).

Πίνακας 2.1. Η ταξινόμηση των πόρων σύμφωνα με το μέγεθός τους

Τύπος πόρων	Διάμετρος πόρων d (nm)
Μακροπόροι (macropores)	$d > 50$
Μεσοπόροι (mesopores)	$2 \leq d \leq 50$
Μικροπόροι (micropores)	$d < 2$
(Ultramicropores)	$d < 0.7$
(Supermicropores)	$0.7 < d_o^a < 2$

Τα προσροφημένα μόρια μεταφέρονται μέσω των μακροπόρων στους μεσόπορους και τελικά εισέρχονται στους μικρόπορους. Οι μικρόποροι συνήθως αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της εσωτερικής επιφάνειας και συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στον ολικό όγκο των πόρων. Οι ελκτικές δυνάμεις είναι πιο ισχυρές και οι πόροι πληρούνται σε χαμηλές σχετικές πιέσεις στο μικροπορώδες, και έτσι, το μεγαλύτερο ποσοστό της ρόφησης αερίων επιτυγχάνεται σε αυτό το εύρος. Ωστόσο, ο ολικός όγκος των πόρων και το μέγεθος τους καθορίζουν τη χωρητικότητα της ρόφησης (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).



Σχήμα 2.1. Σχηματική αναπαράσταση της ρόφησης σε πορώδες στερεό (Unisa, 2009)

2.1.1. Ιστορική αναδρομή της Ρόφησης

Η πρώτη γνωστή χρήση της προσρόφησης έγινε το 3750 π.Χ. από τους Αιγυπτίους και τους Σουμέριους που χρησιμοποίησαν τον ξυλάνθρακα για τη μείωση του χαλκού, του ψευδάργυρου και των μεταλλευμάτων κασσίτερου για την παραγωγή μπρούντζου. Περίπου το 1550 π.Χ., οι Αιγύπτιοι χρησιμοποίησαν τον ξυλάνθρακα για ιατρικούς σκοπούς, ενώ περίπου το 460 π.Χ., ο Ιπποκράτης και ο Πλίνιος εισήγαγαν τη χρήση του ξυλάνθρακα για να θεραπεύσουν ένα ευρύ φάσμα μολύνσεων. Περίπου την ίδια εποχή, οι Φοίνικες χρησιμοποίησαν φίλτρα ξυλάνθρακα για να επεξεργαστούν πόσιμο νερό. Έτσι, αυτό πρέπει να είναι η πρώτη χρήση της προσρόφησης για περιβαλλοντικούς λόγους. Το 157 π.Χ., ο Claudius Galen εισήγαγε τη χρήση των ανθράκων φυτικής και ζωικής προέλευσης για την αγωγή ασθενειών (Dabrowski, 2001).

Οι πρώτες αυτές εφαρμογές της προσρόφησης βασίστηκαν στη διαίσθηση και όχι σε μια συστηματική μελέτη. Το 1773 ο Scheele έκανε τις πρώτες ποσοτικές παρατηρήσεις σχετικά με την προσρόφηση, ενώ το 1777 ο F. Fontana παρουσίασε τα πειραματικά του αποτελέσματα, αναφορικά με τη δέσμευση αερίων από τον ξυλάνθρακα και τους αργίλους (Dabrowski, 2001). Πιο συγκεκριμένα, ο Fontana έδειξε ότι ο φρέσκος ασβεστοποιημένος ξυλάνθρακας, που ψύχθηκε σε υδράργυρο, ήταν σε θέση να λάβει αέρια αρκετές φορές σε σχέση με τον όγκο του (Gregg and Sing, 1982). Εντούτοις, η εφαρμογή της προσρόφησης αποδίδεται στον Lowitz. Ο Lowitz το 1788 χρησιμοποίησε τον ξυλάνθρακα για αποχρωματισμό των διαλυμάτων τρυγικού οξέος. Οι επόμενες συστηματικές μελέτες δημοσιεύθηκαν από τον Saussure το 1814. Κατέληξε στο συμπέρασμα ότι όλοι οι τύποι αερίων μπορούν να ληφθούν από διάφορες πορώδεις ουσίες και αυτή η διαδικασία συνοδεύεται από την άνοδο της θερμότητας (Dabrowski, 2001). Ο Mitscherlich, το 1843, υπογράμμισε το ρόλο των πόρων στον ξυλάνθρακα, όπου και υπολόγισε τη μέση διάμετρό τους να είναι 1/2400. Φαινόταν ότι το διοξείδιο του άνθρακα συμπυκνώνεται σε στρώματα πάχους των 0.005 χιλ. σε μια μορφή που μοιάζει με το υγρό διοξείδιο του άνθρακα (Gregg and Sing, 1982).

Ο όρος "προσρόφηση" χρησιμοποιήθηκε αρχικά από τον Kayser το 1881 (Dabrowski, 2001) για να σημαίνει τη συμπύκνωση των αερίων στις ελεύθερες επιφάνειες, σε αντίθεση με την αέρια απορρόφηση, όπου τα μόρια του αερίου διαπερνούν τη μάζα του στερεού. Η προσρόφηση (αυστηρά, φυσική προσρόφηση) τώρα έχει οριστεί διεθνώς ως ο εμπλουτισμός (δηλ. θετική προσρόφηση ή απλά προσρόφηση) ή η μείωση (δηλ. αρνητική προσρόφηση) ενός ή περισσότερων συστατικών σε ένα ενδιάμεσο στρώμα. (Gregg and Sing, 1982). Ο J. W. McBain εισήγαγε έναν παρόμοιο όρο το 1909, δηλ. την "απορρόφηση", για να καθορίσει τη λήψη του υδρογόνου από τον άνθρακα ως πολύ πιο αργή από την προσρόφηση. Πρότεινε τον όρο "ρόφηση" για την προσρόφηση και την απορρόφηση (Dabrowski, 2001). Το 1903, ο Tswett ήταν ο πρώτος που μελέτησε την εκλεκτική προσρόφηση. Ερεύνησε το διαχωρισμό της χλωροφύλλης και άλλων χρωστικών ουσιών χρησιμοποιώντας πυριτικά υλικά. Αυτή η τεχνική που πρότεινε ο Tswett ονομάστηκε "στήλη στερεού-υγρού χρωματογραφίας προσρόφησης". Εντούτοις, δεν

υπήρξε καμία γνωστή θεωρία που επέτρεψε την ερμηνεία των στοιχείων των ισόθερμων προσρόφησης μέχρι το 1914. Παρά το γεγονός ότι η εξίσωση Freundlich χρησιμοποιήθηκε, δεν υπήρξε καμία θεωρητική αιτιολόγησή της. Ήταν μια εμπειρική εξίσωση, που προτάθηκε από τον van Bemmelen το 1888, Εντούτοις, είναι σήμερα γνωστό ως εξίσωση Freundlich επειδή ο Freundlich όρισε τη μεγάλη σημασία της και διέδωσε τη χρήση της. Ο Langmuir ήταν το πρώτος που εισήγαγε μια σαφή έννοια της μονομοριακής προσρόφησης στις ενεργειακά ομοιογενείς επιφάνειες το 1918, και έχει παραγάγει την ομώνυμη εξίσωση βασισμένη σε κινητικές μελέτες (Dabrowski, 2001).

Οι πρώτες πρακτικές εφαρμογές της προσρόφησης βασίστηκαν στην εκλεκτική απομάκρυνση των επιμέρους συστατικών από τα μίγματά τους, χρησιμοποιώντας άλλες ουσίες. Τα πρώτα φίλτρα για την επεξεργασία νερού εγκαταστάθηκαν στην Ευρώπη και τις Ηνωμένες Πολιτείες το 1929 και το 1930, αντίστοιχα. Ο ενεργός άνθρακας αναγνωρίστηκε ως αποδοτικό υλικό καθαρισμού και διαχωρισμού για τη συνθετική χημική βιομηχανία στη δεκαετία του '40. Μέχρι τη δεκαετία του '60 και τη δεκαετία του '70, ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιήθηκε σε πολλές εφαρμογές για την αφαίρεση ενός ευρέως φάσματος συνθετικών χημικών ουσιών από το νερό και τα αέρια (Dabrowski, 2001; Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Πίνακας 2.2. Η ιστορία της προσρόφησης παρουσιάζεται εν συντομία (Dabrowski, 2001; Inglezakis and Pouloupoulos, 2006; Gregg and Sing, 1982).

Ημ/νία	Ερευνητές	Σημαντική ανακάλυψη
3750 π.Χ.	Αιγύπτιοι και Σουμέριοι	Χρήση του ξυλάνθρακα για τη μείωση των μεταλλευμάτων χαλκού, ψευδάργυρου και κασσίτερου για την κατασκευή του μπρούντζου.
1550 π.Χ.	Αιγύπτιοι	Εφαρμογή του ξυλάνθρακα για ιατρικούς λόγους για να προσροφήσουν τους ατμούς οσμών από τις σηπτικές πληγές και από το έντερο.
460 π.Χ.	Ιπποκράτης και Πλίνιος	Εισήγαγε τη χρήση του ξυλάνθρακα ως θεραπεία σε ένα ευρύ φάσμα παθήσεων συμπεριλαμβανομένης της επιληψίας, της χλώρωσης και της άνθραξ.
460 π.Χ.	Φοίνικες	Πρώτη καταγραμμένη εφαρμογή φίλτρων ξυλάνθρακα για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού.
157 μ.Χ.	Claudius Galen	Εισήγαγε τη χρήση των ανθράκων στην αγωγή ασθενειών που έχουν ως προέλευση φυτικές και ζωικές πηγές.
1773 1777	Scheele Fontana	Παρουσίασε πειράματα πρόσληψης αερίων από ξυλάνθρακα και αργίλους, προερχόμενες από διάφορες πηγές.
1786, 1788	Lowitz	Χρησιμοποίησε τον ξυλάνθρακα για αποχρωματισμό των διαλυμάτων τρυγικού οξέος ως αποτέλεσμα της οργανικής πρόσληψης ακαθαρσιών.
1793	Kehl	Συζήτησε τη χρησιμότητα του ξυλάνθρακα για την απομάκρυνση των οσμών από τις πληγές γάγγραινας και των εφαρμοσμένων ανθράκων ζωικής προέλευσης για την αφαίρεση των χρωμάτων από τη ζάχαρη.
1794		Ο ξυλάνθρακας χρησιμοποιήθηκε στη βιομηχανία ζάχαρης στην Αγγλία ως μέσο αποχρωματισμού των σιροπιών ζάχαρης.
1814	De Saussure	Άρχισε συστηματικές μελέτες προσρόφησης διάφορων αερίων από πορώδεις ουσίες, όπως φελλό, ξυλάνθρακα και αμιάντο. Ανακάλυψε τον εξωθερμικό χαρακτήρα των διαδικασιών προσρόφησης.
1843	Mitscherlich	Υπογράμμισε το ρόλο των πόρων στον ξυλάνθρακα και υπολόγισε τη μέση διάμετρό τους να είναι 1/2400.
1881	Kayser	Εισήγαγε τους όρους "προσρόφηση", "καμπύλη προσρόφησης" ή "ισόθερμος καμπύλη". Ανέπτυξε, επίσης, μερικές θεωρητικές έννοιες που έγιναν βασικές στη μονομοριακή θεωρία προσρόφησης.
1879, 1883	Chapuis	Έκανε τις πρώτες θερμοδομετρικές μετρήσεις της παραγωγής θερμότητας κατά τη διάρκεια διαβροχής άνθρακα από υγρά.
1901	Von Ostreyko	Έθεσε τις βάσεις για την εμπορική ανάπτυξη των ενεργοποιημένων ανθράκων μέσω των διαδικασιών που περιλαμβάνουν την ενσωμάτωση των μεταλλικών χλωριδίων με τα ανθρακούχα υλικά πριν από την ανθράκωση και την ήπια οξειδωση των απανθρακωμένων υλικών με το διοξείδιο του άνθρακα ή τον ατμό στις υψηλές θερμοκρασίες.

1903	Tswett	Ανακάλυψε το φαινόμενο της εκλεκτικής προσρόφησης, κατά τη διάρκεια διαχωρισμού της χλωροφύλλης και άλλων χρωστικών ουσιών με τη χρήση πυριτικών υλικών. Εισηγήθηκε τον όρο: "στήλη στερεού υγρού χρωματογραφίας προσρόφησης". Αυτή η ανακάλυψη ήταν όχι μόνο η αρχή μιας νέας αναλυτικής τεχνικής, αλλά και η προέλευση ενός νέου τομέα.
1904	Dewar	Βρήκε την εκλεκτική προσρόφηση του οξυγόνου από το μίγμα του με άζωτο, κατά τη διάρκεια της λήψης αέρα από ξυλάνθρακα.
1909	McBain	Πρότεινε τον όρο "απορρόφηση" για να καθορίσει έναν πολύ πιο αργό ρυθμό λήψης του υδρογόνου από τον άνθρακα σε σχέση με την προσρόφηση. Επίσης, πρότεινε τον όρο "ρόφηση", για την προσρόφηση και την απορρόφηση.
1911		Ιδρύθηκε το εργοστάσιο NORIT στο Άμστερνταμ, που τώρα είναι ένα από τα πιο προηγμένα διεθνή εργοστάσια παραγωγής ενεργών ανθράκων.
1911		Μια ξύλινη εγκατάσταση απόσταξης χτίστηκε στην ανατολική Πολωνία (Hajnowka), όπου κατασκεύαζε ενεργούς άνθρακες απλώς από ξύλινα υλικά. Ο Α παγκόσμιος πόλεμος εισήγαγε το πρόβλημα της προστασίας των ανθρωπίνων αναπνευστικών οδών από τους τοξικούς παράγοντες.
1915	Zelinsky	Ο καθηγητής του πανεπιστημίου της Μόσχας ήταν ο πρώτος που πρότεινε και εφάρμοσε τη χρήση των ενεργών ανθράκων ως μέσο προσρόφησης στη μάσκα αερίων.
1941	Martin and Syngde	Μπήκε σε εργαστηριακή πρακτική ο διαχωρισμός σε στερεά υγρή χρωματογραφία, τόσο σε στήλη όσο και σε επίπεδη μορφή.
1956	Barrer and Breck	Εφήυρε τη μέθοδο της σύνθεσης ζεολίθων. Σε αυτό το έτος η North-American Linde Company άρχισε την παραγωγή συνθετικών ζεολίθων σε εμπορική κλίμακα.

2.1.2. Φυσική και Χημική ρόφηση

Κατά τη ρόφηση αερίων από στερεά, μπορεί το ροφούμενο αέριο να συγκρατείται με φυσικές δυνάμεις (δυνάμεις Van der Waals, δυνάμεις έλξης διπόλου με άπολο για δίπολο στερεό ή για δίπολο αέριο, δυνάμεις έλξης διπόλου με δίπολο για δίπολο στερεό και αέριο) ή να σχηματίζει γνωστή χημική ένωση με το στερεό. Στην πρώτη περίπτωση πρόκειται για φυσική ρόφηση, στη δεύτερη για χημική ρόφηση.

Το πρώτο μονομοριακό στρώμα, που συγκρατείται με έντονες έστω και διεπιφανειακές δυνάμεις, θεωρείται ότι είναι χημορροφημένο, ακόμα κι αν τα συστατικά του στερεού που ροφά και τα μόρια του αερίου που ροφάται δεν βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία γνωστής χημικής ένωσης. Η διαφορά μεταξύ χημικής και φυσικής ρόφησης, αποδίδεται στη διαφορετική φύση και στο μέγεθος των δυνάμεων που συγκρατούν τα μόρια στην επιφάνεια του στερεού.

Πειραματικά είναι αδύνατος ο διαχωρισμός των δύο τύπων ρόφησης από τις ταχύτητές τους, αφού και οι δύο είναι ταχείες διεργασίες. Γενικά όμως ισχύουν τα εξής (Χανδρινός, 1997):

- Στη φυσική ρόφηση, τα μόρια συγκρατούνται με ασθενείς δυνάμεις τύπου Van der Waals ή και με ηλεκτροστατικές δυνάμεις πόλωσης. Οι ενέργειες μεταξύ προσροφούμενων συστατικών και επιφάνειας του στερεού, δηλαδή η θερμότητα ρόφησης, δεν ξεπερνούν τα 0,2eV/mol (20kJ/mol ή 5Kcal/mol). Αντίθετα στη χημορρόφηση οι δυνάμεις είναι χημικές και οι θερμότητες ρόφησης είναι της τάξης των θερμοτήτων αντιδράσεων που υπερβαίνουν τα 0,9eV/mol (70kJ/mol ή 20Kcal/mol).
- Στη φυσική ρόφηση η κάλυψη της επιφάνειας μπορεί να είναι πολυμοριακή σε αναλογία με την υγροποίηση των αερίων, δεδομένου ότι η εκλυόμενη θερμότητα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τη θερμότητα υγροποίησης. Στη χημορρόφηση η κάλυψη είναι μονομοριακή.
- Η φυσική ρόφηση είναι ταχύτερη διεργασία και δεν απαιτείται ενεργοποίηση των μορίων σ' αυτήν. Αντίθετα η χημορρόφηση είναι ενεργοποιημένη.
- Η φυσική ρόφηση είναι ανεξάρτητη από τη χημική φύση των ουσιών που προσροφούνται. Η χημική ρόφηση είναι εξειδικευμένη διεργασία και εξαρτάται άμεσα από τη φύση των προσροφούμενων ουσιών. Το υδρογόνο για παράδειγμα ροφάται από το βολφράμιο και το νικέλιο και όχι από το χαλκό ή την αλουμίνα. Επίσης, το οξυγόνο ροφάται από τον ενεργό άνθρακα και όχι από το MgO.

- Η φυσική ρόφηση είναι αντιστρεπτή διεργασία, ενώ η χημική είναι αναντίστρεπτη.
- Η φυσική ρόφηση προηγείται σχεδόν πάντα της χημικής.

Συνοπτικά οι διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής ρόφησης δίδονται στον πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3. Φυσική και Χημική ρόφηση (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006; Ruthven, 1984; Χανδρινός, 1997).

Παράμετρος	Φυσική Ρόφηση	Χημική Ρόφηση
Θερμοκρασία	Χαμηλή (<2 ή 3 φορές λανθάνουσας θερμότητας ή εξάτμισης)	Υψηλή γενικά (>2 ή 3 φορές λανθάνουσας θερμότητας ή εξάτμισης)
Θερμοκρασία ρόφησης	2-6 Kcal/mol	>20 Kcal/mol
Ενέργεια ενεργοποίησης	Πολύ υψηλή	Συνήθως υψηλή
Επικάλυψη	Μονοστρωματική ή Πολυστρωματική	Μονοστρωματική
Εξειδίκευση	Ανεξάρτητη της φύσης των ροφημένων ουσιών	Εξειδικευμένη
Αντιστρεπτότητα	Αντιστρεπτή	Μη αντιστρεπτή
Σπουδαιότητα	Καθορισμός επιφάνειας και μεγέθους πόρων	Καθορισμός ενεργών κέντρων και επεξήγηση κινητικής

2.1.3. Ισόθερμες Φυσικής Ρόφησης

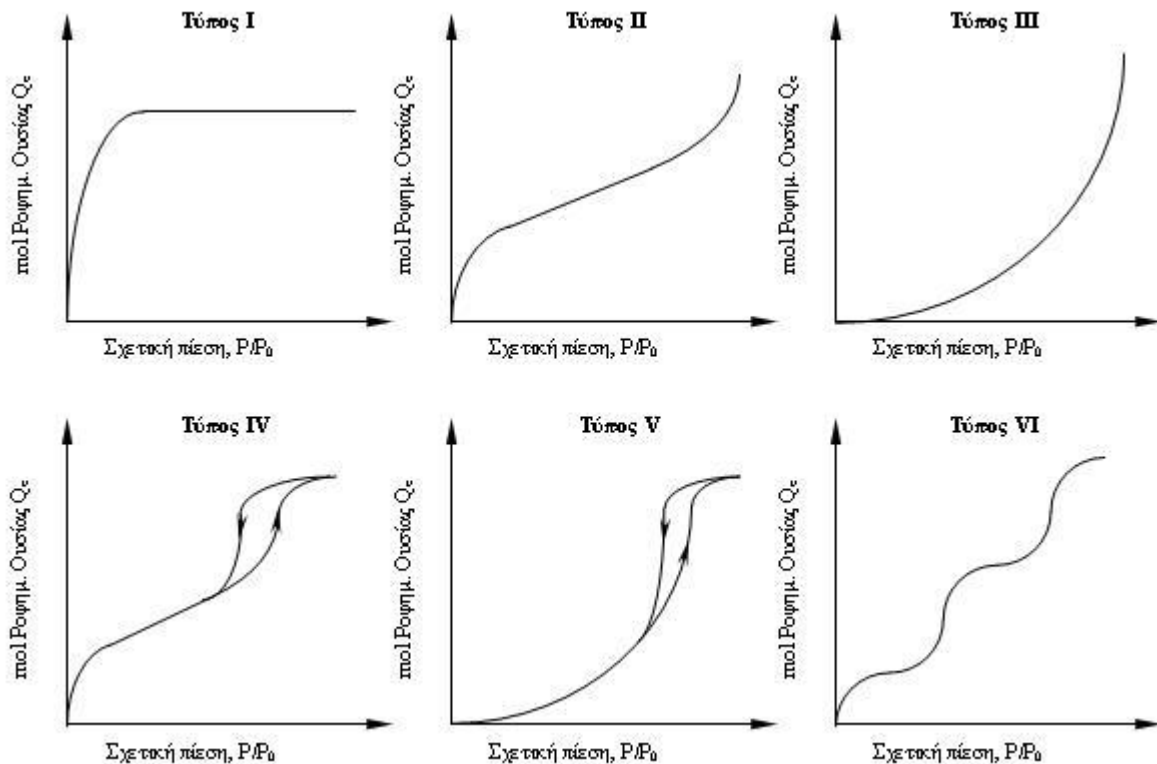
Οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης είναι ημιεμπειρικές συναρτήσεις που συνδέουν το ποσό της ροφούμενης ουσίας (σε κατάσταση ισορροπίας) με την πίεση του προς ρόφηση αερίου σε σταθερή θερμοκρασία. Επειδή στη φυσική ρόφηση, η θερμοκρασία ρόφησης είναι συνήθως χαμηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία της προς ρόφηση ουσίας, το ποσό της ροφούμενης ουσίας δίνεται ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης στην αέριο φάση, δηλαδή της πίεσης στην αέριο φάση (P), ως προς την τάση ατμών (P_0) στην ίδια θερμοκρασία. Έτσι, οι ισόθερμες ρόφησης για ένα σύστημα αερίου – στερεού δίνεται συνοπτικά από τη σχέση:

$$Q_e = f(P/P_0)_T \quad (\text{εξ. 2.1.})$$

όπου Q_e = το ποσό της ροφούμενης ουσίας
 P/P_0 = η σχετική πίεση
 T = η απόλυτος θερμοκρασία

Το Q_e δίνεται συνήθως ως αριθμός moles ή ως προσροφούμενος όγκος σε καθορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Η πλειοψηφία των ισόθερμων φυσικής ρόφησης μπορεί να καταταχθεί σε έξι διαφορετικούς τύπους ισόθερμων, από τις οποίες οι πέντε πρώτες ταξινομήθηκαν το 1940 από τους Brunauer, Deming, Deming και Teller (B.D.D.T.), η δε έκτη προσδιορίστηκε μόλις τελευταία. Στις περισσότερες περιπτώσεις φυσικής ρόφησης δεν υπάρχει έντονη επιφανειακή κάλυψη, η ισόθερμη ανάγεται σε μια γραμμική μορφή, που συχνά αναφέρεται ως περιοχή Henry. Σε μη ομοιογενείς επιφάνειες αυτή η γραμμική περιοχή μπορεί να βρίσκεται κάτω από τη μικρότερη δυνατή, προσδιοριζόμενη πειραματικά πίεση. Σε τέτοια συστήματα το ροφημένο στρώμα είναι εξαιρετικά αραιό και το ροφημένο ποσό αντιστοιχεί σε ένα κλάσμα 1% της μονοστρωματικής κάλυψης.



Σχήμα 2.2. Διάφοροι τύπων ισόθερμων ρόφησης (Unisa, 2009)

Αναλυτικά για τον καθένα από τους έξι τύπους ισόθερμων αναφέρεται (Χανδρινός, 1997):

Ισόθερμη τύπου I: Η ισόθερμη τύπου I είναι κοίλη προς τον άξονα P/P₀ και το Q_e τείνει ασυμπτωτικά προς μια οριακή τιμή καθώς η σχετική πίεση πλησιάζει τη μονάδα. Οι ισόθερμες τύπου I δίνονται από μικροπορώδη στερεά με σχετικά μικρή επιφάνεια, όπως ο ενεργοποιημένος άνθρακας, silica gel και τα μοριακά κόσκινα. Η οριακή ποσότητα που προσροφάται εξαρτάται περισσότερο από τον προβιβάσιμο όγκο των μικροπόρων και λιγότερο από την εσωτερική επιφάνεια. Μετά το γέμισμα των μικροπόρων μένει λίγη ή καθόλου εξωτερική επιφάνεια για επιπλέον ρόφηση. Η ισόθερμη τύπου I διατηρεί ακόμη το όνομα ισόθερμη Langmuir, γιατί για την ερμηνεία της είχε χρησιμοποιηθεί το μοντέλο Langmuir.

Ισόθερμη τύπου II: Η αντιστρεπτή ισόθερμη τύπου II λαμβάνεται από τα περισσότερα μακροπορώδη ή μη πορώδη στερεά (π.χ. σε ρόφηση αζώτου στους 77K πάνω σε οξείδια). Η ισόθερμη τύπου II αντιπροσωπεύει μη διακριτή μονομοριακή – πολυμοριακή ρόφηση σε ετερογενή επιφάνεια. Το σημείο καμπής αναγνωρίστηκε από τους Emmett και Brunauer ως το πέρας του σχηματισμού του μονομοριακού στρώματος κι η αρχή της δημιουργίας του πολυμοριακού. Με την αύξηση της σχετικής πίεσης ολοκληρώνονται το δεύτερο και τα επόμενα στρώματα μέχρι τον κορεσμό, όπου ο αριθμός των στρωμάτων γίνεται άπειρος.

Ισόθερμη τύπου III: Η ισόθερμη τύπου III είναι κοίλη προς τον άξονα Q_e σε όλη την κλίμακα και επομένως δε διακρίνονται σημεία καμπής. Χαρακτηρίζεται από ενέργειες ρόφησης μικρότερες των ενεργειών υγροποίησης των προσροφούμενων αερίων, δηλαδή από ασθενείς αλληλεπιδράσεις προσροφητών και προσροφούμενων σωμάτων. Ισόθερμες αυτού του τύπου είναι σχετικά σπάνιες. Στην πράξη πιο γνωστές είναι αυτές που προκύπτουν από την προσρόφηση υδρατμών σε καθαρό μη πορώδη άνθρακα.

Ισόθερμη τύπου IV: Οι ισόθερμες τύπου IV λαμβάνονται από πολλούς μεσοπορώδεις βιομηχανικούς ροφητές. Η αύξηση της κλίσης σε ψηλότερες σχετικές πιέσεις δείχνει μια αυξημένη λήψη προσροφημένης ουσίας καθώς οι πόροι γεμίζουν. Όπως και στις ισόθερμες τύπου II, η καμπή στις ισόθερμες του τύπου αυτού δημιουργείται κοντά στην ολοκλήρωση της πρώτης μονοστοιβάδας. Ιδιαίτερα γνωρίσματα του τύπου IV είναι οι βρόγχοι υστέρησης που εμφανίζονται όταν ο κλάδος της ισόθερμης προσρόφησης δε συμπίπτει με τον κλάδο της ισόθερμης εκρόφησης. Αυτοί οι βρόγχοι σχετίζονται με την τριχοειδή

συμπύκνωση που λαμβάνει χώρα στους μεσοπόρους και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους πόρων. Ισόθερμες αυτού του τύπου εμφανίζονται συχνά σε ροφήσεις αζώτου σε βιομηχανικούς καταλύτες.

Ισόθερμη τύπου V: Οι ισόθερμες τύπου V προκύπτουν από μικρές αλληλεπιδράσεις ροφητή-ροφημένης ουσίας της ίδιας μορφής με αυτές του τύπου III. Στην περίπτωση όμως αυτή, οι πόροι του στερεού είναι της ίδιας μορφής με αυτές των ισόθερμων τύπου IV. Επομένως, εμφανίζονται και εδώ βρόγχοι υστέρησης. Είναι πολύ σπάνιες και ταυτόχρονα οι πιο δύσκολες να ερμηνευθούν. Η έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και το αέριο είναι ασθενής και η υστέρηση συνδέεται με γέμισμα των μικροπόρων. Έτσι σε μια τέτοια ισόθερμη δε μπορεί να υπολογισθεί με εμπιστοσύνη ούτε η ειδική επιφάνεια ούτε η κατανομή των πόρων του στερεού.

Ισόθερμη τύπου VI: Η ισόθερμη του τύπου VI αναφέρεται σε βηματική πολυστρωματική ρόφηση σε ομοιογενή μη πορώδη επιφάνεια. Το ύψος του βήματος αντιστοιχεί στη μονοστρωματική κάλυψη (monolayer capacity) για κάθε ροφημένη στοιβάδα, δηλ. στο ποσό της ροφημένης ουσίας που χρειάζεται για την κάλυψη της επιφάνειας με ένα στρώμα πάχους ενός μορίου και στην απλούστερη περίπτωση παραμένει σχεδόν σταθερό για δύο ή περισσότερες στοιβάδες. Τέτοιου είδους ισόθερμες δίνει το αργό ή το κρυπτό στο γραφίτη σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου.

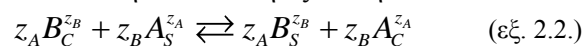
2.2. Ιοντοεναλλαγή

Η ιοντοεναλλαγή μπορεί να ορισθεί ως μια αμφίδρομη ανταλλαγή ιόντων ανάμεσα σε μια υγρή και στερεή φάση, χωρίς την αλλαγή σθένους της δομής του στερεού (Mantell, 1951). Στην ιοντοεναλλαγή χρησιμοποιείται μια στερεά φάση η οποία περιέχει δεσμικές ομάδες (bound groups) που “κουβαλάνε” ιοντικό φορτίο (αρνητικό ή θετικό) συνοδευόμενο από ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου (Perry and Green, 1997). Έτσι υπάρχει η δυνατότητα να ανταλλάξει τα ιόντα που περιέχονται στο πλέγμα της στερεής φάσης με κάποια διαφορετικά ιόντα που περιέχονται διαλυμένα στην υγρή φάση.

Οι ουσίες, που παρουσιάζουν το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής λέγονται “ιοντοεναλλάκτες”. Επειδή παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς το είδος των φορτίων των ιόντων, λέγονται:

- ιοντοεναλλάκτες κατιόντων (εναλλαγή θετικού φορτίου ιόντων) και
- ιοντοεναλλάκτες ανιόντων (εναλλαγή αρνητικού φορτίου ιόντων).

Η εναλλαγή μεταξύ δύο ιόντων A και B αποτελεί μια στοιχειομετρική και κατά κανόνα αντιστρεπτή διεργασία, η οποία παριστάνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

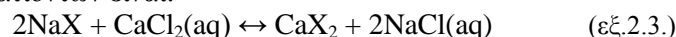


όπου: z_A, z_B : τα σθένη των ιόντων A και B

Οι δείκτες c και S αναφέρονται στη φάση του ιοντοεναλλάκτη (crystal phase) και του διαλύματος (solution phase) αντίστοιχα.

Η εκλεκτικότητα αυτή συγκράτησης θετικών ή αρνητικών ιόντων και αντίστοιχης απομάκρυνσης απ' τον εναλλάκτη του ίδιου φορτίου ιόντων, εξαρτάται απ'την ύπαρξη ευκίνητων θετικών ή αρνητικών ιόντων σ'αυτόν, πράγμα που έχει άμεση σχέση με τη δομή του μορίου του. Είναι φανερό ότι για να πραγματοποιηθεί ιοντοεναλλαγή θα πρέπει τα ιόντα του διαλύματος να έχουν μεγαλύτερη προδιάθεση για ρόφηση και να συγκρατούνται εντονότερα, παρά τα ιόντα του εναλλάκτη από το υπόλοιπο μοριακό συγκρότημά του (Σκουληκίδης, 1984).

Μια τυπική εναλλαγή κατιόντων είναι:



Και μια τυπική εναλλαγή ανιόντων

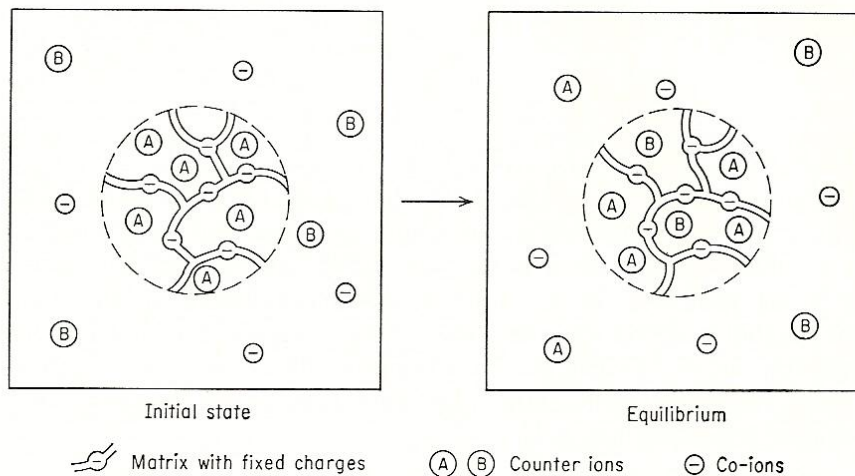


όπου: (X) αντιπροσωπεύει μια δομική μονάδα του ιοντοεναλλάκτη; οι στερεές φάσεις είναι υπογραμμισμένες.

(aq) δείχνει ότι ο ηλεκτρολύτης είναι υδατικό διάλυμα.

Η εξίσωση 2.3., εφαρμόζεται στην αποσκλήρυνση νερού. Ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει διαλυμένο CaCl_2 (σκληρό νερό - hard water) μπορεί να επεξεργαστεί με ένα στερεό ιοντοεναλλάκτη NaX που περιέχει εναλλάξιμα ιόντα νατρίου (Na^+). Ο ιοντοεναλλάκτης απομακρύνει τα ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}) από το διάλυμα και τα αντικαθιστά με ιόντα νατρίου (Na^+). Ένας ιοντοεναλλάκτης που περιέχει, π.χ., εναλλάξιμα ιόντα Na^+ , ονομάζεται νατριούχας μορφής. Στη διεργασία 2.3., ο κατιοντοεναλλάκτης, αρχικά είναι νατριούχας μορφής και μετατρέπεται σε ασβεστούχα μορφή. Η πλήρης μετατροπή σε ασβεστούχα μορφή πραγματοποιείται με την επεξεργασία του ιοντοεναλλάκτη με περίσσεια διαλύματος άλατος ασβεστίου. Η ιοντοεναλλαγή είναι, με πολύ λίγες εξαιρέσεις, μια αντιστρέψιμη διαδικασία. Στη αποσκλήρυνση νερού, για παράδειγμα, ο κατιοντοεναλλάκτης που έχει χάσει όλα τα ιόντα νατρίου (Na^+) και μπορεί να αναγεννηθεί με ένα διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl). Στην αναγέννηση η διαδικασία αντιστρέφεται 2.3., και ο ιοντοεναλλάκτης επιστρέφει στη νατριούχα μορφή του (Hellferich, 1962).

Σημαντικές διαφορές παρουσιάζονται στο φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής σε σχέση με αυτό της ρόφησης. Η ιοντοεναλλαγή δεν είναι μια διαδικασία μεταφοράς μιας ουσίας από τη μια φάση στην άλλη, όπως είναι η φυσική ρόφηση και αποκατάσταση κάποιας ισορροπίας, αλλά περιλαμβάνει εναλλαγή ιόντων και την αποκατάσταση μιας ιοντικής ισορροπίας. Έτσι υπάρχουν περιπτώσεις ιοντοεναλλαγής όπου η αντίδραση είναι το ελέγχον στάδιο και χρειάζεται να γίνει μια πιο ειδική εξέταση του φαινομένου (Treybal, 1980). Η βασική διαφορά της ιοντοεναλλαγής με τη συνήθη ρόφηση είναι ότι η πρώτη είναι μια διαδικασία στοιχειομετρική: κάθε ιόν το οποίο απομακρύνεται από το διάλυμα αντικαθίσταται από ένα ισοδύναμο ποσό άλλου ιοντικού είδους του ίδιου φορτίου (Hellferich, 1962). Στη συνήθη ρόφηση μια διαλυμένη ουσία (ηλεκτρολύτης ή μη) λαμβάνεται από το στερεό χωρίς να αντικαθίσταται από κάποιο άλλο είδος. Συνήθως στην ιοντοεναλλαγή, σαν φαινόμενο ανακατανομής ιόντων, πρωτεύοντα ρόλο παίζει η διάχυση και οι χημικοί παράγοντες είναι λιγότερο σημαντικοί από ότι μπορεί να είναι στη ρόφηση όπου η διαλυμένη ουσία μπορεί να συγκρατείται από το στερεό με δυνάμεις οι οποίες δεν είναι πάντα καθαρά ηλεκτροστατικές: το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως φυσικό, αφού η θερμότητα που εκλύεται στα φαινόμενα ιοντοεναλλαγής είναι συνήθως μικρή (Hellferich, 1962).



Σχήμα 2.3. Σχηματική απεικόνιση της ιοντοεναλλαγής

Οι ιοντοεναλλάκτες οφείλουν τις χαρακτηριστικές ιδιότητές τους σε ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό γνώρισμα της δομής τους. Αποτελούνται από ένα δίκτυο το οποίο είναι δομημένο με χημικούς δεσμούς ή ενέργεια πλέγματος. Αυτό το δίκτυο φέρει ένα θετικό ή αρνητικό πλεονάζον φορτίο (surplus charge) το οποίο αντισταθμίζεται από ιόντα αντιθέτου φορτίου τα οποία και καλούνται ιόντα αντιστάθμισης ή εναλλάξιμα ιόντα (counter ions). Αυτά τα ιόντα είναι ελεύθερα να κινούνται στο δίκτυο και είναι αυτά που εναλλάσσονται από άλλα ιόντα του ίδιο φορτίου.

Για να δοθεί μια πολύ απλή εικόνα, ο ιοντοεναλλάκτης μπορεί να προσομοιωθεί με ένα σπόγγο με τα ιόντα να ρέουν μέσα στους πόρους του. Όταν ο σπόγγος βυθιστεί μέσα σε ένα διάλυμα τα ιόντα που περιέχει (counter ions) μπορούν να φύγουν από τους πόρους και να βγουν έξω από αυτούς. Ωστόσο, η ηλεκτρική ουδετερότητα πρέπει να διατηρηθεί, δηλαδή το πλεονάζον φορτίο του σπόγγου πρέπει να αντισταθμιστεί με στοιχειομετρικώς ισοδύναμο αριθμό ιόντων τα οποία θα βρεθούν μέσα στους πόρους. Ως εκ τούτου ένα ιόν του σπόγγου μπορεί να “δραπετευθεί” από το σπόγγο μόνον όταν ταυτοχρόνως ένα

άλλο ιόν εισέλθει και τεθεί στην υπηρεσία του σπόγγου με σκοπό να χρησιμοποιηθεί μαζί με τα άλλα ιόντα στην αντιστάθμιση του φορτίου του δικτύου (Σχήμα 2.3.)

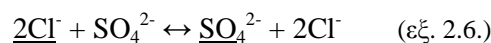
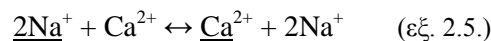
Σύμφωνα με αυτό το απλό μοντέλο, η ποσότητα των ιόντων που περιέχονται στον ιοντοεναλλάκτη – χωρητικότητα (capacity) - είναι μια σταθερά που δίνεται από το μέγεθος της φόρτισης του πλαισίου και είναι ανεξάρτητη από τη φύση του αντισταθμιστικού ιόντος. Η πραγματική κατάσταση είναι κάπως πιο σύνθετη επειδή μπορεί να εμφανιστεί προσρόφηση κάποιου ηλεκτρολύτη.

Όταν ένας ιοντοεναλλάκτης σε Α μορφή (όπου Α είναι ένα αυθαίρετο εναλλάξιμο ιόν) τοποθετηθεί σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη ΒΥ, τότε τα εναλλάξιμα ιόντα Α θα μεταναστεύσουν από τον ιοντοεναλλάκτη στο διάλυμα και εναλλάξιμα ιόντα Β από το διάλυμα στον ιοντοεναλλάκτη, δηλαδή μια εναλλαγή ιόντων πραγματοποιείται. Μετά από έναν ορισμένο χρόνο, επιτυγχάνεται ισορροπία, μετά την οποία θα σταματήσει η καθαρή (net) μεταφορά μάζας (ιόντων). Τότε, και ο ιοντοεναλλάκτης και το διάλυμα περιέχουν και τα δύο εναλλάξιμα ιόντα Α και Β. Οι λόγοι των συγκεντρώσεων των δύο ιόντων, εντούτοις, δεν είναι απαραίτητως η ίδια και στις δύο φάσεις.

Πρέπει να σημειωθεί πως οι πόροι του σπόγγου καταλαμβάνονται όχι μόνον από τα ανταλλάξιμα ιόντα αλλά και από μόρια του διαλύτη και από άλλα συστατικά του διαλύματος. Αυτή ακριβώς η εισχώρηση διαλύτη στους πόρους του σπόγγου οδηγεί στη διόγκωση του (swelling). Η εισχώρηση και κατακράτηση των διαλυμένων ουσιών από τη στερεά φάση καλείται συνήθως ρόφηση και είναι στην ουσία μια κατανομή των ιόντων μεταξύ των δύο ρευστών φάσεων: αυτής του κυρίως διαλύματος και αυτής του διαλύματος που βρίσκεται μέσα στους πόρους

Η ρόφηση ενός ηλεκτρολύτη αυξάνει την περιεκτικότητα σε ιόντα αντιστάθμισης του ιοντοεναλλάκτη. Τα ροφημένα αυτά ιόντα εμφανίζονται στο περιβάλλον όπου προϋπάρχουν τα ιόντα που αντισταθμίζουν το φορτίο του δικτύου του ιοντοεναλλάκτη και συνοδεύονται από ένα ισοδύναμο ποσόν συνοδευτικών ιόντων αντιθέτου φορτίου (co-ions). Αυτά είναι κινούμενα ιόντα με φορτίο ίδιου προσήμου με αυτό του δικτύου. Η περιεκτικότητα σε ιόντα αντιστάθμισης ενός ιοντοεναλλάκτη κατά συνέπεια εξαρτάται όχι μόνο από το μέγεθος του φορτίου του δικτύου αλλά και από το περιεχόμενο σε συνοδευτικά ιόντα. Οι κοινοί ορισμοί της χωρητικότητας ιοντοεναλλαγής αναφέρονται για αυτό το λόγο σε ιοντοεναλλάκτες που είναι ελεύθεροι από συνοδευτικά ιόντα.

Το απλό μοντέλο που περιγράφηκε πιο πάνω εξηγεί τις πιο σημαντικές ιδιότητες των ιοντοεναλλακτών. Παρουσιάζει εκ πρώτης όψεως γιατί η ιοντοεναλλαγή είναι μια στοιχειομετρική διεργασία και γιατί η χωρητικότητα δεν εξαρτάται από τη φύση των ιόντων. Ο φυσικός λόγος των δυο αυτών γεγονότων είναι η απαίτηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας. Επιπροσθέτως το μοντέλο δείχνει ότι η ιοντοεναλλαγή είναι μια στατιστική ανακατανομή των ιόντων μεταξύ του ρευστού των πόρων και του εξωτερικού διαλύματος, μια διαδικασία στην οποία παίρνει μέρος το δίκτυο του σπόγγου, αφού δημιουργεί το ηλεκτροστατικό πεδίο. Επομένως, οι εξισώσεις (2.3.) και (2.4.) μπορούν να επαναδιατυπωθούν ως:



Οι υπογραμμισμένες ποσότητες αναφέρονται στο εσωτερικό του ιοντοεναλλάκτη

Το μοντέλο, επίσης, περιγράφει σωστά την κινητική του φαινομένου. Η ιοντοεναλλαγή είναι μια διαδικασία διάχυσης. Ο ρυθμός της εξαρτάται από τις κινητικότητες των ιόντων που παίρνουν μέρος στην εναλλαγή. Κατά συνέπεια, η κινητική ιοντοεναλλαγής δεν έχει καμία ομοιότητα με την κινητική των χημικών αντιδράσεων υπό την κλασική τουλάχιστον έννοια. Ωστόσο, οι απλοί, γνωστοί νόμοι της διάχυσης ισχύουν μόνο σε εξαιρετικές περιπτώσεις. Σαν αρχή, οι ηλεκτρικές δυνάμεις έχουν επιπτώσεις στις ροές των ιόντων και προκαλούν αποκλίσεις.

Περιστασιακά, η ιοντοεναλλαγή έχει αναφερθεί ως "χημική" διεργασία, σε αντίθεση με την προσρόφηση που αναφέρεται ως "φυσική" διεργασία. Αυτή η διάκριση, εν τούτοις εύλογη στην πρώτη ματιά, είναι παραπλανητική. Συνήθως, στην ιοντοεναλλαγή η αναδιανομή ιόντων με διάχυση, οι χημικοί παράγοντες είναι λιγότερο σημαντικοί σε σχέση με την προσρόφηση όπου η διαλυμένη ουσία συγκρατείται από το

ροφητή από δυνάμεις που μπορεί να μην είναι καθαρώς ηλεκτροστατικές. Η απουσία μιας χημικής αντίδρασης εξηγεί επίσης γιατί η θερμότητα που εκλύεται στην ιοντοεναλλαγή είναι συνήθως πολύ μικρή (συνήθως μικρότερη από 2 kcal/mole, εκτός και αν η ιοντοεναλλαγή ακολουθείται από αντιδράσεις όπως ουδετεροποίησης, κλπ.) (Hellferich, 1962).

Έχει αναφερθεί παραπάνω ότι, στην ισορροπία ιοντοεναλλαγής, οι λόγοι των συγκεντρώσεων των εναλλάξιμων ιόντων στον ιοντοεναλλάκτη και στο διάλυμα δεν είναι απαραίτητως ίδιες. Σαν αρχή, ο ιοντοεναλλάκτης προτιμά κάποιο είδος από άλλο. Αυτό δείχνει ότι η αναδιανομή των ιόντων δεν είναι καθαρώς στατιστική. Η προτίμηση για ένα είδος μπορεί να έχει διάφορες αιτίες (Hellferich, 1962). Η εκλεκτικότητα του ιοντοεναλλάκτη καθορίζεται κυρίως από τους εξής παράγοντες (Hellferich, 1962; Μάλλιου, 1994):

- **Σθένος των εναλλασσόμενων ιόντων:** Οι ιοντοεναλλάκτες δεσμεύουν κατά προτίμηση τα ιόντα με το μεγαλύτερο σθένος και η εκλεκτικότητα αυτή αυξάνεται όταν μειώνεται η συγκέντρωση του διαλύματος και όταν ο ιοντοεναλλάκτης περιέχει μεγάλο αριθμό ευκίνητων ιόντων. Η εκλεκτικότητα αυτή ονομάζεται και ήλεκτρο-εκλεκτικότητα (electroselectivity) και είναι αποτέλεσμα της δράσης του δυναμικού Donnan.
- **Διαλύτωση των ιόντων και τάση διόγκωσης:** Οι ιοντοεναλλάκτες δεσμεύουν ευκολότερα διαλυτωμένα ιόντα με μικρό όγκο, επειδή προκαλούν μικρότερες τάσεις διόγκωσης στο πλέγμα. Η εκλεκτικότητα αυτή χαρακτηρίζει κυρίως τις ρητίνες. Οι ζεόλιθοι δεν εμφανίζουν σημαντικές μεταβολές όγκου εξαιτίας του σταθερού κρυσταλλικού τους πλέγματος.
- **Δράση "μοριακού κόσκινου" (sieve action):** Μεγάλα οργανικά μόρια και ανόργανα σύμπλοκα είναι δυνατόν να αποκλειστούν μηχανικά από το πλέγμα του ιοντοεναλλάκτη. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στους ζεόλιθους που χαρακτηρίζονται από σταθερό κρυσταλλικό πλέγμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ιοντοεναλλαγή δεν εξαρτάται από το μέγεθος των αρνητικών και των θετικών ιόντων (co-ions) τα οποία συνοδεύουν τα εναλλασσόμενα ιόντα στο διάλυμα.
- **Αλληλεπιδράσεις των ιόντων στη στερεά φάση:** Η εκδήλωση της εκλεκτικότητας των ιοντοεναλλακτών εμφανίζεται πολλές φορές ως το αποτέλεσμα αποκλίσεων από την ιδανική συμπεριφορά, οι οποίες οφείλονται στην ύπαρξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων συστατικών του συστήματος. Έχει παρατηρηθεί ότι η εκλεκτικότητα είναι δυνατόν να οφείλεται αποκλειστικά σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εναλλασσόμενων ιόντων στη φάση του ιοντοεναλλάκτη. Συνήθως η εκλεκτικότητα είναι αποτέλεσμα ειδικότερων αλληλεπιδράσεων, όπως ο σχηματισμός ιοντικών δεσμών, οι ηλεκτροστατικές έλξεις, οι αλληλεπιδράσεις των ιόντων στο διάλυμα και η θερμοκρασία.
- **Σχηματισμός ιοντικών δεσμών:** Ο ιοντοεναλλάκτης δεσμεύει ευκολότερα το ιόν που σχηματίζει ισχυρούς ιοντικούς δεσμούς με τις δραστικές ομάδες που βρίσκονται στο πλέγμα του.
- **Ηλεκτροστατικές έλξεις:** Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εναλλασσόμενων ιόντων και των δραστικών ομάδων του εναλλάκτη δεν συνεπάγονται απαραίτητα τη δημιουργία χημικών δεσμών. Συχνά τα εναλλασσόμενα ιόντα τοποθετούνται στο πλέγμα κοντά σε δραστικές ομάδες εξ αιτίας της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αντίθετων φορτίων. Το μέγεθος της ηλεκτροστατικής έλξης εξαρτάται από το φορτίο του ιόντος και τη μικρότερη δυνατή απόσταση μεταξύ του ιόντος και της δραστικής ομάδας, δηλαδή από την τιμή της παραμέτρου Debye-Huckel (a^0). Δεδομένου ότι η ηλεκτροστατική έλξη είναι ανάλογη με το ιοντικό φορτίο και αντιστρόφως ανάλογη με το τετράγωνο της απόστασης μεταξύ των φορτίων, τα ιόντα με το μεγαλύτερο σθένος και τη μικρότερη τιμή (a^0) συγκρατούνται ισχυρότερα.
- **Αλληλεπιδράσεις των ιόντων στο διάλυμα:** το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το σχηματισμό συμπλόκων ιόντων στο διάλυμα. Τα εναλλασσόμενα ιόντα είναι δυνατόν να σχηματίζουν ασθενώς διστάμενα σύμπλοκα με τα ιόντα του διαλύματος. Στις περιπτώσεις αυτές ο ιοντοεναλλάκτης έχει την τάση να δεσμεύει τα ιόντα που σχηματίζουν τα ασταθέστερα σύμπλοκα.
- Επίσης, τα εναλλασσόμενα ιόντα είναι δυνατόν να σχηματίσουν θετικά, ουδέτερα ή και αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα με ιοντικούς υποκαταστάτες. Έτσι, όχι μόνο η σταθερότητα αλλά και το φορτίο των συμπλόκων αυτών επηρεάζουν την ιοντοεναλλαγή. Ένας κατιοντικός εναλλάκτης επιλέγει το κατιόν που σχηματίζει σύμπλοκα με το μικρότερο αριθμό αρνητικά φορτισμένων υποκαταστατών, ενώ στην ίδια περίπτωση ένας ανιοντικός εναλλάκτης συμπεριφέρεται εντελώς αντίθετα. Ο σχηματισμός συμπλόκων ιόντων με μοριακούς υποκαταστάτες δεν επιδρά σημαντικά στην ισορροπία της ιοντοεναλλαγής, αφού το φορτίο του ιόντος δεν επηρεάζεται και μόνο τα μόρια του διαλύτη αντικαθίστανται από τα μόρια του υποκαταστάτη.

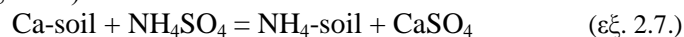
- **Θερμοκρασία:** Η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του ιοντοεναλλάκτη σχετίζεται με τη μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας που συνοδεύει το φαινόμενο. Συγκεκριμένα η αύξηση της θερμοκρασίας δεν ευνοεί τις εξώθερμες αντιδράσεις. Η εξάρτηση της εκλεκτικότητας από τη θερμοκρασία παρουσιάζει εξαιρέσεις, όπως γίνεται στην περίπτωση των δισθενών ιόντων, όπου η εκλεκτικότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Όλες αυτές οι επιδράσεις εξαρτώνται από τη φύση του εναλλάξιμου ιόντος και μπορεί έτσι να οδηγήσει σε προνομακή πρόσληψη ειδών από τον ιοντοεναλλάκτη. Η ικανότητα που παρουσιάζουν οι ιοντοεναλλάκτες στο να διαχωρίζουν και να ροφούν εκλεκτικά διάφορα ιόντα, ονομάζεται εκλεκτικότητα (selectivity). Η εκλεκτικότητα δεν εξηγείται επαρκώς από το απλό μοντέλο του σπόγγου. Κατά κανόνα η εκλεκτικότητα (selectivity) ενός ιοντοεναλλάκτη βελτιώνεται με την αύξηση του βαθμού διασταύρωσης στη μήτρα (degree of crosslinking) ή με τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος και της θερμοκρασίας.

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, η ιοντοεναλλαγή αποτελεί μια διεργασία διάχυσης, κατά την οποία τα ιόντα ανακατανέμονται μεταξύ της στερεάς (του ιοντοεναλλάκτη) και της υγρής φάσης (του διαλύματος) και λαμβάνει χώρα σε όλη τη μάζα του ιοντοεναλλάκτη. Όταν ένας ιοντοεναλλάκτης έλθει σε επαφή με αραιό διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη, παρατηρείται σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των ιόντων μεταξύ των δύο φάσεων, π.χ. όταν χρησιμοποιείται κατιοντικός ιοντοεναλλάκτης, η συγκέντρωση των κατιόντων είναι μεγαλύτερη στη φάση του ιοντοεναλλάκτη ενώ στο διάλυμα είναι μεγαλύτερη η συγκέντρωση των ανιόντων. Για να εξουδετερωθεί αυτή η διαφορά των συγκεντρώσεων στις δύο φάσεις, κατιόντα μετακινούνται από τον ιοντοεναλλάκτη στο διάλυμα και ανιόντα από το διάλυμα στον ιοντοεναλλάκτη. Η μετακίνηση των ιόντων έχει σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση θετικών φορτίων στο διάλυμα και αρνητικών φορτίων στον εναλλάκτη, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δυναμικού, το οποίο ονομάζεται δυναμικό Donnan (Donnan potential). Το δυναμικό Donnan δημιουργείται από τα πρώτα ιόντα που μετακινούνται και απωθεί τα ανιόντα στο διάλυμα και τα κατιόντα στον ιοντοεναλλάκτη. Η ισορροπία αποκαθίσταται όταν η τάση των ιόντων να μειώσουν την διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ των δύο φάσεων εξουδετερώνεται από τη δράση του ηλεκτρικού πεδίου. Η δράση του δυναμικού Donnan έχει ως αποτέλεσμα την περιορισμένη ή και μηδενική ρόφηση ηλεκτρολυτών από τον ιοντοεναλλάκτη. Η ένταση της δύναμης με την οποία το δυναμικό Donnan επιδρά στα ιόντα που εναλλάσσονται είναι ανάλογη με το φορτίο τους. Έτσι το ιόν με το μεγαλύτερο φορτίο προτιμάται από τον ιοντοεναλλάκτη (Hellferich, 1962).

2.2.1. Ιστορική αναδρομή της Ιοντοεναλλαγής

Οι πρώτες καταγραμμένες χρήσεις της ιοντοεναλλαγής βρίσκονται στην παλαιά διαθήκη της Βίβλου (στο βιβλίο της εξόδου, κεφάλαιο 15, στίχοι 22–25), το οποίο περιγράφει πώς ο Μωυσής πέτυχε τη μετατροπή του υφάλμυρου νερού σε πόσιμο (Hellferich, 1962; Lucy, 2003), αλλά και στα "Προβλήματα (Problematica)" του Αριστοτέλη, όπου αναφέρεται ότι χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα άμμου για τον καθαρισμό της θάλασσας και των ακάθαρτων πόσιμων νερών (αυτή είναι επίσης, η πρώτη περιβαλλοντική εφαρμογή). Φαίνεται ότι οι πρακτικές εφαρμογές της ιοντοεναλλαγής αναγνωρίστηκαν καλά πριν από το 19^ο αιώνα. Εντούτοις, το ελλοχεύον φυσικό φαινόμενο δεν ήταν γνωστό. Η πίστωση για τον προσδιορισμό του με εναλλαγή ιόντων φαινομένου αποδίδεται σε δύο γεωπόνους, τον Thomson και τον Way (Lucy, 2003). Ο άγγλος γεωπόνος και επιχειρηματίας H. S. Thompson ήταν ο πρώτος που παρατήρησε και δημοσίευσε τις περιγραφές του για το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής (Grim, 1953). Ο Thompson διαπίστωσε ότι το θειικό άλας αμμωνίου (ammonium sulfate) που απορροφήθηκε από τα χώματα δεν θα μπορούσε να εκχυλιστεί από το νερό και ότι ένα μεγάλο μέρος του απορροφημένου θειικού άλατος αμμωνίου μετατράπηκε στο θειικό άλας ασβεστίου (calcium sulfate). Εντούτοις, ήταν ο Way, (γεωπόνος σύμβουλος στο Royal Agricultural Society), στον οποίο ο Thompson είχε αποκαλύψει τα συμπεράσματά του δύο έτη νωρίτερα, που ερεύνησε λεπτομερώς το φαινόμενο και κατέδειξε ότι ο μηχανισμός της ιοντοεναλλαγής αφορά στα σύνθετα πυριτικά άλατα που είναι παρόντα στο χώμα. Όπως απεικονίζεται από τον Way η διαδικασία που παρατηρήθηκε από τον Thompson θα μπορούσε να διατυπωθεί ως (Nachod, 1956):



Η πρώτη προσπάθεια να υιοθετηθεί η ιοντοεναλλαγή για εμπορικούς σκοπούς έγινε από τον Harm το 1896. Στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας του, ο Harm υποστήριξε ότι έχει μια επιτυχή διαδικασία που

χρησιμοποιεί για την αφαίρεση του νατρίου και του καλίου από το χυμό ζαχαροτεύλων. Εντούτοις, οι επιτυχίες μεγάλης κλίμακας εφαρμογές της ανταλλαγής κατιόντων αναπτύχθηκαν από τον Gans που σύνθεσε τα ανόργανα υλικά του τύπου $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{10}$ στον οποίο τα Na^+ ήταν ανταλλάξιμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο Way σύνθεσε διάφορα ανόργανα πυριτικά άλατα ενός παρόμοιου τύπου. Ο Gans εφάρμοσε επιτυχώς τον ανόργανο συνθετικό εναλλάκτη κατιόντων του στην αποσκλήρυνση του νερού και την επεξεργασία ζάχαρης σε μια τεχνολογική κλίμακα. Σε μεγάλο βαθμό ο συνθετικός εναλλάκτης του, αντικατέστησε τους φυσικούς εναλλάκτες ή ζεόλιθους (Nachod and Schubert, 1956).

Οι πρώτες συνθετικές οργανικές ρητίνες συντέθηκαν το 1935. Αυτή η θεαματική εξέλιξη άρχισε με την εύρεση δύο άγγλων Χημικών, των Adams και Holmes, οι οποίοι διαπίστωσαν ότι τα συντριμμένα αρχαία φωνογράφων εξέθεσαν τις με εναλλαγή ιόντων ιδιότητες (Helfferich, 1962). Πολλή πρόοδος σημειώθηκε κατά τη διάρκεια του δεύτερου παγκόσμιου πολέμου στον τομέα της ιοντοεναλλαγής, αλλά τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν δεν δημοσιεύθηκαν για μερικά έτη λόγω εμπιστευτικότητας. Κατόπιν, υπήρξε μια γρήγορη ανάπτυξη των ιοντοεναλλακτικών υλικών και των μεθόδων ιοντοεναλλαγής (Lucy, 2003; Inglezakis and Pouloupoulos, 2006). Το 1953 ο Samuelson εντόπισε το ενδιαφέρον των αναλυτικών Χημικών στο φαινόμενο αυτό για το διαχωρισμό ιόντων για τον ποιοτικό προσδιορισμό τους. Από τότε το φαινόμενο διερευνήθηκε στις λεπτομέρειες του, για την εφαρμογή του (Σκουληκίδης, 1984).

Πίνακας 2.4. Μια συνοπτική ιστορία της ιοντοεναλλαγής παρουσιάζεται παρακάτω (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006; Nachod and Schubert, 1956):

Ημ/νία	Ερευνητές	Σημαντική ανακάλυψη
1845	H. S. Thompson	Ο Thompson πέρασε ένα διάλυμα λιπάσματος μέσω ενός φίλτρου φτιαγμένου από συνηθισμένο χρώμα κήπου και διαπίστωσε ότι η αμμωνία αφαιρέθηκε από το διάλυμα.
1848-1852	S. Thompson J. T. Way J. Spence	Αναγνώριση του φαινομένου της ιοντοεναλλαγής και περιγραφή των βασικών χαρακτηριστικών της. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του εδάφους βρέθηκε να εξαρτάται από την περιεχόμενη ποσότητα σε ζεόλιθους.
1858	H. Eichorn	Απόδειξε ότι η προσρόφηση των ιόντων από τις αργίλους και τους ζεόλιθους αποτελεί μια αντιστρέψιμη αντίδραση.
1876	J. Lemberg	Οι ζεόλιθοι αναγνωρίστηκαν ως μεταφορείς της εναλλαγής στο έδαφος.
1901-1902	Harm A. Rumpler S. Mayert K. Halse	Τεχνητοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση του καλίου από τους χυμούς ζάχαρης. Πρώτος συνθετικός βιομηχανικός ιοντοεναλλάκτης. Κατασκευή των όξινων ανθράκων και πρόταση για την αφαίρεση του καλίου από τους χυμούς ζάχαρης.
1905	R. Gans	Ανακάλυψε ότι οι ζεόλιθοι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την αποσκλήρυνση νερών. Εφηύρε, επίσης, τις διαδικασίες για συνθετικούς ζεόλιθους και σχεδίασε τον εξοπλισμό για αποσκλήρυνση νερού με ζεόλιθους και για την αποκατάσταση του χρυσού από το θαλάσσιο νερό.
1917	O. Folin, R. Bell	Η πρώτη αναλυτική εφαρμογή της ιοντοεναλλαγής.
1923	J. Whitehorn	Η πρώτη χρήση της ιοντοεναλλαγής στη χρωματογραφία στηλών.
1927	A. Bahrdt	Η πρώτη χρήση μιας με εναλλαγή ιόντων στήλης για την ανάλυση ανιόντων.
1934-1939	O. Liebknecht P. Smit	Εξ ολοκλήρου, νέοι τύποι εναλλακτών κατιόντων αναπτύχθηκαν. Όχι μόνο θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στον κύκλο νατρίου όταν αναπαράγεται με το άλας, αλλά και στον κύκλο υδρογόνου όταν αναπαράγεται με ένα οξύ. Μια ομάδα αυτών των εναλλακτών κατιόντων ήταν ο ανθρακούχος τύπος, ο οποίος έγινε από επίδραση με θειικό οξύ στον άνθρακα.
1934-1935	B.A.Adams E. L. Holmes	Σύνθεση του πρώτου οργανικού ιοντοεναλλάκτη.
1942	G. F. D' Alelio	Εφεύρεση sulfonated κατιόντοεναλλακτών πολυμερισμού.
1942	E. Boyd J. Schubert A.W. Adamson	Επίδειξη της δυνατότητας εφαρμογής της ιοντοεναλλαγής για την προσρόφηση των προϊόντων σχάσης, σε ίχνη (λανθανίδες).
1947	H. McBurney	Εφεύρεση aminated polystyrene ανιοντοεναλλακτών πολυμερισμού.
1947	A. Skogseid	Προετοιμασία μιας κάλιο πολυστυρενίου κατιόντοεναλλάκτη σχηματίζοντας χειλική ένωση ρητίνης.
1947	A. Marinsky L. E. Glendenin C. D. Coryell	Η ανακάλυψη του promethium (στοιχείο 61), ένα στοιχείο που δεν βρίσκεται στη φύση, αποδίδεται στην ιοντοεναλλαγή.

1949-1956	K. Hale D. Reichenberg N. E. Topp C. G. Thomas	Ανάπτυξη των καρβοξυλικών πολυμερών σωμάτων ως αδύνατους όξινους εναλλάκτες κατιόντων.
1951-1956	M. Barrer D. W. Breck	Νέοι ζεόλιθοι ως μοριακά κόσκινα με τις ιοντοεναλλακτικές ιδιότητες.
1952-1971	P. Gregor W. Pepper R. Morris	Εφεύρεση και ανάπτυξη χειλικής ένωσης πολυμερών σωμάτων.
1956	M. A. Peterson, H. A. Sober	Ανάπτυξη των κυτταρινούχων ιοντοεναλλακτών.
1956	1956-1958	Προετοιμασία και μελέτη των nonsiliceous ανόργανων ιοντοεναλλακτών αδιάλυτων αλάτων, heteropolyacids.
1959	F. Helfferich	Τοποθετούνται τα θεμέλια για τη νέα θεωρητική επεξεργασία της ιοντοεναλλαγής.
1960	R. E. Kressmann J. R. Millar	Εφεύρεση και ανάπτυξη των ισοπορόδων ιοντοεναλλακτικών ρητινών.
1964	Weiss	Θερμικά αναγεννήσιμες με εναλλαγή ιόντων ρητίνες και αφαλάτωση ύδατος βασισμένη σε αυτές.

2.2.2. Ιοντοεναλλαγή Στις Αργίλους

Τρεις είναι οι βασικές αιτίες ιοντοεναλλαγής στις αργίλους:

- Οι σπασμένοι δεσμοί περί των άκρων των άργιλο-πυριτικών μονάδων, που οδηγούν στη δημιουργία πλεονάσματος φορτίου το οποίο εξισορροπείται μέσω της προσρόφησης κατιόντων. Επομένως, ο αριθμός των σπασμένων δεσμών και κατά συνέπεια η ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα αυξάνει, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων των αργίλων ελαττώνεται. Στον καολινίτη και στο χαλοϋσίτη οι σπασμένοι δεσμοί είναι η βασική αιτία της ιοντοεναλλαγής. Στον ιλλίτη, χλωρίτη, σεπιολίτη και ατταπουλγίτη οι σπασμένοι δεσμοί είναι μια από τις σημαντικότερες αιτίες ιοντοεναλλαγής, ενώ γίνεται η βασική όταν τα ορυκτά αυτά εμφανίζουν μεγάλη κρυσταλλικότητα. Στο μοντμοριλλονίτη και βερμικουλίτη, οι σπασμένοι δεσμοί ευθύνονται για ένα σχετικά μικρό ποσοστό της ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας ($\pm 20\%$), ενώ το υπόλοιπο οφείλεται στις υποκαταστάσεις εντός του πλέγματος.
- Οι υποκαταστάσεις εντός της δομής του πλέγματος. Αυτές αφορούν την υποκατάσταση του τετρασθενούς πυριτίου από το τρισθενές αργίλιο εντός του φύλλου των τετραέδρων πυριτίου, καθώς και την υποκατάσταση του τρισθενούς αργιλίου από κάποιο κατιόν μικρότερου σθένους (π.χ. δισθενές μαγνήσιο) εντός του φύλλου των οκταέδρων αργιλίου. Οι υποκαταστάσεις αυτές οδηγούν στη δημιουργία πλεονάσματος φορτίου εντός των δομικών μονάδων ορισμένων αργίλων. Το πλεόνασμα φορτίου εξισορροπείται μέσω της προσρόφησης κατιόντων. Τα ιοντοεναλλάξιμα κατιόντα που προκύπτουν από υποκαταστάσεις εντός του πλέγματος απαντώνται κυρίως στις σχισμές των κρυσταλλικών επιφανειών. Επειδή, το πλεόνασμα φορτίου που προκύπτει από υποκαταστάσεις εντός του φύλλου των οκταέδρων δρα από μεγαλύτερη απόσταση σε σχέση με το φορτίο που προκύπτει από υποκαταστάσεις στο φύλλο των τετραέδρων αναμένεται ότι τα κατιόντα που κατακρατούνται μέσω των τετραεδρικών υποκαταστάσεων συνδέονται με την άργιλο με ισχυρότερη δύναμη, σε σχέση με τις δυνάμεις που προκύπτουν μέσω των υποκαταστάσεων στο φύλλο των οκταέδρων. Γενικά, στα αργιλικά ορυκτά οι υποκαταστάσεις εντός του φύλλου των οκταέδρων είναι αυτές που ευθύνονται κατά κύριο λόγο για την ιοντοεναλλαγή. Στο μοντμοριλλονίτη και στο βερμικουλίτη οι υποκαταστάσεις εντός του πλέγματος ευθύνονται περίπου για το 80% της συνολικής χωρητικότητας ιοντοεναλλαγής.
- Τα υδρογόνα των εκτεθειμένων υδροξυλίων, που μπορούν να αντικατασταθούν από ιοντοεναλλάξιμα κατιόντα. Ορισμένες ομάδες υδροξυλίων είναι εκτεθειμένες γύρω από τα σπασμένα άκρα των αργιλικών ορυκτών, με αποτέλεσμα η ιοντοεναλλαγή εξαιτίας των σπασμένων δεσμών να αντικαθίσταται, μερικώς, από την ιοντοεναλλαγή εξαιτίας των υδρογόνων των εκτεθειμένων υδροξυλίων. Αυτή η αιτία είναι σημαντική για τον καολινίτη και το χαλοϋσίτη, εξαιτίας της παρουσίας φύλλου υδροξυλίων στη μία πλευρά του βασικού επιπέδου σχισμών.

Ο ρυθμός της ιοντοεναλλαγής ποικίλλει ανάλογα με το αργιλικό ορυκτό, τη συγκέντρωση των κατιόντων, καθώς και τη φύση και τη συγκέντρωση των ανιόντων. Γενικά, η αντίδραση ιοντοεναλλαγής στον

καολινίτη είναι η πιο ταχεία και γίνεται σχεδόν ακαριαία. Όσον αφορά το μοντμοριλλονίτη και τον ατταπουλγίτη, η αντίδραση είναι πιο αργή, ενώ απαιτεί ακόμα μεγαλύτερο χρόνο για να ολοκληρωθεί στην περίπτωση του ιλλίτη. Ο γρήγορος ρυθμός στην περίπτωση του καολινίτη εξηγείται από το γεγονός ότι η ιοντοεναλλαγή σ' αυτόν οφείλεται στις εναλλαγές κατιόντων που συμβαίνουν στα άκρα των σωματιδίων του, ενώ στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη η διείσδυση κατιόντων μεταξύ των φύλλων του απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο. Ο χλωρίτης και ο βερμικουλίτης έχουν ρυθμό ιοντοεναλλαγής παρόμοιο με του ιλλίτη και του μοντμοριλλονίτη αντίστοιχα. Ο ρυθμός ιοντοεναλλαγής στους ζεόλιθους είναι γενικά μικρότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο στις αργίλους, καθώς απαιτείται περισσότερος χρόνος προκειμένου τα κατιόντα να διεισδύσουν στο πορώδες του ζεόλιθου. Ακολουθεί πίνακας με τις ιοντοεναλλακτικές χωρητικότητες ορισμένων αργίλων. Όλες οι τιμές έχουν ληφθεί σε pH 7.

Πίνακας 2.5. Ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα ορισμένων αργίλων (Grim, 1953)

Αργίλος	Ιοντοεναλλακτική Χωρητικότητα (meq/100gr)
Καολινίτης	3-15
Χαλούσιτης 2H ₂ O	5-10
Χαλούσιτης 4H ₂ O	40-50
Μοντμοριλλονίτης	80-150
Ιλλίτης	10-40
Βερμικουλίτης	100-150
Χλωρίτης	10-40
Σεπιολίτης-Ατταπουλγκίτης	20-30

Η ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα του καολινίτη και του ιλλίτη αυξάνει καθώς το μέγεθος των σωματιδίων τους ελαττώνεται, ενώ του μοντμοριλλονίτη δεν επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος των σωματιδίων. Σε αργιλικά ορυκτά, όπως ο καολινίτης και ο ιλλίτης στα οποία η ιοντοεναλλαγή οφείλεται κατά κύριο λόγο στους σπασμένους δεσμούς, είναι αναμενόμενο η ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων να προκαλεί αύξηση της ιοντοεναλλακτικής τους χωρητικότητας. Στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη, όπου η ιοντοεναλλαγή λαμβάνει χώρα μεταξύ των φύλλων του, το μέγεθος των σωματιδίων ελάχιστα επηρεάζει την ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα. Ωστόσο, σε ορισμένους μοντμοριλλονίτες, κυρίως λόγω της θέσης των υποκαταστάσεων του πλέγματος και της φύσης του ιοντοεναλλάξιμου κατιόντος είναι δυνατόν να αυξηθεί η πρόσβαση των κατιόντων στο πλέγμα του με την ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων και επομένως να προκύψει αύξηση της ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας.

Λειτουργία των αργιλικών ορυκτών μπορεί να προκαλέσει αύξηση της ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας τους. Σε πειράματα που έγιναν σε μύλο με σφαίρες, η λειτουργία προκάλεσε αλλαγή στην κοκκομετρία, αύξηση της επιφάνειας και αύξηση του αριθμού των σπασμένων δεσμών. Ακόμη, αποδείχθηκε ότι παρατεταμένη λειτουργία (48h) μπορεί να προκαλέσει αλλαγή στη δομή των υλικών.

Όσον αφορά στη θερμοκρασία, η επίδρασή της στην ιοντοεναλλαγή είναι σχετικά μικρή. Γενικά, αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει το ρυθμό της ιοντοεναλλαγής κατά ένα μικρό ποσοστό. Ωστόσο, τα μειονεκτήματα της θέρμανσης αντισταθμίζουν τα πλεονεκτήματά της, εξαιτίας της αυξημένης διαλυτότητας ορισμένων συστατικών σε υψηλές θερμοκρασίες (Grim, 1953).

2.2.3. Η έννοια της "χωρητικότητας" σε συστήματα ιοντοεναλλαγής

2.2.3.1. Εισαγωγή

Οι κατάλληλες πειραματικές μέθοδοι και η ενοποιημένη ορολογία είναι σημαντικοί στόχοι σε οποιοδήποτε τομέα της επιστήμης. Για να επιτευχθούν αξιόπιστα και συγκρίσιμα αποτελέσματα απαιτείται προσεκτική εκτίμηση πολλών πειραματικών παραγόντων. Για παράδειγμα, όπως θα συζητηθεί και πιο κάτω, τα πειράματα ιοντοεναλλαγής που γίνονται σε σταθεροποιημένες κλίνες (fixed-bed columns) μπορούν να οδηγήσουν σε λανθασμένα αποτελέσματα, δεδομένου ότι οι στήλες μπορούν να πάσχουν από μη ιδανικότητες στη ροή του ρευστού. Πολλά άλλα φαινόμενα παρεμβολής μπορούν να είναι παρόντα, ειδικά όταν μελετώνται οι ανόργανοι ιοντοεναλλάκτες, όπως είναι οι ζεόλιθοι. Αυτά τα φαινόμενα και οι διαφορές στις πειραματικές διαδικασίες, καθώς επίσης και οι διαφορές στους όρους που χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν μια μετρούμενη ποσότητα, είναι μια σημαντική αιτία για τη φτωχή

συγκρισιμότητα των ιοντοεναλλακτικών δεδομένων που λαμβάνονται από τους διαφορετικούς ερευνητές για ένα δεδομένο σύστημα.

Πιο συγκεκριμένα, ιδιαίτερη σύγχυση μπορεί να προκύψει από το γεγονός ότι στον τομέα της επιστήμης των ορυκτών οι διάφορες έννοιες της χωρητικότητας αντιμετωπίζονται και τα διάφορα είδη χωρητικότητας, μετριοούνται με διαφορετικές πειραματικές μεθόδους. Η ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα καθορίζεται συχνά απλά με ισορροπήσεις σε συστήματα διαλείποντος έργου σε ένα δείγμα ενός ιοντοεναλλάκτη με ένα υδατικό διάλυμα ενός ιόντος και τον υπολογισμό της χωρητικότητας από την ποσότητα του ιόντος που απορροφήθηκε. Όπως θα αναλυθεί, αυτή δεν είναι πάντα η κατάλληλη μέθοδος για να καθοριστεί η χωρητικότητα: δίνει μόνο το ποσό των συγκεκριμένων ιόντων που λαμβάνονται από τον ιοντοεναλλάκτη στις συγκεκριμένες συνθήκες που χρησιμοποιούνται στο πείραμα.

Αφ' ετέρου, είναι ευρέως γνωστό ότι η χωρητικότητα απαιτείται σε διάφορους υπολογισμούς, όπως για παράδειγμα, η κανονικοποίηση των ισόθερων ισορροπίας και την εφαρμογή των κινητικών μοντέλων προκειμένου να καθοριστούν οι συντελεστές διάχυσης. Οι διαφορές στις ισόθερες εναλλαγής που παράγονται από διαφορετικούς ερευνητές για τα ίδια συστήματα ιοντοεναλλαγής οφείλονται κυρίως στην υπόθεση των διαφορετικών ιοντοεναλλακτικών ικανοτήτων για το ζεολιθικό υλικό (Armbruster, 2001; Guido et al., 2002). Η ανάλυση της χωρητικότητας που ακολουθεί, αποτελεί την ολοκληρωμένη μελέτη του Inglezakis (2005), ο οποίος πρότεινε μια ενοποιημένη ορολογία και μεθόδους μέτρησης της χωρητικότητας σε συστήματα ιοντοεναλλαγής με χρήση ζεολίθων (Inglezakis, 2005).

2.2.3.2. Ορισμοί Χωρητικότητας

Ο διεθνής οργανισμός "IUPAC" ορίζει σχετικά με την ιοντοεναλλαγή, τους ακόλουθους τύπους χωρητικότητας (Lehto, 1995):

- Η "**θεωρητική (ειδική) χωρητικότητα**" [**Theoretical (specific) capacity**] είναι ο αριθμός ιοντογενών κέντρων (ionogenic groups) σε γραμμοισοδύναμα, τα οποία περιέχονται σε συγκεκριμένη ποσότητα υλικού (ιοντοεναλλάκτη). Αυτός ο τύπος χωρητικότητας είναι μια σταθερά που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των ιοντοεναλλακτών. Για τον ίδιο τύπο χωρητικότητας, ο Helfferich χρησιμοποίησε τον όρο "χωρητικότητα (μέγιστη χωρητικότητα, χωρητικότητα ιοντοεναλλαγής)" (Helfferich, 1962).
- Ο Helfferich χρησιμοποίησε τον όρο "**φαινόμενη χωρητικότητα (ενεργή ικανότητα)**" [**apparent capacity (effective capacity)**] (Helfferich, 1962). Σύμφωνα με τον ορισμό του Helfferich, η φαινόμενη χωρητικότητα εκφράζεται ως η ποσότητα των εναλλάξιμων ιόντων του υλικού, ανά συγκεκριμένη ποσότητα αυτού, και εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες.
- Η "**πρακτική (ειδική) χωρητικότητα**" [**Practical (specific) capacity**] είναι το συνολικό ποσό ιόντων που λαμβάνεται ανά γραμμάριο ιοντοεναλλάκτη υπό συγκεκριμένες συνθήκες, οι οποίες πρέπει πάντα να καθορίζονται. Η πρακτική χωρητικότητα μπορεί να είναι χαμηλότερη από τη θεωρητική χωρητικότητα εάν οι πειραματικές συνθήκες δεν επιτρέπουν την πλήρη εναλλαγή των ιόντων πλέγματος (Lehto, 1995).
- **Χρήσιμη χωρητικότητα [Useful capacity]** (που καθορίστηκε από τον Helfferich) (Helfferich, 1962) είναι η χωρητικότητα που χρησιμοποιείται όταν δεν επιτυγχάνεται η ισορροπία. Εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες.
- Η **χωρητικότητα διάσπασης [Breakthrough capacity]** (IUPAC και Helfferich) είναι η χωρητικότητα που χρησιμοποιείται σε συστήματα σταθερών κλινών. Εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες.

2.2.3.3. Ιοντοεναλλαγή

Προκειμένου να διευκρινιστούν οι ανωτέρω ορισμοί μερικές βασικές θεωρητικές έννοιες θα αναλυθούν πιο κάτω. Αναφέρθηκε και παραπάνω, η ιοντοεναλλαγή είναι η εναλλαγή των ιόντων μεταξύ ενός υγρού και μιας στερεάς φάσης. Η στερεά φάση φορτίζεται και αυτή η φόρτιση ισορροπείται από τα ιόντα του αντίθετου φορτίου, που ονομάζονται "εναλλάξιμα ιόντα (counterions)". Όταν ο ιοντοεναλλάκτης, που περιέχει τα ιόντα A, βυθίζεται σε μια υγρή φάση, περιέχοντας τα ιόντα B, η διαδικασία διάχυσης ξεκινάει όπου τα ιόντα A διαχέονται έξω, και τα ιόντα B διαχέονται μέσα στη στερεά δομή. Αυτή η διάχυση είναι ένα αποτέλεσμα της διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ των φάσεων (Helfferich, 1962). Εάν τα ιόντα δεν έφεραν κανένα ηλεκτρικό φορτίο, αυτές οι διαφορές συγκέντρωσης θα εξουδετερώνονταν από τη

διάχυση. Εντούτοις, μια τέτοια διαδικασία θα ακύρωνε την ηλεκτροουδετερότητα (electroneutrality) δεδομένου ότι, τα ιόντα φέρουν φορτίο. Τελικά, μια ισορροπία επικρατεί, όταν η τάση των ιόντων να εξουδετερωθούν από τις υπάρχουσες διαφορές συγκέντρωσης, ισορροπούνται από τη δράση του ηλεκτρικού πεδίου του στερεού (Helfferich, 1962). Κατά συνέπεια, η σημαντικότερη ιδιότητα της στερεάς φάσης είναι η ενεργός φόρτιση της, η οποία συσχετίζεται απευθείας με τη ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα.

Στον ορισμό της θεωρητικής χωρητικότητας ο όρος "ιοντογενείς ομάδες" συμπεριλαμβάνεται. Οι ιοντογενείς ομάδες μπορούν να καθοριστούν εύκολα στην περίπτωση των ρητινών. Οι ρητίνες είναι χαρακτηριστικά πηκτώματα. Το πλαίσιο τους, η αποκαλούμενη μήτρα, αποτελείται από ένα ακανόνιστο, μακρομοριακό, τρισδιάστατο δίκτυο αλυσίδων υδρογονανθράκων. Η μήτρα περιλαμβάνει ιοντικές ομάδες όπως $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$ και PO_3^{2-} . Αυτές οι ρίζες βρίσκονται στο πλαίσιο και είναι οι ιοντογενείς ομάδες των ρητινών. Εντούτοις, αυτές οι ιοντογενείς ομάδες δεν είναι πάντα ιονισμένες. Για παράδειγμα, μια χαρακτηριστική αδύνατη όξινη ομάδα είναι η σταθερή ρίζα $-\text{COO}^-$. Αυτό είναι μια σταθερή ιοντογενής ομάδα που ιονίζεται μόνο σε υψηλό pH. Σε χαμηλό pH, η σταθερή ρίζα συνδυάζεται με H^+ , διαμορφώνοντας μοριακό μη ιοντικό $-\text{COOH}$, και έτσι δεν ενεργεί πλέον ως σταθερό φορτίο (Helfferich, 1962). Με άλλα λόγια, είναι ανενεργό όσον αφορά την ιοντοεναλλαγή. Για αυτό το λόγο ο Helfferich δηλώνει ότι "μόνο όταν ιονίζονται τότε οι ιοντογενείς ομάδες ενεργούν ως σταθερά φορτία που πρέπει να ισορροπηθούν από τα αντίθετα ιόντα" (Helfferich, 1962). Για αυτό το λόγο, ο Helfferich εισήγαγε τον όρο "διαθέσιμη χωρητικότητα" (available capacity) προκειμένου να καλυφθεί το μέρος της θεωρητικής χωρητικότητας που είναι πραγματικά διαθέσιμη. Ομάδες ισχυρών-οξέων και ισχυρών-βάσεων, εξ ορισμού, σχεδόν ιονίζονται υπό οποιοσδήποτε συνθήκες (Helfferich, 1962). Η προφανής χωρητικότητα των ρητινών με τέτοιες ομάδες, είναι ουσιαστικά σταθερή και ισοδύναμη με τη θεωρητική χωρητικότητα.

Στους ζεόλιθους δεν υπάρχει καμία χωριστή ιοντογενής ομάδα: στην πραγματικότητα δεν υπάρχουν καθορισμένες ιοντογενής ομάδες (Lehto, 1995). Στην περίπτωση των ζεολίθων, το δικτυωτό πλέγμα αποτελείται από τα τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 , τα οποία έχουν τα άτομα οξυγόνου τους από κοινού. Δεδομένου ότι το αργίλιο είναι τρισθενές, το πλέγμα φέρει ένα αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο. Αυτό το φορτίο ισορροπείται από τα κατιόντα αλκαλικής και αλκαλικής γης που δεν καταλαμβάνουν τις σταθερές θέσεις, αλλά είναι ελεύθερα να κινηθούν στα κανάλια του πλαισίου του πλέγματος: αυτά τα ιόντα μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα κατιόντα (Helfferich, 1962). Ωστόσο, το αρνητικό φορτίο των ζεολίθων δεν είναι εντοπισμένο αλλά λίγο πολύ ομοιόμορφα διανέμεται στο πλαίσιο (Lehto, 1995). Επιπλέον, αντίθετα από το φορτίο στις ρητίνες, το φορτίο του πλαισίου δεν εξαρτάται από τις εξωτερικές συνθήκες. Στην περίπτωση των ζεόλιθων ο όρος "ιοντογενείς ομάδες," που είναι ουσιαστικά σταθερές ρίζες, αντικαθίσταται πιο βολικά από τον όρο "φόρτιση πλαισίου." Στους ζεόλιθους το φορτίο πλαισίου ισορροπείται από τα ελεύθερα κατιόντα και σε εκείνη την περίπτωση αυτά τα κατιόντα είναι τα "εναλλάξιμα ιόντα (counterions)" στην ορολογία κατά Helfferich. Στην περίπτωση των ρητινών, οι ιοντογενείς ομάδες μπορούν να είναι μερικώς ανενεργές. Κατόπιν τα εναλλάξιμα ιόντα είναι εκείνα τα κατιόντα που σχετίζονται με τις ενεργές ιοντογενείς ομάδες (σταθερά φορτία).

Με τον όρο εναλλάξιμο ιόν, ο Helfferich εννοούσε το μέρος των κατιόντων ρητίνης που είναι ελεύθερα να κινηθούν και να συμμετέχουν στην ιοντοεναλλαγή. Ουσιαστικά, αυτά τα κατιόντα είναι τα εναλλάξιμα ιόντα (counterions) ισορροπώντας το φορτίο των ιονισμένων ιοντογενών ομάδων (σταθερές ιοντικές ομάδες). Ομοίως, στους ζεόλιθους, τα εναλλάξιμα κατιόντα είναι τα κατιόντα που ισορροπούν το φορτίο του πλαισίου. Και στις δύο περιπτώσεις, το μέρος των εναλλάξιμων κατιόντων που θα εναλλαχθούν τελικά εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες. Εντούτοις, στις ρητίνες το ενεργό σταθερό φορτίο της στερεάς φάσης εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες: στους ζεόλιθους το φορτίο πλαισίου είναι σταθερό.

Συμπερασματικά, μπορεί να δηλωθεί ότι κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διάχυσης, το φορτίο πλαισίου των ζεόλιθων διαμορφώνει ένα ηλεκτρικό πεδίο που επηρεάζει τη διαδικασία εναλλαγής ανεξάρτητα από μια πλήρη ή μερική εναλλαγή των ισορροπώντας κατιόντων του. Εντούτοις, το ενεργό φορτίο στις ρητίνες μπορεί να είναι διαφορετικό από περίπτωση σε περίπτωση και τα εναλλάξιμα κατιόντα είναι συγχρόνως ίσα με τις ιονισμένες ιοντογενείς ομάδες.

Αν και οι ορισμοί κατά IUPAC και Helfferich μπορούν να καλύψουν πολλά από τα συστήματα ιοντοεναλλαγής (κυρίως σε ρητίνες), η συγκεκριμένη φύση των ζεολιθών δημιουργεί την ανάγκη για την εισαγωγή ορισμένων νέων τύπων χωρητικότητας. Στις ακόλουθες παραγράφους οι διάφοροι τύποι χωρητικότητας θα χωριστούν σε τρεις ομάδες. Σε αυτές τις ομάδες επτά τύποι χωρητικότητας θα περιληφθούν:

- Ιδανική χωρητικότητα (ideal exchange capacity)
- Θεωρητική χωρητικότητα (theoretical exchange capacity)
- Πραγματική χωρητικότητα (real exchange capacity)
- Μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (maximum exchange level)
- Λειτουργική χωρητικότητα (operating capacity)
- Χωρητικότητα διάσπασης (breakthrough capacity) και
- Ενεργή χωρητικότητα (effective capacity)

2.2.3.4. Προτεινόμενη ορολογία

2.2.3.4.1. Ιδανική, Θεωρητική και Πραγματική Χωρητικότητα

Ορισμοί

Στην παρούσα ανάλυση, θα χρησιμοποιηθούν οι κατά IUPAC όροι “εναλλάξιμα κατιόντα” αντί των “ιοντογενών κέντρων” για τη θεωρητική χωρητικότητα (TEC). Το ολικό φορτίο των εναλλάξιμων κατιόντων είναι ίσο με την ολική φόρτιση του πλέγματος του ζεόλιθου. Ένας από τους συνήθεις τρόπους μέτρησης της ολικής ή θεωρητικής χωρητικότητας, είναι η χημική ανάλυση του υλικού, και ισοδυναμεί με το άθροισμα των γραμμοισοδύναμων των κατιόντων Na, Ca, K και Mg ανά γραμμάριο υλικού (Helfferich, 1962; Palabam, 1994; Townnsend and Loizidou, 1984; Faghihian et al., 1999; Dyer, 1998; Palaban and Bertetti, 1999).

Είναι γνωστό ότι οι ζεόλιθοι σπάνια βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μορφή. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι ζεολιθικοί τόφοι, περιέχουν διάφορες προσμίξεις που μπορεί να είναι ενεργές ή ανενεργές όσον αφορά την ιοντοεναλλαγή, η TEC εκφράζει το ποσό των πιθανών εν δυνάμει εναλλάξιμων κατιόντων. Εντούτοις, στις περιπτώσεις των καθαρών ζεόλιθων, η TEC αντιστοιχεί στο πραγματικό ποσό εναλλάξιμων κατιόντων. Προκειμένου να γίνεται διάκριση της περίπτωσης των καθαρών ζεόλιθων, ο όρος “ιδανική χωρητικότητα” (IEC) εισάγεται [“ideal exchange capacity”].

Η πραγματική χωρητικότητα (REC) αναφέρεται στο ακριβές ποσό των εναλλάξιμων κατιόντων των ζεόλιθων, όπου μετριοούνται με ιοντοεναλλάξιμες μεθόδους και είναι μια χαρακτηριστική σταθερά του ιοντοεναλλάκτη, ανεξάρτητη των πειραματικών συνθηκών. Η ολική φόρτιση των εναλλάξιμων (απομακρινόμενων) κατιόντων ισούται με την ενεργή αρνητική φόρτιση της ζεολιθικής δομής (Palabam, 1994). Ουσιαστικά, REC είναι το ανώτερο όριο της πραγματικής χωρητικότητας του ζεόλιθου.

Στην περίπτωση των ζεολιθικών τόφων, η TEC είναι πάντα μεγαλύτερη από την REC. Αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι μερικά από τα κατιόντα του ζεόλιθου δεν μπορεί να αφαιρεθούν από τη δομή των ζεολιθών λόγω των ισχυρών δεσμών μέσα στη δομή του υλικού, ή είναι μέρος των υλικών προσμίξεων και έτσι δεν είναι εναλλάξιμα (Helfferich, 1962; Armbruster, 2001; Inglezakis et al., 2001a; Klieve and Semmens, 1980). Προφανώς, η REC είναι ίση με την IEC στην περίπτωση των καθαρών ζεόλιθων.

Συμπερασματικά, η IEC είναι χαρακτηριστική των καθαρών ζεόλιθων, ενώ η TEC και η REC είναι χαρακτηριστικές ιδιότητες των δειγμάτων ζεόλιθων (τόφοι) με συγκεκριμένη καθαρότητα. Οι τιμές των TEC και REC εξαρτώνται από το ποσό και τη φύση των προσμίξεων.

Ορυκτά που βρίσκονται μαζί με τους ζεόλιθους: η περίπτωση των “προσμίξεων”

Σε αυτή την παράγραφο, σχολιάζονται τα ορυκτά που συχνά συνυπάρχουν στην οικογένεια των ζεολιθών. Η ανάλυση αυτή είναι σημαντική, για το λόγο ότι τα ορυκτά αυτά (ή άλλες προσμίξεις) μπορεί να είναι ενεργά (ή ανενεργά) σε σχέση με το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής και έτσι μπορούν να επηρεάσουν τη χωρητικότητα των ζεολιθών.

Ο κλινοπιλόλιθος εμφανίζεται μαζί με άλλα πυριτικά ορυκτά: άστριοι, χαλαζίας και άλλους ζεόλιθους (μέλη της υποομάδας των τεκτοπυριτικών), αργίλους (μέλη της υποομάδας των φυλλοπυριτικών) και

ηφαιστειακή ύαλος (Armbruster, 2001). Από την ομάδα των ζεολίθων, ο κλινοπτιλόλιθος μπορεί να βρεθεί μαζί με τον ευλανδίτη και μορτενίτη, τα οποία είναι υλικά με μεγάλη χωρητικότητα.

Οι άστριοι είναι άνυδρα αλουμινοπυριτικά ορυκτά που περιέχουν K, Na και Ca. Τα άτομα πυριτίου και αλουμινίου καταλαμβάνουν τα κέντρα των τετραέδρων SiO_4 και AlO_4 αντίστοιχα. Αυτά τα τετράεδρα συνδέονται σε κάθε γωνία με άλλα τετράεδρα, διαμορφώνοντας ένα περίπλοκο τρισδιάστατο και αρνητικά φορτισμένο πλαίσιο. Τα K, Na και Ca εισέρχονται ανάμεσα στα κενά της δομής του πλέγματος. Κατά συνέπεια, οι άστριοι μπορούν να εναλλάσσουν αυτά τα κατιόντα με άλλα.

Οι άργιλοι είναι χημικά και δομικά ανάλογοι με τα άλλα φυλλοπυριτικά ορυκτά, αλλά περιέχουν διαφορετικές ποσότητες νερού και άλλα κατιόντα. Τα κατιόντα αυτά είναι εναλλάξιμα (Seaman et al., 2001). Τα σημαντικότερα αργιλικά ορυκτά σε σχέση με τους ζεολίθους είναι ο καολινίτης ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), σμεκτίτες (βερμικουλίτης και μοντμοριλλονίτης: $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2-x}\text{H}_2\text{O}$) και ο ιλλίτης ($(\text{K}, \text{H})\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2-x}\text{H}_2\text{O}$). Είναι ευρέως γνωστό ότι οι άργιλοι έχουν υψηλές χωρητικότητες (Li et al., 2002). Πολλές μελέτες έχουν γίνει στο θέμα της ιοντοεναλλαγής των Cs^+ , U, NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} σε διάφορες αργίλους, όπως ο μοντμοριλλονίτης, ο βερμικουλίτης και ο ιλλίτης (Seaman et al., 2001; Evangelou and Lumbanraja, 2002; Rozic et al., 2000). Η χωρητικότητα των σμεκτιτών κυμαίνεται από 80–150 meq/100 g, στους ιλλίτες 10–40 meq/100 g και στους καολινίτες 3–15 meq/100 g (Jennet and Linnermann, 1977).

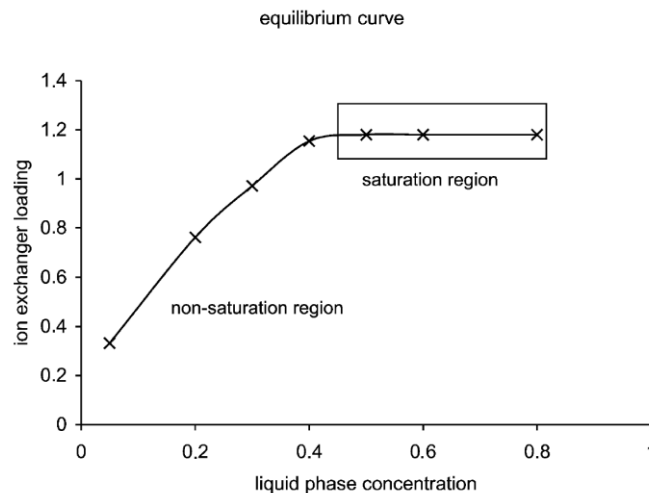
Από την ομάδα του χαλαζία, ο κλινοπτιλόλιθος μπορεί να βρεθεί μαζί με το χαλαζία και το χριστοβαλίτη (Li et al., 2002). Οι χαλαζίες είναι φορτισμένα ουδέτερα αδρανή ορυκτά. Οι χαλαζίες έχουν ένα τρισδιάστατο άκαμπτο πλαίσιο, αλλά δεν έχουν εναλλάξιμα κατιόντα, δεδομένου ότι δεν υπάρχει κανένα άτομο αργιλίου παρόν. Το αργίλιο είναι σημαντικό επειδή αντικαθιστά μέρος των ατόμων πυριτίου στα πλαίσια των πυριτικών αλάτων (aluminosilicates) και δημιουργεί φόρτιση (negatively charged structure). Είναι χαρακτηριστικό ότι αμμόδη χώματα, όπου περιέχουν μεγάλα ποσά χαλαζία, έχουν χωρητικότητες χαμηλότερες από 2–3.5 meq/100g (Jennet and Linnermann, 1977).

Επιπρόσθετα, διάφορες ανόργανες ενώσεις είναι παρούσες, όπως ασβεστούχα και μαγνησιούχα ανθρακικά: καλκίτης (Ca), δολομίτης (Ca, Mg) και μαγνεσίτης (Mg) (Inglezakis et al., 2002a; Barrer et al., 1967; Townsend and Loizidou, 1987; Palmer and Gunter, 2001).

2.2.3.4.2. Μέγιστο Επίπεδο Εναλλαγής (MEL) και Λειτουργική Χωρητικότητα

Κατά IUPAC, δεν είναι ξεκάθαρο εάν η πρακτική χωρητικότητα “practical specific capacity” είναι η χωρητικότητα που καθορίζεται κάτω από συνθήκες ισορροπίας. Αφ' ετέρου, διαθέσιμη χωρητικότητα “available capacity” κατά την ορολογία του Helfferich αναφέρεται σε συνθήκες ισορροπίας. Για τη μέτρηση της χωρητικότητας κάτω από συνθήκες μη ισορροπίας, ο Helfferich χρησιμοποιεί τον όρο χρήσιμη χωρητικότητα [“useful capacity.”]

Εν πάση περιπτώσει, ακόμη και αν η πρακτική (και η διαθέσιμη) χωρητικότητα αναφέρεται στη φόρτιση που επιτυγχάνεται κάτω από συνθήκες ισορροπίας, δεν είναι σαφές ποια είναι αυτή η φόρτιση ισορροπίας. Για ένα συγκεκριμένο σύστημα ιοντοεναλλαγής, η πρακτική χωρητικότητα μπορεί να είναι ίση με ένα από τα αρκετά σημεία ισορροπίας από την καμπύλη ισορροπίας. Το σημείο που αντιστοιχεί στον κορεσμό του ιοντοεναλλάκτη (upper limit of equilibrium loading), με ένα συγκεκριμένο ιόν κάτω από συγκεκριμένη κανονικότητα και θερμοκρασία, είναι πιο σημαντική από άλλα σημεία ισορροπίας (Σχήμα 2.4.). Στην παρούσα μελέτη, ένας συγκεκριμένος όρος χρησιμοποιείται για τον “κορεσμό” στη φόρτιση ισορροπίας: αυτός ο όρος είναι “μέγιστο επίπεδο εναλλαγής.” Αυτός ο τύπος χωρητικότητας είναι ισοδύναμος στη φύση του με τη φαινομενική χωρητικότητα [“apparent capacity”] των ρητινών στην κατά Helfferich ορολογία.



Σχήμα 2.4. Τυπική καμπύλη ισορροπίας (Inglezakis, 2005).

Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (MEL) είναι μια χαρακτηριστική ιδιότητα ενός συγκεκριμένου συστήματος ιοντοεναλλαγής. Ένα σύστημα ιοντοεναλλαγής καθορίζεται εδώ ως ένα σύστημα το οποίο αποτελείται από ένα υλικό και μια υδατική φάση η οποία περιέχει το ιόν που πρόκειται να εναλλακτεί, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, όπως η θερμοκρασία και η κανονικότητα. Το MEL συσχετίζεται απευθείας με τη συμπεριφορά του συγκεκριμένου συστήματος ιοντοεναλλαγής στην ισορροπία, και όπως η ισόθερμος ισορροπίας, εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και την κανονικότητα του διαλύματος.

Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (MEL) υπολογίζεται με διαδοχικές ισορροπήσεις έως την πλήρη εναλλαγή (κορεσμό) του υλικού στο μέταλλο που εξετάζεται, και υπό συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης που ενδιαφέρουν (Inglezakis et al., 2002a; Langela, 2000). Αυτό το είδος χωρητικότητας χρησιμοποιείται συχνά στις έρευνες με ζεόλιθους και καθορίζεται επαρκώς (Townsend and Loizidou, 1984; Inglezakis et al., 2002; Langela, 2000).

Επιπλέον, το MEL μπορεί να μετρηθεί με χρήση πειραμάτων με κλίνες (Hellferich, 1962). Εντούτοις, στην πράξη, κάτω από δυναμικές συνθήκες, όπως στην περίπτωση των πειραμάτων με κλίνες, η επιτυγχάνόμενη χωρητικότητα επηρεάζεται από τις λειτουργικές παραμέτρους: ρυθμό ροής (ή χρόνο επαφής) και την ποιότητα ροής (Inglezakis et al., 2002; Hlavay et al., 1982; Inglezakis and Grigoropoulou, 2003). Κατά συνέπεια, αυτό το είδος χωρητικότητας βρίσκεται συχνά να είναι διαφορετική σε αξία, σε σχέση με το MEL, και είναι ευρύτερα γνωστή ως λειτουργική χωρητικότητα [operation capacity] (OC) (Hellferich, 1962). Η OC ισούται με το MEL στην περίπτωση άπειρου χρόνου επαφής και ιδανικής ροής στη λειτουργία της κλίνης (Inglezakis and Grigoropoulou, 2003). Πρακτικά, το MEL είναι πάντοτε μεγαλύτερο από την OC.

Το MEL και REC μπορεί να είναι ισοδύναμες σε “ιδανικά” συστήματα ιοντοεναλλαγής, π.χ., συστήματα όπου πραγματοποιείται πλήρης εναλλαγή. Αυτό συμβαίνει για τα περισσότερα μέσο- και μακροπορώδη ιοντοεναλλακτικά υλικά, όπως είναι οι ρητίνες. Για παράδειγμα, στη ρητίνη Lewatit (sulfonated polystyrene resin), η χωρητικότητα κορεσμού (MEL σύμφωνα με την ορολογία που εισάγεται στο παρόν κείμενο) για Ni^{2+} , Cu^{2+} και Mn^{2+} είναι ουσιαστικά η ίδια για ένα ευρύ φάσμα κανονικοτήτων υγρής φάσης (0.01–1 eq/L) (Vazquez et al., 1986). Για αυτό το λόγο στην σχετική βιβλιογραφία αναφέρεται ότι “χωρητικότητα κορεσμού του ιοντοεναλλάκτη (exchanger saturation capacity) είναι μια παράμετρος που συχνά θεωρείται σαν χαρακτηριστική σταθερά και ανεξάρτητη από το συμμετέχον κατιόν” (Vazquez et al., 1986).

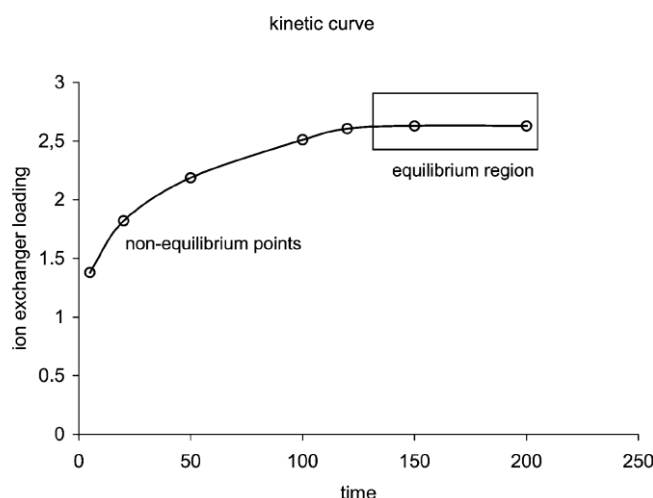
Ωστόσο, γενικά, το MEL είναι μόνο ένα μέρος του REC και αυτή είναι η περίπτωση της μερικής εναλλαγής. Μερική εναλλαγή στους ζεόλιθους είναι κυρίως αποτέλεσμα του φαινομένου της ιοντικής κοσκίνησης στη μικροπορώδη δομή και κατά συνέπεια η φύσης (σχήμα, μέγεθος και φόρτιση) του εισερχομένου κατιόντος είναι κρίσιμη (Hellferich, 1962). Επίσης, αυτή η διαφορά στη χωρητικότητα οφείλεται στο γεγονός ότι μερικά από τα κατιόντα των ζεόλιθων δεν μπορούν να αφαιρεθούν εύκολα

ακόμη και καθόλου κάτω από συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, λόγω χαμηλής ευκινησίας και ισχυρών δυνάμεων συνοχής της δομής του υλικού (Hellferich, 1962; Inglezakis et al., 2001a; Klieve and Semmens, 1980). Κατά συνέπεια, το MEL επίσης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του εξερχόμενου (ζεόλιθος) κατιόντος. Αυτός είναι ο λόγος, συχνά, οι ζεόλιθοι προεπεξεργάζονται και μετατρέπονται στους λεγόμενους ομοιοντικής μορφής (homioionic forms), κυρίως Na-μορφής: για παράδειγμα, είναι ευρέως γνωστό ότι τα κατιόντα Na^+ είναι τα πιο αδύνατα δεσμευμένα ιόντα στον κλινοπτιλόλιθο και έτσι μπορούν να εναλλαχτούν πιο εύκολα με κατιόντα από άλλα διαλύματα (Rozic et al., 2002; Zamzow et al., 1990; Cooney et al., 1999b). Τέλος, η θερμοκρασία είναι ένας κρίσιμος παράγοντας, καθώς επηρεάζει την ισορροπία και την κινητική του συστήματος ιοντοεναλλαγής (Hellferich, 1962). Για παράδειγμα, σε συστήματα με χρήση κλινοπτιλόλιθου, το επίπεδο εναλλαγής του ζεόλιθου με κατιόντα Ca^{2+} με 1M Cs^+ και Na^+ διαλύματα βρέθηκε να είναι 59% και 57% σε θερμοκρασία 5°C και 91% και 100% σε θερμοκρασία 90°C , αντίστοιχα (Woods and Gunter, 2001). Σε αυτές τις περιπτώσεις, το MEL αυξάνεται, αλλά σε κάθε περίπτωση, REC είναι ενεργός και ανεξάρτητος των συνθηκών.

2.2.3.4.3. *Ενεργή και χωρητικότητα διάσπασης*

Σύμφωνα με τους ορισμούς που δίδονται από τον Hellferich και την IUPAC, χωρητικότητα διάσπασης (breakthrough capacity) είναι η φόρτιση του ιοντοεναλλάκτη σε μια κλίνη (fixed bed) όταν το εισερχόμενο ιόν γίνεται πρώτα ανιχνεύσιμο στην έξοδο της κλίνης, ή όταν η συγκέντρωση εξόδου φθάσει σε μια αυθαίρετα καθορισμένη τιμή (Hellferich, 1962; Lehto and Harjula, 1995). Όταν αρχικά γίνει ανιχνεύσιμο το ιόν στην έξοδο της κλίνης, κυρίως εξαρτάται από την ευαισθησία της αναλυτικής μεθόδου που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του σημείου διάσπασης, ο καθορισμός του μέρους αυτού της χωρητικότητας διάσπασης μάλλον διάχυτο. Αντ'αυτού, η χρήση μιας συγκεκριμένης συγκέντρωσης στην έξοδο για τον προσδιορισμό της χωρητικότητας είναι πιο ξεκάθαρη. Αυτός ο τύπος χωρητικότητας εξαρτάται αποκλειστικά στην αυθαίρετη επιλογή της συγκέντρωσης στο σημείο διάσπασης: σε πρακτικές εφαρμογές ιοντοεναλλακτών είναι χρήσιμο να χρησιμοποιούνται καθορισμένα σημεία διασπάσεως, τυπικά μεταξύ 1–10% (Lehto and Harjula, 1995).

Όπως επισημάνθηκε προηγουμένως, ο όρος “μέγιστο επίπεδο εναλλαγής” εισάγεται για το άνω όριο (κορεσμός) φορτίου ισορροπίας. Τα άλλα φορτία ισορροπίας (συμπεριλαμβανομένων του όρου “practical specific capacity”), καθώς και τη χρήσιμη χωρητικότητα (non-equilibrium loading), μπορούν να ομαδοποιηθούν σε ένα όρο εκφράζοντας τη διαθέσιμη χωρητικότητα κάτω από συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες. Τυπικά, τα αποτελέσματα ενός πειράματος κινητικής με αρκετά φορτία και σε διαφορετικούς χρόνους και ένα τελικό φορτίο δίνει ένα τελικό σημείο στην καμπύλη ισορροπίας. Ωστόσο, πολλά πειράματα κινητικής τελικά έχουν σαν αποτέλεσμα σε έναν αντίστοιχο αριθμό σημείων ισορροπίας. Όλα τα φορτία ισορροπίας και μη, εκτός από το σημείο κορεσμού, μπορεί να ομαδοποιηθεί υπό τον όρο ενεργή χωρητικότητα (effective capacity) (Σχήμα 2.4., 2.5.).

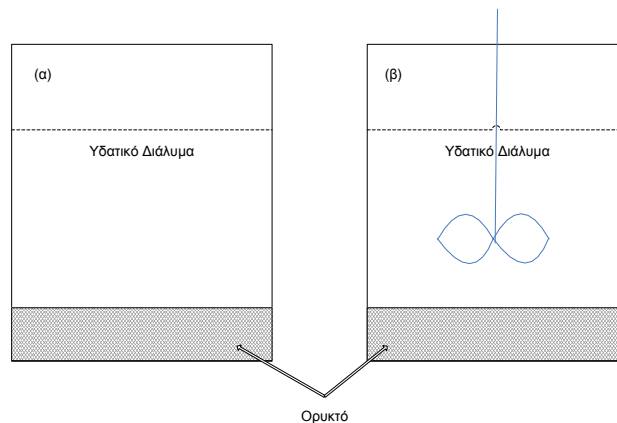


Σχήμα 2.5. Τυπική καμπύλη κινητικής (Inglezakis, 2005)

Ενεργή χωρητικότητα (Effective capacity) (EC), μπορεί καθοριστεί ως η ποσότητα των εναλλάξιμων ιόντων του υλικού (ζεόλιθος), ανά συγκεκριμένη ποσότητα αυτού, τα οποία είναι εναλλάξιμα και εξαρτώνται κάτω από ορισμένες πειραματικές συνθήκες. Στην παρούσα εργασία ο όρος χρησιμοποιείται μόνο για χωρητικότητα που προκύπτει από συστήματα διαλείποντος έργου, καθώς η χωρητικότητα διάσπασης καλύπτει τα συστήματα κλινών. Η EC μπορεί να ισούται με την MEL εάν άπειρος χρόνος επαφής και αναλογία υγρού στερεού χρησιμοποιηθεί.

Συμπερασματικά, ενεργή (EC) και χωρητικότητα διάσπασης (BC) εξαρτώνται όχι μόνο από το σύστημα ιοντοεναλλαγής αλλά και από τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό. Πειραματικές συνθήκες είναι η αναλογία στερεού – υγρού, η ταχύτητα ανάδευσης και ο χρόνος επαφής για συστήματα διαλείποντος έργου και ογκομετρική παροχή και το σημείο διάσπασης για συστήματα σταθερών κλινών (θερμοκρασία και κανονικότητα του διαλύματος είναι χαρακτηριστικές ιδιότητες που περιλαμβάνονται στον όρο “σύστημα ιοντοεναλλαγής”). Τελικά, από την ανάλυση είναι σαφές ότι:

$$TEC \geq REC \geq MEL \geq OC \geq EC, BC.$$



Σχήμα 2.6. Σύστημα διαλείποντος έργου (α) χωρίς ανάδευση, (β) με ανάδευση

2.2.3.5. Πειραματικές μέθοδοι για μέτρηση της χωρητικότητας

2.2.3.5.1. Θεωρητική Χωρητικότητα (TEC)

Στην περίπτωση των ζεολιθικών τόφων, η μέγιστη θεωρητική χωρητικότητα (TEC) υπολογίζεται με χημική ανάλυση του υλικού. Τα εναλλάξιμα κατιόντα στους ζεόλιθους είναι τα Mg, Ca, K και Na. Ωστόσο, η TEC είναι το ολικό άθροισμα των ελεύθερων κατιόντων στους ζεόλιθους (Tsitsishvili et al., 1992; Culfaz and Yagiz, 2004): $TEC = \sum(Na, K, Mg, Ca)$ (εξ. 2.8.)

Στην περίπτωση των “καθαρών” ζεόλιθων, ο χημικός τύπος τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του TEC. Τότε η ποσότητα σε γραμμοϊσοδύναμα των εναλλάξιμων κατιόντων, για κάθε χημικό τύπο μπορεί εύκολα να υπολογισθεί. Το βάρος κάθε τύπου υπολογίζεται με το άθροισμα των ατομικών βαρών των περιεχόμενων ατόμων και τελικά η χωρητικότητα εκφράζεται ως meq/g. Στον πίνακα 2.6. δίδονται οι ιδανικές χωρητικότητες διάφορων ζεολιθών βασισμένη στη χημικό τύπο “καθαρών” ειδών (Mumpton, 1999).

Πίνακας 2.6. Χωρητικότητα ζεολιθών (Inglezakis, 2005)

Ζεόλιθος	Χωρητικότητα (meq/g)
Χαμπαζίτης (Chabazite)	3,84
Κλινοπτιλόλιθος (Clinoptilolite)	2,16
Εριονίτης (Erionite)	3,12
Φερριερίτης (Ferrierite)	2,33
Ευλανδίτης (Heulandite)	2,91
Λαυμονίτης (Laumontite)	4,25
Μορτενίτης (Mordenite)	2,29
Φιλιψίτης (Phillipsite)	3,31
Φογιασίτης (Faujasite)	3,39

2.2.3.5.2. *Ενεργή χωρητικότητα (EC)*

Η ενεργή χωρητικότητα (EC) των δειγμάτων μπορεί να υπολογιστεί κάτω από αυθαίρετα επιλεγμένες συνθήκες: κατά συνέπεια δεν υπάρχουν συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες για αυτήν τη μέτρηση. Ο υπολογισμός της EC εξαρτάται από τον πειραματιστή, ο οποίος πρέπει να επιλέξει τις κατάλληλες συνθήκες ώστε να έχει αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα. Η ενεργή χωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί εύκολα σε συστήματα διαλείποντος έργου και για ένα συγκεκριμένο σύστημα ιοντοεναλλαγής εξαρτάται από την αναλογία στερεού-υγρού, ρυθμός ανάδευσης και χρόνο παραμονής. Η αναλογία όγκου του διαλύματος/μάζα του ιοντοεναλλάκτη που χρησιμοποιείται, για τη μέτρηση της ενεργής χωρητικότητας κυμαίνεται σε ορισμένα πρακτικά όρια. Όταν χρησιμοποιείται ο συνηθισμένος εργαστηριακός εξοπλισμός, αυτή η αναλογία δεν μπορεί να είναι ούτε πολύ χαμηλή αλλά ούτε και πολύ υψηλή έτσι ώστε να υπάρχει αρκετό διάλυμα ή υλικό διαθέσιμο προς ανάλυση. Αναλογίες μεταξύ 10 και 100 ml/g χρησιμοποιούνται συνήθως και 1000 ml/g συχνά το ανώτερο όριο (Lehto and Harjula, 1995).

2.2.3.5.3. *Μέγιστο επίπεδο εναλλαγής*

Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής υλικού ιοντοεναλλαγής συχνά υπολογίζεται με τη μέθοδο των διαδοχικών ισορροπήσεων (Hellferich, 1962). Ο υπολογισμός του MEL πραγματοποιείται ως εξής: Συγκεκριμένες ποσότητες ζεόλιθου τοποθετούνται σε υάλινες φιάλες όπου προστίθενται ποσότητα διαλύματος μετάλλου γνωστού όγκου και αρχικής συγκέντρωσης. Οι φιάλες διατηρούνται στην επιθυμητή θερμοκρασία ισορρόπησης σε αυτορυθμιζόμενα υδρόλουτρα, χωρίς ανάδευση. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνεται δείγμα με σκοπό τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του μετάλλου. Στη συνέχεια, υπολογίζεται η φόρτιση του ζεόλιθου σε μέταλλο. Ακολουθεί η αντικατάσταση του διαλύματος με νέο διάλυμα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου η συγκέντρωση του διαλύματος να παραμένει ίδια με αυτή του αρχικού διαλύματος, μετά από ισορρόπηση κάποιων ημερών. Η συνολική ποσότητα του μετάλλου που συγκεντρώθηκε στο ζεόλιθο δίνει το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (Inglezakis et al., 2002a).

Η διαδικασία των διαδοχικών ισορροπήσεων, χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις και ανανεώσεις μέχρι κορεσμού, χρησιμοποιήθηκαν σε πολλές μορφές κλινοπιλόλιθου, ζεόλιθων και άλλων τόφρων, ενεργού άνθρακα και κεραμικών προκειμένου να υπολογιστεί το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής, (καλείται επίσης “specific-cation exchange capacity”), των NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Li^+ , Cs^+ και Pb^{2+} (Guido et al., 2002; Langela et al., 2000; Anghel et al., 2002; Loizidou, 1982; Abdel-Halim et al., 2003). Μια παρόμοια διαδικασία, αναφερόμενη ως “exhaustive equilibration,” εφαρμόστηκε σε Υ-ζεόλιθο, κλινοπιλόλιθο, φερριερίτη και μορτενίτη για τον υπολογισμό του μέγιστου επιπέδου εναλλαγής των Cu^{2+} , NH_4^+ και Pb^{2+} (Townsend and Loizidou, 1984; Townsend and Loizidou, 1987; Keane, 1995).

Μια εναλλακτική μέθοδος είναι ο υπολογισμός του μέγιστου επιπέδου εναλλαγής χρησιμοποιώντας τις ισόθερμες ισορροπίας (Faghihian et al., 1999; Abusafa and Yucel, 2002; Cincotti et al., 2001; Trgo and Peric, 2003), μια μέθοδος που είναι κατά τα άλλα χρονοβόρα, αφού χρειάζεται τα πειραματικά σημεία από όλο το εύρος της καμπύλης ισορροπίας και είναι ύποπτη για σφάλματα που προκύπτουν από την προσαρμογή της εξίσωσης ισορροπίας στα πειραματικά δεδομένα (Abusafa and Yucel, 2002). Η εξίσωση Langmuir συχνά χρησιμοποιείται για ιοντοεναλλαγή σε κλινοπιλόλιθο, π.χ. για εναλλαγή NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} και άλλων κατιόντων (Inglezakis and Grigoropoulou, 2003; Semmens et al., 1978; Berber-Mendoza et al., 2002; Chmielewska-Horvathova and Lesny, 1995; Englert and Rubio, 2005).

Η εξίσωση Langmuir στη γραμμική της μορφή χρησιμοποιείται για τη συσχέτιση των δεδομένων ισορροπίας,

$$q = \frac{q_{\max} b C}{1 + b C} \Leftrightarrow \frac{C}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C + \frac{1}{b q_{\max}} \quad (\text{εξ. 2.9.})$$

όπου q συγκέντρωση του κατιόντος στη στερεά φάση σε mg/g, C συγκέντρωση του κατιόντος στην υγρή φάση σε mg/L, q_{\max} η τελική χωρητικότητα του υλικού σε mg/g, ισοδύναμο με το MEL σε αυτήν την ορολογία, και b είναι η σταθερά Langmuir (L/mg). Τότε από την κλίση και αποτέμνουσα της γραμμής χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των σταθερών της ισόθερμου.

2.2.3.5.4. *Πραγματική χωρητικότητα*

Μέθοδος XRD

Στην περίπτωση των ζεολιθών τόφφων γνωστής σύστασης, η REC μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση

$$REC = \sum_i P_i IEC_i \quad (\text{εξ. 2.10.})$$

όπου P_i είναι το κλάσμα κάθε ορυκτού που περιέχεται στο δείγμα i και έχει ιδανική χωρητικότητα IEC_i . Ο περιορισμός αυτής της εξίσωσης είναι ότι η διαδικασία αναγνώρισης και ποσοτικοποίησης των ορυκτών που είναι μέρος του ζεολιθικού τόφφου, είναι δύσκολη και χρονοβόρα και ακόμη σε κάθε περίπτωση πρέπει η IEC κάθε ορυκτού να είναι γνωστή.

Έχει προταθεί ότι πρέπει να υπάρχει μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ του περιεχομένου του ζεόλιθου και τις πραγματικής χωρητικότητας του αρχικού δείγματος σε ιδανικές περιπτώσεις (Ming and Dixon, 1987; Ming et al., 1993). Η βασική αξίωση είναι ότι αρκετά ορυκτά ή και προσμίξεις, που περιέχονται στους ζεολιθικούς τόφφους, είναι ανενεργά σε σχέση με την ιοντοεναλλαγή (όπως είναι για παράδειγμα ο χαλαζίας). Τότε η εξίσωση 2.10. απλοποιείται σε:

$$REC = p IEC \quad (\text{εξ. 2.11.})$$

Όπου: p είναι το κλάσμα του ζεόλιθου στον τόφφο (καθαρότητα), έχοντας μια ιδανική χωρητικότητα IEC. Αυτή η εξίσωση είναι γραμμική και τα αποτελέσματα μπορούν εύκολα να παρουσιαστούν γραφικά. Ενώ η IEC είναι εύκολα διαθέσιμη στη σχετική βιβλιογραφία (Πίνακας 2.7.), το περιεχόμενο σε ορυκτά ενός τόφφου πρέπει να υπολογιστεί πειραματικά. Ανάμεσα στους παραδοσιακούς τρόπους για ποσοτική ανάλυση των φυσικών ορυκτών, η μέθοδος του XRD χρησιμοποιείται ευρέως (Bonetto et al., 2003; Klug and Alexander, 1974). Είναι βασισμένη στο γεγονός ότι οι εντάσεις των συγκεκριμένων αιχμών διάθλασης από μια δεδομένη φάση συσχετίζονται με την αφθονία φάσης σε ένα μίγμα. Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούν τις ενσωματωμένες εντάσεις από τις επιλεγμένες αντανάκλασεις και χρειάζονται καμπύλες βαθμολόγησης χρησιμοποιώντας εσωτερικά ή εξωτερικά πρότυπα. Πολλές μέθοδοι που βασίζονται στην αρχή του XRD είναι διαθέσιμες για την ποσοτική ανάλυση ορυκτών. Η πιο αποτελεσματική είναι η μέθοδος Rietveld, η οποία χρειάζεται ένα δομικό μοντέλο για κάθε κύριο ορυκτό στο μίγμα και είναι τότε περιορισμένο σε ορυκτά που έχουν πολύ καθορισμένη με σαφήνεια τη δομή τους (Hanchar et al., 2000; Bish and Howard, 1988). Μια άλλη μέθοδος είναι να χρησιμοποιηθούν καθαρά ορυκτά ως αναφορές έντασης (Hanchar et al., 2000; Sirkecioglu and Erdem-Senatalar, 1996).

Διάφοροι περιορισμοί για τις μεθόδους XRD υπάρχουν, όπως αναφέρονται στη σχετική βιβλιογραφία (Klug and Alexander, 1974). Πολλές κρυσταλλικές ουσίες μπορούν να διαθλάσουν τις ακτίνες X και μπορούν να ανιχνευθούν όταν βρίσκονται σε συγκεντρώσεις τόσο μικρές όσο 1–2%. Άλλα υλικά διαθλούν τις ακτίνες X λιγότερο αποτελεσματικά και αποδίδουν τα σχέδια διάθλασης από τη μετρήσιμη ένταση μόνο όταν αποτελούν μια σημαντική μερίδα του δείγματος. Σαν αποτέλεσμα, ορισμένα δευτερεύοντα συστατικά δεν μπορούν να προσδιοριστούν μόνο με τη μέθοδο XRD. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι οι εντάσεις των γραμμών των ακτινών X δεν μπορούν πάντα να είναι ανάλογες προς το περιεχόμενο των ζεολιθών (Sirkecioglu and Erdem-Senatalar, 1996). Για αυτό το λόγο, οι μέθοδοι XRD πρέπει να χρησιμοποιούνται μαζί με άλλες μεθόδους για τον προσδιορισμό της χωρητικότητας των ζεολιθών.

Μέθοδοι ιοντοεναλλαγής

Η πραγματική χωρητικότητα (REC) αντιπροσωπεύει το αρνητικό φορτίο της δομής των ζεολιθών· κατά συνέπεια, ο στόχος της μεθόδου υπολογισμού της REC είναι να προσδιοριστούν όλα τα κατιόντα του ζεόλιθου που μπορούν να εναλλαχθούν από τη στερεά φάση. Αυτό σημαίνει ότι τα κατιόντα του ζεόλιθου πρέπει να είναι εξαντλητικά (πλήρως) εναλλάξιμα. Με άλλα λόγια, η αρνητική φόρτιση του ζεόλιθου πρέπει να είναι ισορροπημένη από ένα ισοδύναμο ποσό εισερχόμενων κατιόντων. Αυτή η συνολική (εξαντλητική) εναλλαγή θα μπορούσε να επιτευχθεί κατά:

- (α) Διαδοχικές ισορροπήσεις σε συστήματα διαλείποντος έργου (batch systems) με περιοδική ανανέωση της υδατικής φάσης (Guido, 2002; Sirkecioglu and Erdem-Senatalar, 1996; Nikashina et al., 1995; Mier et al., 2001; Top and Ulku, 2004)

- (β) Μια απλή ισορρόπηση σε σύστημα διαλείποντος έργου χρησιμοποιώντας μία μεγάλη αναλογία στερεάς/υγρής φάσης (Culfaz and Yagiz, 2004; Inglezakis et al., 2001b)
- (γ) Κάτω από δυναμικές συνθήκες (σε κλίνες): η μέθοδος “cross-exchange” χρησιμοποιείται για να παρουσιαστεί η διαδικασία αυτή (Guido, 2002).

Αυτές οι εναλλαγές είναι ουσιαστικά μια διαδικασία κορεσμού του ζεόλιθου με ένα εισερχόμενο κατιόν από ένα διάλυμα και το αποτέλεσμα είναι να μετατρέψει το ζεόλιθο στην ομοιοντική μορφή του. Η μετατροπή όλων των εναλλάξιμων ιόντων σε ένα είδος (ομοιοντική μορφή) είναι ένα κοινό βήμα για τους προσδιορισμούς χωρητικότητας (Barrer et al., 1967; Englert and Rubio, 2005; Sirkecioglu and Erdem-Senatar, 1996; Petrus and Warchol, 2003; Lieu et al., 1988; Breen et al., 1999; Malliou, 1994). Σύμφωνα με τους Sirkecioglu και Erdem-Senatar, οι ζεόλιθοι πρέπει να μετατρέπονται στις κοντινές-ομοιοντικές μορφές τους, προκειμένου να εξαλείφονται όσο το δυνατόν περισσότερο οι γνωστές επιδράσεις της παραλλαγής της κατιονικής σύνθεσης τους (Sirkecioglu and Erdem-Senatar, 1996). Κατά την προετοιμασία της ομοιοντικής μορφής υπάρχουν δύο διαφορετικοί τρόποι να υπολογιστεί η REC: με χημική ανάλυση της στερεάς ή της υγρής φάσης.

Προφανώς, μεγάλη προσοχή πρέπει να ληφθεί για να εξασφαλιστεί η επίτευξη της πλήρους μετατροπής στην επιθυμητή ομοιοντική μορφή. Και στις δύο περιπτώσεις, είτε πραγματοποιείται στις κλίνες είτε σε συστήματα διαλείποντος έργου, η μέγιστη λαμβανόμενη ποσότητα μπορεί να μην αντιπροσωπεύσει την πραγματική χωρητικότητα του υλικού. Αυτό συμβαίνει, παραδείγματος χάριν, όταν τα διάφορα ιόντα έχουν διαφορετικές δυνατότητες πρόσβασης στις περιοχές εναλλαγής (Lehto and Harjula, 1995). Οι ευνοϊκότεροι όροι για την επιτυχή φόρτιση κατιόντων με ιοντοεναλλακτικά υλικά πρέπει να είναι η χρήση των κατιόντων χαμηλού σθένους και μεγάλης ιοντικής ακτίνας (μικρή ενυδατωμένη ακτίνα) χρησιμοποιώντας αυξημένη θερμοκρασία και υψηλό pH (Godelitsas and Armbruster, 2003). Με την αύξηση της θερμοκρασίας, στην οποία η εναλλαγή εκτελείται, η επίτευξη της πλήρους εναλλαγής των κατιόντων στους ζεόλιθους διευκολύνεται. Για παράδειγμα, είναι ευρέως γνωστό ότι η γενική εναλλαγή των κατιόντων από τον κλινοπτιλόλιθο ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Palmer and Gunter, 2001; Woods and Gunter, 2001). Εντούτοις, αυτό δεν συμβαίνει πάντα, όπως για παράδειγμα σε Na-ομοιοντικούς συνθετικούς Y-ζεόλιθους, διαπιστώθηκε ότι τα μέγιστα επίπεδα εναλλαγής Cu^{2+} δεν επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία στην τάξη των 25–100 °C (επιτεύχθηκαν διαφορές χαμηλότερες από 8%) (Keane, 1995). Ο περιορισμός του ουδέτερου pH είναι ένα αποτέλεσμα του γεγονότος ότι σε μια υψηλή συγκέντρωση H^+ τα κατιόντα (χαμηλό pH), τα H^+ θα είναι ανταγωνιστικά έναντι στο εισερχόμενο κατιόν και έτσι η εναλλαγή του τελευταίου θα παρεμποδιστεί.

Άλλοι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι η αναλογία στερεού/υγρού, που πρέπει να είναι χαμηλή, και ο χρόνος επεξεργασίας, ο οποίος πρέπει να είναι μεγάλος και σε συνδυασμό με τις ανανεώσεις του διαλύματος (βαθμιαία ιοντοεναλλαγή). Στην πραγματικότητα, οι ανωτέρω προϋποθέσεις ισχύουν αυστηρά συνήθως για τα κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, τα οποία είναι σχεδόν σταθερά στα υδατικά διαλύματα σε σχέση με τις περαιτέρω αντιδράσεις υδρόλυσης (Godelitsas and Armbruster, 2003). Το Na^+ προτιμάται ενάντια στα άλλα κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, καθώς οι ομοιοντικές μορφές της παράγονται ευκολότερα. Επίσης, το Na^+ είναι το πιο αδύναμο συνδεδεμένο ιόν στον κλινοπτιλόλιθο και έτσι ευκολότερα εναλλάσσεται με άλλα κατιόντα από το διάλυμα (Rozic et al., 2002; Zamzow et al., 1990; Cooney et al., 1999a).

Συνεπώς, νατριούχες μορφές κλινοπτιλόλιθου αναμένονται να αντικαταστήσουν εύκολα τα άλλα κατιόντα στις ιοντοεναλλακτικές εφαρμογές. Για αυτό το λόγο, Na-ομοιοντικές μορφές είναι οι μορφές που προετοιμάζονται πολύ συχνά για έρευνα στη βιβλιογραφία των κλινοπτιλόλιθων (Palmer and Gunter, 2001; Woods and Gunter, 2001). Na-ομοιοντικές μορφές χρησιμοποιούνται επίσης και για άλλους ζεόλιθους, όπως, για παράδειγμα, οι συνθετικοί Y και A-τύπου ζεόλιθοι, όπως και για άλλα υλικά, όπως ο μπεντονίτης (Keane, 1995; Breen et al., 1999; Majdan et al., 2003).

Πρέπει να σημειωθεί ότι στη σχετική βιβλιογραφία, τα πειράματα εκτελούνται προκειμένου να μελετηθεί η ιοντοεναλλακτική συμπεριφορά του συστήματος και δεν είναι ειδικές μελέτες για τον προσδιορισμό του REC. Το τελευταίο μετριέται κυρίως προκειμένου να αναλυθούν τα αποτελέσματα της ισορροπίας ιοντοεναλλαγής: Το REC συγκρίνεται με τα MEL για να υποδειχθεί εάν η εναλλαγή είναι μερική ($\text{REC} > \text{MEL}$) ή πλήρης ($\text{REC} = \text{MEL}$). Είναι σαφές ότι εάν ο στόχος είναι να μελετηθούν οι μέθοδοι για τη

μέτρηση REC, άλλα κατιόντα, όπως Cs^+ και NH_4^+ , μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθούν, δεδομένου ότι ο κλινοπτιλόλιθος έχει την υψηλότερη εκλεκτικότητα για αυτά τα κατιόντα από τα κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών (Guido, 2002). Εντούτοις, αυτά τα κατιόντα δεν οδηγούν πάντα σε υψηλότερες τιμές χωρητικότητας σε σύγκριση με τις μεθόδους που χρησιμοποιούν διαλύματα Na^+ (Guido, 2002; Frysinger, 1962).

Οι Na-ομοιοντικές μορφές του κλινοπτιλόλιθου μπορεί να προετοιμαστούν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου χρησιμοποιώντας διάλυμα χλωριούχου νατρίου (0.5–2M), χαμηλή αναλογία στερεού-υγρού (0.025–0.1g κλινοπτιλόλιθου ανά ml διαλύματος), σε υψηλή θερμοκρασία (60–90°C) για μια μεγάλη χρονική περίοδο (7–10 μέρες) και με περιοδική (24 h) ανανέωση του διαλύματος. Πολλές μέθοδοι σε συστήματα κλινών και διαλείποντος έργου χρησιμοποιώντας επεξεργασία με ιόντα Na^+ για την προετοιμασία ομοιοντικών μορφών παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία (Palaban, 1994; Palaban and Bertetti, 1999; Barrer et al., 1967; Zamzow, 1990; Abusafa and Yucel, 2002; Sirkecioglu and Erdem-Senatarlar, 1996; Top and Ulku, 2004; Inglezakis et al., 2001b; Petrus and Warchol, 2003; Breen et al., 1999; Malliou, 1994; Malliou et al., 1992; Han, 1995; Guangsheng et al., 1988; Aquilar-Armenta et al., 2001). Τέλος, για μετρήσεις χωρητικότητας, ο τύπος NH_4^+ -κλινοπτιλόλιθου έχει επίσης χρησιμοποιηθεί (Nikashina et al., 1995; Lieu et al., 1988).

Στην περίπτωση των Na-ομοιοντικών μορφών του κλινοπτιλόλιθου, η REC θεωρείται να είναι ίση με το περιεχόμενο σε Na^+ του υλικού (Palaban, 1994; Barrer et al., 1967; Malliou, 1994). Εντούτοις, η κύρια υπόθεση είναι ότι όλα τα ιόντα Na^+ είναι εναλλάξιμα, ή με άλλα λόγια, δεν είναι μέρος των προσμίξεων του ζεόλιθου (Palaban, 1994). Επίσης, η χημική ανάλυση δεν μπορεί να διακρίνει την εισερχόμενη ποσότητα Na^+ και το ποσό Na^+ που αρχικά ήταν παρόν στο ζεόλιθο, το οποίο θα μπορούσε να είναι μη-εναλλάξιμο. Παρά το γεγονός ότι εκτενείς πλύσεις με νερό μπορούν να αφαιρέσουν τα διαλυτά άλατα, είναι δυνατό ότι μερικά από αυτά συσχετίζονται με τις αδιάλυτες προσμίξεις.

Για αυτούς τους λόγους η ακόλουθη διαδικασία προτείνεται: μετά από την προετοιμασία των ομοιοντικών μορφών (καλούμενων από τώρα και στο εξής ως μονή εναλλαγή), η μέθοδος θα μπορούσε να ακολουθηθεί χρησιμοποιώντας ένα δεύτερο κατιόν (από τώρα και στο εξής αυτή η σε δύο στάδια ανταλλαγή θα αναφερθεί ως διπλή εναλλαγή). Εξετάζοντας τις μεθόδους σε συστήματα διαλείποντος έργου, που χρησιμοποιούνται πολύ συχνά, τα ανωτέρω βήματα εκτελούνται χρησιμοποιώντας τις διαδοχικές ισορροπήσεις. Ο στόχος αυτής της διαδικασίας είναι επαν-εναλλαγή των κατιόντων του ομοιοντικού ζεόλιθου και καθορίζει το ποσό αυτών των κατιόντων που είναι πραγματικά εναλλάξιμα.

Για το δεύτερο βήμα ανταλλαγής, ο Pb^{2+} προτείνεται λόγω της ανώτερης εκλεκτικότητας του, στον κλινοπτιλόλιθο, σε σύγκριση με ιόντα, όπως ο χαλκός, σίδηρος, κάδμιο, χρώμιο, κοβάλτιο, νικέλιο, αμμώνιο, νάτριο (Armbruster, 2001; Inglezakis et al., 2002a; Kesraoui-Ouki and Kavannagh, 1997; Blanchard et al., 1984; Kitsopoulos, 2002), βάριο, στρόντιο, και καίσιο. Λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας του κλινοπτιλόλιθου για Pb^{2+} διαπιστώνεται ότι όλα τα εναλλάξιμα κατιόντα (96–100%) εναλλάσσονται από Na-ομοιοντικούς κλινοπτιλόλιθους στις χαμηλές θερμοκρασίες και τις χαμηλές συγκεντρώσεις διαλύματος (25 °C και 0.01–0.1 eq/L, αντίστοιχα) (Faghihian et al., 1999; Culfaz and Yagiz, 2004; Malliou, 1994). Επίσης, ο Pb^{2+} χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της χωρητικότητας του NH_4^+ -κλινοπτιλόλιθου (Blanchard et al., 1984). Παρά το γεγονός ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις Pb^{2+} θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να αναγκάσουν το σύστημα να ολοκληρώσει την εναλλαγή Na^+ , έχει παρατηρηθεί ότι το μέγιστο επίπεδο ανταλλαγής δεν είναι μια λειτουργία της συγκέντρωσης διαλύματος σε συστήματα Pb^{2+} -Na-κλινοπτιλόλιθου στο εύρος 0.1–0.5 eq/L (Loizidou and Townsend, 1987). Το ίδιο πράγμα παρατηρήθηκε στη χωρητικότητα κλινοπτιλόλιθου όταν χρησιμοποιήθηκε οξικό άλας αμμωνίου με συγκεντρώσεις 1–2eq/L (Lieu et al., 1988). Τέλος, στις μετρήσεις χωρητικότητας για το φυσικό κλινοπτιλόλιθο που χρησιμοποιεί ιόντα NH_4^+ και τις διαδοχικές ισορροπήσεις, στην περιοχή κανονικότητας 0,5–3eq/L μικρές διαφορές (< 9%) βρέθηκαν χωρίς μια συγκεκριμένη τάση (Guido, 2002).

Τα ιόντα NH_4^+ μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντί των ιόντων Pb^{2+} , δεδομένου ότι έχει παρατηρηθεί ότι σε μερικά δείγματα κλινοπτιλόλιθου παρουσιάζουν υψηλότερη εκλεκτικότητα από αυτή των ιόντων Pb^{2+} (Langela et al., 2000; Cincotti et al., 2001). Για κλινοπτιλόλιθο πλούσιο σε Na διαπιστώνεται ότι τα μέγιστα επίπεδα ανταλλαγής για NH_4^+ και Pb^{2+} είναι πρακτικά ίσα (διαφορές των ± 4 –9%) (Loizidou, 1982; Cincotti et al., 2001). Σε μια άλλη μελέτη σε κλινοπτιλόλιθο πλούσιο σε Na^+ , η χωρητικότητα που

μετρήθηκε με ιόντα NH_4^+ ήταν χαμηλότερη από 30% του μέγιστου επιπέδου εναλλαγής για ιόντα Pb^{2+} στα ίδια δείγματα (Faghiihian et al., 1999). Είναι χαρακτηριστικό ότι η εναλλαγή ιόντων Pb^{2+} με NH_4^+ που αρχικά βρίσκονται σε κλινοπτιλόλιθο είναι μη αναστρέψιμη, και τα τελευταία (NH_4^+) αντικαθιστούνται πλήρως από ιόντα Pb^{2+} (Townsend and Loizidou, 1987). Καταλήγοντας, τουλάχιστον στην περίπτωση του κλινοπτιλόλιθου, η προτίμηση σε ιόντα Pb^{2+} σε σχέση με τα ιόντα NH_4^+ έχει καθιερωθεί στη σχετική βιβλιογραφία (Armbruster, 2001; Zamzow et al., 1990; Cincotti et al., 2001; Malliou, 1994; Malliou et al., 1992; Blanchard et al., 1984; Semmens and Martin, 1988; Barrer et al., 1967).

Η βασική υπόθεση για τη μέτρηση REC με τη μέθοδο διπλής-εναλλαγής είναι ότι τα κατιόντα εκτός από Na^+ , που είναι παρόντα στη ομοιοντική μορφή του ζεόλιθου, είναι στις απρόσιτες περιοχές εναλλαγής (ή σχετικός με τις προσμίξεις) και δεν συμμετέχουν στη διαδικασία ιοντοεναλλαγής (Palaban, 1994; Top and Ulku, 2004). Αυτή η υπόθεση φαίνεται λογική θεωρώντας ότι οι ομοιοντικές μορφές ζεολίθων προετοιμάζονται χρησιμοποιώντας διαλύματα κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και για τις μεγάλες χρονικές περιόδους. Γενικά, αναμένεται ότι στις υψηλές θερμοκρασίες (στο εύρος των 60–90 °C) τα κατιόντα που βρίσκονται στις περιοχές που είναι δύσκολο να ήταν προσιτές στις χαμηλές θερμοκρασίες μπορούν να μετατοπιστούν πλήρως στις μετρήσεις ισορροπίας (χωρητικότητα) (Dyer, 1998; Zamzow et al., 1990; Lieu et al., 1988a; Ackley and Yang, 1991).

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, μερικά από τα ιόντα Na^+ στο φυσικο ορυκτό συσχετίζονται ενδεχομένως με τις ανενεργές προσμίξεις και έτσι ο προσδιορισμός της REC από τις διαδοχικές ισορροπήσεις θα μπορούσε να είναι χαμηλότερη από αυτό που προήλθε από τη χημική ανάλυση. Έτσι, η αξία της REC που καθορίζεται από τη χημική ανάλυση μπορεί να θεωρηθεί ως ανώτερο όριο της πραγματικής χωρητικότητας του υλικού, στις περιπτώσεις που τα εναλλάξιμα κατιόντα αντικαθίστανται πλήρως από τα ιόντα Na^+ κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας.

2.2.3.5.5. *Ανάλυση των μεθόδων προσδιορισμού της REC*

Πειραματικές μελέτες διαπίστωσαν ότι το περιεχόμενο του κλινοπτιλόλιθου (% καθαρότητα σε σχέση με τον ακατέργαστο ζεόλιθο) και η χωρητικότητα παρουσιάζει μόνο μια "αδύνατη" γραμμική σχέση ($R^2=0.62$) (Sirkecioglu and Erdem-Senatalar, 1996). Στο Σχήμα 2.6. οι τιμές της χωρητικότητας που προσδιορίζονται από τη σχετική βιβλιογραφία παρουσιάζονται.

- Οι τιμές REC που είναι πάνω από την ιδανική γραμμή μπορούν να εξηγηθούν στην περίπτωση όπου οι ζεολιθικοί τόφοι περιέχουν προσμίξεις που είναι ενεργές. Κατά συνέπεια, το προκύπτον REC είναι υψηλότερο από αυτό που υπολογίζεται με την εξ. 2.11. Επιπλέον, όταν υπολογίζεται το REC μόνο από τη χημική ανάλυση των νατριούχων μορφών, κάποια Na^+ που είναι ανενεργά συμπεριλαμβάνονται επίσης στην τιμή του. Για εκείνο το λόγο η χημική ανάλυση των Na-ομοιοντικών μορφών αναμένεται για να οδηγήσει στις υψηλότερες τιμές του REC. Η απόκλιση στις τιμές REC για την ίδια καθαρότητα είναι το αποτέλεσμα της διαφορετικής ποιότητας των προσμίξεων που συνυπάρχουν με το περιεχόμενο του ζεόλιθου. Για παράδειγμα, ο μορτενίτης παρουσιάζει υψηλότερη χωρητικότητα από τις προσμίξεις των αργίλων.

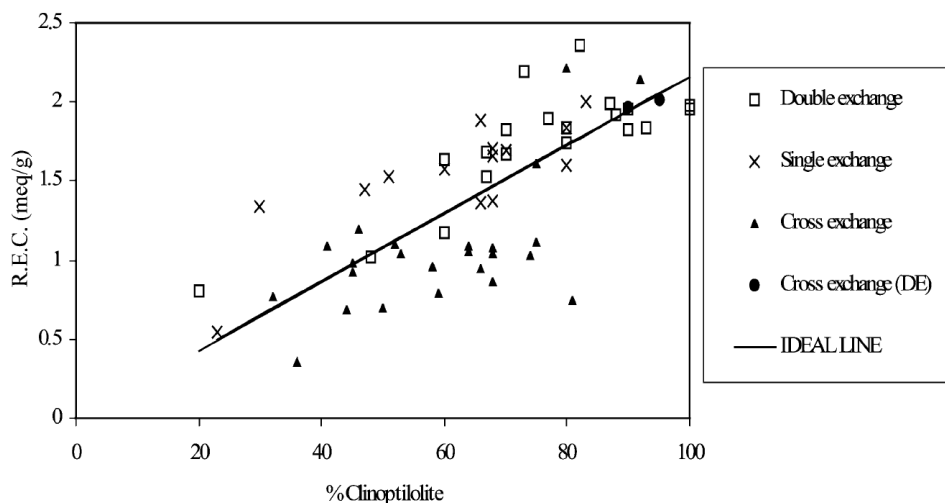
- Οι τιμές REC που είναι κάτω από την ιδανική γραμμή είναι ύποπτες για πειραματικά σφάλματα: το REC αναμένεται να είναι ίσο (ανενεργές προσμίξεις) ή υψηλότερο (ενεργές προσμίξεις) από τις τιμές της ιδανικής γραμμής. Για παράδειγμα, οι χωρητικότητες που μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο cross-exchange βρέθηκαν να είναι χαμηλότερες από τις προβλεφθείσες χρησιμοποιώντας τις τιμές της ιδανικής γραμμής (Guido, 2002). Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, η μέθοδος «cross-exchange» δεν προβλέπει επαρκώς τη χωρητικότητα του κλινοπτιλόλιθου, αν και λειτουργεί καλά στην περίπτωση του φιλιψίτη και του χαβαζίτη των ηφαιστειακών τεφρών. Ο πιθανός λόγος είναι ότι υπό τους δυναμικούς όρους η εναλλαγή δεν είναι πλήρης (Guido, 2002). Προφανώς, σύμφωνα με το σχήμα 2.7., σε συστήματα διαλείποντος έργου (μονή και διπλή εναλλαγή) δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Στον πίνακα 2.7. οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στη σχετική βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό του REC και της καθαρότητας των ζεολίθων παρουσιάζονται.

Πίνακας 2.7. Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στη σχετική βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό της REC και της καθαρότητας των ζεολίθων (Inglezakis, 2005)

Μέθοδος	Κατιόν που χρησιμοποιήθηκε	Κατιόν διπλής εναλλαγής	Μέθοδος προσδιορισμού
Διπλή εναλλαγή ¹	Na ⁺	NH ₄ ⁺	XRD
Απλή εναλλαγή ²	Na ⁺	—	XRD
Ταυτόχρονη εναλλαγή ³	Na ⁺ , K ⁺	—	XRD
Απλή εναλλαγή	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	—	XRD
Ταυτόχρονη εναλλαγή	Cs ⁺ , Na ⁺	—	*
Απλή εναλλαγή	Na ⁺	—	*
Ταυτόχρονη εναλλαγή	Na ⁺	NH ₄ ⁺	XRD
Ταυτόχρονη εναλλαγή	Na ⁺ , K ⁺	—	XRD
Διπλή εναλλαγή	NH ₄ ⁺	Pb ²⁺ , Na ⁺	*
Διπλή εναλλαγή	Na ⁺	Pb ²⁺	XRD
Απλή εναλλαγή	Na ⁺	—	XRD
Απλή εναλλαγή	NH ₄ ⁺	—	*
Ταυτόχρονη εναλλαγή	Na ⁺ , K ⁺	—	*
Διπλή εναλλαγή	Na ⁺	NH ₄ ⁺	*
Απλή εναλλαγή	Na ⁺	—	XRD
Απλή εναλλαγή	Na ⁺	—	XRD
Cross exchange	NH ₄ ⁺	—	*
Ταυτόχρονη εναλλαγή	Na ⁺	NH ₄ ⁺	XRD
Απλή εναλλαγή	NH ₄ ⁺	—	XRD
Διπλή εναλλαγή	Na ⁺	H ⁺	*
Διπλή εναλλαγή	Na ⁺	NH ₄ ⁺	*
Διπλή εναλλαγή	Na ⁺	Pb ²⁺	*

¹ Διπλή εναλλαγή (δύο σταδίων) Double exchange² Απλή εναλλαγή (ενός σταδίου) Single exchange³ Ταυτόχρονη εναλλαγή Cross exchange

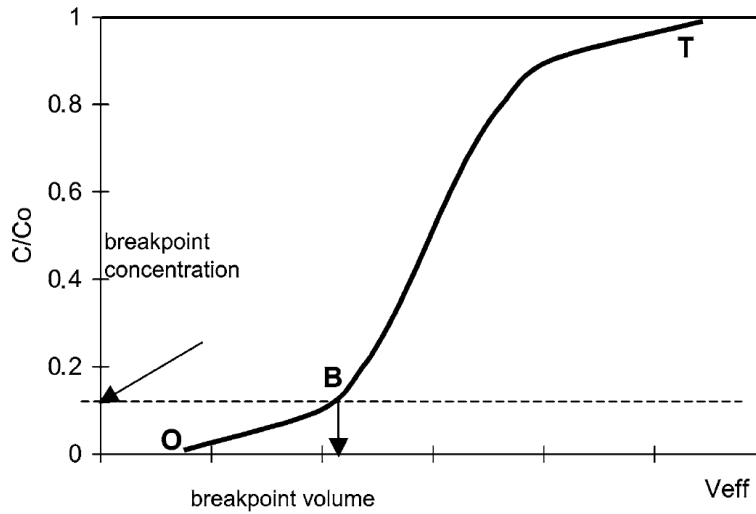
* Δεν αναφέρεται

**Σχήμα 2.7.** Χωρητικότητα vs "καθαρότητα" σύστασης δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου (60 τιμές χωρητικότητας). (Inglezakis, 2005).

2.2.3.5.6. Λειτουργική χωρητικότητα και χωρητικότητα διάσπασης

Η λειτουργική χωρητικότητα και η χωρητικότητα διάσπασης μπορούν να καθοριστούν σε πειράματα με σταθερές κλίνες. Τα πειράματα σε σταθερές κλίνες διενεργούνται χρησιμοποιώντας κάθετες κλίνες που παχτώνονται με ζεόλιθο ως πληρωτικό υλικό. Το υδατικό διάλυμα εισάγεται χρησιμοποιώντας τις περισταλτικές αντλίες, σε χαμηλές ογκομετρικές παροχές (που εκφράζονται σε όγκους κλίνης ανά ώρα, BV/h), αναρροϊκά. Χαμηλές παροχές των 5 –10 BV/h βρέθηκαν να είναι επαρκή για εφαρμογές ιοντοεναλλαγής στις κλίνες που πληρώθηκαν με ζεόλιθους (Inglezakis et al., 2002a; Inglezakis and Grigoropoulou, 2003). Τα δείγματα λαμβάνονται στην έξοδο της κλίνης σε επιθυμητά χρονικά διαστήματα, ανάλογα με τη ροή και αναλύονται για κατιόντα. Οι λειτουργικές χωρητικότητες και η χωρητικότητα διάσπασης μπορούν να αξιολογηθούν από την ολοκλήρωση χρησιμοποιώντας τις

πειραματικές καμπύλες που λαμβάνονται στα πειράματα στηλών (Hellferich, 1962; Inglezakis et al., 2002a; Abusafa and Yucel, 2002; Perry and Green, 1997; Collela, 1995; Collela and Aiello, 1988). Στο Σχήμα 2.8., μια χαρακτηριστική καμπύλη παρουσιάζεται.



Σχήμα 2.8. Χαρακτηριστική καμπύλη διασπάσεως (Breakthrough curve) (Inglezakis, 2005).

Οι λειτουργικές χωρητικότητες και χωρητικότητα διάσπασης μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας τις παρακάτω εξισώσεις:

$$OC = \frac{(V_{eff,T} - \int_{V_{eff,O}}^{V_{eff,T}} X(V_{eff}) dV_{eff}) C_0}{\rho_b V_0} \quad (\text{εξ. 2.12.})$$

$$BC = \frac{(V_{eff,B} - \int_{V_{eff,O}}^{V_{eff,B}} X(V_{eff}) dV_{eff}) C_0}{\rho_b V_0} \quad (\text{εξ. 2.13.})$$

όπου $V_{eff,O}$ είναι ο όγκος εκροής μέχρι την πρώτη εμφάνιση της διαλυτής ουσίας στο ρεύμα εξόδων, $V_{eff,B}$ είναι ο όγκος εκροής μέχρι το σημείο διάσπασης (breakthrough), και $V_{eff,T}$ είναι ο όγκος εκροής μέχρι η συγκέντρωση της διαλυτής ουσίας να είναι ίση με τη συγκέντρωση εισόδου. Το σημείο διάσπασης ορίζεται ως το σημείο όπου η συγκέντρωση εξόδου φθάνει σε ένα ανώτερο όριο, το οποίο είναι μια μερίδα της συγκέντρωσης εισόδου (για παράδειγμα 10%).

Η λειτουργική χωρητικότητα είναι θεωρητικά ανεξάρτητη από το ρυθμό ροής (Hellferich, 1962). Εντούτοις, η λειτουργική χωρητικότητα φαίνεται να είναι ροή-ρυθμός-εξαρτώμενη και διαφορετική από αυτήν που μετρείται στα συστήματα διαλείποντος έργου (Inglezakis et al., 2002a; Hlavay et al., 1982; Inglezakis and Grigoropoulou, 2003). Κατά συνέπεια, αυτό το είδος χωρητικότητας είναι ουσιαστικά διαφορετικό και χαμηλότερο σε τιμή από το MEL (Inglezakis et al., 2002a; Inglezakis and Grigoropoulou, 2003; Abusafa and Yucel, 2002). Η εξάρτηση της OC στο χρόνο επαφής έχει μελετηθεί και έχει διαμορφωθεί στην περίπτωση του ψευδάργυρου και της όξινης προσρόφησης χρωστικών ουσιών από τον ενεργό άνθρακα, αντίστοιχα (Ko et al., 2002). Οι ακόλουθες εξισώσεις εφαρμόστηκαν επιτυχώς,

$$OC = MEL [1 - \exp(-\omega t_{res})] \quad (\text{εξ.2.14.})$$

$$OC = MEL [1 - \exp(-\omega t_{res}^{0.5})] \quad (\text{εξ.2.15.})$$

όπου t_{res} είναι ο χρόνος επαφής (παραμονή) και ω είναι μια χαρακτηριστική του συστήματος σταθερά. Είναι προφανές ότι εάν ο χρόνος παραμονής είναι άπειρος η λειτουργική χωρητικότητα είναι ίση με το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής. Αυτές οι παρατηρήσεις φαίνονται να είναι ένα αποτέλεσμα του

περιορισμένου (χαμηλού) χρόνου επαφής στις σταθερές κλίνες και των διαφορετικών διαβαθμίσεων συγκέντρωσης στις σταθερές κλίνες και τους διαλείποντος έργου αντιδραστήρες (Inglezakis and Grigoropoulou, 2003).

Πρέπει να τονιστεί ότι στα πειράματα στηλών η ροή μπορεί να πάσχει από προβλήματα μη ιδανικής ροής, όπως από καναλώσεις ή και από το ανεπαρκές βρέξιμο του υλικού. Τέτοια προβλήματα μπορούν να μειώσουν την αποδοτικότητα της διαδικασίας και να οδηγήσουν σε λανθασμένα αποτελέσματα στους προσδιορισμούς της χωρητικότητας. Για αυτόν το λόγο η στήλη πρέπει να είναι αρκετά υψηλή (τυπικά περισσότερο από 20–30 εκατ.) και να λειτουργεί σε αναρροϊκές συνθήκες (Inglezakis, 2002; Inglezakis et al., 2001c; Inglezakis et al., 2002b).

2.2.3.5.7. *Χρήσεις των διαφόρων τύπων χωρητικότητας*

Η πραγματική χωρητικότητα, όπως καθορίζεται στην παρούσα μελέτη, είναι το ποσό όλων των κατιόντων που μπορούν να αντικατασταθούν (εναλλάξιμα ιόντα -counterions) και είναι ίση (ως φόρτιση) με την ενεργό αρνητική φόρτιση του ζεολιθικού πλαισίου (Palaban, 1994). Ο Helfferich χρησιμοποιεί τη "συγκέντρωση στερεών υπολειμμάτων των εναλλάξιμων ιόντων στα ισοτοπικά κινητικά πρότυπα εναλλαγής προκειμένου να εκτιμηθούν οι συντελεστές διάχυσης της στερεάς φάσης. Η συγκέντρωση των εναλλάξιμων ιόντων στην υγρή και στερεά φάση (σε γραμμοϊσοδύναμα) είναι σταθερή, ανεξάρτητα από την ιοντική σύνθεση, δεδομένου ότι η ιοντοεναλλαγή είναι μια στοιχειομετρική διαδικασία (Helfferich, 1962). Κατά συνέπεια, δεδομένου ότι η πραγματική χωρητικότητα είναι ουσιαστικά ίση με τη συγκέντρωση των εναλλάξιμων ιόντων (της στερεάς φάσης, χρησιμοποιείται στα κινητικά μοντέλα διαλείποντος έργου για τον προσδιορισμό των συντελεστών διάχυσης (Inglezakis et al., 2002a; Inglezakis and Grigoropoulou, 2003; Barrer et al., 1967; Inglezakis et al., 2001b; Inglezakis and Grigoropoulou, 2001d; Inglezakis et al., 2003).

Το MEL είναι μια χαρακτηριστική σταθερά του συγκεκριμένου συστήματος ιοντοεναλλαγής και χρησιμοποιείται στις μελέτες ισορροπίας. Για την κατασκευή των ισόθερμων και την επεξεργασία των σημείων ισορροπίας, η αδιάστατη συγκέντρωση στη στερεά (Y) και υγρή φάση (X) χρησιμοποιούνται,

$$Y = \frac{q}{q_{ref}} \quad (\text{εξ. 2.16.})$$

$$X = \frac{c}{c_{ref}} \quad (\text{εξ. 2.17.})$$

όπου c και q είναι οι συγκεντρώσεις στην υγρή και στερεά φάση του εισερχόμενου κατιόντος και c_{ref} και q_{ref} είναι οι αντίστοιχες τιμές αναφοράς: c_{ref} λαμβάνεται ίσος στην αρχική υγρή συγκέντρωση και q_{ref} στη χωρητικότητα του ιοντοεναλλάκτη (Perry and Green, 1997). Αυτή η χωρητικότητα είναι το REC στην περίπτωση της πλήρους εναλλαγής των κατιόντων αρχικά παρόντων στη στερεά φάση. Εντούτοις, οι περισσότερες με εναλλαγή ιόντων διαδικασίες ζεόλιθων χαρακτηρίζονται από τη μερική εναλλαγή και έτσι το επίπεδο εναλλαγής είναι διαφορετικό για τα διαφορετικά εισερχόμενα κατιόντα και εκφράζεται από τα MEL. Και πάλι, το REC θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί (η ίδια τιμή αναφοράς) για την κατασκευή των ισόθερμων εάν ο στόχος είναι να συγκριθεί η εκλεκτικότητα του ιοντοεναλλάκτη για τα διαφορετικά κατιόντα. Αφ' ετέρου, δεδομένου ότι ένα μέρος του REC δεν είναι διαθέσιμο κατά τη διάρκεια της μερικής ανταλλαγής, η MEL πρέπει να χρησιμοποιηθεί (κανονικοποιημένα στοιχεία ισορροπίας) προκειμένου να αξιολογηθούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι του συστήματος, π.χ., με εναλλαγή ιόντων σταθερά ισορροπίας και τυποποιημένη ελεύθερη ενέργεια της ιοντοεναλλαγής, δεδομένου ότι στην ισορροπία οι μη διαθέσιμες περιοχές θεωρούνται ως ανενεργές (Townsend and Loizidou, 1984; Langela et al., 2000; Culfaz and Yagiz, 2004; Keane, 1995). Εντούτοις, αυτό δεν ισχύει για την κινητική συμπεριφορά του συστήματος. Η φόρτιση του πλαισίου (που εκφράζεται από το REC) επηρεάζει το ρυθμό εναλλαγής μέσω της ηλεκτροστατικής έλξης της για τα εισερχόμενα κατιόντα ανεξάρτητα από μια μερική ή πλήρη ανταλλαγή.

Η ιδανική χωρητικότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για να συγκρίνει τα καθαρά ζεολιθικά είδη. Στην περίπτωση ζεόλιθων που περιέχουν προσμίξεις ή άλλα ορυκτά η μέγιστη θεωρητική χωρητικότητα (TEC) είναι μια υπερεκτίμηση της δυνατότητας ανταλλαγής του υλικού εξαιτίας του γεγονότος ότι μερικά από

τα κατιόντα του ζεόλιθου είναι μέρος των προσμίξεων ή δεν είναι διαθέσιμοι για την ιοντοεναλλαγή (Faghihian et al., 1999; Inglezakis et al., 2001a ; Klieve and Semmens, 1980).

Η λειτουργική χωρητικότητα χρησιμοποιείται στα μοντέλα σταθερών κλινών, δεδομένου ότι εκφράζει το μέρος της MEL που είναι διαθέσιμο στη συγκεκριμένη λειτουργία στηλών (Inglezakis and Grigoropoulou, 2003). Τέλος, η χωρητικότητα διάσπασης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σειράς εκλεκτικότητας και για το σχεδιασμό των πειραμάτων στηλών (Hellferich, 1962; Abusafa and Yucel, 2002; Inglezakis et al., 2003). Η χωρητικότητα διάσπασης εξαρτάται από διάφορους πειραματικούς όρους και από αυτήν την άποψη είναι παρόμοιας φύσης με την αποτελεσματική ικανότητα. Ομοίως, η ενεργή χωρητικότητα (EC) εξαρτάται απολύτως από τις πειραματικές συνθήκες και μπορεί μόνο να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να υπάρξει μια γρήγορη ένδειξη για το σύστημα εναλλαγής ιόντων και είναι επίσης, χρήσιμη κατά τη σύγκριση ενός μεγάλου αριθμού διαφορετικών υλικών σε ιοντοεναλλαγή (Inglezakis et al., 2001a; Inglezakis et al., 2001b).

2.2.4. Ισορροπία Ιοντοεναλλαγής

Ένας κοινός τρόπος για να εκφραστεί η ισορροπία σε συστήματα ρόφησης και ιοντοεναλλαγής είναι η ισόθερμη ρόφησης. Ως ισόθερμη ισορροπίας ορίζεται η εξίσωση ή η καμπύλη που συνδέει το ποσό της ουσίας που έχει ροφηθεί στη στερεά φάση με τη συγκέντρωση της στο διάλυμα. Η ισόθερμη είναι χαρακτηριστική για συγκεκριμένο σύστημα σε μια δεδομένη θερμοκρασία.

Η βασική διαφορά μεταξύ ρόφησης και ιοντοεναλλαγής είναι ότι, ενώ υπάρχει μόνο μια ισόθερμη σε συγκεκριμένη θερμοκρασία για τη ρόφηση, περισσότερες από μία μπορούν να υπάρξουν σε συγκεκριμένη θερμοκρασία για διαφορετικές κανονικότητες του διαλύματος στην εναλλαγή ιόντων με διαφορετικά σθένη, λόγω της επίδρασης συγκέντρωσης-σθένους (concentration-valence effect). Έτσι, σε ένα σύστημα ιοντοεναλλαγής θα αντιπροσωπεύεται από μια καμπύλη ισορροπίας μόνο κάτω από σταθερή θερμοκρασία και κανονικότητα του διαλύματος. Είναι θεωρητικά γνωστό ότι στην περίπτωση ιοντοεναλλαγής όπου τα ιόντα που εναλλάσσονται δεν έχουν το ίδιο σθένος, η ισορροπία εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και η αύξησή της ευνοεί την απομάκρυνση του ιόντος με το μικρότερο σθένος, με αποτέλεσμα να μην προτιμώνται από τον ιοντοεναλλάκτη τα ιόντα μεγαλύτερου σθένους. Η εξάρτηση της ισόθερμης από την κανονικότητα εξασθενεί σημαντικά στην εναλλαγή ιόντων ίδιου σθένους. Συνεπώς, στην ιοντοεναλλαγή είναι σωστότερο η ισόθερμη να αναφέρεται ως ισόθερμη-ισοκανονική καμπύλη (isotherm-isonormal) (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Η ισορροπία ιοντοεναλλαγής μελετάται εδώ και πολλές δεκαετίες και πολλές θεωρίες και μοντέλα έχουν προταθεί στη σχετική βιβλιογραφία. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι τα μοντέλα ομαδοποιούνται σε τρεις κατηγορίες:

- μοντέλα προερχόμενα από επέκταση θεωριών ισορροπίας αέριας φάσης,
- μοντέλα προερχόμενα από τη θεωρία του δυναμικού Dubinin-Polyani και
- μοντέλα καθαρά θερμοδυναμικών θεωριών (Hellferich, 1962; Perry and Green, 1997; Kratochvil et al., 1997; Gomes et al., 2001; Sigal, 1978).

Τα απλούστερα μοντέλα προερχόμενα από επέκταση θεωριών ισορροπίας αέριας φάσης είναι οι εξισώσεις ισορροπίας Langmuir και Freundlich, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για συστήματα ζεολίθων, χωρίς παρόλα αυτά να έχουν πάντοτε αποδεκτά αποτελέσματα (Ruthven, 1973). Η θεωρία του δυναμικού Polanyi έχει χρησιμοποιηθεί για προσρόφηση οργανικών από αέρια φάση με χρήση άνθρακα και έχουν εφαρμοστεί με σχετική επιτυχία και στην προσρόφηση από υγρή φάση (Speth, 1986; Breek, 1974). Τέλος, τα καθαρά θερμοδυναμικά μοντέλα, αν και πιο ακριβή, έχει αποδειχθεί ότι είναι δυσχερίστα και συχνά αποτυγχάνουν όταν εφαρμόζονται σε συστήματα ιοντοεναλλαγής με ζεόλιθους (Franklin and Townsend, 1985; Townsend, 1986; Ruthven and Goddard, 1986).

Οι περισσότερες από τις αυστηρές προσεγγίσεις απαιτούν τη γνώση του αληθινού μηχανισμού που περιλαμβάνεται στη διαδικασία ιοντοεναλλαγής και τις ακριβείς τιμές για διάφορες παραμέτρους. Δυστυχώς, για τις περισσότερες περιπτώσεις αυτές οι πληροφορίες δεν είναι διαθέσιμες. Ένα παράδειγμα είναι ο συντελεστής ενεργότητας (activity coefficient) στην υγρή και στερεά φάση όλων των ιόντων/μορίων που παίρνουν μέρος στη διαδικασία. Επιπλέον, ακόμη και οι αυστηρότερες προσεγγίσεις

είναι συχνά ανίκανες για να ενσωματώσουν διάφορα φαινόμενα που αντιμετωπίζονται σε ένα σύστημα ιοντοεναλλαγής, όπως την υδρόλυση και τη διάλυση των ιοντοεναλλακτών, την προσρόφηση των ηλεκτρολυτών και την υδρόλυση των κατιόντων (Lehto and Harjula, 1995). Κατά συνέπεια, ακόμα κι αν το μοντέλο περιγράφει την ελλοχέουσα διαδικασία θα μπορούσε να αποτύχει λόγω των σφαλμάτων που προκύπτουν σε διάφορες παραμέτρους ή λόγω των μη διαθέσιμων παραμέτρων ενός παρεμβαίνοντα φαινομένου.

Η συμπεριφορά ισορροπίας έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη ενός μεγάλου αριθμού απλουστευμένων εξισώσεων, θεωρητικών και εμπειρικών. Αυτές οι εξισώσεις βασισμένες σε πειραματικά δεδομένα κάτω από ορισμένες συνθήκες θα εξυπηρετούσαν καλύτερα το σκοπό ενός μοντέλου ισορροπίας και σε ένα περαιτέρω βήμα σε μια βιομηχανική διεργασία. Οι συνήθεις εξισώσεις ισορροπίας που χρησιμοποιούνται τόσο σε συστήματα προσρόφησης από υγρή φάση όσο και στην ιοντοεναλλαγή είναι οι Langmuir και Freundlich (Inglezakis and Grigoropoulou, 2003; Englert and Rubio, 2005; Cooney et al., 1999b; Matosic et al., 2000; Demir et al., 2002; Sheta et al., 2003; Zhao et al., 2003; Bektas and Kara, 2004; Chojnacki et al., 2004; Rivero et al., 2004).

Εντούτοις, οι παράμετροι που αφορούν τις εξισώσεις Langmuir και Freundlich δίνουν μόνο μια περιορισμένη γνώση στο μηχανισμό και τη φύση προσρόφησης. Ως εναλλακτική λύση χρησιμοποιείται η εξίσωση ισορροπίας Dubinin-Radushkevich η οποία δίνει επιπλέον την ενέργεια προσρόφησης. Ωστόσο, η συγκεκριμένη εξίσωση χρησιμοποιείται κυρίως για την προσρόφηση οργανικών ενώσεων από την αέρια φάση με χρήση ενεργού άνθρακα. Η χρήση της έχει επεκταθεί σε συστήματα προσρόφησης από την υγρή φάση όπως και την ιοντοεναλλαγή μετάλλων με χρήση πορωδών υλικών. Στις τελευταίες δυο περιπτώσεις η εξίσωση Dubinin-Radushkevich είναι επισφαλής, διότι δεν παίρνει υπόψη της τη δομή του πορώδους υλικού κάτι που δεν χρειάζεται στην περίπτωση προσρόφησης από την αέρια φάση σε ενεργό άνθρακα, αφού η εξίσωση έχει ειδικά σχεδιαστεί και ελεγχθεί για αυτές τις περιπτώσεις. Παρακάτω παρουσιάζονται οι πιο σημαντικοί τύποι ισόθερων.

2.2.4.1. *Ισόθερη Langmuir*

Προσορητές που παρουσιάζουν κατάλληλη συμπεριφορά με βάση την ισόθερη Langmuir, υποθετικά περιέχουν σταθερές ανεξάρτητες θέσεις, όπου η καθεμία μπορεί ισοδύναμα να προσρόφηση μόνο ένα μόριο, δημιουργώντας ωστόσο ένα μονομοριακό στρώμα, κυρίως ένα στρώμα με το πάχος ενός μορίου.

$$\frac{q_e}{Q_M} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (\text{εξ. 2.18.})$$

όπου q_e η συγκέντρωση ισορροπίας της στερεάς φάσης, και C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του κατιόντος στο διάλυμα, Q_M η τελική ροφημένη χωρητικότητα (συνήθως εκφρασμένη σε mg/mg), και K είναι μία σταθερά ισορροπίας (συνήθως εκφρασμένη σε L/mg). Στην ίδια εξίσωση αν θέσουμε $C_e = C_o$,

$$\frac{q_{\max}}{Q_M} = \frac{KC_o}{1 + KC_o} \quad (\text{εξ. 2.19.})$$

όπου C_o είναι η αρχική συγκέντρωση του κατιόντος στο διάλυμα και q_{\max} η χωρητικότητα της στερεάς φάσης.

Διαιρώντας τις δύο εξισώσεις προκύπτει

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{C_e}{C_o} \frac{1 + KC_o}{1 + KC_e} \quad (\text{εξ. 2.20.})$$

και εισάγοντας την παράμετρο ισορροπίας (La) ως

$$La = \frac{1}{1 + KC_o} \quad (\text{εξ. 2.21.})$$

Η αδιαστατοποιημένη μορφή της εξίσωσης Langmuir είναι

$$La = \frac{X}{La + (1 - La)X} \quad (\text{εξ. 2.22.})$$

όπου

$$X = \frac{C_e}{C_o} \quad (\text{εξ. 2.23.})$$

$$Y = \frac{q_e}{q_{\max}} \quad (\text{εξ. 2.24.})$$

Χρησιμοποιώντας την αδιαστατοποιημένη μορφή η παράμετρος La μπορεί να εκφραστεί ως

$$La = \frac{X(1-Y)}{Y(1-X)} \quad (\text{εξ. 2.25.})$$

2.2.4.2. Ισόθερμη Freundlich

Προσροφητές που ακολουθούν την ισόθερμη Freundlich, υποθετικά έχουν μια ετερογενή επιφάνεια αποτελούμενη από θέσεις με διαφορετικές δυνατότητες προσρόφησης, και κάθε είδος θέσης μπορεί να προσροφήσει μόρια, όπως την περίπτωση της εξίσωσης Langmuir.

$$\frac{q_e}{Q_M} = k C_e^{Fr} \quad (\text{εξ. 2.26.})$$

όπου q_e η συγκέντρωση ισορροπίας της στερεάς φάσης, και C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του κατιόντος στο διάλυμα, Q_M η τελική ροφημένη χωρητικότητα, και $k Fr$ είναι σταθερές ισορροπίας. Μία άλλη μορφή της ισόθερμης Freundlich είναι:

$$q_e = K_F C_e^{Fr} \quad (\text{εξ. 2.27.})$$

όπου:

$$K_F = Q_M k \quad (\text{εξ. 2.28.})$$

Στην εξίσωση 2.26. αν θέσουμε $C_e = C_o$

$$\frac{q_{\max}}{Q_M} = k C_o^{Fr} \quad (\text{εξ. 2.29.})$$

όπου C_o είναι η αρχική συγκέντρωση του κατιόντος στο διάλυμα και q_{\max} η χωρητικότητα της στερεάς φάσης. Διαιρώντας τις δύο εξισώσεις προκύπτει

$$Y = X^{Fr} \quad (\text{εξ. 2.30.})$$

Είναι σημαντικό να γίνει μια διάκριση μεταξύ των τιμών q_{\max} και Q_M . Η πρώτη είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της στερεάς φάσης με την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος, ενώ η Q_M είναι μεγαλύτερη, αντιπροσωπεύοντας τη μέγιστη χωρητικότητα, η οποία τυπικά δίδεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαλύματος. Για την ιοντοεναλλαγή η q_{\max} αντιστοιχεί στο μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (MEL), ενώ η Q_M αντιστοιχεί στην πραγματική χωρητικότητα (real exchange capacity).

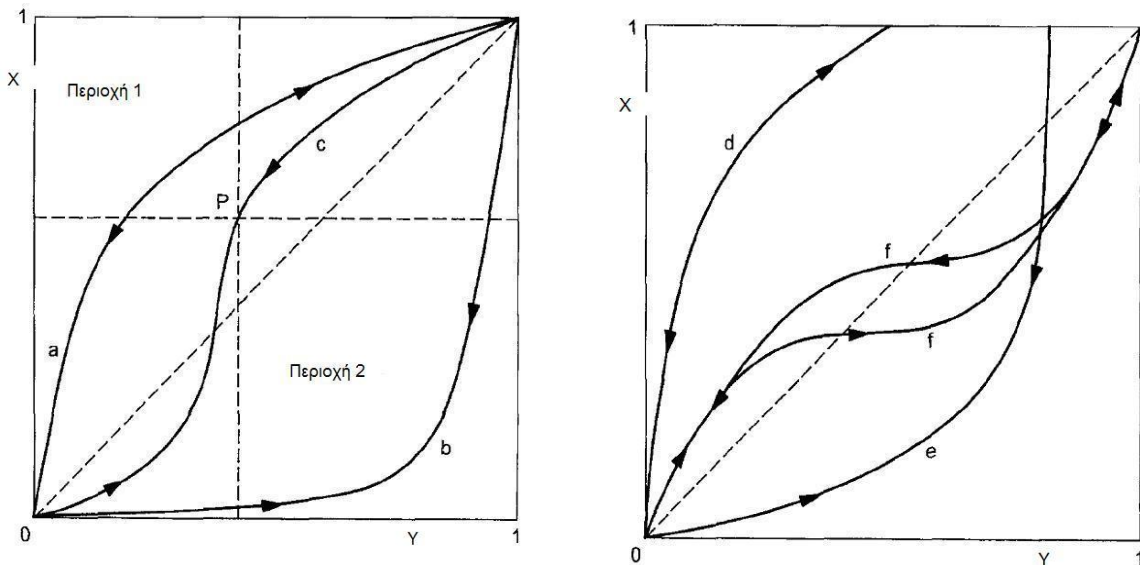
Οι εμπειρικές σταθερές La και Fr σχετίζονται με το συγκεκριμένο σύστημα που μελετάτε και υπολογίζονται από πειραματικά αποτελέσματα (Inglezakis and Pouloropoulos, 2006).

Παρατηρούνται 4 διαφορετικά είδη ισόθερμων καμπύλων για την ιοντοεναλλαγή:

1. Η καμπύλη είναι ολόκληρη πάνω (σχήμα 2.9.(a)) και κάτω (σχήμα 2.9.(b)) από τη διαγώνιο του διαγράμματος, που σημαίνει ότι ο ζεόλιθος είναι μη εκλεκτικός ή εκλεκτικός αντίστοιχα, για τα εισερχόμενα κατιόντα.
2. Η καμπύλη είναι σιγμοειδής (σχήμα 2.9.(c)) και τέμνει τη διαγώνιο σε ένα σημείο που δείχνει αναστροφή της εκλεκτικότητας.
3. Η καμπύλη δείχνει ξεκάθαρη μη εκλεκτικότητα (σχήμα 2.9.(d)) ή εκλεκτικότητα (σχήμα 2.9.(e)) για το εισερχόμενο κατιόν αλλά η εναλλαγή δεν έχει ολοκληρωθεί.
4. Η καμπύλη παρουσιάζει ένα βρόχο υστέρησης (σχήμα 2.9.(f)) που σημαίνει ότι σε δεδομένο εύρος του (Y) υπάρχουν δύο στερεές φάσεις σε ισορροπία με το διάλυμα.

Οι καμπύλες της κατηγορίας (1) υποδεικνύουν πως η δομή του ζεόλιθου περιέχει μόνο μια ομάδα ιόντων (only one site group) αλλά αυτό το γεγονός είναι κάπως σπάνιο και αποδεικνύεται από την απουσία

κλίσης στην ισόθερμη, π.χ. η πειραματική καμπύλη προσεγγίζει μία ορθογώνια υπερβολή. Η παρουσία κλίσης στην ισόθερμη, η οποία εμφανίζεται σε καμπύλες οποιουδήποτε τύπου, είναι μια ένδειξη ότι στη δομή του ζεόλιθου υπάρχουν δύο ή περισσότερα site groups. Οι ισόθερμες του τύπου (3) εμφανίζουν εμφανή όρια στην κατάληψη όλων των διαθέσιμων θέσεων κατιόντων. Αυτό μπορεί να γίνεται εξαιτίας του κοσκινίσματος (sieving) των κατιόντων ή του φαινομένου κενού όγκου (volume exclusion phenomena). Στην περίπτωση (4), η σταδιακή φόρτιση κατιόντων στη δομή του ζεόλιθου έχει σαν αποτέλεσμα μία φάση διαχωρισμού πάνω από το εύρος της σύνθεσης που ανταποκρίνεται στο βρόχο υστέρησης (Colella, 1996).



Σχήμα 2.9. Γραφικές παραστάσεις Ισόθερμων Ιοντοεναλλαγής (Colella, 1996).

Αν οι σταθερές La και Fr των εξισώσεων Langmuir και Freundlich είναι μικρότερες της μονάδας ($La < 1$), η ισορροπία ονομάζεται ευνοϊκή (favorable equilibrium), αν όχι ($La > 1$) το σύστημα θεωρείται δυσμενές για την ισορροπία (unfavorable equilibrium). Επίσης αν $La=1$ αντιπροσωπεύει τη γραμμική περίπτωση, και $La=0$ αντιπροσωπεύει τη μη μετατροπή (irreversible). Οι ισόθερμοι είναι ευνοϊκές όταν επιτυγχάνεται σχετικά υψηλή φόρτιση της στερεάς φάσης σε χαμηλές συγκεντρώσεις ουσίας στη φάση του ρευστού. Στην περίπτωση που η σταθερά La ή Fr είναι ίση με τη μονάδα ο ιοντοεναλλάκτης δεν παρουσιάζει εκλεκτικότητα για κάποιο από τα κατιόντα που εναλλάσσονται (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).

Άλλες ισόθερμες:

Ισόθερμη Langmuir-Freundlich

$$Y = \frac{X^A}{B + (1-B) \cdot X^A} \quad (\text{εξ. 2.31.})$$

Ισόθερμη Redlich-Peterson

$$Y = \frac{X}{B + (1-B) \cdot X^A} \quad (\text{εξ. 2.32.})$$

Ισόθερμη Sips

$$Y = \left(\frac{X}{B + (1-B) \cdot X} \right)^A \quad (\text{εξ. 2.33.})$$

όπου A και B σταθερές.

Στους ζεόλιθους υπάρχει η ιδιαιτερότητα ότι το κάθε κατιόν παρουσιάζει διαφορετικές τιμές χωρητικότητας, η οποία αναφέρεται στο μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (MEL). Με αυτήν την έννοια οι ισόθερμες που εκφράζονται με τον πιο πάνω τρόπο είναι “σχετικές” για το κάθε μέταλλο και δίνουν το

είδος της ισόθερμης. Η ισόθερμη μπορεί να εκφραστεί χρησιμοποιώντας τη μέγιστη θεωρητική ή συνολική χωρητικότητα για το υλικό (TEC), για όλα τα κατιόντα, και έτσι η σύγκριση μεταξύ των κατιόντων να είναι πιο αντιπροσωπευτική. Επίσης, σε πρακτικές εφαρμογές, η ισορροπία εκφράζεται με το συντελεστή κατανομής (distribution coefficient) των ιόντων που εναλλάσσονται (Hellherich, 1962). Ο συντελεστής κατανομής (λ_i , ml/g), για το κατιόν (i) ορίζεται ως εξής

$$\lambda_i = \frac{q_{e,i}}{C_{e,i}} \quad (\text{εξ. 2.34.})$$

όπου $q_{e,i}$ και $C_{e,i}$ είναι οι συγκεντρώσεις του κατιόντος στη στερεά και την υγρή φάση, σε (mg/g) και (mg/ml), αντίστοιχα. Ο συντελεστής κατανομής συνδέεται άμεσα και είναι ένα μέτρο της εκλεκτικότητας για το κάθε κατιόν (Hellherich, 1962).

2.2.4.3. Κανονικοποιημένη εξίσωση Dubinin-Astakhov για συστήματα ιοντοεναλλαγής

Η παρακάτω ανάλυση της εξίσωσης Dubinin-Astakhov, έγινε από τον Inglezakis (2007), όπου παρουσίασε τη χρήση της εξίσωσης αυτής για πρώτη φορά με αυτήν τη μορφή για εφαρμογή σε συστήματα ιοντοεναλλαγής με χρήση ζεολίθων (Inglezakis, 2007).

2.2.4.3.1. Θεωρητικό υπόβαθρο και ανάλυση

Η εξίσωση Dubinin-Radushkevich (DR) δεν βασίζεται σε ένα φυσικό μοντέλο προσρόφησης, αλλά σε ένα μοντέλο για μικροπορώδη προσρόφηση. Το μοντέλο βασίζεται στην προηγούμενη δυναμική θεωρία προσρόφησης των Polanyi και Dubinin, οι οποίοι πρότειναν ότι η διαδικασία προσρόφησης γίνεται με πλήρωση του όγκου των μικροπόρων, σε αντιδιαστολή με τη στρώμα-από-στρώματος προσρόφηση στα τοιχώματα των πόρων. Η Dubinin-Astakhov (DA) και η ειδική περίπτωση της Dubinin Radushkevich, ως ισόθερμες προσρόφησης έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την προσρόφηση αερίων και ατμών (Roque-Malherbe, 2000; Wood, 2001), στο μικρότερο βαθμό για την προσρόφηση των οργανικών διαλυτών ουσιών από υδατικά διαλύματα (Kleineidam et al., 2002; Hsieh and Teng, 2000; Bemnowska et al., 2003) και σε μερικές περιπτώσεις για την ιοντοεναλλαγή/προσρόφηση μεταλλικών ιόντων (Singh and Pant, 2004; Erdem et al., 2004; Rengaraj et al., 2004; Peric et al., 2004) στους πορώδεις ροφητήρες (Πίνακας 2.8.).

Πίνακας 2.8. Η χρήση της εξίσωσης Dubinin-Astakhov στη Βιβλιογραφία

Απορροφητικό μέσο	Απορροφήσιμη ουσία	Φαινόμενο (α)	Δυναμικό προσρόφησης	Ισόθερμη Προσρόφησης (β)	$N(\gamma)$	E (kJ/mol)	Βιβλιογραφία
<i>Ατμοί και Αέρια</i>							
Ενεργοποιημένος Μπεντονίτης	Benzene	–	–	DA	3–3,3	7,74–8,09	Brezovska, 2004
Κλινοπτιλόλιθος, Μορτενίτης, Εριονίτης	NH ₃	–	–	DA	2	25–31	Roque-Malherbe, 2000
Κλινοπτιλόλιθος	N ₂ , O ₂	–	–	DA	1,7–2,5	8,95–12,94	Falamaki et al., 2004
Φιλιπίτης, Χαμπαζίτης	Water, ethanol	–	–	DR	2	20–25	Caputo et al., 2006
Συνθετικός Ζεόλιθος (ZSM5)	N ₂	–	–	DA	1,95–2,55	–	Akpolat and Gönül, 2005
Ενεργός Άνθρακας	Methanol	–	–	DR	2	17,15–21,61	Buczek and Czepirski, 2003
Ενεργός Άνθρακας	Benzene	–	–	DA	2	9,87–22,18	Shojibara et al., 1995
Glassy carbons	Organic compounds	–	–	DA	0,73–1,10	4–23,2	Domingo-Garcia et al., 1997
Συνθετικοί Ζεόλιθοι	N ₂	–	–	DA	5,1–10	25,17–29,51	Gil and Grange, 1996
Άργιλοι	N ₂	–	–	DA	1,6–2,7	17,40–25,48	Gil and Grange, 1996
Ενεργός Άνθρακας	N ₂	–	–	DA	3,9–7,3	25,72–28,05	Gil and Grange, 1996
Διάφοροι ενεργοί άνθρακες	Water	–	–	DA	1–35 ^δ	0,87–8,48	Wood, 2001
Διάφοροι ενεργοί άνθρακες	Organic and inorganic compounds	–	–	DA	1,48–3,3 ^δ	3,52–37,66	Wood, 2001
<i>Υδατικά Διαλύματα</i>							
Ενεργοποιημένη Αλουμίνα	As (III)	AD	Μη Κανονικοποιημένη	DR	2	7,45	Singh and Pant, 2004
Ενεργός Άνθρακας	Phenol, iodine, tannic acid	AD	Μη Κανονικοποιημένη	DR	2	10–16	Hsieh and Teng, 2000
Διάφοροι ενεργοί άνθρακες	Chlorinated organic compounds	AD	Κανονικοποιημένη	DA	0,9–2,5	11,7–43,5	Bembnowska et al., 2003
Τύρφη, λιγνίτης, κάρβουνο, charcoal, lignite coke, ενεργός άνθρακας	Organic compounds	AD	Κανονικοποιημένη	DA	2	7,9–19,2	Kleineidam et al., 2002
Συνθετικοί Ζεόλιθοι	Organic compounds	AD	Κανονικοποιημένη	DA	4	6,5–8,6	Kleineidam et

Τροποποιημένος Μπεντονίτης	Dyes	AD	Μη Κανονικοποιημένη	DR	2	0,454–1,01	al., 2002
Μορτενίτης, ZSM5	MTBE	AD	Κανονικοποιημένη	DA	2,56–3,10	20,6–23,3	Ceyhan and Baybas, 2001 Campos, 2004
Τύρφη	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺	AD	Μη Κανονικοποιημένη	DR	2	4,9–11,5	Ho et al., 2002
Μπεντονίτης	Boron	AD/IE	Μη Κανονικοποιημένη	DR	2	3,3–4,85	Karahan et al., 2006
Μπεντονίτης	Pb ²⁺ , Ni ²⁺	AD/IE	Μη Κανονικοποιημένη	DR	2	10,28–10,80	Donat et al., 2005
Μπεντονίτης	Cr ³⁺ , Cr ⁺⁶ , Ag ⁺	AD/IE	Μη Κανονικοποιημένη	DR	2	9,91–10,19	Khan et al., 1995
Ρητίνη	Cs ⁺	IE	Μη Κανονικοποιημένη	DR	2	9,3	Hassan et al., 2004
Χαμπαζίτης	Cs, Sr ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	IE	Κανονικοποιημένη	DR	2	4,48–9,40	Robinson et al., 1993
Potassium Cobalt Hexacyanoferrate	Cs ⁺	IE	Κανονικοποιημένη	DR	2	–	Moon et al., 2004
Μορτενίτης	Ni ²⁺	IE	Μη Κανονικοποιημένη	DR	2	12,6–24,82	Wang et al., 2007
Ρητίνες	Cu ²⁺	IE	Μη Κανονικοποιημένη	DR	2	1,29	Rengaraj et al., 2004
Φυσικός Κλινοπτιλόλιθος	Cs ⁺	IE	Μη Κανονικοποιημένη	DR	2	11,2–12,9	Abusafa and Yucel, 2002
Φυσικός Κλινοπτιλόλιθος	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺	IE	Μη Κανονικοποιημένη	DR	2	8,81–11,95	Erdem et al., 2004

^a AD: Ρόφηση (Adsorption), IE: Ιοντοεναλλαγή (Ion exchange).

^{b,γ} Σημείωση: Η απευθείας χρήση της ισόθερμης Dubinin–Radushkevich (DR) σημαίνει ότι η παράμετρος ετερογένειας θεωρείται ίση με 2. Από την άλλη, όταν η ισόθερμη Dubinin–Astakhov (DA) χρησιμοποιείται η παράμετρος ετερογένειας υπολογίζεται πειραματικά.

^δ Αυτή είναι βιβλιογραφική ανασκόπηση. Από 173 πειραματικές τιμές οι (n) 90.2% είναι μικρότεροι από 3 (n < 3).

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η ισόθερμος Dubinin-Astakhov είναι βασισμένη στην αρχή της δυναμικής θεωρίας του Polanyi (Wood, 2001). Η θεωρία δυναμικού της φυσικής προσρόφησης καθορίζει ένα δυναμικό προσρόφησης που είναι θερμοδυναμικά ισοδύναμο με την αρνητική τιμή της ελεύθερης ενέργειας της ιοντοεναλλαγής μιας ουσίας από το ρευστό προς το στερεό (Wood, 2001). Εάν η τάση ατμού (p_s) της προσροφημένης ουσίας λαμβάνεται ως κατάσταση πίεσης αναφοράς, και πίεση ισορροπίας (p) στην ίδια θερμοκρασία T (K), το δυναμικό προσρόφησης ε (J/mol) είναι:

$$\varepsilon = R.T.\ln\left(\frac{p_s}{p}\right) \quad (\text{εξ. 2.35.})$$

όπου R (J/mol K) είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Για τα πειράματα που πραγματοποιούνται στη θερμοκρασία επάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία της διαλυτής ουσίας η πίεση ατμού αντικαθίσταται από την τάση διαφυγής (fugacity) (Erdem-Senatalar et al., 2000). Εναλλακτικά, οι αποκαλούμενες "ενεργές τιμές του p_s " για $T > T_c$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν (Basul et al., 2002). Αυτές οι τιμές υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την προτεινόμενη μέθοδο Dubinin (Basul et al., 2002). Η θεωρία δηλώνει ότι το ποσό q (mg/g) μιας δεδομένης προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο κάτω από συνθήκες ισορροπίας είναι συναρτήσει του δυναμικού προσρόφησης:

$$q = f(\varepsilon) = f\left[R.T.\ln\left(\frac{p_s}{p}\right)\right] \quad (\text{εξ. 2.36.})$$

Μια μορφή αυτής της εξίσωσης είναι αυτή του Dubinin-Astakhov

$$f = q_o.\exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^n\right] \quad (2.37.)$$

όπου το E (J/mol) είναι η ενέργεια προσρόφησης, (n) η παράμετρος ετερογένειας (αυτός ο όρος εισήχθη από Rudzinski και Everett το 1992) και το q_o (mg/g) είναι η μέγιστη ποσότητα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (Roque-Malherbe, 2000; Wood, 2001; Rudzinski and Everett, 1992). Αυτή η παράμετρος είναι ουσιαστικά το μέγιστο φορτίο και ο όρος "χωρητικότητα προσρόφησης" μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Αν και (n) θεωρήθηκε αρχικά ακέραιος αριθμός, στην πραγματικότητα μπορεί να αντιπροσωπευθεί από οποιοδήποτε πραγματικό αριθμό (Erdem-Senatalar et al., 2000). Κατά συνέπεια, η ισόθερμος προσρόφησης Dubinin-Astakhov είναι

$$q = q_o.\exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^n\right] \quad (\text{εξ. 2.38.})$$

Για $n = 2$ παίρνουμε την ισόθερμο προσρόφησης Dubinin-Radushkevich

$$q = q_o.\exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^2\right] \quad (\text{εξ. 2.39.})$$

Αυτές οι εξισώσεις έχουν εξαχθεί για την προσρόφηση των ατμών στα πορώδη στερεά. Η ισόθερμος προσρόφησης Dubinin-Astakhov έχει επεκταθεί για να καλύψει την περίπτωση της προσρόφησης από τα υδατικά διαλύματα (Kleineidam et al., 2002). Αναλογικά με τους ατμούς, η δυνατότητα προσρόφησης για τις διαλυτές ουσίες στα υδατικά διαλύματα ορίζεται ως

$$\varepsilon = R.T.\ln\left(\frac{C_s}{C}\right) \quad (\text{εξ. 2.40.})$$

όπου το C (mg/ml) είναι η συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στο σημείο ισορροπίας και το C_s (mg/ml) η διαλυτότητα του ιόντος. Αυτό το κανονικοποιημένο δυναμικό προσρόφησης έχει χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση οργανικών ενώσεων από τα υδατικά διαλύματα (Kleineidam et al., 2002; Bebnowska et al., 2003), προσρόφηση Al^{3+} , Co^{2+} και Ag^+ στη βιομάζα (Horsfall and Spiff, 2005) και η ιοντοεναλλαγή Cs , Sr^{2+} , Mg^{2+} and Ca^{2+} σε ζεόλιθο χαβαζίτη (Robinson et al., 1993)]. Σημειώνετε ότι, στην περίπτωση της ιοντοεναλλαγής όταν διαλύονται άλατα για να παραγάγουν τα ιόντα, το ενδιαφέρον εστιάζει στη "διαλυτότητα" του ιόντος. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ σε 25 °C είναι 59,7 g/100 ml και έτσι η

"διαλυτότητα" (C_s) για το Pb^{2+} λαμβάνεται ίση με 373.35 στο mg/ml. Για τα ενυδατωμένα άλατα, ένας παράγοντας διόρθωσης απαιτείται, αφού η διαλυτότητα δίνεται για τις άνυδρες μορφές.

Μια διαφορετική προσέγγιση έχει παρουσιαστεί για την προσρόφηση της φαινόλης, του ιωδίου και του ταννικού οξέος στα υδατικά διαλύματα (Hsieh and Teng, 2000):

$$\varepsilon = R.T.\ln\left(1 + \frac{1}{C}\right) \quad (\text{εξ. 2.41.})$$

όπου: το C (g/g) είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της διαλυτής ουσίας στο διάλυμα. Το ίδιο μη-κανονικοποιημένο δυναμικό προσρόφησης έχει χρησιμοποιηθεί για την ιοντοεναλλαγή/προσρόφηση των μετάλλων και την προσρόφηση των χρωστικών ουσιών από τα υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας διάφορα προσροφητικά (Singh and Pant, 2004; Erdem et al., 2004; Rengaraj et al., 2004; Ceyhan and Baybas, 2001; Ho et al., 2002). Μέχρι πρόσφατα, στη βιβλιογραφία, δεν υπήρχε μια συστηματική σύγκριση μεταξύ του κανονικοποιημένου και μη-κανονικοποιημένου δυναμικού, τουλάχιστον για την περίπτωση της ιοντοεναλλαγής. Το κενό αυτό ήρθε να καλύψει η εργασία του Inglezaki (2005).

Μια περαιτέρω τροποποίηση στην ισόθερμο προσρόφησης Dubinin-Radushkevich, στα συστήματα προσρόφησης υδατικής φάσης που περιλαμβάνουν τα ιόντα, είναι η εισαγωγή ενός παράγοντα διόρθωσης ίσου με $\sqrt{2}$ για την ενέργεια προσρόφησης (Singh and Pant, 2004; Erdem et al., 2004; Rengaraj et al., 2004):

$$q = q_o \cdot \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2} \cdot E}\right)^2\right] \quad (\text{εξ. 2.42.})$$

Αυτή η εξίσωση χρησιμοποιείται με γραμμική μορφή της για την εκτίμηση της χωρητικότητας (q_0) και της ενέργειας προσρόφησης (E):

$$\ln q = \ln q_o - \left(\frac{1}{\sqrt{2} \cdot E}\right)^2 \cdot \varepsilon^2 \quad (\text{εξ. 2.43.})$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις υγρών συστημάτων προσρόφησης και σε όλα τα συστήματα ιοντοεναλλαγής, η παράμετρος (n) τίθεται συνήθως ίση με 2 (πίνακας 2.8.). Ένα προφανές μειονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι ότι η ικανότητα προσρόφησης (q_0) καθορίζεται αναγκαστικά από την αποτέμνουσα της γραμμικής εξίσωσης Dubinin-Radushkevich: εάν η πραγματική τιμή της παραμέτρου (n) δεν είναι 2 η προκύπτουσα τιμή της χωρητικότητας (q_0) και της ενέργειας προσρόφησης (E) θα μπορούσε να είναι παραπλανητική. Και πράγματι, είναι ευρέως γνωστό ότι αυτή η παράμετρος είναι χαρακτηριστική του προσροφητικού και συσχετίζεται με τη δομή της. Όσο περισσότερο ομογενής οι πόροι τόσο μεγαλύτερη η τιμή του (Bembnowska et al., 2003; Carrasco-Marin et al., 1996; Dobruskin, 1998; Davis and Powers, 2000). Π.χ., διάφορα πειράματα έχουν δείξει ότι η παράμετρος (n) ποικίλλει για τους μικροπορώδη ενεργοποιημένους άνθρακες, που αυξάνεται καθώς η μικροπορώδης δομή γίνεται πιο ομοιογενής δηλ. το εύρος της μικροπορώδους διανομής για κάποιο μέσο μέγεθος πόρων μειώνεται (Dubinin and Stoeckli, 1980; Finger and Bulow, 1979). Όπως έχει επισημανθεί, (n) οι τιμές εξαρτώνται και από την προσροφημένη ουσία και από το προσροφητικό και είναι πολύ δύσκολο να υπάρξει ένας καθολικός εκθέτης (Gil and Grange, 1996; Suzuki, 1990).

Οι πόροι των ζεολίθων παρουσιάζουν κανονικότητα και έχουν ένα πολύ ομοιόμορφο μέγεθος, ενώ το μέγεθός τους είναι χαρακτηριστικά χαμηλότερο από περίπου 10 Å. Εντούτοις, οι φυσικοί ζεόλιθοι περιέχουν διάφορες προσμίξεις και βρίσκονται σπάνια με καθαρή μορφή κρυστάλλων. Κατά συνέπεια, το φυσικό ζεολιθικό δίκτυο πόρων αποτελείται από μικρο-, μέσο- καθώς επίσης και μακροπόρους. Το αρχικό πορώδες αναφέρεται στις κοιλότητες και τα κανάλια που αποτελούν το ζεολιθικό πλέγμα και το δευτεροβάθμιο πορώδες αναφέρεται στα μακροπορώδη και μεσοπορώδη που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων (Roque-Malherbe, 2000). Αλλά ακόμα και σε αυτήν την περίπτωση, οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν ένα σχετικά μικρό μέγεθος πόρων και στη χαρακτηριστική αυτή περίπτωση, ο όγκος συσσωρεύεται κοντά σε 10–20 Å. Αφ' ετέρου, τα μεσοπορώδη υλικά, όπως το silica gel είναι χαρακτηριστικά άμορφα με τους ακανόνιστα χωρισμένους κατά διαστήματα πόρους με μια ευρεία διανομή μεγέθους ενώ οι άνθρακες μπορούν να έχουν ομοιογενή και ετερογενείς δομές.

Είναι αλήθεια ότι η τιμή $n=2$ ή παραπλήσια τιμή, είναι κατά πολύ η πιο κοινή για την προσρόφηση των ατιμών των διάφορων ουσιών επάνω σε ενεργοποιημένους άνθρακες με διαφορετική μικροπορώδη δομή (Wood, 2001; Dubinin, 1975). Μια εκτεταμένη βιβλιογραφική επισκόπηση έχει δείξει ότι η μεγάλη πλειοψηφία των τιμών (n) για τους ενεργοποιημένους άνθρακες είναι μικρότερη από 3 και μέσα σε ένα εύρος 1–35 (Wood, 2001; Gil and Grange, 1996). Για την προσρόφηση ζεολίθων, οι τιμές μεγαλύτερες από $n>4$ έχουν προταθεί (Kleineidam et al., 2002; Gil and Grange, 1996). Συμπερασματικά, μπορεί να δηλωθεί ότι, γενικά, λόγω της ομοιογένειας της δομής των πόρων των ζεολίθων, η (n) σε σύγκριση με τους ενεργοποιημένους άνθρακες τιμές (n) μεγαλύτερες από 3–4 πρέπει να είναι αναμενόμενες. Επίσης, όπως έχει αναλυθεί στις προηγούμενες παραγράφους, η ακριβής τιμή (n) είναι συνάρτηση και της προσροφημένης ουσίας (πίνακας 2.8.).

Κατά συνέπεια, ιδιαίτερα σε ζεολιθικά συστήματα η παράμετρος ετερογένειας (n) πρέπει να είναι μια πειραματικά-παραγόμενη παράμετρος και έτσι, η γενική ισόθερμος προσρόφησης Dubinin-Astakhov πρέπει να χρησιμοποιηθεί. Επιπλέον, στην περίπτωση της ιοντοεναλλαγής, ο παράγοντας διορθώσεων στον ενεργειακό όρο (E) πρέπει να ληφθεί υπόψη. Η μη-κανονικοποιημένη δυνατότητα προσρόφησης, που χρησιμοποιείται συνήθως στα συστήματα ιοντοεναλλαγής, οδηγεί στην ακόλουθη εξίσωση (C-model):

$$q = q_o \cdot \exp \left[- \left(\frac{R.T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{c} \right) \right)^n}{\sqrt{2} \cdot E} \right] \quad (\text{εξ. 2.44.})$$

Η γραμμική μορφή της είναι

$$\ln q = \ln q_o - \left(\frac{1}{\sqrt{2} \cdot E} \right)^n \cdot \left[R.T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{c} \right) \right]^n \quad (\text{εξ. 2.45.})$$

Για λόγους σύγκρισης, στην παρούσα μελέτη το κανονικοποιημένο δυναμικό προσρόφησης εφαρμόζεται (S-model):

$$q = q_o \cdot \exp \left[- \left(\frac{R.T \cdot \ln \left(\frac{c_s}{c} \right) \right)^n}{\sqrt{2} \cdot E} \right] \quad (\text{εξ. 2.46.})$$

Η γραμμική μορφή της είναι

$$\ln q = \ln q_o - \left(\frac{1}{\sqrt{2} \cdot E} \right)^n \cdot \left[R.T \cdot \ln \left(\frac{c_s}{c} \right) \right]^n \quad (\text{εξ. 2.47.})$$

Σύμφωνα με τη μέχρι τώρα έρευνα στη βιβλιογραφία αυτές οι μορφές DA εξισώσεις δεν έχουν εφαρμοστεί στα συστήματα ιοντοεναλλαγής. Θεωρητικά, (E) και (q_0) όταν υπολογίζονται από την εξίσωση Dubinin-Radushkevich πρέπει να είναι ανεξάρτητα από το κατιόν εναλλαγής (Noll, 1992). Εντούτοις, η ιδανική εφαρμογή αυτής της θεωρίας απαιτεί ότι και το υλικό και το κατιόν εναλλαγής πρέπει να είναι απολύτως μη πολικά. Οι μη-ιδανικότητες που βρέθηκαν στην πράξη στα συστήματα ιοντοεναλλαγής θα μπορούσαν να εξηγήσουν τις διαφορές των υπολογισμένων συντελεστών (Robinson et al., 1993). Έχοντας δεδομένη τη χωρητικότητα (q_0), αυτή η εξίσωση εξαναγκάζεται να ταιριάζει με τα πειραματικά αποτελέσματα με την αλλαγή της παραμέτρου ετερογένειας (n). Κατόπιν η ενέργεια προσρόφησης υπολογίζεται από την κλίση της γραμμικής εξίσωσης.

Για ανάλυση με χρήση της εξίσωσης Dubinin-Astakhov μια κρίσιμη παράμετρος είναι η χωρητικότητα (q_0) του υλικού, ή το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (MEL) για την περίπτωση ιοντοεναλλαγής. Για την περίπτωση της ιοντοεναλλαγής, η πιο κατάλληλη μέθοδος είναι η πειραματική με τη χρησιμοποίηση της επαναλαμβανόμενης διαδικασίας ισορρόπησης (Inglezakis, 2005). Για την προσρόφηση, ολόκληρη η καμπύλη ισορροπίας υιοθετείται συνήθως για την εκτίμηση της ικανότητας προσρόφησης. Σε πολλές περιπτώσεις, οι καμπύλες ισορροπίας αναλύονται με τη χρησιμοποίηση ορισμένων εξισώσεων ισόθερμου και η ισόθερμος Langmuir χρησιμοποιείται συχνά για την προσρόφηση καθώς επίσης και για την ιοντοεναλλαγή.

Η εξίσωση Langmuir είναι (εξ.2.9), όπου (q) είναι συγκέντρωση ισορροπίας μόριο-φάσης στο mg/g, (C) είναι η συγκέντρωση ισορροπίας στο διάλυμα σε mg/L, (Q_M) είναι η χωρητικότητα του υλικού στο mg/g και (b) είναι η σταθερά ισορροπίας Langmuir (L/mg).

Η τελική χωρητικότητα στην εξίσωση Langmuir είναι η τελική φόρτιση του στερεού που αντιστοιχεί για να ολοκληρώσει αλλά μονοστρωματική κάλυψη. Σε ένα ορισμένο σύστημα προσρόφησης σε μια ορισμένη θερμοκρασία, (Q_M) είναι η μέγιστη φόρτιση που μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης ισορροπίας, το οποίο σημαίνει ουσιαστικά αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης ή μείωση της αναλογίας υγρού/στερεού στο σύστημα ισορροπίας. Εξετάστε την ακόλουθη μορφή της ισόθερμου Langmuir:

$$\frac{q}{Q_M} = \frac{1}{\frac{1}{b-C} + 1} \quad (\text{εξ. 2.48.})$$

Με την αύξηση της συγκέντρωσης ισορροπίας (C),

$$\frac{1}{bC} \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{q}{Q_M} \rightarrow 1 \quad (\text{εξ. 2.49.})$$

Αυτό σημαίνει ότι η φόρτωση ισορροπίας (q) θα γίνει τελικά ίση με την τελική χωρητικότητα (Q_M). Είναι προφανές ότι αυτή η χωρητικότητα είναι μια χαρακτηριστική παράμετρος του συστήματος προσρόφησης για τη δεδομένη θερμοκρασία ή, στους ισοδύναμους όρους, είναι το όριο (ασύμπτωτη) της καμπύλης ισόθερμου ισορροπίας.

Αφ' ετέρου, η ισόθερμος ιοντοεναλλαγής είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της κανονικότητας και αυτό είναι μια σημαντική διαφορά μεταξύ της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006). Η μέγιστη φόρτιση που πραγματοποιημένη καλείται ως μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (MEL) (Inglezakis, 2005). Σημειώνετε ότι, εάν η κανονικότητα κάτω από την οποία η ισόθερμος μελετάται αλλάζει, τότε το σύστημα μετατοπίζεται σε μια νέα κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή έχουμε μια διαφορετική ισόθερμο καμπύλη. Έτσι μια σειρά διαφορετικών MEL για κάθε κανονικότητα θα μπορούσε να βρεθεί. Είναι σαφές ότι ενώ η τελική χωρητικότητα στην προσρόφηση είναι σταθερή σε μια δεδομένη θερμοκρασία η αντίστοιχη παράμετρος στο σύστημα ιοντοεναλλαγής μπορεί να μην είναι σταθερή.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (ultimate capacity) είναι ανάλογη με την πραγματική ικανότητα εναλλαγής (REC) σε ένα σύστημα ιοντοεναλλαγής. Και οι δύο παράμετροι εκφράζουν τη μέγιστη επιτεύξιμη στερεά φόρτιση για το συγκεκριμένο σύστημα (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006). Αλλά αυτή η αναλογία, λόγω των θεμελιωδών διαφορών μεταξύ της ιοντοεναλλαγής και της ισορροπίας προσρόφησης, δεν σημαίνει και ισοδυναμία: η REC δεν είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, δεν είναι δυνατό να αξιολογηθεί με τη χρησιμοποίηση του μοντέλου Langmuir (έτσι δεν είναι ίσος με το Q_M) και τελικά δεν είναι δυνατό να μετρηθεί απλά με την αύξηση της συγκέντρωσης ή της αναλογίας υγρού/στερεό και οι ειδικές τεχνικές υιοθετούνται (Inglezakis, 2005).

Συμπερασματικά, σε ένα σύστημα ιοντοεναλλαγής, η MEL είναι ισοδύναμη με την (Q_M) στην ισόθερμο Langmuir. Η MEL είναι μια χαρακτηριστική παράμετρος του συστήματος ιοντοεναλλαγής για τη δεδομένη θερμοκρασία και κανονικότητα, και κατά τη χρησιμοποίηση της ισόθερμου Langmuir, είναι το όριο (ασύμπτωτη) της καμπύλης ισόθερμου ισορροπίας.

Μια ερώτηση θα μπορούσε να είναι εάν (Q_M) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για (q_0) στην ισόθερμο προσρόφησης Dubinin-Astakhov. Με άλλα λόγια, η ερώτηση είναι εάν αυτές οι δύο παράμετροι είναι ισοδύναμες. Η χωρητικότητα στην ισόθερμο προσρόφησης Dubinin-Astakhov (q_0) είναι η μέγιστη ποσότητα των προσροφημένων ιόντων/μορίων ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού και αντιπροσωπεύει ένα "σημείο κορεσμού", ως ικανότητα στην εξίσωση Langmuir (Q_M) (Wood, 2001; Falamaki et al., 2004). Είναι αλήθεια ότι η παράμετρος Dubinin-Astakhov (q_0) συσχετίζεται άμεσα με την έκταση της πλήρωσης των πόρων, η οποία υποτίθεται ότι αντιστοιχεί στην αποκαλούμενη μονοστρωματική κάλυψη (Erdem-Senatalar, 2000). Το μοντέλο πρότεινε ότι η διαδικασία προσρόφησης γίνεται με πλήρωση του όγκου των μικροπόρων σε αντιδιαστολή με την προσρόφηση στρώμα-από-στρώματος στα τοιχώματα των πόρων. Σε αυτήν τη θεωρητική βάση, η διαφορά θα μπορούσε να είναι η υπόθεση της κάλυψης επιφάνειας (2-D) της ισόθερμου Langmuir και του όγκου/χώρου που γεμίζουν (3-D) της ισόθερμου προσρόφησης Dubinin-Astakhov. Υπάρχουν παραδείγματα όπου η χωρητικότητα που παράγεται με τη χρησιμοποίηση της ισόθερμου Dubinin-Radushkevich είναι είτε υψηλότερη είτε χαμηλότερη από αυτή που εξάγεται από την ισόθερμο Langmuir (Hsieh Teng, 2000; Rengaraj et al., 2004). Εντούτοις, πρέπει να επισημανθεί ότι σε αυτές τις περιπτώσεις προτείνεται ότι η παράμετρος ετερογένειας είναι ίση με 2 και από αυτήν την άποψη τα αποτελέσματα είναι αμφισβητήσιμα. Σχετικά με την ιοντοεναλλαγή, διάκριση μεταξύ της κάλυψης επιφάνειας και της πλήρωσης πόρων, μονοστρωματική και η πολυστρωματική κάλυψη δεν είναι σαφής. Το ιόν καταλαμβάνει μια συγκεκριμένη περιοχή, όπως στην προσρόφηση το μόριο αλλά δεν υπάρχει οποιαδήποτε δυνατότητα της ρύθμισης, παραδείγματος χάριν πολυστρωματική κάλυψη, επειδή η ιοντοεναλλαγή είναι ένα στοιχειομετρικό φαινόμενο. Αυτό ουσιαστικά σημαίνει ότι το κάθε ιόν καταλαμβάνει μια θέση και μια θέση μπορεί να φιλοξενήσει ένα ιόν.

2.2.5. Κινητική ιοντοεναλλαγής

Η ταχύτητα με την οποία εξελίσσεται η διεργασία της ιοντοεναλλαγής καθορίζεται από τη διάχυση των εναλλασσόμενων ιόντων A και B (αντιδιάχυση). Όταν η ιοντοεναλλαγή πραγματοποιείται από διαλύματα με συγκεντρώσεις μικρότερες από 0,5M, το είδος των ανιόντων δεν επηρεάζει την ταχύτητα του φαινομένου: στην περίπτωση αυτή το δυναμικό Donnan είναι αρκετά ισχυρό και η ρόφηση ανιόντων από τους ζεολιθικούς κρυστάλλους θεωρείται ασήμαντη.

Εφόσον η ιοντοεναλλαγή αποτελεί στοιχειομετρική διεργασία, οι ροές των δύο ιόντων A και B (εκφραζόμενες σε γραμμοισοδύναμα) πρέπει να είναι ίσες, ακόμα και όταν οι ταχύτητες διάχυσης των ιόντων διαφέρουν. Η εξίσωση των ροών των ιόντων A και B επιτυγχάνεται με την εμφάνιση ενός ηλεκτρικού δυναμικού, το οποίο ονομάζεται *δυναμικό διάχυσης*. Η δημιουργία του δυναμικού αυτού οφείλεται στη μεταφορά φορτίου, που συνεπάγεται η διάχυση του ταχύτερου ιόντος. Το δυναμικό διάχυσης επιβραδύνει την κίνηση του ταχύτερου και επιταχύνει την κίνηση του βραδύτερου ιόντος έτσι ώστε οι ροές τους να εξισωθούν. Οι δυνάμεις ηλεκτρικής φύσης καθορίζουν συνεπώς σε μεγάλο βαθμό την κινητική της εναλλαγής των ιόντων.

Το βραδύτερο στάδιο, το οποίο καθορίζει την ταχύτητα της συνολικής διεργασίας μπορεί να αποτελεί:

- Διάχυση των ιόντων στο λεπτό στρώμα διαλύματος που περιβάλλει τα σωματίδια του ιοντοεναλλάκτη (film diffusion) ή
- Η διάχυση των ιόντων στο εσωτερικό των σωματιδίων του ιοντοεναλλάκτη (particle diffusion)

Όταν το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας αποτελεί η διάχυση στο εσωτερικό των σωματιδίων του ιοντοεναλλάκτη, οι συγκεντρώσεις των ιόντων μεταβάλλονται μόνο στο εσωτερικό των σωματιδίων. Στο λεπτό στρώμα διαλύματος που τα περιβάλλει, η διάχυση είναι ταχύτατη και οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι ίσες με τις συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος. Οι ροές των ιόντων μεταβάλλονται ανάλογα με την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ιοντοεναλλάκτη και το συντελεστή διάχυσης στο εσωτερικό των σωματιδίων και αντιστρόφως ανάλογα με την ακτίνα τους. Δεν εξαρτώνται από το πάχος του λεπτού στρώματος και τους συντελεστές διάχυσης μέσα σε αυτό. Επίσης, είναι ανεξάρτητες από τη συγκέντρωση του διαλύματος από το οποίο πραγματοποιείται η ιοντοεναλλαγή.

Όταν το βραδύτερο στάδιο είναι η διάχυση στο λεπτό στρώμα του διαλύματος που περιβάλλει τα σωματίδια του ιοντοεναλλάκτη, οι συγκεντρώσεις των ιόντων μεταβάλλονται μόνο στο στρώμα αυτό. Η διάχυση στο εσωτερικό των σωματιδίων θεωρείται ταχύτατη και οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι ίδιες σε όλη τη μάζα τους. Οι ροές των ιόντων είναι ανάλογες με τη συγκέντρωση του διαλύματος, τους συντελεστές διάχυσης στο λεπτό στρώμα και αντιστρόφως ανάλογες με το πάχος του στρώματος. Δεν εξαρτώνται από την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του εναλλάκτη, τους συντελεστές διάχυσης στα σωματίδια του καθώς και από την ακτίνα τους.

Η εκδήλωση εκλεκτικότητας επηρεάζει το φαινόμενο μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις των ιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων. Γενικά, το ιόν προς το οποίο ο ιοντοεναλλάκτης εμφανίζεται εκλεκτικότερος, εισέρχεται στα σωματίδια με μεγαλύτερη και ελευθερώνεται με μικρότερη ταχύτητα. Το βραδύτερο στάδιο της εναλλαγής ιόντων σε ζεόλιθους, αποτελεί η διάχυση στο εσωτερικό των ζεολιθικών σωματιδίων. Όταν η ιοντοεναλλαγή πραγματοποιείται από διαλύματα με συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από $10^{-3}M$ τα οποία αναδεύονται επαρκώς, το φαινόμενο εξαρτάται κυρίως από τη φύση και τις ιδιότητες των ενδοκρυσταλλικών καναλιών και των θέσεων εναλλαγής. Ο ρυθμός της διάχυσης στο στρώμα του διαλύματος που περιβάλλει τα σωματίδια του ζεόλιθου μεταβάλλεται με την εκλεκτικότητα του, επηρεάζει όμως σε πολύ μικρότερο βαθμό τη διεργασία (Μάλλιου, 1994).

Η ανάλυση του φαινομένου στηρίζεται στους νόμους διάχυσης και η φιλοσοφία είναι η ίδια και για το γενικό φαινόμενο της ρόφησης. Επίσης, δεν θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις δηλ. εξετάζεται το φυσικό φαινόμενο. Έτσι η διαδικασία διάχυσης περιγράφεται με το γνωστό πρώτο νόμο του Fick:

$$J_i = -\bar{D}_i * \text{grad } C_i \text{ (εξ. 2.50.)}$$

Όπου J_i είναι η ροή των moles ανά μονάδα χρόνου και επιφανείας (flux) του είδους που διαχέεται, C_i η συγκέντρωσή του σε moles ανά μονάδα όγκου και \bar{D}_i ο συντελεστής διάχυσης αυτού. Ένας τρόπος για να ελεγχθεί ποιο στάδιο ελέγχει είναι να μελετηθεί με απλά πειράματα η επίδραση διαφόρων παραγόντων σύμφωνα με τον πιο κάτω πίνακα (Ιγγλεζάκης, 2002).

Πίνακας 2.9: Εξάρτηση του ρυθμού ιοντοεναλλαγής από τις πειραματικές συνθήκες.

Παράγοντας	Έλεγχος από τη διάχυση στο στερεό	Έλεγχος από τη διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα
Μέγεθος σωματιδίων	Αντιστρόφως ανάλογος του τετραγώνου της ακτίνας των σωματιδίων	Αντιστρόφως ανάλογος της ακτίνας των σωματιδίων
Συγκέντρωση διαλύματος	Καμία επίδραση	Ανάλογος της συγκέντρωσης
Ρυθμός ανάδευσης ή ροής	Καμία επίδραση	Μπορεί να επηρεάζει
Χωρητικότητα ιοντοεναλλάκτη	Καμία επίδραση	Αντιστρόφως ανάλογος της χωρητικότητας

2.2.5.1. Το πορώδες (Porosity)

Το πορώδες (n ή ϵ) ή ολικό πορώδες (**total porosity**) είναι ένα μέτρο των διακένων (πόρων, κενών, ρωγμών) που υπάρχουν σε ένα πέτρωμα ή έδαφος και εκφράζεται με το λόγο του συνολικού όγκου των διακένων (V_{κ}) προς το συνολικό όγκο του πετρώματος /εδάφους ($V_{\sigma\lambda}$):

$$n = \frac{V_{\kappa}}{V_{\sigma\lambda}} \quad (\text{εξ. 2.51.})$$

Το ενεργό πορώδες (Effective porosity) αναφέρεται στο ποσό των διακένων που επικοινωνούν μεταξύ τους και επιτρέπουν τη ροή του υπόγειου νερού υπό την επίδραση της βαρύτητας ή της υδροστατικής πίεσης. Τα διάκενα που δεν συνεισφέρουν στη ροή αυτή καταλαμβάνονται από νερό συγκράτησης. Στους κοκκώδεις σχηματισμούς το ενεργό πορώδες κυμαίνεται από 0-3% (αργίλος) έως 20% (χαλίκια).

Το πορώδες χαρακτηρίζεται σαν **πρωτογενές** δηλ. το πορώδες που οφείλεται στα διάκενα που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια σχηματισμού του πετρώματος και σαν **δευτερογενές** δηλ. το πορώδες που οφείλεται στα διάκενα που δημιουργήθηκαν λόγω τεκτονισμού, αποσάθρωσης, διάλυσης, δράσης του έμβιου κόσμου κ.ά. Το πρωτογενές πορώδες εξαρτάται από τη διάταξη, το μέγεθος και τη μορφή των κόκκων (Βουδούρης, 2006). Χαρακτηριστικό παράδειγμα της διάκρισης ανάμεσα στο ολικό και το ενεργό πορώδες, είναι η περίπτωση των αργίλων, με μεγάλο ολικό πορώδες και μικρό ενεργό πορώδες (και μικρή περατότητα), λόγω της κλειστής κυψελοειδούς μορφής τους (Στουρνάρας, 2000).

Οι φυσικοί ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από δυο είδη πορώδους: το κύριο (μικροπορώδες, <20 Angstrom) και το δευτερεύον (μεσοπορώδες 20-200 Angstrom, και μακροπορώδες, >200 Angstrom). Οι μικρόποροι και μεσόποροι είναι υπεύθυνοι για τα φαινόμενα προσρόφησης και οι μακρόποροι παίζουν το ρόλο της “οδικής” αρτηρίας προς τα σημεία προσρόφησης του στερεού (Σχήμα 2.1.). Το κύριο πορώδες είναι αποτέλεσμα της ιδιαίτερης κρυσταλλικής δομής των ζεολιθικών σωματιδίων, τα οποία με τη σειρά τους είναι εξαρτώμενα από τη σύσταση του ζεόλιθου. Η μήτρα (matrix) η οποία εισέρχεται μεταξύ των ζεολιθικών σωματιδίων είναι ο λόγος εμφάνισης του δευτερεύοντος πορώδους (Tsitsishvili et al., 1992). Η διάμετρος των ανοιγμάτων μέσα στην κύρια πορώδη δομή ποικίλει ανάμεσα στα 3 και 6 Angstrom. Η διάσταση αυτή των ανοιγμάτων προσδίδει στους ζεόλιθους τη σημαντικότερη ίσως ιδιότητά τους, αυτή του μοριακού κόσκινου (molecular sieve).

Πάντως πρέπει να γίνει ένας διαχωρισμός ανάμεσα στους μεγάλους κρυστάλλους (crystals) ζεολιθών που προέρχονται από ορυκτά ηφαιστιογενών κοιτασμάτων (volcanic rock minerals), και στις γενικώς πορώδεις δομές των ζεόλιθων σε μορφή σκόνης (powders) ή σφαιριδίων (pellets), που είναι συνθετικοί ή προέρχονται από ιζηματογενή κοιτάσματα (sedimentary zeolites) και οι οποίοι περιέχουν διάφορες προσμίξεις (Tsitsishvili et al., 1992). Αυτοί οι τελευταίοι είναι εκείνοι οι οποίοι παρουσιάζουν τα δυο είδη πορώδους που αναφέρθηκαν πιο πάνω. Αυτός ο σημαντικός διαχωρισμός γίνεται και στη βιβλιογραφία, ανάμεσα σε καθαρούς ζεολιθικούς κρυστάλλους (single crystals) και ζεόλιθους συγκεκριμένου μεγέθους, οι οποίοι αποτελούνται από συνάθροιση συγκολλημένων κρυστάλλων (bundles of cemented zeolites). Αυτοί οι τελευταίοι περιέχουν κατά ένα μεγάλο ποσοστό εξωτερικό, των κρυστάλλων, πορώδες (intercrystalline voids) και κατά ένα μικρότερο ποσοστό εσωτερικό (κρυσταλλικό) πορώδες (intracrystalline voids). Σημειώνεται, επίσης, σε αυτό το σημείο ότι η συντριπτική πλειοψηφία των φυσικών ζεόλιθων πρακτικά προέρχονται από ιζηματογενή κοιτάσματα και άρα αποτελούνται από συγκολλημένους κρυστάλλους και διάφορες προσμίξεις (Barrer, 1978). Τα ελεύθερα ανοίγματα (free apertures) του ενυδατωμένου κρυστάλλου του κλινοπτιλόλιθου είναι τρία, σε μορφή δακτυλίων, με διαστάσεις: 4,4×7,2, 4,1×4,7 και 4×5,5 Angstrom (Tsitsishvili et al., 1992). Όμως όσον αφορά τη διάχυση ενός μορίου ή ιόντος μέσα στο σύστημα καναλιών (channel system) του κρυστάλλου του κλινοπτιλόλιθου, αυτή επιτρέπεται μόνο στο επίπεδο, δηλαδή υπάρχει η δυνατότητα διδιάστατης διάχυσης, ανάμεσα στα συνδεδεμένα κανάλια με διαστάσεις: 4,4×7,2 και 4,1×4,7 Angstrom (Barrer, 1978) και το τρίτο κανάλι συνδέει τα άλλα δυο, με διαστάσεις 4×5,5Å.

Το μέγεθος των πόρων των υλικών βρίσκεται στην περιοχή του μεγέθους διαφόρων κοινών μορίων, όπως του αζώτου (3,64Å), του μεθανίου (3,8 Å), του νερού (2,8 Å) και του διοξειδίου του άνθρακα (4,2 Å) (Helfferich, 1962). Για αυτό το λόγο και πολλές φορές τα συγκεκριμένα υλικά χαρακτηρίζονται ως μοριακά κόσκινα, αφού μπορούν να διαχωρίσουν μίγματα μορίων βάσει του μεγέθους τους.

Όσον αφορά την ιοντοεναλλαγή, το μέγεθος των ιόντων βρίσκεται επίσης στο ίδιο εύρος με αυτό των πόρων, αλλά με μια σημαντική ιδιαιτερότητα, αφού τα ιόντα στα υδατικά τους διαλύματα δεν βρίσκονται ελεύθερα αλλά ενυδατωμένα, περιβαλλόμενα από μόρια νερού τα οποία είναι τόσα περισσότερα όσο μικρότερο είναι το

μέγεθος και μεγαλύτερο το φορτίο του ιόντος. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται οι διαστάσεις των ιόντων που αφορούν τις εφαρμογές των ζεολίθων (Helfferich, 1962).

Πίνακας 2.10 Διαστάσεις των ιόντων

Ιόν	Ιοντική διάμετρος (Angstrom)	Ενυδατωμένη διάμετρος (Angstrom)
Li ⁺	1,2	21,26
Na ⁺	1,9	15,8
K ⁺	2,66	10,64
Cs ⁺	3,38	10,1
Ca ²⁺	1,98	19,2
Mg ²⁺	1,3	21,6
Co ²⁺	1,44	8,46
Ni ²⁺	1,4	8,08
Cu ²⁺	1,64	8,38
Zn ²⁺	1,48	8,6
Cd ²⁺	1,94	8,52
Pb ²⁺	2,64	8,02
Zn ²⁺	1,66	8,6
NH ₄ ⁺	2,8	10,74

Έτσι το αποτέλεσμα είναι ότι, υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου όσο μικρότερη είναι η πραγματική ακτίνα του ιόντος τόσο μικρότερη θα είναι η ταχύτητά του και η ευκινησία του, δεδομένου ότι αυξανόμενη της στοιβάδας διαλύτωσης αυξάνει η αντίσταση τριβής (Κουλουμπή και Χρυσουλάκης, 1992). Μοναδική εξαίρεση αποτελούν τα υδροξυλιόντα και τα υδροξόνια που, ενώ το μέγεθός τους είναι πολύ μικρό, παρουσιάζουν πολύ μεγάλες τιμές ταχυτήτων και ευκινησιών.

Στον πιο κάτω πίνακα φαίνονται οι ευκινησίες διαφόρων ιόντων στους 25°C, σε (ohm⁻¹ *cm² * mole⁻¹) (Κουλουμπή και Χρυσουλάκης, 1992; Lide, 1991).

Πίνακας 2.11 Ευκινησίες ιόντων (Lide, 1991)

Ιόν	Ευκινησία (ohm ⁻¹ *cm ² * mole ⁻¹)
H ⁺	349,8
Li ⁺	38,69
Na ⁺	50,11
K ⁺	73,5
Cs ⁺	76,77
NH ₄ ⁺	73,4
1/2Mg ²⁺	53,06
1/2Mn ²⁺	47,2 (18 °C)
1/2Ca ²⁺	59,5
1/2Sr ²⁺	59,46
1/2Co ²⁺	46,2 (18 °C)
1/2Cu ²⁺	53,6
1/2Hg ²⁺	63,6
1/2Cd ²⁺	54
1/2Pb ²⁺	70
1/2Ni ²⁺	54
1/2Fe ²⁺	48,3 (18 °C)
1/3Fe ³⁺	68
1/3Cr ³⁺	67
1/2SO ₄ ²⁻	80
OH ⁻	199,18
NO ₃ ⁻	71,44
Cl ⁻	76,34

Τα ενυδατωμένα ιόντα έχουν τόσο μεγάλες διαστάσεις που δεν θα έπρεπε να διαπερνούν τα κανάλια των μικροπόρων των συνήθων φυσικών ζεολίθων. Παρόλα αυτά είναι γνωστό ότι τα διαπερνούν. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Helfferich, 1962), στους ζεολίθους, σε αντίθεση με τις ιοντοεναλλακτικές γέλες (ion exchange gels), η παρεμπόδιση εισόδου σε ιόντα (exclusion) εξαρτάται από το μέγεθος του μη διαλυτωμένου ιόντος (nonsolvated ion), αφού οι δυνάμεις (ηλεκτροστατικές) που εμφανίζονται στο πλέγμα (lattice forces) είναι αρκετά ισχυρές ώστε να υπερνικήσουν τη διαλύτωση τους. Βεβαίως αυτό αφορά τα κατιόντα, διότι τα ανιόντα λόγω της άπωσης από το αρνητικά φορτισμένο πλέγμα δεν εισέρχονται βαθιά μέσα στη δομή του ζεολίθου και πρέπει να διατηρούν τα μόρια νερού που τα περιβάλλουν

Όπως παρουσιάστηκε πιο πάνω το πεδίο αναγκάζει τα ιόντα να χάσουν τα μόρια νερού που τα περιβάλλουν. Ωστόσο, είναι φανερό ότι η ενυδάτωση των ιόντων μπορεί να επηρεάσει το φαινόμενο της διάχυσης. Όσον αφορά το μέγεθος των ενυδατωμένων ιόντων, όσο πιο πολλά μόρια νερού έχει ένα ιόν γύρω του τόσο πιο αργά κινείται και άρα στον ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων καταρχήν, και πριν φτάσουν αυτά στα ισχυρά ηλεκτροστατικά πεδία, όποτε και χάνουν τα μόρια νερού, κινείται το ιόν με τη μικρότερη ενυδατωμένη ακτίνα. Είναι προφανές ότι η διαδρομή αφορά όχι μόνο το εξωτερικό διάλυμα αλλά και κάποια απόσταση μέσα στους μακρόπορους του στερεού.

Η προτίμηση του ιοντοεναλλάκτη για ένα ιόν ως προς ένα άλλο εξαρτάται από το αν υπερिσχύει η ηλεκτροστατική ενέργεια (coulombic energy) της αλληλεπίδρασης αυτών με το ανιοντικό πλέγμα ή η διαφορά τους στην ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης. Έτσι σε ζεολίθους με χαμηλό λόγο Si/Al, οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλό φορτίο πλέγματος (και άρα υψηλότερη χωρητικότητα), η εκλεκτικότητα μειώνεται με την αύξηση της ακτίνας του ιόντος, ενώ σε ζεολίθους με υψηλό λόγο Si/Al, οι οποίοι παρουσιάζουν χαμηλό φορτίο πλέγματος (και άρα χαμηλότερη χωρητικότητα), η εκλεκτικότητα μειώνεται με την αύξηση (κατά απόλυτη τιμή) της ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσης των ιόντων.

Το ιόν του αμμωνίου με υψηλή ενέργεια ενυδάτωσης (-1329 kcal/mol), διαπερνά με ευκολία τα κανάλια του κλινοπιλόλιθου (που έχουν ένα όριο γύρω στα 4-7 Angstrom μόνο), διότι μεταβάλλει τη διάταξη του με τρόπο ώστε να περνάει από αυτά: άρα μπαίνει και το θέμα της γεωμετρίας του κάθε ιόντος. Θέμα γεωμετρίας (ή προσανατολισμού των ιόντων) τίθεται και στη βιβλιογραφία, όπου εξετάζεται η εναλλαγή νατρίου του κλινοπιλόλιθου με οργανικά ιόντα αλκυλαμμωνίου. Κάποια από τα οργανικά αυτά κατιόντα εναλλάσσονται πλήρως και από τις διαστάσεις τους προκύπτει ότι μόνον με κατάλληλο προσανατολισμό είναι δυνατόν να περάσουν τα κανάλια του ζεολίθου. Στην ίδια βιβλιογραφία σημειώνεται, ότι μερική παραμόρφωση των ανοιγμάτων και των ιόντων είναι πάντα αναμενόμενη και γενικώς ιόντα και μόρια που έχουν κρίσιμες διαστάσεις κάπως μεγαλύτερες από τις ελεύθερες διαστάσεις των ανοιγμάτων των καναλιών, μπορούν να τα διαπεράσουν.

Ειδικά στους ζεολίθους μπορούν να εμφανιστούν και δυο άλλα φαινόμενα τα οποία σχετίζονται με το μέγεθος των ιόντων: η λεγόμενη κίνηση δυο δρόμων (two-way traffic) και η απαίτηση χώρου (space requirement) (Helfferich, 1962). Το πρώτο φαινόμενο στηρίζεται στο γεγονός του ότι η ιοντοεναλλαγή εξελίσσεται με μια κίνηση των ιόντων διπλής κατευθύνσεως, αφού άλλα ιόντα εξέρχονται του στερεού και άλλα, νέα, εισέρχονται. Έτσι ενώ κάποιο ιόν μπορεί λόγω μεγέθους να περάσει μέσα στο μικροπορώδες του ζεολίθου, μπορεί τελικά να μην εισέλθει, λόγω κάποιου είδους “μποτυλιάρισματος” μέσα στα κανάλια. Το δεύτερο φαινόμενο παρατηρείται σε περιπτώσεις μερικής ιοντοεναλλαγής, όπου ενώ υπάρχουν διαθέσιμες θέσεις εναλλαγής και το ιόν μπορεί, βάσει μεγέθους, να διέλθει μέσα στον κρύσταλλο, τελικά δεν καταλαμβάνονται όλες οι θέσεις, λόγω του ότι ο χώρος δεν αρκεί για να χωρέσουν παραπάνω ιόντα.

Από όλα τα πιο πάνω στοιχεία φαίνεται ότι η εκλεκτικότητα εξαρτάται από τρεις βασικούς παράγοντες, οι οποίοι συνδυαζόμενοι κατάλληλα κατά περίπτωση δίνουν πιθανές εξηγήσεις για τη σειρά που παρουσιάζεται: το φορτίο, η ενυδατωμένη ακτίνα και η ενέργεια ενυδάτωσης του ιόντος. Αυτά βέβαια σε συνδυασμό με τις ιδιαιτερότητες του ζεολίθου: ανοίγμα μικροπορώδους, δομικά νερά και ένταση ηλεκτροστατικού πεδίου (Ιγγλεζάκης, 2002).

2.2.5.2. Κινητική προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής σε συστήματα διαλείποντος έργου

Γενικά περί των μοντέλων

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία υπάρχουν δυο περιπτώσεις για τον έλεγχο από τη διάχυση στη στερεά φάση (Ruthven, 1984). Η πρώτη είναι να ελέγχει η διάχυση στο μικροπορώδες της στερεάς φάσης (micropore diffusion) και η δεύτερη αυτή του ελέγχου από τη διάχυση στο μακροπορώδες της στερεάς φάσης (macropore diffusion). Στην πρώτη περίπτωση θεωρείται μια μοναδική φάση π.χ. ένας κρύσταλλος ζεόλιθου, η οποία παρουσιάζει μόνο μικροπορώδες. Η ίδια περίπτωση ωστόσο καλύπτει και την κατάσταση κατά την οποία το στερεό αποτελείται από πολλές τέτοιες μικροπορώδεις δομές, προσκολλημένες μεταξύ τους, όπου ελέγχει όμως η διάχυση στο μικροπορώδες. Και στις δυο περιπτώσεις η συγκέντρωση θεωρείται ότι είναι η ίδια σε όλο τον όγκο του σωματιδίου. Στη δεύτερη περίπτωση, θεωρούνται μεν πολλές μικροπορώδεις δομές προσκολλημένες μεταξύ τους, δηλαδή μια σύνθετη στερεά φάση, αλλά ελέγχει το πορώδες που εμφανίζεται μεταξύ αυτών, το λεγόμενο μακροπορώδες. Σε αυτή την περίπτωση η συγκέντρωση μέσα σε κάθε μικροκρύσταλλο είναι ομοιόμορφη, αλλά στη μακροπορώδη δομή παρουσιάζεται ένα προφίλ συγκέντρωσης. Η πρώτη περίπτωση χαρακτηρίζεται επίσης, ως διάχυση στο σωματίδιο (particle diffusion) και η δεύτερη ως διάχυση στους πόρους του στερεού (pore diffusion) (Perry and Green, 1997). Είναι προφανές ότι τα πιο πάνω ισχύουν για την περίπτωση που ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση στη στερεά φάση, η οποία είναι ανομοιογενής και αποτελείται από κενούς πόρους και στερεό. Αυτή είναι η περίπτωση των ζεολιθών, όπου όμως η έκφραση "διάχυση στο σωματίδιο" αντικαθίσταται από την έκφραση "διάχυση στους κρυστάλλους" (intra-crystallite diffusion) (Perry and Green, 1997).

Η βασική διαφορά των δυο θεωρήσεων στη μοντελοποίηση, είναι ότι στην περίπτωση ελέγχου από τη διάχυση στους πόρους, κατά την επίλυση χρειάζεται και η σχέση ισορροπίας, αφού στην εξίσωση κινητικής παίρνει μέρος και η συγκέντρωση της υγρής φάσης των πόρων και πρέπει να αντιστοιχηθεί με συγκέντρωση στερεάς φάσης, και αυτό μπορεί να γίνει μόνο μέσω της σχέσης ισορροπίας (Perry and Green, 1997; Ruthven, 1984). Η θεώρηση αυτή αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία ως συνθήκη τοπικής ισορροπίας μεταξύ υγρής και στερεάς φάσης (local equilibrium). Σε κάθε περίπτωση η σχέση ισορροπίας μπορεί να συνδέσει τα αποτελέσματα στην υγρή και τη στερεά φάση.

Στη βιβλιογραφία όπου αναλύεται η περίπτωση της ιοντοεναλλαγής, γίνεται ένας διαφορετικός διαχωρισμός: θεωρούνται δυο μοντέλα αντίστοιχα με τα προαναφερθέντα, το μοντέλο της ανομοιογενούς στερεάς φάσης και το μοντέλο της ομοιογενούς στερεάς φάσης (Helfferich, 1962). Η θεώρηση της στερεάς φάσης σαν ανομοιογενούς, δέχεται ότι αυτή αποτελείται από δυο επιμέρους: τη στερεά και τη φάση του υγρού των πόρων. Η διάχυση θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα μόνο στη φάση των πόρων, και σε αυτή την περίπτωση λαμβάνονται υπόψη φαινόμενα, όπως η τριβή στους πόρους (mechanical friction) και το δαιδαλώδες των πόρων (diffusion path tortuosity). Από την άλλη μεριά η θεώρηση της στερεάς φάσης ως ομοιογενούς, δέχεται ότι η διάχυση λαμβάνει χώρα σε μια ομοιογενή στερεά φάση, ανάλογη ενός διαλύματος.

Γενικά χρησιμοποιείται κυρίως η περίπτωση της ομοιογενούς στερεάς φάσης, η οποία αναφέρεται σαν "διάχυση στο σωματίδιο", και στην οποία η στερεά φάση θεωρείται ψευδο-ομοιογενής (quasi-homogeneous) ενώ οι συντελεστές διάχυσης που προκύπτουν αναφέρονται σαν "φαινόμενοι" ή "ενεργοί". Η θεώρηση τέτοιων "ενεργών" συντελεστών διάχυσης ουσιαστικά αφήνει το περιθώριο σε μια εξίσωση που θεωρεί μια ψευδο-ομοιογενή στερεά φάση, να συμπεριλάβει και την επίδραση της ανομοιογένειας αυτής (Helfferich, 1962). Η θεώρηση ενός μοντέλου ψευδο-ομοιογενούς στερεάς φάσης, με τη χρήση ενός ενεργού συντελεστή διάχυσης, ουσιαστικά αποτελεί ένα ενδιάμεσο των δυο πιο πάνω μοντέλων. Εξάλλου, ο ενεργός συντελεστής διάχυσης είναι ένας μακροσκοπικός μέσος συντελεστής ενός μεγάλου αριθμού διαχεόμενων ιόντων στους πόρους όλων των μεγεθών, σχημάτων και προσανατολισμών, και ουσιαστικά εκφράζει τη μέση ικανότητα των ιόντων να κινηθούν προς κάποια κατεύθυνση (Helfferich, 1962).

Οι εξισώσεις που θα αναφερθούν πιο κάτω, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε συστήματα διαλείποντος έργου, ισχύουν για την ισοθερμοκρασιακή διεργασία εναλλαγής ή ρόφησης ενός συστατικού όταν ελέγχει η διάχυση στο μικροπορώδες της στερεάς φάσης (micropore diffusion) ή η διάχυση σε στερεά φάση που θεωρείται

ψευδό-ομογενής (quasi-homogeneous) και οι συντελεστές διάχυσης ενεργοί (Helfferich, 1962; Ruthven, 1984).

2.2.5.2.1. Εξισώσεις μοντέλων

Όταν σφαιρικά σωματίδια ενός ιοντοεναλλάκτη, που περιέχουν τα προς εναλλαγή ιόντα A^{+n} τοποθετηθούν μέσα σε ένα καλώς αναδευόμενο διάλυμα, το οποίο περιέχει τα ιόντα B^{+m} , τα ιόντα B^{+m} θα διαχυθούν, διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος, το οποίο βρίσκεται περί το σωματίδιο, μέσα στο σωματίδιο του ιοντοεναλλάκτη και θα εναλλαχθούν με τα ιόντα A^{+n} , που αυτός περιέχει. Το υγρό θεωρείται ότι αναδευεται καλώς, και αυτό σημαίνει πως η συγκέντρωση του διαλύματος είναι ίδια σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα (Helfferich, 1962).

Θα εξετασθεί η περίπτωση ελέγχου του φαινομένου από τη διάχυση στο στερεό, αφού ο σκοπός είναι ο υπολογισμός των συντελεστών διάχυσης σε συστήματα διαλείποντος έργου (πλήρους ανάμειξης). Θεωρείται ένας συντελεστής διάχυσης της στερεάς φάσης (homogeneous-diffusion model). Θα εξετασθούν οι περιπτώσεις εναλλαγής ισοτόπων ιόντων και η περίπτωση εναλλαγής διαφορετικών ιόντων.

Ισοτοπική εναλλαγή (isotopic exchange): θεωρείται ότι ο συντελεστής διάχυσης είναι σταθερός και ότι το ελέγχον στάδιο της διεργασίας είναι η διάχυση των εναλλάξιμων ιόντων μέσα στο στερεό.

Η βασική εξίσωση προς επίλυση, σε σφαιρικές συντεταγμένες, είναι η εξής (Helfferich, 1962):

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \bar{D} \cdot \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial q_A}{\partial R} \right) \quad (\text{εξ. 2.52.})$$

Οι αρχικές συνθήκες είναι οι εξής:

$$\text{για } R > r_o, t = 0 \quad q_A(R) = 0$$

$$\text{για } 0 < R < r_o, t = 0 \quad q_A(R) = q_{\max} = \text{const.}$$

Όπου (R) ακτινική συντεταγμένη, (r) η απόσταση από το κέντρο του σωματιδίου, (r_o) η ακτίνα του σωματιδίου, (q_{\max}) η συνολική συγκέντρωση εναλλάξιμων ιόντων στερεάς φάσης και (q_A) η συγκέντρωση των ιόντων A στη στερεά φάση.

Δυο οριακές συνθήκες θα εξετασθούν. Η πρώτη και απλούστερη ισχύει όταν η συγκέντρωση του ιόντος A^{+n} στο διάλυμα παραμένει αμελητέα κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Αυτό ισχύει όταν διάλυμα σταθερής συγκέντρωσης διέρχεται συνεχώς από ένα λεπτό στρώμα σωματιδίων του ιοντοεναλλάκτη (shallow bed technique) ή σε συστήματα διαλείποντος έργου όταν ο όγκος του διαλύματος είναι τόσο μεγάλος έτσι ώστε $w \ll 1$, όπου το w είναι ο λόγος του μέγιστου αριθμού εναλλάξιμων ιόντων της στερεάς φάσης προς αυτά της υγρής φάσης (single particle technique, tracer diffusion measurements). Αυτή η συνθήκη ονομάζεται συνθήκη απείρου όγκου (infinite solution volume condition). Η δεύτερη οριακή συνθήκη είναι πιο γενική, αφού δεν υπάρχει όριο για την παράμετρο w (limited bath technique), και καλείται συνθήκη περιορισμένου όγκου (finite solution volume condition) (Helfferich, 1962).

Συνθήκη απείρου όγκου ($w \ll 1$):

Η ακριβής λύση είναι (Helfferich, 1962):

$$U(t) = 1 - \frac{6}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp(-n^2 \cdot \pi^2 \cdot T) \quad (\text{εξ. 2.53.})$$

όπου U(t) είναι το ποσοστό επίτευξης της ισορροπίας μέσα στον ιοντοεναλλάκτη τη χρονική στιγμή t και ορίζεται ως

$$U(t) = (q_A^i - q_A^l) / (q_A^o - q_A^{\infty}) \quad (\text{εξ. 2.54.})$$

(q_A^i) η ποσότητα του ιόντος A που έχει μείνει μέσα στον ιοντοεναλλάκτη τη χρονική στιγμή i και (\bar{D}) ο συντελεστής διάχυσης στερεάς φάσης. Τέλος, ο αδιάστατος χρόνος (T), ορίζεται ως:

$$T = \frac{\bar{D} \cdot t}{r_o^2} \quad (\text{εξ. 2.55.})$$

Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η προσέγγιση του Vermeulen:

$$U(t) = [1 - \exp(-\pi^2 \cdot T)]^{0.5} \quad (\text{εξ. 2.56.})$$

Η τελευταία προσεγγιστική σχέση δίνει σφάλμα μικρότερο του 5% για $U(t) > 0.1$, σε σχέση με την ακριβή λύση.

Συνθήκη περιορισμένου όγκου (διάφορα w):

Η λύση είναι:

$$U(t) = 1 - \frac{2}{3 \cdot w} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-S_n^2 \cdot T)}{1 + \frac{S_n^2}{9 \cdot w \cdot (w+1)}} \quad (\text{εξ. 2.57.})$$

όπου (S_n) οι ρίζες της εξίσωσης:

$$S_n \cdot \cot(S_n) = 1 + \frac{S_n^2}{3 \cdot w} \quad (\text{εξ. 2.58.})$$

Αυτή η εξίσωση συγκλίνει πολύ αργά στην περιοχή όπου είναι $T < 0.1$ (αυτή η περιοχή είναι αρκετά υψηλότερα από το χρόνο όπου έχει ολοκληρωθεί το 50% της ιοντοεναλλαγής). Σε αυτήν την περιοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί η προσέγγιση του Paterson:

$$U(t) = \frac{w}{w+1} \cdot \{1 - f_1 \cdot [f_2 \cdot (1 + f_3) - f_4 \cdot (1 + f_5)]\} \quad (\text{εξ. 2.59.})$$

όπου

$$f_1 = \frac{1}{a-b} \quad (\text{εξ. 2.60.})$$

$$f_2 = a \cdot \exp(a^2 \cdot T) \quad (\text{εξ. 2.61.})$$

$$f_3 = \text{erf}(a \cdot \sqrt{T}) \quad (\text{εξ. 2.62.})$$

$$f_4 = b \cdot \exp(b^2 \cdot T) \quad (\text{εξ. 2.63.})$$

$$f_5 = \text{erf}(b \cdot \sqrt{T}) \quad (\text{εξ. 2.64.})$$

$$w = \frac{q_{\max} \cdot \bar{V}}{C \cdot V} \quad (\text{εξ. 2.65.})$$

Τα (a) και (b) είναι η αρνητική και η θετική ρίζα αντίστοιχα, του τριωνύμου:

$$x^2 + 3 \cdot w \cdot x - 3 \cdot w = 0 \quad (2.66)$$

και (C) η συγκέντρωση του διαλύματος, (V) ο όγκος του διαλύματος, (q_{\max}) η συνολική συγκέντρωση των εναλλάξιμων ιόντων της στερεάς φάσης, (\bar{V}) ο όγκος του ιοντοεναλλάκτη. Η συνολική συγκέντρωση των εναλλάξιμων ιόντων της στερεάς φάσης λαμβάνεται ίση με το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής ομοιοντικής μορφής (MEL_o), αφού αυτή η χωρητικότητα εκφράζει το συνολικό δυναμικό των εναλλάξιμων ιόντων, ανεξαρτήτως εάν αυτό το επίπεδο είναι εκμεταλλεύσιμο από το κάθε συγκεκριμένο ιόν που εναλλάσσεται. Το πεδίο το οποίο “οδηγεί” την ιοντοεναλλαγή πρέπει να θεωρείται ότι δημιουργείται από τα ιόντα που εκφράζουν αυτό το είδος της χωρητικότητας. Πρέπει να σημειωθεί ότι στη σχετική βιβλιογραφία δεν χρησιμοποιείται ξεκάθαρα κάποιο είδος χωρητικότητας, αφού πολλές φορές φαίνεται ότι χρησιμοποιείται και η μέγιστη θεωρητική χωρητικότητα (TEC), μέρος της οποίας όμως είναι ανενεργό, αφού συνήθως συμπεριλαμβάνει μη εναλλάξιμα ιόντα. Η προσεγγιστική σχέση (2.59) δίνει σφάλμα μικρότερο του 2% για όλο το εύρος του $U(t)$, σε σχέση με την ακριβή λύση.

Ιοντοεναλλαγή: Ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από τις σχετικές συγκεντρώσεις των ιόντων που εναλλάσσονται και αλλάζει κατά τη διάρκεια του φαινομένου. Η βασική εξίσωση προς επίλυση είναι η εξής (Helfferich, 1962):

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \cdot \overline{D_{AB}} \cdot \frac{\partial q_A}{\partial R} \right) \quad (\text{εξ. 2.67.})$$

όπου:

$$\overline{D_{AB}} = \frac{\overline{D_A} \cdot \overline{D_B} \cdot (z_A^2 \cdot q_A + z_B^2 \cdot q_B)}{z_A^2 \cdot q_A \cdot \overline{D_A} + z_B^2 \cdot q_B \cdot \overline{D_B}} \quad (\text{εξ. 2.68.})$$

και (q) η συγκέντρωση στερεάς φάσης των ιόντων Α και Β αντιστοίχως, ($\overline{D_i}$) ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων i, (z_i) σθένος του ιόντος i.

Οι αναφερόμενες εξισώσεις, για την περίπτωση ελέγχου από τη στερεά φάση, λύνονται με αριθμητικές μεθόδους και τα αποτελέσματα εκφράζονται με αναλυτικές μαθηματικές εξισώσεις (Helfferich, 1962). Η επόμενη εξίσωση, η οποία καλείται προσέγγιση Nernst-Plank, χρησιμοποιείται για την περίπτωση πλήρους μετατροπής του ιοντοεναλλάκτη στη μορφή Β (infinite solution volume condition):

$$U(t) = [1 - \exp(m)]^{0.5} \quad (\text{εξ. 2.69.})$$

$$m = \pi^2 \cdot (c_1 \cdot T_A + c_2 \cdot T_A^2 + c_3 \cdot T_A^3) \quad (\text{εξ. 2.70.})$$

όπου:

$$\alpha = \frac{\overline{D_A}}{\overline{D_B}} \quad (\text{εξ. 2.71.})$$

$$T_A = \frac{\overline{D_A} \cdot t}{r_o^2} \quad (\text{εξ. 2.72.})$$

Οι σταθερές c_1 , c_2 και c_3 είναι συναρτήσεις του (α), και είναι διαφορετικές ανάλογα με το σθένος των ιόντων που εναλλάσσονται.

Για $z_B=z_A$ και $0.1 \leq \alpha \leq 10$,

$$c_1 = -\frac{1}{0.57 + 0.43 \cdot \alpha^{0.775}} \quad (\text{εξ. 2.73.})$$

$$c_2 = -\frac{1}{0.26 + 0.782\alpha} \quad (\text{εξ. 2.74.})$$

$$c_3 = -\frac{1}{0.165 + 0.177\alpha} \quad (\text{εξ. 2.75.})$$

Για εναλλαγή μονοσθενούς-δισθενούς ιόντος $z_B=1$, $z_A=2$, και (α) μεταξύ 1 και 20, ισχύει:

$$c_1 = -\frac{1}{0.64 + 0.36 \cdot \alpha^{0.668}} \quad (\text{εξ. 2.76.})$$

$$c_2 = -\frac{1}{0.96 - 2 \cdot \alpha^{0.4635}} \quad (\text{εξ. 2.77.})$$

$$c_3 = -\frac{1}{0.27 + 0.09 \cdot \alpha^{1.14}} \quad (\text{εξ. 2.78.})$$

Για $z_B=2$, $z_A=1$, $0.05 \leq \alpha \leq 1$, και $T_B \leq 0.04$,

$$c_1 = -\frac{1}{0.35 + 0.65 \cdot \alpha^{0.86}} \quad (\text{εξ. 2.79.})$$

$$c_2 = -\frac{1}{0.030 + 1.1012 \cdot \alpha^{2.06}} \quad (\text{εξ. 2.80.})$$

$$c_3 = -\frac{1}{0.00265 + 0.354\alpha^{1.071}} \quad (\text{εξ. 2.81.})$$

Για $z_B=2$, $z_A=1$, $0.05 \leq \alpha \leq 1$, και $T_B > 0.04$,

$$c_1 = -\frac{1}{0.438 + 0.652\alpha^{0.777}} \quad (\text{εξ. 2.82.})$$

$$c_2 = -\frac{1}{0.127 + 0.915 \cdot \alpha^{1.057}} \quad (\text{εξ. 2.82.})$$

$$c_3 = -\frac{1}{0.008 + 0.365\alpha^{0.335}} \quad (\text{εξ. 2.83.})$$

Στην περίπτωση της ισοτοπικής εναλλαγής είναι $\alpha=1$. Επίσης, σε αυτή την περίπτωση οι συντελεστές διάχυσης είναι ίσοι με το συντελεστή αυτοδιάχυσης του κάθε ιόντος. Για διαφορετικά ιόντα ο συντελεστής αυτοδιάχυσης “αντικαθίσταται” από έναν εμπειρικό, σταθερό, συντελεστή διάχυσης. Στην ιοντοεναλλαγή ο συντελεστής διάχυσης μεταβάλλεται με τη μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων, και για πρακτικούς λόγους χρησιμοποιείται ένας κατάλληλος μέσος συντελεστής. Για πλήρη μετατροπή της στερεάς φάσης στη μορφή B, ο μέσος συντελεστής διάχυσης είναι (Helfferich, 1962):

$$\overline{D}_{\text{avr}} \approx \frac{\overline{D}_A \cdot \overline{D}_B \cdot (z_A + z_B)}{z_A \cdot \overline{D}_A + z_B \cdot \overline{D}_B} \quad (\text{εξ. 2.84.})$$

Η πλήρης μετατροπή του ιοντοεναλλάκτη στη μορφή B, δηλαδή ο κορεσμός του στο ιόν B, το οποίο αρχικά βρίσκεται στην υγρή φάση, πρακτικά απαιτεί $w \ll 1$ και ουσιαστικά συμπίπτει με τη συνθήκη απείρου όγκου διαλύματος.

Πιο γενική είναι η επόμενη εξίσωση (Ruthven, 1984):

$$\overline{D}_{\text{avr}} = \frac{1}{q_2 - q_1} \cdot \int_{q_1}^{q_2} \overline{D}(q) \cdot dq \quad (\text{εξ. 2.85.})$$

Αυτός ο συντελεστής διάχυσης είναι ο ολοκληρωμένος, μεταξύ της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης του ιοντοεναλλάκτη, q_1 και q_2 αντιστοίχως, και εκφράζει το μέσο συντελεστή διάχυσης για όλο το φάσμα των συγκεντρώσεων. Σύμφωνα με τα αυστηρά κριτήρια της θεωρίας, συγκεντρώνοντας τα πιο πάνω αποτελέσματα:

α) Η προσέγγιση του Vermeulen, εξίσωση (2.56), ισχύει για ισοτοπική εναλλαγή ($\alpha=1$) και για τη συνθήκη απείρου όγκου διαλύματος ($w \ll 1$)

β) Η προσέγγιση του Paterson, εξίσωση (2.59), ισχύει για ισοτοπική εναλλαγή ($\alpha=1$) και για τη συνθήκη πεπερασμένου όγκου διαλύματος (το w μπορεί να πάρει θεωρητικά οποιαδήποτε πεπερασμένη τιμή)

γ) Η προσέγγιση Nernst-Plank, εξίσωση (2.69), ισχύει για τη συνθήκη απείρου όγκου διαλύματος ($w \ll 1$) και για εναλλαγή διαφορετικών ιόντων ($\alpha \neq 1$).

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα βασικά συμπεράσματα της παραμετρικής ανάλυσης.

Πίνακας 2.12 Συμπεράσματα παραμετρικής ανάλυσης

Όρια $U(t)$	Όρια $(w)^a$	Όρια (α)	Μοντέλο
0,3-0,8	<0.1	1-20	Vermeulen (σχέση 2.56)
0-0,8	-	1-20	Paterson(σχέση 2.59)
0,3-1	<0.1	<1	Nernst-Plank(σχέση 2.69)

^a εάν χρησιμοποιηθεί υψηλότερο (w), τότε πρέπει να χρησιμοποιηθεί και υψηλότερο κάτω όριο για το $U(t)$.

2.3. Βαρέα Μέταλλα

2.3.1. Εισαγωγή

Τα «βαρέα μέταλλα» αναφέρονται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό ανάμεσα σε 21 (σκάνδιο) και 84 (πολώνιο), που απαντώνται είτε φυσικά είτε από ανθρωπογενείς πηγές στα φυσικά νερά. Αυτά τα μέταλλα είναι κάποιες φορές τοξικά για τους υδρόβιους οργανισμούς ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους και τη χημική τους κατάσταση. Τα βαρέα μέταλλα διαφέρουν από τις οργανικές ουσίες στο γεγονός ότι αυτά συχνά προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως διάβρωση βράχων και διάλυση ορυκτών. Η μάζα του ολικού μετάλλου διατηρείται στο περιβάλλον, και συγκεκριμένα ενώ η ρυπογόνος ουσία μπορεί να αλλάζει τη χημική της κατάσταση, το συνολικό μεταλλικό φορτίο παραμένει σταθερό. Αυτό δεν μπορεί να «ορυκτοποιηθεί» σε αβλαβή τελικά προϊόντα, όπως συχνά συμβαίνει με την περίπτωση των τοξικών οργανικών χημικών. Τα βαρέα μέταλλα είναι ένα σοβαρό πρόβλημα ρύπανσης όταν η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τις προδιαγραφές της ποιότητας του νερού. Επιπρόσθετα, τα αιωρούμενα σωματίδια περιέχουν βαρέα μέταλλα (Cd, Zn, Hg, Pb) και οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις από As, Se και Cr, και τα μέταλλα αυτά μπορούν να κατακρημνιστούν στο νερό και το χώμα με ξηρή απόθεση (Schnoor, 2004).

Οι κυριότερες πηγές μετάλλων συνδέονται με τη βιομηχανική ρύπανση. Η εξόρυξη και η επεξεργασία μεταλλευμάτων ίσως είναι η κυριότερη πηγή, που συμπληρώνεται από τις βιομηχανίες παραγωγής, επεξεργασίας και μορφοποίησεως των μετάλλων, όπως οι χαλυβουργίες κλπ. Άλλες πηγές είναι τα διάφορα φυτοφάρμακα που περιέχουν μέταλλα, τα διάφορα χρώματα, η άντληση και επεξεργασία πετρελαίου και ατυχήματα που σχετίζονται με πετρελαιοειδή. Ασφαλώς όλα τα μέταλλα βρίσκονται σε σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις και στα αστικά λύματα (Σίσκου και Σκούλλου, 1992).

Όλα τα μεταλλικά κατιόντα στο νερό ενυδατώνονται, σχηματίζοντας σύμπλοκα με H_2O . Ο αριθμός των μορίων του νερού που συναρμόζονται γύρω από ένα μέταλλο είναι συνήθως τέσσερα ή έξι. Συνήθως γίνεται αναφορά στο μεταλλικό ιόν με συναρμοσμένα μόρια νερού ως το "ελεύθερο μεταλλικό ιόν σε υδατικό διάλυμα". Συνήθως, κάποιος παραβλέπει να γράφει τα μόρια νερού ενυδάτωσης ($M^{n+} \cdot xH_2O$) στις εξισώσεις των χημικών αντιδράσεων, αλλά είναι πάντα παρόν πάνω στο ελεύθερο μεταλλικό ιόν. Η οξυγόνη των μορίων H_2O στο πλέγμα (shell) ενυδάτωσης ενός μεταλλικού ιόντος είναι πολύ μεγαλύτερη από το εσωτερικό του διαλύματος εξαιτίας της άπωσης των πρωτονίων στα μόρια του H_2O από το (+) φορτίο του μεταλλικού ιόντος. Έτσι η οξυγόνη του μεταλλικού ιόντος αναμένεται να αυξάνει με τη μείωση της ιοντικής ακτίνας και με την αύξηση του φορτίου του μεταλλικού ιόντος (Schnoor, 2004).

Εκτός από την υδρόλυση, η συμπλοκοποίηση των κατιόντων μπορεί να επηρεάσει την εναλλαγή τους, αφού σχετίζεται τόσο με το μέγεθος του κατιόντος που τελικά θα εναλλαχθεί όσο και με το ενεργό του φορτίο, που θα αποκτήσει μετά τη συμπλοκοποίησή του. Η τάση σχηματισμού συμπλόκων και η σταθερότητά τους αυξάνεται αυξανόμενης της πυκνότητας φορτίου (ιοντικό δυναμικό), των ιόντων το οποίο ισούται με τον αριθμό των θετικών φορτίων του κατιόντος προς την ιοντική του ακτίνα. Τα εφυδατωμένα ιόντα ανήκουν στη γενικότερη ομάδα των συμπλόκων ιόντων (Χατζηιωάννου, 1972).

Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι σημαντικό ρόλο παίζει και η ταχύτητα σχηματισμού ενός συμπλόκου. Για παράδειγμα τα μόρια του νερού στην περίπτωση του χαλκού μπορούν να απομακρυνθούν πολύ γρήγορα, με συνέπεια ο σχηματισμός των συμπλόκων του με τα ιόντα αμμωνίου να είναι ταχύτερος (Burgess, 1978). Ο χαλκός και ο σίδηρος λόγω της ηλεκτρονιακής δομής (d τροχιακά) σχηματίζει ισχυρά σύμπλοκα και άρα και τα ενυδατωμένα σύμπλοκα αυτών θα είναι πολύ σταθερά, σε σχέση τουλάχιστον με το μόλυβδο ή άλλα βαρέα μέταλλα (Pauling, 1970). Συνεπώς, η απομάκρυνση αυτών των μορίων νερού θα είναι δυσκολότερη και άρα ευνοείται ο μόλυβδος σε σχέση με το χαλκό και το σίδηρο. Είναι χαρακτηριστικό ότι όταν ο χαλκός συμπλοκοποιείται με ιόντα αμμωνίου η εκλεκτικότητα του αυξάνεται σε σύγκριση με τα αντίστοιχα σύμπλοκα ιόντα του με τα μόρια του νερού (Barrer and Townsend, 1976).

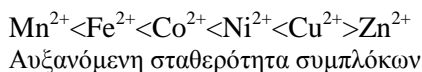
Γενικά η παρουσία των συνοδευτικών ανιόντων (co-ions) μέσα στον ιοντοεναλλάκτη, ελαττώνει την ισχύ του ηλεκτροστατικού πεδίου. Ο ρυθμός της ιοντοεναλλαγής έτσι μειώνεται. Παρόλα αυτά η επίδραση στο ρυθμό

είναι μικρή κατά κανόνα, διότι η συγκέντρωση των συνοδευτικών ανιόντων μέσα στον ιοντοεναλλάκτη είναι πολύ μικρή λόγω των αποθητικών δυνάμεων που ασκούνται από το αρνητικά φορτισμένο πλέγμα. Επίσης, η κινητικότητα των ανιόντων δεν έχει καμία επίδραση στο ρυθμό της ιοντοεναλλαγής. Η σημαντικότερη επίδραση των συνοδευτικών ανιόντων παρατηρείται στην περίπτωση που αυτά σχηματίζουν σύμπλοκα με τα κατιόντα που εναλλάσσονται. Έτσι ενώ τα ανιόντα αποκλείονται ουσιαστικά από το πλέγμα και άρα μένουν εκτός της φάσης του στερεού, μπορούν σχηματίζοντας διάφορα σύμπλοκα ή και ιζήματα με τα εναλλάξιμα κατιόντα στην κύρια φάση του υγρού να επηρεάσουν σημαντικά το ρυθμό της δράσης. Ο ιοντοεναλλάκτης προτιμά τα κατιόντα τα οποία δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με τα συνοδευτικά ανιόντα, ή εάν σχηματίζουν, τότε προτιμά αυτά τα κατιόντα των οποίων τα σύμπλοκα είναι ασταθή ή σχηματίζονται σε μικρές ποσότητες. Το αποτέλεσμα της συμπλοκοποίησης δεν είναι μόνο η μείωση του ενεργού φορτίου του κατιόντος που θα εναλλαχθεί, αλλά πολλά σύμπλοκα καταλήγουν τελικά να έχουν το αντίθετο φορτίο από αυτό του αρχικού κατιόντος, δηλαδή αρνητικό. Είναι αναμενόμενο ότι η απομάκρυνση των μετάλλων από το ζεόλιθο θα οδηγήσει το ίζημα ή το σύμπλοκο σε διάλυση για να ικανοποιηθεί η σταθερά ισορροπίας. Σε ένα τέτοιο σύστημα παρουσιάζονται συνδυασμένες ισορροπίες, άλλα και κινητικές ιοντοεναλλαγής και σχηματισμού ιζήματος ή/και συμπλόκου (Helfferich, 1962).

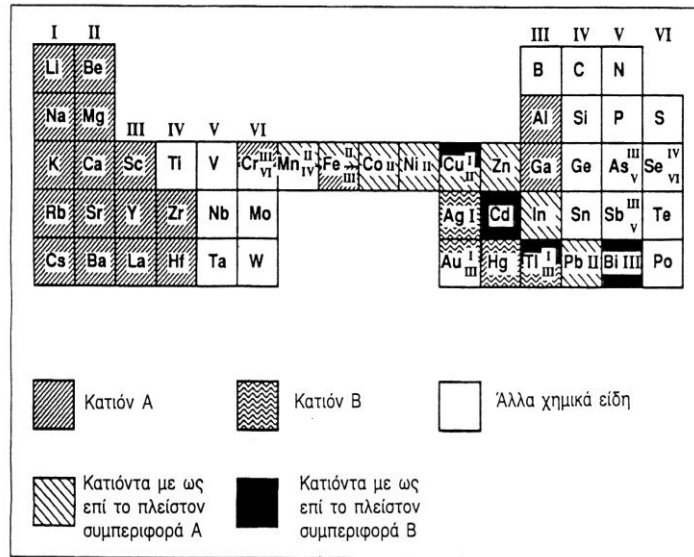
Η διαφοροποίηση κατά είδος των μετάλλων καθορίζει την τοξικότητά τους. Συχνά, ελεύθερα υδατικά μεταλλικά ιόντα είναι τοξικά σε υδροχαρείς οργανισμούς και συμπλοκοποιημένο υδατικό ιόν δεν είναι. Η χημική διαφοροποίηση κατά είδος επίσης επηρεάζει την τύχη τους (κατακάθιση, καθίζηση, πτητικοποίηση) και την τοξικότητά τους. Το Σχήμα 2.9. είναι ένα τμήμα του Περιοδικού Πίνακα που έχει συντημηθεί για να δώσει έμφαση στη χημεία των μετάλλων σε δύο κατηγορίες συμπεριφοράς: Α-κατιόντα (σκληρά) ή Β-κατιόντα (μαλακά). Η ταξινόμηση των Α- και Β- τύπου μεταλλικών ιόντων προσδιορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων στο εξωτερικό d τροχιακό. Τα μεταλλικά κατιόντα τύπου-Α έχουν μία διαμόρφωση τύπου αδρανούς αερίου, χωρίς ηλεκτρόνια (ή λίγα ηλεκτρόνια) στο d τροχιακό, που αντιστοιχεί σε κατιόντα «σκληρής σφαίρας». Το ηλεκτρονικό τους περίβλημα, δεν αποσχηματίζεται εύκολα από την επίδραση των ηλεκτρονικών πεδίων από τους υποκαταστάτες που τον προσεγγίζουν. Τα μέταλλα τύπου -Α σχηματίζουν σύμπλοκα με F^- και δότες ατόμων οξυγόνου σε υποκαταστάτες τέτοιους, όπως OH^- , CO_3^{2-} και HCO_3^{2-} . Αυτά συναρμολογούνται περισσότερο ισχυρά με μόρια H_2O από ότι με NH_3 ή CN^- . Στην κατηγορία των μετάλλων τύπου-Α ανήκει π.χ. και ο Pb που μελετάται.

Τα μέταλλα τύπου-Β (π.χ., Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} , Cu^+ , Cd^{2+}) έχουν πολλά ηλεκτρόνια στο εξωτερικό d τροχιακό. Αυτά δεν είναι σφαιρικά, και το ηλεκτρονικό τους νέφος εύκολα αποσχηματίζεται από τους υποκαταστάτες και τα πεδία τους. Αυτά σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα και ιζήματα με HS^- και S^{2-} , αυτά προτιμούν I^- ή Cl^- σε F^- υποκαταστάτες και αυτά δεσμεύουν την αμμωνία πιο ισχυρά από ότι τα μόρια του νερού.

Τα μεταβατικά μεταλλικά κατιόντα είναι μεταξύ Τύπου Α και Τύπου Β στο τμήμα του περιοδικού πίνακα (Σχήμα 2.10.). Αυτά έχουν κάποιες από τις ιδιότητες και των σκληρών και των μαλακών μεταλλικών κατιόντων, και καταλαμβάνουν από 1-9 d ηλεκτρόνια στο εξωτερικό τους τροχιακό. Μία ποιοτική γενίκευση της σταθερότητας των συμπλόκων που σχηματίστηκαν από τα μεταλλικά ιόντα είναι η σειρά των Irving-Williams:



Αυτά τα μεταβατικά μεταλλικά κατιόντα έχουν κυρίως τις ιδιότητες του Τύπου-Α (σκληρής σφαίρας). Ο ψευδάργυρος(II) ποικίλλει στην ισχύ των συμπλόκων του, σχηματίζει ασθενέστερα σύμπλοκα από ότι του χαλκού(II), αλλά ισχυρότερα σύμπλοκα από αρκετά άλλα στη μεταβατική σειρά (Schnoor, 2004).



Σχήμα 2.10. Τμήμα περιοδικού πίνακα που δείχνει τα σκληρά (Α-τύπου) μεταλλικά κατιόντα και τα μαλακά (Β-τύπου) μεταλλικά κατιόντα.

Ο Πίνακας 2.13., δίνει τα συνηθισμένα χημικά είδη των μεταλλικών ιόντων στο φρέσκο νερό και στο θαλασσινό νερό. Αυτή είναι μία γενίκευση, διότι τα χημικά είδη μπορεί να διαφοροποιούνται με τη χημεία ενός φυσικού ύδατος. Για παράδειγμα, χρωματισμένα νερά που περιέχουν σημαντική ποσότητα χουμικών και φουλβικών οξέων που μπορούν να κάνουν σύμπλοκα με το Cu(II) και το Al(III) πολύ ισχυρά και δραστικά μετατρέπουν και την τοξικότητα και το χημικό είδος του μετάλλου. Η παρουσία των κolloειδών και των αιωρούμενων στερεών μπορεί να ελαττώσει τη συγκέντρωση των ελεύθερων υδατικών μεταλλικών ιόντων και να ελαττώσει την τοξικότητα στις περισσότερες περιπτώσεις. Ο Πίνακας 2.13., εφαρμόζεται σε αερόβια ύδατα-αναερόβια συστήματα που θα έχουν υψηλές συγκεντρώσεις HS⁻ που πιθανώς θα καταβύθιζαν τα Hg(II), Cd(II), και μερικά άλλα μεταλλικά κατιόντα Τύπου-B (Schnoor, 2004).

Πίνακας 2.13. Τα κυριότερα χημικά είδη των μεταλλικών κατιόντων σε αερόβια φρέσκα ύδατα και θαλασσινό νερό (Schnoor, 2004).

		Στοιχείο	Φρέσκα Ύδατα Κύρια χημικά είδη	Θαλασσινό Νερό Πρόσθετα χημικά είδη
Επικρατέστερα ιόντα στο νερό	ελεύθερα	Li	Li ⁺	
		Na	Na ⁺	
		Mg	Mg ²⁺	MgCO ₃ ⁰
		K	K ⁺	
		Ca	Ca ²⁺	CaSO ₄ ⁰
		Sr	Sr ²⁺	
		Cs	Cs ⁺	
		Ba	Ba ²⁺	
Συμπλοκοποίηση με OH ⁻ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻		Be (II)	BeOH ⁺ , Be(OH) ₂ ⁰	
		Al (III)	Al(OH) _{3(s)} , Al(OH) ₂ ⁺ , Al(OH) ₄ ⁻	
		Ti (IV)	TiO _{2(s)} , Ti(OH) ₄ ⁰	
		Mn (IV)	MnO _{2(s)}	
		Fe (III)	Fe(OH) _{3(s)} , Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₄ ⁻	
		Co (II)	Co ²⁺ , CoCO ₃ ⁰	
		Ni (II)	Ni ²⁺ , NiCO ₃ ⁰	NiCl ⁺
		Cu (II)	CuCO ₃ ⁰ , Cu(OH) ₂ ⁰	CuCl ⁺
		Zn (II)	Zn ²⁺ , ZnCO ₃ ⁰	ZnCl ⁺
		Ag (I)	Ag ⁺ , AgCl ⁰	AgCl ₂ ⁻
		Cd (II)	Cd ²⁺ , CdCO ₃ ⁰	CdCl ⁺ , CdCl ₂ ⁰

	Hg (II)	Hg(OH) ₂ ⁰	HgCl ₄ ²⁻
	Pb (II)	PbCO ₃ ⁰	PbCl ⁺
Υδρολυμένα, Ανιόντα	B (III)	H ₃ BO ₃ , B(OH) ₄ ⁻	
	V (V)	HVO ₄ ²⁻ , H ₂ VO ₄ ⁻	
	Cr (VI)	CrO ₄ ²⁻	
	As (V)	AsO ₄ ²⁻	
	Se (VI)	SeO ₄ ²⁻	
	Mo (VI)	MoO ₄ ²⁻	
	Si (IV)	Si(OH) ₄	

2.3.2. Χρώμιο

Το χρώμιο ανήκει στα μέταλλα μετάπτωσης και είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας VIB του περιοδικού πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό 24, ατομικό βάρος 51,99 και τα σθένη του κυμαίνονται από 1 μέχρι 6 (Clesceri et al., 1998). Η ατομική του ακτίνα είναι 1,27 Å (Patnaik, 2003). Είναι ένα φυσικά σχηματιζόμενο μέταλλο, άσπρο, σκληρό, με χρώμα γκρι (Ενωση Ελλήνων Χημικών, 2007). Στα φυσικά νερά το τρισθενές χρώμιο συναντάται ως Cr³⁺, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₂⁺ και Cr(OH)₄⁻. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο συναντάται ως CrO₄²⁻ και Cr₂O₇²⁻. Το Cr³⁺ αναμένεται να σχηματίζει ισχυρότερα σύμπλοκα με τις αμίνες και να απορροφάται από τα αργιλικά ορυκτά. Στο νερό, το χρώμιο υπάρχει και ως τρισθενές και ως εξασθενές, παρόλο που το Cr³⁺ σπάνια συναντάται σε πόσιμο νερό. Τα επιτρεπτά όρια ύπαρξης χρωμίου σε φυσικά νερά εξαρτώνται από τη σκληρότητα και την αλκαλικότητα του νερού (Clesceri et al., 1998).

Το χρώμιο με το οξυγόνο σχηματίζει διάφορα οξειδία τα σημαντικότερα των οποίων είναι το Cr₂O₃ και το CrO₃. Το πρώτο είναι πράσινου χρώματος και είναι βασικός ανυδρίτης. Όταν διαλυθεί δίνει άλατα Cr³⁺. Αντίθετα, το CrO₃ είναι ανυδρίτης του χρωμικού και διχρωμικού οξέος H₂CrO₄ και H₂Cr₂O₇ τα οποία δεν υφίστανται σε ελεύθερη κατάσταση. Οι ενώσεις του Cr²⁺ είναι ασταθείς και οξειδώνονται εύκολα δίνοντας ενώσεις Cr³⁺ (Χατζηιωάννου, 1972). Οι άνδρες ενώσεις του Cr³⁺ είναι ομοιοπολικές. Τα διαλύματα των ενώσεων του Cr³⁺ είναι ιώδη ή πράσινα. Το ιώδες χρώμα οφείλεται στα ιόντα [Cr(H₂O)₆]³⁺ ενώ το πράσινο χρώμα οφείλεται στα ιόντα [Cr(H₂O)₅Cl]²⁺ και [Cr(H₂O)₄Cl₂]⁺. Αλλαγή από το ένα χρώμα στο άλλο είναι δυνατό να συμβεί κατά τη θέρμανση ή την παραμονή του διαλύματος (Χατζηιωάννου, 1972).

Τα ιόντα Cr³⁺ σχηματίζουν το μεγαλύτερο σύμπλοκο, μετά τα ιόντα Co³⁺, αριθμό συμπλόκων ([Cr(C₂O₄)₃]³⁻, [Cr(H₂O)₆]³⁺). Τα σύμπλοκα αυτά είναι γενικά κεχρωσμένα, πολύ σταθερά και αδρανή. Μερικές φορές παρατηρούνται ανωμαλίες στη συμπεριφορά των διαλυμάτων του Cr³⁺ λόγω σχηματισμού συμπλόκων (Χατζηιωάννου, 1972). Η οξείδωση των ενώσεων του Cr³⁺ σε ενώσεις Cr⁶⁺ είναι δύσκολη σε όξινο περιβάλλον απαιτώντας ισχυρά οξειδωτικά μέσα και εύκολη σε βασικό όπου μπορεί να γίνει οξείδωση από το οξυγόνο του αέρα. Το υδροξείδιο του Cr³⁺ (Cr(OH)₃) είναι πρασινοτεφρόχρωμο έως κυανοτεφρόχρωμο (Χατζηιωάννου, 1972).

Η σχετική αφθονία του χρωμίου στα απόβλητα κυμαίνεται από 11 σε 22 ppm και στα υπόγεια νερά 100μg/L (Clesceri et al., 1998; Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995). Το χρώμιο συναντάται κυρίως σε μετάλλευμα χρωμιούχου σιδήρου/chrome-iron ore (FeO·Cr₂O₃) (Clesceri et al., 1998). Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1 - 10 μg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4-8μg/L. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις <0,1μg/m³. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg/kg) (Θωμαΐδης, 2007).

Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση συναντάται ως τρισθενές χρώμιο, Cr(III) σε αντίθεση με το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), που η ύπαρξη του οφείλεται αποκλειστικά στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI). Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς (Θωμαΐδης, 2007).

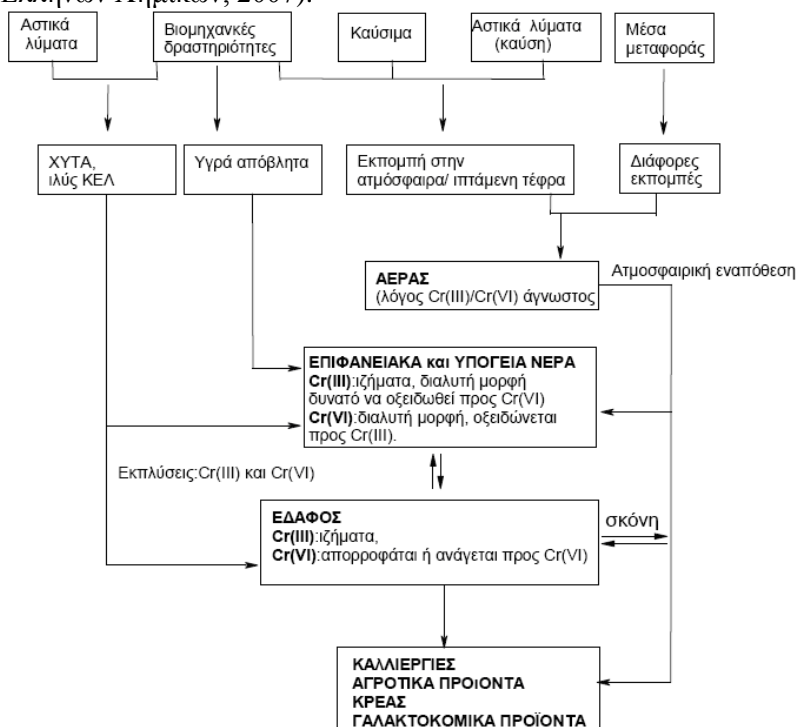
Επιπρόσθετα, το χρώμιο δεν είναι απαραίτητο για τα φυτά αλλά αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τα ζώα. Τα μείγματα του εξασθενές χρωμίου είναι καρκινογενή όταν εισέρχονται στον οργανισμό με εισπνοή και διαβρωτικά για τον ανθρώπινο ιστό. Το χρώμιο χρησιμοποιείται σε κράματα μετάλλων, σε γαλβανισμό και σε χρωστικές ουσίες. Μείγματα χρωμίου χρησιμοποιούνται συνήθως και σε νερό ψύξης για έλεγχο της διάβρωσης (Clesceri et al., 1998).

Το χρώμιο και οι ενώσεις του βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη μεταλλουργία, στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών και στη χημική βιομηχανία. Ειδικότερα οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χρωμάτων και χρωστικών, στη βιομηχανία επιμεταλλώσεων, στη βυρσοδευία, στην παρασκευή βερνικιών για τη συντήρηση του ξύλου, στην κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης, στην παρασκευή αντισκωριακών των μεταλλικών επιφανειών, στην κλωστοϋφαντουργία, στο μελάνι των φωτοτυπικών μηχανημάτων, στις μαγνητοταινίες, ως καταλύτης και στην τσιμεντοβιομηχανία (Μαρκαντωνάτου, 1990).

Πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης (corrosion inhibitors) και ως χρωστικές στη φωτογραφία. Ο χρωμικός μόλυβδος ($PbCrO_4$), γνωστός ως κίτρινο του χρωμίου (Chrome Yellow) είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική που χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, του ελαστικού (rubber) και του χαρτιού. Λόγω της μεγάλης τοξικότητάς τους η χρήση τους πλέον αποθαρρύνεται (Θωμαΐδης, 2007).

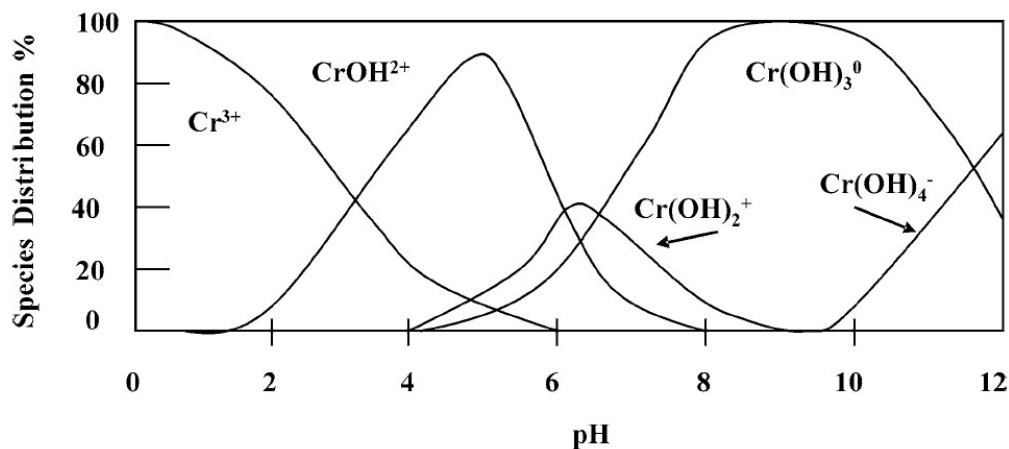
Η έλλειψη του χρωμίου από τον οργανισμό προκαλεί καθυστέρηση της ανάπτυξης, αλλοίωση του κερατοειδούς, καθώς επίσης ελλιπή μεταβολισμό της γλυκόζης και των αμινοξέων, επειδή σχετίζεται με την ενεργοποίηση της ινσουλίνης. Όλα τα παραπάνω συμπτώματα έλλειψης σταματούν με πρόσληψη 20μg χρωμίου το οποίο λαμβάνεται κυρίως από το νερό. Το χρώμιο επίσης, παρεμποδίζει την εμφάνιση του ήπιου διαβήτη, καθώς και της αρτηριοσκλήρωσης, γιατί διευκολύνει το μεταβολισμό της χοληστερόλης (Μήτρακας, 2001).

Στο πιο κάτω σχήμα παρουσιάζονται οι πηγές χρωμίου και η διαθεσιμότητα των διαφόρων μορφών του στο περιβάλλον (Ενωση Ελλήνων Χημικών, 2007).



Σχήμα 2.11. Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής του χρωμίου το περιβάλλον (Ενωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

Σε υδατικό διάλυμα χρωμίου, για την ιοντοεναλλαγή των ιόντων, σημαντικό ρόλο έχει το pH του διαλύματος. Η σημαντική αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης χρωμίου σε τιμές pH μεγαλύτερες από 5, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.12, οφείλεται σε φαινόμενα υδρόλυσης και καταβύθισης του χρωμίου (Μπουρλίβα et al, 2005).



Σχήμα 2.12. Χημική ισορροπία των ιοντικών ειδών του Cr(III) σε υδατικό διάλυμα με τη μεταβολή του pH (Μπουρλίβα et al, 2005).

2.3.2.1. Εκπομπές χρωμίου σε φυσικά ύδατα

Στον παρακάτω πίνακα 2.14., παρουσιάζονται αναλυτικά τα ποσοστά άμεσων και έμμεσων εκπομπών Cr^{3+} ανά ευρωπαϊκή χώρα, και στον 2.15., παρουσιάζονται οι δραστηριότητες με τις κυριότερες άμεσες και έμμεσες εκπομπές Cr^{3+} στα φυσικά ύδατα (Brand et al., 2004).

Πίνακας 2.14. Κυριότερες ευρωπαϊκές χώρες που εκπέμπουν Cr^{3+} άμεσα και έμμεσα στα φυσικά ύδατα (Brand et al., 2004).

Χώρα	Ποσοστό % άμεσων εκπομπών Cr^{3+} ανά χώρα	Χώρα	Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών Cr^{3+} ανά χώρα
Γαλλία	79,3	Ιταλία	46,9
Ιταλία	14,2	Ηνωμένο Βασίλειο	40,0
Γερμανία	1,8	Γαλλία	7,2
Ηνωμένο Βασίλειο	1,1	Ισπανία	2,0
Ισπανία	0,7	Γερμανία	1,9
Ελλάδα	0,7	Ουγγαρία	1,4
Φινλανδία	0,5	Βέλγιο	0,4
Πορτογαλία	0,4	Πορτογαλία	0,1
Ολλανδία	0,3	Αυστρία	0,1
Σουηδία	0,3	Ελλάδα	0,0
Συνολικό ποσοστό %	99,3	Συνολικό ποσοστό %	100,0
Συνολικές εκπομπές (τόνοι)	998	Συνολικές εκπομπές (τόνοι)	252

Πίνακας 2.15. Κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται Cr^{3+} άμεσα και έμμεσα στα φυσικά ύδατα (Brand et al., 2004).

Δραστηριότητα	Ποσοστό % άμεσων εκπομπών Cr^{3+} ανά δραστηριότητα	Δραστηριότητα	Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών Cr^{3+} ανά δραστηριότητα
Μεταλλουργία	86,7	Βυρσοδεγία	72,4
Ανόργανα χημικά	6,3	Μη επικίνδυνα απόβλητα/ ΧΥΤΑ	12,3
Οργανικά χημικά	2,1	Μεταλλουργία	6,7
Μη επικίνδυνα απόβλητα/	1,3	Οργανικά χημικά	3,7

ΧΥΤΑ			
Βιομηχανία πολτοποίησης και χαρτιού	1,1	Επικίνδυνα-/ απόβλητα	αστικά 2,6
Βιομηχανία τσιμέντου, ασβέστη, μετάλλων	0,8	Βιομηχανία υφασμάτων	0,5
Καύση	0,6	Μεταχείριση επιφάνειας	0,4
Δωλυστήρια	0,4	Βιομηχανία πολτοποίησης και χαρτιού	0,4
Μεταχείριση επιφάνειας	0,2	Σφαγεία, γαλακτοκομεία	0,4
Βυρσοδεψία	0,2	Φαρμακευτικά σκευάσματα	0,4
Συνολικό ποσοστό %	99,7	Συνολικό ποσοστό %	99,9
Συνολικές εκπομπές (τόνοι)	998	Συνολικές εκπομπές (τόνοι)	252

2.3.3. Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος ανήκει στα μέταλλα μετάπτωσης και είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας IIB του περιοδικού πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό 30, ατομικό βάρος 65,38 και σθένος 2 (Clesceri et al., 1998). Η ατομική του ακτίνα είναι 1,34 Å (Patnaik, 2003). Ο Zn αντιδρά με τα οξέα προς σχηματισμό αλάτων Zn^{2+} . Για παράδειγμα αντιδρά με το HNO_3 και σχηματίζει προϊόντα ανάλογα με τη συγκέντρωση του οξέος. Με αραιό διάλυμα HNO_3 σχηματίζονται άλατα Zn^{2+} και NH_4^+ , ενώ το πυκνό διάλυμα HNO_3 επιδρά ελάχιστα στο Zn λόγω της μικρής διαλυτότητας του $Zn(NO_3)_2$ σ' αυτό. Ο ψευδάργυρος εμφανίζεται στα άλατά του με αριθμό οξειδωσης +2, είτε υπό τη μορφή κατιόντων Zn^{2+} , είτε υπό τη μορφή ψευδαργυρικών ανιόντων, ZnO_2^{2-} , $[HZnO_2]^-$ και $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (Χατζηγιάννου, 1972).

Τα άλατα του ψευδαργύρου είναι συνήθως λευκά. Τα ιόντα Zn^{2+} σχηματίζουν πολλά σύμπλοκα. Ο αριθμός μοριακής συντάξεως του Zn^{2+} είναι 4 και η διάταξη των συμπλόκων του στο χώρο είναι συνήθως τετραεδρική (sp^3). Όλα τα σύμπλοκα διασπώνται με ιόντα S^{2-} , σχηματίζοντας ZnS . Παραδείγματα συμπλόκων ενώσεων του ψευδαργύρου είναι, ο $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ που καθιζάνει ως καστανοκίτρινο ίζημα και διαλύεται σε οξέα, στην αμμωνία και σε καυστικά αλκάλια και ο $Zn[Hg(SCN)_4]$ που καθιζάνει ως λευκό κρυσταλλικό ίζημα σε ασθενή όξινα διαλύματα (Χατζηγιάννου, 1972). Ο μεταλλικός ψευδάργυρος έχει ένα γκρίζο-μπλε χρώμα, με σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (419,5 °C) και σημείο βρασμού (907 °C). Η σκληρότητα του είναι μεγαλύτερη από αυτή του κασσίτερου ή του μόλυβδου, αλλά αρκετά μικρότερη από αυτή του αλουμινίου ή του χαλκού. Η σχετική αφθονία του στα απόβλητα είναι 25-68 ppm και στα υπόγεια νερά είναι μικρότερη από 0,1 mg/L (Clesceri et al., 1998; Αγγελάκης] Η διαλυτότητα του ψευδαργύρου στα φυσικά νερά εξαρτάται από την απορρόφηση του στην επιφάνεια του μεταλλεύματος, την ισορροπία του ανθρακικού άλατος και τα οργανικά σύμπλοκα (Clesceri et al., 1998).

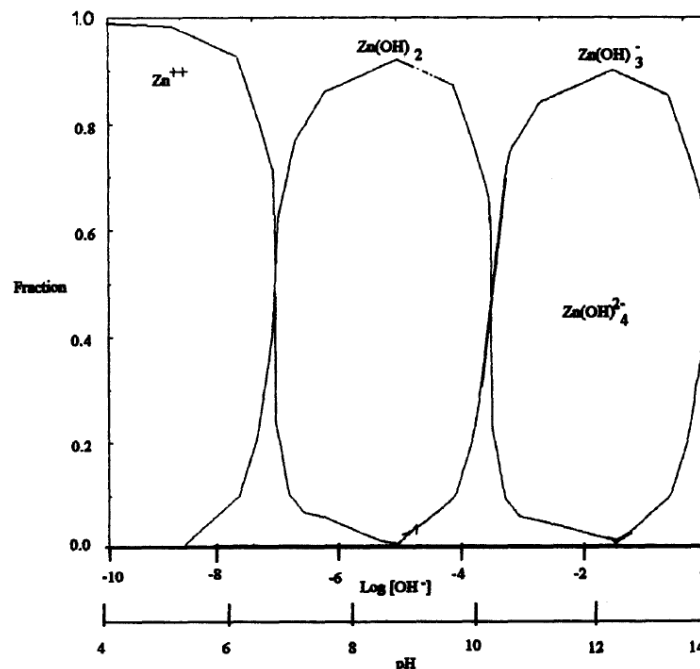
Το καθαρό μέταλλο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές μεγάλης πίεσης, λόγω της χαμηλής αντίστασής του σε ερπυσμό. Για αυτούς τους λόγους οι περισσότερες χρήσεις του ψευδαργύρου είναι μετά από ανάμιξη με μικρά ποσά άλλων μετάλλων ή ως προστατευτικό επίστρωμα για το χάλυβα. Τα σημαντικότερα ορυκτά του ψευδαργύρου είναι: σφαλερίτης, σμισθονίτης, καλαμίνα και ζιγκίτης. Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται σε πληθώρα κραμάτων, όπως ο ορείχαλκος και ο χαλκός, σε μυκητοκτόνα και χρωστικές ουσίες (Clesceri et al., 1998).

Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές ψευδαργύρου είναι οι βιομηχανίες γαλβανισμού, τα χυτήρια αναγωγής μεταλλευμάτων, τα ορυχεία, το κάρβουνο και η ιπτάμενη τέφρα, τα αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα και η χρήση εμπορικών προϊόντων, όπως τα λιπάσματα και τα συντηρητικά ξύλου που περιέχουν το ψευδάργυρο. Σημαντικές εκπομπές στην ατμόσφαιρα, προέρχονται από την παραγωγή ψευδαργύρου και άλλων μετάλλων, την καύση καυσίμων και την αποτέφρωση (Johannesson, 2002). Όταν δεν είναι πολύ καθαρός, ο ψευδάργυρος είναι εύθραυστος στις συνηθισμένες θερμοκρασίες, αλλά ελατώς στους 100 °C και

ως εκ τούτου ο ανόθευτος επεξεργασμένος ψευδάργυρος χρησιμοποιείται εκτενώς ως υλικό υποστήριξης σκεπής. Εντούτοις, μικρές προσθήκες χαλκού και τιτανίου βελτιώνουν αρκετά την αντίσταση ερπυσμού του ψευδαργύρου, παράγοντας ένα υλικό μεγάλης βιομηχανικής σημασίας για τις κατασκευές σκεπής.

Ένα από τα πιο χρήσιμα χαρακτηριστικά του ψευδάργυρου είναι η αντίστασή του στην ατμοσφαιρική διάβρωση, και πάνω από τη μισή χρήση του είναι για την προστασία του χάλυβα. Η θέση του ψευδάργυρου στην ηλεκτρεγερτική σειρά μετάλλων (κάτω από το μαγνήσιο και το αλουμίνιο αλλά επάνω από το κάδμιο, το σίδηρο, το νικέλιο και το υδρογόνο) υποδηλώνει πως εάν παρατηρηθούν ασυνέχειες στο επίστρωμα ψευδάργυρου πάνω στο χάλυβα, ο ψευδάργυρος προστατεύει το χάλυβα διαβρώνοντας κατά προτίμηση τα περισσότερα μέσα. Είναι ο συνδυασμός αυτής της ιδιότητας με την υψηλή αντίσταση διάβρωσης που καθιστά τη χρήση του ψευδάργυρου τόσο ευρέως διαδεδομένη. Επίσης, η χρήση του σε σημαντικές ποσότητες, στις ξηρές μπαταρίες, οφείλεται στον ηλεκτροαρνητικό του χαρακτήρα.

Ο ψευδάργυρος αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Παίζει ένα ρόλο κλειδί σε πολλές βασικές διαδικασίες, όπως είναι η σύνθεση των πρωτεϊνών, ο μεταβολισμός του DNA, του RNA, των λιπιδίων, των υδατανθράκων και πολλών άλλων. Κυρίως όμως είναι συστατικό της ινσουλίνης και των μεταλλοενζύμων. Η ανεπάρκεια του ψευδαργύρου προκαλεί έμφραγμα του μυοκαρδίου, καθυστέρηση της ανάπτυξης του ανθρώπου και αλλεργίες κατά την παιδική ηλικία. Η ελάχιστη τοξικότητα που εμφανίζει ο Zn εξαρτάται από το pH, την αλκαλικότητα και τη σκληρότητα του νερού. Σε αυξημένες ποσότητες λήψης προκαλούνται ζαλάδες, τάση για εμετό, υπνηλία και γαστρεντερικοί πόνοι (Μήτρακας, 2001). Είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη των φυτών και των ζώων αλλά σε αυξημένα επίπεδα είναι τοξικός για κάποια είδη του υδρόβιου κόσμου. Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου πάνω από 5mg/L, μπορούν να προκαλέσουν πικρή, στυπτική γεύση και ιριδισμό σε αλκαλικά νερά. Ο ψευδάργυρος συνήθως διεισδύει στο νερό λόγω φθοράς γαλβανισμένου σιδήρου και ορείχαλκου (Clesceri et al., 1998). Παρατεταμένη πρόσληψη ψευδάργυρου σε μεγάλες ποσότητες (75-300mg ημερησίως), έχουν συνδυαστεί με τα συμπτώματα έλλειψης χαλκού δηλαδή μικροκυτταρική αναιμία και ουδετεροπενία. Μπορεί επίσης να δημιουργήσει προβλήματα στο μεταβολισμό του σιδήρου και του χαλκού. Η υπερδοσολογία μπορεί να προκαλέσει πυρετό, εμετό, διάρροια, γαστρικές διαταραχές και ζαλάδα. Στο παρακάτω σχήμα, φαίνεται η διαθεσιμότητα των διάφορων ιόντων ψευδαργύρου σε υδατικό διάλυμα σε σχέση με την οξύτητα του.



Σχήμα 2.13. Ιόντα ψευδαργύρου σε υδατικό διάλυμα, σε διαφορετικά pH (Mellah and Chegrouche, 1997).

2.3.3.1. Εκπομπές ψευδάργυρου σε φυσικά ύδατα

Στον πιο κάτω πίνακα 2.16., παρουσιάζονται αναλυτικά τα ποσοστά άμεσων και έμμεσων εκπομπών Zn^{2+} ανά ευρωπαϊκή χώρα, και στον πίνακα 2.17., παρουσιάζονται οι δραστηριότητες με τις κυριότερες άμεσες και έμμεσες εκπομπές Zn^{2+} στα φυσικά ύδατα (Brand et al., 2004).

Πίνακας 2.16. Κυριότερες ευρωπαϊκές χώρες που εκπέμπουν Zn^{2+} άμεσα και έμμεσα στα φυσικά ύδατα (Brand et al., 2004).

Χώρα	Ποσοστό % άμεσων εκπομπών Zn^{2+} ανά χώρα	Χώρα	Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών Zn^{2+} ανά χώρα
Ιταλία	28,7	Ιταλία	30,9
Γαλλία	14,7	Γερμανία	25,5
Ισπανία	11,8	Γαλλία	12,6
Γερμανία	9,4	Ισπανία	10,7
Σουηδία	8,9	Ηνωμένο Βασίλειο	8,2
Βέλγιο	6,4	Πορτογαλία	4,7
Ηνωμένο Βασίλειο	5,7	Ολλανδία	3,1
Πορτογαλία	4,2	Βέλγιο	1,6
Αυστρία	2,6	Ουγγαρία	1,5
Νορβηγία	2,6	Αυστρία	0,9
Συνολικό ποσοστό %	95	Συνολικό ποσοστό %	99,5
Συνολικές εκπομπές (τόνοι)	1160	Συνολικές εκπομπές (τόνοι)	173

Πίνακας 2.17. Κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται Zn^{2+} άμεσα και έμμεσα στα φυσικά ύδατα (Brand et al., 2004).

Δραστηριότητα	Ποσοστό % άμεσων εκπομπών Zn^{2+} ανά δραστηριότητα	Δραστηριότητα	Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών Zn^{2+} ανά δραστηριότητα
Μεταλλουργία	30,8	Οργανικά χημικά	31,7
Οργανικά χημικά	19,8	Μεταλλουργία	27,9
Καύση	15,5	Μη επικίνδυνα απόβλητα/ ΧΥΤΑ	13,5
Ανόργανα χημικά	13,1	Μεταχείριση επιφάνειας	5,2
Βιομηχανία πολτοποίησης και χαρτιού	8,7	Επικίνδυνα-/ αστικά απόβλητα	5,1
Μη επικίνδυνα απόβλητα/ ΧΥΤΑ	4,8	Φαρμακευτικά σκευάσματα	4,2
Διυλιστήρια	1,7	Καύση	3,0
Εργοστάσια κάρβουνου	1,0	Σφαγεία, γαλακτοκομεία	2,9
Πουλερικά και γουρούνια	0,9	Βιομηχανία πολτοποίησης και χαρτιού	2,7
Επικίνδυνα-/ αστικά απόβλητα	0,9	Βιομηχανία τσιμέντου, ασβέστη, μετάλλων	1,4
Συνολικό ποσοστό %	97,1	Συνολικό ποσοστό %	97,5
Συνολικές εκπομπές (τόνοι)	1160	Συνολικές εκπομπές (τόνοι)	173

2.3.4. Μαγγάνιο

Το μαγγάνιο ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης και είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας VIIB του περιοδικού πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό 25, ατομικό βάρος 54,94 και τα πιο κοινά του σθένη είναι 2, 4 και 7 (πιο σπάνια 1, 3, 5 και 6) (Clesceri et al., 1998). Η ατομική του ακτίνα είναι 1,27 Å (Patnaik, 2003). Γνωστά είναι τα εξής οξείδια του μαγγανίου: MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 , MnO_3 και Mn_2O_7 . Όλα τα οξείδια διαλύονται σε θερμό αραιό HCl και θερμό πυκνό H_2SO_4 σχηματίζοντας άλατα Mn^{2+} και εκλύοντας Cl_2 και O_2 αντίστοιχα. Αυτό δεν συμβαίνει στην περίπτωση του MnO (Χατζηιωάννου, 1972).

Με αύξηση του αριθμού οξειδωσης αυξάνονται και οι όξινες ιδιότητες των οξειδίων και των υδριτών τους. Το MnO έχει βασικό χαρακτήρα και δίνει τη βάση $Mn(OH)_2$ από την οποία προέρχονται τα άλατα του Mn^{2+} . Το Mn_2O_3 είναι ανυδρίτης της ασθενούς βάσης $Mn(OH)_3$. Το MnO_2 έχει κυρίως όξινο χαρακτήρα και σχηματίζει το ασταθές ορθομαγγανιώδες οξύ (H_4MnO_4) και το μεταμαγγανιώδες οξύ (H_2MnO_3). Τα οξέα αυτά παράγουν τα μαγγανιώδη άλατα χρώματος πορφυρού. Το Mn_3O_4 θεωρείται ως το μαγγανιώδες μαγγάνιο Mn_2MnO_4 . Το MnO_2 έχει ασθενή βασικό χαρακτήρα. Τα άλατα του μαγγανίου που προέρχονται από τη βάση $Mn(OH)_4$ είναι ασταθή. Το MnO_3 είναι ανυδρίτης του μαγγανικού οξέος, δεν βρίσκεται σε ελεύθερη κατάσταση και παράγει μαγγανικά άλατα χρώματος ιώδους όταν βρίσκονται σε στερεή κατάσταση. Τέλος, το Mn_2O_7 είναι ανυδρίτης του υπερμαγγανικού οξέος $HMnO_4$, από το οποίο προέρχονται τα υπερμαγγανικά άλατα (Χατζηιωάννου, 1972).

Τα ένυδρα άλατα του Mn^{2+} και τα υδατικά τους διαλύματα είναι ροδόχρωμα ενώ τα άνυδρα είναι λευκά (εκτός από το MnO και το MnS που είναι ροδόχρωμα). Τα σύμπλοκα του Mn^{2+} δεν παρουσιάζουν κανένα ενδιαφέρον εκτός από το ιόν $[MnCl_4]^{2-}$ το οποίο χρησιμοποιείται στην ανάλυση των ανιόντων για την ανίχνευση οξειδωτικών ουσιών (Χατζηιωάννου, 1972).

Τα ιόντα Mn^{2+} είναι σταθερά μόνο σε όξινα διαλύματα. Ενώσεις του μαγγανίου μεγαλύτερου σθένους ανάγονται εύκολα σε ιόντα Mn^{2+} σε όξινα διαλύματα. Η αναγωγή του Mn^{2+} σε μεταλλικό μαγγάνιο είναι δύσκολη αλλά επιτυγχάνεται σε ηλεκτρολυτικό περιβάλλον. Η οξείδωση του Mn^{2+} σε όξινα διαλύματα είναι επίσης δύσκολη αλλά επιτυγχάνεται μόνο με πολύ ισχυρά οξειδωτικά μέσα (Χατζηιωάννου, 1972; Clesceri et al., 1998). Η οξείδωση των ιόντων Mn^{2+} σε ερυθροϊώδες MnO_4^- είναι μία από τις πλέον χαρακτηριστικές ιδιότητες του στοιχείου και χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό του μαγγανίου. Επίσης, τα ιόντα MnO_4^{2-} σε υδατικά διαλύματα είναι πράσινα (Χατζηιωάννου, 1972).

Η σχετική αφθονία του μαγγανίου στα απόβλητα κυμαίνεται από 61 μέχρι 1010 ppm και στα υπόγεια νερά είναι μικρότερη από 0,1 mg/L. (Clesceri et al., 1998; Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995). Τα πιο συνήθη μεταλλεύματα είναι ο πυρολουσίτης και ο ψιλομέλας (Clesceri et al., 1998).

Τα διαλύματα μαγγανίου στα υπόγεια νερά συναντιόνται ως Mn^{2+} . Η υδατική χημεία του μαγγανίου είναι παρόμοια με αυτήν του σιδήρου. Τα υπόγεια νερά που περιέχουν μαγγάνιο, αφού εκτεθούν στον αέρα ή σε όξινο περιβάλλον, σχηματίζουν MnO_2 χρώματος μαύρου (Clesceri et al., 1998).

Αυξημένα επίπεδα μαγγανίου βάζουν διάφορα υδραυλικά εργαλεία και μαγειρικά σκεύη. Αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τα φυτά και τα ζώα. Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται σε κράματα χάλυβα, σε μπαταρίες και σε πρόσθετα τροφίμων (Clesceri et al., 1998).

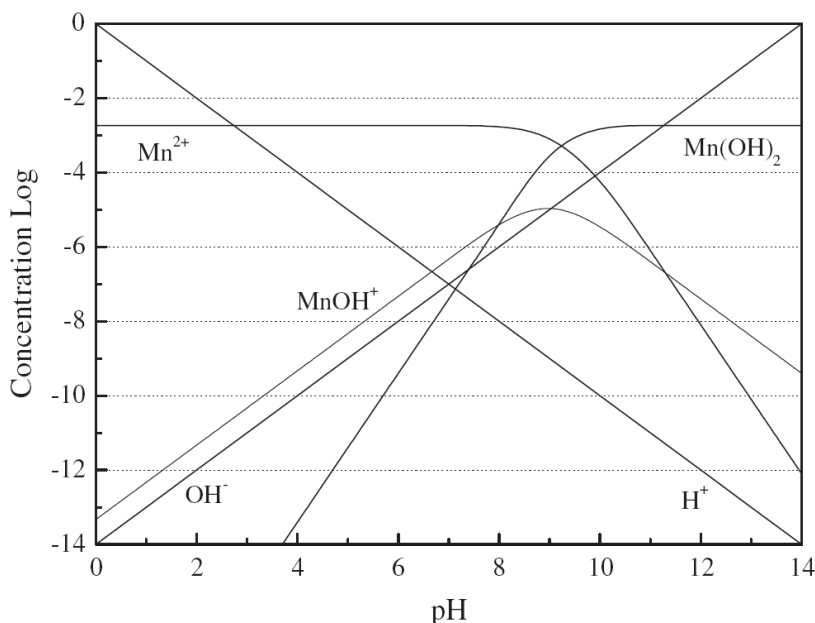
Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή κραμάτων, όπως ο μαγγανιούχος μπρούντζος, το σιδηρομαγγάνιο και οι μαγγανιοχάλυβες, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή σιδηροτροχών. Κράμα χαλκού, νικελίου και μαγγανίου χρησιμοποιείται για την κατασκευή αντιστάσεων που δε μεταβάλλονται πολύ με τη θερμοκρασία. Κράματά του με χαλκό αντέχουν πολύ στη διάβρωση από το θαλάσσιο νερό. Το μεγαλύτερο όμως μέρος του χρησιμοποιείται για την παρασκευή ειδικών χάλυβων, γιατί κάνει το χάλυβα πιο ανθεκτικό. Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται πολύ με τη μορφή διάφορων ενώσεών του, όπως το MnO , που χρησιμοποιείται σαν αντιπολωτικό στα ξηρά στοιχεία, στη βιομηχανία γυαλιού, χρωμάτων και σπέρτων, για την παρασκευή οξυγόνου αλλά και σαν καταλύτης.

Το χλωριούχο και το θειικό μαγγάνιο χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία κεραμικής και πορσελάνης. Το υπερμαγγανικό κάλλιο χρησιμοποιείται σαν απολυμαντικό οξειδωτικό και για ογκομετρικούς προσδιορισμούς στην αναλυτική Χημεία. Επίσης, χρησιμοποιείται και στη χρωματογραφία σαν αποχρωστικό για τη λεύκανση. Η στυπτηρία καλίου - μαγγανίου χρησιμοποιείται σαν στυπτικό.

Η Ελλάδα είναι μια χώρα αρκετά πλούσια σε κοιτάσματα μαγγανίου τα οποία διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα πρωτογενή ηφαιστειοϊζηματογενή και τα δευτερογενή ιζηματογενή. Κοιτάσματα της πρώτης

κατηγορίας συναντιούνται στη ζώνη Ωλονού – Πίνδου, στις περιοχές Κοζάνης, Τρικάλων, Εύβοιας, Άνδρου, Πελοποννήσου κλπ. Τα ορυκτά που προέρχονται από τα πρωτογενή κοιτάσματα είναι ο πυρολουσίτης, ο μαγγανίτης, ο ψιλομέλας και ο βραουνίτης. Τα δευτερογενή ιζηματογενή κοιτάσματα συναντιούνται κυρίως στη Λέικα Μεσσηνίας και τα ορυκτά που προέρχονται από τα κοιτάσματα αυτά είναι ο πυρολουσίτης και ο ψιλομέλας. Η περιεκτικότητά τους σε Mn είναι 38-40% και σε SiO₂ 7-9% (Βαβελίδης και Πιπερά, 2009).

Το μαγγάνιο είναι ένα βασικό ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο και τα ζώα αλλά μόνο το 3% περίπου του λαμβανομένου από τις τροφές μαγγανίου απορροφάται από τη γαστρεντερική χώρα, εξαιτίας της μικρής διαλυτότητάς του στο γαστρικό υγρό. Είναι χρήσιμο στη σύνθεση κάποιων ενζυμικών συστημάτων και ακόμη παίζει σπουδαίο ρόλο σε μια σειρά σημαντικών μεταβολικών διεργασιών. Σε συγκεντρώσεις 0,4-1mg/L το μαγγάνιο κάνει αισθητή την παρουσία του στο πόσιμο νερό, το πρόβλημα όμως εστιάζεται κυρίως στη συνεισφορά του στην ανάπτυξη μικροοργανισμών στις δεξαμενές και στα συστήματα διανομής του νερού. Το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης μαγγανίου στο πόσιμο νερό στην Ελλάδα είναι 0,1mg/L, ενώ η Ευρωπαϊκή Ένωση καθορίζει τα 20μg/L σαν ενδεικτικό επίπεδο και τα 50μg/L σαν ανώτερο όριο (Μήτρακας, 2001).



Σχήμα 2.14. Chemical diagram species for manganese aqueous solution. $C_0 = 1.82 \text{ mM Mn}^{2+}$ (Taffarel and Rubio, 2009; Taffarel and Rubio, 2010)

Σε πειράματα ιοντοεναλλαγής μετάλλων από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών, πολύ σημαντικό είναι το pH του διαλύματος. Σε χαμηλές τιμές pH τα ιόντα H₃O⁺ ανταγωνίζονται με τα μεταλλικά ιόντα για την εναλλαγή τους στο ζεόλιθο, το οποίο οδηγεί σε χαμηλή % απομάκρυνση των μετάλλων (Σχήμα 2.14). Επιπλέον, η εκτεταμένη φόρτιση των ενεργών σημείων του ζεόλιθου με H⁺, οδηγεί σε μείωση της ιοντοεναλλαγής ιόντων Mn²⁺ σε διάλυμα με pH < 4. Η αύξηση στην απομάκρυνση ιόντων Mn²⁺ με την αύξηση του pH μπορεί να εξηγηθεί από τη μείωση του ανταγωνισμού μεταξύ των πρωτονίων και κατιόντων Mn²⁺ για τις ίδιες λειτουργικές ομάδες και από τη μείωση του θετικού φορτίου της επιφάνειας, που οδηγεί σε μια χαμηλότερη ηλεκτροστατική αποστροφής μεταξύ της επιφάνειας και των ιόντων Mn²⁺ πριν ανταλλαγής ιόντων. Μείωση της προσρόφησης σε υψηλότερες τιμές pH (pH πάνω από 7), είναι πιθανώς εξαιτίας του σχηματισμού αδιάλυτου υδροξειδίου του μαγγανίου, Mn(OH)₂, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.14. (Taffarel and Rubio, 2009; Taffarel and Rubio, 2010).

2.3.5. Μόλυβδος

Τα ιόντα Pb^{2+} , με ατομικό αριθμό 82, σχηματίζουν μερικώς ομοιοπολικούς δεσμούς καθώς και σύμπλοκα ειδικά με ιόντα, όπως τα αλογόνα και τα υδροξυλιόντα, ενώ δεν δίνουν σταθερό σύμπλοκο με την αμμωνία (Χατζηγιάννου, 1972). Παραδείγματα συμπλόκων είναι τα εξής: $[PbCl]^+$, $[PbCl_3]^-$ και $[PbCl_4]^{2-}$. Άλλα σταθερά σύμπλοκα του μολύβδου είναι αυτά που σχηματίζει με τα ιόντα υδροξυλίου $[Pb(OH)_n]^{2-n}$, όπου $n=1$ έως 3, ειδικά σε αλκαλικό περιβάλλον (Kolthoff et al., 2001). Τα διαλύματα του Pb^{2+} είναι άχρωμα, ενώ το υδροξείδιό του είναι λευκό και ζελατινώδες.

Ο μόλυβδος είναι ένα υποκίτρινο-λευκό πολύ πυκνό και μαλακό μέταλλο, ελάσιμο, όλκιμο και κακός αγωγός του ηλεκτρισμού. Είναι άοσμο, έχει πολύ υψηλή αντοχή στη διάβρωση, αλλά διαλύεται εύκολα στο νερό.

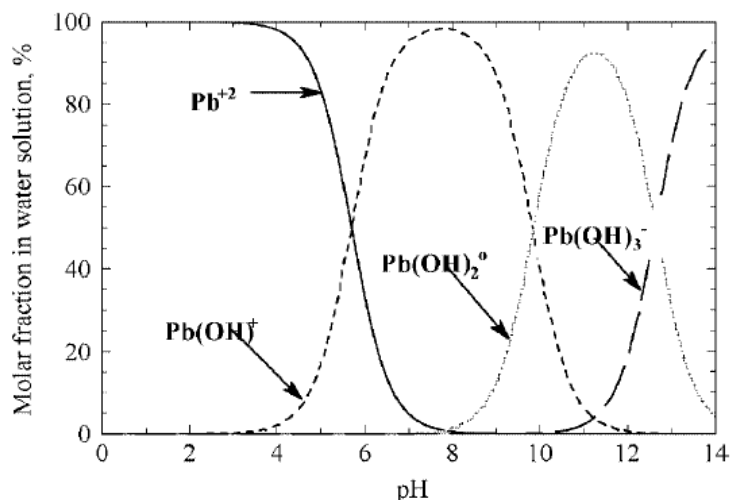
Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο σε μπαταρίες. Άλλες σημαντικές χρήσεις του περιλαμβάνουν τη χρησιμοποίησή του σε οικοδομικές κατασκευές (σαν μεταλλικό φύλλο επί των συνδέσμων στέγης για την προστασία τους από την υγρασία), σαν κράμα συγκολλησεως σε ηλεκτρονικό εξοπλισμό και σαν υλικό θωράκισης οργάνων που εκπέμπουν ακτινοβολία. Παλαιότερες χρήσεις του που πλέον δεν υφίστανται είναι η εφαρμογή του σε υδραυλικές εγκαταστάσεις, η χρησιμοποίησή του σαν αντικροτικό στις βενζίνες και η προσθήκη του σε βαφές. Το μεγαλύτερο ποσοστό του μολύβδου (περίπου 60%) που χρησιμοποιείται σήμερα δεν προέρχεται από μεταλλεύματα που περιέχουν μόλυβδο αλλά από ανακυκλωμένο scrap μολύβδου, ενώ ένα μικρότερο ποσοστό από ανακύκλωση μπαταριών μολύβδου.

Οι κυριότερες πηγές εκπομπής μολύβδου περιλαμβάνουν τις βιομηχανίες παραγωγής σιδήρου, χάλυβα, μη σιδηρούχων μετάλλων, ενέργειας και χημικών. Η βασικότερη πηγή εκπομπής μολύβδου στον αέρα μέχρι πρόσφατα ήταν η χρήση του στις βενζίνες για την αύξηση του αριθμού οκτανίων. Η παλαιότερη χρήση του μολύβδου σε βαφές και υδραυλικούς σωλήνες συντέινε στην αποδέσμευσή του σε γη και ύδωρ και στην εισροή του σε επικίνδυνες ποσότητες στον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, τα εργοστάσια επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων συνιστούν μια σημαντική πηγή εκπομπής μολύβδου με αποδέκτη τα επιφανειακά νερά. Ο μόλυβδος είναι ακόμη ένα στοιχείο που απαντάται στη φύση, συνήθως με τη μορφή κάποιου μεταλλεύματος και σπανιότερα στη στοιχειακή του μορφή.

Η υπερβολική έκθεση στο μόλυβδο και σε ορισμένες από τις ενώσεις του είναι δυνατόν να επιφέρει σημαντικά εγκεφαλικά προβλήματα υγείας στα παιδιά και στα έμβρυα. Ο μόλυβδος είναι επίσης τοξικός για τα φυτά και τους υδρόβιους οργανισμούς. Εντούτοις, ο κίνδυνος εξαρτάται από τη μορφή και τη βιοδιαθεσιμότητα του μολύβδου (Brand et al., 2004).

Οι μορφές του μολύβδου εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του υδάτινου περιβάλλοντος στο οποίο εντοπίζεται. Έτσι, είναι δυνατόν να βρίσκεται με τη μορφή Pb^{2+} , $PbHCO_3^+$, οργανικών συμπλόκων με φουλβικά και χουμικά οξέα, οργανομεταλλικών ενώσεων και με τη μορφή αλάτων ($PbCO_3$). Η συγκέντρωση του στο αίμα χρησιμοποιείται ως η παράμετρος που δείχνει κατά πόσο ο άνθρωπος εκτίθεται στο μόλυβδο. Ο μόλυβδος μπορεί να προκαλέσει διάφορες κλινικές ασθένειες από τις οποίες η πιο θανατηφόρα είναι η εγκεφαλοπάθεια. Επιδρά επίσης, δυσμενώς στο δείκτη νοημοσύνης και στην ικανότητα εκμάθησης. Προκαλεί βλάβες στον εγκέφαλο των παιδιών, επειδή αυτά απορροφούν μεγαλύτερα ποσά μολύβδου από τους ενήλικες εξαιτίας του μεγάλου ρυθμού ανάπτυξής τους και του μη ολοκληρωμένου αμυντικού μηχανισμού τους. Ακόμη, προκαλεί αναιμία, νεφρικές και ηπατικές βλάβες. Ενοχοποιείται για μια σειρά καρδιοαγγειακών παθήσεων, όπως είναι η αρτηριοσκλήρωση και το έμφραγμα του μυοκαρδίου. Δρα συνεργιστικά με άλλες ενώσεις, όπως είναι το βενζοπυρένιο και προκαλεί καρκίνο στο στομάχι, στο λεπτό και στο παχύ έντερο (Μήτρακας, 2001).

Σε υδατικό διάλυμα μολύβδου, το pH του διαλύματος θεωρείται πολύ σημαντικό για την ιοντοεναλλαγή του ιόντος. Από το σχήμα 2.15, φαίνεται ότι το ιόν μολύβδου (Pb^{2+}) είναι το επικρατέστερο είδος σε $pH \leq 4$. Το κατιόν $Pb(OH)^+$ σχηματίζεται σε $pH > 4$, και είναι σχεδόν το μόνο είδος που εμφανίζεται σε $pH 8$. Ο $Pb(II)$ αρχίζει να καθιζάνει ως $Pb(OH)_2$ πάνω από $pH 8$, και σε $pH 11.4$ το μεγαλύτερο μέρος του μολύβδου εμφανίζεται ως $Pb(OH)_2$ με το υπόλοιπο $Pb(OH)^+$ και $Pb(OH)_3^-$. Το $Pb(OH)_3^-$ είναι το επικρατέστερο είδος σε $pH > 13.10$ (Berber-Mendoza et al., 2006).



Σχήμα 2.15. Pb(II) σε υδατικό διάλυμα, σε $T = 25^{\circ}\text{C}$ (Berber-Mendoza et al., 2006).

2.3.5.1. Εκπομπές Μολύβδου Σε Φυσικά Ύδατα

Ακολουθως παρατίθενται κάποια στοιχεία που δίνουν τις σπουδαιότερες εκπομπές μολύβδου (άμεσες και έμμεσες) με αποδέκτες φυσικά ύδατα, ανά χώρα και δραστηριότητα (Brand et al., 2004).

Πίνακας 2.18. Κυριότερες ευρωπαϊκές χώρες που εκπέμπουν Pb^{2+} άμεσα και έμμεσα στα φυσικά ύδατα (Brand et al., 2004).

Χώρα	Ποσοστό % Άμεσων Εκπομπών Pb^{2+} ανά Χώρα	Χώρα	Ποσοστό % Έμμεσων Εκπομπών Pb^{2+} ανά Χώρα
Γαλλία	31,8	Ιταλία	49,1
Ιταλία	20,3	Γαλλία	12,2
Μ.Βρετανία	14,7	Ουγγαρία	11,2
Δανία	11,4	Δανία	8,4
Νορβηγία	7,3	Ισπανία	7,5
Βέλγιο	4,1	Μ.Βρετανία	7,2
Ισπανία	2,9	Πορτογαλία	2,2
Σουδία	2,4	Βέλγιο	1,3
Ολλανδία	1,7	Αυστρία	0,5
Αυστρία	1,4	Ολλανδία	0,2
Συνολικό Ποσοστό %	98,1	Συνολικό Ποσοστό %	99,9
Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	116	Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	28

Πίνακας 2.19. Κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται Pb^{2+} άμεσα και έμμεσα στα φυσικά ύδατα (Brand et al., 2004).

Δραστηριότητα	Ποσοστό % Άμεσων Εκπομπών Pb^{2+} ανά Δραστηριότητα	Δραστηριότητα	Ποσοστό % Έμμεσων Εκπομπών Pb^{2+} ανά Δραστηριότητα
Μεταλλουργία	40,2	Μεταλλουργία	41,6
Ανόργανα Χημικά	13,4	Μη Επικίνδυνα Υγρά Απόβλητα/landfills	32,1
Οργανικά Χημικά	11,2	Επικίνδυνα /Αστικά Υγρά Απόβλητα	6,9
Διύλιστήρια	10,6	Οργανικά Χημικά	4,5

Βιομηχανία Χαρτικών	6,0	Παραγωγή Γάλακτος	3,5
Τσιμέντα, Κλίνκερ	5,6	Γεωλογικές Κατεργασίες	3,5
Καύσεις	4,3	Ανόργανα Χημικά	3,2
Γεωλογικές Κατεργασίες	3,9	Καύσεις	1,6
Επικίνδυνα /Αστικά Υγρά Απόβλητα	1,9	Φαρμακευτική Βιομηχανία	0,9
Μη Επικίνδυνα Υγρά Απόβλητα/landfills	1,1	Τσιμέντα, Κλίνκερ	0,9
Συνολικό Ποσοστό %	98,2	Συνολικό Ποσοστό %	98,7
Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	116	Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	28

2.3.6. Χαλκός

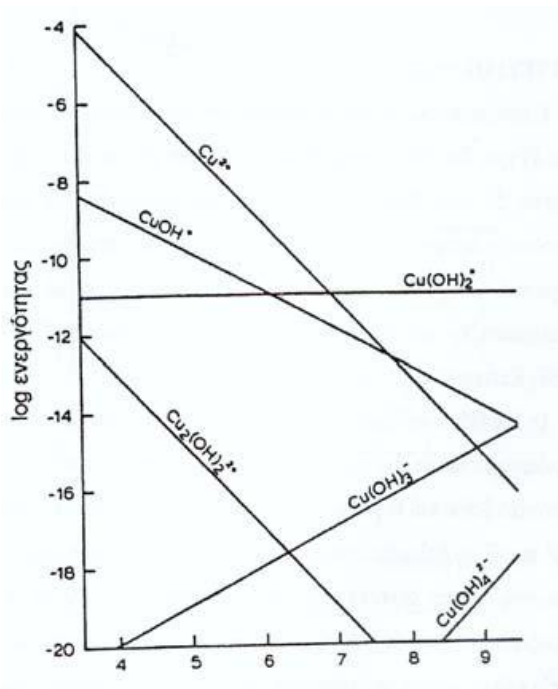
Ο μεταλλικός χαλκός είναι ένα κοκκινωπό μέταλλο που τήκεται στους 1083°C. Είναι αρκετά ελατό και καλός αγωγός της θερμότητας και της ηλεκτρικής ενέργειας. Από την άποψη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, μόνο ο άργυρος είναι αποτελεσματικότερο - έτσι χρησιμοποιείται ευρέως στην ηλεκτρική βιομηχανία. Ο χαλκός βρίσκεται σε πολλά διαφορετικά μεταλλεύματα συμπεριλαμβανομένων των cuprite, malachite, azurite, chalcopyrite και bornite.

Ο χαλκός χρησιμοποιείται ευρέως στις ηλεκτρονικές και ηλεκτρικές εφαρμογές, τους εναλλάκτες θερμότητας και τους κινητήρες, στους υδραυλικούς σωλήνες και τις συναρμολογήσεις υδραυλικών εγκαταστάσεων, στις οικοδομές και στην κατασκευή σκεπής και στις εφαρμογές χημικής και θαλάσσιας εφαρμοσμένης μηχανικής. Ο χαλκός χρησιμοποιείται επίσης, στα σκεύη μαγειρικής και άλλα εργαλεία. Οι ενώσεις χαλκού χρησιμοποιούνται στα συντηρητικά ξύλων και στις βαφές επίστρωσης των πλοίων. Ο χαλκός είναι επίσης, ένα απαραίτητο στοιχείο και χρησιμεύει ως θρεπτική πρόσθετη ουσία στις τροφές των ζώων μαζί με άλλα θρεπτικά ιχνοστοιχεία. Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές χαλκού είναι οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας οι οποίοι χρησιμοποιούν ως καύσιμο το κάρβουνο, χαλυβουργίες, βιομηχανίες μη σιδηρούχων μετάλλων και αποτεφρωτήρες αποβλήτων. Οι πηγές απελευθέρωσης χαλκού στα εδάφη αφορούν στη χρήση γεωργικών χημικών ουσιών και την ταφή της ιλύος καθαρισμού λυμάτων. Δεδομένου ότι ο χαλκός εμφανίζεται φυσικά ως στοιχείο στο φλοιό της γης, απελευθερώσεις στο περιβάλλον προκύπτουν επίσης και από φυσικές πηγές. Η υπερβολική έκθεση στο χαλκό και τις ενώσεις του μπορούν να προκαλέσουν επιπτώσεις στο πεπτικό σύστημα, τα μάτια, τα νεφρά, το συκώτι, τους πνεύμονες και τη μύτη. Ο χαλκός είναι τοξικός στην υδρόβια ζωή και σε ορισμένους εδαφολογικούς μικροοργανισμούς. Εντούτοις, οι κίνδυνοι εξαρτώνται από τη μορφή και τη βιοδιαθεσιμότητα του χαλκού (Brand et al., 2004).

Γενικά η ύπαρξη χαλκού στο χώμα αποτελεί δυνητική απειλή για τους ανθρώπους γιατί εύκολα μπορεί να εισέλθει στην τροφική αλυσίδα είτε μέσω διάλυσης του στο υδροφόρο στρώμα είτε με την απορρόφηση του από τα φυτά (Xueyi and Inoue, 2003). Τα ιόντα Cu^{2+} , με ατομικό αριθμό 29, υδρολύονται μερικώς στα διαλύματά τους, αλλά όχι επαρκώς ώστε να σχηματίσουν βασικά άλατα, ενώ ανήκει στα λεγόμενα μέταλλα μετάπτωσης (Χατζηγιάννου, 1972). Ο Cu^{2+} όπως και ο Fe^{3+} , έχει γενικά την τάση σχηματισμού συμπλόκων. Την ίδια συμπεριφορά έχουν γενικά όλα τα μέταλλα μετάπτωσης, δηλαδή μέταλλα με ατομικό αριθμό από 21 έως 29 (transition metals) (VMMM, 2005). Τα σύμπλοκα του Cu^{2+} με τα χλωρίδια είναι ευδιάκριτα υπό την παρουσία πυκνού υδροχλωρικού οξέος, αφού έχουν πρασινωπό χρώμα (Pauling, 1970).

Σύμφωνα με το λογαριθμικό διάγραμμα του σχήματος 2.16, η κατανομή των προϊόντων υδρόλυσης για διάφορα pH είναι η εξής (Ιωάννου, 2001):

- Σε $\text{pH} < 6,9$, το κυρίαρχο ιόν στο υδατικό διάλυμα είναι ο Cu^{+2}
- Σε $\text{pH} > 6,9$, η επικρατέστερη μορφή είναι $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- Για $\text{pH} \approx 7$, το CuOH^+ καθίσταται ελαφρώς σημαντικό
- Τα υπόλοιπα ιόντα εμφανίζονται σε πολύ μικρές ποσότητες σε όλο το εύρος του pH από 3.5-9.



Σχήμα 2.16. Προϊόντα υδρόλυσης του Cu^{2+} συναρτήσει του pH και τη συγκέντρωση του στο διάλυμα (Ιωάννου, 2001).

Άλλο σταθερό σύμπλοκο του Cu^{2+} είναι το $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, το οποίο έχει βαθυκύανο χρώμα (Χατζηιωάννου, 1972; Kolthoff et al., 1969). Επίσης, παρουσία ιόντων CN^- καθιζάνει καταρχήν κίτρινο ίζημα $\text{Cu}(\text{CN})_2$, το οποίο αποσυντίθεται αμέσως προς αέριο υδροκυάνιο και λευκό CuCN , το οποίο διαλύεται σε περίσσεια αντιδραστηρίου σχηματίζοντας το άχρωμο σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ το οποίο δίσταται ελάχιστα με αποτέλεσμα να υπάρχουν ελάχιστα ελεύθερα ιόντα χαλκού. Γενικά, σταθερά αμμωνιοσύμπλοκα, από τα τέσσερα εξεταζόμενα μέταλλα σχηματίζει μόνο ο χαλκός και το χρώμιο (Χατζηιωάννου, 1972; Pauling, 1970). Άλλα σταθερά σύμπλοκα του χαλκού είναι τα $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^+$, $[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ και $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ (Kolthoff et al., 1969; Pauling, 1970). Τα διαλύματα του Cu^{2+} έχουν γαλάζιο προς ελαφρό μπλε χρώμα, το οποίο οφείλεται στο ενυδατωμένο σύμπλοκο ιόν $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. Επίσης, το υδροξείδιο του Cu^{2+} είναι μπλέ και ζελατινώδες (Pauling, 1970).

Η μορφή με την οποία βρίσκεται ο χαλκός στο νερό εξαρτάται από την τιμή του pH και τη συγκέντρωση των ανθρακικών και των υπόλοιπων ανιόντων. Είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο στον ανθρώπινο μεταβολισμό. Εκτελεί διάφορες βιολογικές λειτουργίες στα συστήματα πρωτεϊνών – ενζύμων, όπως είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων και οξυγόνου, η κατάλυση βασικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων κ.α. Η έλλειψη του εμφανίζει διάφορα συμπτώματα, όπως αναιμία, δυσμορφία στα οστά των παιδιών, αχρωμοτριχία, τρεμούλες, απομυέλωση, ασθένεια του Menke (επιβράδυνση στην ομαλή ανάπτυξη του παιδιού με βαθμιαίες νευρολογικές διαταραχές), σκελετικές ατέλειες κ.α. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο νερό μπορεί να προκαλέσει ηπατικές και νεφρικές βλάβες, διαταραχές στο κεντρικό νευρικό σύστημα, την ασθένεια Wilson, την ασθένεια Addison, θαλασσαιμία, το σύνδρομο Banti και διαβήτη (Μήτρακας, 2001).

2.3.6.1. Εκπομπές Χαλκού Σε Φυσικά Ύδατα

Στον πίνακα 2.20., παρουσιάζονται τα ποσοστά άμεσων εκπομπών χαλκού ανά ευρωπαϊκή χώρα, και στον πίνακα 2.21., παρουσιάζονται οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται Cu^{2+} άμεσα και έμμεσα στα φυσικά ύδατα.

Πίνακας 2.20. Κυριότερες ευρωπαϊκές χώρες που εκπέμπουν Cu^{2+} άμεσα και έμμεσα στα φυσικά ύδατα (Brand et al., 2004).

Χώρα	Ποσοστό % Άμεσων Εκπομπών Cu^{2+} ανά Χώρα	Χώρα	Ποσοστό % Έμμεσων Εκπομπών Cu^{2+} ανά Χώρα
ΓΑΛΛΙΑ	27,6	ΙΤΑΛΙΑ	32,7
Μ. ΒΡΕΤΑΝΙΑ	15,8	ΓΕΡΜΑΝΙΑ	17,1
ΓΕΡΜΑΝΙΑ	15,5	Μ. ΒΡΕΤΑΝΙΑ	16,3
ΠΟΡΤΟΓΑΛΙΑ	10,3	ΓΑΛΛΙΑ	13,0
ΙΤΑΛΙΑ	9,5	ΙΣΠΑΝΙΑ	7,6
ΦΙΝΛΑΝΔΙΑ	4,3	ΟΛΛΑΝΔΙΑ	3,7
ΙΣΠΑΝΙΑ	4,2	ΟΥΓΓΑΡΙΑ	2,4
ΣΟΥΗΔΙΑ	3,8	ΒΕΛΓΙΟ	2,3
ΝΟΡΒΗΓΙΑ	3,4	ΠΟΡΤΟΓΑΛΙΑ	2,1
ΑΥΣΤΡΙΑ	1,6	ΑΥΣΤΡΙΑ	1,9
Συνολικό Ποσοστό %	96,1	Συνολικό Ποσοστό %	99,1
Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	206	Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	53

Πίνακας 2.21. Κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται Cu^{2+} άμεσα και έμμεσα στα φυσικά ύδατα (Brand et al., 2004).

Δραστηριότητα	Ποσοστό % Άμεσων Εκπομπών Cu^{2+} ανά Δραστηριότητα	Δραστηριότητα	Ποσοστό % Έμμεσων Εκπομπών Cu^{2+} ανά Δραστηριότητα
Μεταλλουργία	22,9	Μεταλλουργία	23,8
Ανόργανα Χημικά	18,3	Οργανικά Χημικά	22,7
Οργανικά Χημικά	12,0	Μη Επικίνδυνα Υγρά Απόβλητα/landfills	22,1
Καύσεις	11,1	Γεωλογικές Κατεργασίες	7,6
Δωλιστήρια	8,7	Επικίνδυνα /Αστικά Υγρά Απόβλητα	7,4
Βιομηχανία Χαρτικών	8,6	Υφαντουργία	4,8
Κτηνοτροφία	7,5	Καύσεις	4,3
Μη Επικίνδυνα Υγρά Απόβλητα/landfills	3,4	Κτηνοτροφία	3,6
Υφαντουργία	2,3	Φαρμακευτική Βιομηχανία	1,5
Επικίνδυνα /Αστικά Υγρά Απόβλητα	1,5	Σφαγεία, Παραγωγή γάλακτος	1,2
Συνολικό Ποσοστό %	96,4	Συνολικό Ποσοστό %	99,0
Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	206	Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	53

2.3.6.2. Εκπομπές Χαλκού Σε Φυσικά Ύδατα στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα οι εκπομπές χαλκού στα φυσικά ύδατα αποτελούν το 0,36% των συνολικών εκπομπών στα φυσικά ύδατα των χωρών της Ε.Ε. Το μικρό αυτό ποσοστό των εκπομπών στην Ελλάδα προέρχεται κυρίως από τη χαρτοβιομηχανία και μονάδες παραγωγής πολτού από ξυλεία ή άλλα ινώδη υλικά και μερικώς από μονάδες καύσης.

2.4. Βιβλιογραφία

- Abdel-Halim S.H., Shetata A.M.A., El-Shahat M.F., (2003)** Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water Res.* **37**, 1678.
- Abusafa A. and Yucel H., (2002)** Removal of ^{137}Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite. *Separation and Purification Technology* **28**(2), 103–116.
- Ackley M.W., Yang R.T., (1991)** Adsorption Characteristics of High Exchanged Clinoptilolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**(12), 2523-2530.
- Aguilar-Armenta G., Hernandez-Ramirez G., Flores-Loyola E., Ugarte-Castaneda A., Silva-Gonzalez R., Tabares-Munoz C., Jimenez- Lopez A., Rodrigues-Castellon E., (2001)** Adsorption Kinetics of CO_2 , O_2 , N_2 , and CH_4 in Cation-Exchanged Clinoptilolite. *J. Phys. Chem.* **105**(7),1313-1319.
- Akpolat O., Gündüz Gönül, (2005)** Isomerization of M-xylene. *J. Appl. Sci.* **5**(2), 236-248.
- Anghel, I., H. J. Turin, P. W. Reimus (2002)** Lithium sorption to Yucca Mountain tuffs, *Appl. Geochem.*, **17**(6), 819–824.
- Armbruster T., (2001)** in: A. Galarnau, F. Di Renzo, F. Faujula, J. Verdine (Eds.), *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, **135**, 13.
- Barrer R.M., (1978)** *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press
- Barrer R.M., Papadopoulos R., Ress L.V.C., (1967)** Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2047-2063.
- Barrer R.M., Townsend R.P., (1976)** Transition metal ion exchange in zeolites. Part 2.—Ammines of Co^{3+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} in clinoptilolite, mordenite and phillipsite. *Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions I*, **72**, 2650-2660.
- Basu S., Henshaw P.F., Biswas N. and Kwan H.K., (2002)**, Prediction of Gas-Phase Adsorption Isotherms Using Neural Nets. *Can. J. Chem. Eng.* **80**(4), 1-7.
- Bektas N. and Kara S., (2004)** Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies. *Separ. Purif. Tech.* **39**(3), 189-200.
- Bembnowska A., Pelech R. and Milchert E., (2003)** Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* **265**, 276-282.
- Berber-Mendoza S., Leyva-Ramos R., Mendoza-Barron J., Guerrero-Coronado R.M., (2002)** Competitive exchange of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solution on clinoptilolite. *Studies in Surface Science and Catalysis.* **142**, 1849-1856.
- Berber-Mendoza Maria Selene, Leyva-Ramos Roberto, Alonso-Davila Pedro, Mendoza-Barron Jovita and Diaz-Flores Paola Elizabeth (2006)** Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite. *J Chem Technol Biotechnol* **81**, 966–973
- Bish D.L., Howard S.A., (1988)** Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *J. Appl. Crystallogr.* **21**, 86-91.
- Blanchard G., Maunaye M., Martin G., (1984)** Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* **18**, 1501-1507.
- Bonetto R.D., Zalba P.E., Conconi M.S., Manassero M., (2003)** The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures. *Rev. Geologica de Chile* **30**(1), 103-115.
- Brand R., Pulles T., Gijlswljk R.V., Fribourg-Blanc B., Courbet C., (2004)** European Pollutant Emission Register (EPER) review report. European Commission. Database. Available at: <http://www.eper.cec.eu.int>
- Breck D.W., (1974)** *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley & Sons, New York
- Breen C., Bejarano-Bravo C.M., Madrid L., Thompon G., Mann B.E., (1999)** Na/Pb, Na/Cd and Pb/Cd exchange on a low iron Texas bentonite in the presence of competing H^+ ion. *Colloids and Surfaces. A Physicochem. Eng. Aspects* **155**, 211-219.
- Brezovska S., Marina B., Panova B., Burevski D., Bosevska V. and Stoianovska L., (2004)** The adsorption characteristics and porous structure of bentonite adsorbents as determined from the adsorption isotherms of benzene vapor. *J.Serb.Chem.Soc.* **69**(2), 145–151.
- Buczek B. and Czepirski L., (2003)** Influence of Active Carbon Modification on Its Porous Structure and Heat Effects of Methanol Vapours Adsorption. *Polish J. Chem.* **77**, 1191-1198.
- Burgess J., (1978)** *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood Limited
- Campos A., (2004)** Adsorption of MTBE on high-silica zeolites: Effects of adsorbent characteristics and natural organic matter on adsorption isotherms, M.Sc. Thesis, North Carolina State University, Raleigh, USA

- Caputo D., Iucolano F., Pepe F., Colella C., (2006)** Modeling of water and ethanol adsorption data on a commercial zeolite-rich tuff and prediction of the relevant binary isotherms in: R.S. Bowman, S.E. Delap (Eds.), *Zeolite'06—7th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites Socorro, New Mexico USA*, 16–21, 71.
- Carrasco-Marin F., Alvarez-Merino M.A. and Moreno-Castilla C., (1996)** Microporous activated carbons from a bituminous coal. *Fuel* **75**(8), 966-970.
- Ceyhan O. and Baybas D., (2001)** Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite. *Turk. J. Chem.* **25**, 193-200.
- Chmielewska-Horvathova E., Lesny J., (1995)** Study of the Sorption Equilibria in the Systems: Water Solution of Inorganic Ions – Clinoptilolite. *Journal of Radioanal. and Nuclear Chem.- Letters.* **201**(4), 293-301.
- Chojnacki A., Chojnacka K., J. Hoffmann and H. Gorecki, (2004)** The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale. *Min. Eng.* **17**, 933-937.
- Cincotti A., Lai L., Orru R., Cao G., (2001)** Sardinian Natural Clinoptilolites for Heavy Metals and Ammonia Removal: Experimental and Modeling. *Chem. Eng. J.* **84**(3), 275-282.
- Clesceri L.S. - Greenberg A.E. - A.D. Eaton, (1998)** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition
- Colella C., (1995)** Use of Italian chabazite and phillipsite for the removal of heavy metals from wastewaters: a review, in: D.W. Ming, F.A. Muphton (Eds.), *Natural Zeolites 93: Occurrence, Properties, Use*, Brockport, NY, 363–375.
- Colella C., Aiello R., (1988)** Ammonium removal from tannery sewages by selective ion exchange using natural phillipsite. in: D. Kallo, H.S. Sherry (Eds.), *Occurrence, properties and utilization of natural zeolites*. 2nd international conference, 1985, Budapest Akademiai Kiado, 491-500.
- Collela C., (1996)** Ion Exchange Equilibria in Zeolites Minerals. *Mineral Deposita.* **31**, 554-562.
- Cooney E.L., Booker N.A., Shallcross D.C. and Stevens G.W., (1999a)** Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite II. Pilotscale study using continuous packed column process. *Sep. Sci. Technol.* **34** (14), 2741–2760.
- Cooney E.L., Booker N.A., Shallcross D.C. and Stevens G.W., (1999b)** Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite I. Characterization of the zeolite. *Sep. Sci. Technol.* **34**(12), 2307-2327.
- Culfaz M., Yagiz M., (2004)** Ion exchange properties of natural clinoptilolite: lead–sodium and cadmium–sodium equilibria. *Sep. Purif. Technol.* **37**(2), 93-105.
- Dabrowski A., (2001)** Adsorption — from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, **93**, 135-224.
- Davis S.W., Powers S.E., (2000)** Alternative Sorbents for Removing MTBE from Gasoline-Contaminated Ground Water. *J. Environ. Eng.* **126**, 354-360.
- Demir A., Gunay A. and Debik E., (2002)** Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. *Water SA.* **28**(3), 329-336.
- Dobruskin V.K., (1998)** Physical adsorption in micropores : A condensation approximation approach. *Langmuir.* **14**(14), 3840-3857.
- Domingo-Garcia M., Fernandez-Morales I., Lopez-Garzon F.J. and Moreno-Castilla C., (1997)** Determination of the Micropore Texture of Some Glassy Carbons Using Molecular Probes. *Langmuir.* **13**(5), 1218-1224.
- Donat R., Akdogan A., Erdem E. and Cetisli H., (2005)** Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **286**, 43-52.
- Dubinin M.M. (1975)** Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. In *Progress in Surface and Membrane Science*; Danielli, J. F., Rosenberg, M. D., Cadenhead, D. A., Eds.; Academic Press: London, **9**, 1-70
- Dubinin M.M., Stoeckli H.F., (1980)** Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.* **75**(1), 34-42.
- Dyer A., (1998)** Ion-exchange capacity. *Micropor. Mesopor. Mater.* **22**(4-6), 543-545.
- Englert A.H., Rubio J., (2005)** Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite *Int. J. Miner. Process.* **75**, 21-29.
- Erdem E., Karapinar N., Donat R., (2004)** The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* **280**(2), 309-314.
- Erdem-Senatalar A., Tatler M. and Sirkecioglu A., (2000)** The relationship of the geometric factor in the Dubinin-Astakhov isotherm equation with the fractal dimension. *Colloid. Surf. Physicochem. Eng. Aspect.* **173**(1), 51-59(9).
- Evangelou V.P., Lumbanraja J., (2002)** Ammonium-potassium-calcium exchange on vermiculite and hydroxy-aluminum vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **66**, 445-455.

- Faghihian H., Ghannadi Marageh M., Kazemian H., (1999)** The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater. *Appl. Radiat. Isot.* **50**, 655-660.
- Falamaki C., Mohammadib A. and Sohrabib M., (2004)** N_2 and O_2 adsorption properties of an Iranian clinoptilolite-rich tuff in the original and pre-exchanged forms. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **246**, 31–37.
- Finger G., Bulow M., (1979)** The applicability of the Dubinin-Astakhov equation in the sorption systems n-heptane/Saran carbon and benzene/Saran carbon. *Carbon.* **17**, 87-91.
- Franklin K.R. and Townsend R.P.J., (1985)** Multicomponent ion exchange in zeolites. Part 1.—Equilibrium properties of the sodium/calcium/magnesium–zeolite A system. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* **81**, 1071-1086.
- Frysiner G.R., (1962)** Cesium–Sodium Ion Exchange on Clinoptilolite. *Nature* **194**, 351-353.
- Gil A. and Grange P., (1996)** Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations in the characterization of microporous solids. *Colloid. Surf. Physicochem. Eng. Aspect.* **113**, 39-50.
- Godelitsas A., Armbruster T.H., (2003)** HEU-type zeolites modified by transition elements and lead: A review. *Micropor. Mesopor. Mater.* **61**, 3.
- Gomes C.P., Almeida M.F. and Loureiro J.M., (2001)** Gold recovery with ion exchange used resins. *Separ. Purif. Tech.* **24**, 35-57.
- Gregg S.J., K.S.W.Sing, (1982)** Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London and New York, Second edition
- Grim Ralph E., (1953)** “Clay Mineralogy”, McGraw-Hill Book Company
- Guangsheng Z., Xingzheng L., Guangju L., Quanchang Z., (1988)** Removal of copper from electroplating effluents (potch water) using clinoptilolite. In: Kallo D., Sherry HS. Occurrences, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Budapest : Akademiai Kiado, p. 529–539.
- Guido C., Langella A., Pansini M., Cappelletti P., (2002)** Methods of determining cation exchange capacities for clinoptilolite-rich rocks of the Logudoro region in Northern Sardinia, Italy. *Clays Clay Miner.* **50**, 127-135.
- Hanchar J.M., Nagy K.L., Fenter P., Finch R.J., Beno D.J., Sturchio N.C. (2000)** Quantification of minor phases in growth kinetics experiments with powder X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **85**, 1217-1222.
- Hassan N.M., Adu-Wusu K., Marra J.C., (2004)** Resorcinol-Formaldehyde adsorption of cesium (Cs^+) from Hanford waste solutions—Part I: Batch equilibrium study, WSRC-MS-2004-00250, US Department of Energy, USA
- Helfferich F., (1962)** Ion Exchange, McGraw Hill, New York/San Francisco/Toronto/London
- Hlavay J., Vigh G., Olasi V., Inczedy J., (1982)** Investigations on natural Hungarian zeolite for ammonia removal. *Water Res.* **16**, 417-420.
- Ho Y.S., Porther J.F. and Mc Kay G., (2002)** Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, Soil Pollut.* **141**, 1-33.
- Horsfall M. Jr., Spiff A.I., (2005)** Equilibrium Sorption Study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^+ in Aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f). *Waste Biomass. Acta Chim. Slov.* **52**, 174-181.
- Howery D.G., Thomas H.C., (1965)** Ion exchange on the mineral clinoptilolite. *J. Phys. Chem.* **69**, 531-537.
- Hsieh C.T. and Teng H., (2000)** Langmuir and Dubinin–Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of activated carbon fabrics in aqueous solutions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **75**, 1066-1072.
- Inglezakis V.J. and Grigoropoulou H.P., (2003)** Modeling of ion exchange of Pb^{2+} in fixed beds of clinoptilolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* **61**(1-3), 273-282.
- Inglezakis V.J., (2002)** Design of Ion Exchange Packed Beds Using Natural Minerals as Packing Material, Ph.D. thesis, Department of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece,.
- Inglezakis V.J., (2005)** The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. *J. Colloid Interface Sci.* **281**(1), 68-79.
- Inglezakis V.J., Grigoropoulou H.P., (2001d)** Applicability of Simplified Models for the Estimation of Ion Exchange Diffusion Coefficients in Zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* **234**(2), 434-441.
- Inglezakis V.J., Hadjiandreou K.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., (2001a)** Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed. *Water Res.* **35**(9), 2161-2166.
- Inglezakis V.J., Lemonidou M., Grigoropoulou H.P., (2001c)** Liquid holdup and flow dispersion in zeolite packed beds. *Chem. Eng. Sci.* **56**(17), 5049-5057.
- Inglezakis V.J., Loizidou M.D. and Grigoropoulou H.P., (2004)** Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *J. Colloid Interface Sci.* **275**(2), 570-576.

- Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., (2002a)** Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. *Water Res.* **36**(11), 2784-2792.
- Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., (2003)** Pb^{2+} and Cr^{3+} Removal Using Natural and Modified Clinoptilolites. in: 5th Pan Hellenic Conference of Chemical Engineering, Patras, Greece, 1021-1024.
- Inglezakis V.J., Papadeas C.D., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., (2001b)** Effects of Pretreatment on Physical and Ion Exchange Properties of Natural Clinoptilolite. *Environ. Technol.* **22**(1), 75-82.
- Inglezakis V.J., Pouloupoulos S.G., (2006)** Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier
- Inglezakis V.J., Zorpas A.A., Grigoropoulou H.P., Arapoglou D. (2002b)** Liquid holdup measurements using tracing techniques in zeolite packed beds. in: Vth International Scientific and Technical Conference "Water Supply and Water Quality," Poznan, Poland, 430.
- Inglezakis Vassilis J., (2005)** The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange systems. *Journal of colloid and interface science*; **281**(1), 68-79.
- Jennet C., Linnermann S.M., (1977)** Disposal of Lead and Zinc Containing Wastes on Soil. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* **49**, 1842.
- Johannesson M., (2002)** A Review of Risks Associated to Arsenic, Cadmium, Lead, Mercury and Zinc, Kalman University, Sweden
- Karahan S., Yurdakoç M., Seki Y. and Yurdakoç K., (2006)** Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *J. Colloid Interface Sci.* **293**(1), 36-42.
- Keane M.A., (1995)** Role of the alkali metal co-cation in the ion exchange of Y zeolites II. Copper ion-exchange equilibria. *Micropor. Mater.* **3**, 385-394.
- Kesraoui-Ouki S., Kavannagh M., (1997)** Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Manage. Res.* **15**(4), 383-394.
- Khan S.A., Rehman R. and Khan M.A., (1995)** Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Manage.* **15**(4), 271-282.
- Kleineidam S., Schuth C. and Grathwohl P., (2002)** Solubility-Normalized Combined Adsorption-Partitioning Sorption Isotherm for Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4689-4697.
- Klieve J.R., Semmens M.K., (1980)** An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Res.* **14**(2), 161-168.
- Klug H.P., Alexander L.E., (1974)** X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, second ed., Wiley, New York,.
- Ko D.C.K., Lee V.K.C., Porter J.F., McKay G., (2002)** Improved design and optimization models for the fixed bed adsorption of acid dye and zinc ions from effluents. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77**(12), 1289-1295.
- Kolthoff I.M., Sandell E.B., Meehan E.J., Bruckenstein S., (1969)** Quantitative Chemical Analysis, The Macmillan Company, London, 4th ed.
- Kolthoff M., Sandell E.B., Meehan E.J., Bruckenstein S., (2001)** Quantitative Chemical Analysis, The Macmillan Company, London, 4th ed. (1969), Mier M.V., Callejas R.L., Gehr R., Cisneros B.E.J., Alvarez P.J.J., *Water Research*, **35**, 373
- Kratochvil D., Volesky B. and Demopoulos G., (1997)** Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column. *Water Res.* **31**(9), 2327-2339.
- Langella A., Pansini M., Cappelletti P., B. de Gennaro, M. de Gennaro, Collela C., (2000)** NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. *Micropor. Mesopor. Mater.* **37**(3), 337-343.
- Lehto J., Harjula R., (1995)** Experimentation in ion exchange studies - the problem of getting reliable and comparable results *React. Funct. Polym.* **27**, 121-146.
- Li Z., Alessi D., Allen L., (2002)** Influence of Quaternary Ammonium on Sorption of Selected Metal Cations onto Clinoptilolite Zeolite. *Journal of Environmental Quality*, **31**(4), 1106-1114.
- Lide D.R., (1991)** Handbook of Chemistry and Physics, 72nd edition CRC Press
- Lieu K.Y., Williford C.W. Jr., Reynolds W.R., (1988)** in: D. Kallo, H.S. Sherry (Eds.), Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Akademiai Kiado, Budapest, 449
- Loizidou M., Townsend R.P. (1987)** Ion exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: 2. Lead - Sodium and Lead - Ammonium equilibria Zeolites **7**, 153-159.

- Loizidou M.D., (1982)** Ion Exchange of Lead and Cadmium with the Sodium and Ammonium Forms of Some Natural Zeolites, Ph.D. thesis, Department of Chemistry, The City University, London,.
- Lucy Charles. A., (2003)** “Evolution of ion-exchange: from Moses to the Manhattan Project to Modern Times”. Journal of Chromatography A, **1000**, 711–724.
- Majdan, Pikus S., Kowalska-Ternes M, Gladysz-Plaska A., Staszczuk P., Fuks L., Skrzypek H., (2003)** Equilibrium study of selected divalent d-electron metals adsorption on A-type zeolite. J. Colloid Interface Sci. **262**, 321-330.
- Malliou E., Malamis M., Sakellarides P.O., (1992)** Lead and cadmium removal by ion exchange. Water Sci. Technol. **25**, 133-138.
- Malliou E.D., (1994)** Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Greek Natural Clinoptilolites, Ph.D. thesis, Department of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece.
- Mantell C.L., (1951)** Adsorption. Chemical Engineering Series, Second edition, McGraw-Hill Book Company, New York and London.
- Matosic M., Mijatovic I. and Hodzic E., (2000)** Nitrate removal from drinking water using ion-exchange – comparison of chloride and bicarbonate form of the resins. Chem. Biochem. Eng. Q. **14**(4), 141-146.
- Mellah A. and Chegrouche S. (1997)** The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. Water Research. **31**(3), 621-629.
- Mier M.V., Callejas R.L., Gehr R., Cisneros B.J., Alvarez P.J., (2001)** Heavy metal removal with mexican clinoptilolite:: multi-component ionic exchange. Water Res. **35**(2), 373-378.
- Ming D.W., Allen E.R., Galindo C., Henninger D.L., (1993)** Methods for determining cation exchange capacities and compositions of native exchangeable cations for clinoptilolite. in: G.R. Fuentes, J.A. Gonzales (Eds.), Zeolites '91, Memoirs of the 3rd International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, vol. 2, International Conference Center, Havana, Cuba, 31-35.
- Moon J.K., Lee E.H. and Kim H.T., (2004)** Ion Exchange of Cs Ion in Acid Solution with Potassium Cobalt Hexacyanoferrate. Korean J. Chem. Eng. **21**(5), 1026-1031.
- Mumpton F., (1999)** La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **96**(7), 3463-3470.
- Nachod F.C., Schubert J., (1956)** Ion exchange technology, Academic Press Inc. New York.
- Nikashina V.A., Galkina N.K., Komarova I.V., Anfilov B.G., Argin M.A., (1995)** Evaluation of clinoptilolite rich tuffs as ion-exchangers. in: Natural Zeolites 93: Occurrence, Properties, Use, Ming, D.W. and Mumpton, F.A., 289-297.
- Noll K.E., (1992)** Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan p. 541.
- Pabalan R., Bertetti F.P., (1999)** Experimental and Modeling Study of Ion Exchange Between Aqueous Solutions and the Zeolite Mineral Clinoptilolite. Journal of Solution Chemistry. **28**, 367-393.
- Pabalan R.T., (1994)** Thermodynamics of ion exchange between clinoptilolite and aqueous solutions of Na^+/K^+ and $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$. Geochimica et Cosmochimica Acta. Acta **58**, 4573-4590.
- Palmer J.L., Gunter M.E., (2001)** The effects of time, temperature, and concentration on Sr^{2+} exchange in clinoptilolite in aqueous solutions: American Mineralogist Am. Mineral. **86**, 431-437.
- Patnaik P., (2003)** Handbook of inorganic chemicals, McGraw Hill
- Pauling L., (1970)** General Chemistry, Dover, New York
- Peric J., Trgo M., Medvidovic N.V., (2004)** Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite—a comparison of adsorption isotherms. Water Res. **38**(7), 1893-1899.
- Perry R.H., Green D., (1997)** Perry’s Chemical Engineers Handbook. 7th ed., McGraw Hill, International Edition
- Petrus R., Warchol J., (2003)** Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$. Micropor. Mesopor. Mater. **61**(1-3), 137-146.
- Rengaraj S., Kim Y., Joo C.K., Choi K. and Yi J., (2004)** Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and IRN97H, Korean Journal of Chemical Engineering, **21**(1), 187-194
- Rivero M.J., Primo O. and Ortiz M.I. (2004)** Modelling of Cr(VI) removal from polluted groundwaters by ion exchange. J. Chem. Technol. Biotechnol. **79**, 822-829.
- Robinson S.M., Arnold W.D. Jr., Byers C.W., (1993)** Multicomponent liquid ion exchange with chabazite zeolites, ORNL/TM-12403, US Department of Energy, USA
- Roque-Malherbe R., (2000)** Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites. Micropor. Mesopor. Mater. **41**(1-3), 227-240.

- Rozic M., Cerjan-Stefanovic S., Curkovic L., (2002)** Evaluation of Croatian clinoptilolite- and montmorillonite-rich tuffs for ammonium removal. *Croat. Chem. Acta* **75**, 255-269.
- Rozic M., Cerzan-Stefanovic C., Kurajica S., Vancina V., Hodzic H., (2000)** Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Res.* **34**(14), 3675-3681.
- Rudzinski W. and Everett D.H., (1992)** Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces, Academic Press, London
- Ruthven D.M., (1984)** Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley and Sons.
- Ruthven D.M., Goddard M., (1986)** Sorption and Diffusion of C₈ Aromatic Hydrocarbons in Faujasite Type Zeolites. I. Equilibrium Isotherms and Separation Factors. *Zeolites* **6**, 275-282.
- Schnoor J., (2004)** Περιβαλλοντικά Μοντέλα Τύχη και Μεταφορά Ρύπων στον αέρα, νερό και έδαφος, Εκδόσεις Τζιόλα
- Seaman J.C., Meehan T., Bertsch P.M., (2001)** Immobilization of Cesium-137 and Uranium in Contaminated Sediments Using Soil Amendments. *J. Environ. Qual.* **30**(4), 1206-1213.
- Semmens J.M., Booth A.C., Tauxe G.W., (1978)** Clinoptilolite column ammonia removal model. *J. envir. Engng Div. Am. Soc. civ. Engrs.* **104**, 231-240.
- Semmens M.J., Martin W.P., (1988)** The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. *Water Res.* **22**(5), 537-542.
- Sheta A.S., Fatah A.M., Al-Sewailem M.S., E.M. Khaled and A.S.H. Sallam, (2003)** Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite. *Micropor. Mesopor. Mater.* **61**(1-3), 127-136.
- Shojibara H., Sato Y., Takishima S. and Masuoka H., (1995)** Adsorption equilibria of benzene on activated carbon in presence of supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Jpn.* **28**, 245-249.
- Singh T.S., Pant K.K., (2004)** Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separ. Purif. Tech.* **36**(2), 139-147.
- Singhal A.K., (1978)** Multicomponent Sorption Equilibria of Hydrocarbon Mixtures in Zeolitic Molecular Sieves AIChE Symp. Ser. **74**(179), 36-41.
- Sirkecioglu A., Erdem-Senatarlar A., (1996)** Estimation of the zeolite contents of tuffaceous samples from the Bigadic clinoptilolite deposit, western Turkey. *Clays Clay Miner.* **44**, 686-692.
- Speth T.F., (1986)** Predicting Equilibria for Single and Multicomponent Aqueous Phase Adsorption onto Activated Carbon. Masters Thesis, Michigan Technology University.
- Suzuki M., (1990)** Adsorption Engineering, Chemical Engineering Monographs. **25**, Kodansha, Tokyo
- Taffarel Silvio R., Rubio Jorge (2010)** Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. *Minerals Engineering* **23**, 1131-1138.
- Taffarel Silvio Roberto, Rubio Jorge (2009)** On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering* **22**, 336-343.
- Top Ayben., Ulku Semra, (2004)** Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Applied Clay Science*, **27**(1-2), 13-19.
- Townsend R.P., (1986)** Ion exchange in zeolites: some recent developments in theory and practice. *Pure Appl. Chem.* **58**(10), 1359-1366.
- Townsend R.P., Loizidou M., (1984)** Ion exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: 1. Sodium – Ammonium equilibria *Zeolites* **4**, 191-195.
- Treybal R.E., (1980)** Mass Transfer Operations, 3rd ed., McGraw Hill
- Trgo M., Peric J., (2003)** Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **260**(1), 166-175.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D., (1992)** Natural Zeolites, Ellis Horwood, Series in Inorganic Chemistry.
- Unisa, (2009)** Adsorption Notes, University of South Australia, Available at: <http://www.unisanet.unisa.edu.au/Information/100050info/01%20-%20Adsorption%20notes.doc>.
- Vazquez Gonzalo, Arce Alberto, Mendez Ramon (1986)** Ion exchange equilibria: study of the sodium(1+)/manganese(2+), sodium(1+)/nickel(2+) and sodium(1+)/copper(2+) exchanges on several Lewatit cation exchangers. *J. Chem. Eng. Data* **31**(4), 466-469.
- VMMM, 2005.** The Virtual Museum of Minerals and Molecules, Available at: www.soils.wisc.edu/virtual_museum/
- Wang X.S., Huang J., Hu H.Q., Wang J., Qin Y., (2007)** Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite. *Journal of Hazardous Materials*, **142** (1-2), 468-476.
- Wood G.O., (2001)** Affinity coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations. A review with compilations and correlations *Carbon* **39**, 343-356.

- Woods R.M., Gunter M.E., (2001)** Na- and Cs-exchange in a clinoptilolite-rich rock: Analysis of the outgoing cations in solution. *Am. Mineral.* **86**, 424-430.
- Xueyi Guo, Inoue Katsutoshi, (2003)** Elution of copper from vermiculite with environmentally benign reagents. *Hydrometallurgy.* **70**(1-3), 9-21.
- Zamzow M.J., Eichbaum B.R., Sandgren K.R., Shanks D.E., (1990)** Removal of heavy metals and other cations from waste water using Zeolites *Sep. Sci. Technol.* **25**(13-15), 1555-1569.
- Zhao G.X.S., Lee J.L., Chia P.A., (2003)** Unusual adsorption properties of microporous titanosilicate ETS-10 toward heavy metal lead *Langmuir* **19**(6), 1977-1979.
- Αγγελάκης Α.Ν.– Tchobanoglous G., (1995)** Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο Υγρά Απόβλητα, Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας και Ανάκτηση, Επαναχρησιμοποίηση και Διάθεση Εκροών
- Βαβελίδης Μιχάλης, Πιπερά Κυριακή, (2009)** Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, Οικονομικά Ορυκτά Κοιτασμάτων Μαγγανίου, Διαθέσιμο στον ιστοχώρο: http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/mn.pdf
- Βουδούρης Κωστας, (2006)** Υδρογεωλογία Περιβάλλοντος Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Εργαστήριο Τεχνικής Γεωλογίας & Υδρογεωλογίας, Τμήμα Γεωλογίας.
- Ένωση Ελλήνων Χημικών, (2007)** Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος, Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας, Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr (VI) στα υπόγεια νερά.
- Θωμαΐδης Νίκος, Βαλαβανίδης Θανάσης, Ευσταθίου Κων/νος, (2007)** Η χημική ένωση του μήνα, Εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), (ενώσεις του), Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
- Ιωάννου Ι. Δάφνη (2001)** Μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων στα ιζήματα του Θερμαϊκού Κόλπου, με τη χρήση μαθηματικών προτύπων επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Χανιά, Πολυτεχνείο Κρήτης. <http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/12722#page/1/mode/2up>
- Κουλουμπή Ν., Χρυσουλάκης Γ., (1992)** Θεωρητική Ηλεκτροχημεία, 2η Έκδοση, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα.
- Μάλλιου Ελένη, (1994)** Απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση ελληνικών φυσικών ζεόλιθων. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας
- Μαρκαντωνάτου Γ. (1990)** Ένωση Ελλήνων Χημικών, Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα.
- Μήτρακας Μανασσής, (2001)** Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού, 2^η έκδοση, εκδ Τζιόλα, Θεσσαλονίκη
- Μπουρλίβα Α., Μιχαηλίδης Κ., Σικαλίδης Κ. και Τρόντσιος Γ. (2005)** Απομάκρυνση Χρωμίου (III) από υδατικά διαλύματα με χρήση βερμικουλιτών από περιοχές της Β. Ελλάδας. 2ο Συνέδριο της επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας Ορυκτολογίας & Γεωχημείας. Θεσσαλονίκη, 279-288.
- Σίσκου Π., Σκούλλου Μ., (1992)** Περιβαλλοντική Χημεία Ι, Εθνικός και Καποδιστριακός Πανεπιστήμιον Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας
- Σκουλικίδης Θ.Ν., (1984)** “Φυσικοχημεία I₂”, ΣΤ Έκδοση, Συμμετρία, Αθήνα
- Στουρνάρας Γεώργιος, (2000)** Υπόγεια Υδραυλική – Μέρος Ι – Εισαγωγή-Το πορώδες μέσο, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, Αθήνα
- Χανδρινός Ι.Δ., (1997)** “Στοιχεία - Αρχές Χημικής Κινητικής και Κατάλυσης”, 3^η έκδοση, ΕΜΠ, Αθήνα, σελ.141-161.
- Χατζηιωάννου Θ.Π., (1972)** Ποιοτική Ανάλυση και Χημική Ισορροπία, Αθήνα.

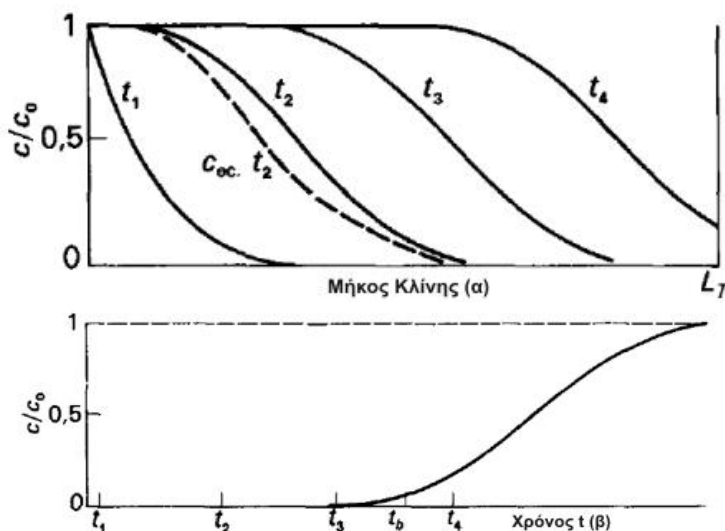
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Κλίνες Ιοντοεναλλαγής

3.1. Σταθερές Κλίνες Ιοντοεναλλαγής

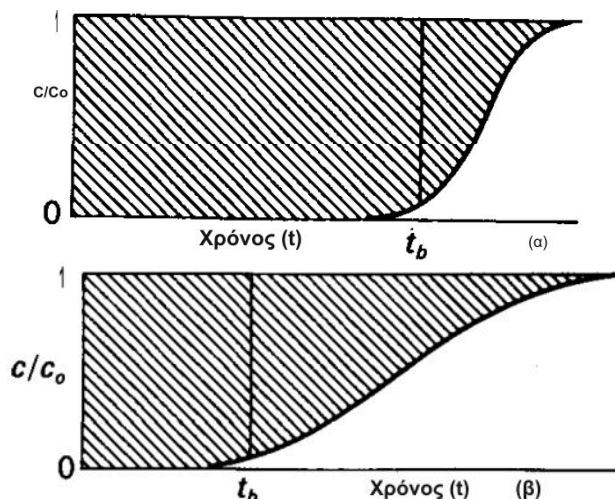
Οι αντιδραστήρες σταθεροποιημένης κλίνης (fixed ή packed beds) αναφέρονται σε διφασικά συστήματα στα οποία ρευστό ρέει διαμέσου ενός σωλήνα ο οποίος είναι γεμάτος με σταθεροποιημένα σωματίδια πορώδους στερεού (Smith, 1997). Η πλειονότητα των διεργασιών ιοντοεναλλαγής εφαρμόζονται σε σταθερές κλίνες, είτε εργαστηριακών είτε πιλοτικών διαστάσεων.

Κατά την προσρόφιση σε μια σταθεροποιημένη κλίνη οι συγκεντρώσεις στο ρευστό και στο στερεό μεταβάλλονται με το χρόνο και με τη θέση στην κλίνη. Αρχικά, η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα κυρίως κοντά στην είσοδο της κλίνης, όπου το ρευστό έρχεται για πρώτη φορά σε επαφή με το προσροφητικό. Αν το στερεό δεν περιέχει αρχικά προσροφημένη ουσία, η συγκέντρωση στο ρευστό μειώνεται εκθετικά με την απόσταση και γίνεται ουσιαστικά ίση με το μηδέν πριν το τέλος της κλίνης. Αυτό το προφίλ της συγκέντρωσης παρουσιάζεται ως καμπύλη t_1 στο Σχήμα 3.1., όπου c/c_0 είναι η συγκέντρωση στο ρευστό αναφορικά με τη συγκέντρωση στην τροφοδοσία. Μετά από μερικά λεπτά το στερεό κοντά στην είσοδο γίνεται σχεδόν κορεσμένο και το μεγαλύτερο μέρος της μεταφοράς μάζας λαμβάνει χώρα μακριά από την είσοδο. Το προφίλ της συγκέντρωσης αποκτά σχήμα S, όπως φαίνεται από την καμπύλη t_2 . Η περιοχή όπου πραγματοποιείται το μεγαλύτερο μέρος της μεταβολής της συγκέντρωσης ονομάζεται ζώνη μεταφοράς μάζας και τα όρια που συνήθως λαμβάνονται είναι οι τιμές του c/c_0 από 0.95 έως 0.05.

Με την πάροδο του χρόνου η ζώνη μεταφοράς μάζας μετακινείται προς τα κάτω στην κλίνη, όπως φαίνεται από τα προφίλ t_3 και t_4 . Παρόμοια προφίλ μπορούν να σχεδιαστούν και για τη μέση συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο στερεό. Όπως φαίνεται από το σχήμα των προφίλ αυτών, στην είσοδο το στερεό είναι σχεδόν κορεσμένο, στη ζώνη μεταφοράς μάζας εμφανίζεται μια μεγάλη μεταβολή, ενώ στο τέλος της κλίνης η συγκέντρωση είναι ίση με μηδέν. Αντί να σχεδιαστεί η πραγματική συγκέντρωση στο στερεό, στο διάγραμμα παρουσιάζεται (με μορφή διακεκομμένης γραμμής) η συγκέντρωση στο ρευστό σε ισορροπία με το στερεό σε χρόνο t_2 . Η συγκέντρωση αυτή θα πρέπει να είναι πάντα μικρότερη από την πραγματική συγκέντρωση του ρευστού. Η διαφορά των συγκεντρώσεων (ή κινητήρια δύναμη) είναι μεγάλη στα σημεία όπου το προφίλ της συγκέντρωσης είναι απότομο και η μεταφορά μάζας είναι ταχύτερη (McCabe et al., 2003).



Σχήμα 3.1. (α) Προφίλ συγκέντρωσης και (β) καμπύλη διάσπασης για προσρόφιση σε μια σταθεροποιημένη κλίνη



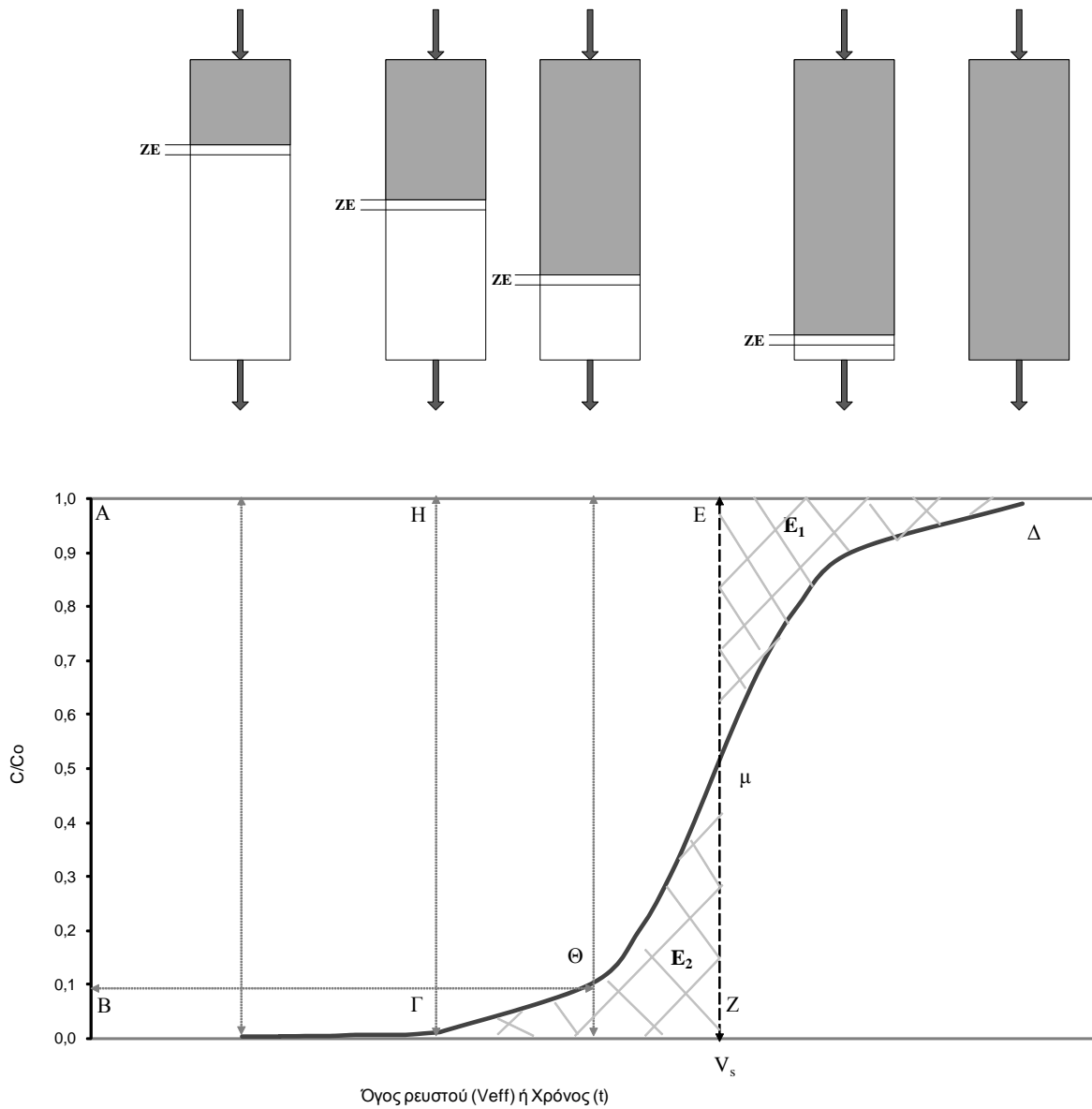
Σχήμα 3.2. Καμπύλες διάσπασης για (α) στενή ζώνη μεταφοράς μάζας και (β) πλατιά ζώνη μεταφοράς μάζας.

3.1.1. Καμπύλες Διάσπασης (Breakthrough curves)

Η προσρόφιση ενός συστατικού σε σταθερή κλίνη παριστάνεται με τη χαρακτηριστική καμπύλη διασπάσεως (Breakthrough curve), όπως φαίνεται στα σχήματα 3.1.-3.3. Αν θεωρήσουμε κλίνη, η οποία έχει πληρωθεί με πορώδες υλικό (συνολικής χωρητικότητας q_{\max}), τροφοδοτείται με διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης C_0 το οποίο περιέχει ένα συστατικό προς εναλλαγή (X). Αρχικώς η κλίνη αποτελείται από ενεργό προσροφητική ουσία, που απομακρύνει πλήρως το συστατικό (X) και το εξερχόμενο από την κλίνη διάλυμα περιέχει αμελητέα ποσότητα της ουσίας αυτής. Στην κλίνη σχηματίζεται μια ζώνη εναλλαγής (ZE), μέσα στην οποία γίνεται η δράση: πριν από αυτή το υλικό είναι κορεσμένο και μετά από αυτή το διάλυμα περνάει χωρίς να περιέχει καθόλου τη διαλυμένη ουσία (X). Μετά από ορισμένο χρόνο λειτουργίας η συγκέντρωση του (X) στο διάλυμα εξόδου αρχίζει να αυξάνεται απότομα και το σημείο αυτό ονομάζεται σημείο διασπάσεως (break point). Στο σημείο αυτό αντιστοιχεί η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση και διακόπτεται η λειτουργία, αν και η κλίνη δεν είναι ακόμη κορεσμένη στο συστατικό (X). Ο κορεσμός της κλίνης επέρχεται μετά από ορισμένο χρόνο, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.3., οπότε και το εξερχόμενο διάλυμα πλησιάζει τη σύσταση του αρχικού διαλύματος. Το τμήμα $\Theta\Delta$ της καμπύλης ονομάζεται "καμπύλη διελεύσεως".

Το σχήμα της καμπύλης διελεύσεως εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η ισορροπία, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας, η ταχύτητα του μίγματος, η συγκέντρωση του (ψ) στην τροφοδοσία, και τέλος, το μήκος της κλίνης. Το σημείο διασπάσεως και η καμπύλη διελεύσεως υπολογίζονται συνήθως πειραματικώς (Σαραβάκου, 1985; Helfferich, 1962; McCabe et al., 2003).

Το σημείο διάσπασης λαμβάνεται συχνά ως σχετική συγκέντρωση 0.05 ή 0.10 και αφού μια τέτοια υψηλή συγκέντρωση συναντάται μόνο στο τελευταίο κομμάτι του ρευστού, το μέσο κλάσμα της διαλυμένης ουσίας που απομακρύνεται από την αρχή έως το σημείο διάσπασης είναι συχνά ίσο με 0.99 ή και μεγαλύτερο. Αν συνεχιστεί η εναλλαγή και μετά το σημείο διάσπασης, η συγκέντρωση αυξάνεται σε 0.5 περίπου και στη συνέχεια προσεγγίζει λίγο πιο αργά το 1.0, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3. Αυτή η καμπύλη σχήματος S είναι παρόμοια με τα προφίλ εσωτερικής συγκέντρωσης και πολλές φορές είναι σχεδόν συμμετρική. Με τη βοήθεια ισοζυγίων μάζας μπορεί να αποδειχθεί ότι το εμβαδόν της επιφάνειας ανάμεσα στην καμπύλη και σε μια γραμμή στο $C/C_0=1.0$ είναι ανάλογο με την ολική ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται, αν όλη η κλίνη έρθει σε ισορροπία με την τροφοδοσία. Η ποσότητα που προσροφάται είναι επίσης ανάλογη με το εμβαδόν της ορθογωνικής επιφάνειας στα αριστερά της διακεκομμένης γραμμής στο μ , που είναι ο ιδανικός χρόνος προσρόφισης για κατακόρυφη καμπύλη διάσπασης. Όταν η καμπύλη είναι συμμετρική, το μ αντιπροσωπεύει επίσης το χρόνο στον οποίο το C/C_0 προσεγγίζει το 0.5. Η μετατόπιση του μετώπου της προσρόφισης μέσα στην κλίνη και η επίδραση των μεταβλητών της διεργασίας στο μ μπορούν να προσδιοριστούν με ένα απλό ισοζύγιο μάζας (McCabe et al., 2003).



Σχήμα 3.3. Καμπύλες Διάσπασης (Breakthrough curves)

Για τη μονάδα εμβαδού της επιφάνειας της κλίνης ο ρυθμός τροφοδοσίας της διαλυμένης ουσίας είναι το γινόμενο της φαινόμενης ταχύτητας και της συγκέντρωσης

$$F_A = u_o \cdot c_o \quad (\text{εξ. 3.1.})$$

Όταν η καμπύλη διάσπασης είναι ιδανική όλη η διαλυμένη ουσία που τροφοδοτείται σε χρόνο t^* προσροφάται και η συγκέντρωση του στερεού αυξάνεται από την αρχική τιμή W_0 στην τιμή ισορροπίας ή κορεσμού W_{sat} . Άρα

$$u_o c_o t^* = L p_b (W_{sat} - W_0)$$

ή

$$t^* = \frac{L p_b (W_{sat} - W_0)}{u_o c_o} \quad (\text{εξ. 3.2.})$$

όπου τα L και p_b είναι το μήκος και η πυκνότητα κύριου όγκου της κλίνης, αντίστοιχα.

Ο χρόνος που αντιστοιχεί στο σημείο διάσπασης, t_b , είναι πάντα μικρότερος από τον t^* και η πραγματική ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται στο σημείο διάσπασης μπορεί να υπολογιστεί ολοκληρώνοντας την καμπύλη διάσπασης μέχρι το χρόνο t_b , όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Αν η ζώνη μεταφοράς μάζας είναι στενή σε σχέση με το μήκος της κλίνης, η καμπύλη διάσπασης θα είναι μάλλον απότομη, όπως στο Σχήμα 3.2(α), και το μεγαλύτερο μέρος της δυναμικότητας του στερεού θα χρησιμοποιηθεί στο σημείο διάσπασης. Όταν το μήκος της ζώνης μεταφοράς είναι σχεδόν ίσο με το μήκος της κλίνης, η καμπύλη διάσπασης επεκτείνεται σημαντικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2(β), και αξιοποιείται μόνο ένα ποσοστό (λιγότερο από το 50%) της δυναμικότητας της κλίνης. Αν η ζώνη μεταφοράς μάζας είναι στενή, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά το προσροφητικό και να μειωθεί το κόστος της ενέργειας κατά την αναγέννηση. Στην ιδανική περίπτωση όπου δεν υπάρχει αντίσταση στη μεταφορά μάζας ούτε αξονική διασπορά, η ζώνη μεταφοράς μάζας θα έχει απειροστό πλάτος και η καμπύλη διάσπασης θα είναι μια κατακόρυφη γραμμή από το 0 στο 1,0, όταν κορεστεί όλο το στερεό (McCabe et al., 2003).

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ορισμένα χρήσιμα μεγέθη μπορούν να εξαχθούν από τις καμπύλες εξόδου (Helfferich, 1962):

- **δυναμική χωρητικότητα (breakthrough capacity):** είναι το ποσό των ιόντων (ψ) που έχουν εναλλαχθεί ως το σημείο Γ και είναι ανάλογη της περιοχής ABΓΗ (Σχήμα 3.3.).
- **ολική ή λειτουργική χωρητικότητα (overall/operating capacity):** είναι το ποσόν των ιόντων (ψ) που έχουν εναλλαχθεί ως το σημείο Δ, ως δηλαδή το σημείο κορεσμού της κλίνης, και είναι ανάλογη της περιοχής ABΓΔ (Σχήμα 3.3.). Αυτή η χωρητικότητα θεωρητικά είναι ίση με τη χωρητικότητα του υλικού, όπως αυτή μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση ισορροπίας, σε σύστημα διαλείποντος έργου.
- **βαθμός χρησιμοποίησης της κλίνης (degree of utilization):** είναι το πηλίκο της δυναμικής προς την ολική χωρητικότητα. Επειδή στην πράξη η λειτουργία της κλίνης διακόπτεται όταν εμφανιστεί το ιόν (ψ) στην έξοδο (σημείο Γ), ο βαθμός χρησιμοποίησης της κλίνης αντιστοιχεί στο ποσοστό του υλικού της κλίνης που χρησιμοποιήθηκε ως αυτό το σημείο (Σχήμα 3.3.).

Γενικά, μέσα σε κάποια όρια, υψηλός βαθμός χρησιμοποίησης επιτυγχάνεται υπό τις εξής συνθήκες (Helfferich, 1962; Miura et al., 1977): ισχυρή προτίμηση του ιοντοεναλλάκτη για το ιόν (ψ) και αυτό συμβαίνει σε συστήματα με ευνοϊκή ισορροπία (favorable equilibrium), μικρό και ομοιόμορφο μέγεθος των σωματιδίων, υψηλή χωρητικότητα ιοντοεναλλάκτη, υψηλή θερμοκρασία, χαμηλό ρυθμό ροής, αραιά διαλύματα και μεγάλο μήκος κλίνης ή υψηλό λόγο μήκους κλίνης προς διάμετρο κλίνης (aspect ratio). Όλα τα πιο πάνω οδηγούν ουσιαστικά σε μια απότομη καμπύλη εξόδου, χωρίς ουρές οι οποίες μπορούν να προκύψουν από: χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης είτε στη φάση του στερεού, οπότε παρουσιάζεται το λεγόμενο ουραίο τμήμα στο τέλος της καμπύλης εξόδου (tailing), είτε χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης στη φάση του υγρού, οπότε παρουσιάζεται η λεγόμενη διαρροή στην αρχή της καμπύλης εξόδου (leakage) είτε από προβλήματα ροής (μη ιδανική ροή) (Helfferich, 1962).

3.1.1.1. Στοιχειομετρικό κέντρο

Ως (T) ορίζεται το αδιάστατο μέγεθος (Perry and Green, 1997):

$$T = \frac{t - \frac{\varepsilon \cdot Z}{u_\phi}}{t_s} = \frac{V - \varepsilon \cdot V_o}{V_s} \quad (\text{εξ. 3.3.})$$

Αυτό το μέγεθος είναι ουσιαστικά το πηλίκο του χρόνου που έχει περάσει από το $t=0$, και του στοιχειομετρικού χρόνου (t_s), ο οποίος αντιπροσωπεύει το θεωρητικό χρόνο που χρειάζεται για να κορεστεί η κλίνη, υπολογίζεται με ολικό ισοζύγιο μάζας, και ισούται με:

$$t_s = \frac{\rho_b \cdot q_{\max} \cdot Z}{C_o \cdot u_\phi} + \frac{\varepsilon \cdot Z}{u_\phi} \quad (\text{εξ. 3.4.})$$

Όπου:

V: όγκος διαλύματος ο οποίος έχει περάσει από το χρόνο $t=0$ (m^3)

V_o : φαινόμενος όγκος κλίνης (m^3)

V_s : όγκος διαλύματος ο οποίος περιέχει τόση διαλυμένη ουσία όση θα χρειαζόταν για να κορεστεί η κλίνη, εάν όλη αυτή μεταφερόταν εξολοκλήρου στη στερεά φάση (m^3)

ρ_b : πυκνότητα κλίνης (kg/m^3)

q_{max} : χωρητικότητα στερεού ($greq/kg$)

C_o : αρχική συγκέντρωση διαλύματος ($greq/m^3$)

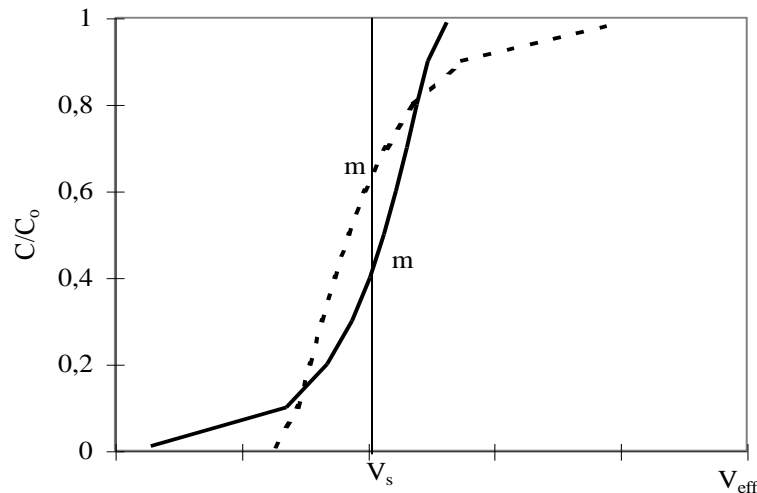
Z : ύψος κλίνης (m)

ϵ : πορώδες κλίνης (-)

u_ϕ : φαινόμενη ταχύτητα ροής (m/s)

t : χρόνος (s)

Ο στοιχειομετρικός χρόνος καθορίζει τη θέση του μέσου (midpoint) της καμπύλης εξόδου (σημείο (m) ή (μ), σχήματα 3.3 και 3.4) (Cooney, 1993). Η καμπύλη εξόδου έτσι, κεντράρεται γύρω από αυτό το σημείο, ώστε να ισχύει $E_1=E_2$ (Σχήμα 3.4). Αυτό σημαίνει ότι ακόμη και αν δεν παρουσιαστεί ουρά στην αρχή της καμπύλης, αυτή θα ανοίξει σε αυτό το σημείο με τρόπο ώστε να ισοροπήσει το άνοιγμα στο τέλος της (Miura et al., 1977; Masamune and Smith, 1964). Αυτό ακριβώς φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.4 Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου

Η συνεχής καμπύλη με την ουρά στην αρχή αποτελεί τυπική καμπύλη της περίπτωσης που ελέγχει η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα, ενώ η διακεκομμένη καμπύλη με την ουρά στο τέλος, την περίπτωση που ελέγχει η διάχυση στο στερεό. Για έλεγχο από το υγρό οριακό στρώμα το μέσο (m) αντιστοιχεί σε $C/C_o < 0.5$ και για έλεγχο από τη διάχυση στο στερεό σε $C/C_o > 0.5$.

Το εμβαδόν (ΑΔΓΒ) στο σχήμα 3.3., ισούται με V_s (Perry and Green, 1997):

$$\int_{V=0}^{X=1} (1-X) dV = \int_{X=0}^{X=1} V dX = V_s = E(abcd) \quad (\text{εξ. 3.5.})$$

$$V_s \cdot X_{max} = V_s \cdot 1 = V_s = E(afed) \quad (\text{εξ. 3.6.})$$

$$\xrightarrow{(3.3)(3.4)} E(abcd) = E(afed) \Leftrightarrow E_1 = E_2 \quad (\text{εξ. 3.7.})$$

Αντιστοιχίζεται με αυτό τον τρόπο το ολοκλήρωμα, σε σημείο πάνω στον άξονα των όγκων (V_s). Στον άξονα του όγκου αυτό αντιστοιχεί στο σημείο όπου γίνεται $T=1$. Αυτό ακριβώς το σημείο έχει την εξής ιδιότητα: το εμβαδόν E_1 πρέπει να ισούται με το εμβαδόν E_2 .

Τέλος, αν αντικατασταθεί στον άξονα του όγκου, ο όγκος με το αδιάστατο μέγεθος T , τότε πρέπει να ισχύει:

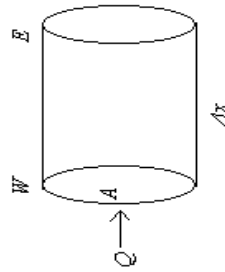
$$\frac{E(abcd)}{V_s} = \frac{E(afed)}{V_s} = \int_0^1 T dX = 1 \quad (\text{εξ. 3.8.})$$

Αυτή η τελευταία σχέση είναι ιδιαίτερα σημαντική, διότι με τη βοήθειά της μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά της ολοκλήρωσης κατά τη διαδικασία επίλυσης των μερικών διαφορικών εξισώσεων στη μοντελοποίηση της κλίνης (Perry and Green, 1997). Ουσιαστικά εκφράζει το ολικό ισοζύγιο μάζας του συστατικού: όσο συστατικό πέρασε από την κλίνη ώσπου να κορεστεί αυτή, τόσο θα έχει συγκρατηθεί από το υλικό της κλίνης (Perry and Green, 1997; Hall et al., 1966).

3.1.1.2. Βασικές αρχές σχεδιασμού

Ισοζύγιο Μάζας

Η προσρόφηση και η ιοντοεναλλαγή από υγρά διαλύματα μπορεί να θεωρηθεί ως ισοθερμοκρασιακή και ισοβαρής διεργασία, ενώ η προσρόφηση στην αέρια φάση μπορεί να είναι ακριβώς το αντίθετο. Ας θεωρηθεί διάλυμα συγκέντρωσης C_w (mol/L), εισέρχεται από το σημείο W σε όγκο ελέγχου μήκους Δz και εμβαδού επιφανείας A, με ογκομετρική παροχή Q (Σχήμα 3.5). Η αντίδραση λαμβάνει χώρα με ρυθμό (-R) και εξέρχεται με συγκέντρωση C_E (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).



Σχήμα 3.5 Όγκος ελέγχου

Κάτω από την υπόθεση πλήρους ανάμιξης, το ισοζύγιο μάζας στον όγκο ελέγχου είναι:

$$[\text{Είσοδος}] - [\text{Εξοδος}] + [\text{Παραγωγή}] - [\text{Κατανάλωση}] = [\text{Συσσώρευση}] \quad (\text{εξ. 3.9.})$$

Στην παρακάτω ανάλυση ως (ε) θα αναφέρεται ο όγκος που καταλαμβάνει η υγρή φάση ανά μονάδα όγκου ελέγχου (η αντίστοιχη στερεή φάση καταλαμβάνει $(1-\varepsilon)$)

$$\left[-D_L A \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_w + QC_w \right] - \left[-D_L A \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_E + QC_E \right] + [0] - [(1-\varepsilon)A\Delta_z[\rho_p(-r_m)]] = \left[\varepsilon A \Delta_z \frac{(C_E - C_w)}{\Delta t} \right] \quad (\text{εξ.3.10.})$$

Διαιρώντας με $(A\Delta z)$

$$-\frac{D_L}{\Delta_z} \left(-\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_w + \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_E \right) + \frac{Q}{A\Delta_z} (C_w - C_E) - (1-\varepsilon)[\rho_p(-r_m)] = \varepsilon \frac{(C_E - C_w)}{\Delta t} \quad (\text{εξ. 3.11.})$$

Θέτοντας $\Delta z \rightarrow 0$ προκύπτει η διαφορική εξίσωση (differential) της παραπάνω.

Και λαμβάνοντας υπόψη

$$\Delta z \rightarrow \partial z$$

$$\Delta t \rightarrow \partial t$$

$$C_w - C_E \rightarrow -\partial C \quad (\text{εξ. 3.12.})$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_E - \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_w \rightarrow \partial \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

προκύπτει

$$D_L \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{Q}{A} \frac{\partial C}{\partial z} - (1 - \varepsilon) [\rho_p (-r_m)] = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{εξ. 3.13.})$$

ή

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_s \frac{\partial C}{\partial z} - (-R) = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{εξ. 3.14.})$$

όπου:

ε : πορώδες κλίνης

u : πραγματική ταχύτητα ροής (m/s)

ρ_b : φαινόμενη πυκνότητα κλίνης, ίση με $(1 - \varepsilon) \rho_p$ (kg/m³)

A : εμβαδόν διατομής κλίνης (m²)

Q : ογκομετρική παροχή υγρού (m³/s)

C : η συγκέντρωση του διαλύματος

3.1.2. Εξισώσεις Κινητικής

Όσον αφορά την κινητική μπορεί να θεωρηθούν τρία στάδια:

- διάχυση με συναγωγή στο υγρό οριακό στρώμα, το οποίο είναι προσκολλημένο στην εξωτερική επιφάνεια του κάθε σωματιδίου του στερεού (liquid film diffusion)
- διάχυση στους πόρους του στερεού (pore diffusion)
- διάχυση στην επιφάνεια του στερεού, εσωτερικά και εξωτερικά (solid film diffusion)

Για το κάθε ένα στάδιο ισχύει και μια εξίσωση η οποία συνδέει τη συγκέντρωση στο υγρό με τη συγκέντρωση στο στερεό ή τη διεπιφάνεια μεταξύ στερεού-υγρού. Υπάρχουν δυο προσεγγίσεις: μια η οποία θεωρεί γραμμικές σχέσεις κινητικής (linear driving forces-LDF), ενώ η άλλη χρησιμοποιεί τις κλασικές διαφορικές εξισώσεις διάχυσης (κατά Fick) (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).

3.1.2.1. Γραμμικές εξισώσεις διάχυσης

Είναι η πιο απλή προσέγγιση και αναλύεται εκτενώς στη βιβλιογραφία (Perry and Green, 1997). Θεωρούνται δυο στάδια: μια διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα και μια διάχυση στο στερεό. Και οι δυο εξισώσεις, που αντιστοιχούν σε αυτές τις διαχύσεις (στάδια) έχουν την ίδια μορφή:

$$\text{έλεγχος από τη διάχυση στο στερεό: } \frac{\partial q}{\partial t} = K_s \cdot (q_i - q) \quad (\text{εξ. 3.15.})$$

$$\text{έλεγχος από το υγρό οριακό στρώμα: } \frac{\partial q}{\partial t} = K_f \cdot (C - C_i) \quad (\text{εξ. 3.16.})$$

Όπου K_s και K_f είναι σταθερές που περιέχουν τους τοπικούς συντελεστές μεταφοράς μάζας. Με το σύμβολο (i) συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού.

3.1.2.2. Διαφορικές εξισώσεις διάχυσης

Αντιστοιχεί μια εξίσωση για κάθε στάδιο: για τη διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα, στο στερεό και στους πόρους, αντίστοιχα (Perry and Green, 1997):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_f (C - C_\varepsilon) \quad (\text{εξ. 3.17.})$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{εξ. 3.18.})$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{εξ. 3.19.})$$

Η εξίσωση 3.17., ισχύει για την περίπτωση ελέγχου από το υγρό οριακό στρώμα και οι σχέσεις 3.18. και 3.19., για την περίπτωση ελέγχου από τη διάχυση στο στερεό και στο υγρό των πόρων, αντίστοιχα. Επίσης, όπου K_s και K_p , σταθερές οι οποίες περιέχουν τους αντίστοιχους για κάθε στάδιο συντελεστές διάχυσης.

3.1.2.3. Μοντέλα – Λύσεις εξισώσεων

A. Μεταφορά μάζας – μοντέλα διάχυσης ενός σταδίου

Τα μοντέλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη μοντελοποίηση της διαδικασίας και για τον υπολογισμό του ελέγχον σημείου του φαινομένου της προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η διάχυση σωματιδίων στη στερεά φάση είναι ο ελέγχον μηχανισμός. Όμως, το ελέγχον σημείο εξαρτάται σημαντικά από την ταχύτητα του διαλύματος, αφού σε χαμηλές ταχύτητες ο ελέγχον μηχανισμός μπορεί να είναι η διάχυση στο λεπτό οριακό στρώμα. Για τη χρήση απλών μοντέλων, δίδονται οι παρακάτω παραδοχές (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006):

1. Ιδανική ροή (plug flow): Στην περίπτωση αυτή, ο πρώτος όρος της εξίσωσης (3.14) απαλείφεται (όρος της αξονικής διασποράς). Αυτό συμβαίνει αν ο αριθμός Peclet της κλίνης είναι πάνω από 100. Για πληρωτικά υλικά ακανόνιστου σχήματος, όπως είναι οι ζεόλιθοι και ο ενεργός άνθρακας, κοκκομετρίας 0.5mm, κλίνη ύψους 50cm είναι ικανοποιητική, για ταχύτητες >0.2cm/s. Εντούτοις, χρησιμοποιώντας αναροϊκές διαδικασίες, η τιμή αυτή μπορεί να είναι κατά πολύ μικρότερη. Γενικότερα με χρήση αναρροής, η ποιότητα της ροής είναι πολύ καλύτερη, ειδικότερα σε χαμηλές ταχύτητες.
2. Υπόθεση σταθερού σχήματος καμπύλης (Constant pattern condition): Αυτή η υπόθεση μειώνει την εξίσωση ισοζυγίου μάζας (3.14) στην πιο απλή εξίσωση:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\bar{q}}{q_{\max}} \quad (\text{εξ. 3.20.})$$

Πρακτικά, η υπόθεση σταθερού σχήματος καμπύλης εφαρμόζεται στις ευνοϊκές ισορροπίες, και σε μεγάλους χρόνους αντίστασης. Όμως, η υπόθεση αυτή είναι "ασθενής" σε συστήματα με πολύ αργές κινητικές.

Πολλά απλοποιημένα μοντέλα κάτω από τις παραπάνω υποθέσεις έχουν προταθεί και αναλύονται στη βιβλιογραφία, και είναι στη μορφή είτε αριθμητικών είτε αναλυτικών λύσεων. Παρακάτω θα παρουσιαστούν απλοποιημένα μοντέλα κάτω από τις δύο προαναφερθείσες υποθέσεις. Για την αδιαστατοποίηση των εξισώσεων χρησιμοποιούνται τα παρακάτω μεγέθη:

$$A = \frac{\rho_b \cdot q_{max}}{C_o} \quad (\text{εξ. 3.21.})$$

$$T = \frac{t - \left(\frac{V_o \varepsilon}{Q} \right)}{\left(\frac{A \cdot V_o}{Q} \right)} \quad (\text{εξ. 3.22.})$$

$$N_f = \frac{k_f \cdot a_u \cdot V_o}{Q} \quad (\text{εξ. 3.23.})$$

$$N_p = \frac{15 \cdot D_p \cdot (1 - \varepsilon) \cdot V_o}{r_o^2 \cdot Q} \quad (\text{εξ. 3.24.})$$

$$N_s = \frac{15 \cdot D_s \cdot A \cdot V_o}{r_o^2 \cdot Q} \quad (\text{εξ. 3.25.})$$

όπου, t είναι ο χρόνος, V_o ο ολικός όγκος κλίνης, ε το πορώδες κλίνης, Q η ογκομετρική παροχή, ρ_b πυκνότητα κλίνης, q_{max} η λειτουργική χωρητικότητα, (D_p) και (D_s) ο συντελεστής διάχυσης στους πόρους και στο στερεό (m^2/s) αντίστοιχα και (N_i) ο αριθμός των μονάδων μεταφοράς, για την περίπτωση ελέγχου από το υγρό οριακό στρώμα (f), το στερεό (s) και τους πόρους (p), αντίστοιχα.

Οι εξισώσεις που ακολουθούν αποτελούν τις προσεγγιστικές λύσεις για μοντέλα σε διεργασίες κλίνης κάτω από τις υποθέσεις ιδανικής ροής και σταθερού σχήματος, για τις ισόθερμες **Langmuir**.

$$N_f(T-1) = \frac{\ln(X) - La \ln(1-X)}{1-La} + 1 \quad (\text{εξ. 3.26.})$$

$$N_s(T-1) = \frac{1}{\Psi_s} \left[\frac{La \ln(X) - \ln(1-X)}{1-La} - 1 \right] \quad (\text{εξ. 3.27.})$$

όπου:

$$\Psi_s = \frac{0.894}{1 - 0.106La^{0.5}} \quad (\text{εξ. 3.28.})$$

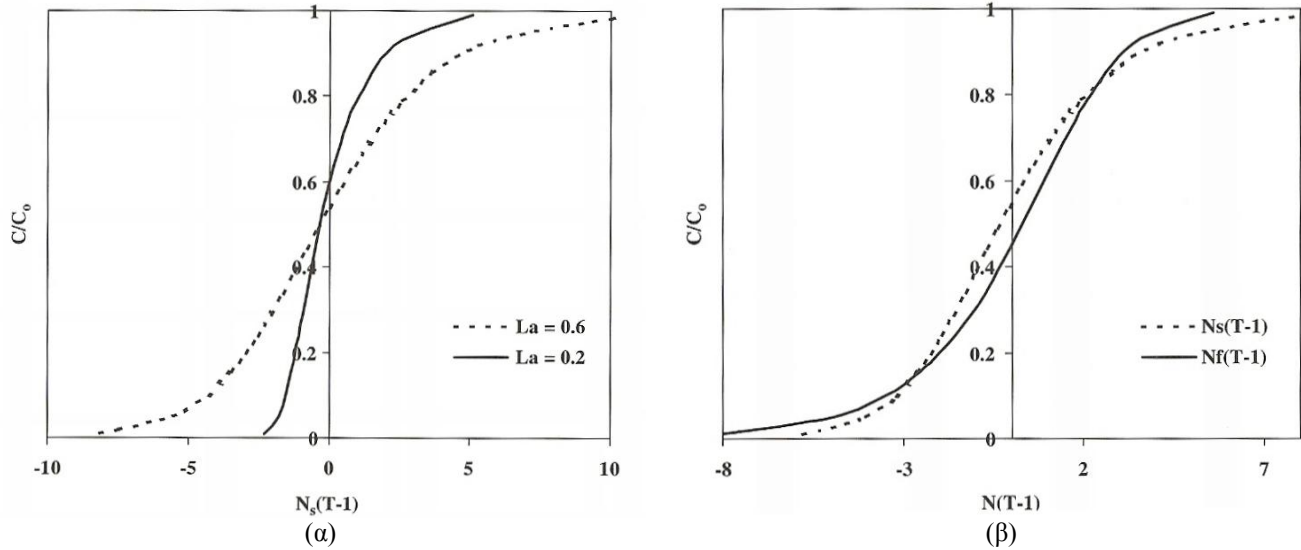
Η εξίσωση (3.26) αναφέρεται στην περίπτωση ελέγχου από το υγρό οριακό στρώμα, και η εξίσωση (3.27) στην περίπτωση ελέγχου από το στερεό. Πιο κάτω δίδονται οι εξισώσεις που βασίζονται στις υποθέσεις ιδανικής ροής και σταθερού σχήματος, που είναι ευνοϊκές στις ισόθερμες **Freundlich**.

$$N_f(T-1) = 1 + \ln(X) - \frac{Fr}{1-Fr} \ln \left(1 - X^{\frac{1-Fr}{Fr}} \right) + \omega \quad (\text{εξ. 3.29.})$$

$$\omega = \frac{Fr}{1-Fr} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{Fr}{k[k(1-Fr) + Fr]} \quad (\text{εξ. 3.30.})$$

Στο σχήμα 3.6.(α) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μοντέλου για διάχυση με έλεγχο στο στερεό (εξίσωση 3.27) και δύο διαφορετικές τιμές της σταθεράς Langmuir (La). Στο σχήμα 3.6.(β), παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μοντέλου για διάχυση στην περίπτωση ελέγχου από το στερεό και από το υγρό οριακό στρώμα (εξίσωση 3.26), για $La=0,5$. Από το σχήμα 3.6.(α), είναι φανερό ότι όσο πιο ευνοϊκή είναι η ισόθερμη (μικρότερη τιμή La), τόσο πιο απότομη η καμπύλη διάσπασης, και συνεπώς, τόσο καλύτερη η απόδοση της διεργασίας. Από το σχήμα 3.6.(β), είναι ξεκάθαρο ότι στην περίπτωση του ελέγχου από το υγρό οριακό

στρώμα, η καμπύλη έχει μια "ουρά" στην αρχή, ενώ στην περίπτωση ελέγχου της διάχυσης από το στερεό, η "ουρά" είναι στο τέλος.



Σχήμα 3.6. (α) Διάχυση με έλεγχο στο στερεό; (β) διάχυση με από το στερεό και από το υγρό οριακό στρώμα

Παρακάτω, παρουσιάζονται δύο μοντέλα που χρησιμοποιούν μη γραμμικές αναλυτικές εξισώσεις κινητικής με όρο διόρθωσης. Και οι δύο καλύπτουν τις περιπτώσεις ενός ελέγχον σταδίου. Στην πρώτη περίπτωση το ελέγχον στάδιο της διάχυσης είναι στους πόρους ενώ το δεύτερο στο στερεό. Και τα δύο μοντέλα καλύπτουν την περίπτωση της εξίσωσης ισορροπίας Langmuir. Για την περίπτωση της διάχυσης στους πόρους, οι εξισώσεις είναι:

$$N_p \cdot (T-1) = \frac{1}{\psi_{pore}} \cdot \left(-2 \cdot \sqrt{1-(1-La) \cdot X} - \frac{La}{1-La} \cdot \ln \rho_1 + \frac{\sqrt{La}}{1-La} \cdot \ln \rho_2 \right) + I_c \quad (\text{εξ. 3.31.})$$

$$\rho_1 = \frac{1 + \sqrt{1-(1-La) \cdot X}}{1 - \sqrt{1-(1-La) \cdot X}} \quad (\text{εξ. 3.32.})$$

$$\rho_2 = \frac{\sqrt{1-(1-La) \cdot X} + \sqrt{La}}{\sqrt{1-(1-La) \cdot X} - \sqrt{La}} \quad (\text{εξ. 3.33.})$$

$$I_c = 2.44 - 2.15 \cdot La \quad (\text{εξ. 3.34.})$$

$$\psi_{pore} = \frac{1}{La^2 + 1.83 \cdot (1-La)^{0.92}} \quad (\text{εξ. 3.35.})$$

Για την περίπτωση ελέγχου από τη διάχυση στο στερεό, οι εξισώσεις είναι:

$$N_s \cdot (T-1) = \frac{1}{\psi_{solid}} \cdot \left[\frac{1}{1-La^2} \cdot (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) \right] + I_c \quad (\text{εξ. 3.36.})$$

$$\lambda_1 = \ln \left[\frac{1}{(1+La) - 2 \cdot La \cdot X - (1-La) \cdot X^2} \right] \quad (\text{εξ. 3.37.})$$

$$\lambda_2 = La \cdot \ln \left(\frac{X + \frac{1+La}{1-La}}{1-X} \right) \quad (\text{εξ. 3.38.})$$

$$\lambda_3 = 2 \cdot La^2 \cdot \ln X \quad (\text{εξ. 3.39.})$$

$$\psi_{solid} = \frac{1}{La^{1.5} + 1.688 \cdot (1 - La)} \quad (\text{εξ. 3.40.})$$

$$I_c = -106.67 \cdot La^5 + 177.82 \cdot La^4 - 114.38 \cdot La^3 + 31.604 \cdot La^2 - 4.5323 \cdot La - 0.8408 \quad (\text{εξ. 3.41.})$$

Και τα δύο μοντέλα είναι καλές προσεγγίσεις, ειδικά όταν ενδιαφέρει το πρώτο μέρος της καμπύλης διάσπασης, το οποίο είναι μεγάλης σημαντικότητας σε βιομηχανικές εφαρμογές (Inglezakis and Pouloroulos, 2006).

Μια πιο προσεκτική ματιά στην υπόθεση σταθερού σχήματος καμπύλης

Κάτω από την υπόθεση της ιδανικής ροής, το σε μια κλίνη μπορεί να γραφεί ως:

$$u_s \cdot \frac{\partial X}{\partial z} + \rho_b \cdot \frac{q_{max}}{C_o} \cdot \frac{\partial Y}{\partial t} + \varepsilon \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = 0 \quad (\text{εξ. 3.42.})$$

Στην πιο πάνω εξίσωση οι μερικές παράγωγοι ως προς χρόνο είναι θετικές, ενώ η μερική χωρική παράγωγος είναι αρνητική. Επίσης, όπου $X=C/C_o$ και $Y=q/q_{max}$. Από την πιο πάνω εξίσωση προκύπτει η σχέση:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = - \left(\frac{u_s}{\varepsilon + \frac{q_{max} \cdot \rho_b}{C_o} \cdot \frac{\partial Y}{\partial X}} \right) \quad (\text{εξ. 3.43.})$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} < 0 \quad (\text{εξ. 3.44.})$$

Σε αυτή τη σχέση η μερική παράγωγος που εμφανίζεται στο πρώτο μέλος είναι η ταχύτητα με την οποία το μέτωπο της συγκέντρωσης ταξιδεύει στην κλίνη. Η συνθήκη constant pattern απαιτεί αυτή η ταχύτητα να είναι σταθερή, ή με άλλα λόγια να είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του διαλύματος, και αν αυτό συμβαίνει τότε κάθε σημείο της καμπύλης συγκέντρωσης-χρόνου (μέτωπο συγκέντρωσης) ταξιδεύει στην κλίνη με την ίδια ταχύτητα άρα δημιουργείται σταθερό σχήμα καμπύλης (συγκέντρωσης-χρόνου). Αυτή η κατάσταση περιγράφεται ως εξής: αφού σχηματιστεί το μέτωπο της συγκέντρωσης (front), τότε παραμένει अपαράλλαχτο καθώς κατεβαίνει την κλίνη. Αυτά όμως συμβαίνουν αν:

$$\frac{\partial Y}{\partial X} = const \Rightarrow Y = c_1 X + c_2 \Rightarrow Y = X \quad (\text{εξ. 3.45.})$$

Αυτή ακριβώς η σχέση $X=Y$, είναι η συνθήκη σταθερού σχήματος καμπύλης (constant pattern). Πρακτικά, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η συνθήκη σταθερού σχήματος καμπύλης ισχύει όταν:

$$\left(\frac{q_{max}}{C_o} \right) \cdot \left(\frac{u_s}{Z} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right)_x \gg 1 \quad (\text{εξ. 3.46.})$$

Ο πρώτος όρος είναι ο λόγος χωρητικότητας υλικού προς αρχική συγκέντρωση, ο δεύτερος όρος είναι το αντίστροφο του χρόνου παραμονής του συστατικού μέσα στην κλίνη και ο τρίτος όρος είναι η κλίση της καμπύλης συγκέντρωσης - χρόνου της κλίνης (breakthrough curve). Άρα για να είναι σε ισχύ η συνθήκη σταθερού σχήματος καμπύλης πρέπει να ισχύουν τα εξής:

- αραίο διάλυμα
- μεγάλης χωρητικότητας υλικό,
- μεγάλος χρόνος παραμονής, δηλαδή βαθιές κλίνες (deep beds) και χαμηλές ταχύτητες ροής,
- και τέλος, για να έχει μεγάλη (απότομη) κλίση η καμπύλη εξόδου της κλίνης πρέπει το σύστημα να ακολουθεί ευνοϊκή καμπύλη ισορροπίας ως προς το συστατικό του διαλύματος (Inglezakis and Pouloroulos, 2006).

B. Μεταφορά μάζας – μοντέλα διάχυσης συνδυασμένων σταδίων

Το μοντέλο αυτό καλύπτει την περίπτωση συνδυασμού των αντιστάσεων της διάχυσης στο υγρό οριακό στρώμα και διάχυσης στο στερεό αλλά και τις δυο αντιστάσεις ξεχωριστά. Το μοντέλο αυτό δίνει αναλυτική λύση η οποία χρησιμοποιεί γραμμικές εξισώσεις κινητικής με όρο διόρθωσης (η). Καλύπτει τις περιπτώσεις των εξισώσεων ισορροπίας Langmuir και Freundlich. Οι λύσεις είναι οι εξής (Inglezakis and Pouloropoulos, 2006):

Ισόθερμη Langmuir

$$\theta_\tau - X_\tau = \frac{1}{1+\zeta} \varphi_1 + \frac{\zeta}{1+\zeta} \frac{1}{\eta} \varphi_2 \quad (\text{εξ. 3.47.})$$

$$\varphi_1 = \frac{1}{1-La} \ln X_i - \frac{La}{1-La} \ln(1-X_i) - \ln[La+(1-La) \cdot X_i] - \frac{La}{1-La} \ln La + 1 \quad (\text{εξ. 3.48.})$$

$$\varphi_2 = \frac{La}{1-La} \ln X_i - \frac{1}{1-La} \ln(1-X_i) - 1 \quad (\text{εξ. 3.49})$$

$$\eta = 1 - 0.192 \cdot (1-La)^3 \quad (\text{εξ. 3.50.})$$

Ισόθερμη Freundlich

$$\theta_\tau - X_\tau = \frac{1}{1+\zeta} \omega_1 + \frac{\zeta}{1+\zeta} \frac{1}{\eta} \omega_2 + \frac{1}{1+\zeta} \frac{\zeta}{\zeta+\eta} \omega_3 \quad (\text{εξ. 3.51.})$$

$$\omega_1 = \frac{Fr}{Fr-1} \ln(X_i^{Fr-1} - 1) + 1 + \frac{\eta}{\zeta+\eta} \frac{Fr^2}{Fr-1} I_A \quad (\text{εξ. 3.52.})$$

$$\omega_2 = \frac{1}{Fr-1} \ln(1-X_i^{1-Fr}) + \frac{\zeta}{\zeta+\eta} \frac{1}{Fr-1} I_B \quad (\text{εξ. 3.53.})$$

$$\omega_3 = Fr-1 + \frac{Fr}{Fr-1} (I_A + I_B) \quad (\text{εξ. 3.54.})$$

$$\eta = 0.808 + 0.192Fr \quad (\text{εξ. 3.55.})$$

$$I_A = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n[n(1-Fr)] + Fr} \quad (\text{εξ. 3.56.})$$

$$I_B = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n[n(1-Fr)] + 1} \quad (\text{εξ. 3.57.})$$

όπου:

$$\theta_\tau = \frac{k_s a_u}{\rho_b(1+1/\zeta)} \cdot \left(t - \frac{\varepsilon \cdot Z}{u} \right) \quad (\text{εξ. 3.58.})$$

$$X_\tau = \frac{k_s a_u \gamma}{1+1/\zeta} \frac{Z}{u} \quad (\text{εξ. 3.59.})$$

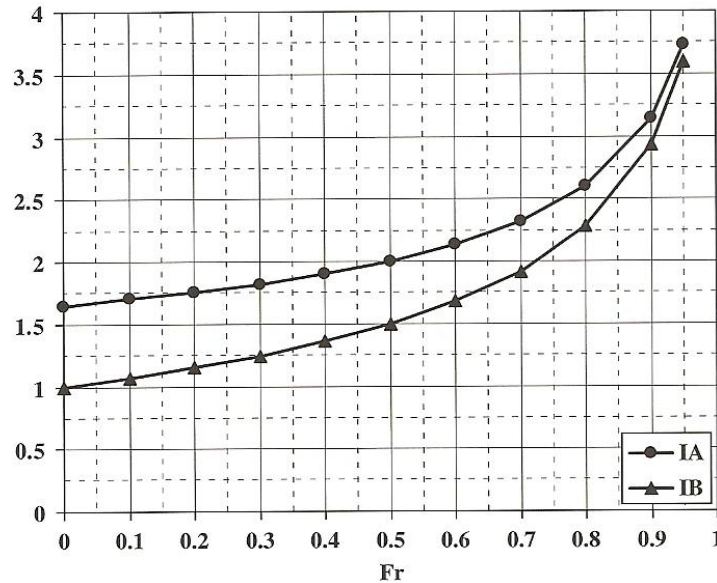
$$k_s a_u = \frac{15 \cdot D_s \rho_b}{r_o^2} \quad (\text{εξ. 3.60.})$$

$$\gamma = \frac{q_{max}}{C_o} \quad (\text{εξ. 3.61.})$$

$$\zeta = \frac{k_f a_u}{k_s a_u \gamma} \quad (\text{εξ. 3.62.})$$

$$a_u = \frac{3}{r_o} (1 - \varepsilon) \quad (\text{εξ. 3.63.})$$

όπου: (D_s) ο συντελεστής διάχυσης στερεάς φάσης (m^2/s), (k_f) ο συντελεστής συναγωγής (m/s), (r_o) η ακτίνα σωματιδίου (m) και (a_u) η ειδική εξωτερική επιφάνεια κλίνης (m^{-1}). Η παράμετρος (ζ) ονομάζεται μηχανική παράμετρος (mechanical parameter) και δείχνει τη σχετική ισχύ της αντίστασης στα στάδια της διάχυσης: αν τείνει στο μηδέν ελέγχει η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα, ενώ αν τείνει στο άπειρο ελέγχει η διάχυση στο στερεό. Για πρακτικούς λόγους, οι σειρές των I_A και I_B δίδονται στο Σχήμα 3.7. (Inglezakis and Pouloropoulos, 2006).



Σχήμα 3.7. Τιμές των I_A και I_B

Οι σχέσεις που συνδέουν τις συγκεντρώσεις στη διεπιφάνεια (X_i) με τις συγκεντρώσεις στην κύρια μάζα του υγρού (X), είναι:

Langmuir

$$X = \frac{(\zeta La + \eta)X_i + \zeta(1 - La)X_i^2}{(\zeta + \eta)[La + (1 - La)X_i]} \quad (\text{εξ. 3.64.})$$

Freundlich

$$X = \frac{\zeta X_i + \eta X_i^{Fr}}{\zeta + \eta} \quad (\text{εξ. 3.65.})$$

Λόγω του ότι οι λύσεις δίνονται συναρτήσει της σχετικής συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια (X_i), οι πιο πάνω σχέσεις είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για τη σύνδεσή τους με τη συγκέντρωση στην κύρια μάζα του υγρού, $X_i=f(X)$, που χρειάζεται για να αντιστοιχηθούν τελικά τα θ_i - X_i με τα (X). Για την ισόθερμη Langmuir

$$X_i = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (\text{εξ. 3.66.})$$

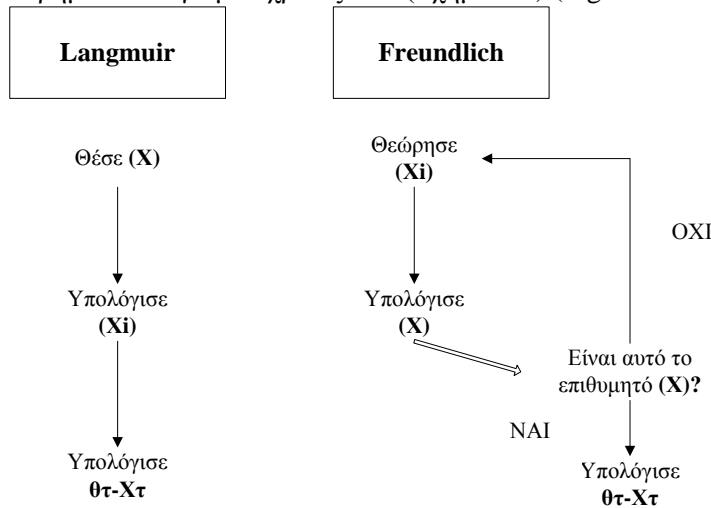
όπου:

$$a = \zeta(1 - La),$$

$$b = (\zeta La + \eta) - (\zeta + \eta)(1 - LaX)$$

$$c = -La(\zeta + \eta)X$$

Σημειώνεται ότι, στην περίπτωση του ελέγχου σταδίου στο στερεό, το X_i αντικαθίσταται από το X στις αναλυτικές λύσεις. Οι ίδιες εξισώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για η διάχυση στους πόρους, με την αντικατάσταση του όρου $k_s a_u$ να τεθεί ίσος με $15D_p(1-\varepsilon)/\gamma\tau_o^2$. Όμως δεν υπάρχει σαφής σχέση για την ισόθερμη Freundlich. Σε αυτή την περίπτωση για μια επιθυμητή τιμή X , πολλές τιμές X_i πρέπει να ελεγχθούν, και έτσι ένα επιπρόσθετο βήμα υπολογισμού χρειάζεται. (Σχήμα 3.8) (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).



Σχήμα 3.8. Χρήση του μοντέλου Miura.

Οι οριακές περιπτώσεις για τις αναλυτικές λύσεις για διάχυση σε εξωτερικό οριακό στρώμα ($\zeta \rightarrow 0$) και διάχυση σε στερεό ($\zeta \rightarrow \infty$) είναι τα ακόλουθα (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006):

3.1.2.3.1. Langmuir

$\zeta \rightarrow 0$

$$\theta_\tau - C_\tau = \frac{1}{1-La} \ln X - \frac{La}{1-La} \ln(1-X) + 1 \quad (\text{εξ. 3.67.})$$

και

$\zeta \rightarrow \infty$

$$\theta_\tau - X_\tau = \frac{1}{\eta} \left[\frac{La}{1-La} \ln X - \frac{1}{1-La} \ln(1-X) - 1 \right] \quad (\text{εξ. 3.68.})$$

3.1.2.3.2. Freundlich

$\zeta \rightarrow 0$

$$\theta_\tau - X_\tau = 1 + \ln X - \frac{Fr}{1-Fr} \ln(1 - X^{(1-Fr/Fr)}) - \frac{Fr^2}{1-Fr} I_A \quad (\text{εξ. 3.69.})$$

και

$\zeta \rightarrow \infty$

$$\theta_\tau - X_\tau = \frac{1}{\eta} \left[\frac{1}{Fr-1} \ln(1 - X^{(1-Fr)}) + \frac{1}{Fr-1} I_B \right] \quad (\text{εξ. 3.70.})$$

3.1.2.4. Μοντέλα επιφάνειας (Surface reaction models – Thomas – BDST model)

Το μοντέλο Thomas αναφέρεται και ως μοντέλο BDST από το "bed-depth-service-time". Στην πράξη το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται για κάθε είδους ισορροπία. Επιπρόσθετα, το απλοποιημένο αυτό μοντέλο αγνοεί τόσο τη αντίσταση στη μεταφορά μάζας στο στερεό και όσο και την εξωτερική αντίσταση (οριακό στρώμα), ώστε δέχεται ότι η ρόφηση γίνεται απευθείας στην επιφάνεια του στερεού. Η εξίσωση κατά Thomas για μια κλίνη εκφράζεται από (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006):

$$\frac{C_e}{C_0} \cong \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\Theta}{Q}(q_{max}M - C_0V_{tot})\right]} \quad (\text{εξ. 3.71.})$$

όπου

C_e, C_0 = οι συγκεντρώσεις εξόδου και εισόδου του διαλύματος αντίστοιχα

q_{max} = η μέγιστη χωρητικότητα

M = η ολική μάζα του προσροφητή

Q = η ογκομετρική παροχή

V_{tot} = ο όγκος εξόδου του διαλύματος

Θ = η σταθερά Thomas, όγκος/μάζα χρόνος

Το μοντέλο Thomas βρίσκει εφαρμογές και στο σχεδιασμό κλινών ιοντοεναλλαγής. Οι σταθερές q_{max} και Θ μπορούν να υπολογιστούν από τα δεδομένα της κλίνης και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο σχεδιασμό της διεργασίας. Η εξίσωση αυτή γίνεται απλούστερη ένα χρησιμοποιηθεί στη γραμμική της μορφή:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = \frac{\Theta q_{max} M}{Q} - \frac{\Theta C_0}{Q} V_{tot} \quad (\text{εξ. 3.72.})$$

3.1.3. Υδραυλική Σταθερών Κλινών

Οι αντιδραστήρες σταθεροποιημένης κλίνης αποτελούν αντιδραστήρες εμβολικής ροής η οποία χαρακτηρίζεται από ενιαίο χρόνο παραμονής όλων των μορίων εντός του αντιδραστήρα. Στους αντιδραστήρες αυτούς δεν υπάρχει καθόλου ανάμιξη στη διεύθυνση της ροής, ενώ αντίθετα υπάρχει πλήρης ανάδευση στην εγκάρσια διεύθυνση. Τα υλικά περνούν μέσα από τον αντιδραστήρα χωρίς να ανακατεύονται με επόμενα ή προηγούμενα (Γρηγοροπούλου και Φιλιππόπουλος, 1998; Smith, 1997).

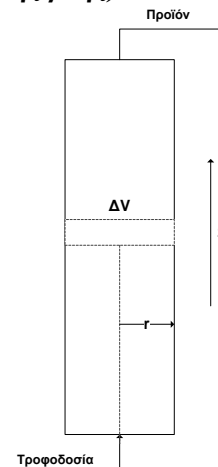
Οι συνθήκες λειτουργίας και ο εξοπλισμός του αντιδραστήρα, όπως και το σχήμα του είναι δυνατό να επηρεάσουν τις συνθήκες ανάμιξης. Ανάλογα, ο ρυθμός ροής και η μέθοδος εισαγωγής των αντιδρώντων μπορούν επίσης να επηρεάσουν την επίτευξη της εμβολικής ροής σ' ένα αυλωτό αντιδραστήρα με συνεχή ροή. Αναλυτικότερα η ποιότητα της ροής σε αυτού του τύπου τους αντιδραστήρες έχει άμεση σχέση με:

- τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κλίνης (σχέση χαρακτηριστικών μηκών μήκους και διαμέτρου κλίνης και διαμέτρου σωματιδίων πληρωτικού υλικού, καθώς και του σχήματός τους, προκατανομή),
- την ταχύτητα της ροής (αριθμός Reynolds),
- με τη δυναμική συμπεριφορά του αντιδραστήρα (αριθμός Peclet).
- με τη διαβροχή του κενού όγκου και των χρησιμοποιούμενων σωματιδίων,
- την πτώση πίεσης κατά μήκος της κλίνης,
- τον τύπο ροής (ανωροή ή κατωροή),
- τα φυσικά υδραυλικά χαρακτηριστικά της κλίνης (πορώδες και πυκνότητα κλίνης), και ακόμη
- την πιθανότητα ρευστοποίησης ή ανεπιθύμητης τριβής μεταξύ των σωματιδίων, είναι θέματα τα οποία θεωρούνται συγγενή μιας μελέτης για την υδραυλική της κλίνης

3.1.3.1. Ιδανικός Αυλωτός αντιδραστήρας με συνεχή ροή (Αντιδραστήρας εμβολικής ροής)

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, στον ιδανικό αντιδραστήρα εμβολικής ροής δεν υπάρχει ανάμιξη στη διεύθυνση της ροής. Αντίθετα, υπάρχει πλήρης ανάμιξη στη διεύθυνση κάθετα στη ροή (ακτινική διεύθυνση).

Ένας τέτοιος αντιδραστήρας απεικονίζεται στο Σχήμα 3.9. Οι συγκεντρώσεις θα διαφέρουν μόνο κατά μήκος της ακτινικής συντεταγμένης r . Η θερμοκρασία θα διαφέρει επίσης κατά μήκος του άξονα z , με εξαίρεση την περίπτωση ισοθερμοκρασιακής λειτουργίας. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι ο ρυθμός της αντίδρασης μεταβάλλεται με τη θέση μέσα στον αντιδραστήρα. Επομένως, ο στοιχειώδης όγκος στο ισοζύγιο μάζας πρέπει να είναι διαφορετικός κατά το μήκος, αλλά είναι δυνατό να εκτείνεται σε όλο το εύρος της διατομής του αντιδραστήρα. Συνήθως οι αντιδραστήρες με εμβολική ροή λειτουργούν σε μόνιμη κατάσταση, ώστε οι ιδιότητες, σε οποιαδήποτε θέση, να είναι σταθερές ως προς το χρόνο (Smith, 1997).



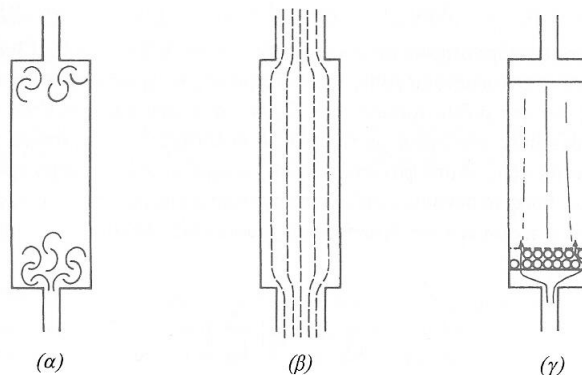
Σχήμα 3.9. Ιδανικός αντιδραστήρας με εμβολική ροή

3.1.3.1.1. Αποκλίσεις από τους ιδανικούς αντιδραστήρες

Στην περίπτωση της ιδανικής εμβολικής ροής είναι δυνατό να εμφανιστούν αποκλίσεις, οι οποίες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- (1) ανεπαρκή ανάμιξη κατά μήκος της αξονικής διεύθυνσης και
- (2) ανεπαρκή ανάμιξη κατά μήκος της ακτινικής διεύθυνσης.

Τα σχήμα 3.10.(α) και 3.10.(β) απεικονίζουν τις δύο αυτές ακραίες περιπτώσεις. Στο σχήμα 3.10.(α) οι στενώσεις στην είσοδο και στην έξοδο είναι τέτοιες ώστε οι στρόβιλοι και οι δίνες που δημιουργούνται να προκαλούν ανάμιξη στην αξονική διεύθυνση. Στο σχήμα 3.10.(β) απεικονίζεται η περίπτωση στην οποία το ρευστό ρέει με στρωτή ροή και με παραβολική κατανομή της ταχύτητας κατά τη διατομή του αντιδραστήρα. Εφόσον η διαδικασία της μοριακής διάχυσης είναι αργή, τα δακτυλιοειδή στοιχεία του ρευστού, που ρέουν μέσα στον αντιδραστήρα, αναμιγνύονται πολύ λίγο στην ακτινική διεύθυνση. Κοντά στα τοιχώματα, το ρευστό θα έχει μεγαλύτερο χρόνο παραμονής σε σχέση με τον πρότυπο αντιδραστήρα εμβολικής ροής, ενώ στο κέντρο θα έχει μικρότερο. Το αποτέλεσμα και πάλι θα είναι η μείωση του βαθμού μετατροπής. Επίσης, στην περίπτωση που υπάρχει καταλυτική κλίνη, είναι δυνατό να δημιουργηθούν στη ροή του αντιδρώντος μίγματος κανάλια προτίμησης, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.10.(γ) Η μη ομοιόμορφη τοποθέτηση του καταλύτη έχει σαν αποτέλεσμα την υψηλότερη ταχύτητα κοντά στο τοίχωμα του αντιδραστήρα όπου το πορώδες είναι μεγαλύτερο. Συνεπώς, ο χρόνος αντίδρασης (χρόνος παραμονής) κοντά στο τοίχωμα θα είναι μικρότερος απ'ότι στο κέντρο του αντιδραστήρα. Δηλαδή η συγκέντρωση του ρευστού θα μεταβάλλεται ακτινικά, με αποτέλεσμα να μην ικανοποιείται η απαίτηση της ακτινικής ανάμιξης.



Σχήμα 3.10. Αποκλίσεις από τη λειτουργία ιδανικής εμβολικής ροής: (α) αξονική ανάμιξη εξαιτίας εμφάνισης στρόβιλων και τύρβης ροής, (β) στρωτή ροή (φτωχή ανάμιξη στην ακτινική διεύθυνση), (γ) παράκαμψη του ρευστού σ'ένα καταλυτικό αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης.

Οι αποκλίσεις από την ιδανική λειτουργία είναι δυνατό να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες. Η πρώτη αφορά στη μη επαρκή ανάμιξη του ρευστού στη διεύθυνση της ροής του εξαιτίας της δημιουργίας καναλιών προτίμησης μέσα στον αντιδραστήρα. Στην περίπτωση αυτή οι στοιχειώδεις όγκοι του ρευστού παραμένουν στον αντιδραστήρα για διαφορετικούς χρόνους, με αποτέλεσμα να έχουν διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.

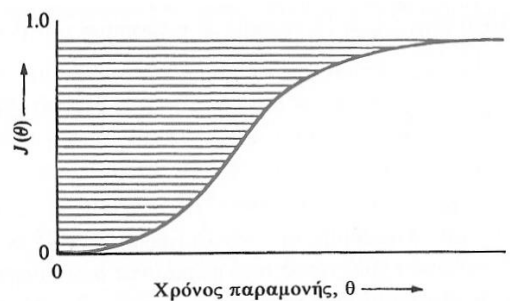
Η δεύτερη αφορά στη ροή κατά την οποία τα γειτονικά στοιχεία ρευστού αναμιγνύονται μερικά. Αν είναι γνωστή η κατανομή των χρόνων παραμονής του ρευστού που εγκαταλείπει τον αντιδραστήρα και η έκταση της ανάμιξης, τότε είναι δυνατό να υπολογιστούν οι επιδράσεις των παραπάνω αποκλίσεων στη μετατροπή. Τέτοιες πληροφορίες σπάνια είναι διαθέσιμες. Για ορισμένες, όμως, περιπτώσεις ανάμιξης είναι δυνατό να υπολογιστεί η επίδραση της συνεισφοράς των χρόνων παραμονής στη μετατροπή (Smith, 1997).

Γενικά για τις ανομοιομορφίες της ροής χρησιμοποιείται και η ονοματολογία των Buffham and Nauman σύμφωνα με την οποία ορίζονται τα παρακάτω φαινόμενα:

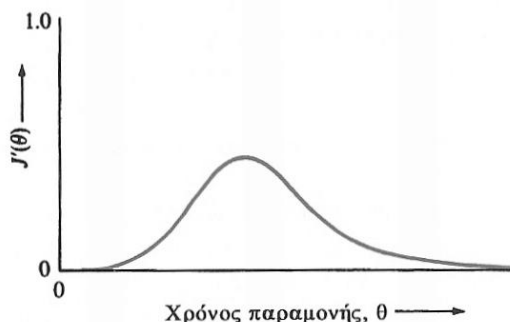
- **Νεκρές ζώνες:** περιοχές εκτός των ορίων του ρευστού, χωρίς δυνατότητα πρόσβασης
- **Στάσιμες ζώνες:** περιοχές στις οποίες το ρευστό δεν κινείται και μπορεί να συμβαίνει μεταφορά μάζας μέσω μοριακής διάχυσης μεταξύ αυτών και των ενεργών περιοχών
- **Ζώνες σχετικής στασιμότητας (sluggish-flow zones):** ζώνες από όπου διέρχεται ρευστό σε πολύ μικρότερο ρυθμό από το μέσο. Ο όρος αυτός ισοδυναμεί με την κανάλωση: ένα τμήμα του υγρού κινείται ταχύτερα από την είσοδο στην έξοδο σε σχέση με το υπόλοιπο που κινείται με πιο αργό ρυθμό.

3.1.3.2. Συνάρτηση Κατανομής Χρόνου Παραμονής.

Ο χρόνος που απαιτείται για να διατρέξει ένα μόριο τον αντιδραστήρα ονομάζεται χρόνος παραμονής και συμβολίζεται με θ . Δύο ιδιότητες του θ είναι σημαντικές: ο χρόνος που έχει περάσει από τη στιγμή που το μόριο εισήλθε στον αντιδραστήρα (ηλικία του μορίου) και ο χρόνος που απομένει μέχρι το μόριο να εξέλθει από τον αντιδραστήρα (υπολειπόμενος χρόνος ζωής). Βασικά, θα γίνει η μελέτη του αθροίσματος των χρόνων αυτών που ισούται με θ , αλλά είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι, λ.χ. μικροανάμιξη είναι δυνατό να λάβει χώρα μόνο μεταξύ των μορίων που έχουν τον ίδιο υπολειπόμενο χρόνο ζωής. Τα μόρια δεν είναι δυνατό να αναμιχθούν σε κάποιο σημείο του αντιδραστήρα και κατόπιν να διαχωριστούν σε κάποιο άλλο, ώστε να αποκτήσουν διαφορετικό υπολειπόμενο χρόνο ζωής. Ένας βολικός τρόπος ορισμού της κατανομής του χρόνου παραμονής είναι η συνάρτηση $J(\theta)$ του ρεύματος εξόδου που έχει χρόνο παραμονής μικρότερο του θ . Σε χρόνο μηδέν δεν θα έχει εισέλθει στον αντιδραστήρα καθόλου ρευστό. Δηλαδή για $\theta=0$ ισχύει ότι $J=0$. Επίσης, κανένα μέρος του ρευστού δεν είναι δυνατό να παραμείνει στον αντιδραστήρα για απεριόριστο χρονικό διάστημα. Δηλαδή το J θα προσεγγίζει τη μονάδα καθώς το θ θα τείνει στο άπειρο. Ένα τυπικό διάγραμμα της συνάρτησης $J(\theta)$ ως προς θ απεικονίζεται στο σχήμα 3.11.(α).



(α)



(β)

Σχήμα 3.11. Χρόνος παραμονής, θ

Οι μεταβολές της πυκνότητας, που μπορεί να προκαλούνται από τις διαφορές πίεσης και θερμοκρασίας, είναι δυνατό να επηρεάσουν το χρόνο παραμονής. Πρέπει δε να τονιστεί ότι αυτές υπερισχύουν των επιδράσεων που οφείλονται στις μεταβολές της ταχύτητας και στη μικροανάμιξη. Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να

γίνει μία περιγραφή της μικροανάμιξης. Για το λόγο αυτό, θεωρείται ότι η πυκνότητα κάθε στοιχείου του ρευστού παραμένει σταθερή, καθώς αυτό διέρχεται μέσα από τον αντιδραστήρα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, ο μέσος χρόνος παραμονής, που υπολογίζεται για όλα τα συστατικά του ρευστού, θα ισούται με:

$$\bar{\theta} = t_{avr} = \frac{V}{Q} \quad (\text{εξ. 3.73.})$$

όπου με Q παριστάνεται ο ογκομετρικός ρυθμός ροής. Για σταθερή πυκνότητα, ο Q είναι ο ίδιος τόσο στην τροφοδοσία όσο και στην έξοδο του αντιδραστήρα. Από τον ορισμό του $J(\theta)$, η παράγωγος $dJ(\theta)$ ισούται με το κλάσμα όγκου του ρεύματος εξόδου που έχει χρόνο παραμονής μεταξύ θ και $\theta + d\theta$. Έτσι, ο μέσος χρόνος παραμονής θα δίνεται από τη σχέση:

$$\bar{\theta} = \frac{\int_0^1 \theta dJ(\theta)}{\int_0^1 dJ(\theta)} = \int_0^1 \theta dJ(\theta) = \frac{V}{Q} \quad (\text{εξ. 3.74.})$$

Η γραμμοσκιασμένη περιοχή του Σχ.3.11(α), παριστάνει το θ . Είναι επίσης, δυνατό η κατανομή του χρόνου παραμονής (*residence time distribution-RTD*) να περιγραφεί από την κλίση της καμπύλης του σχήμα 3.10.(α). Η συνάρτηση $j'(\theta)=dJ(\theta)/d\theta$, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.10.(β), έχει τη μορφή των συνηθισμένων καμπυλών κατανομής. Η ποσότητα $J'(\theta)d\theta$ παριστάνει το κλάσμα του ρεύματος εξόδου με χρόνο παραμονής, μεταξύ θ και $\theta+d\theta$. Αντικαθιστώντας το $J'(\theta)d\theta$ ως προς $dJ(\theta)$ στην εξ.(3.74), προκύπτει η έκφραση του $\bar{\theta}$ ως προς $J'(\theta)$ (Smith, 1997).

$$\bar{\theta} = \int_0^{\infty} \theta J'(\theta) d\theta$$

ή

$$t_{avr} = \int_0^{\infty} t \cdot dF(t) \quad (\text{εξ. 3.75.})$$

Θα γίνει μια προσπάθεια σύνδεσης του χρόνου παραμονής με την έννοια της διαβροχής. Η διαβροχή ορίζεται ως το κλάσμα του κενού όγκου της κλίνης το οποίο είναι διαθέσιμο στη ροή (m^3/m^3). Με αυτή την έννοια η τιμή της είναι μικρότερη από αυτήν του πορώδους (ε) το οποίο δίνει το κλάσμα του κενού όγκου της κλίνης. Η διαβροχή επί του κενού όγκου της κλίνης (H) ορίζεται με τη βοήθεια του μέσου χρόνου παραμονής σύμφωνα με τη σχέση:

$$t_{avr} = \int_0^{\infty} t \cdot dF(t) = \frac{H \cdot V_o}{Q} \quad (\text{εξ. 3.76.})$$

όπου (V_o) ο φαινόμενος όγκος της κλίνης.

Ο θεωρητικός χρόνος παραμονής είναι:

$$\tau = \frac{\varepsilon \cdot V_o}{Q} \quad (\text{εξ. 3.77.})$$

αυτός ο χρόνος συμπίπτει με το μέσο χρόνο παραμονής στην περίπτωση που όλος ο όγκος της κλίνης είναι διαθέσιμος στη ροή. Έτσι, ο θεωρητικός χρόνος παραμονής (τ) θα μπορούσε να οριστεί ως μέσος χρόνος παραμονής υπό συνθήκες πλήρους διαβροχής ($H=\varepsilon$).

Σύμφωνα με τις πιο πάνω σχέσεις ισχύει:

$$H = \frac{t_{avr} \cdot Q}{V_o} = \frac{t_{avr} \cdot \varepsilon}{\tau} \quad (\text{εξ. 3.78.})$$

Επίσης, η διαβροχή μπορεί να εκφραστεί ως το ποσοστό επί (%) του κενού όγκου της κλίνης που είναι διαθέσιμος στη ροή:

$$\%h = \frac{t_{avr}}{\tau} * 100 \quad (\text{εξ. 3.79.})$$

Είναι φανερό ότι εκτός της περίπτωσης πλήρους διαβροχής, ο μέσος χρόνος παραμονής είναι πάντα μικρότερος του θεωρητικού χρόνου παραμονής.

Σε αυτό το σημείο θα γίνει μια ειδική αναφορά στις διεργασίες ιοντοεναλλαγής σε κλίνες. Στη σχετική βιβλιογραφία, όπως και στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιείται η έννοια της σχετικής ογκομετρικής παροχής (Q_{rel} : όγκοι κλίνης στη μονάδα του χρόνου), η οποία ισοδυναμεί με την ταχύτητα χώρου (τ_v). Η σχετική ογκομετρική παροχή ορίζεται ως εξής:

$$Q_{rel} = \tau_v = \frac{Q}{V_o} = \frac{1}{\tau_s} = \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (\text{εξ. 3.80.})$$

όπου (τ_s) ο γεωμετρικός χρόνος χώρου (δηλ. βάση του φαινόμενου όγκου κλίνης). Αυτός ο χρόνος αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία της ιοντοεναλλαγής σε κλίνες, ως χρόνος παραμονής ή χρόνος επαφής. Με αυτή την έννοια τα μεγέθη (τ_v) και (τ_s) είναι φαινόμενες ποσότητες και χρησιμοποιούνται ευρύτατα κατ' αναλογία με τη φαινόμενη ταχύτητα ροής. Είναι προφανές ότι ο πραγματικός χρόνος επαφής ισούται με το μέσο χρόνο παραμονής (t_{avr}) και όπως μπορεί να αποδειχθεί είναι αντιστρόφως ανάλογος της ογκομετρικής παροχής, όπως και το (τ) (Ιγγλεζάκη, 2002).

3.1.3.2.1. Κατανομές Χρόνου Παραμονής από Μετρήσεις Απόκρισης - Ιγνηθέτηση

Για ένα συγκεκριμένο τύπο αντιδραστήρα μ' ένα δεδομένο ρυθμό ροής, η RTD είναι δυνατό να υπολογιστεί από πειράματα απόκρισης. Στα πειράματα αυτά διαταράσσεται η συγκέντρωση ενός συστατικού στην είσοδο και γίνεται κατόπιν η μέτρηση των επιδράσεων στο ρεύμα εξόδου. Το συστατικό αυτό ονομάζεται *συστατικό αναφοράς*. Τρεις από τις πιο κοινές διαταραχές είναι: η βηματική, η παλμική (τετραγωνικό κύμα) και η ημιτονοειδής (Smith, 1997).

3.1.3.2.2. Αξονική και Ακτινική διασπορά

Στους αυλωτούς αντιδραστήρες η απόκλιση από την ιδανική εμβολική ροή μπορεί να οφείλεται στην αξονική διασπορά, την ακτινική διασπορά ή ακόμη στην ακτινική κατανομή της ταχύτητας του ρευστού. Αν υποθεθεί κλίνη πληρωμένη με σωματίδια διαμέτρου d_p , οι αναγκαστικές διαδοχικές παρακάμψεις των κόκκων από το ρευστό δημιουργούν τυχαία διασπορά, η οποία χαρακτηρίζεται από αξονική και ακτινική διάχυση. Οι τελευταίες χαρακτηρίζονται από δύο παραμέτρους, το φυσικό νόημα των οποίων αναπτύσσεται παρακάτω, τις D_L και D_R αντίστοιχα. Το φαινόμενο ενισχύεται σε πορώδη υλικά, γιατί το ρευστό αντιμετωπίζει το επιπρόσθετο στάδιο της διάχυσης στους πόρους

3.1.3.2.3. Αξονική διασπορά (Axial mixing)

Μία πακτωμένη κλίνη είναι μια διάταξη σωματιδίων, όπου στα κενά τους ρέει διάλυμα σε σχετική μεγάλη ταχύτητα. Η αξονική διασπορά ορίζεται κατά τη διεύθυνση της ροής. Αυτή οφείλεται στην επιτάχυνση της ροής στους κενούς όγκους μεταξύ των σωματιδίων ή την επιβράδυνσή της στην είσοδο αυτών, με αποτέλεσμα την ανάμειξη του στρώματος που προηγείται με το προηγούμενο.

Βάση του ισοζυγίου μάζας που μελετήθηκε για σταθεροποιημένη κλίνη με ιδανική ακτινική διασπορά προέκυψε η παρακάτω εξίσωση:

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_s \frac{\partial C}{\partial z} - (-R) = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{εξ. 3.81.})$$

Σε περίπτωση ιδανικής εμβολικής ροής $D_L=0$, ενώ σε ιδανική ανάμειξη το πρώτο μέρος της εξίσωσης είναι μηδέν.

Η κύρια παράμετρος σε αυτό το μοντέλο που χαρακτηρίζει την ποιότητα της ροής είναι ο συντελεστής αξονικής διασποράς. Βασιζόμενοι σε αυτοί την παράμετρο εισάγεται ο αριθμός Peclet.

$$Pe_p = \frac{u \cdot d_p}{D_L} \quad (\text{εξ. 3.82.})$$

όπου

d_p = διάμετρος σωματιδίου

u = μέση ταχύτητα διαλύματος

D_L = συντελεστής αξονικής διασποράς

Πολλαπλασιάζοντας τον αριθμό με τον όρο Z/d_p , όπου Z είναι το μήκος της κλίνης, προκύπτει από το σωματιδιακό Peclet, ο αριθμός Peclet κλίνης. Ο αριθμός Peclet κλίνης (βάση του μήκους της) χαρακτηρίζει την υδροδυναμική συμπεριφορά του δοχείου ενώ ο αντίστοιχος αριθμός βάση της διαμέτρου του σωματιδίου ονομάζεται αριθμός Bodenstein ή και σωματιδιακός Peclet (Pe_d) και χαρακτηρίζει την υδροδυναμική συμπεριφορά του σωματιδίου (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Η φυσική σημασία του αριθμού Peclet είναι η σχέση μεγέθους μεταξύ της συναγωγής και της διάχυσης:

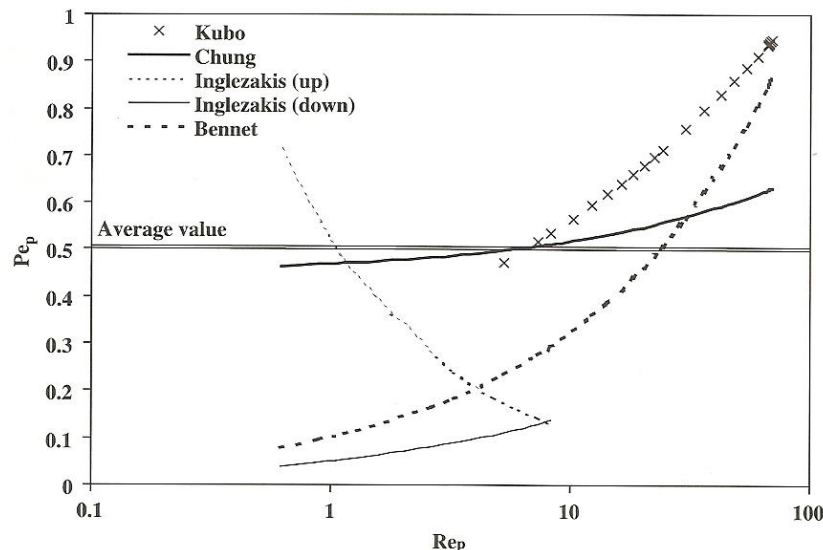
$$Pe = \frac{\text{ρυθμος μεταφορας με συναγωγη}}{\text{ρυθμος μεταφορας με διαχυση}} \quad (\text{εξ. 3.83.})$$

Σύμφωνα με τη σχέση αυτή, συμπεραίνεται ότι αύξησή του σημαίνει υψηλότερο ρυθμό μεταφοράς με συναγωγή παρά με διάχυση, δηλαδή ιδανικότερη ροή. Γενικότερα, υψηλοί αριθμοί κλίνης Peclet σημαίνει καλύτερη ποιότητα ροής, δηλαδή κοντινότερο σε ιδανική ροή. Τυπικά, εάν αυτός ο αριθμός είναι μεγαλύτερος του 100, η ροή υπολογίζεται ως ιδανική (εμβολική) ροή.

Στη σχετική βιβλιογραφία, υπάρχουν συντελεστές για τον υπολογισμό του σωματιδιακού αριθμού Peclet (Pe_p) για υλικά που χρησιμοποιούνται συχνά σε συστήματα προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής, όπως είναι οι ζεόλιθοι και παρόμοια υλικά με ακανόνιστο σχήμα (Inglezakis 2001, Specchia and Baldi 1977, Colombo et al., 1976). Για αυτά τα υλικά, που χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, η παρακάτω εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

$$Pe_p = L Re_p^k \quad (\text{εξ. 3.84.})$$

Όπου (L) είναι 0.523 για ανωροή, και 0.050 για κατωροή. Ο (k) θα ισούται με -0.645 για ανωροή, και 0.475 για κατωροή. Η συσχέτιση αυτή προέρχεται για αριθμούς Reynolds $0.6 < Re_p < 8.5$ (Σχήμα 3.12.) (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).



Σχήμα 3.12. Αξονική διασπορά σε κλίνη υγρού – στερεού ($\epsilon=0.45$)

Γενικά, για σφαιρικά και άλλα ακανόνιστα σχήματα σωματιδίων ο σωματιδιακός αριθμός Peclet βρίσκεται μεταξύ 0,3 και 0,8 για αριθμούς Reynolds μεταξύ 0,01 και 150. Για μια μεγάλη γκάμα αριθμών Reynolds, η εξίσωση του Chung μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

$$Pe_p = \frac{1}{\varepsilon} (0.2 + 0.011 Re_p^{0.48}) \quad (\text{εξ. 3.85.})$$

Σύμφωνα με τους Chung και Wen (1968), ο Pe_p είναι μεταξύ 0,06 και 0,3, δε φανερώνει κάποια τάση για $0.01 < Re_p < 10$, ενώ αυξάνεται σταθερά για $Re_p > 10$.

Η σχέση που προτάθηκε από τον Kubo et al. 1983 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για $10 < Re_p/\varepsilon < 2000$ (πείραμα υπό συνθήκες ανωροής).

$$Pe_p = 0.243 \varepsilon^{-0.27} Re_p^{0.27} \quad (\text{εξ. 3.86.})$$

Για κεραμικά στοιχεία με διαμέτρου 10-60mm, οι Bennet και Goodridge 1970 πρότειναν την παρακάτω συσχέτιση:

$$Pe_p = 0.1 Re_p^{0.51} \quad (\text{εξ. 3.87.})$$

3.1.3.2.4. Ακτινική διασπορά (radial mixing)

Η ακτινική διασπορά είναι αποτέλεσμα της συνεχούς διαίρεσης (splitting) και παράκαμψης (sidestepping) της ροής, λόγω των σωματιδίων της κλίνης που συναντάει στην πορεία της προς την έξοδο από αυτήν. Ορίζεται η διασπορά κατά την ακτίνα της κλίνης.

Ο σωματιδιακός αριθμός Peclet ορίζεται ως (Carberry, 1976):

$$Pe_p = \frac{u \cdot d_p}{D_R} \quad (\text{εξ. 3.88.})$$

όπου, D_R = συντελεστής ακτινικής διασποράς. Πολλαπλασιάζοντας τον αριθμό με $D/2d_p$, όπου D είναι η διάμετρος της κλίνης, προκύπτει ο αριθμός Peclet κλίνης. Μικρός αριθμός κλίνης Peclet, σημαίνει καλύτερη ποιότητα ροής, δηλαδή κοντινότερη σε ιδανική ροή. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι πλήρης ανάμιξη (υψηλό D_R) στην ακτινική διασπορά είναι η ιδανική συνθήκη ροής.

Σύμφωνα με τον Gunn 1968, για κλίνες με σφαιρικά σωματίδια ($\varepsilon=0.4$), ο ακτινικός αριθμός Peclet είναι μεταξύ 10-40, για αριθμούς Reynolds $0,08 < Re_p < 1000$.

Από τη θεωρητική αλλά και την πειραματική μελέτη προκύπτει ότι ο αριθμός Peclet της ακτινικής διασποράς είναι 5 με 6 φορές μεγαλύτερος από αυτόν της αξονικής διασποράς. Φυσικά το ζητούμενο σε μια κλίνη είναι η επίτευξη πλήρους ανάμιξης ακτινικά και μηδενικής ανάμιξης αξονικά.

Όπως σημειώνεται στη βιβλιογραφία (Gunn, 1968), εάν η διάμετρος της κλίνης είναι μεγαλύτερη από 12 φορές τη διάμετρο των χρησιμοποιούμενων σωματιδίων, μπορεί να θεωρηθεί ότι η ταχύτητα είναι ομοιόμορφη σε όλη τη διατομή. Φυσικά ένα σύστημα προκατανομής του υγρού βοηθάει σε αυτό, όπως π.χ. αναφέρεται και στη βιβλιογραφία (Douglas and Vermeulen, 1984; Ebach and White, 1958; Liles and Geankoplis, 1960; Carbery and Bretton, 1958). Βάσει παρόμοιου σκεπτικού στην ανάλυση της βιβλιογραφίας (Chung and Wen, 1968), αναφέρεται ότι εάν ο λόγος του μήκους της κλίνης προς τη διάμετρό της είναι μεγάλος, και η ταχύτητα ροής αρκετά υψηλή, τότε η ακτινική διασπορά μπορεί να αγνοηθεί. Γενικότερα, συγκεκριμένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά πρέπει να εφαρμόζονται στις κλίνες για ομοιόμορφες ροές:

$$\frac{Z}{D} \geq 5$$

$$\frac{D}{d_p} \geq 12 - 30 \quad (\text{εξ. 3.89.})$$

$$\frac{Z}{d_p} \geq 50 - 150$$

όπου:

D= η διάμετρος της κλίνης

Z= το ύψος της κλίνης

d_p= η διάμετρος του σωματιδίου.

3.1.3.3. Περὶ του υγρού παρακράτηματος

Το υγρό παρακράτημα είναι κρίσιμο κυρίως σε κατωροϊκές διεργασίες κλίνης σε αντίθεση με αναροϊκές όπου το υγρό πρακτικά καταλαμβάνει όλο τον εξωτερικό ελεύθερο όγκο της κλίνης. Το συνολικό παρακράτημα (h_t) αποτελείται από δυο επιμέρους: το στατικό παρακράτημα (h_s), και το δυναμικό παρακράτημα (h_d). Το στατικό παρακράτημα είναι ο όγκος του υγρού που είναι προσκολλημένος στα σωματίδια της κλίνης και άρα στάσιμος, και το δυναμικό παρακράτημα, είναι ο όγκος του υγρού που ρέει συνεχώς μέσα από την κλίνη (Inglezakis and Poulouros, 2006).

Γενικά, το υγρό παρακράτημα μπορεί να υπολογισθεί είτε με ζύγιση (weighting/drainage methods), είτε με ιχνηθέτηση, μέσω του πειραματικού χρόνου παραμονής (tracing/dynamic methods) (Kushalkar and Pangarkar, 1990; Van Swaaij et al., 1969; Urrutia et al., 1996; Bennett and Goodridge, 1970). Έτσι μπορεί να υπολογισθεί ο ενεργός ή διαθέσιμος όγκος της κλίνης. Στην περίπτωση πορωδών σωματιδίων σε αυτό τον ενεργό όγκο θα συμπεριλαμβάνεται και ο εσωτερικός όγκος των σωματιδίων. Βεβαίως η ιχνηθέτηση σε πορώδη σωματίδια είναι δυνατόν να χαρακτηρίσει ακόμη και τη διαβροχή των εσωτερικών πόρων του πληρωτικού υλικού (Lapidus, 1957). Γενικά οι δυο προαναφερθείσες μέθοδοι δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα, και μάλιστα η ιχνηθέτηση δίνει μικρότερη διαβροχή από ότι η ζύγιση: φαίνεται ότι, ανάλογα με τη μέθοδο, συμβαίνει πολλές φορές, ένα ποσοστό του όγκου της κλίνης να μην είναι προσπελάσιμο στον ιχνηθέτη. Αυτό το ποσοστό αφορά βέβαια το στατικό παρακράτημα, το οποίο επικοινωνεί με την υπόλοιπη ροή μέσω διάχυσης (Saroja et al., 1998; Kushalkar and Pangarkar, 1990). Υπάρχουν και περιπτώσεις που οι δυο μέθοδοι συμφωνούν, και μάλιστα αυτό είναι περισσότερο εφικτό εάν χρησιμοποιηθεί βηματική επιβολή ιχνηθέτη (Kushalkar and Pangarkar, 1990; Van Swaaij et al., 1969; Bennett and Goodridge, 1970).

Το υγρό παρακράτημα που βασίζεται στο κλάσμα του συνολικού όγκου της κλίνης που καταλαμβάνεται από το υγρό (h_e), και το υγρό παρακράτημα που αναφέρεται επί του κενού όγκου αυτής (h_v), συσχετίζονται ως ακολούθως:

$$h_v = \frac{V_{liquid}}{\varepsilon V_{totalbed}} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{V_{liquid}}{V_{totalbed}} \right) = \frac{h_e}{\varepsilon} \quad (\text{εξ. 3.90.})$$

$$0 \leq h_e \leq \varepsilon, \text{ ενώ } 0 \leq h_v \leq 1.$$

Για ζεόλιθους και άλλα παρόμοια υλικά, σε υδατικά διαλύματα, η επόμενη εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί (Inglezakis, 2001)

$$\%h_{v,t} = 21 + 99.72u_s^{0.52} \quad (\text{εξ. 3.91.})$$

Σε αυτή την εξίσωση, το $\%h_{v,t}$ αντιστοιχεί στο ποσοστό κενού όγκου (διαθέσιμου), ο οποίος καταλαμβάνεται από το υγρό, όπου u_s σε cm/s. Το σταθερό μέρος στην εξίσωση υπολογισμού του υγρού παρακράτηματος

(21%), είναι το στατικό υγρό παρακράτημα. Η εξίσωση αυτή προέκυψε από πειράματα σε κλίνες κλινοπιλόλιθου κοκκομετρίας 1,18-1,4mm.

Για άλλες κοκκομετρίες το δυναμικό παρακράτημα μπορεί να υπολογιστεί ως εξής: Σύμφωνα με τις σχετικές εξισώσεις, το δυναμικό παρακράτημα βασιζόμενο στο κενό όγκου (διαθέσιμο) είναι ανάλογο με $d_p^{-0,54} \cdot \varepsilon^{-0,66}$, $d_p^{-0,72} \cdot \varepsilon^{-0,65} (1-\varepsilon)^{0,65}$, και $d_p^{-0,65} \cdot \varepsilon^{-1} (1-\varepsilon)$. Το πορώδες της κλίνης μπορεί να θεωρηθεί ίδιο για διάφορες κοκκομετρίες, το οποίο ισχύει για μικρές τιμές λόγου d_p/D . Η επόμενη αναλογία μπορεί να εξαχθεί:

$$\frac{\%h(d_{p1})}{\%h(d_{p2})} \cong \left(\frac{d_{p2}}{d_{p1}} \right)^m \quad (\text{εξ. 3.92.})$$

Μία τυπική τιμή για το m είναι μεταξύ 0,54 και 0,72. Για δυναμική παρακράτηση, η τιμή 0,72 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ακανόνιστα σχήματα σωματιδίων, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας και οι ζεόλιθοι.

Το στατικό παρακράτημα σχετίζεται με τον αριθμό Eotvos (Eo):

$$Eo = \frac{\rho g d_p^2}{\sigma_L} \quad (\text{εξ. 3.93.})$$

Όπου (σ_L) η επιφανειακή τάση σε (N/m), η οποία για το νερό είναι ίση με την τιμή $71.2 \cdot 10^{-3}$. Για μικρό αριθμό (Eo), κάτω από 10, το στατικό παρακράτημα σταθεροποιείται σε μια τιμή γύρω στο $0.05 \text{ m}^3/\text{m}^3$, ενώ όσο αυξάνει ο αριθμός (Eo) πάνω από 10 το στατικό παρακράτημα μειώνεται συνεχώς. Πρακτικά η τιμή του στατικού παρακρατήματος θεωρείται ίση περίπου με $0,05 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Ωστόσο, η πλήρης ανάλυση έχει γίνει από τον Saez et al. (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006), όπου η μέγιστη τιμή του στατικού παρακρατήματος για χαμηλούς αριθμούς (Eo), έως 0,01, είναι ίση με $0,11 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Η σχέση που προέκυψε για σφαιρικά σωματίδια είναι η εξής:

$$h_{e,s} = \frac{0.11}{1 + Eo} \quad (\text{εξ. 3.94.})$$

Όπου ($h_{e,s}$) το στατικό παρακράτημα σε m^3/m^3 . Ο αριθμός (Eo), για νερό και σωματίδια διαμέτρου 0,2 και 3.5mm, η ακόλουθη εξίσωση μπορεί να εξαχθεί

$$h_{e,s} = -0.0453d_p + 0.053 \quad (\text{εξ. 3.95.})$$

όπου d_p σε m (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).

3.1.3.4. Περί του πορώδους σωματιδίων - πορώδους κλίνης

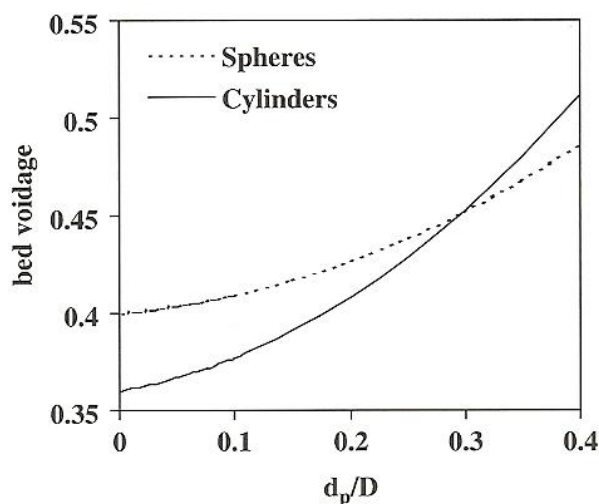
Η τιμή του πορώδους είναι το μέγεθος εκείνο το οποίο χρησιμοποιείται συχνότερα για το χαρακτηρισμό του πληρωτικού υλικού μιας κλίνης. Η ανομοιομορφία του πορώδους στον όγκο της κλίνης προκαλεί μεταβολές της ταχύτητας και αποκλίσεις από την ιδανική ροή. Επομένως, είναι σημαντικός ο προσδιορισμός των παραμέτρων που επηρεάζουν την τιμή του και καθορίζουν την κατανομή του στον όγκο της στήλης. Οι παράμετροι αυτές είναι:

- ο λόγος διαμέτρων, D/d_p
- το μέγεθος των σωματιδίων, d_p
- το σχήμα των σωματιδίων και ο βαθμός ανομοιομορφίας αυτών
- η μέθοδος πλήρωσης της στήλης

Η μελέτη της μη ιδανικής ροής σε κλίνη κλινοπιλόλιθου χαρακτηρίζεται από την ιδιαιτερότητα, σε σχέση με τα συνήθη συστήματα ότι τα σωματίδια παρουσιάζουν εσωτερικό πορώδες.

Η πιο πάνω ανάλυση για τον υπολογισμό του υγρού παρακρατήματος για διαφορετικές κοκκομετρίες σωματιδίων (εξ. 3.92.), βασίζεται στη θεώρηση ότι το πορώδες της κλίνης είναι το ίδιο για διαφορετικές κλίνες με το ίδιο υλικό.

Ωστόσο, το πορώδες της κλίνης εξαρτάται από το λόγο d_p/D . Μπορεί να αποδειχθεί ότι για τιμές του λόγου $d_p/D < 0.1$, το πορώδες της κλίνης μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά σταθερό. Είναι σύνηθες πρακτική να χρησιμοποιούνται λόγοι μικρότεροι του 0,1, και έτσι το πορώδες των κλινών να θεωρείται ίδιο για όμοιες κλίνες. Για παράδειγμα, μια κλίνη που αποτελείται από σωματίδια διαμέτρου 2mm πρέπει να έχει διάμετρο μεγαλύτερη από 2cm, το οποίο οδηγεί σε λόγο $d_p/D = 0.1$. Αναφέρεται ότι το πορώδες κλίνης είναι σημαντικό για πειράματα εργαστηριακής κλίμακας. Στο Σχήμα 3.13, παρουσιάζονται οι συσχετίσεις του Dixon για σφαιρικά και κυλινδρικά σωματίδια (Dixon, 1988; Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).



Σχήμα 3.13. Πορώδες κλίνης συναρτήσει d_p/D (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).

Είναι φανερό ότι για $d_p/D < 0.1$, οι διαφορές στο πορώδες κλίνης είναι μικρές, ενώ για $d_p/D > 0.1$, το πορώδες κλίνης επηρεάζεται κατά πολύ από το λόγο των διαμέτρων. Για ακανόνιστα σχήματα σωματιδίων, επιπλέον μετρήσεις πρέπει να διενεργούνται έτσι ώστε να υπολογίζεται το πορώδες κλίνης και η εξάρτηση από το λόγο d_p/D . Για παράδειγμα, για ακανόνιστα σχήματα σωματιδίων ζεόλιθου (κλινοπιπλόλιθου), το πορώδες της κλίνης μετρήθηκε να είναι στο εύρος 0,48-0,51 για d_p/D μεταξύ 0,019 και 0,074. Επίσης, η πτώση πίεσης είναι πολύ ευαίσθητη στο πορώδες κλίνης, και πιο συγκεκριμένα ο λόγος d_p/D έχει μεγάλη επίδραση στη πτώση πίεσης κατά μήκος της κλίνης όταν ο λόγος $d_p/D > 0.1$. Αυτό φαίνεται και από το Σχήμα 3.13, όπου μετά από $d_p/D > 0.1$ το πορώδες της κλίνης αλλάζει σημαντικά (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).

3.1.3.5. Επίδραση σχήματος και βαθμού ανομοιομορφίας σωματιδίων

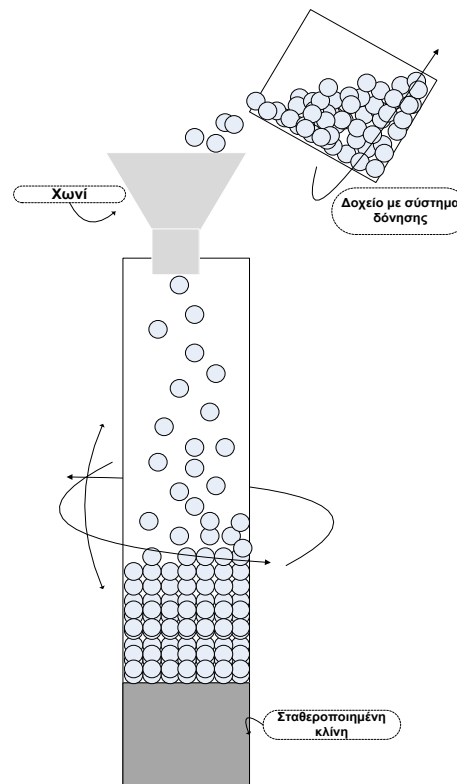
Είναι γνωστό ότι τόσο η αξονική διασπορά (eddy diffusion) όσο και η μακροσκοπική μη ιδανική ροή (flow maldistribution) ενισχύονται από την ανομοιομορφία και τη μη σφαιρικότητα των σωματιδίων πλήρωσης (Helfferich, 1962; Perry and Green, 1997). Επίσης, στη βιβλιογραφία (Douglas et al., 1984) αναφέρεται ότι ο βασικός λόγος εμφάνισης της κανάλωσης (channeling) είναι η μη ομοιογενής κατάσταση της κλίνης (packing nonhomogenities) η οποία εντείνεται από το ακανόνιστο σχήμα των σωματιδίων, ειδικά αν το μέγεθος των σωματιδίων είναι κάτω από 1 mm. Αν και παρουσιάζεται κανάλωση, οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της μη ιδανικής ροής είναι οι συνήθεις. Επίσης, το ακανόνιστο σχήμα των σωματιδίων είναι ο κύριος λόγος της διαφοράς που παρουσιάζουν τα πειράματα από διάφορους ερευνητές (Chung and Wen, 1968). Συνεπώς, το ακανόνιστο σχήμα των σωματιδίων πλήρωσης της στήλης εντείνει τη μη ιδανικότητα της ροής (macromixing) και άρα δίνει χαμηλότερους αριθμούς Peclet.

3.1.3.6. Επίδραση μεθόδου πλήρωσης της στήλης

Ένα σημαντικό πρόβλημα που σχετίζεται με τη μέθοδο πλήρωσης μιας στήλης, είναι η αστάθεια στη δομή της. Είναι πειραματικά διαπιστωμένο ότι το πορώδες μιας στήλης μπορεί να αναπαραχθεί με αρκετή ακρίβεια, ενώ αντίθετα, η σχετική διάταξη των σωματιδίων γίνεται εντελώς τυχαία.

Επομένως, όσο πιο ακριβής και αναπαραγωγίσιμη είναι η μέθοδος πλήρωσης τόσο πιο ομοιόμορφα θα κατανέμονται τα σωματίδια στην κλίνη. Ωστόσο, ο Gunn αναφέρει ότι ακόμη και η επαναπλήρωση μιας κλίνης, με ίδια μέθοδο και υλικό, δίνει διαφορετικά αποτελέσματα στις μετρήσεις των διασπορών (Gunn, 1971).

Για την καλύτερη πλήρωση της κλίνης, το ορυκτό τοποθετείται τμηματικά μέσα σε αυτή, και με δονήσεις ή με ελαφριά "κτυπήματα" στο εξωτερικό μέρος της στήλης, αναγκάζεται να παχθωθεί όσο το δυνατόν καλύτερα. Μεγάλη προσοχή δίνεται στην πάχτωση της κλίνης με τα ορυκτά, έτσι ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα σχάσεων.



Σχήμα 3.14. Μέθοδος πλήρωσης της στήλης

3.1.3.7. Κατανομή υγρού

3.1.3.7.1. Γενικά

Γενικά, από μακροσκοπικής άποψης, η κακή ροή (maldistribution) μπορεί να χωριστεί σε δυο επιμέρους φαινόμενα (Stanek, 1994).

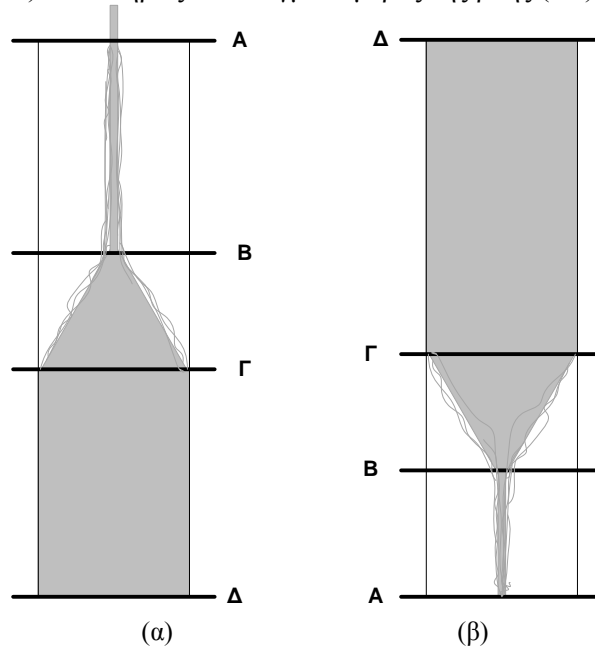
- Το πρώτο είναι η μικρής κλίμακας κακή ροή, η οποία συνδέεται με τα λεγόμενα ως προτεινόμενα κανάλια (preferred paths). Είναι το φαινόμενο κατά το οποίο το υγρό ακολουθεί κάποια συγκεκριμένα "μονοπάτια", καθώς ταξιδεύει μέσα στην κλίνη, τα οποία και διατηρεί με το χρόνο, εκτός και αν γίνει επαναπλήρωση της κλίνης. Το ίδιο φαινόμενο ονομάζεται και κανάλωση (channelling).
- Το δεύτερο φαινόμενο, είναι η μεγάλης κλίμακας κακή ροή, η οποία συνδέεται με τη μη ομοιόμορφη αρχική κατανομή του υγρού (initial distribution) ή/και τα λεγόμενα wall effects. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Stanek, 1994), σοβαρότερη είναι η μεγάλης κλίμακας κακή ροή, αφού η μικρής κλίμακας έχει μικρή επίδραση στη διεργασία.

Η έννοια της ποιότητας κατανομέα (distributor quality) και της κακής κατανομής του υγρού (liquid maldistribution), σε κλίνες με πληρωτικά υλικά, συναντώνται συχνά στη βιβλιογραφία, και είναι δυο έννοιες στενά συνδεδεμένες μεταξύ τους. Είναι φανερό ότι η καλύτερη ποιότητα κατανομής πρέπει να έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της κατανομής του υγρού (Klemas and Bonilla, 1995).

Η ποιότητα του κατανομέα D_0 , αντιστοιχεί στο επί τοις % ποσοστό της επιφάνειας της κλίνης, στην είσοδο της, η οποία έχει ομοιόμορφα διαβρεχτεί. Η κακή κατανομή στην είσοδο της κλίνης (M_{d0} , initial maldistribution), είναι ένας στατιστικός μέσος όρος της τυπικής απόκλισης του ρυθμού μαζικής ροής του υγρού δια της ελεύθερης επιφάνειας στην κορυφή της κλίνης. Τα δυο μεγέθη συνδέονται με την πιο κάτω μαθηματική σχέση (Klemas and Bonilla, 1995):

$$M_{do} = 100 \left[\frac{(100 - D_Q)}{D_Q} \right]^{0.5} \quad (\text{εξ. 3.96.})$$

Για παράδειγμα για ποιότητα κατανομέα κοντά στο 90-95%, η αρχική κακή κατανομή του υγρού θα έχει την τιμή 23-33%. Αυτό σημαίνει ότι ο κατανομέας θα πρέπει να έχει εξαιρετικά καλή ποιότητα ώστε να εξασφαλιστεί μικρή αρχική κακή κατανομή στην κλίνη. Η ροή του υγρού ((α) κατωροή, (β) ανωροή) στην είσοδο της κλίνης (ΑΒ και ΒΓ) στο πλήρως αναπτυγμένο μέρος της ροής (ΓΔ) φαίνεται στο σχήμα 3.15.



Σχήμα 3.15. Κατανομή στερεού εντός της στήλης (α) κατωροή, (β) ανωροή.

Υπάρχουν τρία βασικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν τη έννοια της ποιότητας κατανομής (liquid distribution quality) (Perry et al., 1990):

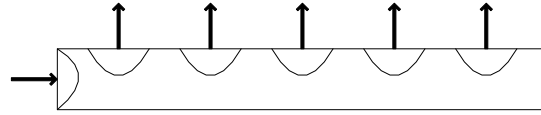
- ο αριθμός των σημείων κατανομής (πυκνότητα κατανομής),
- η γεωμετρική ομοιομορφία των σημείων κατανομής κατά μήκος της επιφανείας της στήλης και
- η ομοιόμορφη ροή του υγρού από τα σημεία κατανομής.

Στην ιδανική περίπτωση, ο αριθμός των ανοιγμάτων (pour ή drip points) του κατανομέα πρέπει να αντιστοιχούν στη φυσική πυκνότητα των καναλιών της κλίνης (Stanek, 1994). Σε κλίνες μεγάλης διαμέτρου ο αριθμός αυτός πρέπει να είναι μεταξύ 35 και 215 ανοίγματα ανά τετραγωνικό μέτρο ή εναλλακτικά χρειάζεται τουλάχιστον ένα άνοιγμα ανά 10 έως 12 σωματίδια που βρίσκονται στη διατομή της κλίνης (Klemas and Bonilla, 1995; Perry et al., 1990).

Για κλίνες με πληρωτικό υλικό είναι αναγκαία και η ανακατανομή του υγρού ανά διαστήματα που ποικίλουν από 3 έως 10 φορές τη διάμετρο της στήλης (Treybal, 1980). Η ροή σε μονοφασική κατωροή γίνεται ομοιόμορφη μετά από διάστημα ίσο με 4 ή 5 φορές τη διάμετρο της κλίνης, ενώ στην περίπτωση καλής αρχικής κατανομής με κατανομέα, η ροή αρχίζει και διαταράσσεται μετά από 3 έως 6 διαμέτρους κλίνης, εάν ο λόγος της διαμέτρου της κλίνης προς αυτή των σωματιδίων είναι μικρότερος από 15 (Perry and Green, 1997). Οι τύποι των κατανομέων υγρού είναι οι ακόλουθοι (Perry and Green, 1997): σωληνωτοί κατανομείς με ανοίγματα (perforated pipe distributors), κατανομείς με σχισμή (slot-type distributors), δίσκοι με ανοίγματα και κόσκινα (perforated plates and screens) και κλίνες σωματιδίων (beds of solids). Τέλος, χρησιμοποιείται και η τεχνική της υπερχειλίσης, με την οποία διατηρείται μια στάθμη υγρού πάνω από την κλίνη σωματιδίων (Inglezakis and Pouloroulos, 2006).

3.1.3.7.2. Σχεδιασμός κατανομέα σωληνωτού τύπου με ανοίγματα

Αυτός ο τύπος κατανομέα είναι ίσως ο πιο πρακτικός και κατάλληλος για κλίνες μικρής διαμέτρου. Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται σχεδιάγραμμα περιγραφής αυτού του τύπου κατανομέα.



Σχήμα 3.16. Κατανομέα σωληνωτού τύπου με ανοίγματα

Ο σχεδιασμός αυτού του κατανομέα πραγματοποιείται ως εξής. Οι υπολογισμοί ισχύουν για τυρβώδη ροή μέσα στον κατανομέα, και άρα για $Re_D > 2100$ (βασισμένος στη διάμετρο του κατανομέα και την ταχύτητα εισαγωγής σε αυτόν). Επίσης, απαιτείται τόσο η διάμετρος των ανοιγμάτων όσο και η απόσταση μεταξύ τους να είναι ομοιόμορφα. Υπό αυτές τις προϋποθέσεις η πτώση πίεσης Δp (Pa) κατά μήκος του κατανομέα είναι (Perry and Green, 1997):

$$\Delta p = \left(\frac{4fL}{3D} - 2K \right) \frac{\rho u_i^2}{2} \quad (\text{εξ. 3.97.})$$

Όπου (f) ο συντελεστής τριβής Fanning, (L) το μήκος του κατανομέα (m), (D) η διάμετρος του (m), (u_i) η ταχύτητα εισαγωγής του ρευστού στον κατανομέα (m/s), (ρ) η πυκνότητα του ρευστού (kg/m^3) και (K) συντελεστής αντίστασης. Ο συντελεστής (K) λαμβάνεται ίσος με 0.5 για αυτού του τύπου τους κατανομείς (Feintuch, 1977). Όσον αφορά το συντελεστή τριβής Fanning (f), για $Re_D > 4000$, υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση του Churchill (Perry and Green, 1997):

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -4 \cdot \log \left[\frac{0,27 \cdot \varepsilon}{D} + \left(\frac{7}{Re_D} \right)^{0,9} \right] \quad (\text{εξ. 3.98.})$$

Το (ε) είναι η τραχύτητα του υλικού του κατανομέα και για τις κοινές σωληνώσεις σιδήρου έχει την τιμή 0.046 mm. Επίσης, σε κάθε περίπτωση μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαγράμματα συσχέτισης $Re_D - f - \varepsilon/D$ (Perry and Green, 1997).

Η μέση πτώση πίεσης στα ανοίγματα Δp_o (Pa) είναι:

$$\Delta p_o = \frac{1}{C_{K_o}^2} \cdot \frac{\rho \cdot u_o^2}{2} \quad (\text{εξ. 3.99.})$$

Όπου (C_{K_o}) συντελεστής εξόδου ανοίγματος και (u_o) η μέση ταχύτητα ροής στην έξοδο του ανοίγματος. Ο συντελεστής εξόδου ανοίγματος παίρνει πρακτικά την τιμή 0.62, ενώ είναι γενικά μεταξύ 0.60 και 0.63 (Feintuch, 1977).

Εάν η πτώση πίεσης στα ανοίγματα Δp_o είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την πτώση πίεσης Δp (Pa) κατά μήκος του κατανομέα, η διαφορά της πίεσης αυτής στα διάφορα ανοίγματα του κατανομέα θα είναι μικρή και άρα μικρή θα είναι και η διαφορά στην παροχή εξόδου του κάθε ανοίγματος. Η σχετική διαφοροποίηση της παροχής, εκφρασμένη ως (%) διαφορά μεταξύ των ακραίων ανοιγμάτων (M_{do}), είναι (Perry and Green, 1997):

$$M_{do} = 100 \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{\Delta p_o - |\Delta p|}{\Delta p_o}} \right) \quad (\text{εξ. 3.100.})$$

Η σχέση αυτή ισχύει για μικρές διαφοροποιήσεις της ροής κατά μήκος του κατανομέα. Η τιμή του (M_{do}) μπορεί να λαμβάνεται ίση με 5%. Από τις σχέσεις (4.69) και (4.66) υπολογίζεται το (Δp_o) και από τη σχέση (4.68) το (u_o). Στη συνέχεια, υπολογίζεται η συνολική διατομή των ανοιγμάτων (A_o):

$$A_o = \frac{Q}{u_o} \quad (\text{εξ. 3.101.})$$

Τέλος, για να υπολογισθεί η διάμετρος των ανοιγμάτων (D_o), πρέπει να απαιτηθεί ένας αριθμός ανοιγμάτων (N). Τότε:

$$D_o = \left(\frac{4 \cdot A_o}{\pi \cdot N} \right)^{0,5} \quad (\text{εξ. 3.102.})$$

Δεδομένου του ότι πρέπει η απόσταση μεταξύ των ανοιγμάτων να είναι ομοιόμορφη, και διατηρώντας την ίδια απόσταση μεταξύ του τοιχώματος της κλίνης και των άκρων του κατανομέα, αυτή η απόσταση πρέπει να είναι:

$$L_o = \frac{L - N \cdot D_o}{N + 1} \quad (\text{εξ. 3.103.})$$

Ο συνολικός αριθμός των ανοιγμάτων (N) επηρεάζει επίσης την παροχή, την ταχύτητα και άρα το Re_D στην περιοχή του τελευταίου ανοίγματος, ο οποίος καθορίζεται στο $1/N$ αυτού της εισόδου στον κατανομέα. Έτσι υπολογίζονται οι ακραίοι Re_D , οι οποίοι δίνουν τους ακραίους συντελεστές τριβής Fanning (f). Η τιμή (f) που θα χρησιμοποιηθεί τελικά στους υπολογισμούς θα πρέπει να ληφθεί ίση με το μέσο αυτών των ακραίων τιμών.

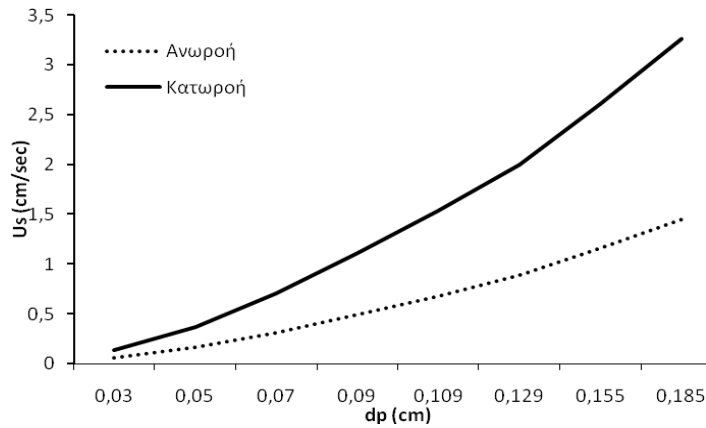
Έτσι τελικά, με δεδομένο το μήκος του κατανομέα, το οποίο είναι περίπου ίσο με τη διάμετρο της κλίνης, την παροχή και το υλικό του, μπορεί να υπολογισθεί η διάμετρος των ανοιγμάτων του, με την προϋπόθεση ότι επιλέγεται αυθαίρετα η διάμετρος του κατανομέα και ο αριθμός των ανοιγμάτων. Πρακτικά η διάμετρος του κατανομέα, που είναι ένα μικρό ποσοστό αυτής της κλίνης (<20%), και ο αριθμός των ανοιγμάτων καθορίζουν τον αριθμό Re_D στα άκρα του κατανομέα, ο οποίος θα πρέπει να είναι υψηλός (τυπικά μεγαλύτερος από 2100). Από αυτή την άποψη είναι θέμα δοκιμών διαφόρων τιμών και εμπειρίας.

Κατά τους υπολογισμούς πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι η πτώση πίεσης κατά μήκος του κατανομέα Δp , πρέπει να είναι πάντα αρνητική. Επίσης, για τον έλεγχο των υπολογισμών πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι για M_{do} ίσο με 5%, αυτή η πτώση πίεσης είναι περίπου το $1/10$ αυτής των ανοιγμάτων (Δp_o). Τέλος, ο αριθμός των ανοιγμάτων πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει πρακτικά να κατασκευαστεί ο κατανομέας, δηλαδή να μη δίνει διαμέτρους ανοιγμάτων πολύ μικρές (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).

3.1.3.8. Μέγιστη ταχύτητα λειτουργίας

Σύμφωνα με τον Ruthven, 1984, υπάρχει ένα μέγιστο επιτρεπτό όριο ταχύτητας, έτσι ώστε να αποφεύγεται η παρατεταμένη τριβή ανάμεσα στα σωματίδια μεταξύ του υλικού πλήρωσης της κλίνης, τόσο σε ανωροικές αλλά και σε κατωροικές διεργασίες. Αυτή η ταχύτητα, για ανωροή, είναι το 0,8 της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης της κλίνης. Για κατωροή το όριο είναι μεγαλύτερο, φτάνοντας το 1,8 της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης της κλίνης (McCabe et al., 2003). Στο Σχήμα 3.17., η μέγιστη ταχύτητα λειτουργίας συναρτηθεί της διαμέτρου των σωματιδίων παρουσιάζεται. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν είναι: $\rho_p=2,08 \text{ g/cm}^3$, $\mu=0,9 \text{ cP}$, $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ και $\varepsilon=0,5$ και $\Phi_s=0,65$. Το πορώδες της κλίνης θεωρήθηκε σταθερό για όλο το εύρος των διαμέτρων (χαμηλό λόγο d_p/D).

Από το σχήμα 3.17, μπορούν να εξαχθούν μερικά πολύ χρήσιμα συμπεράσματα. Αρχικά, είναι γνωστό ότι αυξάνοντας την κοκκομετρία των σωματιδίων, ο ρυθμός προσρόφησης και η ιοντοεναλλαγή μειώνεται. Έτσι, η χρήση μεγάλων σωματιδίων πρέπει να αποφεύγεται. Όμως, κλίνες με μικρά σωματίδια πρέπει να λειτουργούν σε χαμηλές ταχύτητες, ειδικά όταν η διεργασία γίνεται ανωροικά. Σε εργαστηριακές κλίνες, αυτό δεν είναι ουσιαστικά πρόβλημα, αφού η απαίτηση για μεγάλους χρόνους παραμονής καλύπτεται. Ακόμη, σε αυτές τις κλίνες, ανωροικές διεργασίες, που είναι αναγκαίες για αποφυγή της ανομοιόμορφης ροής και χαμηλού υγρού παρακρατήματος, μπορεί εύκολα να καλυφθεί χωρίς να υπερβεί τη μέγιστη ταχύτητα λειτουργίας. Ωστόσο, σε μια μεγάλη κλίνη, διατηρώντας ίδιο χρόνο επαφής και κοκκομετρία, όπως στην εργαστηριακή κλίνη, η ταχύτητα λειτουργίας θα αυξηθεί και πιθανόν θα υπερβεί την ανώτερη επιτρεπτή τιμή. Ακολούθως, η ανωροή γενικότερα αποφεύγεται, επειδή στην κατωροή η επιτρεπτή ανώτερη τιμή της ταχύτητας είναι μεγαλύτερη, οδηγώντας έτσι σε πιο ασφαλή διεργασία (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).



Σχήμα 3.17. Μέγιστη ταχύτητα λειτουργίας συναρτήσει της διαμέτρου των σωματιδίων (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).

3.1.3.9. Μέγιστο επιτρεπτό μέγεθος κλίνης

Εκτός από τους περιορισμούς στην ταχύτητα λειτουργίας μιας διεργασίας με μικρά σωματίδια, ένα άλλο πρόβλημα μπορεί να είναι η αυξανόμενη πτώση πίεσης, η οποία μπορεί να προκαλέσει μεγάλα προβλήματα, όπως το πλημμύρισμα (flooding) της κλίνης σε κατωροικές διεργασίες.

Χρησιμοποιώντας τη μέγιστη ταχύτητα λειτουργίας και το χρόνο επαφής, το μέγιστο ύψος της κλίνης μπορεί να υπολογιστεί από:

$$Q_{FS} = Q_{rel} V_{FS} \Rightarrow u_{FS} = \frac{Q_{FS}}{A_{FS}} = \frac{Q_{rel} V_{FS}}{A_{FS}} \leq u_{max,FS} \Rightarrow Z_{FS} \leq \frac{u_{max,FS}}{Q_{rel}} \quad (\text{εξ. 3.104.})$$

όπου:

Q_{rel} = ο αριθμός των όγκων κλίνης ανά ώρα

u_{max} = η μέγιστη επιτρεπτή ταχύτητα, m/h

A = εμβαδόν κλίνης, m²

Το μέγεθος μιας κλίνης καθορίζεται από τις ανάγκες της διεργασίας, και μπορεί να σχετίζεται με την παροχή ή την πτώση πίεσης, όπως προαναφέρθηκε. Ωστόσο, το μέγιστο επιτρεπτό μέγεθος μιας σταθερής κλίνης σωματιδίων σχετίζεται βασικά με την πιθανότητα θραύσης του υλικού στα κατώτερα στρώματα αυτής, και συνεπώς με την αντοχή του υλικού σε θραύση. Η θραύση του υλικού μπορεί να οδηγήσει σε βούλωμα μέρους του πορώδους της κλίνης και συνεπώς σε μεγάλη πτώση πίεσης και ανομοιομορφίες στη ροή του υγρού (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).

Έστω ο διαφορικός κυλινδρικός όγκος κόκκων (V_k), ύψους ίσου με τη διάμετρο ενός κόκκου (d_p) και διαμέτρου ίσης με τη διάμετρο της κλίνης (D). Επίσης, έστω ότι είναι γνωστή η μάζα του κόκκου (M_k) καθώς και η πυκνότητα κλίνης των συγκεκριμένων σωματιδίων (ρ_b). Τότε ο αριθμός των κόκκων (β_k), που βρίσκονται μέσα στον όγκο (V_k), είναι:

$$\beta_k = \frac{V_k \cdot \rho_b}{M_k} = \frac{d_p \cdot \pi \cdot D^2 \cdot \rho_b}{4 \cdot M_k} \quad (\text{εξ. 3.105.})$$

Η συνολική δύναμη που δέχεται ο διαφορικός όγκος κόκκων (V_k) προέρχεται από το βάρος των υπερκείμενων στρωμάτων του υλικού πλήρωσης, ύψους ($Z \gg d_p$) αλλά και από την υδροστατική πίεση του υπερκείμενου υγρού, όγκου ίσου με τον κενό όγκο της κλίνης ($V_o \cdot \epsilon$) και πυκνότητας (ρ_w). Συνεπώς, η συνολική δύναμη (F_o), είναι (g: επιτάχυνση της βαρύτητας) :

$$F_o = V_o \cdot \rho_b \cdot g + \epsilon \cdot V_o \cdot \rho_w \cdot g = V_o \cdot g \cdot (\rho_b + \epsilon \cdot \rho_w) \quad (\text{εξ. 3.106.})$$

Συνεπώς, η δύναμη (F_k) που δέχεται ο κάθε κόκκος στον όγκο (V_k), είναι:

$$F_k = \frac{F_o}{\beta_k} = \frac{Z \cdot g \cdot M_k \cdot (\rho_b + \varepsilon \cdot \rho_w)}{d_p \cdot \rho_b} \quad (\text{εξ. 3.107.})$$

Εάν είναι γνωστή η μέγιστη δύναμη ανά κόκκο (F_c), που μπορεί να αντέξει το υλικό, τότε αυτή η δύναμη πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη (F_k). Συνεπώς, μπορεί να υπολογισθεί το μέγιστο ύψος κλίνης για να αποφευχθεί η θραύση στο κατώτατο στρώμα της κλίνης (Inglezakis and Pouloroulos, 2006):

$$Z \leq \frac{F_c \cdot d_p \cdot \rho_b}{g \cdot M_k \cdot (\rho_b + \varepsilon \cdot \rho_w)} \quad (\text{εξ. 3.108.})$$

3.2. Ρευστοποιημένη Κλίνη Στερεών Σωματιδίων (Fluidized bed)

3.2.1. Εισαγωγή

Όταν ένα υγρό ή αέριο, κινούμενο από κάτω προς τα πάνω, διέρχεται με μικρή ταχύτητα από ένα στρώμα στερεών σωματιδίων, τα σωματίδια παραμένουν ακίνητα. Η μετατροπή ενός στρώματος ακίνητων σωματιδίων σε στρώμα αιωρούμενων σωματιδίων υπό την επενέργεια ενός υγρού ή αερίου ονομάζεται ρευστοποίηση (fluidization) και το στρώμα των αιωρούμενων σωματιδίων ρευστοποιημένη κλίνη (fluidized bed) (Παπαϊωάννου, 2002).

3.2.2. Τύποι ρευστοποίησης – αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης

Η λειτουργία των αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης μπορεί να θεωρηθεί ως η μετάβαση από την περιοχή των πλήρους ανάμιξης διαλείποντος έργου συστήματα και τα συστήματα σταθεροποιημένης κλίνης (Inglezakis and Pouloroulos, 2006). Η ρευστοποίηση εφαρμόζεται σε σωματίδια διαφόρων μεγεθών αλλά ευνοϊκότερη θεωρείται από όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές η περιοχή μεγέθους <300 μm . Ενδεικτικά αναφέρονται οι εξής περιοχές: 10-200 μm (Σαραβάκου, 1969; Παπαϊωάννου, 2002), 50-250 μm (Smith, 1997), 30-300 μm (McCabe et al., 2003), 10-150 μm (Perry and Green, 1997). Ωστόσο, η χρήση πολύ μικρών σωματιδίων, συμπεριφέρονται ως να έχουν υγρανθεί παρόλο που είναι σε ξηρή μορφή, και σχηματίζουν συσσωματώματα ή σχισμές-ρωγμές στην κλίνη, ή ακόμα και πίδακες που αναβλύζει το ρευστό (Perry and Green, 1997). Σημαντικό είναι να αναφερθεί ακόμη ότι η λιοτρίβιση των σωματιδίων σε πολύ μικρές κοκκομετρίες είναι δαπανηρή, και σαν αποτέλεσμα σε πολλές εφαρμογές χρησιμοποιούνται σωματίδια διαμέτρου >0,5mm. Όμως, μεγάλα σωματίδια μπορεί να προκαλέσουν πιο εύκολα φαινόμενα αστάθειας, όπως αργή κίνηση (slugging) και φαινόμενα κυματισμού (massive surges) (Inglezakis and Pouloroulos, 2006).

Στον αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης τα σωματίδια του καταλύτη είναι σχετικά μεγάλα και παραμένουν ακίνητα. Αντίθετα, σ'έναν αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης τα σωματίδια είναι μικρά και κινούνται σύμφωνα με την ταχύτητα του αντιδρώντος ρευστού. Το Σχήμα 3.18. δείχνει τη συμπεριφορά των σωματιδίων σε έναν κατακόρυφο σωλήνα διαμέσου του οποίου ρέει ρευστό. Σε πολύ χαμηλές ταχύτητες, τα σωματίδια δεν διαταράσσονται, το υγρό διαπερνά μέσα από τους κενούς χώρους των σωματιδίων, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μια συμπεριφορά σταθεροποιημένης κλίνης (*fixed bed*) (Smith, 1997).

Με μια αύξηση της ροής, τα σωματίδια κινούνται και απομακρύνονται το ένα από το άλλο. Μικρός αριθμός σωματιδίων δονούνται και κινούνται σε αυστηρά δομημένες περιοχές. Αυτό χαρακτηρίζεται ως διογκωμένη κλίνη (*expanded bed*).

Σε μια ακόμα υψηλότερη ταχύτητα, ένα σημείο επιτυγχάνεται όπου όλα τα μόρια βρίσκονται αιωρούμενα τη στιγμή που το αέριο ή το υγρό ρέουν ανοδικά. Σε αυτό το σημείο η δύναμη της τριβής μεταξύ ενός σωματιδίου και του ρευστού αντισταθμίζει το βάρος του σωματιδίου, το κάθετο μέρος της συμπιεστικής δύναμης μεταξύ των παρακείμενων σωματιδίων εξαφανίζεται, και η πτώση πίεσης μέσω οποιουδήποτε τμήματος του στρώματος ισούται περίπου με το βάρος του ρευστού και των σωματιδίων σε εκείνο το τμήμα. Το στρώμα θεωρείται ρευστοποιημένο και αναφέρεται ως εκτεταμένη κλίνη ή ως αρχική ρευστοποιημένη κλίνη (*incipiently fluidized bed*) ή κλίνη σε ελάχιστη ρευστοποίηση (*bed at minimum fluidization*).

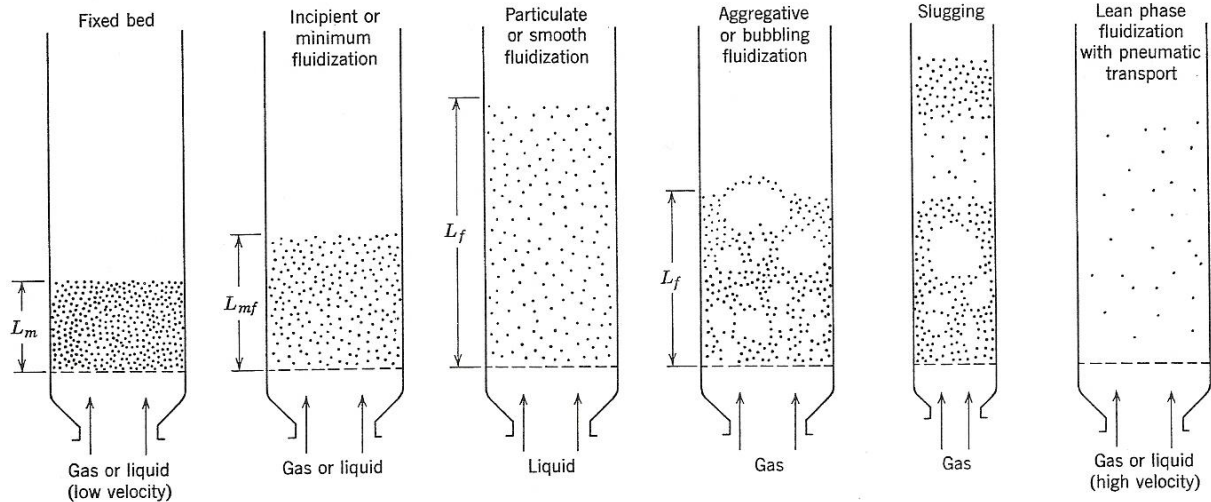
Σε συστήματα υγρού-στερεού μια αύξηση στη ροή επάνω από την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης έχει συνήθως σαν αποτέλεσμα μια ομαλή, προοδευτική επέκταση του στρώματος των σωματιδίων της κλίνης. Οι αστάθειες της ροής είναι μετριασμένες και παραμένουν μικρές, και μεγάλης κλίμακας αναταραχή ή ετερογένεια δεν παρατηρείται υπό τις κανονικές συνθήκες. Ένα στρώμα, όπως αυτό αποτελεί την κλίνη ρευστοποιημένου σωματιδίου (μικρομερής ρευστώση) (*particulately fluidized bed*), ομογενοποιημένη ρευστοποιημένη κλίνη (*homogeneously fluidized bed*), ομαλή ρευστοποιημένη κλίνη (*smoothly fluidized bed*), ή απλά υγρή ρευστοποιημένη κλίνη (*liquid fluidized bed*) (Kunii and Levespiel, 1969). Αυτό το είδος ρευστοποίησης εμφανίζεται όταν το υγρό διάλυμα και τα σωματίδια έχουν παραπλήσιες πυκνότητες (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).

Τα συστήματα αερίου-στερεού συμπεριφέρονται γενικά κατά τρόπο αρκετά διαφορετικό. Με αύξηση της ροής πέρα από την ελάχιστη ρευστοποίηση, μεγάλες αστάθειες παρατηρούνται με τη δημιουργία φυσαλίδων (*bubbling*) και καναλιών (*channeling*). Σε υψηλότερες ροές η αναταραχή γίνεται βιαιότερη και η κίνηση των σωματιδίων γίνεται εντονότερη. Επιπρόσθετα, το στρώμα δεν διογκώνεται πολύ πέρα από τον όγκο του στο ελάχιστο σημείο ρευστοποίησης (Kunii and Levespiel, 1969). Μια τέτοια κλίνη καλείται ρευστοστερεά κλίνη φυσαλίδων (*aggregative fluidized bed, heterogeneously fluidized bed, bubbling fluidized bed*, ή απλά *gas fluidized bed*) (Smith, 1997; Kunii and Levespiel, 1969).

Οι ρευστοποιημένες κλίνες υγρών είτε αερίων ρευστών, θεωρούνται πυκνής-φάσης ρευστοποιημένες κλίνες εφ' όσον υπάρχει αρκετά σαφώς καθορισμένο ανώτερο όριο ή επιφάνεια στο στρώμα. Εντούτοις, σε αρκετά υψηλή ροή η τελική ταχύτητα των σωματιδίων ξεπερνιέται, η ανώτερη επιφάνεια του στρώματος εξαφανίζεται και παρατηρείται παράσυρση με τα σωματίδια να μετακινούνται έξω από την κλίνη. Σε αυτές τις συνθήκες, το σύστημα λειτουργεί σαν αντιδραστήρας μεταφοράς ή μεταφερόμενης γραμμής (*disperse-, dilute-, ή lean-phase fluidize bed με pneumatic μεταφορά σωματιδίων*).

Θεωρήστε εν συντομία την ποιότητα ρευστοποίησης (quality of fluidization) σε μια κλίνη φυσαλίδων (*bubbling bed*). Αν και οι ιδιότητες στερεού και ρευστού ξεχωριστά θα καθορίσουν εάν θα παρατηρηθεί ομαλή ή ρευστοποίηση φυσαλίδων, πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν το ποσοστό ανάμιξης του στερεού, το μέγεθος των φυσαλίδων, και την έκταση της ετερογένειας στην κλίνη. Αυτοί οι παράγοντες περιλαμβάνουν τη γεωμετρία της κλίνης, το ποσοστό ροής αερίου, τον τύπο διανομέα αερίου, και τα εσωτερικά υλικά κλίνης, όπως διαφράγματα και εναλλάκτες θερμότητας.

Ως ένα παράδειγμα αναφέρεται το *slugging* (ρευστοστερεά μη συμμετρική κλίνη), ένα φαινόμενο που επηρεάζεται έντονα από τη γεωμετρία της κλίνης. Οι φυσαλίδες αερίου συγχωνεύονται και αυξάνονται καθώς αναδύονται, και σε ένα αρκετά βαθύ στρώμα μπορούν τελικά να γίνουν αρκετά μεγάλες και να διασκορπιστούν κατά μήκος της κλίνης. Ακολούθως, το στρώμα επάνω από τη φυσαλίδα ωθείται προς τα πάνω, όπως από ένα έμβολο. Τα σωματίδια πέφτουν από το ανυψωμένο στρώμα και τελικά διαλύεται. Περίπου την ίδια στιγμή σχηματίζεται ακόμη ένα τέτοιο slug και αυτή η ασταθής ταλαντευτική κίνηση επαναλαμβάνεται. Το *Slugging* είναι συνήθως ανεπιθύμητο δεδομένου ότι αυξάνει τα προβλήματα παράσυρσης και χαμηλώνει τη δυνατότητα απόδοσης της κλίνης. Το *Slugging* είναι ιδιαίτερα σοβαρό σε μακρόστενες ρευστοποιημένες κλίνες (Kunii and Levespiel, 1969; Othmer, 1956; Davidson and Harrison, 1971).



Σχήμα 3.18. Κίνηση σωματιδίων σε αντιδραστήρα τυρβώδους ροής (Kunii and Levespiel, 1969).

Η γενίκευση ότι τα υγρά δίνουν ομοιόμορφη ενώ τα αέρια ανομοιόμορφη ρευστοποίηση δεν είναι τελείως σωστή. Μια βασική παράμετρος η οποία καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τον τύπο της ρευστοποίησης είναι η διαφορά πυκνότητας μεταξύ των στερεών σωματιδίων της κλίνης και του ρέοντος ρευστού. Έτσι πολύ βαριά στερεά μπορεί να εμφανίζουν ανομοιόμορφη ρευστοποίηση με νερό, ενώ αέρια σε πολύ υψηλές πιέσεις μπορεί να δίνουν ομοιόμορφη ρευστοποίηση λεπτών στερεών. Επίσης, λεπτόκοκκα στερεά μέτριας πυκνότητας μπορεί να εμφανίσουν και τους δύο τύπους ρευστοποίησης, πρώτα ομοιόμορφη, για μια ορισμένη περιοχή ταχυτήτων, και μετά ανομοιόμορφη, για μεγάλες ταχύτητες (McCabe et al., 2003; Παπαιωάννου, 2002).

Το φαινόμενο της ρευστοποίησης ελέγχεται ουσιαστικά από δύο είδη δυνάμεων, τις δυνάμεις αδρανείας και τις δυνάμεις βαρύτητας. Ο λόγος των δυνάμεων αυτών εκφράζεται ποσοτικά με τον αριθμό Froude, Fr , ο οποίος για ροή σε ρευστοποιημένη κλίνη ορίζεται από την εξίσωση:

$$Fr = \frac{u_s^2}{gd_p} \quad (\text{εξ. 3.109.})$$

όπου u_s η ταχύτητα λειτουργίας της ρευστοποιημένης κλίνης, και d_p η διάμετρος των σωματιδίων.

Επομένως, ο αριθμός Froude πρέπει να σχετίζεται άμεσα με τον τύπο της ρευστοποίησης. Όμως, σημαντική επίδραση στη διαμόρφωση της ρευστοποιημένης κλίνης, ιδιαίτερα σε μικρές ταχύτητες, παίζει και ο αριθμός Reynolds (ο οποίος παριστάνει το λόγο των δυνάμεων αδρανείας προς τις ιξώδεις δυνάμεις). Οι Romero και Johanson έδειξαν ότι, αν:

$$(Fr^*)(Re^*) \frac{\rho_h - \rho}{\rho} \left(\frac{Z^*}{D} \right) < 100 \rightarrow \text{ομοιόμορφη ρευστοποίηση} \quad (\text{εξ. 3.110.α})$$

$$(Fr^*)(Re^*) \frac{\rho_h - \rho}{\rho} \left(\frac{Z^*}{D} \right) > 100 \rightarrow \text{ανομοιόμορφη ρευστοποίηση} \quad (\text{εξ. 3.110.β})$$

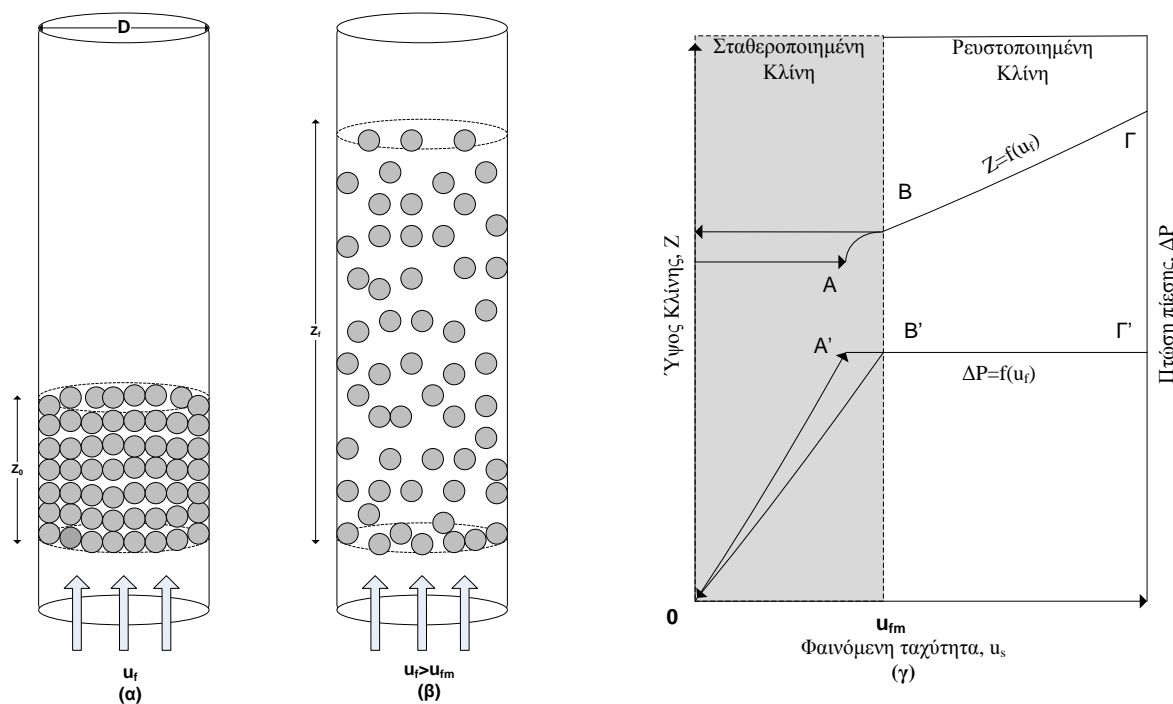
Στις δύο τελευταίες σχέσεις, ο αριθμός Froude, Fr^* , και ο αριθμός Reynolds, Re^* , πρέπει να υπολογίζονται στο σημείο έναρξης της ρευστοποίησης (Παπαιωάννου, 2002).

3.2.3. Μηχανισμός Ρευστοποίησης

Θεωρούμε ένα κατακόρυφο κυλινδρικό δοχείο, διαμέτρου D , στο οποίο περιέχεται ένα στρώμα ακίνητων στερεών σωματιδίων, μέσης διαμέτρου d_p , το οποίο έχει αρχικό ύψος Z (βλ. Σχήμα 3.19.(α)). Το στρώμα των σωματιδίων υποβαστάζεται από ένα μεταλλικό πλέγμα ή διάτρητο δίσκο που βρίσκεται σε ορισμένη απόσταση πάνω από τον πυθμένα του δοχείου και λειτουργεί ως κατανομέας του χρησιμοποιούμενου ρευστού. Ρευστό διοχετεύεται στον πυθμένα του δοχείου με μικρή ταχύτητα και ρέει προς τα άνω διαμέσου της κλίνης, χωρίς να προκαλεί οποιαδήποτε κίνηση σωματιδίου. Αν τα σωματίδια είναι αρκετά μικρά, η ροή στα κανάλια μεταξύ των σωματιδίων θα είναι στρωτή και η πτώση πίεσης ΔP στο στρώμα θα είναι ανάλογος προς τη φαινόμενη ταχύτητα u_s (βλ. Σχήμα 3.19.(γ)), όπως προβλέπεται από την εξίσωση των Kozeny-Carman. Καθώς η ταχύτητα του ρευστού αυξάνεται βαθμιαία, η πτώση πίεσης ΔP αυξάνει, αλλά τα σωματίδια δεν κινούνται και το ύψος της κλίνης παραμένει το ίδιο. Σε κάποια ταχύτητα, η πτώση πίεσης αντισταθμίζει τη δύναμη βαρύτητας επί των σωματιδίων ή το βάρος της κλίνης και περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας προκαλεί κίνηση των σωματιδίων. Η κατάσταση αυτή παριστάνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 3.19.(γ) με το σημείο A. Μερικές φορές η κλίση διαστέλλεται ελαφρώς με τα σωματίδια ακόμη σε επαφή. Η μικρή αύξηση του πορώδους ε της κλίνης επιβραδύνει το ρυθμό αύξησης της πτώσης πίεσης (τμήμα AB).

Με περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας, τα σωματίδια διαχωρίζονται και αρχίζει η αληθής ρευστοποίηση. Η φαινόμενη ταχύτητα του αέρα που αντιστοιχεί στο σημείο B ονομάζεται ταχύτητα έναρξης ρευστοποίησης, u_{fm} της κλίνης. Για ταχύτητες $u_s < u_{fm}$ όλα τα σωματίδια παραμένουν αιωρούμενα στο σύστημα κινούμενα κατά τυχαίες διευθύνσεις σαν να ήταν σωματίδια ρευστού (βλ. Σχήμα 3.19.(β)) (Παπαιωάννου, 2002). Το ύψος της κλίνης συνεχίζει να αυξάνεται με την αύξηση της ταχύτητας του ρευστού, αλλά η πτώση πίεσης κατά μήκος του στρώματος παραμένει πρακτικά σταθερή. Όταν η φαινόμενη ταχύτητα υπερβεί μια οριακή τιμή u_s^0 , τα σωματίδια συμπαρασύρονται από το κινούμενο ρευστό και η κλίση παύει να υφίσταται. Η ταχύτητα u_s^0 , ονομάζεται ταχύτητα παράσυρσης των σωματιδίων της κλίνης. Επομένως, η ταχύτητα λειτουργίας u_s της ρευστοποιημένης κλίνης πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ των ταχυτήτων u_{fm} και u_s^0 .

Για την αντιμετώπιση της παράσυρσης, η οποία καθίσταται σημαντική όταν το ρευστοποιημένο υλικό περιέχει σωματίδια μικρού μεγέθους, χρησιμοποιείται επαρκής χώρος πάνω από την κλίση και μια διάταξη μηχανικού διαχωρισμού, όπως φίλτρα αερίων και κυκλώνες (Παπαιωάννου, 2002).



Σχήμα 3.19. (α) Σταθεροποιημένη κλίση, (β) ρευστοποιημένη κλίση και (γ) απεικόνιση της εξάρτησης του ύψους της κλίνης και της πτώσης πίεσης της ροής από τη φαινόμενη ταχύτητα του ρευστού.

3.2.4. Χαρακτηριστικά μεγέθη της ρευστοποιημένης κλίνης

Τα κύρια μεγέθη μιας ρευστοποιημένης κλίνης είναι:

- η πτώση πίεσης
- περί πυκνότητας
- η ταχύτητα έναρξης ρευστοποίησης
- το πορώδες - ελάχιστο πορώδες
- περί της διαφοράς στην πυκνότητα του ρευστού
- το ύψος της (διόγκωση κλίνης)
- σφαιρικότητα σωματιδίων

3.2.4.1. Πτώση Πίεσης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη

Κατά την έναρξη της ρευστοποίησης, η πτώση πίεσης, Δp , της ροής ρευστού (πυκνότητας ρ) διαμέσου της κλίνης είναι ίση με τη συνισταμένη του βάρους του στρώματος των στερεών σωματιδίων (υδραυλικής πυκνότητας ρ_h) και της άνωσης (ίση με το βάρος του εκτοπισμένου ρευστού) ανοιγμένη στη μονάδα επιφάνειας της εγκάρσιας διατομής της κλίνης (A), δηλαδή:

$$\frac{\Delta p}{Z} = (1 - \varepsilon)(\rho_h - \rho)g \quad (\text{εξ. 3.111.})$$

όπου Z είναι το ύψος της κλίνης κατά την έναρξη της ρευστοποίησης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.19.(γ), με την αύξηση της ταχύτητας u_s , η πτώση πίεσης παραμένει σταθερή, ενώ το ύψος της κλίνης αυξάνεται. Επομένως, στη ρευστοποιημένη κλίνη, η ανά μονάδα ύψους πτώση πίεσης μειώνεται με την αύξηση της φαινόμενης ταχύτητας (Παπαιωάννου, 2002; Inglezakis and Pouloroulos, 2006).

Η περιοχή Β'Γ' είναι η περιοχή της ρευστοποίησης όπου ισχύει η εξ. 3.111. Η ευθεία γραμμή ΟΑ' είναι η περιοχή της σταθεροποιημένης κλίνης, όπου τα σωματίδια δεν κινούνται σχετικά αναμεταξύ τους. Η πτώση πίεσης σε αυτή την περιοχή εκφράζεται από την εξίσωση Ergun:

$$\frac{150\mu u_s (1 - \varepsilon)^2}{\Phi_s^2 d_p^2 \varepsilon^3} + \frac{1.75\rho u_s^2 (1 - \varepsilon)}{\Phi_s d_p \varepsilon^3} = \frac{-\Delta p}{Z} \quad (\text{εξ. 3.112.})$$

ή

$$\left[\frac{150\mu G (1 - \varepsilon)^2}{\Phi_s^2 d_p^2 \varepsilon^3} + \frac{1.75G^2 (1 - \varepsilon)}{\Phi_s d_p \varepsilon^3} \right] \frac{1}{\rho} = \frac{-\Delta p}{Z} \quad (\text{εξ. 3.113.})$$

όπου:

(d_p)= η διάμετρος των σωματιδίων,

(ρ) η πυκνότητα του υγρού,

(g) η επιτάχυνση της βαρύτητας (=9.81m²/cm)

(μ) το δυναμικό ιξώδες του υγρού,

(ε) το πορώδες της κλίνης,

(u_s) η φαινόμενη ταχύτητα του υγρού

(Φ_s) σφαιρικότητα των σωματιδίων,

G = φαινόμενη μαζική ταχύτητα του ρευστού (superficial mass velocity)

Σημειώνεται ότι, ενώ η πυκνότητα του ρευστού εξαρτάται από την πίεση στην κλίνη, η G παραμένει σταθερή (Inglezakis and Pouloroulos, 2006).

3.2.4.2. *Περί Πυκνότητας*

Σε αυτή την παράγραφο θα αναλυθούν οι όροι που χρησιμοποιούνται σε σχέση με την πυκνότητα των σωματιδίων. Όπως θα αναλυθεί παρακάτω, οι περιπτώσεις αυτές παρουσιάζουν πολλές εναλλακτικές προσεγγίσεις. Για παράδειγμα, η πυκνότητα ορίζεται ως μάζα ανά όγκο. Ενώ η μάζα είναι μια εύκολα μετρήσιμη παράμετρος, δεν συμβαίνει το ίδιο και για τον όγκο. Έτσι, όταν η αναφορά γίνεται σε πορώδη σωματίδια, ποίος είναι ο όγκος τους και πώς μπορεί να μετρηθεί; Τι πρέπει να γίνει με τους πόρους των σωματιδίων; Αναφορικά με τον τρόπο που ορίζεται ο όγκος αυτός, υπάρχουν διάφοροι τύποι πυκνότητας.



Σχήμα 3.20. Πορώδες σωματίδια σε κλίση - απεικόνιση διασωματειακού κενού σωματιδίων, και εσωτερικών κενών σωματιδίου (π.χ. κανάλια) (Borges da Silva et al., 2007).

3.2.4.2.1. *Ορισμοί*

Ένα πορώδες σωματίδιο περιέχει πολλούς εσωτερικούς κενούς χώρους (*interior voids*) γνωστοί ως κλειστοί ή ανοικτοί πόροι (*open or closed pores*). Ένας πόρος χαρακτηρίζεται ως ανοικτός όταν συνδέεται με την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, ενώ κλειστός (*closed or blind*) όταν είναι απρόσιτος από την επιφάνεια. Έτσι, ένα ρευστό που ρέει γύρω από ένα σωματίδιο, μπορεί να "αναγνωρίσει" ένα ανοικτό πόρο, αλλά όχι ένα κλειστό. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται πολλές πυκνότητες, και έτσι είναι σημαντικό οι συγγραφείς να αναγνωρίζουν σε ποια πυκνότητα αναφέρονται κάθε φορά (Πίνακας 3.1.).

Η πραγματική πυκνότητα (*true density*), μπορεί να οριστεί ως η καθαρή μάζα σωματιδίου εξαιρώντας όλους τους πόρους και τα κενά. Η πραγματική πυκνότητα αναφέρεται και ως απόλυτη ή και κρυσταλλική (*absolute or crystalline density*) πυκνότητα στην περίπτωση καθαρών δειγμάτων. Ωστόσο, η πυκνότητα αυτή είναι πολύ δύσκολο να μετρηθεί, και μπορεί να υπολογιστεί μόνο μέσω αναλύσεων με ακτίνες-X (*X-ray or neutron diffraction analysis*) μονοκρυσταλλικών δειγμάτων.

Η σωματιδιακή πυκνότητα (*particle density*), ορίζεται ως η μάζα σωματιδίου - συμπεριλαμβανομένου του υδροδυναμικού του όγκου (*hydrodynamic volume*). Ο υδροδυναμικός όγκος, περιλαμβάνει τον όγκο όλων των ανοικτών και κλειστών πόρων. Πρακτικά, ο υδροδυναμικός όγκος αναγνωρίζεται από τον όγκο που περικλείεται από την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου. Η σωματιδιακή πυκνότητα καλείται επίσης, φαινομενική (*"apparent"*) ή φακέλου (*"envelope"*) πυκνότητα.

Ο όρος σκελετική πυκνότητα (*skeletal density*) επίσης χρησιμοποιείται. Η σκελετική πυκνότητα ενός πορώδους σωματιδίου είναι μεγαλύτερη από τη σωματιδιακή πυκνότητά του, αφού είναι η μάζα του σωματιδίου διαιρεμένη με τον όγκο του στερεού που περιλαμβάνει το σωματίδιο. Σε αυτό τον όγκο, περιλαμβάνονται ο όγκος των κλειστών πόρων.

Η πυκνότητα κλίνης (*Bulk density*), ή πυκνότητα *πάχτωσης* (*packing density*), περιλαμβάνει όλους τους πόρους και τα κενά (*interparticle spaces*) στον υπολογισμό της. Η τιμή της εξαρτάται από τη μορφή του σωματιδίου (σκόνη, ταμπλέτες, προεξοχές) και τη μέθοδο *πάχτωσης*.

Η συσχέτιση ανάμεσα στα διάφορα είδη πυκνοτήτων είναι:

$$\rho_s = \frac{\rho_p}{1 - \varepsilon_p} \quad (\text{εξ. 3.114.})$$

$$\rho_p = \frac{\rho_b}{1 - \varepsilon} \quad (\text{εξ. 3.115.})$$

όπου:

ε_p = το εσωτερικό πορώδες σωματιδίου

ρ_b = η πυκνότητα κλίνης (*bed density*)

ε = το πορώδες κλίνης (*bed porosity*)

ρ_p = η σωματιδιακή πυκνότητα

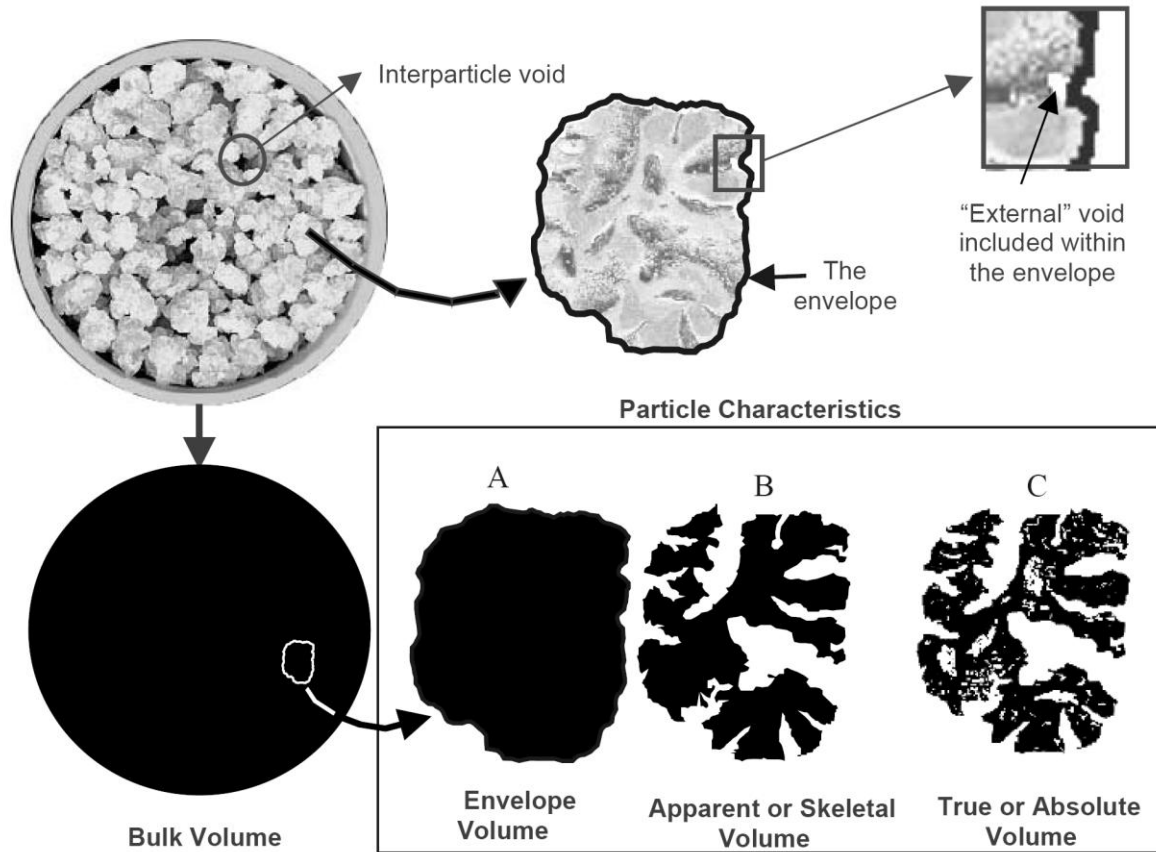
Όταν ένα πορώδες σωματίδιο, βυθίζεται σε υγρό, έχει μια πραγματική πυκνότητα (*effective density*) διαφορετική από τη σκελετική και τη σωματιδιακή πυκνότητα. Η πυκνότητα αυτή ορίζεται ως "υγρή (*wet*)" ή ενεργή (*effective*) πυκνότητα.

$$\rho_h = \varepsilon_p \rho_f + \rho_s (1 - \varepsilon_p) = \rho_s - \varepsilon_p (\rho_s - \rho_f) = \varepsilon_p \rho_f + \rho_p \quad (\text{εξ. 3.116.})$$

όπου (ρ_f), η πυκνότητα του ρευστού. Στην παρούσα εργασία, ο όρος "υδραυλική πυκνότητα (*hydraulic density*)", εισάγεται, με σκοπό να τονιστεί η χρήση αυτού του τύπου πυκνότητας σε συστήματα αιώρησης σωματιδίων (*suspension of particles*), όπως είναι οι ρευστοποιημένες κλίνες. Πρέπει να τονιστεί ότι αυτή η πυκνότητα χρησιμοποιείται σε ρευστοποίηση με υγρό αντι τις πυκνότητας σωματιδίου (σωματιδιακή πυκνότητα) στις σχέσεις που αναφέρονται πιο κάτω. Αυτό διότι στη ρευστοποίηση με αέριο η διάφορα μεταξύ των δυο πυκνοτήτων είναι ελαχίστη και συνεπώς δεν λαμβάνεται υπόψη. Στη ρευστοποίηση με υγρό ωστόσο η διαφορά που έχουμε είναι σημαντική αφού η πυκνότητα του υγρού είναι συγκρίσιμη με αυτή του στερεού (εξ. 3.116). Είναι προφανές ότι για μη πορώδη σωματίδια ή για σωματίδια με πολύ χαμηλό πορώδες η πραγματική πυκνότητα χρησιμοποιείται (Inglezakis and Poulouros, 2006).

Πίνακας 3.1. Ορισμοί πυκνότητας

Πυκνότητα	Σύμβολο	Όγκος			
		Όγκος στερεού	Όγκος ανοικτών πόρων	Όγκος κλειστών πόρων	Κενός διασωματειακός όγκος (Interparticle void volume)
Πυκνότητα κλίνης (Bulk)	ρ_b	✓	✓	✓	✓
Σωματιδιακή (Particle)	ρ_p	✓	✓	✓	
Σκελετική (Skeletal)	ρ_s	✓	✓		
Πραγματική (True)	ρ_t	✓			



Σχήμα 3.21. Σχηματική παράσταση διάφορων τύπων όγκου. Πάνω αριστερά δίδεται μια κλίνη με σωματίδια, όπου φαίνονται τα διασωματειακά (interparticle) και τα εξωτερικά κενά (“external” voids). Πάνω δεξιά είναι ένα μεμονωμένο σωματίδιο, όπου η εξωτερική έντονα μαύρη γραμμή δείχνει το περίγραμμα του σωματιδίου (enveloping band). Στα σχήματα στο κάτω μέρος, οι μαύρες περιοχές είναι ανάλογες του όγκου. Τα τρία σχήματα δεξιά αντιπροσωπεύουν το σωματίδιο. Το σχήμα A είναι ο όγκος με το φάκελο (envelope), το B είναι ο ίδιος όγκος χωρίς τον εξωτερικό όγκο και τον όγκο των ανοικτών πόρων, και ο C είναι ο όγκος μέσα στον φάκελο χωρίς τον όγκο των κλειστών και ανοικτών πόρων (Webb, 2001).

3.2.4.3. Ελάχιστη Ταχύτητα Ρευστοποίησης

Η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης μπορεί να υπολογιστεί εάν η πτώση πίεσης σε ρευστοποιημένη κλίνη (εξ. 3.111) τεθεί ίση με την πτώση πίεσης στη σταθεροποιημένη κλίνη (εξ. 3.112 και 3.113):

$$\frac{150 \cdot \mu \cdot u_{fm}}{\Phi_s^2 d_p^2} \frac{1 - \varepsilon_{fm}}{\varepsilon_{fm}^3} + \frac{1.75 \rho u_{fm}^2}{\Phi_s d_p} \frac{1}{\varepsilon_{fm}^3} = g(\rho_p - \rho) \quad (\text{εξ. 3.117.})$$

ή

$$\left[\frac{150 \mu G_{fm}}{\Phi_s^2 d_p^2} \frac{1 - \varepsilon_{fm}}{\varepsilon_{fm}^3} + \frac{1.75 G_{fm}^2}{\Phi_s d_p} \frac{1}{\varepsilon_{fm}^3} \right] \frac{1}{\rho} = g(\rho_p - \rho) \quad (\text{εξ. 3.118.})$$

όπου

(ρ_h) η υδραυλική πυκνότητα των σωματιδίων

(ε_{fm}) το πορώδες για ελάχιστη ρευστοποίηση,

(G_{fm}) φαινόμενη μαζική ταχύτητα του ρευστού βασισόμενη στην ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης

Η εξίσωση αυτή μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει του ελάχιστου αριθμού Reynolds για ρευστοποίηση (Re_{fm}) και του αριθμού του Αρχιμήδη (Archimedes number Ar):

$$Ar = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{fm})}{\Phi_s^2 \varepsilon_{fm}^3} Re_{fm} + 1.75 \frac{1}{\Phi_s^2 \varepsilon_{fm}^3} Re_{fm}^2 \quad (\text{εξ. 3.119.})$$

όπου

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho (\rho_h - \rho) g}{\mu^2} \quad (\text{εξ. 3.120.})$$

και

$$Re_{fm} = \frac{u_{fm} \rho d_p}{\mu} = \frac{G_{fm}}{\mu} \quad (\text{εξ. 3.121.})$$

Σημειώνετε ότι, όπως και στην περίπτωση του G , ο αριθμός Re_{fm} είναι σταθερός όταν αλλάζει η πυκνότητα του υγρού.

Οι Wen και Yu (1966) συσχέτισαν τους όρους που περιέχουν το πορώδες κλίνης στην αρχική ρευστοποίηση (incipient fluidization) για

$$0,0508 < d_p < 50 \text{mm},$$

$$0,385 < \varepsilon_{fm} < 0,935,$$

$$0,136 < \Phi_s < 1, \text{ και}$$

$$0,000807 < d_p/D < 0,25 \text{ (διάμετρο σωματιδίου προς διάμετρο κλίνης στο εύρος):}$$

$$\frac{(1 - \varepsilon_{fm})}{\Phi_s \varepsilon_{fm}^3} \cong 11 \quad (\text{εξ. 3.122.})$$

$$\frac{1}{\Phi_s \varepsilon_{fm}^3} \cong 14 \quad (\text{εξ. 3.123.})$$

Τότε, η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$Ar = 1650 Re_{fm} + 24.5 Re_{fm}^2 \quad (\text{εξ. 3.124.})$$

Η εξίσωση αυτή χρειάζεται επαναληπτική μέθοδο (iteration) για να λυθεί ως προς την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης. Οι Wen και Yu (1966) πρότειναν την παρακάτω συσχέτιση για τον απευθείας υπολογισμό της ελάχιστης ταχύτητα ρευστοποίησης:

$$Re_{fm} = (1136 + 0.0408 Ar)^{0.5} - 33.7 \quad (\text{εξ. 3.125.})$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι εξισώσεις (3.124) και (3.125) δε δίνουν τα ίδια αποτελέσματα. Στην περίπτωση της εξίσωσης ρευστοποίησης αερίου εξ. (3.125) θεωρείται ότι είναι πιο κατάλληλη για σωματίδια μεγαλύτερα από 100μm και $0,1 < Re_{fm} < 1000$, όπου για η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης για σωματίδια μικρότερα από 100μm καλύτερα να υπολογίζεται από την συσχέτιση του Bayens:

$$u_{fm} = \frac{[(\rho_h - \rho_G)g]^{0.934} d_p^{1.8}}{1110 \mu_G^{0.87} \rho_G^{0.066}} \quad (\text{εξ. 3.126.})$$

όπου, d_p η μέση τιμή του δείγματος (Inglezakis and Pouloroulos, 2006).

Ακόμη, αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι, για μικρούς αριθμούς Reynolds ($Re < 1$), όπου ισχύει η εξίσωση των Kozeny-Carman, η ταχύτητα u_{fm} μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$u_{fm} = \frac{g(\rho_h - \rho)d_p^2}{150} \left(\frac{(\varepsilon_{fm})^3}{1 - \varepsilon_{fm}} \right) \quad (\text{εξ. 3.127.α})$$

Για μεγάλους αριθμούς Reynolds ($Re > 1000$), όπου ισχύει η εξίσωση των Blake-Plummer, από την εξίσωση:

$$u_{fm} = \sqrt{\frac{g(\rho_h - \rho)d_p(\varepsilon_{fm})^3}{1.75\rho}} \quad (\text{εξ. 3.127.β})$$

Στο σημείο αυτό, είναι ενδιαφέρον να συσχετιστεί η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης, u_{fm} της κλίνης με την τελική ταχύτητα κατακάθισης u_o , των μεμονωμένων σωματιδίων.

Για στρωτή ροή γύρω από μικρά σφαιρικά σωματίδια ($Re < 1$), η ταχύτητα u_o δίνεται από την εξίσωση Stokes. Από το συνδυασμό της εξίσωσης αυτής με την εξίσωση 3.127(α) προκύπτει:

$$\frac{u_o}{u_{fm}} = \frac{8.33(1 - \varepsilon_{fm})}{(\varepsilon_{fm})^3} \quad (\text{εξ. 3.127.γ})$$

Για σφαιρικά σωματίδια, με $\varepsilon_{fm} = 0,45$, η τελική ταχύτητα είναι περίπου 50 φορές μεγαλύτερη από την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης. Αυτό σημαίνει ότι, στην περίπτωση αυτή, αν η κλίνη λειτουργεί, π.χ., με 5/πλάσια ταχύτητα της ταχύτητας u_{fm} , η παράσυρση σωματιδίων από το εξερχόμενο αέριο είναι αμελητέα.

Για ροή γύρω από μεγάλα σφαιρικά σωματίδια (με $Re > 1000$), η ταχύτητα u_o δίνεται από την εξίσωση Newton οπότε ο λόγος των ταχυτήτων u_{fm}/u_o είναι:

$$\frac{u_o}{u_{fm}} = \frac{2.32}{(\varepsilon_{fm})^{3/2}} \quad (\text{εξ. 3.127.δ})$$

Για $\varepsilon_{fm} = 0,45$, η τελική ταχύτητα κατακάθισης των σωματιδίων είναι περίπου 7,7 φορές μεγαλύτερη από την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης της κλίνης (δηλαδή πολύ μικρότερη από ότι για λεπτά σωματίδια) (McCabe et al., 2003; Παπαιωάννου, 2002)

3.2.4.4. Περί της διαφοράς στην πυκνότητα του ρευστού

Οι εξισώσεις (3.111) και (3.112) υποθέτουν ότι η πυκνότητα του ρευστού είναι σταθερή, ή με άλλα λόγια, υποθέτουν ασυμπίεστη ροή. Ωστόσο, για συμπιεστή ροή, η πυκνότητα του ρευστού είναι συναρτήσεως της πτώσης πίεσης. Ακολούθως, πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι διαφορικές μορφές (differential forms) των εξισώσεων (3.111) και (3.112), οι οποίες οδηγούν στην ίδια εξίσωση για την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης. Ακόμη, χρειάζεται μια αντιπροσωπευτική τιμή για την πυκνότητα του ρευστού, η οποία εμφανίζεται στην εξίσωση ελάχιστης ρευστοποίησης (εξ. (3.117) και (3.118)). Για το σκοπό αυτό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι εξισώσεις για μη-ισοβαρή διεργασία σταθεροποιημένης κλίνης:

$$\frac{P}{P_i} = \left[1 + \left(\frac{dP}{dZ} \right) \frac{2Z}{P_i} \right]^{0.5} \quad (\text{εξ. 3.128.})$$

όπου, για κατά προσέγγιση $Z = Z_{fm}$. Τότε

$$\frac{\rho}{\rho_i} = \frac{P}{P_i} \quad (\text{εξ. 3.129.})$$

Παραπέρα, μια μέση τιμή μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho + \rho_i}{2} \quad (\text{εξ. 3.130.})$$

Η μέθοδος δοκιμή-σφάλμα είναι αναγκαία να χρησιμοποιηθεί (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

3.2.4.5. Ελάχιστο πορώδες στην αρχική ρευστοποίηση (*Minimum voidage at incipient fluidization*)

Το πορώδες κλίνης στην αρχική ρευστοποίηση μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας τις προσεγγίσεις των Wen και Yu (1966) (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006):

$$\varepsilon_{fm} = \left(\frac{0.071}{\Phi_s} \right)^{1/3} \quad (\text{εξ. 3.131.})$$

$$\varepsilon_{fm} = \left(\frac{0.091(1 - \varepsilon_{fm})}{\Phi_s^2} \right)^{1/3} \quad (\text{εξ. 3.132.})$$

Στην περίπτωση σφαιρικών σωματιδίων, η πρώτη εξίσωση έχει ως αποτέλεσμα την τιμή 0,414, η οποία είναι πολύ κοντινή με ένα τυπικό πορώδες κλίνης που αποτελείται από σφαιρικά σωματίδια (0,39-0,40). Αυτός είναι ο λόγος που το πορώδες στην αρχική ρευστοποίηση θεωρείται να είναι περίπου ίσος με το πορώδες σταθεροποιημένης κλίνης για σφαιρικά σωματίδια. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις των Wen και Yu (Wen, and Yu, 1966) (3.122) και (3.123), το πορώδες στην αρχική ρευστοποίηση βρίσκεται να είναι μεταξύ 0,41 και 0,5. Για τον υπολογισμό της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης, το πορώδες της σταθεροποιημένης κλίνης (ε), συχνά χρησιμοποιείται αντί του αντίστοιχου πορώδες της ελάχιστης ρευστοποίησης ε_{fm} . Με αυτό τον τρόπο, μπορεί να εξαχθεί μια "ακατέργαστη (crude)" τιμή για τη u_{fm} . Ωστόσο, στην πράξη, το πορώδες στην έναρξη της ρευστοποίησης μπορεί να είναι μεγαλύτερο από το (ε). Όταν τα σωματίδια είναι μεγάλα, το προβλεπόμενο πορώδες (porosity) μπορεί να είναι χαμηλό. Εάν μια τιμή μικρότερη από 0,4 έχει υπολογιστεί, τότε, πρέπει να θεωρηθεί "ύποπτη". Τιμές κοντά στο 0,5 θεωρούνται τυπικές.

Χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα των Wen και Yu (1966), μπορεί να δειχτεί ότι ο προτεινόμενος συσχετισμός προβλέπει πολύ καλά τις χαμηλές τιμές του ε_{fm} , ενώ αποτυγχάνει για τις υψηλές τιμές ε_{fm} . Ακολούθως, σε μια σειρά από δημοσιευμένα πειραματικά δεδομένα για συστήματα αερίου-στερεού ρευστοποιημένης κλίνης, που παρουσιάστηκαν από τους Broadhurst και Becker (1975), έδειξαν ότι το ε_{fm} επηρεάζεται σημαντικά από την κοκκομετρία και είναι υψηλότερο για μικρές κοκκομετρίες. Οι εξισώσεις των Wen και Yu ελέγχθηκαν για τιμές $0,05 < d_p < 50\text{mm}$, δίδοντας αποτελέσματα με μέση απόκλιση (average standard deviation) 34%. Ωστόσο, η απόκλιση είναι 21% για $d_p > 0,5\text{mm}$ και 38% για $d_p < 0,5\text{mm}$. Φαίνεται ότι η επίδραση από την κοκκομετρία είναι ο λόγος για τη μεγαλύτερη απόκλιση για τις εξισώσεις των Wen και Yu. Συνεπώς, μπορεί να θεωρηθεί ότι οι εξισώσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ασφάλεια για κοκκομετρίες μεγαλύτερες από 0,5mm. Οι Broadhurst και Becker (1975) πρότειναν την παρακάτω εξίσωση για ρευστοποιημένη κλίνη αερίου-στερεού, η οποία λαμβάνει υπόψη την επίδραση της κοκκομετρίας στο ε_{fm} .

$$\varepsilon_{fm} = 0.586 \Phi_s^{-0.72} \left[\frac{\mu^2}{\rho_G d_p^3 g (\rho_p - \rho_G)} \right]^{0.029} \left(\frac{\rho_G}{\rho_p} \right)^{0.021} \quad (\text{εξ. 3.133.})$$

Η εξίσωση αυτή προέκυψε για:

$$0.5 < \Phi_s < 1$$

$$500 < \frac{\rho_p}{\rho_G} < 50000$$

$$1 < \left[\frac{\mu^2}{\rho_G d_p^3 g (\rho_p - \rho_G)} \right]^{-1} < 10^5$$

Χρησιμοποιώντας την πιο πάνω εξίσωση για αέρα στους 20°C και υδραυλική πυκνότητα μεταξύ 1500-4000Kg/m³, το πορώδες σε ελάχιστη ρευστοποίηση είναι:

- στο εύρος 0.4-0.5 για κοκκομετρίες 0,03-0,25mm και $\Phi_s=1$
- στο εύρος 0.56-0.71 για κοκκομετρίες 0,03-0,25mm και $\Phi_s=0,6$

Μία εξίσωση, όμοια με αυτή των Wen και Yu, προτάθηκε για ρευστοποίηση υγρού-στερεού, από τους Limas-Ballesteros (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006):

$$\varepsilon_{fm} = \frac{0.42}{\Phi_s^{0.376}} \quad (\text{εξ. 3.134.})$$

Αν μελετηθεί το ολικό ισοζύγιο μάζας των στερεών σωματιδίων, και θεωρηθεί ότι δεν παρασύρονται στερεά έξω από την κλίνη στην περίπτωση της ρευστοποίησης, το ολικό ισοζύγιο μάζας των στερεών για τη σταθεροποιημένη κλίνη είναι σταθερό και δίδεται από:

$$M_{tot} = \rho_p (1 - \varepsilon) AZ \quad (\text{εξ. 3.135.})$$

όπου, (A) είναι η μονάδα επιφάνειας της εγκάρσιας διατομής της κλίνης. Κάτω από διαφορετικές συνθήκες κλίνης, το πορώδες και το ύψος κλίνης θα διαφέρουν, ενώ οι υπόλοιποι όροι της εξίσωσης θα είναι σταθεροί. Αυτό σημαίνει ότι τα πορώδη και τα ύψη της σταθεροποιημένης και ρευστοποιημένης κλίνης θα συσχετίζονται από:

$$Z_f (1 - \varepsilon_f) = Z (1 - \varepsilon) \quad (\text{εξ. 3.136.})$$

Σε συνθήκες ελάχιστης ρευστοποίησης:

$$Z_{fm} = Z \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_{fm}} \quad (\text{εξ. 3.137.})$$

όπου, (Z_{fm}) είναι το ύψος κλίνης σε αρχική ρευστοποίηση (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006).

Πίνακας 3.2. Ελάχιστο πορώδες ρευστοποίησης, ε^* , διαφόρων υλικών (Παπαιωάννου, 2002).

Υλικό	Μέγεθος Σωματιδίων (μm)			
	20	50	100	200
Στρογγυλή άμμος	-	0,56	0,48	0,44
Γωνιώδης άμμος	-	0,60	0,58	0,54
Ανθρακίτης	-	0,62	0,60	0,56
Ανθρακοπυρίτιο	-	0,61	0,56	0,48
Ενεργός άνθρακας	0,74	0,71	0,64	-

3.2.4.6. Πορώδες και Ύψος Κλίνης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη (*Bed voidage in particulate fluidization*)

Στην περίπτωση της μικρομερούς ρεύσωσης (particulate fluidization) (McCabe et al., 2003), για $u_s > u_{fm}$ και $Re_p < 10$, η συσχέτιση μεταξύ του πορώδες της ρευστοποιημένης κλίνης και της ταχύτητας, μπορεί να εξαχθεί από την εξίσωση Ergun (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006; McCabe et al., 2003):

$$\frac{150\mu u_s}{\Phi_s^2 d_p^2 g(\rho_h - \rho)} = \frac{\varepsilon_f^3}{1 - \varepsilon_f} \quad (\text{εξ. 3.138.})$$

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, όταν η ταχύτητα του ρευστού αυξάνεται πέρα από την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης, το στρώμα των σωματιδίων διογκώνεται και το πορώδες του αυξάνεται. Αν το εμβαδόν της εγκάρσιας τομής δε μεταβάλλεται με το ύψος, το πορώδες ε είναι άμεση συνάρτηση του ύψους Z του στρώματος (Παπαιωάννου, 2002). Το ύψος της διογκωμένης κλίνης είναι (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006):

$$Z_f = Z \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_f} \quad (\text{εξ. 3.139.})$$

όπου

(Z) είναι το ύψος της σταθεροποιημένης κλίνης, και

(ε) το πορώδες της σταθεροποιημένης κλίνης.

Στην περίπτωση της μικρομερούς ρεύσωσης μεγάλων σωματιδίων στο νερό η επέκταση της κλίνης αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από αυτή που προβλέπει η εξ.3.138, επειδή η πτώση πίεσης εξαρτάται εν μέρει από την κινητική ενέργεια του ρευστού και το (ε) θα πρέπει να αυξηθεί περισσότερο ώστε να αντισταθμίσει μια δεδομένη ποσοστιαία αύξηση του u_s . Τα δεδομένα της εξίσωσης μπορούν να συσχετιστούν με την εμπειρική εξίσωση που πρότειναν οι Lewis, Gilliland και Bauer (LGB) (McCabe et al., 2003; Inglezakis and Pouloupoulos, 2006):

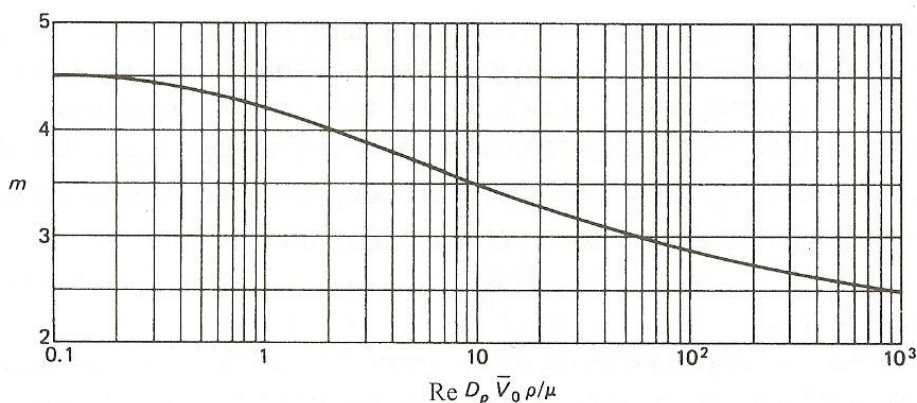
$$\varepsilon_f = \left(\frac{u_s}{u_{fm}} \right)^{1/m} \varepsilon \quad (\text{εξ. 3.140.})$$

Ο εκθέτης (m) είναι συναρτήσει του αριθμού Reynolds στη ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης. Μπορεί να εκτιμηθεί από την ακόλουθη συσχέτιση:

$$m = 4.21 Re_{fm}^{-0.0804} \quad (\text{εξ. 3.141.})$$

για $1 < Re_{fm} < 1000$. Σε αυτό το εύρος, (m) είναι περίπου μεταξύ 2.5 και 4.2. Η τιμή του (m) είναι μεταξύ 4,2 και 4,5 για $0.1 < Re_{fm} < 1$, και η μέση τιμή 4,35 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη προσέγγιση (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Ο Leva, χρησιμοποιώντας διάφορα πειραματικά δεδομένα, κατέληξε σε μια αναλυτική σχέση που συνδέει τη σταθερά m με τον αριθμό Reynolds, η απεικόνιση της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 3.22. Να σημειωθεί ότι, όταν χρησιμοποιείται η εξίσωση 3.140 για την πρόβλεψη της διαστολής της κλίνης, η τιμή του εκθέτη m υπολογίζεται με τη χρησιμοποίηση του αριθμού Reynolds στην ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης (Παπαιωάννου, 2002; McCabe et al., 2003; Leva, 1959).



Σχήμα 3.22. Συσχέτιση του εκθέτη m για την επέκταση της κλίνης (McCabe et al., 2003).

3.2.4.7. Σφαιρικότητα σωματιδίων

Τα σωματίδια που χρησιμοποιούνται στην πλήρωση μιας κλίνης έχουν μια προκαθορισμένη κοκκομετρία, η οποία μπορεί να μετρηθεί με διάφορους τρόπους. Για μεγάλα σωματίδια (>5mm), απευθείας μετρήσεις με παχύμετρα, μικρόμετρα κ.α. μπορούν να γίνουν. Για πολύ μικρά σωματίδια, σε μικροσκοπικό εύρος (<0,04mm), έμμεσες μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στηριζόμενες στο εύρος ρύθμισης, στην κίνηση Brownian κ.α. Μεταξύ αυτών των δύο "ακραίων" μεγεθών, σύνθετες μέθοδοι μέτρησης της κοκκομετρίας είναι η κοσκίνηση. Πολλά είδη κοσκίνων σε διάφορες κοκκομετρίες (mesh number) είναι διαθέσιμα στο εμπόριο και τα χαρακτηριστικά τους μπορούν να βρεθούν σε διάφορα εγχειρίδια, όπως το "Perry's Chemical Engineer's Handbook" (Perry and Green, 1997; Kunii and Levespiel, 1969).

Πρέπει να τονιστεί ότι, με την κοσκίνηση δεν είναι δυνατό να παρθεί μια κοκκομετρία ενός μεγέθους, παρά μόνο ένα εύρος μεγεθών. Για παράδειγμα, όταν υλικό κοσκινίζεται σε κόσκινο με οπές μεγέθους 1,0mm, και μετά από 0,8mm, το υλικό έχει κοκκομετρία 0,8-1,0mm. Εάν μια κλίνη θα πληρούται από σωματίδια σφαιρικού σχήματος, τότε η διάμετρος των σωματιδίων μπορεί να υπολογιστεί ως ο μέσος όρος του εύρους της κοκκομετρίας (π.χ. 0,9mm). Ωστόσο, σε πραγματικές συνθήκες αυτό δεν μπορεί να συμβεί καθώς τα υλικά δεν αποτελούνται από τέλειες σφαίρες, αλλά από υλικά τα οποία έχουν θραυτεί και μπορούν να έχουν διάφορα σχήματα, όπως επιμήκους σχήματος, κυλινδρικά, πεταλώδη, πυραμοειδή, δισκοειδή, σφαιροειδή, πλατυσμένα και γενικότερα ακανόνιστου σχήματος (Siwies, 2007; Τσίπουρα-Βλάχου, 2005).

Για μη σφαιρικά σωματίδια η διάμετρος των σωματιδίων μπορεί να οριστεί ως (Kunii and Levespiel, 1969):

$$d_p = \left(\begin{array}{l} \text{διάμετρος σφαίρας} \\ \text{έχοντας τον όγκο} \\ \text{ενός σωματιδίου} \end{array} \right) \quad (\text{εξ. 3.142.})$$

Ως σφαιρικότητα (Φ_s ή Ψ) σωματιδίου ορίζεται ο λόγος της επιφάνειας της σφαίρας διαμέτρου d_s , προς την

$$\Phi_s = \left(\frac{\text{Επιφάνεια σφαίρας}}{\text{Επιφάνεια σωματιδίου}} \right)_{\text{και ττ δύο ίδιου όγκου}} \quad (\text{εξ. 3.143.})$$

Με βάση τον ορισμό αυτό, τα σφαιρικά σωματίδια έχουν σφαιρικότητα $\Phi_s=1$ και όλα τα μη σφαιρικά σωματίδια, $0<\Phi_s<1$ (Kunii and Levespiel, 1969; Leva, 1959; Παπαιωάννου, 2002; Inglezakis and Rouloupos, 2006; Geldart, 1990). Στον πίνακα 3.3., δίδονται τυπικές τιμές της σφαιρικότητας για διάφορα υλικά.

Η ειδική επιφάνεια, σε σχέση με τη σφαιρικότητα, ορίζεται ως (Kunii and Levespiel, 1969):

$$\alpha' = \left(\frac{\text{επιφάνεια σωματιδίων}}{\text{όγκος σωματιδίου}} \right) = \frac{\pi d_p^2 / \Phi_s}{\pi d_p^3 / 6} = \frac{6}{\Phi_s d_p} \quad (\text{εξ. 3.144.})$$

ή

$$\alpha = \left(\frac{\text{επιφάνεια σωματιδίων}}{\text{όγκος κλίνης}} \right) = \frac{6(1 - \varepsilon)}{\Phi_s d_p} \quad (\text{εξ. 3.145.})$$

Πίνακας 3.3. Σφαιρικότητα διαφόρων υλικών (McCabe et al., 2003; Kunii and Levespiel, 1969; Inglezakis and Pouloropoulos, 2006; Παπαϊωάννου, 2002; Perry and Green, 1997)

Υλικό	Σφαιρικότητα	Υλικό	Σφαιρικότητα
Σφαιρικά σωματίδια	1,0	Θρυμματισμένο γυαλί	0,65
Δακτύλιοι Raschig	0,33-0,58	Νιφάδες μίκας	0,28
Σάγματα Berl	0,3	Γωνιώδη σωματίδια	0,65
Άμμος Ottawa	0,95	Γραφίτης	0,20
Στρογγυλεμένη άμμος	0,83	Άμμος Wilcox	0,6
Σκόνη κάρβουνου	0,73	Θρυμματισμένα υλικά	0,6-0,8
Άμμος πυρόλιθου	0,65	Κύλινδροι μικρού μήκους (μήκος=διάμετρος)	0,87
Σκόνη Tungsten	0,89	Κύβοι	0,81

Για σωματίδια με κανονικό σχήμα, η σφαιρικότητα τους μπορεί να υπολογιστεί στη βάση του ορισμού της, όπως δίνεται από την εξ. 3.143. Όμως για σωματίδια με ακανόνιστο σχήμα, η σφαιρικότητα υπολογίζεται με προσεγγιστικές μεθόδους. Μία μέθοδος είναι η μέτρηση τριών χαρακτηριστικών διαστάσεων, οι οποίες μπορούν να εξαχθούν με οπτικές μεθόδους (optical method), ή ογκομετρικές μεθόδους και μεθόδους πυκνότητας (density and volumetric methods), ή μεθόδους αερίων (gas-expansion methods). Σύμφωνα με τους Dharamajah και Cleasby, όπως και τους Zenz και Othmer, με τη γνώση αυτών των διαστάσεων, η σφαιρικότητα μπορεί να υπολογιστεί από (Siwiec, 2007):

$$\Phi_s(\psi) = \frac{r}{\sqrt{s \cdot t}} \quad (\text{εξ. 3.146.})$$

όπου: (r) η μικρότερη διάσταση του σωματιδίου, και (s) (t) οι υπόλοιπες διαστάσεις.

Μία άλλη μέθοδος είναι η εξίσωση που προτείνεται από τον Leva (Leva, 1959):

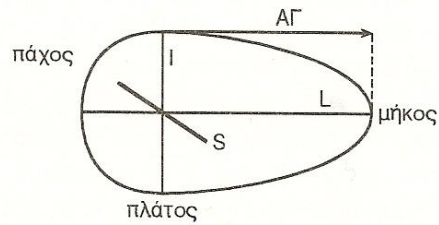
$$\Phi_s = \frac{V^{2/3}}{0.205A} \quad (\text{εξ. 3.147.})$$

Όπου, (V) ο όγκος του σωματιδίου και (A) η επιφάνεια του σωματιδίου.

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, ο δείκτης σφαιρικότητας μετράται σε συνάρτηση με την επιφάνεια των σωματιδίων ή τον όγκο τους. Ο δείκτης σφαιρικότητας σημαίνει πόσο ένα σωματίδιο πλησιάζει το σχήμα σφαίρας. Ένας άλλος ορισμός για το δείκτη αυτό είναι η κυβική ρίζα του λόγου του όγκου του σωματιδίου προς τον όγκο της μέγιστης εγγεγραμμένης σφαίρας:

$$\delta \cdot \sigma = \sqrt[3]{\frac{V_\sigma}{V_{\varepsilon\gamma\sigma\phi}}} \quad (\text{εξ. 3.148.})$$

Μια τέλεια σφαίρα, όπως αναφέρθηκε, έχει $\delta \cdot \sigma = 1$. Επίσης, ο κατά προσέγγιση $\delta \cdot \sigma$ υπολογίζεται από τα μεγέθη L, l, S (Τσίπουρα-Βλάχου, 2005):

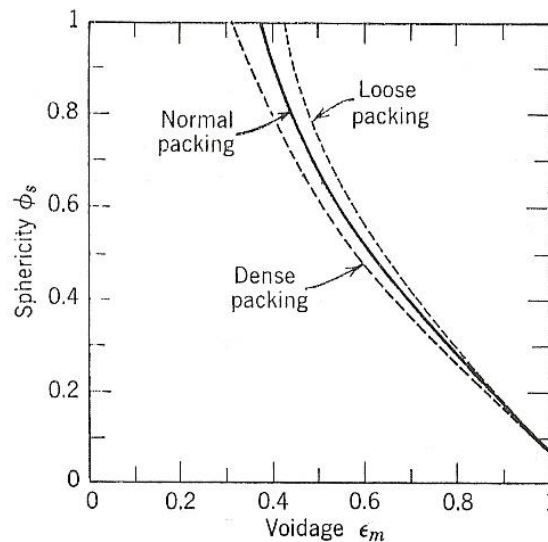


Σχήμα 3.23. Θεωρητικό σχέδιο μέτρησης των κυρίων διαστάσεων σωματιδίου (Γσίπουρα-Βλάχου, 2005)

$$\text{προσεγγιστικός } \delta.σ. = \sqrt[3]{\frac{IS}{L^2}} \quad (\text{εξ. 3.149.})$$

$$\text{Δείκτης μέγιστης προβολικής σφαιρικότητας} = \sqrt[3]{\frac{S^2}{LI}} \quad (\text{εξ. 3.150.})$$

Μπορεί κάποιος να φανταστεί ότι μια σχέση πρέπει να υφίσταται μεταξύ της σφαιρικότητας και του πορώδους, αφού το πορώδες μπορεί να διαφέρει κάθε φορά με την πάχωση της κλίνης. Ο Razumow, όπως και οι Cooke και Rowe, έδειξαν ότι, για ομοιόμορφα σφαιρικά σωματίδια, το πορώδες εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των σημείων επαφής των μεμονωμένων σωματιδίων, και όχι από τη διάμετρο τους. Ωστόσο, θεωρητικά, το πορώδες τέτοιας κλίνης μπορεί να κυμαίνεται από 0,259, για ισχυρά παχτωμένη κλίνη, μέχρι 0,476 για χαλαρή παχτωμένη κλίνη στην οποία κάθε σφαίρα έχει μόνο 6 σημεία επαφής με τις γειτονικές σφαίρες. Στην πράξη όμως, μια κλίνη δεν "κτίζεται" ποτέ με ομοιόμορφες και τέλειες σφαίρες, το πορώδες μπορεί να αποκλίνει σημαντικά από αυτές τις τιμές (Siwiec, 2007). Η εξάρτηση του πορώδους από τη σφαιρικότητα για σωματίδια που αποτελούνται από γωνιώδη σωματίδια, και ο βαθμός πάχωσης της κλίνης, φαίνεται στο σχήμα 3.24.



Σχήμα 3.24. Εξάρτηση του πορώδους από τη σφαιρικότητα για στρώματα αποτελούμενα από γωνιώδη σωματίδια ομοιόμορφου μεγέθους (Kunii and Levespiel, 1969).

Στις περιπτώσεις επεξεργασίας νερού, η χρήση απευθείας μεθόδων προσδιορισμού της σφαιρικότητας σωματιδίων είναι πολύ δύσκολη, γιατί συνήθως οι κλίνες περιέχουν ένα στρώμα από σωματίδια με διαφορετικές κοκκομετρίες και σφαιρικότητες. Συνεπώς, είναι καλύτερο να προσδιορίζεται η σφαιρικότητα με έμμεσο τρόπο. Δίδονται διάφορα παραδείγματα και εξισώσεις για τον υπολογισμό με έμμεσο τρόπο της σφαιρικότητας, όπως είναι η χρήση της εξίσωσης Ergun (εξ. 3.112), σε σταθεροποιημένες κλίνες.

Η σφαιρικότητα μπορεί να υπολογιστεί εμμέσως και στις ρευστοποιημένες κλίνες. Στα αρχικά στάδια της ρευστοποίησης για ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης, η εξίσωση Ergun (εξ. 3.112) ισχύει και μπορεί να επιλυθεί ως προς Φ . Η συσχέτιση του πορώδους με την ταχύτητα ρευστοποίησης και τη σφαιρικότητα μέσα από την εξίσωση Ergun (εξ. 3.112) είναι πολύ χρήσιμη. Η εξ. 3.138 δίνει αυτή τη συσχέτιση. Ένα άλλο παράδειγμα είναι η εξίσωση που πρότεινε ο Narshimhan:

$$\varepsilon_{fm} = 0.768 - 0.42\Phi_s \quad \text{για} \quad 0.35 < \varepsilon_{fm} < 0.55 \quad (\text{εξ. 3.151.})$$

Προτάθηκαν και κάποιες άλλες απλές εξισώσεις για υπολογισμό της σφαιρικότητας, όπως είναι αυτές από τους Wen και Yu (εξ.3.114, 3.115) οι οποίες συσχετίζουν τη σφαιρικότητα και το πορώδες στην αρχική ρευστοποίηση και δίδουν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Οι Cleasby και Fan πρότειναν μια σχέση η οποία, συσχετίζεται καλά με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η εξίσωση είναι:

$$\frac{u_i}{u_s} = 0.91\Phi^{-0.400} \quad (\text{εξ. 3.152.})$$

Η εξίσωση προέκυψε από το νόμο Richardson-Zaki,

$$\frac{u}{u_s} = \varepsilon^n \quad (\text{εξ. 3.153.})$$

η οποία συνδέει την ταχύτητα έκπλυσης (rinsing velocity) (u), με την ταχύτητα καταβύθισης (sedimentation), των σωματιδίων στο νερό με πορώδες (ε) και τον εκθέτη (n).

Σε πειράματα που έγιναν από τους Dharmajah και Cleasby, ανάλυσαν διάφορα ορυκτά και προσπάθησαν να βρουν τη συσχέτιση μεταξύ σφαιρικότητας και πυκνότητας του νερού και των σωματιδίων, του πορώδους, της κοκκομετρίας κ.α. Επιπρόσθετα με τα δικά τους πειράματα, συσχέτισαν και αυτά των Gunasingham et al. και αυτά των Cleasby και Fan, και προέκυψε η πιο κάτω εξίσωση:

$$\log \left[\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \frac{\rho g (\rho_s - \rho)}{\mu^2 \left(\frac{6}{d_p \Phi} \right)^3} \right] = 0.56543 + 1.09348 \log Re_B + 0.17979 (\log Re_B)^2 - 0.00392 (\log Re_B)^4 - 1.5 (\log \Phi)^2 \quad (\text{εξ.3.154.})$$

όπου, (Re_B) = ο αριθμός Reynolds όπως έχει μετατραπεί από τον Blake, ο οποίος είναι:

$$Re_B = \frac{d_p \Phi u}{6\nu(1-\varepsilon)} \quad (\text{εξ. 3.155.})$$

όπου, (ν) = κινηματικό ιξώδες και (ε) το πορώδες κλίνης.

Ο συντελεστής σχήματος (S) (shape coefficient), εκφράζει το αντίστροφο της σφαιρικότητας, και πιο συχνά εκφράζεται με την εξίσωση:

$$S = \frac{6}{\Phi} \quad (\text{εξ. 3.156.})$$

Παραδείγματα της σχέσης μεταξύ σφαιρικότητας, συντελεστή σχήματος και πορώδους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. (Siwiec, 2007).

Πίνακα 3.4. Σφαιρικότητα, συντελεστής σχήματος και πορώδες για διάφορα κοκκώδη ορυκτά (Siwiec, 2007)

Περιγραφή	Σφαιρικότητα (Φ)	Συντελεστής σχήματος (S)	Πορώδες (ε)
Σφαιρικά	1,0	6,0	0,38
Κυκλικά	0,98	6,1	0,38
Με αυλάκια	0,94	6,4	0,39
Αιχμηρά	0,81	7,4	0,40
Γωνιώδη	0,78	7,7	0,43
Θραυσμένα	0,70	8,5	0,48

3.2.5. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Ρευστοποιημένης Κλίνης

Η ρευστοποιημένη κλίνη έχει τόσο επιθυμητά όσο και ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά. Αυτά προκύπτουν συγκρίνοντας τη συμπεριφορά της σαν αντιδραστήρας με άλλους αντιδραστήρες σε βιομηχανικές εφαρμογές (Leva, 1959; Kunii and Levespiel, 1969; Othmer, 1956; Davidson and Harrison, 1971).

3.2.5.1. Πλεονεκτήματα:

1. Η ομαλή ροή σωματιδίων επιτρέπει συνεχή αυτόματα ελεγχόμενες εργασίες με ευκολία χειρισμού.
2. Η ταχεία ανάμιξη στερεών οδηγεί σε σχεδόν ισόθερμες συνθήκες σε όλο τον αντιδραστήρα, εξ ου και η λειτουργία μπορεί να ελεγχθεί απλά και αξιόπιστα.
3. Η κυκλοφορία των στερεών μεταξύ δύο ρευστοποιημένων κλινών καθιστά δυνατή τη μεταφορά των τεράστιων ποσοτήτων θερμότητας που παράγονται ή χρειάζονται σε μεγάλους αντιδραστήρες.
4. Είναι κατάλληλη για μεγάλης κλίμακας διεργασίες.
5. Τα ποσοστά μεταφοράς μάζας και θερμότητας μεταξύ ρευστού και σωματιδίων είναι υψηλά σε σχέση με άλλες διεργασίες.
6. Ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας ανάμεσα σε μια ρευστοποιημένη κλίνη και σε ένα βυθισμένο αντικείμενο είναι υψηλός, εξ ου και η μεταφορά θερμότητας εντός ρευστοποιημένης κλίνης απαιτεί σχετικά μικρή επιφάνεια περιοχής.

3.2.5.2. Μειονεκτήματα:

1. Η δύσκολη να περιγραφεί ροή των αερίων, με τις μεγάλες αποκλίσεις από την εμβολική ροή και την προσπέραση των στερεών από φυσαλίδες, αντιπροσωπεύει ένα μη αποτελεσματικό σύστημα επαφής (ανομοιομορφία επαφής). Αυτό γίνεται ιδιαίτερα σοβαρό όταν απαιτείται υψηλή μετατροπή των αερίων αντίδρασης.
2. Η ταχεία ανάμιξη στερεών στην κλίνη οδηγεί σε ανομοιόμορφο χρόνο παραμονής των στερεών στον αντιδραστήρα. Για συνεχή επεξεργασία των στερεών αυτό δίνει ένα ανομοιόμορφο προϊόν και χαμηλότερες μετατροπές, ιδιαίτερα σε υψηλά επίπεδα μετατροπής. Από την άλλη πλευρά, για την επεξεργασία των στερεών σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, αυτή η ανάμιξη είναι βοηθητική, αφού δίνει ένα ενιαίο στερεό προϊόν.
3. Τα εύθρυπτα στερεά κονιοποιούνται από το ρευστό και πρέπει στη συνέχεια να αντικατασταθούν.
4. Η διάβρωση των σωλήνων και των κλινών από την τριβή με σωματίδια μπορεί να είναι σοβαρή.
5. Για εργασίες χωρίς τη χρήση καταλύτη σε υψηλή θερμοκρασία, η συσσώρευση και η σύντηξη των σωματιδίων μπορεί να απαιτήσει τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, μειώνοντας σημαντικά το ποσοστό αντίδρασης (Kunii and Levespiel, 1969).

Μια πιο λεπτομερής σύγκριση γίνεται ανάμεσα στις ρευστοποιημένες και της σταθερές κλίνες. Οι εφαρμογές των μεθόδων αυτών αλλά και οι πειραματικές μελέτες που έχουν γίνει μέχρι τώρα έχουν δείξει ότι, παρά τις πολλές ενδιαφέρουσες πτυχές της ρευστοποίησης, η πείρα που αποκτήθηκε μέχρι σήμερα δείχνει ότι μια χονδρική υποκατάσταση σταθερών κλινών από ρευστοποιημένες δεν υφίσταται. Όπως και με τις περισσότερες διαδικασίες και ενέργειες, υπάρχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και στις δύο πλευρές. Τα πιο σημαντικά συγκρίνοντας τους δύο αντιδραστήρες, είναι τα εξής:

Πλεονεκτήματα:

1. Λόγω της έντονης ανάδευσης σε μια ρευστοποιημένη κλίνη, τοπικές θερμοκρασίες και κατανομές στερεών είναι πολύ πιο ομοιόμορφες από ότι σε σταθερές κλίνες. Αυτό μπορεί να είναι σημαντικό σε πολλές χημικές και καταλυτικές διεργασίες.
2. Δεδομένου ότι σε μια ρευστοποιημένη κλίνη το μέγεθος των σωματιδίων είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερη από ότι στις σταθερές κλίνες, η αντίσταση στη διάχυση μέσω του σωματιδίου είναι μικρότερη στη ρευστοποιημένη κλίνη. Αυτό μπορεί να ωφελήσει πάρα πολλές χημικές και καταλυτικές αντιδράσεις.
3. Η ρευστοποίηση επιτρέπει τις προσθήκες στερεών στην κλίνη ή τις ανακλήσεις στερεών από την κλίνη. Αυτό είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τη σταθερή κλίνη, ιδιαίτερα όταν εμπλέκονται απώλειες. Αυτή η λειτουργικότητα του ρευστοποιημένου συστήματος είναι υπεύθυνη για την ευκολία με την οποία επιτυγχάνεται η συνεχής λειτουργία.
4. Λόγω της κίνησης των σωματιδίων που διαπερνούν εσωτερικές ή εξωτερικές επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας, ο συντελεστής θερμικής μεταφοράς στις ρευστοποιημένες κλίνες είναι υψηλότερος από ότι σε σταθερές κλίνες που λειτουργούν υπό συγκρίσιμες συνθήκες ροής. Έτσι η ρευστοποιημένη κλίνη προσφέρει ένα μεγάλο πλεονέκτημα όταν ισχυρώς εξώθερμες ή ενδόθερμες αντιδράσεις εμπλέκονται.
5. Λόγω των υψηλών τιμών μεταφοράς θερμότητας υγρού-σωματιδίων, ρευστοποιημένα σωματίδια προσφέρονται πιο εύκολα για την ανάκτηση θερμότητας από στερεά απορρίμματα από ότι προσφέρονται γενικά τα μεγαλύτερα στερεά σωματίδια των σταθερών κλινών.
6. Σε πολλές περιπτώσεις η ρευστοποίηση προκαλεί μια μικρότερη πτώση πίεσης από ότι λειτουργία με σταθερή κλίνη.
7. Η ρευστοποίηση εκμηδενίζει καταλυτικές συμπήξεις, ένα σημαντικό στοιχείο κόστους σε πολλές καταλυτικές διεργασίες.

Μειονεκτήματα:

1. Η μέση ροή των στερεών και υγρών στη (μονή) ρευστοποιημένη κλίνη είναι ταυτόχρονες. Αυτό έχει δυσμενή επίδραση στην κινητήρια δύναμη. Για την προσέγγιση αντιρροής (countercurrent) ροής, απαιτείται ένας αντιδραστήρας με πολλά διαμερίσματα (multicompartment). Αυτό κοστίζει πολύ περισσότερο από μία σταθερή κλίνη.
2. Για μικρές αναλογίες ύψους-διαμέτρου κλίνης μπορεί να επηρεάσει την ανάμειξη των σωματιδίων στον αντιδραστήρα ρευστοποίησης. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλούς ρυθμούς μετατροπής και μείωση της εκλεκτικότητας.
3. Κατά τη διάρκεια της ρευστοποίησης, ο καταλύτης μπορεί να υποβληθεί σε φθορές, ή μείωση του μεγέθους του. Έτσι η ιδιότητες του υλικού μπορεί να αλλάξουν και απαιτούν προσαρμογή.
4. Στον ρευστοποιημένο αντιδραστήρα η ταχύτητα του υγρού πρέπει να συντονίζονται με τις ιδιότητες των στερεών, ώστε η ρευστοποίηση να έχει επαρκή αποτελέσματα. Έτσι ο αντιδραστήρας ρευστοποίησης είναι περιορισμένος, και η σταθερή κλίνη προσφέρει σε ένα μεγάλο βαθμό την ελευθερία για την προσαρμογή της ταχύτητας.
5. Ρευστοποίηση με αέρια συστατικά είναι δυνατή μόνον εάν δεν υπάρχουν υγρά που θα δημιουργηθούν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Αυτό είναι ένας σοβαρός περιορισμός και ένα μεγάλο μειονέκτημα σε σύγκριση με τη σταθερή κλίνη, όπως η εμπειρία με τη σύνθεση των υδρογονανθράκων έχει δείξει.
6. Οι φθορές λόγω διάβρωσης του εξοπλισμού μιας ρευστοποιημένης κλίνης μπορεί να είναι σοβαρές. Ειδικά και γενικά ακριβά σχέδια μπορεί να χρειαστεί να εξαλείψουν ή να ελαχιστοποιήσουν τη φθορά σε αντιδραστήρες και μεταφορές γραμμών (Leva, 1959).

3.2.6. Ιστορική Αναδρομή - Εφαρμογές Ρευστοποίησης

Η ρευστοποίηση και ειδικότερα οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης είναι ένα σχετικό νέο "κεφάλαιο" στον τομέα της χημικής μηχανικής. Η εφαρμογή και χρήση τους, κυρίως στην πετρελαϊκή βιομηχανία, βρίσκονται στις αρχές του εικοστού αιώνα. Μέχρι τη δεκαετία του 30, η ρευστοποίηση αναπτύχθηκε ως μια σημαντική τεχνική στην επεξεργασία στερεών υλικών. Στα νεότερα χρόνια, στο λεξικό της Οξφόρδης, κάτω

από τη λέξη “fluid” (ρευστό), το ρήμα “fluidify” δηλαδή “κάνω ρευστό (make fluid)” υπήρχε, αλλά τώρα προστέθηκε ακόμη ένα ρήμα το “fluidize”, που σημαίνει “κάνω σαν ρευστό (make like fluid)”.

Στην Ανατολή, ο Georgius Agricola, γερμανός φιλόσοφος-γιατρός-επιστήμονας, πιστώθηκε με την πρώτη αναφορά στη χρήση της ρευστοποίησης, στο βιβλίο του *De Re Metallica* (1556, Latin), για τον καθαρισμό μεταλλευμάτων από ορυχεία. Ο Song Yingxin (γεννήθηκε το 1587, και θεωρήθηκε από το σινολόγο Joseph Needham, ως ο Agricola της Κίνας), επίσης παρουσίασε στη μελέτη του, *Tiengongkaiwu*, εφαρμογές της ρευστοποίησης, όχι μόνο στην επεξεργασία μεταλλευμάτων, αλλά και στο διαχωρισμό των κόκκων (Σχήμα 3.25.(α) και (β) αντίστοιχα) (Kwauk, 2008).



Σχήμα 3.25. Πρώτες εφαρμογές ρευστοποίησης. (α) επεξεργασία μεταλλευμάτων (*Tiengongkaiwu* volume 14), (β) διαχωρισμό των κόκκων (*Tiengongkaiwu* volume 4) (Kwauk, 2008).

Η πρώτη πατέντα που εφάρμοσε κάποιας μορφής ρευστοποίηση, είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε το 1910 από τους Phillips και Bulteel. Στην ουσία οι εφευρέτες περιγράφουν την επαφή μεταξύ ενός αερίου και ενός πολύ καλά διανεμημένου καταλύτη. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα στη υγρή φάση, και τα προϊόντα μεταφέρουν τον καταλύτη σε ένα σκεύος ανάκτησης από το οποίο επιστρέφει στο σημείο τροφοδοσίας του καταλύτη μέσα από ένα στήριγμα υψηλής πυκνότητας στερεών (Leva, 1959). Πιθανότατα, η πρώτη μεγάλη μονάδα ρευστοποίησης που λειτούργησε σε εμπορική κλίμακα ήταν αυτή που σχεδιάστηκε από τον Fritz Winkler, και χρησιμοποιήθηκε για την αεριοποίηση του λιθάνθρακα (gasification of powdered coal). Η πατέντα για τη μέθοδο αυτή δόθηκε το 1922 (DRP 437,970) και η πρώτη παραγωγή αερίου, το οποίο λάμβανε μέρος σε 13m ύψος και 12m² επιφάνειας, άρχισε τη λειτουργία του το 1926. Μετέπειτα παρόμοιες μονάδες κατασκευάστηκαν, κυρίως στη Γερμανία και Ιαπωνία, για την παραγωγή και προμήθεια αερίου στις χημικές βιομηχανίες (Kunii and Levespiel, 1969; Levespiel, 1972).

Η πρώτη μεγάλης κλίμακας εφαρμογή της ρευστοποίησης στις Η.Π.Α χρονολογείται περίπου στο 1940 και αναφέρεται σε καταλυτική διάσπαση των πετρελαϊκών ατμών. Η διαδικασία αυτή περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1943 από το Murphree και τους συνεργάτες του. Μελέτες που αναφέρονται στη διαδικασία αυτή άρχισαν στο M.I.T νωρίτερα, και στη βάση αυτών των μελετών ένα μεγάλης κλίμακας εργαστήριο κατασκευάστηκε (Leva, 1959).

Το 1952 καταγράφηκε ακόμη μια εφαρμογή της ρευστοποίησης που αποκαλύφθηκε από τον Brötz. Αναφέρεται στον καθαρισμό μεταλλεύματος, όπως περιγράφηκε από τον Agricola. Η τέχνη του καθαρισμού του νερού με το πέρασμά του μέσα από ταχεία φίλτρα άμμου, χρονολογείται από τις αρχές του αιώνα ή και νωρίτερα. Το νερό, μεταφέροντας στερεά που σχηματίζουν θρόμβους, μετακινείται με τη βαρύτητα περνώντας μέσα από ένα διαβαθμισμένο στρώμα άμμου. Καθώς οι αποθέσεις αυξάνονται το στρώμα χάνει τη διαπερατότητα του και η ικανότητά του να χειρίζεται τη ροή του νερού πρέπει να αποκατασταθεί. Αυτό επιτυγχάνεται εύκολα με αντίστροφη κίνηση: το στρώμα άμμου επεκτείνεται σε μια συγκεκριμένη ποσότητα

και οι αποθέσεις απομακρύνονται. Η επέκταση του στρώματος άμμου είναι ένα παράδειγμα ρευστοποίησης με ένα υγρό μέσο (Leva, 1959).

Τα τελευταία χρόνια, αναφέρονται πολλές χρήσεις ρευστοποιημένων κλινών, τόσο σε χημικές (καταλυτικές και μη καταλυτικές αντιδράσεις) αλλά και σε φυσικές διεργασίες. Ένας μεγάλος αριθμός εφαρμογών είχε "εμπορική επιτυχία", ενώ αρκετές άλλες είναι στη φάση εργαστηριακών δοκιμών και βελτιστοποιήσεων (Perry and Green, 1997). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ο όρος "ρευστοποίηση – fluidization" επινοήθηκε στις Η.Π.Α. γύρω στο 1940 για να περιγράψει την υδροδυναμική της νέας αναπτυσσόμενης τεχνικής για επαφή αερίου-στερεών σωματιδίων, όπως παρουσιάστηκε δύο δεκαετίες προηγουμένως στη Γερμανία, από τη μέθοδο Winkler. Ωστόσο, και προηγουμένως από αυτό, οι μηχανικοί των μεταλλείων και ορυχείων χρησιμοποιούσαν τη ρευστοποίηση με υγρά αντί αερίων, για να κατηγοριοποιούν τα στερεά σωματίδια, κυρίως τα ανεπεξέργαστα, βάση μεγέθους, ή και βάση πυκνότητας. Η διαδικασία της αιώρησης των σωματιδίων με ένα υγρό, αναφερόταν στη βιβλιογραφία της επεξεργασίας των ορυκτών ως "teetering", ένας κομπός περιγραφικός όρος, ο οποίος αντικαταστάθηκε γρήγορα με τον όρο "υγρή ρευστοποίηση (liquid fluidization)" μετά το 1940 (Epstein, 2005). Οι εφαρμογές των υγρών-ρευστοποιημένων κλινών συζητούνται εκτενώς σε πρόσφατα βιβλία και εγχειρίδια, αλλά και σε πολλά άρθρα. Μερικές από τις κυριότερες χρήσεις των υγρών ρευστοποιημένων κλινών που βρίσκονται στη βιβλιογραφία, βάση χρονολογικής εμφάνισης στο βιομηχανικό και εργαστηριακό τομέα είναι (Perry and Green, 1997; Epstein, 2003a; Epstein, 2003b):

- Διαχωρισμός σωματιδίων (*Particle classification*)
- Πλύσεις (*Backwashing of granular filters*)
- Κρυσταλλοποίηση (*Crystal growth in a fluidized bed*)
- Εκχύλιση και έκπλυση (*Leaching and washing*)
- Προσρόφηση και Ιοντοεναλλαγή (*Adsorption and ion exchange*)
- Κροκίδωση (*Flocculation*)
- Ηλεκτρόλυση (*Electrolysis*)
- Εναλλαγή θερμότητας (*Liquid-Fluidized bed heat exchangers*)
- Αποθήκευση θερμικής ενέργειας (*Thermal energy storage*)
- Βιοαντιδραστήρες (*Bioreactors*)

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η ρεύστωση, χρησιμοποιήθηκε συστηματικά στη βιομηχανία πετρελαίου με την ανάπτυξη της καταλυτικής πυρόλυσης. Μολονότι στις μέρες μας χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες ανόδου ή μεταφορικής γραμμής για την καταλυτική πυρόλυση και όχι κλίνες, η καταλυτική αναγέννηση γίνεται σε αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης με μεγάλο βαθμό (η διάμετρός τους μπορεί να φτάσει τα 10m). Η ρεύστωση χρησιμοποιείται και σε άλλες καταλυτικές διεργασίες, όπως η σύνθεση του ακρυλονιτρικού καθώς επίσης και σε αντιδράσεις αερίου-στερεού. Η καύση του κάρβουνου μέσα σε μια ρευστοποιημένη κλίνη συγκεντρώνει το ενδιαφέρον των ερευνητών ως μέσο μείωσης του κόστους του λέβητα και της εκπομπής βλαβερών ουσιών στην ατμόσφαιρα. Οι ρευστοποιημένες κλίνες χρησιμοποιούνται επίσης στην επεξεργασία των ορυκτών, την ξήρανση λεπτόκοκκων στερεών και την προσρόφηση των αερίων (McCabe et al., 2003).

Σημαντική, ακόμη, είναι η εφαρμογή των ρευστοποιημένων κλινών τα τελευταία χρόνια, στην επεξεργασία των στερεών και υγρών αποβλήτων, όπου συνδυάζουν πολλές από τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν παραπάνω, αλλά κυρίως την προσρόφηση και ιοντοεναλλαγή, αλλά και το διαχωρισμό σωματιδίων, την κρυσταλλοποίηση κ.α. Η μελέτη της χρήσης ρευστοποιημένων κλινών αντί σταθεροποιημένων κλινών, αναφέρεται σε αρκετά άρθρα της βιβλιογραφίας. Η χρήση των ρευστοποιημένων κλινών στην επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων έχει να επιδείξει σημαντικά αποτελέσματα. Οι Ping Zhou et al. (1999), χρησιμοποίησαν μια ρευστοποιημένη κλίνη με λεπτόκοκκο πληρωτικό υλικό (άμμος) για την απομάκρυνση Cu, Ni και Zn. Στη διεργασία το απόβλητο εισέρχεται της κλίνης αναρροϊκά και ταυτόχρονα εισάγεται στην κλίνη διάλυμα ανθρακικού άλατος. Λόγω της μεγάλης ελεύθερης επιφάνειας των σωματιδίων στην κλίνη, δίδεται η ευκαιρία στα βαρέα μέταλλα να επικαθίσουν στην επιφάνεια των σωματιδίων. Έτσι με την πάροδο του χρόνου, τα σωματίδια "βαραίνουν" και επικάθονται στο κάτω μέρος της κλίνης και διαχωρίζονται (Ping Zhou et al., 1999). Παρόμοια πειράματα

πραγματοποιήθηκαν και από τους Nielsen et al. (1997), για την απομάκρυνση Ni, Cd και Zn, χρησιμοποιώντας δύο αντιδραστήρια (διάλυμα ιόντων μαγγανίου και σιδήρου) (Nielsen et al., 1997) και από τους Lee et al., για την απομάκρυνση Cu σε ρευστοποιημένη κλίνη με πληρωτικό υλικό σωματίδια άμμου επικαλυμμένα με μαγγάνιο (Lee et al., 2004a; Lee et al., 2004b; Lee et al., 2006). Σε μια άλλη εφαρμογή, οι Homem et al. (2006) χρησιμοποίησαν για την απομάκρυνση Ni, Pb και Zn, ρευστοποιημένη κλίνη με πληρωτικό υλικό συνθετικό ζεόλιθο (Homem et al., 2006).

Εκτός από την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, οι ρευστοποιημένες κλίνες χρησιμοποιούνται και σε διάφορες άλλες εφαρμογές για επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Ενδεικτικά αναφέρεται, η απομάκρυνση φωσφόρου για τον έλεγχο του ευτροφισμού, μέσω καταβύθισης φωσφορικού ασβεστίου σε ρευστοποιημένη κλίνη (Seckler et al., 1996a; Seckler et al., 1996b; Seckler et al., 1996c), ενώ για την απομάκρυνση αμμωνίας από υγρά απόβλητα χρησιμοποιήθηκε από τους Celik et al., (2001) συνδυασμός σταθεροποιημένης και ρευστοποιημένης κλίνης με πληρωτικά υλικά φυσικά ορυκτά (Celik et al., 2001). Σε μια άλλη εφαρμογή, ρευστοποιημένη κλίνη χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση φθορίου από υγρά απόβλητα (Aldaco et al., 2005; Aldaco et al., 2007), αλλά και για τη μελέτη της ιοντοεναλλακτικής συμπεριφοράς σε σύμπλοκα Cu-CN (Seung et al., 2001).

Αναφέρονται επίσης σε αρκετές μελέτες η χρήση των ρευστοποιημένων κλινών ως αναερόβιοι αντιδραστήρες για την βιολογική επεξεργασία υγρών βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, εκχυλισμάτων από χώρους υγειονομικής ταφής (Saravanane and Murthy, 2000; Turan et al., 2005; Alliaet al., 2006 ; Pérez et al., 1999; Kida et al., 1990).

Σε κάποιες άλλες βιβλιογραφικές αναφορές δίδονται σημαντικά στοιχεία που αφορούν τη διεργασία ρευστοποίησης σε κλίνες σωματιδίων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η προσπάθεια των Menoud et al. (1998) να μοντελοποιήσουν την προσρόφηση βαρέων μετάλλων (Menoud et al., 1998), και η μελέτη πρόβλεψης της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης από τον Bin (Bin, 1994). Ακόμη, οι Hartholt et al. (1996), δημοσίευσαν κάποιες οπτικές παρατηρήσεις σε πειράματα ρευστοποίησης σε κλίνη σωματιδίων τόσο σε επαφή με αέρια αλλά και με υγρά (Hartholt et al., 1996), αλλά και οι Escudie et al. (2006) μελέτησαν την επίδραση του σχήματος των σωματιδίων στη ρευστοποίηση (Escudie et al., 2006). Τέλος, αναφέρεται η μελέτη που έγινε από τους Wang et al. (1998) όπου έγινε καταγραφή των προβλημάτων που παρουσιάζονται στα πειράματα ρευστοποίησης πολύ μικρών σωματιδίων (Wang et al., 1998).

3.3. Βιβλιογραφία

Aldaco R., Garea A., Irbien A., (2007) Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor, *Water Research*, **41**(4), 810-818.

Aldaco R., Irbien A., Luis P., (2005) Fluidized bed reactor for fluoride removal, *Chemical Engineering Journal*, **107**(1-3), 113-117.

Allia K., Tahar N., Toumi L., Salem Z., (2006) Biological treatment of water contaminated by hydrocarbons in three-phase gas-liquid-solid fluidised bed, *Global NEST Journal*, **8**(1), 9-15, Available online: http://www.gnest.org/Journal/Vol8_No1/paper_2-ALLIA_347.pdf

Bennet, A., Goodridge, F., (1970) Transactions of the Institution of Chemical Engineering and the Chemical Engineer, **48**, T232.

Bennett A., Goodridge F., (1970) Hydrodynamic and mass transfer studies in packed absorption columns. Part 1. Axial Dispersion. *Trans.Instr.Chem.Engrs.*, **48**, T232.

Bin A. K., (1994) Prediction of the minimum fluidization velocity, *Powder Technology*, **81**(2), 197-199.

Borges da Silva E. A., Souza D. P., Ulson de Souza A. A., and Guelli U. de Souza S. M. A. (2007) Prediction of effective diffusivity tensors for bulk diffusion with chemical reactions in porous media. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **24**(01), 47-60, Available at: <http://www.scielo.br/pdf/bjce/v24n1/05.pdf>

Broadhurst, T.E., Becker, H.A., (1975) Onset of fluidization and slugging in beds of uniform particles. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **21**, 238.

Carberry, J.J., (1976) Chemical and Catalytic Reaction Engineering, McGraw-Hill, New York

- Carbery J.J., Bretton R.H., (1958)** Axial dispersion of mass in flow through fixed beds. *A.I.Ch.E. Journal*, **4**(3), 367-375.
- Celik M.S., Ozdemir B., Turan M., Koyuncu I., Atesok G., Sarikaya H.Z., (2001)** Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidized bed column reactors, *Water Science Technology: Water Supply*, **1**(1), 81-88.
- Chung S.F., Wen C.Y., (1968)** Longitudinal Dispersion of Liquid Flowing Through Fixed and Fluidized Beds *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **14**(6), 857-866.
- Colombo, A.J., Baldi, G., Sicardi, S. (1976)** Solid-liquid contacting effectiveness in trickle bed reactors. *Chemical Engineering Science* **31**, 1101-1108.
- Cooney D., (1993)** Comparison of simple adsorber breakthrough curve method with exact solution *A.I.Ch.E. Journal.*, **39**(2), 355-358.
- Davidson J.F., Harrison D., (1971)** Fluidization, Academic Press, London and New York
- Dixon, A.G., (1988)** Correlations for Wall and Particle Shape Effects on Fixed Bed Bulk Voidage. *Can.J.Chem.Eng.*, **66**, 705.
- Douglas M. LeVan, Vermeulen T., (1984)** Channeling and Bed-Diameter Effects in Fixed-Bed Adsorber Performance. *A.I.Ch.E. Symp.Series*, **233**(80), 34-43.
- Ebach E.A., White R.R., (1958)** Mixing of fluids flowing through beds of packed solids. *A.I.Ch.E. Journal*, **4**, 161.
- Epstein Norman, (2003a)** Liquid–solids fluidization, Chapter 26, in: W.-C. Yang (Ed.), *Handbook of fluidization and fluid–particle systems*, Marcel Dekker, New York, 705–764
- Epstein Norman, (2005)** Teetering, *Powder Technology*, **151**, 2–14.
- Epstein, Norman, (2003b)** Applications of Liquid-Solid Fluidization, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*:
Vol. 1: R1.
Available at: <http://www.bepress.com/ijcre/vol1/R1>
- Escudié R., Epstein N., Grace J.R., Bi H.T., (2006)** Effect of particle shape on liquid-fluidized beds of binary (and ternary) solids mixtures: segregation vs. mixing, *Chemical Engineering Science*, **61**(5), 1528-1539.
- Feintuch H.M., (1977)** Distillation distributor design. *Hydrocarbon Processing*, **10**, 150-151.
- Geldart D., (1990)** Estimation of basic particle properties for use in fluid-particle process calculations, *Powder Technology*, **60**, 1-13.
- Gunn D.J., (1971)** *Trans. Institution of Chemical Engineers*, **49**, 109
- Gunn, D.J., (1968)** Mixing in packed and fluidized beds. *The Chemical Engineer*, **6**, 153-172.
- Hall K., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T., (1966)** Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. *Ind.Eng.Chem.Fund.*, **5**, 212-223.
- Hartholt G.P., Hoffmann A.C., Janssen L.P.B.M., (1996)** Visual observations of individual particle behaviour in gas and liquid fluidized beds, *Powder Technology*, **88**(3), 341-345.
- Helfferich F., (1962)** *Ion Exchange*, Dover Publications, New York
- Homem E. M., Viera M.G.A. V.A., Gimenes M.L. and Silva M.G. C., (2006)** Nickel, Lead and Zinc removal by adsorption process in fluidized bed, *Environmental Technology*, **27**, 1101.
- Inglezakis V. J., Lemonidou M. and Grigoropoulou H. P. (2001)** Liquid holdup and flow dispersion in zeolite packed beds *Chemical Engineering Science*. **56**(17), 5049-5057.
- Inglezakis V.J., Pouloupoulos S.G., (2006)**. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier
- Kida Kenji, Morimura Sigeru, Sonoda Yorikazu, Obe Masaaki, Kondo Tatsuro, (1990)** Support media for microbial adhesion in an anaerobic fluidized-bed reactor, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **69**(6), 354-359.
- Klemas L., Bonilla J.A., (1995)** Accurately Assess Packed-Column Efficiency. *Chem.Eng.Progr.*, **91**, 27.
- Kubo, K., Aratani, T., Mishima, A., (1983)** *International Chemical Engineering*, **23**; 85
- Kunii Daizo, Levespiel Octave, (1969)**. *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, Inc.
- Kushalkar K.B., Pangarkar V.G., (1990)** Liquid holdup and dispersion in packed columns. *Chem.Eng.Sci.*, **45**, 759-763.
- Kwauk Mooson, (2008)** Fluidization, Available online: <http://www.scitopics.com/FLUIDIZATION.html>
- Lee Chia-I, Yang Wan-Fa, Chiou Chyow-San, (2006)** Utilization of water clarifier sludge for copper removal in a liquid fluidized-bed reactor, *Journal of Hazardous Materials*, **129**(1-3), 58-63.
- Lee Chia-I, Yang Wan-Fa, Hsieh Cheng-I, (2004a)** Removal of copper (II) by manganese-coated sand in a liquid fluidized-bed reactor, *Journal of Hazardous Materials*, **114**(1-3), 45-51.

- Lee Chia-I, Yang Wan-Fa, Hsieh Cheng-I, (2004b)** Removal of Cu(II) from aqueous solution in a fluidized-bed reactor, *Chemosphere*, **57**(9), 1173-1180.
- Leva Max, (1959)** Fluidization, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York
- Levespiel Octave, (1972)** Chemical Reaction Engineering, Second edition, John Wiley & Sons
- Liles A.W., Geankoplis C.J., (1960)** Axial Diffusion of Liquids in Packed Beds and End Effects. *A.I.Ch.E. Journal*, **6**, 591-595.
- Masamune S., Smith J.M., (1964)** Adsorption rate studies—significance of pore diffusion. *A.I.Ch.E. Journal*, **10**(2), 246-252.
- McCabe W.L., Smith J.C., Harriott P., (2003)** Βασικές Φυσικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής, 6^η εκδ., Τζιόλα
- Menoud P., Cavin L., Renken A., (1998)** Modelling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor, *Chemical Engineering and Processing*, **37**(1), 89-101.
- Miura K., Hashimoto K., Tsukano M., (1977)** Experimental verification of design methods for liquid phase fixed bed adsorbers. *J.Chem.Eng.Japan*, **10**, 27-34.
- Nielsen P.B., Christensen T.C., Vendrup M., (1997)** Continuous removal of heavy metals from FGD wastewater in a fluidised bed without sludge generation, *Water Science and Technology*, **36**(2-3), 391-397.
- Othmer F. Donald, (1956)** Fluidization, Reinhold Publishing Corporation, New York, Chapman & Hall, Ltd, London,
- Pérez M., Romero L. I., Sales D., (1999)** Anaerobic thermophilic fluidized bed treatment of industrial wastewater: Effect of F:M relationship, *Chemosphere*, **38**(14), 3443-3461.
- Perry D., Nutter D.E., Hale A., (1990)** Liquid distribution for optimum packing performance. *Chem.Eng.Progr.*, **86**(1), 30-35.
- Perry R.H. and Green D., (1997)** “Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”, 7th Edition McGraw-Hill, International Edition
- Ping Zhou, Ju-Chang Huang, Alfred W. F. Li, Shirly Wei., (1999)** Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor, *Water Research*, **33**(8), 1918-1924.
- Routhven D.M., (1984)** Principles of Adsorption and adsorption Processes, John Wiley and Sons
- Saravanane R., Murthy D.V.S., (2000)** Application of anaerobic fluidized bed reactors in wastewater treatment: a review, *Environmental Management and Health*, **11**(2), 97-117.
- Seckler M. M., Bruinsma O. S. L., Van Rosmalen G. M., (1996a)** Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed in relation to process conditions: A black box approach, *Water Research*, **30**(7), 1677-1685.
- Seckler M. M., Bruinsma O. S. L., Van Rosmalen G. M., (1996b)** Phosphate removal in a fluidized bed—I. Identification of physical processes, *Water Research*, **30**(7), 1585-1588.
- Seckler M. M., van Leeuwen M. L. J., Bruinsma O. S. L., van Rosmalen G. M., (1996c)** Phosphate removal in a fluidized bed—II. Process optimization, *Water Research*, **30**(7), 1589-1596.
- Seung Jai Kim, Kyung Ran Hwang and Sung Yong Cho, (2001)** Study on Ion-Exchange Behavior of Cu-CN Complexes, *Journal of Chemical Engineering of Japan*. **34**(2), 193-198.
- Siwiec Tadeusz, (2007)** The sphericity of grains of filtration beds applied for water treatment on examples of selected minerals, *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, **10**(1), topic: Civil Engineering, Available online: <http://www.ejpau.media.pl/volume10/issue1/art-30.html>
- Smith J.M., (1997)** Μηχανική Χημικών Διεργασιών, 3^η Εκδ., Τζιόλα
- Specchia, V., Baldi, G., (1977)** Pressure drop and liquid holdup for two phase concurrent flow in packed beds. *Chemical Engineering Science*, **32**, 515-523.
- Stanek V., (1994)** Fixed Bed Operations, Ellis Horwood
- Treybal R.P., (1980)** Mass Transfer Operations, 3rd Edition, McGraw-Hill International Editions
- Turan Mustafa, Gulsen Hakki, Celik Mehmet S., (2005)** Treatment of Landfill Leachate by a Combined Anaerobic Fluidized Bed and Zeolite Column System, *Journal of Environmental Engineering*, **131**(5), 815-819.
- Urrutia G., Bonelli P., Cassanello M.C., Cukierman A.L., (1996)** On dynamic liquid holdup determination by the drainage method. *Chem. Eng.Sci.*, **51**, 3721-3726.
- Van Swaij W.P.M., Charpentier J.C., Villiermaux (1969)** Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns. *Chem.Eng.Sci.*, **24**, 1083-1095.
- Wang Zhaolin, Kwauk Mooson, Li Hongzhong, (1998)** Fluidization of fine particles, *Chemical Engineering Science*, **53**(3), 377-395.

Webb, Paul A., (2001) Volume and Density Determinations for Particle Technologists, Micromeritics Instrument Corp., Available online: http://www.micromeritics.com/pdf/app_articles/density_determinations.pdf

Wen, C.Y., Yu, Y.H., (1966) A Generalized Method for Predicting the Minimum Fluidization Velocity, American Institute of Chemical Engineering Journal, **12**, 610-612.

Γρηγοροπούλου Ε. και Φιλιππόπουλος Κ., (1998) Τεχνική Χημικών Διεργασιών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

Ιγγλεζάκη, Β. (2002) "Σχεδιασμός Σταθερών Κλινών Ιοντοεναλλαγής με Φυσικά Μέσα ως Πληρωτικό Υλικό". Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ Αθήνα.

Παπαιωάννου Αγγέλου Θ., (2002) Μηχανική των ρευστών, 2ος τόμος, 2η έκδοση, εκδόσεις Κοραλί, Αθήνα

Σαραβάκου Γ., (1985) Τεχνική Φυσικών Διαχωρισμών, Β Έκδοση, ΕΜΠ

Σαραβάκου Γεωργίου Δ., (1969), Τεχνική Σωματιδίων, εκδόσεις Γρατσίας, Αθήνα

Τσίπουρα-Βλάχου Μ., (2005) Σημειώσεις πετρολογίας ιζηματογενών πετρωμάτων, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Φυσικών Επιστημών, Τμήμα γεωλογίας και γεωπεριβάλλοντος, τομέας ορυκτολογίας και πετρολογίας, Αθήνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Χαρακτηρισμός Πυριτικών Ορυκτών

4.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν τρία φυσικά ορυκτά, ζεόλιθος και μπεντονίτης τα οποία προμηθεύτηκαν από την S&B Industrial Minerals, και βερμικουλίτης ο οποίος προμηθεύτηκε από το I.G.M.E. Ο χαρακτηρισμός των πυριτικών ορυκτών επιτυγχάνεται με συνδυασμό φυσικοχημικών αναλύσεων οι οποίες περιλαμβάνουν: περίθλαση ακτίνων-X (X-ray powder diffractometer), χημική ανάλυση, διαφορική θερμική ανάλυση (TGA), υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR), ηλεκτρονική μικροσκοπία σαρώσεως (SEM), μέθοδος BET μέτρησης της διαθέσιμης επιφάνειας του ορυκτού (όπως αυτή καθορίζεται από το σύστημα σπηλαίων και καναλιών αυτού) και η οποία περιλαμβάνει προσρόφηση N₂ από το υπόστρωμα.

4.2. Πειραματική διαδικασία

4.2.1. Ορυκτολογική σύσταση των ορυκτών – Ανάλυση με ακτίνες-X (XRD)

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των ορυκτών έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, σε φυσικά δείγματα. Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία ο προσδιορισμός αυτός έγινε σε περιθλασόμετρο τύπου Siemens και μοντέλου D 5000. Το δείγμα λειοτριβείται σε σκόνη και τοποθετείται σε ειδικό φορέα. Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε η τυπική διαδικασία σύμφωνα με τα εγχειρίδια του οργάνου. Η μέτρηση στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από το δείγμα και αποτελείται από διαγράμματα που δείχνουν τις χαρακτηριστικές κορυφές του δείγματος και περιλαμβάνουν τη σχετική ένταση (Cps) και τη γωνία εμφάνισης (d-spacings) της κάθε κορυφής.

4.2.2. Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF)

Η χημική ανάλυση των ορυκτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF). Η XRF είναι μια τεχνική κατά την οποία ένα δείγμα βομβαρδίζεται με ακτίνες-X. Τα ηλεκτρόνια του εσωτερικού φλοιού διεγείρονται σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Καθώς αυτά τα ενεργοποιημένα ηλεκτρόνια επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση, εκπέμπεται ενέργεια με κυματαριθμούς χαρακτηριστικούς του κάθε στοιχείου που είναι παρόν στο δείγμα. Αυτά τα υψηλής ενέργειας φωτόνια ανιχνεύονται και αναλύονται, για να δώσουν τον τύπο και την ποσότητα των στοιχείων στο δείγμα. Αυτή η τεχνική είναι εφαρμόσιμη σε όλα τα στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 11 (Μαρνέλλος, 2010 ; Μαγκανά, 2001; Skoog et al., 2002).

Τα δείγματα κονιοποιούνται σε μορφή σκόνης και ομογενοποιούνται. Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Στη συνέχεια, τοποθετούνται σε υδραυλική πρέσα για τη δημιουργία δισκίου (παστίλιας). Τα δείγματα τοποθετούνται σε θήκες αλουμινίου και στη συνέχεια εφαρμόζεται χειροκίνητα πίεση με ειδικό μοχλό (20t - 1min). Αφού δημιουργηθεί η παστίλια τοποθετείται στον υποδοχέα του δείγματος στη συσκευή XRF για μέτρηση. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε όργανο XRF μοντέλο ARL ADVANT XP.

4.2.3. Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR spectroscopy), βασίζεται στο γεγονός ότι, όταν τα μόρια μιας ένωσης, εκτεθούν σε υπέρυθρη ακτινοβολία, θα απορροφήσουν, από το φάσμα IR, εκείνες τις συχνότητες, τις οποίες εκπέμπουν και τα ίδια δονούμενα, και θα αφήσουν να περάσει η υπόλοιπη ακτινοβολία. Η απορροφημένη (absorbed) ή η διερχόμενη (transmitted) ακτινοβολία είναι, επομένως, χαρακτηριστική του υλικού που την προκαλεί Έτσι, ένα διάγραμμα IR, είναι δυνατό να δώσει πληροφορίες αφ' ενός μεν για το είδος ενός υλικού, αφ' ετέρου δε για τη δομή αλλά και τους χαρακτηριστικούς δεσμούς των μορίων του (Περράκη και Ορφανουδάκη, 1997).

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας, χρησιμοποιείται στα αργιλικά ορυκτά, προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες, όσον αφορά τις ισόμορφες υποκαταστάσεις των κατιόντων των τετραεδρικών και οκταεδρικών θέσεων του πλέγματός τους (Περράκη και Ορφανουδάκη, 1997).

Η μελέτη με υπέρυθρη ακτινοβολία (FT-IR), έγινε με τη χρήση φασματομέτρου FT-IR (JASCO 4200). Το διάγραμμα FT-IR, σαρώθηκε σε εύρος από 400 cm⁻¹ σε 4000 cm⁻¹. Τα δοκίμια (παστίλιες) παρασκευάστηκαν πιέζοντας το μίγμα του δείγματος (ορυκτό) μαζί με ξηραμένο KBr (αναλογία δείγματος:KBr=1:200), σε πίεση 8 tons/cm² και είχαν πάχος 1-1,5 μm.

4.2.4. Μέθοδοι Θερμικής Ανάλυσης

Η αρχή των Θερμικών Μεθόδων Ανάλυσης (Thermal Methods) βασίζεται στην εκμετάλλευση της αλλαγής των θερμικών περιεχομένων της ύλης ή και των μεταβολών βάρους της, σε συνάρτηση με τη θερμική κατεργασία που υφίσταται. Η έκλυση ή απορρόφηση της θερμότητας της ύλης δύναται να είναι συνυφασμένη με χημική αντίδραση που γίνεται σε ορισμένη θερμοκρασία ή αλλαγή της φυσικής της κατάστασης π.χ. τήξη, πήξη, αλλοτροπία, πολυμορφία, κλπ. (Τζαμτζής, 1999).

Τα αναλυτικά όργανα των Θερμικών Μεθόδων Ανάλυσης βασίζονται στη μέτρηση της εκλυόμενης ή απορροφημένης θερμότητας ή της μεταβολής του βάρους μιας συνήθως συγκεκριμένης ποσότητας ύλης όταν αυτή αναγκάζεται να αυξηθεί θερμοκρασιακά. Οι ανωτέρω αλλαγές των θερμικών περιεχομένων δύνανται με μία ποικιλία τεχνικών να μετατραπούν σε σήματα ηλεκτρικά που δύνανται να μετρηθούν και να μας δώσουν έτσι αναλυτικές πληροφορίες για την ποιότητα και ποσότητα της προς προσδιορισμό ύλης (Τζαμτζής, 1999).

Πίνακας 4.1. Με διάφορες μεθόδους Θερμικής Ανάλυσης προσδιορίζονται (Λάσκου, 2004; Τζαμτζής, 1999):

Μετρούμενη Ιδιότητα	Περιγραφή	Συσκευή	
Βάρος	Θερμοστατική Ανάλυση <i>Thermogravimetry</i>	Θερμοζυγός <i>Thermobalance</i>	TGA
Ρυθμός Μεταβολής Βάρους	Διαφορική θερμοβαρμετρία <i>Thermogravimetry</i>	Θερμοζυγός <i>Thermobalance</i>	DTG
Θερμοκρασία	Διαφορική Θερμική Ανάλυση <i>Differential Thermal Analysis</i>	Διαφορικό Θερμόμετρο <i>Differential Thermometer</i>	DTA
Ενέργεια (ενθαλπία)	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης <i>Differential Scanning Calorimetry</i>	Διαφορικό Θερμιδόμετρο <i>Differential calorimeter</i>	DSC
Διαστάσεις	Θερμοδιαστολική Ανάλυση <i>Thermodilatometric Analysis</i>		TDA (TD)
Μηχανικές Ιδιότητες	Θερμομηχανική Ανάλυση <i>Thermomechanical Analysis</i> Δυναμική Μηχανική Ανάλυση <i>Dynamic Mechanical Analysis</i>		TMA DMA
Πτητικά προϊόντα	Ανάλυση εκλυόμενων αερίων <i>Evolved Gas Analysis</i>		EGA (TGT)
Οπτικές ιδιότητες	Θερμοοπτομετρία <i>Thermooprometry</i>		TO
Μαγνητικές ιδιότητες	Θερμομαγνητομετρία <i>Thermomagnetometry</i>		TM
Ακουστικές ιδιότητες	Θερμοακουστομετρία <i>Thermosonimetry</i>		TS
Κρυσταλλικό πλέγμα	Με συνεργασία των ακτινών X και της Θερμικής ανάλυσης		

4.2.4.1. Θερμοβαρμετρική Μέθοδος Ανάλυσης (TGA)

Η μέθοδος βασίζεται στη μεταβολή βάρους που υφίσταται μια ουσία όταν αυτή θερμαίνεται γραμμικά για μια χρονική περίοδο με συγκεκριμένο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας της.

Στη Θερμοβαρμετρία η μάζα ενός δείγματος καταγράφεται συνεχώς σε σχέση με τη θερμοκρασιακή μεταβολή της. Το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα απαγωγής των παραγομένων προϊόντων. Η ατμόσφαιρα αυτή μπορεί να είναι οξειδωτική π.χ. O₂, αέρας, ή αναγωγική π.χ. He, Ar, N₂. Συνήθως η θερμοκρασία του δείγματος μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο (Τζαμτζής, 1999).

Η θερμοστατική μέθοδος αποτελεί βελτιωμένη παραλλαγή της διακοπτόμενης θερμάνσεως και ζυγίσεως. Η TG καμπύλη είναι δυνατόν να αποκτηθεί γρήγορα με μεγαλύτερη ακρίβεια με το θερμοστατικό ζυγό με συνεχή ζύγιση και καταγραφή των μεταβολών του βάρους του δείγματος (Λάσκου, 2004).

4.2.4.2. Διαφορική Θερμοβαρμετρική Ανάλυση (DTG)

Η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι η διαφορική καμπύλη της TGA δύναται να δώσει πληροφορίες που δεν είναι ορατές σε ένα TGA γράφημα και που θα ήταν αρκετά σημαντικές για την ερμηνεία της

μέτρησης. Αναπτύχθηκε από την ανάγκη να γίνονται πιο διακριτές οι μεταβολές σε σημεία που η TGA αδυνατεί να ανιχνεύσει. Η μέθοδος δεν παρουσιάζει διαφορές ως προς τη TGA μόνο που η επεξεργασία του σήματος είναι τέτοια που το γράφημα να δίνεται με τη μορφή dm/dT ως προς τη θερμοκρασία του δείγματος. Τα πλέον σύγχρονα αναλυτικά όργανα έχουν τη δυνατότητα να παρουσιάζουν ταυτόχρονα και τις δύο καμπύλες (TGA και DTG) κατά τη διάρκεια της μέτρησης (Τζαμτζής, 1999).

4.2.4.3. Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

Η μέθοδος βασίζεται στο ότι οι χημικές αντιδράσεις ή μεταβολές φάσεων καθαρών ουσιών δύναται να παρακολουθηθούν μέσω των θερμοκρασιών όπου απορροφούν ή εκλύουν ποσά θερμότητας. Δεν είναι απαραίτητο να έχουμε μεταβολές βάρους κατά τις ανωτέρω φυσικές ή χημικές διεργασίες που συμβαίνουν στις υπό παρακολούθηση θερμοκρασίες.

Στη DTA μετρείται η διαφορά της θερμοκρασίας μεταξύ ενός προς μέτρηση δείγματος και ενός αδρανούς υλικού αναφοράς. Το δείγμα και η αναφορά βρίσκονται μέσα σε θερμοστατούμενο χώρο όπου αυξάνεται συνήθως γραμμικά η θερμοκρασία του. Ο θερμοστατούμενος χώρος βρίσκεται σε περιβάλλον ελεγχόμενης ατμόσφαιρας απαγωγής των παραγομένων αερίων προϊόντων. Η διαφορά στη θερμοκρασία μεταξύ του δείγματος (T_s) και της αναφοράς (T_r) $\Delta T = T_s - T_r$ καταγράφεται και παρουσιάζεται διαγραμματικά ως προς τη θερμοκρασία του δείγματος T_s για να δώσει το θερμογράφημα.

Στη DTA υπάρχουν δύο τεχνικές θερμικής καταπόνησης του δείγματος.

- Η τεχνική της πυρόλυσης όταν το δείγμα και η αναφορά βρίσκονται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου π.χ. N_2 , He, CO_2 .
- Η τεχνική της καύσης Όταν το δείγμα και η αναφορά βρίσκονται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα αέρα ή O_2 όπου τα αέρια προϊόντα υφίστανται πιο πέρα χημικές αντιδράσεις.

Λίγα mg λειοτριβημένου δείγματος προς μέτρηση (π.χ. 1-10mg) και μια αδρανής ουσία που χρησιμεύει σαν δείγμα αναφοράς τοποθετούνται σε μικρούς δίσκους φορείς αλουμινίου ή πλατίνας οι οποίοι τοποθετούνται συνήθως πάνω από θερμοστοιχεία σε έναν ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο.

Η επιλογή του «δείγματος αναφοράς» πρέπει να γίνεται με κριτήρια φυσικοχημικής σταθερότητας σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Χρησιμοποιείται συνήθως Αλούμινα Al_2O_3 ανθρακοπυρίτιο (Silicon Carbide), ή σφαιρίδια από γυαλί. Γενικά ο χώρος που τοποθετούνται το δείγμα και η αναφορά σε ένα DTA όργανο σχεδιάζονται έτσι ώστε να επιτρέπεται η κυκλοφορία ενός αδρανούς αερίου, όπως αζώτου ή ενός δραστικού αερίου, όπως οξυγόνου ή αέρα. Μερικά όργανα έχουν τη δυνατότητα να λειτουργούν σε ψηλές ή χαμηλές πιέσεις (Τζαμτζής, 1999).

Μόλις μια ενδόθερμη ή εξώθερμη αντίδραση αρχίσει, η θερμοκρασία του δείγματος στο χωνευτήριο κατέρχεται ή ανέρχεται πέρα από τη θερμοκρασία του κλιβάνου. Το δείγμα παραμένει ψυχρότερο από το αδρανές υλικό αναφοράς (με τη χρησιμοποίηση της παρεχόμενης θερμότητας ως θερμότητας αντιδράσεως) ή γίνεται θερμότερο (εξ αιτίας θερμότητας η οποία εκλύεται από μια εξώθερμη αντίδραση) (Λάσκου, 2004).

Ως ενδόθερμες θερμοαναλυτικές αντιδράσεις εμφανίζονται οι (Λάσκου, 2004):

- αφυδατώσεις (που οφείλονται στην απελευθέρωση H_2O που είναι δεσμευμένο στον ιστό ως H_2O ή OH^-)
- τήξεις, εξατμίσεις και αντιδράσεις εξαχνώσεως
- μετατροπές ιστού (θέρμανση)
- μαγνητικές μετατροπές (απομαγνήτιση σιδηρομαγνητικού υλικού)
- αναγωγές

Ως εξώθερμες θερμοαναλυτικές αντιδράσεις εμφανίζονται οι (Λάσκου, 2004):

- οξειδώσεις (συμπεριλαμβάνονται και οι καύσεις)
- διαδικασίες ψύξεως
- ανασυνδέσεις των κρυσταλλικών ιστών
- μετατροπές ιστών (ψύξη)

Έτσι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίηση μιας ουσίας (ποιοτική ανάλυση). Αν κατά την ανύψωση της θερμοκρασίας της συσκευής μέχρι 1600°C μια ουσία παθαίνει μια μεταβολή με συνέπεια την ανταλλαγή θερμότητας (λ.χ. απόσπαση κρυσταλλικών νερών, μερική διάσπαση, μερική ή τέλεια καύση, αλλοτροπική μεταβολή κ.τ.λ.), από τη θερμοκρασία, όπου γίνεται η μεταβολή αυτή, προκύπτει για ποια ουσία πρόκειται (ταυτοποίηση). Βέβαια, πρέπει να είναι γνωστές οι θερμοκρασίες, που ανταποκρίνονται σε μεταβολές γνωστών ουσιών. Αυτό είναι εξαιρετικά χρήσιμο, αν πρόκειται για τεχνητά μίγματα ουσιών (υδραυλικές κονίες, κράματα), κύρια όμως για φυσικά μίγματα, όπως είναι τα ορυκτά ή τα εδάφη.

Στην περίπτωση αυτή, οι επιφάνειες των μέγιστων ή ελάχιστων φανερώνουν και την ποιότητα, δηλ. την καταλληλότητα, του ορυκτού, για να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη στη βιομηχανία. Στο πίνακα 4.2., φαίνονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διαφόρων ορυκτών, όπου παρουσιάζεται μέγιστο ή ελάχιστο κατά τη λήψη διαγράμματος DTA, και οι ανταλλασσόμενες θερμότητες, όταν τα ορυκτά αυτά είναι καλής ποιότητας, όταν δηλ. μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό, που προορίζονται. Συμπληρωματικές πληροφορίες γι' αυτό παίρνονται με «θερμοζυγό» προσαρμοσμένο στη DTA (Σκουλικίδη, 1983).

Πίνακας 4.2. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες και Θερμότητες διάφορων ορυκτών (Σκουλικίδη, 1983).

Ορυκτό	Ενδόθερμα φαινόμενα (Ελάχιστα)		Εξώθερμα φαινόμενα (Μέγιστα)	
	Θερμοκρασία (°C)	Θερμότητα (cal/gr)	Θερμοκρασία (°C)	Θερμότητα (cal/gr)
Ατταπουλγίτης	125-225 400-600	18-35 35-45	850-950	8-12
Βερμικουλίτης	140-225 250-325 850-925	10-15 8-10 3-6		
Ιλλίτης	150-200 500-650 850-920	0-10 25-50 0-5	900-950	0-8
Καολινίτης	560-650	90-140	925-1030	20-40
Μοντμοριλλονίτης	125-260 625-750 800-925	0-40 23-60 10-20	900-980	10-35
Τάλκης	880-1050	50-80		
Χαλαζίας	575-600	2-4		

Η διαφορική θερμική (DTA) και θερμοβαρυτομετρική (TG/DTG) ανάλυση έγινε με όργανο Mettler Toledo 851. Τα δείγματα πειρώθηκαν από 20°C έως τους 1200°C, με ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min.

4.2.5. Ποροσιμετρία αζώτου (BET)

Η μέτρηση της προσροφητικής ικανότητας ενός ορυκτού (sorption capacity) είναι μια από τις πιο απλές και άμεσες μεθόδους για το χαρακτηρισμό των ορυκτών δειγμάτων. Η μέθοδος περιλαμβάνει την προσρόφηση ενός αδρανούς αερίου, συνήθως N₂, από το υπόστρωμα, ενώ ο μοριακός όγκος της προσροφημένης φάσης αντιστοιχεί ικανοποιητικά, στον όγκο κορεσμού υγρής προσροφημένης φάσης στην ίδια θερμοκρασία, με αποτέλεσμα η μετρούμενη προσροφητική ικανότητα να μπορεί να μετατραπεί σε ειδικό όγκο μικροπόρων (cm³/g) (Brunauer et al., 1938; Ruthven, 1984).

Η επιφάνεια BET ενός υλικού ορίζεται ως μια ισοδύναμη επιφάνεια η οποία θα μπορούσε να καλυφθεί από μια ποσότητα προσροφημένης ουσίας η οποία θα κάλυπτε τους ενδοπλεγματούς πόρους εφόσον τα μόρια ήταν διευθετημένα σε μονοστοιβάδα πυκνότητας συσώρευσης (closed packed) (Gregg and Sing, 1967). Η επιφάνεια BET (m²/g) είναι μια χαρακτηριστική ιδιότητα η οποία μετράται στα ορυκτά και συσχετίζεται άμεσα με τη συμπεριφορά αυτών σε διάφορα συστήματα. Θα πρέπει πάντως να διευκρινιστεί ότι η ειδική επιφάνεια BET δεν αντιπροσωπεύει την εσωτερική επιφάνεια του πλέγματος ενός ζεολίθου.

Εκτός από τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, η μέθοδος προσρόφησης N_2 από ένα ορυκτό καθώς και οι προκύπτουσες ισόθερμες προσρόφησης του αερίου από το υπόστρωμα χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό τυχόν παραμορφώσεων του πλέγματος. Οι ζεόλιθοι ανήκουν στα υλικά που φέρουν μικροπόρους (πόροι $<20\text{\AA}$), έτσι η τυχόν ύπαρξη μεσοπόρων ($20-50\text{\AA}$), η οποία οφείλεται σε ανωμαλίες του πλέγματος ή προσμίξεις, μπορεί να ανιχνευτεί με τη μέθοδο αυτή. Η παρουσία υλικών με μεσοπόρους συμπεραίνεται από τη θετική κλίση της ισόθερμης προσρόφησης του αερίου, σε αντίθεση με τη σχεδόν μηδενική κλίση για τα υλικά με μικροπόρους (Ruthven, 2001; Ντούλα, 2003).

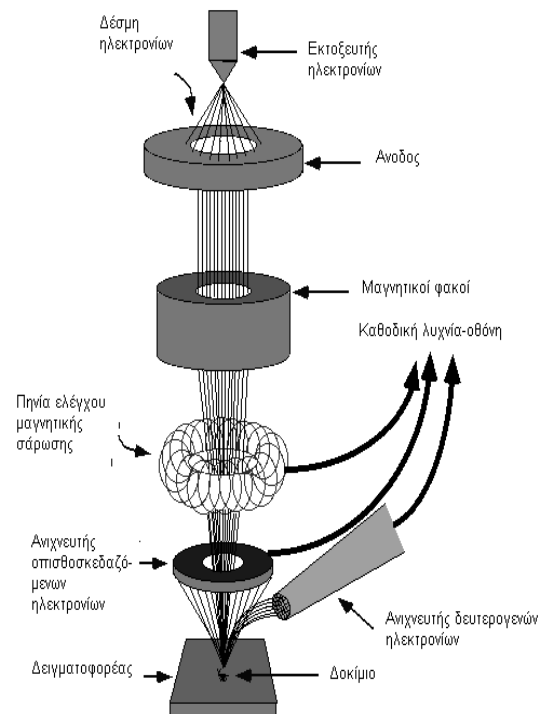
Τα δείγματα πριν τη μέτρηση ενεργοποιούνται σε ειδική συσκευή θέρμανσης-κενού, με σκοπό τον απαγκλωβισμό του αέρα από τους πόρους τους (Σκουλικίδη, 1984). Η πειραματική διαδικασία της μεθόδου BET, έγινε στα εργαστήρια του Δημόκριτου. Η ειδική επιφάνεια προσδιορίζεται από την ποσότητα αζώτου που προσροφάτε στη θερμοκρασία υγροποίησής του ως μονομοριακή στοιβάδα από δεδομένη ποσότητα στερεού. Από την καμπύλη προσρόφησης-εκρόφησης υπολογίζεται στη συνέχεια και ο όγκος των πόρων του στερεού.

4.2.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM: Scanning Electron Microscopy)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί, όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας (Κουή και Λυμπεροπούλου, 2010).

Συγκεκριμένα η SEM χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των υλικών. Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενούς δέσμης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (250 eV) κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων στα διάφορα μέρη του εξεταζόμενου δείγματος και η μετατροπή αυτών σε εικόνα, τα οποία μετατρέπονται σε εικόνα με τη βοήθεια κατάλληλου συστήματος μαγνητικών φακών. Οι μεγεθύνσεις που μπορούν να επιτευχθούν εξαρτώνται από τη διακριτική ικανότητα του κάθε συγκεκριμένου οργάνου και κυμαίνονται μεταξύ 10 και $3 \cdot 10^5$ φορές, ενώ μπορεί να μελετηθεί επιφανειακό στρώμα βάθους περίπου 5\AA .

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος, το σύστημα κενού.



Σχήμα 4.1. Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός μικροσκοπίου είναι: (1) Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού (2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται

μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος (3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου SEM της εταιρίας FEI και συγκεκριμένα το μοντέλο QUANTA 200 (Κουή και Λυμπεροπούλου, 2010; Μπούκος, 2010; Μπουρουσιάν, 2010).

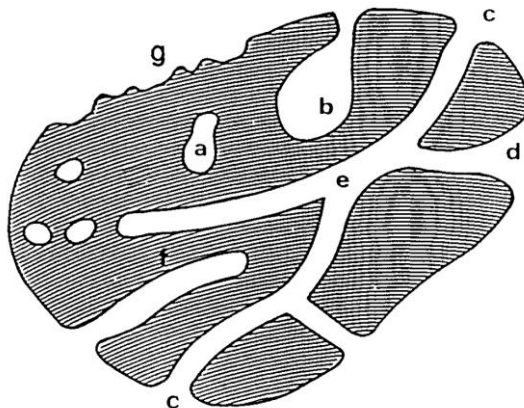
4.2.7. Κοκκομετρική κατανομή

Το δείγμα του ζεόλιθου, το οποίο προμηθεύτηκε από την S&B Industrial Minerals σπασμένο σε μίγμα κοκκομετριών ως 5 mm, κοσκινίζεται σε ειδικά κόσκινα με τις εξής διαστάσεις ανοιγμάτων: 0,09mm, 0,180mm, 0,250mm, 0,315mm, 0,500mm, 1,00mm, 2,5mm και 5,00mm. Το δείγμα του μπεντονίτη λήφθηκε από την S&B Industrial Minerals υπό μορφή σκόνης, <0.09mm. Το δείγμα του βερμικουλίτη, το οποίο λήφθηκε απ το I.G.M.E. σε φυλλοειδή μορφή, κοσκινίζεται σε ειδικά κόσκινα με τις εξής διαστάσεις ανοιγμάτων: 0,09mm, 0,180mm, 0,250mm, 0,500mm, 1,00mm, 2,5mm και 5,00mm. Για τις μικρές κοκκομετρίες (ζεόλιθου, $\leq 0,250\text{mm}$), πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική κατανομή του δείγματος στη συσκευή Malvern Mastersizer, όπου αρχή της μέτρησης είναι η σκέδαση Mie, με πηγή ακτινοβολίας Laser He/Ne σε μήκος κύματος 632,8 nm και ακρίβεια $\pm 2\%$ στο Dv 50 με Malvern reference standards.

4.2.8. Φαινόμενη πυκνότητα και πυκνότητα κλίνης. Πορώδες του πλέγματος και της κλίνης

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια, ο υπολογισμός της πυκνότητας σε πορώδη σωματίδια είναι δύσκολη, και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη πολλές παραμέτρους, όπως είναι τα κενά των σωματιδίων, ο εγκλωβισμός φυσαλίδων στην επιφάνεια και στους πόρους κ.α. Εδώ θα γίνει ξανά μια αναφορά στους πόρους των σωματιδίων, για να δειχθεί η συμπεριφορά ενός σωματιδίου όταν εμβαπτίζεται σε υγρό διάλυμα και ποιες παραμέτρους πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

Με τη βοήθεια του σχήματος 4.2. μπορεί να γίνει μια κατηγοριοποίηση των πόρων ενός σωματιδίου, σύμφωνα με τη διαθεσιμότητά τους σε ένα εξωτερικό ρευστό. Από αυτή την άποψη, μια πρώτη κατηγορία πόρων είναι αυτοί που είναι πλήρως απομονωμένοι από τους γειτονικούς πόρους, όπως την περιοχή (a), και χαρακτηρίζονται ως κλειστοί πόροι (*closed pores*). Μπορούν να επηρεάσουν κάποιες μακροσκοπικές ιδιότητες, όπως είναι η πυκνότητα (*bulk density*), η μηχανική αντοχή (*mechanical strength*) και η θερμική αγωγιμότητα (*thermal conductivity*), αλλά είναι ανενεργοί σε διεργασίες, όπως είναι η ροή ρευστών και προσρόφηση αερίων. Από την άλλη, πόροι που έχουν ένα συνεχόμενο κανάλι επικοινωνίας με την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, όπως είναι οι (b), (c), (d), (e), και (f), χαρακτηρίζονται ως ανοιχτοί πόροι (*open pores*). Μερικοί μπορεί να είναι ανοιχτοί μόνο σε ένα σημείο, όπως είναι το (b) και (f), και χαρακτηρίζονται ως "τυφλοί" (*blind*) (π.χ. "αδιέξοδο" (*dead-end*)) πόροι. Μερικοί άλλοι μπορεί να είναι ανοιχτοί και σε δύο σημεία (*through pores*), όπως είναι το (e). Οι πόροι μπορεί να χαρακτηριστούν ακόμη και με βάση το σχήμα τους: μπορεί να είναι κυλινδρικοί (*cylindrical*) (είτε ο ανοιχτός (c) ή ο τυφλός (f)), σχήματος δοχείου μελάνης (*ink-bottle*) (b), σχήματος φουγάρου (*funnel shaped*) (d) ή σχήματος σχισμής (*slit-shaped*). Κοντινά αλλά διαφορετική από το πορώδες ενός σωματιδίου, είναι η τραχύτητα (*roughness*) της εξωτερικής επιφάνειας του σωματιδίου, η οποία φαίνεται στο σχήμα στην περιοχή (g). Για το διαχωρισμό των δύο, ένας εύκολος τρόπος είναι να θεωρείται ότι μια ανώμαλη επιφάνεια (*rough surface*) δεν είναι πορώδης εκτός και αν έχει ανωμαλίες όπου το βάθος τους είναι μεγαλύτερο από το πλάτος τους (Rouquerol, 1994).



Σχήμα 4.2. Σχηματική αναπαράσταση πορώδους σωματιδίου (Rouquerol, 1994).

Η μέθοδος μέτρησης της πυκνότητας σωματιδίου περιλαμβάνει τη μέτρηση της μάζας και του όγκου του. Η μάζα μπορεί εύκολα να υπολογιστεί με ένα αναλυτικό ζυγό. Ωστόσο, είναι δύσκολο πειραματικά να μετρηθεί άμεσα ο όγκος των σωματιδίων. Όπως θα αναφερθεί παρακάτω ένας απλός τρόπος είναι ο υπολογισμός του όγκου του σωματιδίου, από τον όγκο του υγρού που αυξάνεται με την προσθήκη του σωματιδίου εντός του ρευστού (Gotoh et al., 1997; Rouquerol, 1994; Cartan and Curtis, 1963).

Ένας απλός τρόπος υπολογισμού του όγκου του σωματιδίου, είναι η μέθοδος με πυκνόμετρο (*pycnometer method*) (Gotoh et al., 1997; Sargent, 2003; Gallová and Kučerka, 2010; Webb, 2001; Kluijber, 1997). Αυτή είναι η πιο αντιπροσωπευτική μέθοδος όπου χρησιμοποιείται ένα υγρό μέσο. Για την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιείται η λήκυθος (σχήμα 4.4.). Η λήκυθος (ή Wadon-type pycnometer) είναι μια ειδική γυάλινη ογκομετρική φιάλη, συνήθως χωρητικότητας 20mL, όπου φέρει πώμα με σχισμή για την απελευθέρωση του πλεονάζοντος υγρού (Gotoh et al., 1997). Το όνομα της το πήρε από αρχαιοελληνικό αγγείο το οποίο χρησίμευε για την τοποθέτηση ελαιολάδου. Αποτελείται από ένα στενό σώμα, ένα λεπτό και μακρύ λαιμό και μια λαβή που συνδέει το λαιμό με το σώμα (σχήμα 4.3.).



Σχήμα 4.3. Αρχαία Λήκυθος

Στη διαδικασία αυτή οι ακόλουθες μάζες υπολογίζονται: κενή λήκυθος (m_0), λήκυθος που περιέχει υγρό (m_l), λήκυθος που περιέχει στερεά σωματίδια (m_s), και λήκυθος που περιέχει στερεά σωματίδια και το υγρό (m_{sl}). Ο υπολογισμός της πυκνότητας των σωματιδίων δίδεται από την εξίσωση 5.1.

$$\rho_p = \frac{\rho_l (m_s - m_0)}{(m_l - m_0) - (m_{sl} - m_s)} \quad (\text{εξ. 5.1.})$$

όπου ρ_l = η πυκνότητα του διαλύματος που χρησιμοποιείται.

Κατά την πειραματική διαδικασία υπολογισμού της πυκνότητας των σωματιδίων, είναι πολύ σημαντικό να προσεχθούν τα ακόλουθα σημεία (Gotoh et al., 1997 ; Sargent, 2003; Gallová and Kučerka, 2010; Webb, 2001; Kluijber, 1997):

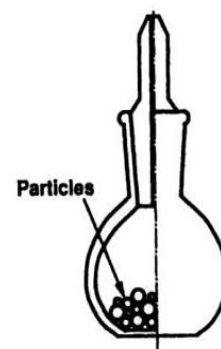
- η λήκυθος ξηραίνεται και αφήνεται να κρυώσει πριν τη ζύγιση
- τοποθετείται στη λήκυθο προξηραμένα σωματίδια, και συνήθως γύρω στο 1/3 του όγκου της λήκυθου
- όταν γεμίζεται η λήκυθος με υγρό, προσοχή πρέπει να δοθεί ώστε να μην εγκλωβιστούν φυσαλίδες αέρα
- το υπερχειλίζον υγρό που διαβρέχει το εξωτερικό μέρος της λήκυθου, πρέπει να στεγνώνεται με διηθητικό χαρτί πριν τη ζύγιση
- προσοχή πρέπει να δοθεί ώστε κατά την πρόσθεση των σωματιδίων του υλικού να μην εγκλωβιστούν φυσαλίδες αέρα γύρω από αυτά (με την προσθήκη υγρού, η λήκυθος αναδεύεται πολύ καλά, για απεγκλωβισμό των φυσαλίδων, και μετά απομακρύνεται το πώμα και ξαναπληρώνεται με υγρό)
- για να αποφευχθεί διαστολή της λήκυθου λόγω θερμοκρασίας των χεριών, η λήκυθος πρέπει να μεταφέρεται από το "λαιμό" με ένα ή δύο χαρτιά ανάμεσα στα δάκτυλα
- γίνεται καταγραφή της θερμοκρασίας του υγρού και του δοματίου κατά τις ζυγίσεις (για τον υπολογισμό της πυκνότητας του υγρού (m_l))



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 4.4. (α) Λήκυθος (β) Λήκυθος με υγρό (γ) Λήκυθος με στερεά σωματίδια (Gotoh et al., 1997).

Στην απουσία της ληκύθου, συνήθως χρησιμοποιείται μια συνηθισμένη ογκομετρική φιάλη των 25mL. Η ογκομετρική φιάλη πληρώνεται με υγρό γνωστής πυκνότητας και ζυγίζεται. Απομακρύνεται μια ποσότητα του υγρού και προστίθεται το προς εξέταση υλικό. Η φιάλη πληρώνεται με το υγρό έως τη χαραγή και μετράται το βάρος της. Προσοχή πρέπει να δοθεί ώστε κατά την πρόσθεση των σωματιδίων του υλικού να μην εγκλωβιστούν φυσαλίδες αέρα γύρω από αυτά. Αν τα σωματίδια έχουν βραχεί εκτός φιάλης δεν εμφανίζονται τέτοια προβλήματα, όμως είναι δύσκολη η είσοδός τους στη φιάλη, η οποία συνήθως έχει στενό λαιμό (για μεγαλύτερη ακρίβεια).

Η τυπική μέθοδος με πυκνόμετρο που περιγράφηκε για τον υπολογισμό της φαινόμενης πυκνότητας για πορώδη σωματίδια απαιτεί ειδική επεξεργασία του δείγματος, η οποία είναι αρκετά περίπλοκη και μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά σφάλματα. Ο υπολογισμός της φαινόμενης πυκνότητας σε πορώδη σωματίδια περιλαμβάνει σημαντικό βαθμό αβεβαιότητας, λόγω της εισροής στους πόρους αέρα ή του υγρού που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της. Έτσι τα σωματίδια θεωρήθηκαν μη πορώδη και αφού σύμφωνα με τη μέθοδο χρησιμοποιείται νερό, για να αποφευχθεί η είσοδός του στους πόρους, η μέτρηση διαρκούσε μόνον μερικά δευτερόλεπτα. Αυτός ο χρόνος θεωρείται μικρός, αφού υπό ατμοσφαιρική πίεση και με τους πόρους γεμάτους αέρα, το νερό εισέρχεται στους πόρους σχετικά αργά, και για την πλήρη πλήρωση των πόρων μπορεί να χρειαστούν αρκετά 24ωρα. Μια εναλλακτική λύση είναι η χρησιμοποίηση υδραργύρου, ο οποίος λόγω μεγάλης επιφανειακής τάσης δεν μπορεί να εισέλθει στους πόρους του στερεού (Rouquerol, 1994).

Όσον αφορά στον υπολογισμό της πυκνότητας κλίνης ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία (ASTM, 1991). Ο ζεόλιθος τοποθετείται σε βαθμονομημένο ογκομετρικό κύλινδρο και προστίθεται νερό. Στη συνέχεια, καταφέρνουμε ελαφρά χτυπήματα στον κύλινδρο ώσπου ο όγκος του υλικού να σταθεροποιηθεί. Με βάση τη μέτρηση του βάρους του υλικού, που προηγείται, και τον όγκο που καταλαμβάνει το υλικό, υπολογίζεται η πυκνότητα κλίνης του κλινοπιλόλιθου.

Το πορώδες του πλέγματος υπολογίζεται έμμεσα από τις μετρήσεις ποροσιμετρίας. Γνωρίζοντας τον όγκο των πόρων ανά μονάδα βάρους του υλικού (V_p , cm^3/g) από την ποροσιμετρία, και τη φαινόμενη πυκνότητα του υλικού (ρ_p , g/cm^3), υπολογίζεται το πορώδες του σωματιδίου:

$$\varepsilon = V_p * \rho_p \quad (\text{εξ. 5.2.})$$

Το πορώδες της κλίνης κλινοπιλόλιθου υπολογίζεται επίσης έμμεσα, από τον υπολογισμό της φαινόμενης πυκνότητας πλέγματος και της πυκνότητας κλίνης του υλικού. Η σχέση που συνδέει τα τρία μεγέθη είναι η εξής (Perry and Green, 1997):

$$\rho_p \times (1 - \varepsilon) = \rho_b \quad (\text{εξ. 5.3.})$$

4.2.9. Ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα

Στο κεφάλαιο 2, στην παράγραφο 2.2.3.5. αναλύθηκαν οι τύποι και οι διάφορες μέθοδοι υπολογισμού της χωρητικότητας. Σε αυτή την παράγραφο εξετάζονται και μετρώνται οι σημαντικότεροι τύποι χωρητικότητας.

Η ολική ή θεωρητική χωρητικότητα (T.E.C.) μπορεί να εκτιμηθεί από τη χημική ανάλυση, ως το άθροισμα των ιόντων Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} . Βέβαια όλα αυτά τα ιόντα συνήθως δεν είναι εναλλάξιμα, είτε διότι αποτελούν συστατικά προσμίξεων, είτε διότι βρίσκονται σε θέσεις τέτοιες που καθιστούν την εναλλαγή αδύνατη. Η ολική ή θεωρητική χωρητικότητα, όπως και τα άλλα είδη χωρητικότητας, εκφράζονται σε γραμοϊσοδύναμα ιόντος ανά γραμμάριο στερεού (greq/g).

Η ενεργή χωρητικότητα (E.C.) των ορυκτών μετρήθηκε με πειράματα ιοντοεναλλαγής. Συγκεκριμένη ποσότητα ορυκτού αφέθηκε να ισορροπήσει για >10 ημέρες, σε υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας (25°C), με υδατικό διάλυμα μετάλλου, γνωστής συγκέντρωσης σε ιόντα μετάλλου. Τα μέταλλα μετρήθηκαν σε φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS).

Η διαθέσιμη χωρητικότητα (M.E.L.) του υλικού προσδιορίζεται με διαδοχικές ισορροπήσεις. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο συγκεκριμένη ποσότητα ορυκτού αφήνεται να ισορροπήσει για συγκεκριμένο χρονικό

διάστημα με διάλυμα συγκεκριμένης ποσότητας και συγκέντρωσης μετάλλου, και στη συνέχεια το διάλυμα ανανεώνεται. Η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου το ορυκτό δεν απορροφά άλλο μέταλλο. Το σύνολο των ιόντων του μετάλλου που έχει εναλλάξει το ορυκτό θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει τη διαθέσιμη χωρητικότητα (Μάλλιου, 1994). Με τον τρόπο αυτό ουσιαστικά είναι δυνατό να εκτιμηθεί η διαθέσιμη χωρητικότητα, η οποία μπορεί να είναι διαφορετική για κάθε μέταλλο.

4.3. Πειραματικά Αποτελέσματα

4.3.1. Μελέτη ορυκτών με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR) μπορεί να είναι πολύ χρήσιμη στην εξαγωγή σημαντικών πληροφοριών αναφορικά με τη δομή, το μέγεθος των καναλιών και τις εναλλαγές των κατιόντων (Si^{+4} από Al^{+3}), στις διάφορες θέσεις των τετραέδρων των ζεολίθων. Οι ταινίες (bands) απορρόφησης που εμφανίζονται σε μια ανάλυση FTIR δείγματος ζεόλιθου, μπορούν να χαρακτηριστούν ως εξής:

1. Ταινία απορρόφησης λόγω της παρουσίας του ζεολιθικού νερού (στο εύρος 3700-1600/cm) (Castaldi et al., 2005; Mozgawa et al., 1999). Οι τρεις τυπικές απορροφήσεις που εμφανίζονται είναι: (α) μια διευρυμένη – πλατιά - φαρδιά (broad band) απορρόφηση, χαρακτηριστική του δεσμού υδρογόνου των υδροξυλίων με τα άτομα οξυγόνου (characteristic of hydrogen-bonded OH to oxygen ions) περίπου στα 3440/cm, (β) μια απότομη (sharp band) απορρόφηση, τυπική των απομονωμένων ομάδων OH (stretching vibration) στα 3619/cm, και (γ) τις σύνηθες απορροφήσεις του νερού στα 1640/cm (bending vibration of water) (Perraki and Orfanoudaki, 2004).
2. Η ταινία απορρόφησης στις περιοχές 1200–400/cm και 420–500/cm οφείλονται στις δονήσεις των χαρακτηριστικών δεσμών Si–O–Si και Si–O–Al. Στην πρώτη περιοχή (1200–950/cm) εμφανίζεται η πιο έντονη ταινία δόνησης. Εμφανίζεται σε όλους τους ζεόλιθους, και οφείλεται στις δονήσεις των εσωτερικών τετραέδρων (internal tetrahedron vibrations), και προσδιορίζεται ως T–O δόνηση τάσης (T–O stretching mode). Στη δεύτερη περιοχή (420–500/cm) εμφανίζεται η επόμενη έντονη απορρόφηση και προσδιορίζεται ως T–O δόνηση κάμψης (T–O bending mode) (όπου “T” αναφέρεται σε τετράεδρο SiO_4 ή AlO_4) (Perraki and Orfanoudaki, 2004 ; Castaldi et al., 2005; Mozgawa et al., 1999; Christidis et al., 2003).
3. Ταινία απορρόφησης που οφείλονται στις δονήσεις των ψευδό-δομών (pseudo-lattice) που βρίσκονται στην περιοχή 500–800/cm. Οι δονήσεις αυτές δεν εξαρτώνται από τη φύση των καναλιών, όπως και στην αναλογία Si/Al (Perraki and Orfanoudaki, 2004 ; Castaldi et al., 2005; Mozgawa et al., 1999).

Η ανάλυση FTIR του προς μελέτη φυσικού ζεόλιθου έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα όπως φαίνονται από την ταινία απορρόφησης στο σχήμα 4.5.:

- Η πιο ισχυρή T–O δόνηση τάσης (T–O stretching vibration) εμφανίζεται στα 1036/cm. Η απορρόφηση αυτή είναι πολύ σημαντική για την εκτίμηση της περιεκτικότητας του αλουμινίου στην κρυσταλλική δομή. Η ακριβής θέση αυτής της ταινίας απορρόφησης εξαρτάται από το λόγο Al/Si, και θεωρείται να είναι καθοριστική για τα άτομα αλουμινίου ανά μονάδα φόρμουλας (per formula unit). Μετακινείται σε χαμηλότερους κυματάρθμους με την αύξηση των αριθμών αλουμινίου που βρίσκονται στις θέσεις των τετραέδρων. Ειδικότερα, ο κλινοπιλόλιθος (6 άτομα Al ανά μονάδα φόρμουλας), όπως αναφέρεται από τον Mozgawa et al., 1999, δίδει απορρόφηση στα 1059/cm, ενώ ο ευλανδίτης (9 άτομα Al ανά μονάδα φόρμουλας) δίδει κορυφή στα 1022/cm (Πίνακας 4.3.) (Mozgawa et al., 1999). Επιπλέον, η αντικατάσταση των Al^{+3} για Si^{+4} μειώνει τη γωνία T–O–T, με αποτέλεσμα τη χαμηλότερη συχνότητα, λόγω του ασθενέστερου χαρακτήρα και του αυξανόμενου μήκους του δεσμού Al–O. Η σταθερή δύναμη για τη μέθοδο σε ένα δεσμό Al–O–Si είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη μέθοδο σε μια σύνδεση Si–O–Si. Οι Perraki, και Orfanoudaki 2004 αναλύοντας ελληνικό ζεόλιθο, αναγνώρισαν απορρόφηση στα 1045/cm (Πίνακας 4.3.), και συμπέραναν ότι είχαν μια μέση περιεκτικότητα σε άτομα αλουμινίου ανά μονάδα φόρμουλας, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίσουν το ζεόλιθο τους ως ευλανδίτη τύπου-II (heulandite type-II) (Perraki and Orfanoudaki, 2004).
- Η επόμενη ισχυρή ταινία φάσματος στο εύρος 420–500/cm, οφείλεται στη δόνηση κάμψης (T–O bending mode). Η ένταση της είναι ανεξάρτητη από το βαθμό κρυσταλλικότητας.
- Οι δονήσεις στην περιοχή 1600–3700/cm μπορεί να προσδιοριστούν από την παρουσία του ζεολιθικού νερού. Η απομονωμένη OH δόνηση τάσης (OH stretching), 3622/cm, οφείλεται στην αλληλεπίδραση των υδροξυλίων του νερού με τα κατιόντα. Οι άλλες απορροφήσεις αποδίδονται στο

δεσμό υδρογόνου του μορίου του νερού με το επιφανειακό οξυγόνο, 3446/cm, και στη δόνηση κάμψης του νερού, 1635/cm.

- Στη ψευδοδομή (pseudo-lattice band) παρουσιάζεται δόνηση στα 610/cm. Ο Mozgawa 1999, αναλύοντας ευλανδίτη και κλινοπτιλόλιθο αναφέρει ότι οι κορυφές είναι στα 594/cm και 602/cm αντίστοιχα. Οι Perraki, και Orfanoudaki 2004, σε πειράματα ελληνικού ζεόλιθου αναγνώρισαν την απορρόφηση στα 597/cm και χαρακτήρισαν το ζεόλιθο ως ευλανδίτη τύπου-II. Από τον πίνακα 4.3., παρατηρείται ότι σε όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές, συγκρίνοντας τις αντίστοιχες κορυφές του ευλανδίτη και του κλινοπτιλόλιθου, παρουσιάζονται οι κορυφές του ευλανδίτη χαμηλότερες από τις αντίστοιχες του κλινοπτιλόλιθου (Perraki and Orfanoudaki, 2004 ; Mozgawa et al., 1999). Σε μελέτη που έγινε από τον Christidis et al. 2003, για το χαρακτηρισμό τριών ζεολιθών, δύο κλινοπτιλόλιθους και ένα ευλανδίτη, σε όλες τις ταινίες απορρόφησης οι κορυφές του ευλανδίτη ήταν σε χαμηλότερες συχνότητες από αυτές των κλινοπτιλόλιθων (~10/cm) (Christidis et al., 2003).
- Από τον πίνακα 4.3., φαίνεται ότι σε κάποιες βιβλιογραφικές αναφορές (Joshi et al., 1997; Christides et al., 2003; Doula, 2007), η απορρόφηση κοντά στα ~520/cm αποδίδεται στο άνοιγμα των πόρων (pore opening).

Πρέπει να τονιστεί ότι διάφορες παρεμβολές μπορεί να βρίσκονται στην ταινία απορρόφησης του FTIR. Όπως φαίνεται και από την ανάλυση XRD είναι φανερό ότι το ορυκτό αποτελείται από το μεγαλύτερο ποσοστό του από κλινοπτιλόλιθο, αλλά και σε μικρότερες συγκεντρώσεις από άλλα ορυκτά, όπως είναι ο χριστοβαλίτης (cristobalite), ο δολομίτης (dolomite), ο ιλλίτης (mica/illite) κ.α. Ο Elaiopoulos et al. 2008, αναφέρει ότι ο μορδενίτης (mordenite), δίδει αντισυμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών τετραέδρου T-O στα ~1046/cm, αλλά και δόνηση κάμψης στα ~437/cm. Ο "ώμος" (shoulder) στα ~1095/cm οφείλεται στην παρουσία του χριστοβαλίτη και του σμεκτίτη, και ίσως σε μια πιθανή συνεισφορά άμορφου πυριτίου (Elaiopoulos et al., 2008 ; Majdan et al., 2003).

Παρεμβολές μπορούν να υπάρξουν ακόμη και από διάφορα άλλα συστατικά που προϋπάρχουν στο ορυκτό, αλλά ακόμη και μετά από κάποια επεξεργασία που λαμβάνει χώρα. Οι Korkuna et. al. 2006, αναφέρουν ότι σε κλινοπτιλόλιθο που περιέχει ιόντα μολύβδου, εμφανίζεται μια κορυφή στα ~1449/cm, λόγω της δέσμευσης αμμωνίας (NH_4^+) και τη δημιουργία συμπλόκων με ιόντα παλλαδίου (Korkuna et. Al, 2006). Ακόμη, μια κορυφή μπορεί να δώσει την ερμηνεία της δέσμευσης κάποιου ιόντος. Οι Mozgawa 1999, αναφέρουν ότι η ένταση της απορρόφησης σε μια συγκεκριμένη θέση στα ~675/cm, εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα μετάλλου που προσροφήθηκε, και μπορεί να θεωρηθεί ως δείκτης προσρόφησης (Mozgawa et al., 1999).

Πίνακας 4.3. Χαρακτηρισμός ζεολίθων με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας

Ορυκτό	Ασύμμετρη T-O δόνηση τάσης	Συμμετρική T-O δόνηση τάσης	T-O δόνηση κάμψης	OH- δόνηση τάσης	OH- δόνηση κάμψης	Δεσμοί υδρογόνου του νερού με το επιφανειακό οξυγόνο (cm ⁻¹)	Ψευδοδομή	Ανοίγμα πόρων	Βιβλιογραφία
Ευλανδίτης τύπου-II	1045	--	469	3626	1640	3450	597	--	Perraki et al. 2003
Ευλανδίτης τύπου-II	1045	668,39	420-500	3620	1640	3440	597	--	Perraki and Orfanoudaki, 2004
Ευλανδίτης τύπου-II	1047	--	466	3619	1638	3437	--	--	Elaiopoulos et al., 2008
Ευλανδίτης	1030	670	440	3550;3640	1650	3420	--	420	Joshi et al., 1997
Ευλανδίτης	1022	658	449	--	1642	--	594	--	Mozgawa et al., 1999
Κλινοπιλόλιθος	1059	671	461	--	--	--	602	--	Mozgawa et al., 1999
Ευλανδίτης (Ελλάδα)	1034	662	464	3600-3620	1630	3420	600	514	Christidis et al., 2003
Ευλανδίτης (Αρμενία)	1028	670,682	466	3600-3620	1630	3420	604	521	Christidis et al., 2003
Κλινοπιλόλιθος (Γεωργία)	1032	670	462	3600-3620	1630	3420	610	524	Christidis et al., 2003
Κλινοπιλόλιθος	1088	--	480	3640	1650	--	615	--	Castaldi et al., 2005
Κλινοπιλόλιθος	1028	656	--	3622	1639	3413	614	--	Korkuna et al., 2006
Κλινοπιλόλιθος	1088	--	473	3625	1636	3459	606	--	Mozgawa 2000
Κλινοπιλόλιθος	1048	679	470	3605	1636	3450	602	524	Doula, 2007
Κλινοπιλόλιθος	1036	668,214	--	3622,63	1635,34	3446,17	610,36	--	Παρούσα μελέτη
Μορτενίτης	1028;1064	635	--	3614	1641	3418	567	506	Korkuna et al., 2006

Στα σχήματα 4.6-4.7., δίνονται τα φάσματα απορρόφησης IR του ανεπεξέργαστου μπεντονίτη και βερμικουλίτη, όπου διακρίνονται οι τάσεις υδροξυλίων (OH-stretches), οι δονήσεις Si-O (Si-O vibrations), και οι κορυφές κάμψης (bending peaks) στο εύρος περιοχών 3700-3100, 1200-900, και 750-450 cm^{-1} αντίστοιχα. Στους πίνακες 4.4.-4.5., δίδονται αναλυτικότερα όλες οι δονήσεις που λήφθηκαν με τις μετρήσεις, αλλά και μια ανασκόπηση σε παρεμφερή αποτελέσματα αναλύσεων μπεντονίτη και βερμικουλίτη στη βιβλιογραφία.

Στο φάσμα του μπεντονίτη, τα ίχνη απορρόφησης στα 469 cm^{-1} και στα 522 cm^{-1} οφείλονται στις απορροφήσεις των χαρακτηριστικών δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al^{vi}, ενώ τα ίχνη στα 878 cm^{-1} και 916 cm^{-1} και 3628 cm^{-1} , οφείλονται στο δεσμό Al^{vi}-OH-R^{vi}, (όπου R: Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ ή Fe²⁺) (Περράκη και Ορφανουδάκη, 1997).

Η Περράκη και Ορφανουδάκη, αναφέρει ότι η απορρόφηση στην περιοχή 543 cm^{-1} , χαρακτηρίζει το δεσμό Si-O-Al^{vi}, και η ακριβής θέση της εξαρτάται, κύρια, από το είδος του κατιόντος, που καταλαμβάνει τις οκταεδρικές θέσεις. Όταν συμβαίνει υποκατάσταση Al^{vi} από Mg²⁺ (δεσμός Si-O-Mg²⁺), παρουσιάζεται μετατόπιση του ίχνους αυτού, προς μικρότερες συχνότητες (Περράκη και Ορφανουδάκη, 1997); Grim, 1953).

Απορρόφηση στις περιοχές 820 cm^{-1} έως 920 cm^{-1} και 3600 cm^{-1} έως 3700 cm^{-1} , χαρακτηρίζει το δεσμό Al^{vi}-OH-R^{vi}, όπου R: Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ ή Fe²⁺. Έτσι, το ίχνος της απορρόφησης στα 917 cm^{-1} , χαρακτηρίζει το δεσμό Al^{vi}-OH-Al^{vi} και αντιστοιχεί στον καθαρό μοντιοριλλονίτη. Σμεκτίτες με υψηλό ποσοστό Mg, ως υποκατάστατο του Al^{vi}(Al^{vi}-OH-Mg), παρουσιάζουν την απορρόφηση αυτή σε μικρότερες συχνότητες (845 cm^{-1}). Οι σμεκτίτες που περιέχουν Fe, ως υποκατάστατο του Al^{vi}(Al^{vi}-OH-Fe^{vi}), παρουσιάζουν απορρόφηση στα 870 cm^{-1} , περίπου. Στην περιοχή 3600 cm^{-1} έως 3700 cm^{-1} , αντίστοιχα, το ίχνος 3628 cm^{-1} , χαρακτηρίζει την ομάδα Al^{vi}-OH-Al^{vi}. Υποκατάσταση Al^{vi} από Mg, δίνει ευρύτερο ίχνος απορρόφησης στη θέση αυτή, ενώ υποκατάσταση Al^{vi} από Fe³⁺ (ενίοτε και Fe²⁺), προκαλεί μετακίνηση του ίχνους αυτού προς μικρότερες συχνότητες, η οποία στο νοντρονίτη φτάνει μέχρι και στα 3560 cm^{-1} (Περράκη και Ορφανουδάκη, 1997).

Το μικρό ίχνος, στα -878 cm^{-1} , που εμφανίζεται στον μπεντονίτη δείχνει μικρού βαθμού υποκατάσταση Al^{vi} από Fe³⁺. Τέλος, το ευρύ ίχνος απορρόφησης στα -3446 cm^{-1} , καθώς και το οξύτερο ίχνος στα -1637 cm^{-1} οφείλονται στο προσροφημένο, διαστρωματικό, νερό.

Στο φάσμα του βερμικουλίτη, τα ίχνη απορρόφησης στα 3419 cm^{-1} , χαρακτηρίζει το δεσμό τάσης υδροξυλίων (OH stretch), ενώ στα 1646 cm^{-1} χαρακτηρίζει το δεσμό κάμψης των υδροξυλίων (OH bend). Στις κορυφές 1013 cm^{-1} και 457 cm^{-1} αποδίδονται οι δεσμοί τάσεις και κάμψης αντίστοιχα (Si-O stretch, Si-O-Si bend).

Παρεμβολές στα φάσματα των αργιλικών ορυκτών, όπως είναι ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης μπορούν να εμφανιστούν με βάση τις προσμίξεις του αρχικού υλικού. Αναλυτικότερα, αναφέρεται ότι, οι δονήσεις τάσης (Si-O stretching vibrations) που εμφανίζονται στα 790,9 cm^{-1} , 693,4 cm^{-1} , 538,8 cm^{-1} και 468,9 cm^{-1} δείχνουν την παρουσία χαλαζία (quartz). Η εμφάνιση (Si-O-Si) και (Si-O) τάσεων (bands) υποδεικνύουν επίσης την παρουσία χαλαζία (quartz). Οι πιο πολλές κορυφές, όπως είναι οι 3696,7 cm^{-1} , 3622,5 cm^{-1} , 3450,4 cm^{-1} , 1033,3 cm^{-1} , 914,5 cm^{-1} , 790,9 cm^{-1} , 693,4 cm^{-1} , 538,8 cm^{-1} , 468,9 cm^{-1} υποδεικνύουν την παρουσία καολινίτη (kaolinite). Οι δονήσεις που εμφανίζονται στα 914,5 cm^{-1} υποδηλώνουν την πιθανότητα παρουσίας αιματίτη (hematite). Η παρουσία στα 3696,7 cm^{-1} , 3622,5 cm^{-1} , 3450,4 cm^{-1} , 2369,8 cm^{-1} , 1633,4 cm^{-1} , 1033,3 cm^{-1} , 914,5 cm^{-1} και 790,9 cm^{-1} υποδηλώνουν την πιθανότητα παρουσίας ιλίτη (illite), και στα 693,4 cm^{-1} δείχνει την πιθανότητα παρουσίας καλκίτη (calcite) (Nayak and Singh, 2007).

Πίνακας 4.4. Βιβλιογραφικά δεδομένα από αναλύσεις IR σε δείγματα μπεντονιτών

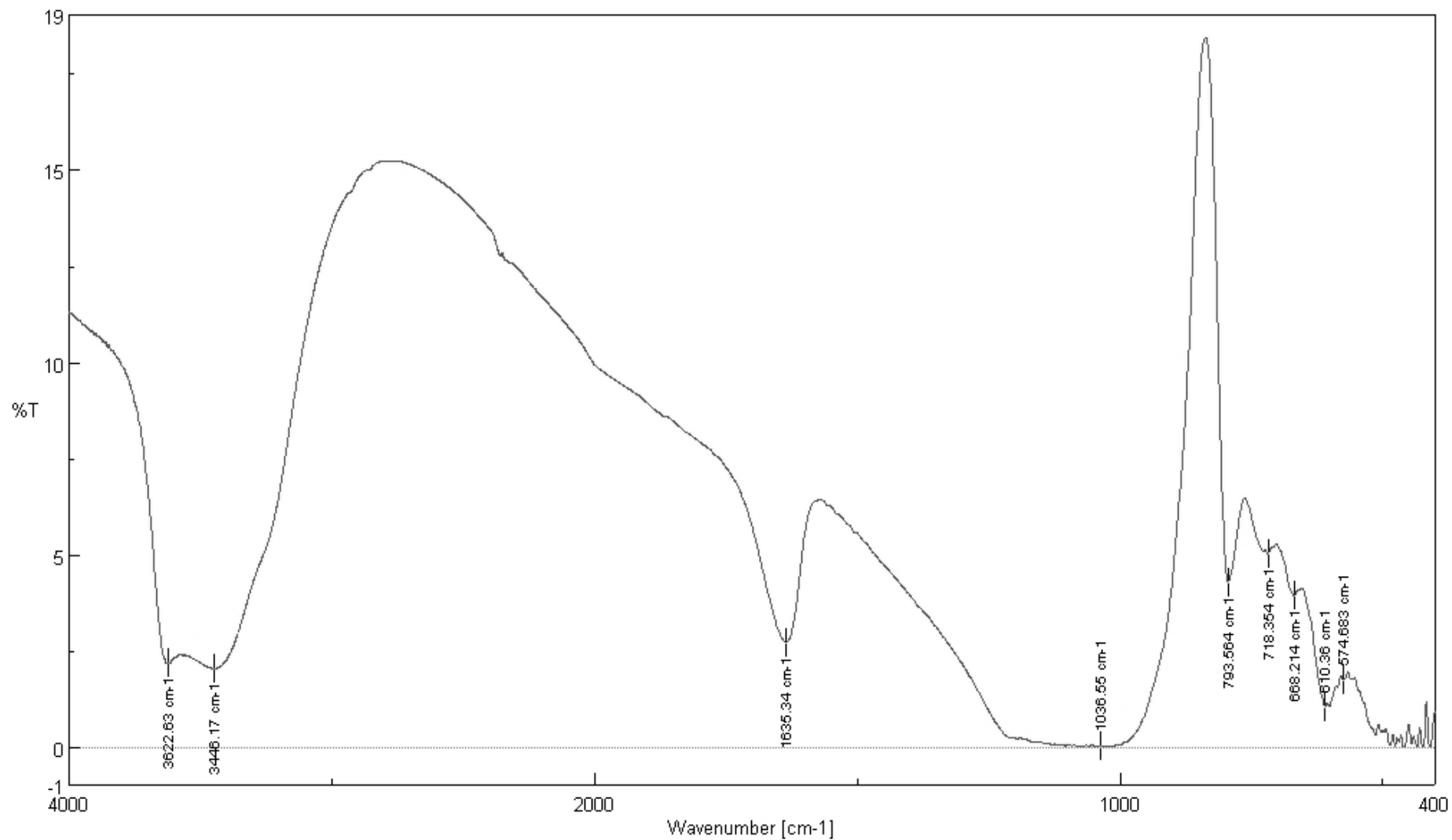
	Μπεντονίτης	Μπεντονίτης	Μοντμοριλλονίτης	Μοντμοριλλονίτης	Μπεντονίτης	Na- Μοντμοριλλονίτης	Μοντμοριλλονίτης	Μπεντονίτης	Μπεντονίτης		
	(a)	(b)	(b)				(c)	(d)			
	(cm ⁻¹)										
Al(Mg)- O-H stretching	3631	3631	3631	3634	3620	3623	3626, 3691	3620	3620	3643	3628
H-O-H stretching (για H ₂ O)	3432	3432	3429, 3523	3433	3400	3421	3417	3400	3400	--	3446
H-O-H bending	1640	1640	1640	1635	--	1639, 1643	1643	1640	1640	--	1637
CO ₃ stretching of calcite and dolomite	1430- 1382	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1430
Si-O stretching	1115	1115	1115	1115	1100	--	--	--	--	1110	--
Si-O-Si stretching	1090, 1045	1090, 1045	1090, 1045	1040	1040, 1020	1039, 1087	1039	--	--	1045	1047
OH bending bounded	919	919	919	918	915	915	--	918	918	920	917
2Al ⁺³ OH bending bounded	888	--	--	888	--	--	--	875	--	881	878
Fe ⁺³ and Al ⁺³ OH bending bounded	843	843	843	847	--	845	--	845	845	--	--
Mg ⁺² and Al ⁺³ Si-O stretching of silica and quartz	798	798	798	778	--	--	--	--	--	797	795
Si-O stretching + in-plane bending of calcite and	710- 715	--	--	671	--	--	--	--	--	--	--

dolomite Al–Si–O bending	524	524	524	--	520	523	--	516	530, 543	523	522
Si–O–Si bending	465	465	465	--	470	467	465	467	467	466	469
Reference	Tabak et al., 2007 Tabak et al., 2005	Tabak et al., 2007	Tabak et al., 2005	Bukka and Miller, 1992	White and Dixon, 2003	Gok et al., 2008	Zhang and Wang 2007	Περράκη και Ορφανουδάκη, 1997	Περράκη και Ορφανουδάκη, 1997	Venkatathri, 2006	Present study

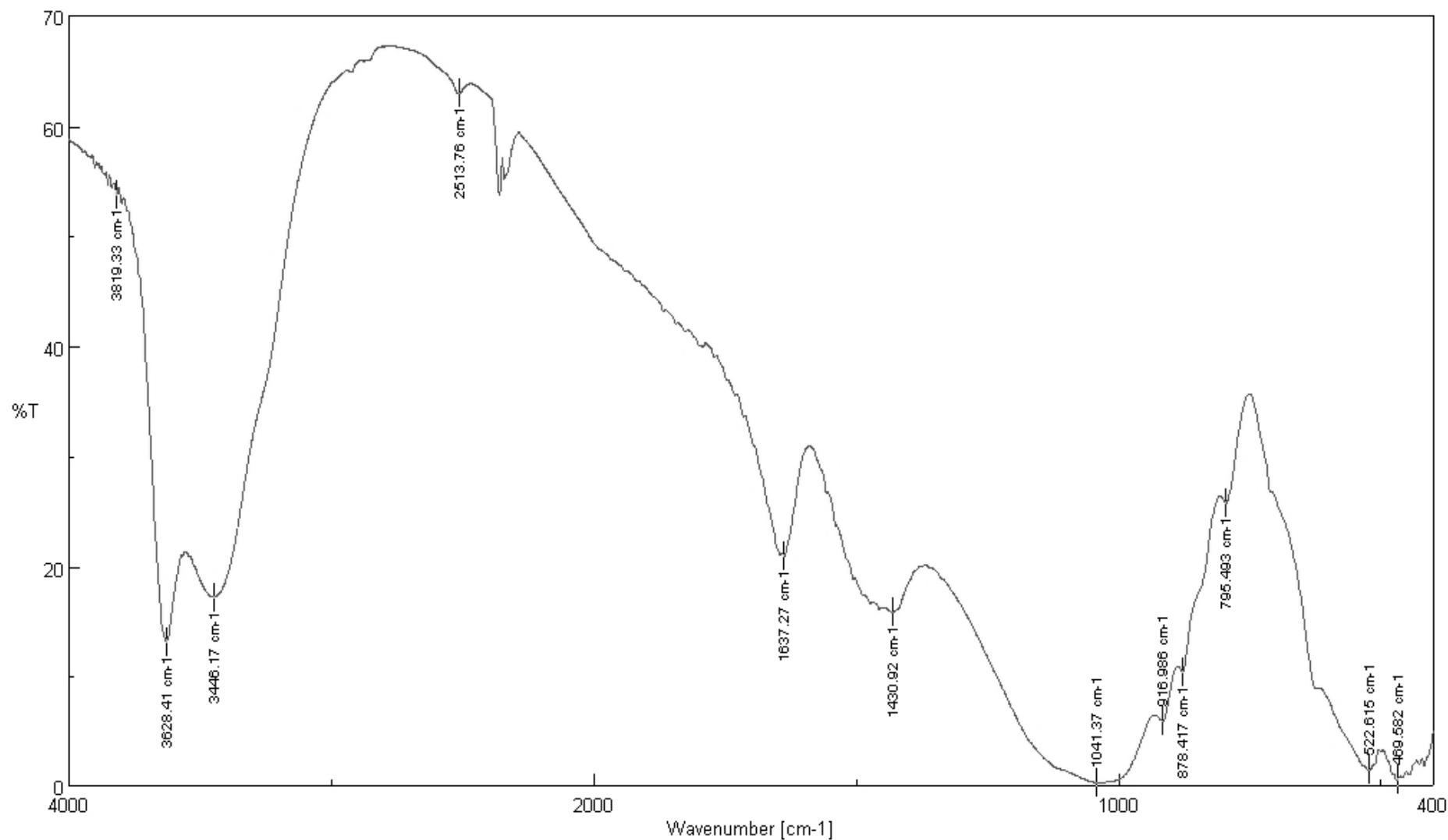
(a) *Resadiye*, (b) *Wyoming*, (c) *Algeria*, (d) *Tsantilis*

Πίνακας 4.5. Βιβλιογραφικά δεδομένα από αναλύσεις IR σε δείγματα βερμικουλίτη

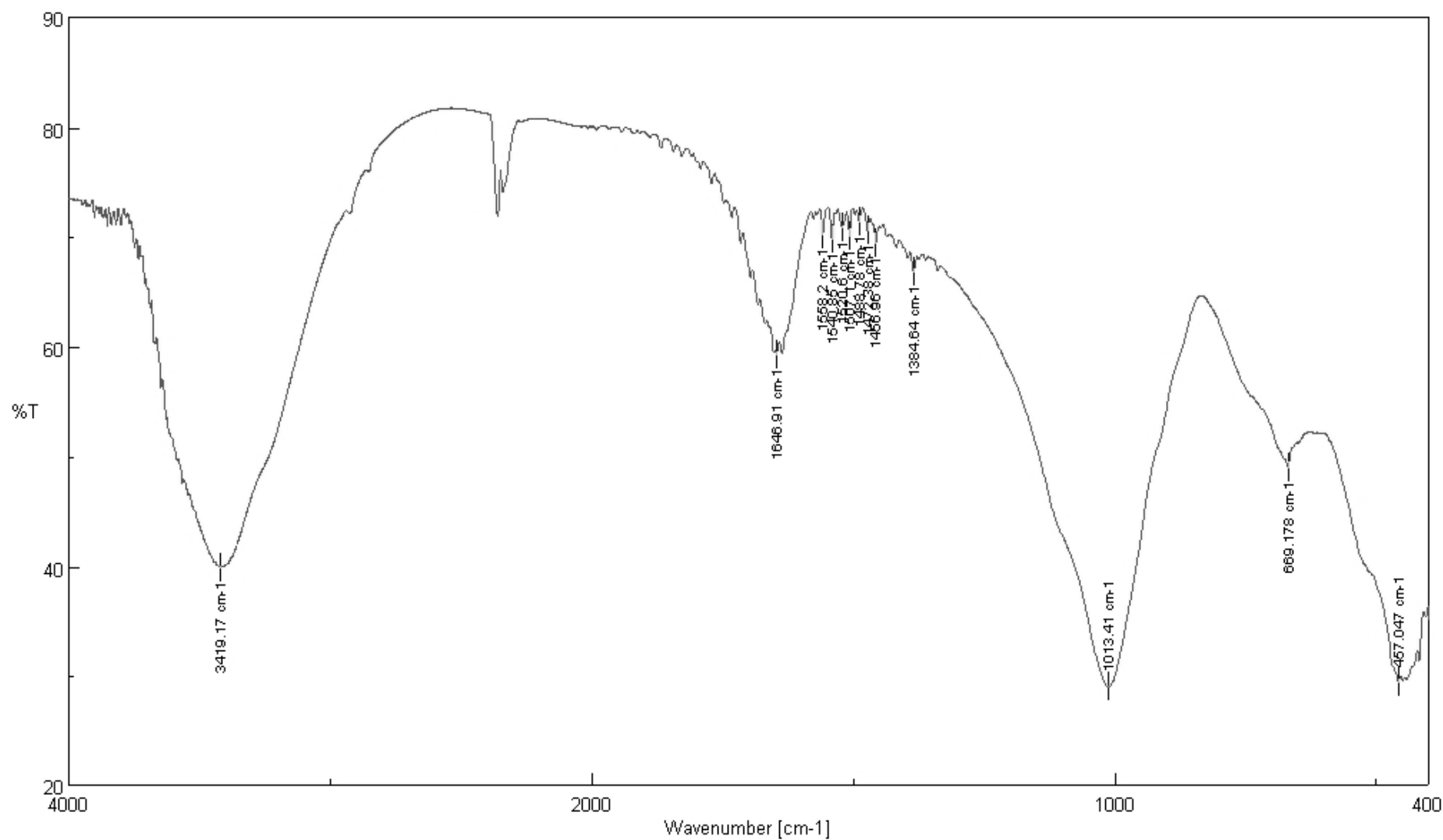
Βιβλιογραφία	Zhang and Wang 2007	Righi et al., 1993	Ruiz Conde et al., 1997 (cm ⁻¹)	Schosseler and Gehring 1996	White and Dixon, 2003	Παρούσα Εργασία
Al(Mg)–O–H stretching	3626, 3691	3630	--	--	--	--
H–O–H stretching (for H ₂ O)	3417	3440	3394	--	--	3419
H–O–H bending	1643	--	1632	1639	--	1646
CO ₃ stretching of calcite and dolomite	--	--	--	--	--	1456
Si–O stretching	--	--	--	989	985	--
Si–O–Si stretching	1004	--	993	1074, 1036	--	1013
Si–O/Al–O vibrations	--	--	--	820	812	--
Si–O/Al–O/Al–O–Si vibrations	--	--	--	758, 726, 691, 661	670	669
Mg–O stretching	--	--	--	531, 486	--	--
Si–O–Si bending	450	--	449	461	480	457



Σχήμα 4.5. Ανάλυση FTIR σε δείγμα ζεόλιθου



Σχήμα 4.6. Ανάλυση FTIR σε δείγμα μπεντονίτη



Σχήμα 4.7. Ανάλυση FTIR σε δείγμα βερμικουλίτη

4.3.2. Χημική σύσταση ορυκτών - Ανάλυση με φθορισμό ακτινών X (XRF)

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των διαφόρων κλασμάτων των ορυκτών παρουσιάζονται στο πίνακα 4.6. Το δείγμα κλινοπιλόλιθου αποτελείται κατά βάρος από 70,1% SiO₂, 12% Al₂O₃ και 0,72% Fe₂O₃. Τα οξείδια των ανταλλάξιμων κατιόντων (MgO, CaO, Na₂O και K₂O) μετρήθηκαν 0,765%, 3,04%, 0,304% και 3,31%, αντίστοιχα. Σε μικρότερα ποσοστά προσδιορίστηκαν TiO₂ (0,113%), ενώ η απώλεια πύρωσης ήταν 9,45%. Από τη συμμετοχή των ανταλλάξιμων κατιόντων δεν προκύπτει χαρακτηρισμός του κλινοπιλόλιθου ως π.χ. Ca-ούχος ή K-ούχος, λόγω του ότι η % περιεκτικότητα σε ασβέστιο, και κάλιο είναι παραπλήσια. Στον πίνακα 4.7, φαίνονται οι χημικές αναλύσεις δειγμάτων κλινοπιλόλιθου που βρίσκονται σε διάφορα μέρη της γης.

Από τη χημική ανάλυση του ζεόλιθου, υπολογίζεται η αναλογία του συνολικού nSi/nAl (μη κρυσταλλικό λόγο προσμίξεων), η οποία ισούται με 5,25. Η αναλογία αυτή υποδεικνύει την παρουσία κλινοπιλόλιθου και όχι ευλανδίτη. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ορυκτά με αναλογία Si/Al<4 χαρακτηρίζονται ως ευλανδίτες, ενώ με αναλογία Si/Al>4 χαρακτηρίζονται ως κλινοπιλόλιθοι (Περράκη 2007; Tsitsishvili et al, 1992; Elaiopoulos et al., 2008).

Επίσης, όπως προκύπτει από τον πίνακα 4.6., το δείγμα μπεντονίτη αποτελείται κατά βάρος από 55,9% SiO₂, 18% Al₂O₃ και 3,85% Fe₂O₃. Τα οξείδια των ανταλλάξιμων κατιόντων (MgO, CaO, Na₂O και K₂O) μετρήθηκαν 3,53%, 3,63%, 3,52% και 0,61%, αντίστοιχα. Σε μικρότερα ποσοστά προσδιορίστηκαν TiO₂ (0,7%), SO₃ (1,2%) και P₂O₅ (0,136%), ενώ η απώλεια πύρωσης ήταν 8,75%. Από τη συμμετοχή των ανταλλάξιμων κατιόντων δεν προκύπτει χαρακτηρισμός του μπεντονίτη ως π.χ. Ca-ούχος ή Na-ούχος, λόγω του ότι η % περιεκτικότητα σε ασβέστιο και νάτριο είναι παραπλήσια (Περράκη, 2007).

Κρίνεται σημαντικό να αναφερθεί ότι εκτός από τις χημικές αναλύσεις που έγιναν στο ΕΜΠ, ζητήθηκαν οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων από την S&B Industrial Minerals, η οποία προμήθευσε τα δείγματα κλινοπιλόλιθου και μπεντονίτη. Οι αναλύσεις που δόθηκαν συμφωνούσαν με τις αναλύσεις που διενεργήθηκαν στη εν λόγω μελέτη.

Το δείγμα βερμικουλίτη φαίνεται να είναι πλούσιο σε MgO και μπορεί να χαρακτηριστεί ως "Μαγνησιούχος-Βερμικουλίτης". Από τη χημική ανάλυση φαίνεται η πολύ μικρή περιεκτικότητα του βερμικουλίτη σε οξείδια του καλίου (0,35%), το οποίο ταυτίζεται με χημικές αναλύσεις βερμικουλιτών στη βιβλιογραφία. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι, λεπτομερές ακτινογραφική μελέτη δείγματος βερμικουλίτη στο οποίο η σε K₂O περιεκτικότητα του πλέγματος του βερμικουλίτη κυμαινόταν από 0-2.88% κ.β., απέδειξε ότι πρόκειται για τυπικό βερμικουλίτη. Αντίστοιχες ακτινογραφικές μελέτες δειγμάτων βερμικουλίτη, των οποίων χημικές αναλύσεις έδωσαν τιμές K₂O που κυμαινόταν από 3% έως 4.5% κ.β., υποδεικνύουν παρουσία και υδροβιοτίτη (Νταμπίζιας και Κουγκούλης, 1994).

Πίνακας 4.6. Χημική σύσταση υπό μελέτη ορυκτών (%κ.β.)

	Κλινοπιλόλιθος		Μπεντονίτης		Βερμικουλίτης	
	%w/w	meq/g	%w/w	meq/g	%w/w	meq/g
SiO₂	70,1 %		55,9 %		47 %	
Al₂O₃	12,0 %		18,0 %		16,6 %	
Fe₂O₃	0,727 %		3,85 %		12,3 %	
CaO	3,04 %	1,084	3,63 %	1,295	0,575 %	0,207
MgO	0,765 %	0,382	3,53 %	1,752	21,6 %	10,718
Na₂O	0,304 %	0,097	3,52 %	1,136	--	--
SO₃	140 ppm		1,20 %		270 ppm	
TiO₂	0,113 %		0,706 %		0,922 %	
K₂O	3,31 %	0,703	0,611 %	0,130	0,350 %	0,074
P₂O₅	--		0,136 %		520 ppm	
Cl	52 ppm		550 ppm		--	
MnO	440 ppm		450 ppm		0,150 %	
BaO	--		280 ppm		210 ppm	
V₂O₅	270 ppm		280 ppm		89 ppm	
ZnO	38 ppm		49 ppm		270 ppm	
NiO	15 ppm		33 ppm		0,172 %	

SrO	130 ppm	32 ppm	25 ppm
CuO	--	25 ppm	--
Cr₂O₃	--	18 ppm	0,254 %
Rb₂O	93 ppm	15 ppm	--
ZrO₂	--	12 ppm	--
Ag₂O	--	2 ppm	--
PbO	13 ppm	--	--
Co₃O₄	--	--	120 ppm
Nb₂O₅	--	--	21 ppm
LOI	9,45	8,75	--

LOI: Loss on ignition=απόλεια βάρους μετά από καύση (1100° C)

Πίνακας 4.7. Χημική Ανάλυση και CEC φυσικών ορυκτών υπό μελέτη διαφόρων προελεύσεων

Ορυκτό (Χώρα προέλευσης)	Χημική Ανάλυση (%)								CEC (meq/g)	Βιβλιογραφία
	Κλινοπτιλόλιθος	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O		
Αυστραλία	68,26	12,99	1,37	2,09	0,83	0,64	4,11	0,23	1,20	Wang and Peng, 2010
Βραζιλία	67,82	14,96	0,42	1,87	0,18	0,32	4,47	0,07	2,29	Wang and Peng, 2010
Ελλάδα	65,12	12,86	1,52	3,04	1,54	1,18	1,55	--	--	Inglezakis et al., 2002
Ελλάδα	67,1	12,2	1,0	3,3	1,08	0,55	1,76	0,16	--	Athanasiadis and Helmreich, 2005
Ιράν	70,00	10,46	0,46	0,2	--	2,86	4,92	0,02	--	Wang and Peng, 2010
Ιράν	66,5	11,81	1,3	3,11	0,72	2,01	3,12	0,21	1,20	Wang and Peng, 2010
Κίνα	65,52	9,89	1,04	3,17	0,61	2,31	0,88	0,21	1,03	Wang and Peng, 2010
Κίνα	68,27	7,48	1,95	2,61	1,87	0,68	1,69	--	--	Wang and Peng, 2010
Κίνα	69,5	11,05	0,08	2,95	0,13	2,95	1,13	0,14	--	Wang and Peng, 2010
Κούβα	62,36	13,14	1,63	2,72	1,22	3,99	1,20	--	--	Wang and Peng, 2010
Κροατία	64,93	13,39	2,07	2,00	1,08	2,40	1,30	--	1,45	Wang and Peng, 2010
Κροατία	55,80	13,32	1,30	5,75	0,70	3,90	2,35	--	--	Wang and Peng, 2010
Ουκρανία	67,29	12,32	1,26	3,01	0,29	0,66	2,76	0,26	--	Wang and Peng, 2010
Ουκρανία	66,7	12,3	1,05	2,10	1,07	2,06	2,96	--	0,64	Wang and Peng, 2010
Σλοβακία	67,16	12,30	2,30	2,91	1,10	0,66	2,28	0,17	--	Wang and Peng, 2010
Τουρκία	70,90	12,40	1,21	2,54	0,83	0,28	4,46	0,089	1,6–1,8	Wang and Peng, 2010
Τουρκία	69,72	11,74	1,21	2,30	0,31	0,76	4,14	--	1,84	Wang and Peng, 2010
Τουρκία	69,31	13,11	1,31	2,07	1,13	0,52	2,83	--	--	Wang and Peng, 2010
Τουρκία	64,99	9,99	3,99	3,51	1,01	0,18	1,95	--	--	Wang and Peng, 2010
Τουρκία	70,00	14,00	0,75	2,50	1,15	0,20	2,30	0,05	--	Wang and Peng, 2010
Χιλή	67,00	13,00	2,00	3,20	0,69	2,60	0,45	0,20	2,05	Wang and Peng, 2010

Μπεντονίτης	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	CEC	
Αλγερία	57,50	19,0	3,0	1-3	1-2	1-3	--	--	--	Mellah and Chegrouche, 1997
Γερμανία (Mossburg)	59,42	19,08	4,64	2,14	4,72	0,08	--	0,26	--	Περράκη 2007
Ελλάδα	50,01	15,39	2,98	5,98	2,55	0,68	0,33	0,25	0,97-1,12	Καντηράνης et al., 2005
Ελλάδα (Μήλος – Κόμμα)	67,46	16,10	3,60	2,62	1,40	0,72	--	0,26	--	Περράκη 2007
Ελλάδα (Μήλος – Τρογαλάς)	69,98	17,09	2,16	0,96	2,18	0,44	--	0,20	--	Περράκη 2007
Η.Π.Α. (Wyoming)	64,32	20,74	3,49	0,52	2,3	2,59	--	0,14	--	Περράκη 2007
Η.Π.Α. (Mississippi)	64,00	17,10	4,7	1,5	3,8	0,2	--	--	--	Περράκη 2007
Ιταλία (Ponze)	67,42	15,83	0,88	2,64	1,09	0,30	--	--	--	Περράκη 2007
Καναδάς	61,4	18,1	3,2	0,6	2,3	2,2	0,4	0,1	0,85	Viraraghavan and Kapoor, 1994
Πακιστάν	70,68	16,22	3,21	4,62	3,0	0,71	1,05	0,33	0,77	Khan et al., 1995
Τουρκία	56,28	26,79	4,0	1,34	3,67	--	--	--	--	Bereket et al., 1997
Τουρκία	60,53	15,21	4,31	4,11	2,17	3,57	0,75	--	--	Donat et al., 2005
Βερμικουλίτης	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	CEC	
Αφρική (North Transvaal, Africa Rochester)	44,62	9,18	5,46	0,78	20,44	0,11	0,48	--	0,94	El-Bayaa et al., 2009
Ελλάδα	37,62-40,26	12,39-14,79	8,16-10,50	0,17-0,36	21,19-22,27	0	0-5,30	0,65-0,91	1,48-0,94	Bourliva et al., 2004
Ινδία	40,13	17,99	8,73	--	12,04	--	9,14	--	0,62	Das and Bandyopadhyay, 1991
Ιταλία (Aldrich)	40,87	19,46	--	0,22	18,41	0,04	8,31	1,02	0,40	Malandrino et al., 2006
Ιταλία	39,0	12,0	8,0	3,0	20,0	--	4,0	--	1,0	Panuccio et al., 2009
Κολομβία	45,40	13,06	6,91	2,88	24,10	0,26	0,60	0,73	1,10	Campos et al., 2009

4.3.3. Χωρητικότητα δειγμάτων

Βάσει των χημικών αναλύσεων και των μεθόδων που παρουσιάστηκαν προηγουμένως, τα υλικά παρουσιάζουν χωρητικότητες που φαίνονται στον πίνακα 4.8(α). Για τον κλινοπιλόλιθο συγκρίνοντας και με τον πίνακα 4.7, φαίνεται ότι η κατιοεναλλακτικότητα του ορυκτού (CEC) είναι μεταξύ 0,6 και 2,3 meq/g. Για τις περιπτώσεις των αργίλων, μπεντονίτη και βερμικουλίτη, φαίνεται από τον πίνακα 4.7 αλλά και από τη βιβλιογραφία (Grim, 1953), ότι η κατιοεναλλακτικότητα (CEC) των ορυκτών κυμαίνεται από 0,77-1,5 meq/g για τον μπεντονίτη και 0,4-1,5 meq/g για το βερμικουλίτη. Από την S&B Industrial Minerals, η οποία προμήθευσε τον κλινοπιλόλιθο και τον μπεντονίτη, δίνουν CEC ίση με 1,884meq/g για τον κλινοπιλόλιθο και 1,0019meq/g για τον μπεντονίτη.

Για την περίπτωση των κοιτασμάτων μπεντονίτη στον Ελληνικό χώρο, μελέτη που έγινε από τους Καντηράνη et al., αναφέρει ότι η δεσμευτική ικανότητα του μπεντονίτη της Μήλου κυμαίνεται μεταξύ 0,97 meq/g και 1,12 meq/g, με μέση τιμή 1,04 meq/g, ενώ για τον μπεντονίτη από την Αγγερία της Μήλου 0,90-1,30 meq/g (Καντηράνης et al., 2005).

Πίνακας 4.8(α). Χωρητικότητα δειγμάτων

Χωρητικότητα (meq/g)	Κλινοπτιλόλιθος	Μπεντονίτης	Βερμικουλίτης
Θεωρητική (TEC) (Sum of Na ₂ O- CaO- MgO- K ₂ O)	2,266	4,312	11,00
Διαθέσιμη MEL			
Pb	1,668 ± 0,1219	2,667 ± 0,310	1,974 ± 0,341
Cu	0,856 ± 0,144	2,600 ± 0,491	1,699 ± 0,079
Zn	0,821 ± 0,244	2,607 ± 0,083	1,335 ± 0,113
Mn	0,575 ± 0,019	2,336 ± 1,065	1,246 ± 0,032
Cr	0,829 ± 0,124	3,398 ± 0,585	2,019 ± 0,280
Ενεργή (EC)			
Pb	1,135 ± 0,086	2,240 ± 0,094	1,522 ± 0,140
Cu	0,390 ± 0,039	1,360 ± 0,510	0,578 ± 0,005
Zn	0,603 ± 0,226	2,527 ± 0,030	0,981 ± 0,307
Mn	0,167 ± 0,009	0,885 ± 0,540	0,522 ± 0,005
Cr	0,453 ± 0,131	1,793 ± 0,929	1,317 ± 0,376

Από τα πειραματικά αποτελέσματα, όπως δίδονται στον πίνακα 4.8(α), φαίνεται ότι η Διαθέσιμη MEL αλλά και η ενεργή χωρητικότητα ακολουθούν την ίδια σειρά για τα τρία ορυκτά για όλα τα μέταλλα που μελετήθηκαν: Μπεντονίτης > Βερμικουλίτη > Κλινοπτιλόλιθο.

Το συνολικό ποσοστό των οξειδίων των ανταλλάξιμων κατιόντων (MgO+CaO+Na₂O+K₂O) των εξεταζόμενων δειγμάτων είναι για κλινοπτιλόλιθο 7,419%κ.β., για τον μπεντονίτη 11,291%κ.β., και για το βερμικουλίτη 22,525%κ.β. Η δεσμευτική ικανότητα των 2 αργίλων ενώ στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως παραπλήσια, στην πραγματικότητα διαφέρει. Η διαφορά των δύο δειγμάτων οφείλεται στην τιμή του λόγου των οξειδίων των δισθενών κατιόντων Ca/Mg και στις διαφορετικές θέσεις που τα κατιόντα αυτά τοποθετούνται στη δομή των δύο ορυκτών. Στον μπεντονίτη ο λόγος Ca/Mg είναι 1,03, ενώ στο βερμικουλίτη 0,027. Τα οξείδια των μονοσθενών κατιόντων Na και K παρουσιάζονται στην περίπτωση του μπεντονίτη σαφώς αυξημένα σε σχέση με το βερμικουλίτη και κυρίως στην περίπτωση του νατρίου. Το Ca, όπως και τα υπόλοιπα ανταλλάξιμα κατιόντα στους μοντοριλλονίτες βρίσκονται στις ενδοστρωματώμενες θέσεις, είναι συνήθως ενυδατωμένα και ασθενώς δεσμευμένα στη δομή του ορυκτού με αποτέλεσμα να είναι πολύ εύκολο να αντικατασταθούν από άλλα κατιόντα. Επίσης, το Mg των αργιλικών ορυκτών ανταλλάσσεται δυσκολότερα σε σύγκριση με το Ca με αποτέλεσμα τα αργιλικά ορυκτά με υψηλότερο ποσοστό Ca να δείχνουν υψηλότερες τιμές ιοντοανταλλακτικής ικανότητας σε σύγκριση με τα πλούσια σε Mg (Καντηράνης et al.,2005). Στον πίνακα 4.8(β), δίνονται κάποιες βιβλιογραφικές τιμές ρόφησης ιόντων μετάλλων σε φυσικούς κλινοπτιλόλιθους, και φαίνεται ξεκάθαρα ότι οι τιμές ρόφησης είναι μικρότερες από τη χωρητικότητα του ορυκτού.

Πίνακας 4.8(β). Ρόφηση μετάλλων απο κλινοπτιλόλιθους διαφόρων προελεύσεων (Wang and Peng, 2010)

Κλινοπτιλόλιθος	Μέταλλο	Adsorption (meq/g)
Ιταλία - Σαρδηνία	Cu ²⁺	0,34
	Pb ²⁺	0,27–1,2
	Zn ²⁺	0,1
Μεξικό	Pb ²⁺	1,4
	Ουκρανία	Pb ²⁺
Τουρκία	Cu ²⁺	0,405
	Cu ²⁺	0,282
	Zn ²⁺	0,268
	Mn ²⁺	0,153
	Pb ²⁺	0,299–0,730
	Zn ²⁺	0,108–0,251
Τουρκία	Cu ²⁺	0,022–0,227
	Cr ³⁺	0,237
	Zn ²⁺	0,106
	Cu ²⁺	0,186

Τουρκία (Bigadic)	Pb ²⁺	0,222
	Zn ²⁺	0,734

4.3.4. Πυκνότητα και Πορώδες

Η πυκνότητα των σωματιδίων κλινοπιλόλιθου υπολογίστηκε πειραματικώς, όπως παρουσιάστηκε προηγουμένως με τη μέθοδο της λυκήθου. Ο υπολογισμός της πυκνότητας σωματιδίων έγινε με χρήση κλινοπιλόλιθου κοκκομετρίας 90-180 μm , 180-250 μm , 250-315 μm , 315-500 μm και 1,4-2mm. Με τη χρήση της εξίσωσης 5.1, υπολογίστηκε να είναι ίση με 2,12 \pm 0.01.

Το πορώδες κλίνης κλινοπιλόλιθου υπολογίστηκε έμμεσα, από τον υπολογισμό της φαινόμενης πυκνότητας πλέγματος και της πυκνότητας κλίνης του υλικού (εξ. 5.3.). Σε ογκομετρικό κύλινδρο των 10mL τοποθετείται ζεόλιθος και στη συνέχεια νερό μέχρι τη χαραγή. Με βάση τη μέτρηση βάρους του υλικού και τον όγκο που καταλαμβάνει υπολογίζεται η πυκνότητα κλίνης του κλινοπιλόλιθου (ρ_b). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε κοκκομετρικές 90-180 μm , 180-250 μm , 250-315 μm και 315-500 μm . Το πορώδες υπολογίστηκε να είναι ίσο με 0,585 \pm 0.02.

4.3.5. Ορυκτολογική σύσταση των ορυκτών – Ανάλυση με ακτίνες-X (XRD)

Η ταυτοποίηση των ορυκτών έγινε με ακτινογραφική ανάλυση, με χρήση περιθλασίμετρου ακτινών X τύπου Siemens, μοντέλο D-5000, το οποίο αποτελείται από ένα καθοδικό σωλήνα με μονοχρωμάτορα γραφίτη και αντικάθοδο χαλκού (Cu-K α). Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ενώσεων έγινε με χρήση της βάσης δεδομένων της ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Τα διαγράμματα περίθλασης που προέκυψαν παρουσιάζονται στα σχήματα 4.8-4.10. Τα δείγματα του κλινοπιλόλιθου και του μπεντονίτη, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, προμηθεύτηκαν από την εταιρεία S&B Industrial Minerals, η οποία έδωσε με την παράδοση του υλικού και μικρή αναφορά με τα χαρακτηριστικά τους. Για λόγους ταυτοποίησης των χαρακτηριστικών αυτών επαναλήφθηκαν οι χαρακτηρισμοί τους ώστε να ελεγχθεί η ακρίβεια των δοθέντων αναλύσεων. Η επεξεργασία των διαγραμμάτων περίθλασης οδηγεί στις ακόλουθες διαπιστώσεις:

4.3.5.1. Κλινοπιλόλιθος

Όπως φαίνεται από τα σχήματα 4.8. (α) και (β) τα δυο διαγράμματα συμφωνούν και φανερώνουν την παρουσία κλινοπιλόλιθου. Συγκρίνοντας τη θέση των παρατηρούμενων κορυφών (αποστάσεις d) με διαγράμματα αναφοράς, διαπιστώνεται ότι το ορυκτό αποτελείται κυρίως από κλινοπιλόλιθο ((Na,K,Ca)₅Al₆Si₃₀O₇₂.18H₂O), αλλά περιέχει και προσμίξεις μίκα/ιλλίτη (mica/illite), χριστοβαλίτη (crystalite SiO₂), δολομίτη (dolomite, CaMg(CO₃)₂) και άστριους (feldspar (albite (Na,Ca)(Si,Al)₄O₈ / anorthite (Ca,Na)(Si,Al)₄O₈)). Οι χημικοί τύποι που αναφέρονται εδώ είναι γενικοί τύποι των ορυκτών και δεν αντιπροσωπεύουν την ακριβή σύσταση των φάσεων που βρίσκονται στο ορυκτό.

Οι κύριες χαρακτηριστικές γωνίες εμφάνισης των κορυφών 2 θ° και τα αντίστοιχα d-spacings φαίνονται στον πίνακα 4.9. Όπως φαίνεται και από την σύγκριση με άλλες ανάλογες μελέτες στη βιβλιογραφία, οι τρεις κύριες χαρακτηριστικές γωνίες εμφάνισης των κορυφών είναι οι 2 θ =9,8 $^\circ$ (d=9.01 \AA)-22,39 $^\circ$ (d=3,96 \AA)-29,98 $^\circ$ (d=2,97 \AA).

Σημαντικό είναι να αναφερθεί εδώ, ακόμη μια παρατήρηση που επιβεβαιώνει την παρουσία κλινοπιλόλιθου και όχι ευλανδίτη στο προς εξέταση ορυκτό. Η Perraki et al., αναφέρει ότι, στους ευλανδίτες η μεγαλύτερη κορυφή δίδεται σε d~8,99 \AA , ενώ στους κλινοπιλόλιθους σε d~3,98 \AA , όπου η δεύτερη τιμή είναι πολύ κοντινή με την τιμή που δόθηκε από την πειραματική ανάλυση (Perraki et al., 2003).

Για τη μελέτη της σταθερότητας του κλινοπιλόλιθου σε σχέση με την ξήρανση του σε διάφορες θερμοκρασίες, έγινε ανάλυση των προξηραμένων υλικών σε διαφορετικές θερμοκρασίες με ανάλυση XRD. Μετά τη θέρμανση τα δείγματα αποκτούν ένα ασθενές καστανό χρώμα, γεγονός που αποδίδεται στο περιεχόμενο οξείδιο του σιδήρου.

Τα διαγράμματα περίθλασης των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε θέρμανση στους 350-400-450-540-600-740 και 940 $^\circ\text{C}$, παρουσιάζονται στο σχήμα 4.11(α). Στο σχήμα 4.11(β) δίνεται η σχέση του FWHM (Full

Width at Half Maximum) - εύρος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της, σε σχέση με τη θερμοκρασία ξήρανσης, ώστε να μελετηθεί η αλλαγή στο μέγεθος των κορυφών.

Η εκτίμηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων έγινε με χρήση της σχέσης του Sherrer:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{εξ. 4.4})$$

όπου, D : το μέσο μέγεθος των κόκκων

B : το εύρος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της (FWHM)

θ : η γωνία του Bragg

λ : το μήκος κύματος των ακτινών X

Από το σχήμα 4.11(β) φαίνεται ότι η προξήρανση επηρεάζει το υλικό σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγώντας το προς αμορφοποίηση. Μέχρι τους 450°C, φαίνεται ότι οι κύριες χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου παραμένουν σχεδόν ανεπηρέαστες, ενώ από 540°C μέχρι 740°C οι κορυφές μειώνονται σε μέγεθος αλλά δεν καταστρέφονται. Στους 940°C οι χαρακτηριστικές κορυφές εξαφανίζονται πράγμα που υποδηλώνει και την τελική αλλοίωση του υλικού. Όπως αναφέρεται και στη θεωρία, ο κλινοπτιλόλιθος εμφανίζει υψηλή θερμική σταθερότητα, σε αντίθεση με τον ευλανδίτη που σε θερμοκρασία 500-550°C καταστρέφεται η δομή του. Ο Tsitsishvili et al., αναφέρουν ότι η διάσπαση των ορυκτών συμβαίνει για ευλανδίτη στους 350-400°C, ενώ για κλινοπτιλόλιθο στους 450-550°C ή και σε μερικές περιπτώσεις στους 750°C (Tsitsishvili et al., 1992).

Πίνακας 4.9. Βιβλιογραφικά δεδομένα αναλύσεων XRD για δείγματα ζεολίθων

Βιβλιογραφία	Ορυκτό	2θ°	Αποστάσεις d (Å)
Ζεόλιθοι			
Ντούλα, 2003	κλινοπτιλόλιθος	9,85 – 22,4 – 30,0	9,029 - 3,971 - 2,977
Ντούλα, 2003	χαλαζίας	26,8	3,347
Ντούλα, 2003	μίκια	9,00	9,990
Μάλλιου, 1994	κλινοπτιλόλιθος	--	9,044 - 3,97 - 2,979
Μάλλιου, 1994	κλινοπτιλόλιθος	--	8,92 – 3,964 – 2,974
Ιγγλεζάκης, 2002	κλινοπτιλόλιθος M	--	9,04 – 3,97 – 2,98
Ιγγλεζάκης, 2002	κλινοπτιλόλιθος Σ	--	9,00 – 3,96 – 2,97
Ελαιούπουλος et al., 2008	χριστοβαλίτης	--	4,05
Ελαιούπουλος et al., 2008	άστριος	--	3,20
Erdogan et al., 2008	κλινοπτιλόλιθος	9,87 – 22,4 – 30,0	
Παρούσα μελέτη	κλινοπτιλόλιθος	9,8* -11,16-17,29-22,39* - 22,8-28,17-29,98	9,01-7,92-5,12-3,96-3,89- 3,16-2,97
Μπεντονίτες			
Caglar et al., 2009	μπεντονίτης	5,76–17,60–19,84–34,80– 61,84	15,33-5,03-4,47-2,58-1,50
Caglar et al., 2009	χαλαζίας	20,88 – 26,81	4,25 – 3,32
Caglar et al., 2009	δολομίτης	23,43 – 29,83	3,79 – 2,99
Tabak et al., 2007	μπεντονίτης W	6,20	14,24
Tabak et al., 2007	μπεντονίτης R	7,04	12,54
Παρούσα μελέτη	μοντμοριλλονίτης	5,4-7,36* -13,7-20,02- 28,64	16,35-11,99* -6,45-4,42- 3,11
Παρούσα μελέτη	μοντμοριλλονίτης	7,28* -13,29-19,11-28,5	12,13* -6,65-4,45-3,12
Παρούσα μελέτη	μοντμοριλλονίτης	--	12,4 ^a
Παρούσα μελέτη	δολομίτη (dolomite)	31,12	2,87
Παρούσα μελέτη	καλκίτη (calcite)	29,74-35,73	3,00-2,51
Παρούσα μελέτη	χαλαζία (quartz)	26,92	3,30
Παρούσα μελέτη	πυρίτη (pyrite)	28,63-33,3	3,11-2,68
Παρούσα μελέτη	ανατάση (anatase)	25,54	3,48

<i>Βερμικουλίτες</i>			
Ruiz-Conde et al., 1997	βερμικουλίτης	--	14,35
Ruiz-Conde et al., 1997	Mg-βερμικουλίτης	--	14,43
Perez-Maquera et al., 2003	Mg-βερμικουλίτης	--	14,4
Perez-Maquera et al., 2003	Na-βερμικουλίτης	--	12,16
Perez-Maquera et al., 2003	NH ₄ -βερμικουλίτης	--	10,7
Kerns and Mankin, 1967	βερμικουλίτης	--	14,4
Brigatti et al., 2005	βερμικουλίτης	--	14,1
Ilia et al., 2009	βερμικουλίτης	--	14,52
Fonseca et al., 2005	βερμικουλίτης	6,03	14,65
Παρούσα μελέτη	βερμικουλίτης	6,15 [*] -12,29-18,56-24,70-31,04	14.33 [*] -7,19-4,77-3,60-2,87

^{*} κύριες κορυφές

^a από S&B Industrial Minerals

4.3.5.2. Μπεντονίτης

Όπως φαίνεται από τα σχήματα 4.9. (α) και (β) τα δυο διαγράμματα συμφωνούν και φανερώνουν την παρουσία μπεντονίτη. Το κύριο συστατικό του μπεντονίτη είναι ο μοντμοριλλονίτης, και όπως δόθηκε από την προμηθεύτρια εταιρεία το ποσοστό του μοντμοριλλονίτη στο "Zenith" (Zenith= η ονομασία που δίδει η S&B Industrial Minerals στο προϊόν της), είναι 75,92%. Συγκρίνοντας τη θέση των παρατηρούμενων κορυφών (αποστάσεις d) με διαγράμματα αναφοράς, διαπιστώνεται ότι το ορυκτό αποτελείται κυρίως από μοντμοριλλονίτη, περιέχει όμως και προσμίξεις μίκα/ιλλίτη (mica/illite), δολομίτη (dolomite, CaMg(CO₃)₂), καλκίτη (calcite CaCO₃), χαλαζία (quartz SiO₂), ανατάση (anatase TiO₂) και πυρίτη (pyrite FeS₂).

Οι κύριες χαρακτηριστικές γωνίες εμφάνισης των κορυφών 2θ° και τα αντίστοιχα d-spacings φαίνονται στον πίνακα 4.9. Όπως φαίνεται και από τη σύγκριση με άλλες ανάλογες μελέτες στη βιβλιογραφία, οι κύριες χαρακτηριστικές γωνίες εμφάνισης των κορυφών για το μοντμοριλλονίτη είναι οι 2θ=7,36°, με d=11,90Å ή 12,13Å -12,4Å.

Το υψηλό περιεχόμενο σε Mg και Ca απεικονίζει τη συνεισφορά των προσμίξεων, όπως είναι ο δολομίτης στο ορυκτό (Caglar et al., 2009). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η κύρια ανάκλαση του πλεγματικού πεδίου (001), (d~15Å) αναφέρεται σε Ca-ούχου μοντμοριλλονίτη, σε αντίθεση με το Na-ούχο, στον οποίο η αντίστοιχη τιμή d(001) είναι ~12,5Å (Καντηράνης et. al., 2005). Τα ίδια αποτελέσματα αναφέρονται και από τους Caglar et al., όπου η κύρια ανάκλαση του πλεγματικού πεδίου του φυσικού μπεντονίτη που βρέθηκε μετά από ανάλυση XRD (001), (d~15,33Å) δικαιολογεί την ταυτοποίηση του ως Ca-ούχου μπεντονίτη σε σχέση με το Na-ούχο που δίδει (d~12,04 Å) και τέλος, αναφέρεται ότι αποστάσεις στο εύρος 14,45–15,40Å μπορούν να δικαιολογήσουν την παρουσία πλούσιων σε ασβέστιο μπεντονίτη (Caglar et al., 2009).

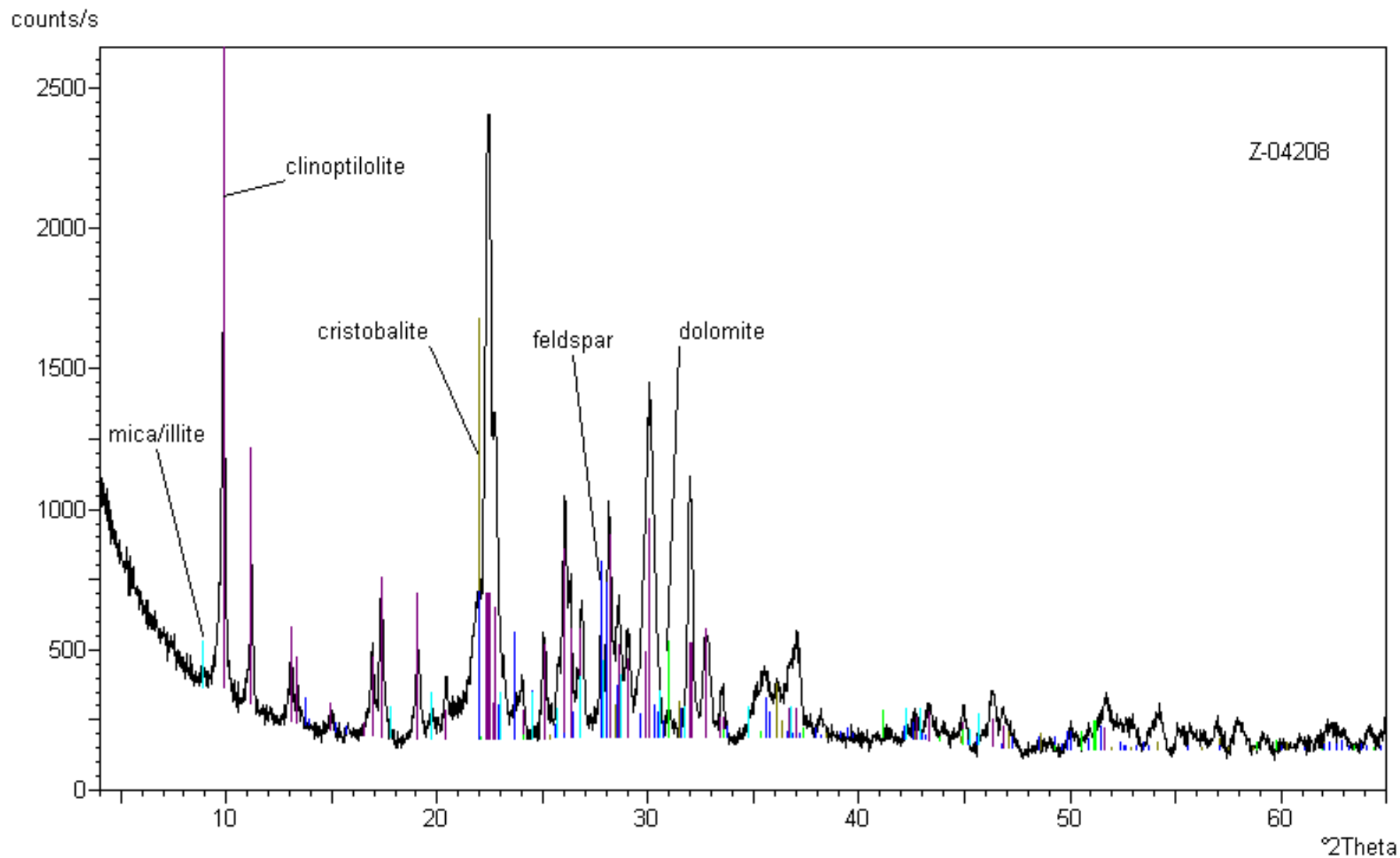
Όπως είναι γνωστό στη βιβλιογραφία, οι μπεντονίτες διακρίνονται σε Ca-ούχους ή Na-ούχους, ανάλογα με το εάν, το υπό ανταλλάξιμη μορφή, επικρατούν κατιόν στο μοντμοριλλονίτη, είναι το Ca²⁺ ή το Na⁺. Οι Na-ούχοι μπεντονίτες παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά, όσον αφορά τη διογκωσιμότητα, τη διασπορά, το ιξώδες τους κλπ., σε σχέση με τους Ca-ούχους μπεντονίτες. Αυτό συμβαίνει, διότι τα κατιόντα Na⁺ που βρίσκονται στο διαστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη, δεδομένου ότι είναι μονοσθενή, δεσμεύουν από ένα, μόνο, από τα υπάρχοντα, στο χώρο αυτό, ελεύθερα αρνητικά σθένη (σθένη τα οποία έχουν προκύψει από την ισόμορφη υποκατάσταση κατιόντων, μεγαλύτερου σθένους, από κατιόντα με μικρότερο σθένος, στις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις). Αντίθετα, τα κατιόντα Ca²⁺, ως δισθενή, δεσμεύουν δύο αρνητικά σθένη, τα οποία, συνήθως, ανήκουν σε διαφορετικά στρώματα. Έτσι,

τα μεν κατιόντα Na^+ , δεδομένου ότι είναι δεσμευμένα σε ένα μόνο στρώμα, επιτρέπουν ελευθερία κίνησης των αργλικών σωματιδίων (καλύτερη διασπορά, ιξώδες κ.λπ.), ενώ τα κατιόντα Ca^{2+} δεδομένου ότι, συνήθως, συνδέουν μεταξύ τους ζεύγη στρωμάτων, συντελούν στην κροκίδωση του υλικού. Αντίστοιχη επίδραση με αυτή των κατιόντων Ca^{2+} , θεωρείται ότι έχουν και τα, υπό ανταλλάξιμη μορφή, κατιόντα Mg^{2+} . Οι μπεντονίτες των οποίων η περιεκτικότητα σε Ca, κυρίως, αλλά και σε ανταλλάξιμο Mg, είναι υψηλή, ενώ αντίθετα, η περιεκτικότητά τους σε Na είναι χαμηλή, χαρακτηρίζονται ως "μπεντονίτες κατώτερης ποιότητας" (low-grade bentonites) (Περράκη και Ορφανουδάκη, (1997); Περράκη 2007).

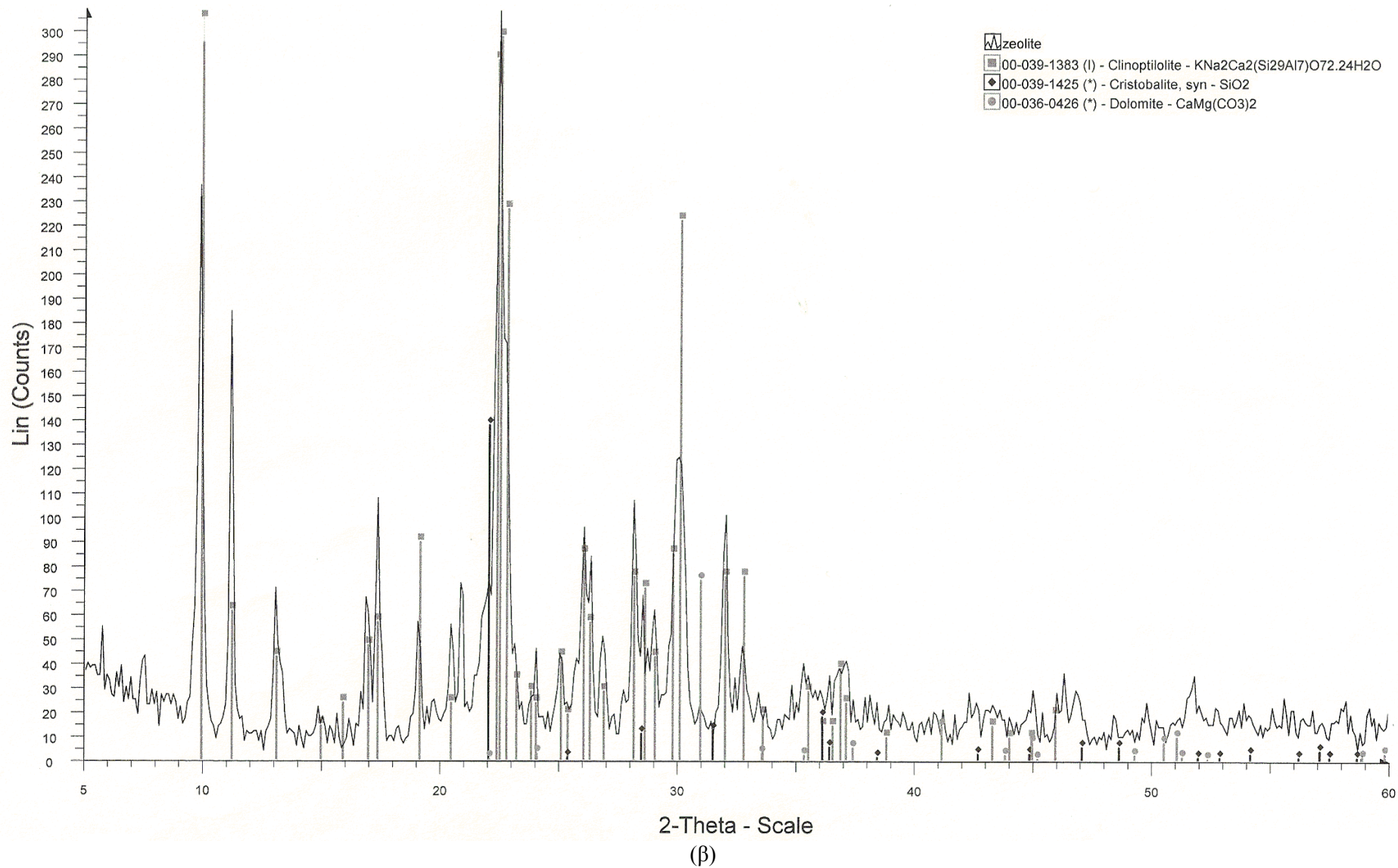
4.3.5.3. Βερμικουλίτης

Όπως φαίνεται από το σχήμα 4.10, το διάγραμμα φανερώνει την παρουσία βερμικουλίτη. Συγκρίνοντας τη θέση των παρατηρούμενων κορυφών (αποστάσεις d) με διαγράμματα αναφοράς, διαπιστώνεται ότι το ορυκτό αποτελείται από βερμικουλίτη, και οι κύριες χαρακτηριστικές γωνίες εμφάνισης των κορυφών $2\theta^\circ$ και τα αντίστοιχα d-spacings φαίνονται στον πίνακα 4.9. Όπως φαίνεται και από τη σύγκριση με άλλες ανάλογες μελέτες στη βιβλιογραφία, οι κύριες χαρακτηριστικές γωνίες εμφάνισης των κορυφών για το βερμικουλίτη είναι οι $2\theta=6-6,15^\circ$, και με $d=14,33-14,65\text{\AA}$.

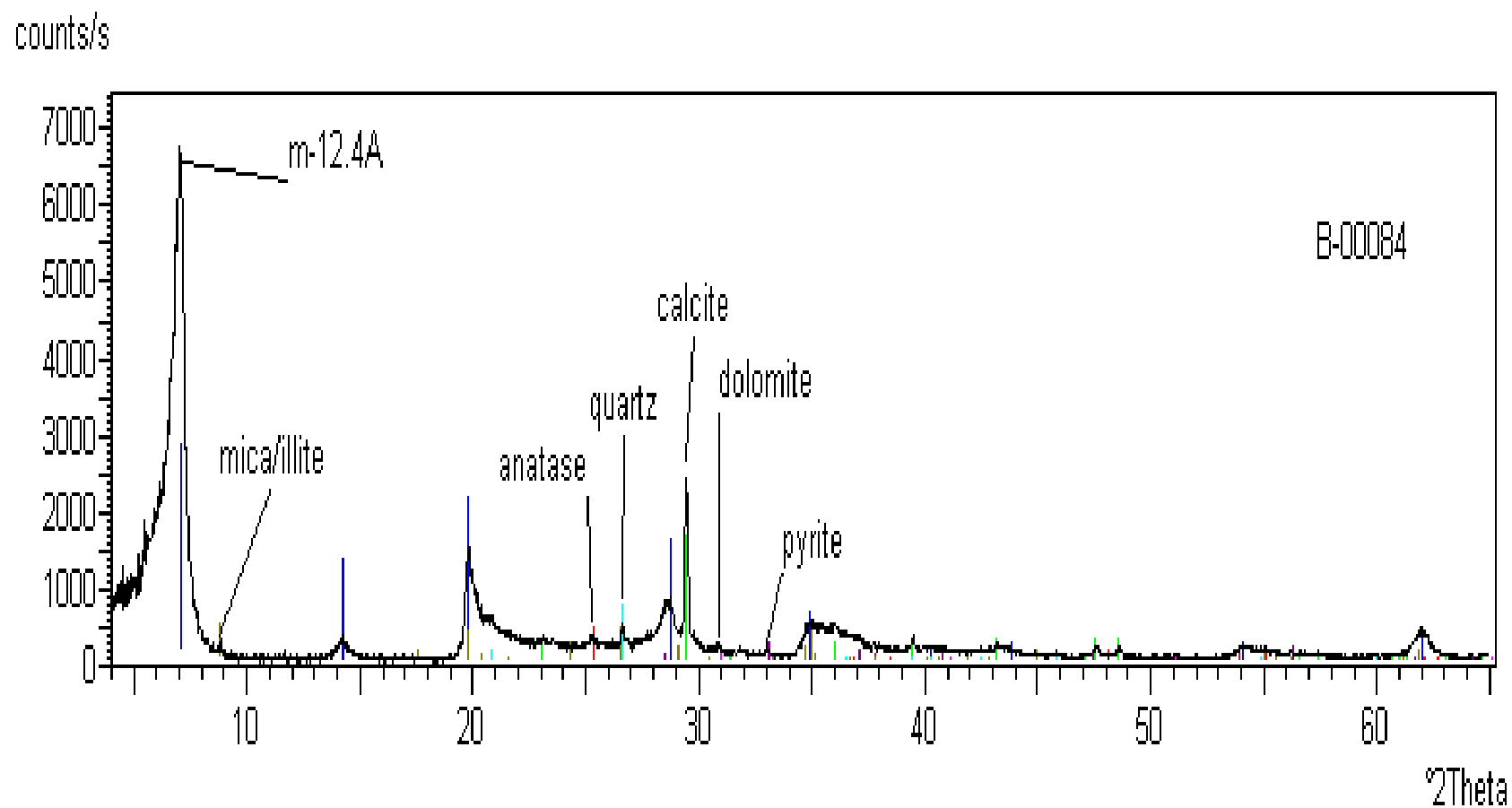
Σε μελέτη που έγινε σε δείγματα βερμικουλίτη, στην περιοχή Ασκός στη Θεσσαλονίκη, έδειξε ότι στις μακροσκοπικά μονοορυκτολογικές ζώνες βερμικουλίτη, ο βερμικουλίτης (\pm υδροβιοτίτης) συμμετέχει σε ποσοστό μεγαλύτερο από 95% κ.ο. Το υπόλοιπο είναι κυρίως απατίτης σφήνα και επίδοτο, ενώ συμμετέχει σε ίχνη και ζιρκόνιο ((Νταμπίτζιας και Κουγκούλης, 1994). Σε μελέτη από την Μπούρλιβα et al., παρουσιάστηκαν αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης δειγμάτων βερμικουλίτη από την περιοχή Ασκού και Γερακίνης. Από τα περιθλασιογράμματα ακτινών-X των δειγμάτων φαίνεται ότι η κύρια κορυφή βρίσκεται κοντά στις 6° . Επίσης, αναφέρεται στη μελέτη, ότι τα δείγματα βερμικουλίτη αποτελούνται κυρίως από μίκτες αργλικές φάσεις, όπως βιοτίτης/βερμικουλίτης (υδροβιοτίτης), βιοτίτης/σμεκτίτης, γλωρίτης/βερμικουλίτης, βερμικουλίτης/σμεκτίτης αλλά και μικρό ποσοστό αμιγών αργλικών φάσεων βιοτίτη και βερμικουλίτη (Μπούρλιβα et al., 2005).



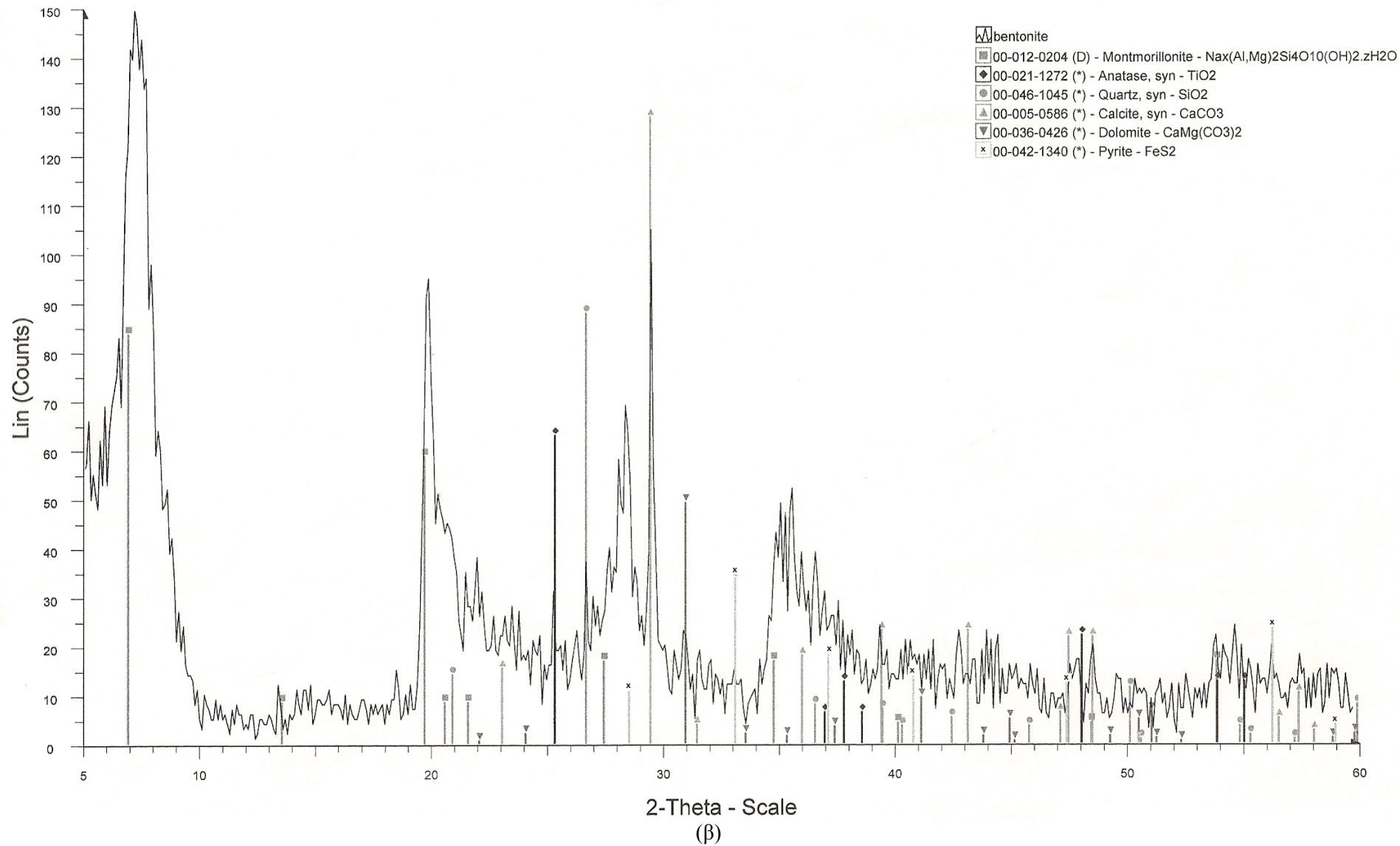
(α)



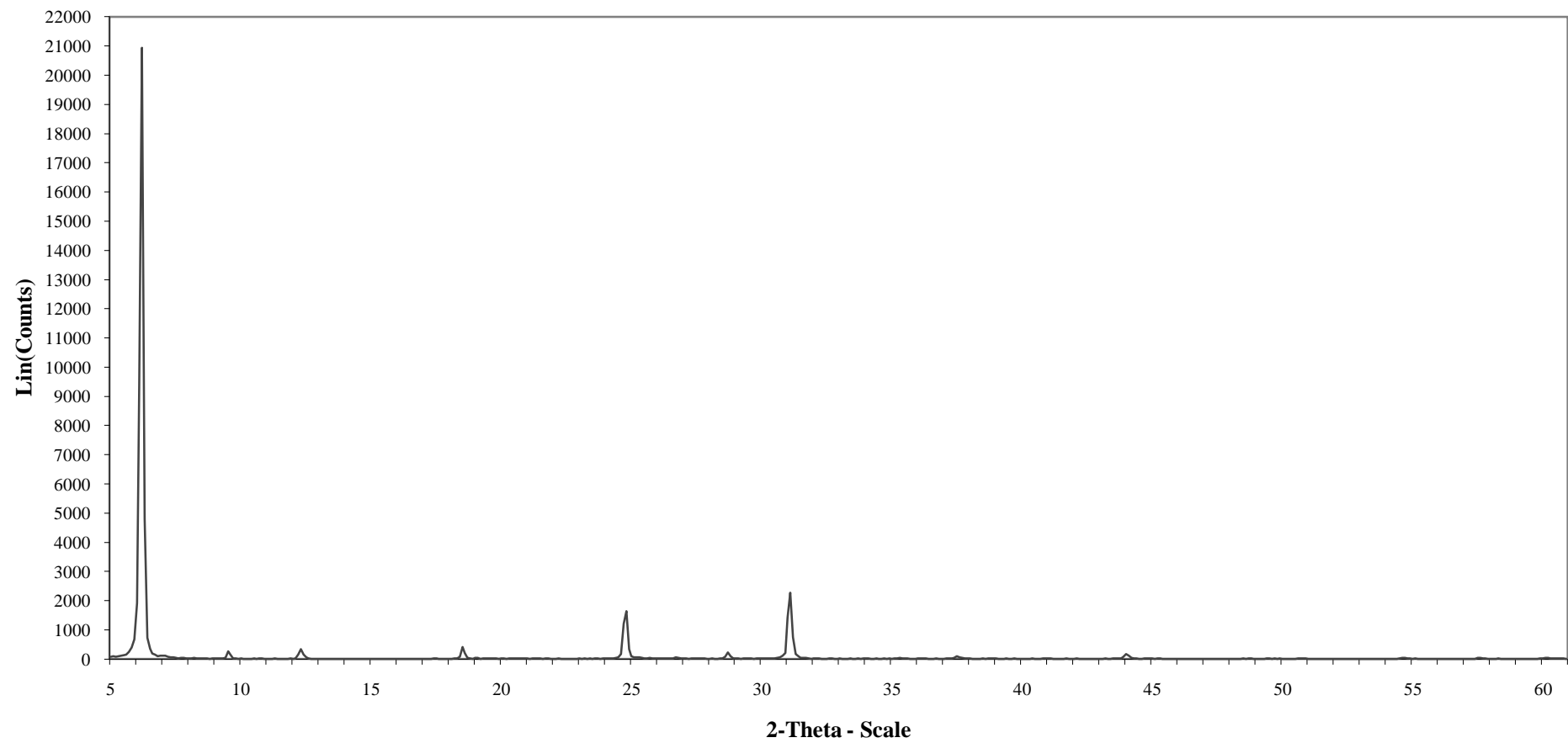
Σχήμα 4.8. XRD ανάλυση δείγματος ζεόλιθου (α) S&B Industrial Minerals (β) από εργαστήριο ΕΜΠ



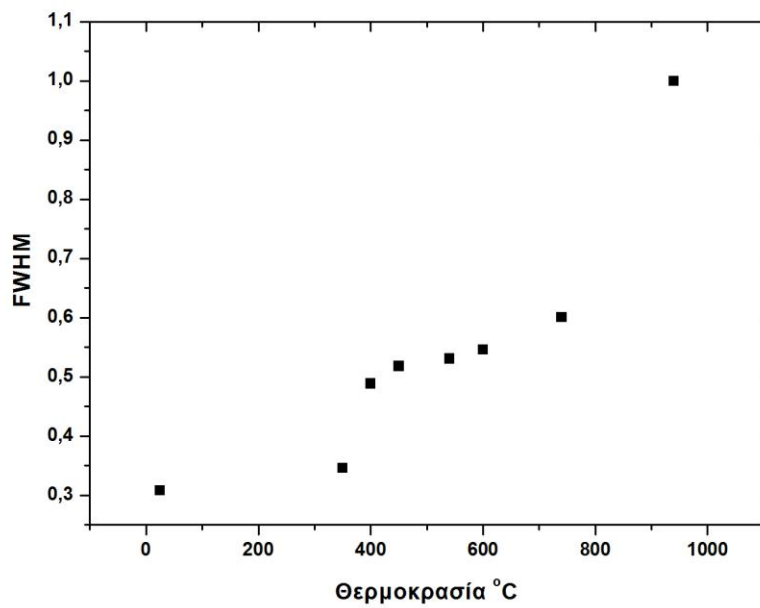
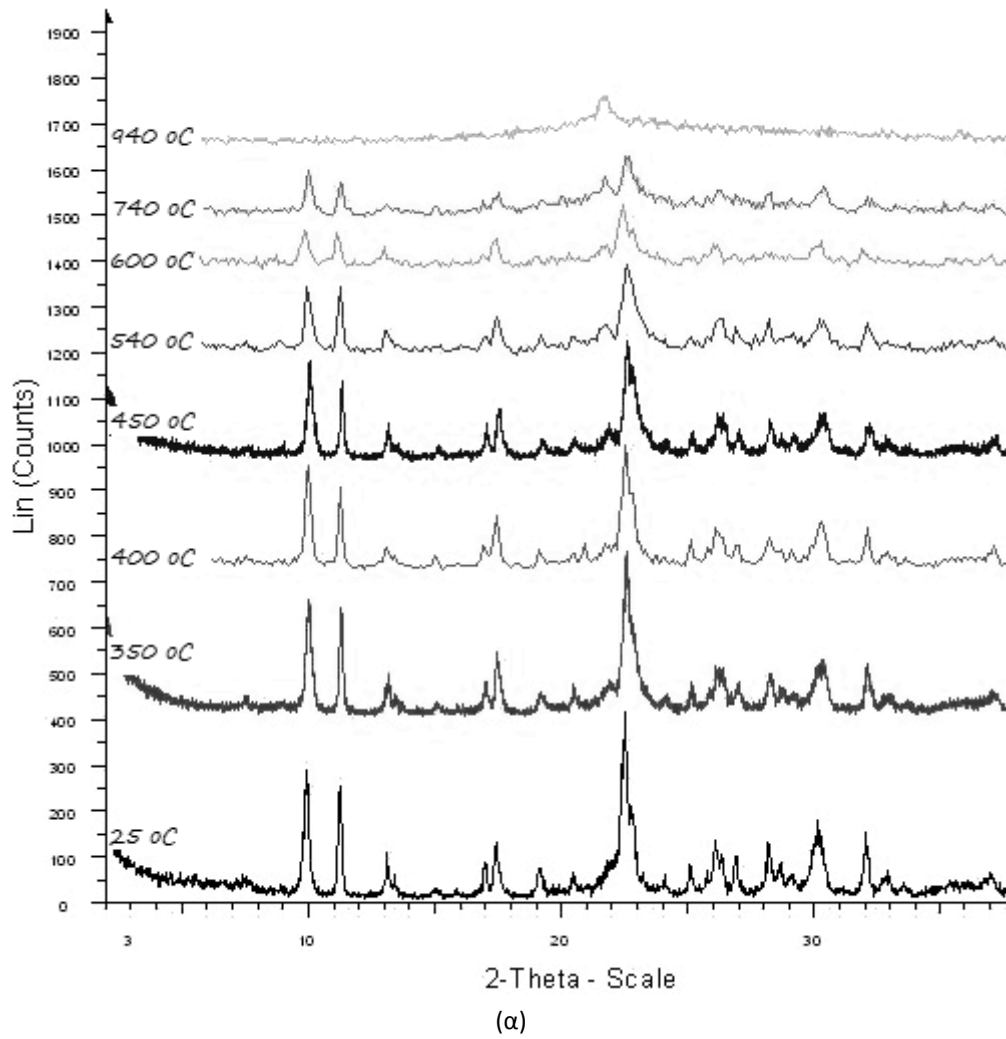
(α)



Σχήμα 4.9. XRD ανάλυση δείγματος μπεντονίτη από (α) S&B Industrial Minerals (β) από εργαστήριο ΕΜΠ



Σχήμα 4.10. XRD ανάλυση δείγματος βερμικουλίτη από εργαστήριο ΕΜΠ



Σχήμα 4.11. (α) XRD ανάλυση δειγμάτων ζεόλιθου μετά από ξήρανση του υλικού σε θερμοκρασίες από 25-940°C, (β) FWHM σε σχέση με τη θερμοκρασία

4.3.6. Θερμική Ανάλυση Ορυκτών

Η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των ορυκτών με την αύξηση της θερμοκρασίας ελέγχθηκε με θερμοστατική ανάλυση. Ο θερμοζυγός παρέχει με τη μορφή διαγράμματος, τη μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος συναρτήσει του χρόνου καθώς επίσης και τις μεταβολές του βάρους του δείγματος από τη στιγμή που αρχίζει η πύρωση. Τα δείγματα θερμαίνονται μέχρι τους 1100°C. Οι καμπύλες μεταβολής των μεγεθών παρέχονται σε διαγράμματα, σχήματα 4.12-4.14., και έτσι είναι δυνατό ο υπολογισμός των θερμοκρασιών, στις οποίες πραγματοποιούνται οι μεταβολές βάρους των δειγμάτων.

Όπως έχει αναφερθεί στο πειραματικό μέρος, λίγα mg λειοτριβημένου δείγματος προς μέτρηση (π.χ. 1-10mg) και μια αδρανής ουσία που χρησιμεύει σαν δείγμα αναφοράς τοποθετούνται σε μικρούς δίσκους - φορείς αλουμινίου ή πλατίνας. Η επιλογή του «δείγματος αναφοράς» πρέπει να γίνεται με κριτήρια φυσικοχημικής σταθερότητας σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Από τον πίνακα 4.10, μέσα από μια βιβλιογραφική επισκόπηση, φαίνεται ότι συνήθως χρησιμοποιείται αλούμινα Al₂O₃, ως δείγμα αναφοράς, και το δείγμα προς μέτρηση σε δίσκους πλατίνας. Ο χώρος που τοποθετείται το δείγμα και η αναφορά σε ένα DTA όργανο σχεδιάζονται έτσι ώστε να επιτρέπεται η κυκλοφορία ενός αδρανούς αερίου, όπως αζώτου ή ενός δραστικού αερίου, όπως οξυγόνου ή αέρα, και ο ρυθμός θέρμανσης είναι συνήθως 10°C/min.

Πίνακας 4.10. Βιβλιογραφικά δεδομένα πειραματικών συνθηκών θερμικής ανάλυσης ορυκτών δειγμάτων

Βιβλιογραφία	Θερμοκρασία (T)	Ρυθμός αύξησης T	Αέριο	Χωνευτήριο	Δείγμα αναφοράς
<i>Ζεόλιθος</i>					
Korkuna et al., 2006	20-1000°C	10°C/min	air	Platinum	Al ₂ O ₃
Crejtak et al., 1992	20-750°C	10K/min	static air	--	--
Foldesova et al., 1999	20-1200°C	10°C/min	static air	--	--
Erdogan et al., 2008	30-1000°C	10°C/min		--	--
Perraki and Orfanoudaki, 2004	20-1200°C	10°C/min	air	--	--
Vujakovic et al., 2001	20-700°C	5°C/min	air	--	--
Doula, 2007	25-1000°C	10°C/min	air (100mL/min)	Platinum	--
Castaldi et al., 2005	25-1025°C	10°C/min	air	Platinum	--
Tomazovic et al., 1996	25-1100°C	10°C/min	static air	--	Al ₂ O ₃
Rehakova et al., 1995	25-900°C	9°C/min		--	Al ₂ O ₃
Trigueiro et al., 2002	25-1050°C	10°C/min	N ₂	Platinum	a-alumina
<i>Μπεντονίτης</i>					
Sarikaya et al., 2000	20-1200°C	10K/min	N ₂	--	a-Al ₂ O ₃
Tabak et al., 2007	25-1000°C	10°C/min	N ₂	--	a-alumina
Li et al., 2006	20-800°C	10°C/min	N ₂ (120mL/min)	--	--
Caglar et al., 2009	20-1000°C	10°C/min	N ₂	--	Calcinated a-alumina
Tabak et al., 2005	20-1000°C	10°C/min	N ₂ (80mL/min)	--	Calcinated a-alumina
Onal and Sarikaya,	25-1100°C	10K/min	N ₂	--	a-Al ₂ O ₃

2007

		<i>Βερμικουλίτης</i>			
Justo et al., 1993	25-1000°C	15deg/min	air	Platinum	Calcine alumina
Pérez- Maqueda et al., 2003	25-1100°C	6K/min	air(40mL/min)	Corundum	--
Kerns and Mankin, 1967	25-1020°C	10°C/min	--	--	--
Ruiz-Conde et al., 1997	25-1000°C	12°C/min	air	--	--
Uehara et al., 1999	25-1000°C	10K/min	air	--	--
Jimenez De Haro et al., 2004	20-1200°C	10K/min	air	--	--
Jimenez De Haro et al., 2003					

Η χρήση των καμπύλων TG (DTG) είναι πολύ σημαντική στη μελέτη των ορυκτών, για τον καθορισμό της ποσότητας και του είδους των χημικών ουσιών που χάνονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θέρμανσης τους. Περαιτέρω, οι θερμοκρασίες κατά τις οποίες επιτυγχάνεται αφυδάτωση (dehydration) και αμορφοποίηση/επανακρυσταλλοποίηση (amorphization/recrystallization) του υλικού, υπολογίζονται από τις ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές των καμπύλων DTA. Ο μεγάλος περιορισμός αυτών των μεθόδων είναι οι περιορισμένες πληροφορίες όσον αφορά στις δομικές αλλαγές και στους μηχανισμούς που μπορούν να επιτευχθούν.

Σύμφωνα με τον Breck, με βάση τη συμπεριφορά τους στην αφυδάτωση στις θερμικές αναλύσεις, οι ζεόλιθοι μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής: α) αυτοί που κατά την αφυδάτωση δεν παρουσιάζουν μεγάλες δομικές αλλαγές, και οι οποίοι εμφανίζουν συνεχείς καμπύλες αφυδάτωσης και β) αυτοί που υπόκεινται σε δομικές αλλαγές με την αφυδάτωση και οι οποίοι παρουσιάζουν σκαλοπάτια (steps) ή άλλες ασυνέχειες (discontinuities) στις καμπύλες αφυδάτωσης τους.

Πολλοί συγγραφείς συνέβαλαν στην ανάπτυξη ενός σχήματος ταξινόμησης για τους ζεόλιθους ευλανδίτη/κλινοπτιλόλιθο, για τους οποίους περιγράφηκαν τρεις πιθανοί τύποι θερμικής συμπεριφοράς:

1. Τύπος I: μικρή συστολή (contraction) του πλέγματος (framework) για $T < 230^{\circ}\text{C}$ και αντιστρεπτή αφυδάτωση, μη αναστρέψιμες δομικές αλλαγές στη θερμοκρασιακή περιοχή $230\text{--}260^{\circ}\text{C}$, παρεμποδισμένη (hindered) ενυδάτωση και δομική κατάρρευση για θέρμανση στους $T > 450^{\circ}\text{C}$
2. Τύπος II: μικρή συστολή του πλέγματος για 280°C και ανατρέψιμη αποξήρανση, μη ανατρέψιμες δομικές αλλαγές στη θερμοκρασιακή περιοχή $280\text{--}400^{\circ}\text{C}$, παρεμποδισμένη (hindered) ενυδάτωση και δομική κατάρρευση με θέρμανση στους $T > 550^{\circ}\text{C}$
3. Τύπος III: συνεχής ανατρέψιμη αποξήρανση με μικρή δομική συστολή, ενώ το πλέγμα δεν καταστρέφεται με θέρμανση άνω των 750°C .

Οι Alberti and Vezzalini διέκριναν τις δομικές μεταβολές που προκαλούνται με την αφυδάτωση (dehydration) των ζεόλιθων σε τρεις κατηγορίες. Η ίδια ταξινόμηση υιοθετήθηκε επίσης από τους Bish and Carey:

1. Κατηγορία 1: Απομάκρυνση μορίων H_2O και επαναδιευθέτηση των αντισταθμιστικών κατιόντων και των μορίων H_2O που απέμειναν, χωρίς σημαντικές αλλαγές στο πλέγμα του ζεόλιθου.
2. Κατηγορία 2: Απομάκρυνση μορίων H_2O με σημαντικές κατά τόπους καταστροφές του πλέγματος και σημαντική μείωση του όγκου της στοιχειώδους κυψελίδας.
3. Κατηγορία 3: αφυδάτωση συνοδευόμενη από τοπικές αλλαγές του πλέγματος, ως συνέπεια της καταστροφής των δεσμών T–O–T.

Σύμφωνα με τον Baur, τα πλέγματα (frameworks) των ζεόλιθων μπορούν να διακριθούν σε εύκαμπτα και άκαμπτα στις αλλαγές των φυσικο-χημικών συνθηκών. Τα άκαμπτα πλέγματα είναι τόσο στέρεα ώστε δεν παρατηρούνται σημαντικές δομικές μετατροπές ή αξιοσημειώτες αλλαγές, ανεξάρτητα από τη χημική τους σύσταση. Τα εύκαμπτα πλέγματα ταξινομούνται ως εξής: α) μη πτυσσόμενα (noncollapsible), όπου η παρουσία αντι-περιστροφόμενων συνδέσμων (hinges) T–O–T τους παρέχει με ένα μηχανισμό αυτό-περιορισμού στη διαστρέβλωση (distortion), και β) πτυσσόμενα (collapsible) όπου η παρουσία συν-περιστροφόμενων (co-rotating) συνδέσμων προάγει τη διαστρέβλωση της δομής του πλέγματος. Η ταξινόμηση των ζεόλιθων μπορεί εύκολα να περιοριστεί στους τελευταίους δύο τύπους εύκαμπτων πλεγμάτων.

Πρέπει να τονισθεί ότι, παρόλο πρέπει να γίνει μια διάκριση μεταξύ της κατάρρευσης (collapse) και της διάσπασης (breakdown), αυτοί οι δύο όροι συχνά χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν το ίδιο γεγονός, π.χ την καταστροφή της δομής.

Είναι ευρέως διαδεδομένο, σαν κανόνας, ότι η θερμική σταθερότητα αυξάνεται καθώς η αναλογία Si/Al αυξάνεται. Αυτό δικαιολογείται εφόσον χρειάζεται μεγαλύτερη ενέργεια για να σπάσει ο δεσμός Si–O σε σύγκριση με το δεσμό Al–O (Cruciani, 2006).

Από την παρατήρηση του σχήματος 4.12, για την ανάλυση του ζεόλιθου, προκύπτουν τα ακόλουθα: Παρουσιάζεται μια κορυφή στους 100-110°C, η οποία αντιστοιχεί στο ενδόθερμο φαινόμενο της απώλειας του προσροφημένου νερού. Παρατηρούνται κάποιες ανομοιομορφίες στο διάγραμμα και η οποία εκδηλώνεται με την εμφάνιση "ώμων" στο φάσμα, οφείλονται σε αναδιατάξεις που υφίσταται το πλέγμα καθώς και στην τήξη μη πλεγματικών συστατικών, όπως για παράδειγμα των προσμίξεων που υπάρχουν στο ορυκτό (μετατροπές χαλαζία, αστρίων).

Το νερό στους ζεόλιθους μπορεί να βρίσκεται προσροφημένο σε εξωτερικές θέσεις, χαλαρά συνδεδεμένο στο πλέγμα, ή συνδεδεμένο ισχυρά στο πλέγμα. Σημαντικό ρόλο στην περιεκτικότητα ενός ζεόλιθου σε νερό παίζει, το είδος και ο αριθμός των αντισταθμιστικών κατιόντων του πλέγματος. Αρκετό από το νερό εισέρχεται στις σπηλιές και συνδέεται με έξω-πλεγματικά κατιόντα. Οι ζεόλιθοι, οι οποίοι περιέχουν αντισταθμιστικά κατιόντα με μεγάλη ενέργεια ενυδάτωσης, π.χ. Ca^{2+} , περιέχουν περισσότερο H_2O από κάποιον άλλο ζεόλιθο ο οποίος περιέχει κατιόντα με μικρότερη ενέργεια ενυδάτωσης, π.χ. K^+ . Προφανώς η παρουσία στο πλέγμα κατιόντων με υψηλή ενέργεια ενυδάτωσης θα έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση του H_2O αυτού σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η κατάρρευση του πλέγματος είναι δυσκολότερο να γίνει παρουσία μεγάλων κατιόντων, π.χ. K^+ , σε αντίθεση με τα μικρά κατιόντα, π.χ. Ca^{2+} , Na^+ , τα οποία είναι μικρά για να κρατήσουν το πλέγμα σε έκταση.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, καθώς και τις μεταβολές που υφίσταται θερμαινόμενος ο ζεόλιθος, συμπεραίνεται ότι μέχρι τους 100-110°C, η % απομάκρυνση νερού (περίπου 2-3%) αντιστοιχεί σε μόρια νερού τα οποία μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν, π.χ. μόρια νερού σε εξωτερικές θέσεις ή στη στοιβάδα εφυδάτωσης έξω-πλεγματικών κατιόντων. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ο ζεόλιθος συνεχίζει να χάνει μόρια νερού, ομαλά, ενώ η απομάκρυνση σταματά περίπου στους 600-700°C (Ντούλα, 2003). Σε μια άλλη μελέτη αναφέρεται ότι μέχρι τους 200°C χάνεται το προσροφημένο νερό, ενώ πάνω από τους 200°C και ως τους 500°C το κρυσταλλικό, οπότε και ολοκληρώνεται η απομάκρυνσή του. Η θέση του κρυσταλλικού νερού μέσα στους κρυστάλλους φαίνεται να είναι ο λόγος για την πιο αργή απομάκρυνσή του, σε ένα εύρος των 300°C, καθώς και ο λόγος για τον οποίο στους 80°C δε φαίνεται να είναι δυνατή η απομάκρυνση ποσότητας πάνω από 8% (Ιγγλεζάκης, 2002).

Στον πίνακα 4.10., δίδεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση πειραμάτων θερμικής ανάλυσης ζεολίθων (κλινοπιτιλόλιθου και ευλανδίτη), μπεντονίτη και μοντμοριλλονίτων, και τέλος, χαρακτηριστικά παραδείγματα βερμικουλίτη. Στον πίνακα δίδονται οι χαρακτηριστικότερες ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές, η διαφορά μάζας αλλά και η αιτιολόγηση που δίδεται από τους συγγραφείς.

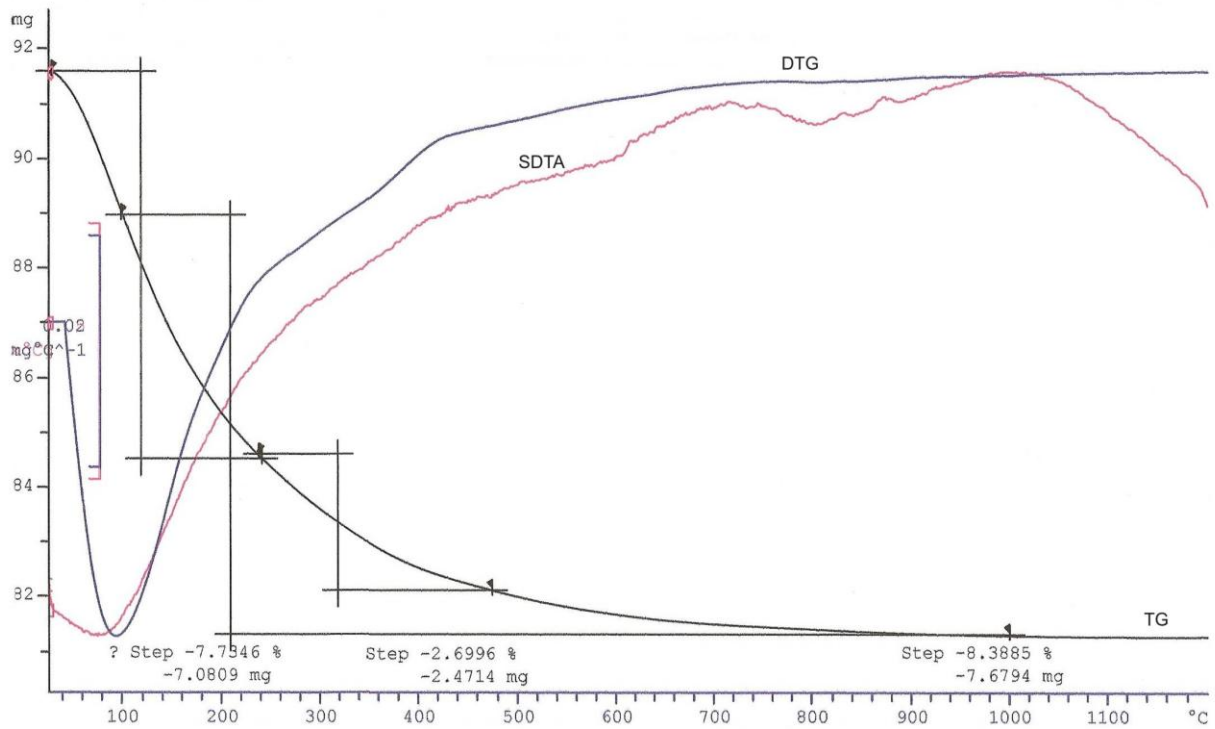
Χαρακτηριστικά σημεία αναλύσεως των ζεολίθων είναι:

Χαρακτηριστικά σημεία αναλύσεως των μπεντονιτών είναι:

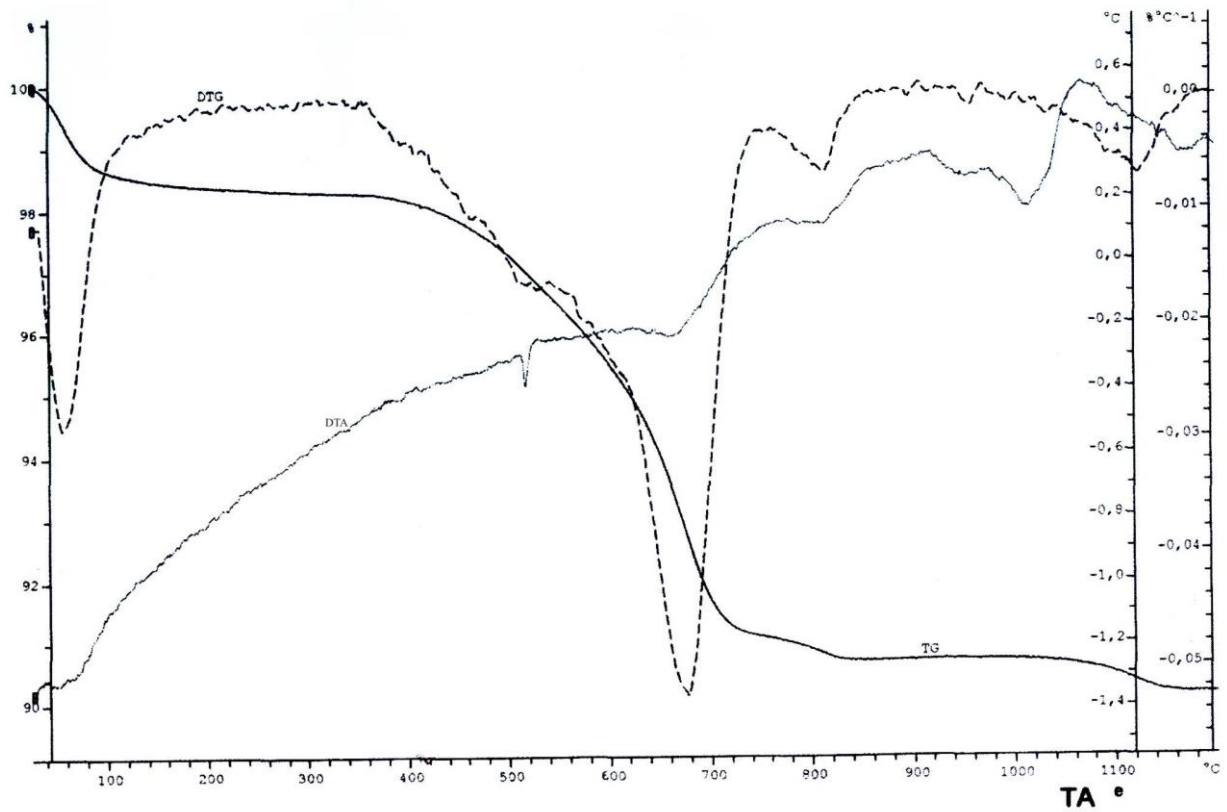
- Στις περισσότερες θερμικές αναλύσεις μπεντονιτών, στις καμπύλες DTA παρουσιάζονται ενδόθερμες κορυφές στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C και αποδίδεται στην απομάκρυνση του διασπρωματικού νερού (dehydration). Οι ενδόθερμες κορυφές που αποδίδονται στην απομάκρυνση του δομικού - κρυσταλλικού νερού (dehydroxylation) και οι εξώθερμες κορυφές που αποδίδονται στην ανακρυστάλλωση (recrystallization) παρουσιάζονται στη θερμοκρασιακή περιοχή 600-800°C (Sarikaya et al., 2000).
- Ο Tabak et al., σε πειράματα που έκαναν σε δύο μπεντονίτες από διαφορετικές τοποθεσίες, αναγνώρισαν ότι οι διαφορές ανάμεσα στους 2 μπεντονίτες σε σχέση με την απομάκρυνση βάρους στις καμπύλες TG, στη θερμοκρασιακή περιοχή 210-550°C, οφείλονταν στην παρουσία προσμίξεων, όπως είναι ο δολομίτης (dolomite), ο χαλαζίας (quartz), ο καλκίτης (calcite) και ο ιλλίτης (illite) (Tabak et al., 2007).
- Σε θερμοκρασίες >900°C, επικρατούν μεγάλες δομικές αλλαγές, με αποτέλεσμα την εμφάνιση του χριστοβαλίτη (crystalite), και μουλίτη (mullite), αλλά και τη διάλυση του δολομίτη (dolomite) (Caglar et al., 2009).
- Ο Caglar, διερεύνησε την εξάρτηση της θερμικής ανάλυσης των μπεντονιτών, συγκρίνοντας τη συμπεριφορά ανεπεξέργαστου μπεντονίτη με προεπεξεργασμένους με μονοσθενή και δισθενή κατιόντα. Παρατήρησε ότι ενώ η απομάκρυνση του νερού (dehydration) στον ανεπεξέργαστο μπεντονίτη γινόταν σε δύο στάδια μέχρι τη θερμοκρασία των 300°C, ενώ στο Na-μπεντονίτη (και στους Pb, Cu, Zn-μπεντονίτη) γίνεται σε ένα στάδιο (Caglar et al., 2009).

Χαρακτηριστικά σημεία θερμικής ανάλυσης διάφορων τύπων βερμικουλίτη είναι:

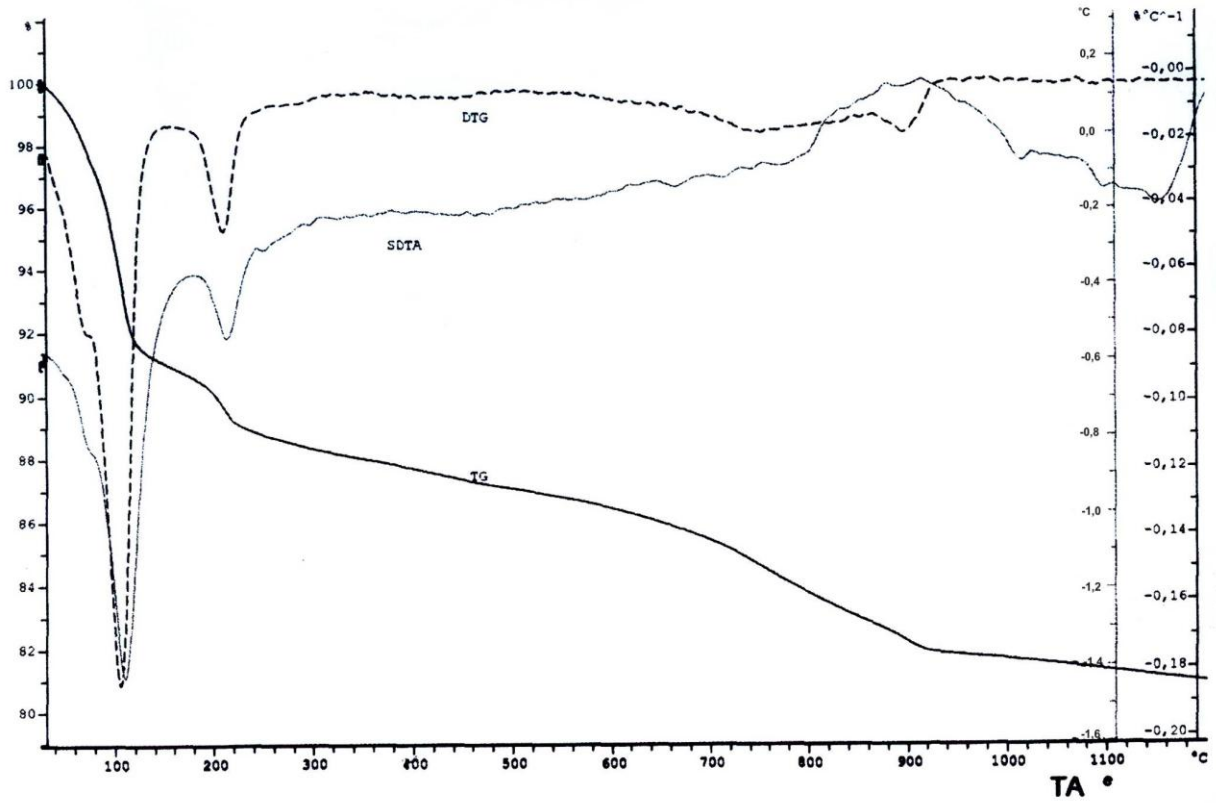
- Η εμφάνιση δύο ενδόθερμων κορυφών στα 110 °C και 205 °C που αποδίδονται στην απομάκρυνση του νερού είναι χαρακτηριστικές για το Mg-βερμικουλίτη. Η δεύτερη κορυφή χαρακτηρίζει τα υδροξυλιόντα που είναι συνδεδεμένα με τα κατιόντα μαγνησίου (Justo et al., 1993; Ruiz-Conde et al., 1997).
- Ο Jimenez de Haro, σε πειράματα θερμικής ανάλυσης μπεντονιτών, ανεπεξέργαστων και λειοτριβημένων (grounded), έφτασε στο συμπέρασμα ότι η λειοτριβίση του βερμικουλίτη δίδει πολύ διαφορετικά αποτελέσματα από τον ανεπεξέργαστο (Jimenez de Haro et al., 2004).
- Οι εξώθερμες κορυφές που μπορεί να παρουσιαστούν σε μια καμπύλη θερμικής ανάλυσης μπορεί να είναι, στα θερμοκρασιακά εύρη: 600-830°C η απομάκρυνση αμμωνίας, στα 700-850°C και 850-975°C ο σχηματισμός ενστατίτη (enstatite) (Pérez-Maqueda et al., 2003; Ruiz-Conde et al., 1997), στα 800-900°C ο σχηματισμός κλινοενστατίτη (clinoenstatite) (Kerns and Mankin, C.J. 1967).



Σχήμα 4.12. Θερμική ανάλυση δείγματος ζεόλιθου



Σχήμα 4.13. Θερμική ανάλυση δείγματος μπεντονίτη



Σχήμα 4.14. Θερμική ανάλυση δείγματος βερμικουλίτη

Πίνακας 4.11. Βιβλιογραφικά δεδομένα θερμικής ανάλυσης ορυκτών δειγμάτων

Βιβλιογραφία		Εύρος Θερμοκρασίας	Απώλεια βάρους (%w/w)	Ενδόθερμη κορυφή (°C)	Αιτία	Εξώθερμη κορυφή (°C)	Λόγος Εμφάνισης
Ζεόλιθος							
Korkuna et al., 2006	Κλινοπτιλόλιθος	20-1000	10,91	100-105 140-142 250-260	Απομάκρυνση νερού	--	--
	Pb- Κλινοπτιλόλιθος					300-350	Σύμπλοκα Αμμωνίας
Crejtak et al., 1992	NH ₄ - Κλινοπτιλόλιθος	20-750	--	20-230 620-640	Εκρόφηση ζεολιθικού νερού Dehydroxylation**	230-350 340-350	Εκρόφηση και οξείδωση αμμωνίας Διάσπαση των ισχυρών δεσμών NH ₄ ⁺
Foldesova et al., 1999	Ζεόλιθος	100-450	12-15	70 180 1000	Dehydration* / Dehydroxylation** Dehydration* Κατάρρευση της δομής και σχηματισμό άμορφης φάσης	400-900	Δομικές αλλαγές
Erdogan et al., 2008	Κλινοπτιλόλιθος	30-1000	11,72- 11,98	125-135	Dehydration	--	--
Moreno et al., 2004	Ζεόλιθος	23-1000	14	140 260 360 690	Dehydration Μετασχηματισμός από κανονικό Ευλανδίτη σε Ευλανδίτη τύπου B Αργή εξάλειψη δομικού νερού ζεόλιθου Δομική αλλαγή κλινοπτιλόλιθου	--	--
Doula, 2007	Κλινοπτιλόλιθος	25-1000	12,08	100 200	Dehydration Dehydroxylation	--	--
Castaldi et al., 2005	Ζεόλιθος -Na	25-1025	15,58	85,2(DTG) 174,5(DTG) 472,3(DTG)	Απώλεια χαλαρά δεσμευμένου νερού Απώλεια βάρους λόγω του νερού που είναι τοποθετημένο στις κοιλότητες και συνδεδεμένο με μη δομικά κατιόντα Λόγω του δομικού νερού και της αποδόμησης της δομής του ζεόλιθου	833(DSC)	Εξώθερμοι μετασχηματισμοί (Exothermic transformation)
	Ζεόλιθος -K	25-1025	14,33	71(DTG) 171(DTG) 491,7(DTG)	Απώλεια χαλαρά δεσμευμένου νερού Απώλεια βάρους λόγω του νερού που είναι τοποθετημένο στις κοιλότητες και συνδεδεμένο με μη δομικά κατιόντα Λόγω του δομικού νερού και της αποδόμησης της δομής του ζεόλιθου	838,8(DSC)	Εξώθερμοι μετασχηματισμοί
	Ζεόλιθος -NH ₄	25-1025	15,26	62,5(DTG) 186,3(DTG) 473(DTG) 483,3(DSC)	Απώλεια χαλαρά δεσμευμένου νερού Απώλεια βάρους λόγω του νερού που είναι τοποθετημένο στις κοιλότητες και συνδεδεμένο με μη δομικά κατιόντα Λόγω του δομικού νερού και της αποδόμησης της δομής του ζεόλιθου Λόγω της εκρόφησης και της διάσπασης του ιόν της	687,3(DTG) 829,1(DSC)	Εξώθερμοι μετασχηματισμοί

	Zεόλιθος -Zn	25-1025	17,32	97,4(DTG) 224,9(DTG)	αμμωνίας Απώλεια χαλαρά δεσμευμένου νερού Απώλεια βάρους λόγω του νερού που είναι τοποθετημένο στις κοιλότητες και συνδεδεμένο με μη δομικά κατιόντα	836,5(DSC)	Εξώθερμοι μετασχηματισμοί
	Zεόλιθος -Pb	25-1025	14,16	462,5(DTG) 71,2(DTG) 221,1(DTG)	Λόγω του δομικού νερού και της αποδόμησης της δομής του ζεόλιθου Απώλεια χαλαρά δεσμευμένου νερού Απώλεια βάρους λόγω του νερού που είναι τοποθετημένο στις κοιλότητες και συνδεδεμένο με μη δομικά κατιόντα	829,6(DSC)	Εξώθερμοι μετασχηματισμοί
Albayrak et al., 2007	Zεόλιθος	20-1100	9,6	117,3 642,1	Dehydration Dehydroxylation	924,2	Κατάρρευση της δομής (Collapse of the structure)
Trigueiro et al., 2002	NaY- Ζεόλιθος	--	--	127	Dehydration	882	Κατάρρευση
Gruciani, 2006	Κλινοπτιλόλιθος -Na	--	--	~30-230	Dehydration	~920	Κατάρρευση (Collapse)
	Κλινοπτιλόλιθος -K	--	--	~200	Dehydration	~1000	Κατάρρευση (Collapse)
	Κλινοπτιλόλιθος -Cs	--	--	~50-200	Dehydration	~1070	Κατάρρευση (Collapse)
	Κλινοπτιλόλιθος -Ca	--	--	140-400	Dehydration	~900	Κατάρρευση (Collapse)
	Ευλανδίτης-K	--	--	~100-300	Dehydration	>300	Κατάρρευση (Collapse)
	Ευλανδίτης -Ca+Na	--	--	~360	Dehydration	>360	Κατάρρευση (Collapse)
	Ευλανδίτης -Ca+K	--	--	~175	Dehydration	>175	Κατάρρευση (Collapse)
	Ευλανδίτης -Sr	--	--	~100-270	Dehydration	<270	Κατάρρευση (Collapse)
	Ευλανδίτης -Cd	--	--	~50-200	Dehydration	>250	Κατάρρευση (Collapse)
Vujakovic et al., 2001	Ca-Κλινοπτιλόλιθος	20-200 200-700	6,7 5,8	113;192; 348;404(DTG)	Dehydration	484 (DTA)	Οξείδωση πυρίτη (Pyrite oxidation)
Perraki and Orfanoudaki, 2004 ; Perraki et al., 2003	Ευλανδίτης -II	25-100 100-200 200-300 300-400 400-500 500-600 600-1000	3,96 4,01 2,32 1,72 0,95 0,62 0,52	200 360	Απώλεια υγροσκοπικού νερού Απώλεια χαλαρά δεσμευμένου νερού Dehydration Dehydration Dehydration	--	--
Μπεντονίτης							
Caglar et al., 2009	Μπεντονίτης	25-129 129-220 300-720 720-950	8,1 3,1 4,3 0,0	99 166 509;658	Εξάλειψη νερού που είναι συνδεδεμένο με τα ενδοστρωματικά κατιόντα Εξάλειψη νερού που είναι συνδεδεμένο με τα ενδοστρωματικά κατιόντα (Elimination of water coordinated to the interlayer cations)	910	Διάσπαση των προσμίξεων δολομίτη

	Na- Μπεντονίτης	30–290	8,9	64	Dehydroxylation άμορφων σμεκτιτών Dehydration (διεργασία ενός σταδίου)	--	--		
		290–830	4,3	638	Dehydroxylation				
	Ca- Μπεντονίτης	28–115	9,9	63	Dehydration	--	--		
		115–174	2,9	140	Dehydration				
		290–770	4,1	647	Dehydroxylation				
	Pb- Μπεντονίτης	30–290	10,0	69	Dehydration	918		Ανάπτυξη χριστοβαλίτη (crystalite) και μουλίτη (mullite)	
		290–780	3,9	626	Dehydroxylation				
	Cu- Μπεντονίτης	30–300	10,7	78	Dehydration (adsorbed and cation coordinated water)	--	--		
		300–460	1,1	369	Dehydroxylation				
		460–600	1,6	577	Dehydroxylation				
		600–870	1,7	630	Dehydroxylation				
	Zn- Μπεντονίτης	30–280	12,4	62	Dehydration	--	--		
		280–850	4,2	618	Dehydroxylation				
Tabak et al., 2007	Resadiye Μπεντονίτης	24-123	5,90	57	Dehydration	--	--		
		210-587	2,30						
		587-720	3,80	686	Dehydroxylation				
	Wyoming Μπεντονίτης	30-160	5,65	79	Dehydration	--	--		
		550-742	3,30	673	Dehydroxylation				
Tabak et al., 2005	Μπεντονίτης	20-193	5,15	55;126;193	Απώλεια ενδοστρωματικού νερού (bulk and interlayer water)	--	--		
		566-739	3,25	686	Dehydroxylation of lattice water				
Li et al., 2006	Μπεντονίτης	20-200	18,3	91,8	Dehydration of interlayer and surface water	360,4	--		
		200-400	2,0						
		400-800	2,9	627,9	Dehydroxylation				
Onal and Sarikaya, 2007	Μπεντονίτης	25-400	8,8	80;148	Dehydration of interparticle, adsorbed and interlayer water	980		Αποκρυστάλλωση (Decrystallization) του CaS	
		400-800	4,6	672	Dehydroxylation	1029		Ανακρυστάλλωση νέων φάσεων	
		800-1100	0,4						
Sarikaya et al., 2000	Μπεντονίτης	100-400	~9	~50	Dehydration	~650		Ανακρυστάλλωση (Recrystallization)	
		600-800	~2	~700	Dehydroxylation	~1010		Απώλεια της κρυσταλλικής δομής των 2:1 στρωμάτων και ανακρυστάλλωση (Loss of crystal structure of the 2:1 layers and Recrystallization)	
		950-1050							
Βερμικουλίτης									
Jimenez et al., 2004	Ανεπεξέργαστος-Βερμικουλίτης	25-1200	--	220	Dehydration	--	--		
	Λειοτριβημένος-Βερμικουλίτης	25-1200	--	100-450	Dehydration	--	--		

Pérez- Maqueda et al., 2003	Mg- Βερμικουλίτης	30-300	~15	125 200-250 >650	Dehydration Dehydration, molecules in intermediate contact with Mg ions Dehydroxylation	700-850	Σχηματισμός (enstatite)	ενστατίτη
	Na- Βερμικουλίτης	25-1000	~13	110 >400	Dehydration Dehydroxylation	850-975	Σχηματισμός (enstatite)	ενστατίτη
	NH ₄ - Βερμικουλίτης	25-1000	~0,14	40-200	Απώλεια νερού από τους κενούς χώρους (voids)	600-830 730-830	Απελευθέρωση αμμωνίας Ανόπτηση των παρατυπιών δομής (Annealing of structure irregularities)	
Justo et al., 1993	Βερμικουλίτης	25-1000	--	140-150 260-270 875	Dehydration Dehydration	910	--	
	Mg- Βερμικουλίτης	25-1000	--	110 205 575 850	Dehydration (characteristic of Mg-vermiculites) Dehydration (characteristic of Mg-vermiculites) Dehydroxylation	890	--	
Kerns and Mankin, 1967	Βερμικουλίτης	25-1000	--	100-250 500-600 700-900	Απώλεια ενδοστρωματικού νερού Απώλεια νερού λόγω της σχάσης του οκταέδρου σε δεσμούς υδροξυλίου	-- 800-900	--	Σχηματισμός κλινοενστατίτη (clinoenstatite)
Ruiz-Conde et al., 1997	Mg- Βερμικουλίτης	25-180	9,87	150	Απώλεια ενδοστρωματικού νερού	--	--	
		180-300 620-940	4,45 4,60	260 820;890	Dehydroxylation of OH groups coordinated to Mg ions Dehydroxylation	920	Μετασχηματισμός (Transformation to enstatite)	ενστατίτη
Uehara et al., 1999	Βερμικουλίτης	25-1000	~13	<300 ~550 ~700	Απώλεια ενδοστρωματικού νερού Dehydroxylation Απώλεια υδροξυλομάδων των 2:1 στρωμάτων	--	--	
Jimenez et al., 2003	Βερμικουλίτης	25-200	9,7	110	Dehydration	--	--	
		200-450	5,1		Dehydration			
		550-750	5,4		Dehydroxylation			

*Dehydration: Απομάκρυνση H₂O

**Dehydroxylation: Απομάκρυνση του δομικού - κρυσταλλικού νερού

4.3.7. Ποροσιμετρία αζώτου (BET)

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι φυσικοί ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από δύο είδη πορώδους, το κύριο (μικροπορώδες, $<20\text{\AA}$ ή $<2\text{nm}$) και το δευτερεύον (μεσοπορώδες $20\text{-}200\text{\AA}$ και μακροπορώδες, $>200\text{\AA}$). Οι μικροπόροι και μεσοπόροι είναι υπεύθυνοι για τα φαινόμενα προσρόφησης και οι μακροπόροι παίζουν το ρόλο της "οδικής" αρτηρίας προς τα σημεία προσρόφησης του στερεού. Το κύριο πορώδες είναι αποτέλεσμα της ιδιαίτερης κρυσταλλικής δομής των ζεολιθικών σωματιδίων, τα οποία με τη σειρά τους είναι εξαρτώμενα από τη σύσταση του ζεόλιθου (Tchichisvilli et al., 1992).

Στα σχήματα που ακολουθούν δίδονται οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης N_2 , από τα τρία υλικά. Από τα σχήματα 4.15(α), 4.16(α), και 4.17(α), διακρίνεται μια περιοχή, από $0\text{-}0,05\text{P/P}_0$, με θετική κλίση, η οποία αντικατοπτρίζει την ύπαρξη στα δείγματα και μεσοπόρων. Οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν ισόθερμες τύπου-II, και είναι σε συμφωνία με τα περισσότερα αποτελέσματα παρόμοιων εργασιών στη βιβλιογραφία (πίνακας 4.13.). Η κατανομή των πόρων στα τρία φυσικά ορυκτά, φαίνεται καλύτερα στα σχήματα 4.15(β), 4.16(β), και 4.17(β), όπου δίδεται η κατανομή των πόρων στα ορυκτά.

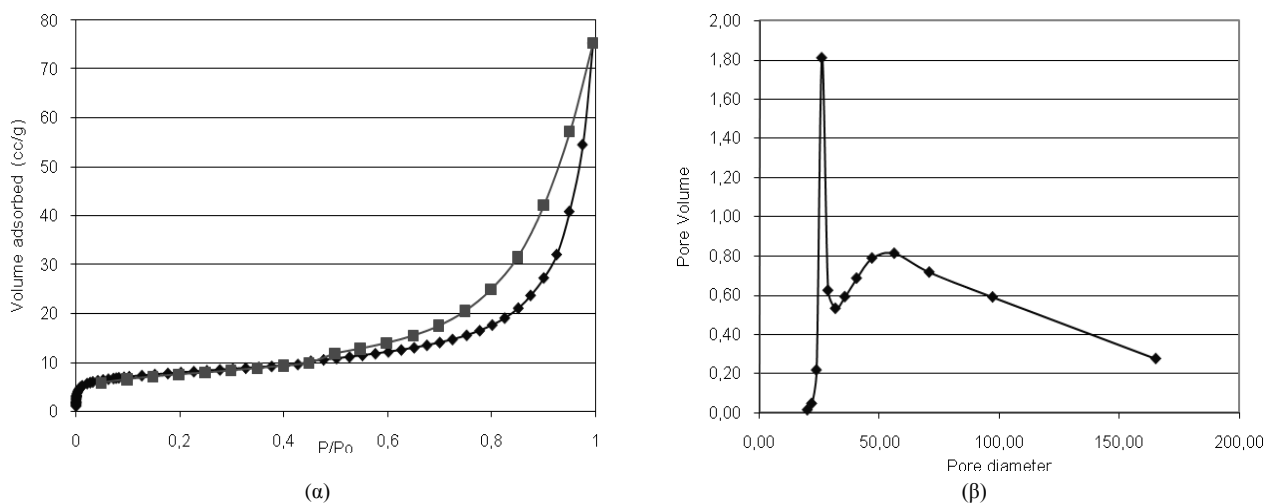
Στον πίνακα 4.12, δίδονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διαδικασία μέτρησης της ειδικής επιφάνειας για τα ορυκτά.

Πίνακας 4.12. Αποτελέσματα ποροσιμετρίας N_2

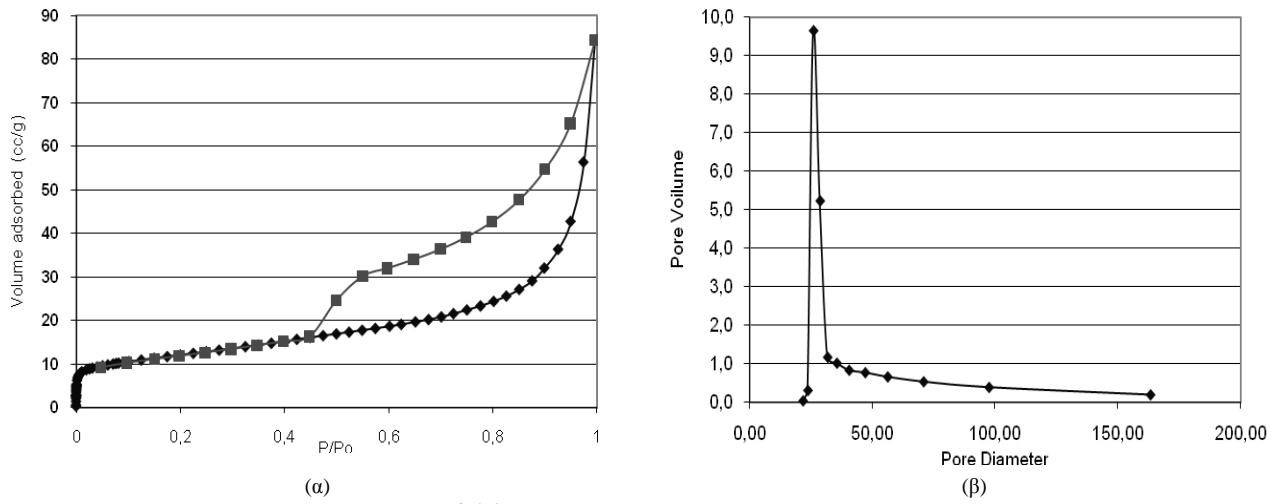
		Κλινοπτιλόλιθος	Μπεντονίτης	Βερμικουλίτης
BET	BET Area (m^2/g)	28,64	41,87	20,82
	BET C	375,675	583,216	216,720
	V_m	6,574	9,613	4,779
Langmuir	Area (m^2/g)	28,18	38,12	23,44
	Micropore Volume (ml)	0,01	0,014	0,0083
	microporosity	0,023	0,030	0,019
	TPV (ml)	0,085	0,087	0,028
	Porosity	0,163	0,167	0,061

Από τα σχήματα 4.15(α), 4.16(α), και 4.17(α), φαίνεται ότι οι παραγόμενες ισόθερμες παρουσιάζουν καμπύλες εκρόφησης και προσρόφησης, οι οποίες συναντώνται στα $\text{P/P}_0 \sim 0,45$, και συμπίπτουν σε χαμηλότερες πιέσεις. Οι κορυφές που παρουσιάζονται στα σχήματα 4.15(β), 4.16(β), και 4.17(β), στα $25,93\text{\AA}$ και $56,19\text{\AA}$ για κλινοπτιλόλιθο, $25,97\text{\AA}$ για τον μπεντονίτη και $26,01\text{\AA}$ για το βερμικουλίτη αντιπροσωπεύουν τη μέση διάμετρο των πόρων των τριών υλικών.

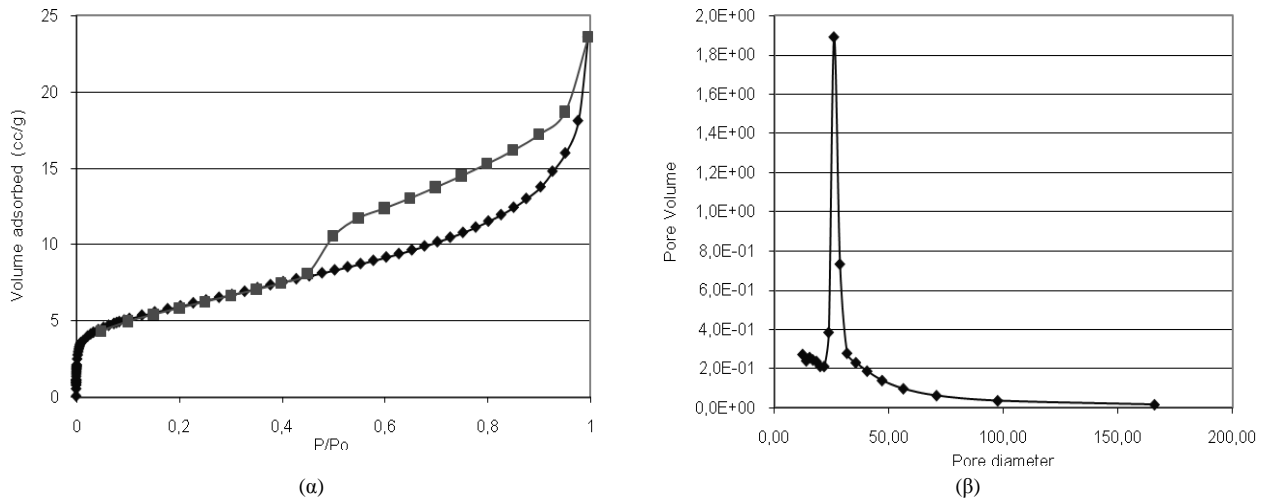
Στο σχήμα 4.18, δίνεται μια συγκριτική εικόνα των τριών γραφημάτων BET των μελετώμενων ορυκτών.



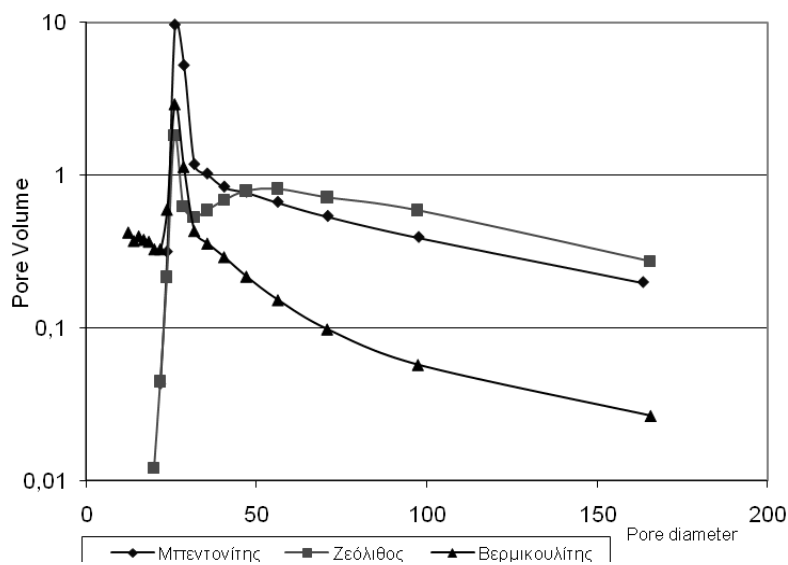
Σχήμα 4.15. Γράφημα BET φυσικού κλινοπτιλόλιθου



Σχήμα 4.16. Γράφημα BET φυσικού μπεντονίτη



Σχήμα 4.17. Γράφημα BET φυσικού βερμικουλίτη



Σχήμα 4.18. Γραφήματα BET μελετώμενων φυσικών ορυκτών

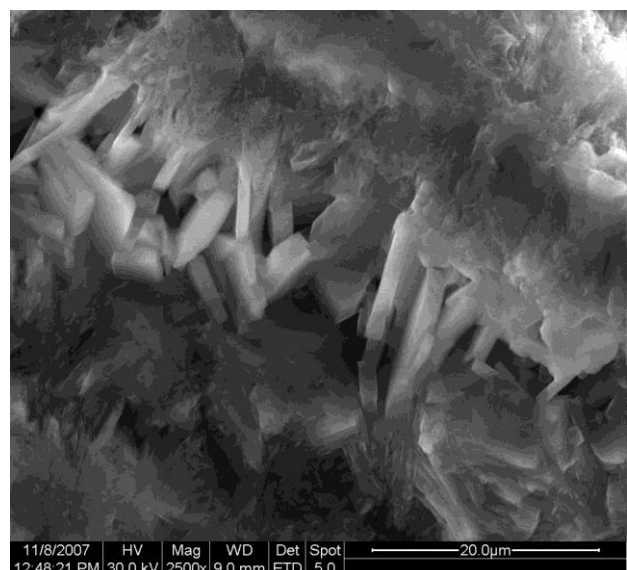
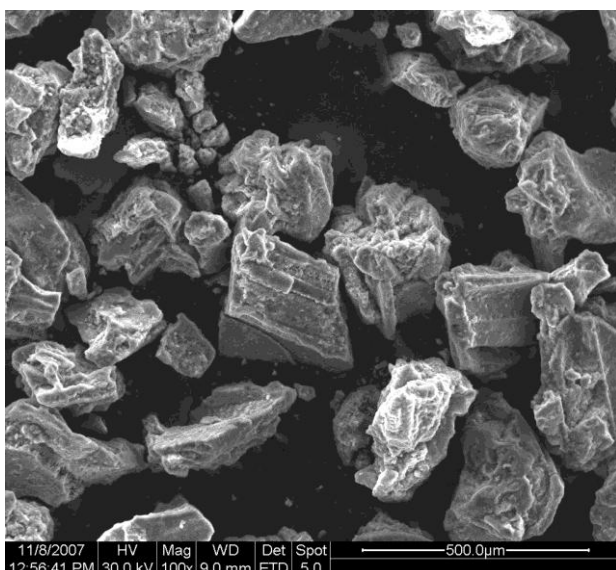
Πίνακας 4.13. Βιβλιογραφικά δεδομένα ποροσιμετρίας αζώτου για τις τρεις ομάδες ορυκτών (ζεόλιθοι, μπεντονίτες και βερμικουλίτες)

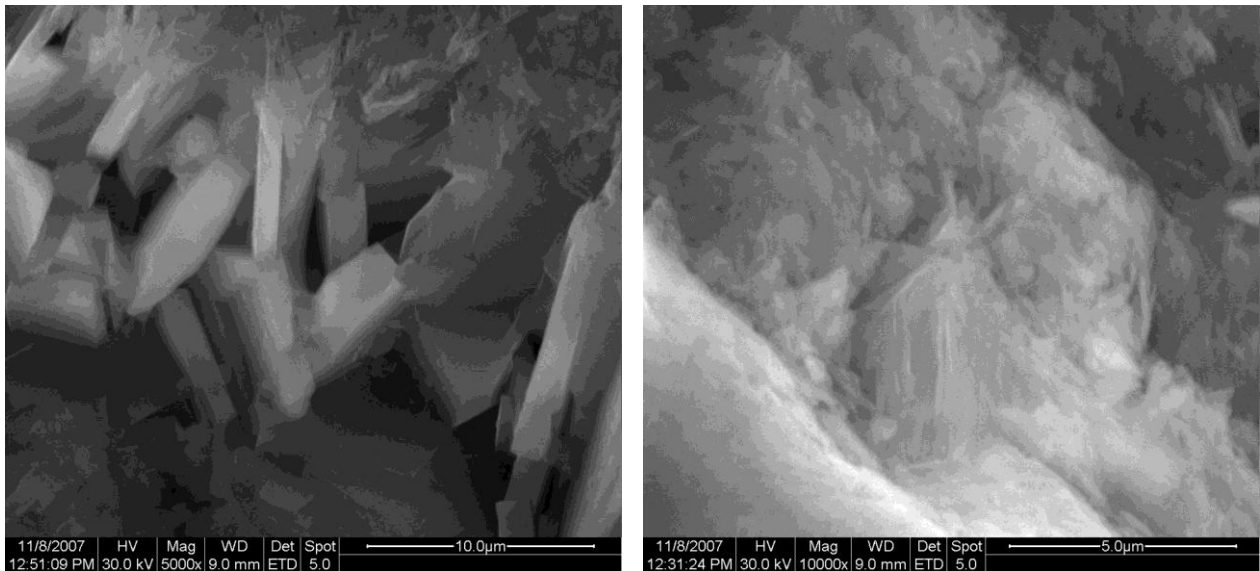
Ορυκτό	BET Area (m ² /g)	Τύπος ισόθερμης	Μέση διάμετρος πόρων (Å)	Βιβλιογραφία
Κλινοπτιλόλιθος				
Κλινοπτιλόλιθος	31,0	Τύπου III	<20	Doula, 2007
Κλινοπτιλόλιθος	17,1	Τύπου II	--	Christides et al., 2003
Ευλανδίτης	19,6	Τύπου II	--	Christides et al., 2003
Ευλανδίτης	16,8	Τύπου II	--	Christides et al., 2003
Κλινοπτιλόλιθος	60	Τύπου II	--	Erdogan et al., 2008
Κλινοπτιλόλιθος-Na	54	Τύπου II	--	Erdogan et al., 2008
Κλινοπτιλόλιθος-K	96	Τύπου II	--	Erdogan et al., 2008
Κλινοπτιλόλιθος-Ca	29	Τύπου II	--	Erdogan et al., 2008
Κλινοπτιλόλιθος	14	Τύπου IV	90	Korkuna et al., 2006
Μπεντονίτης				
Μπεντονίτης	42	Τύπου II	30	Onal and Sarikaya, 2007
Μπεντονίτης	35	Τύπου II	--	Caglar et al., 2009
Μπεντονίτης-Na	22	Τύπου II	--	Caglar et al., 2009
Μπεντονίτης-Ca	31	Τύπου II	--	Caglar et al., 2009
Βερμικουλίτης				
Βερμικουλίτης-Mg	7,1	Τύπου II	--	Jimenez et al., 2004
Βερμικουλίτης-Na	11,6	Τύπου II	--	Jimenez et al., 2004
Βερμικουλίτης-K	17,8	Τύπου II	--	Jimenez et al., 2004

4.3.8. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM: Scanning Electron Microscopy)

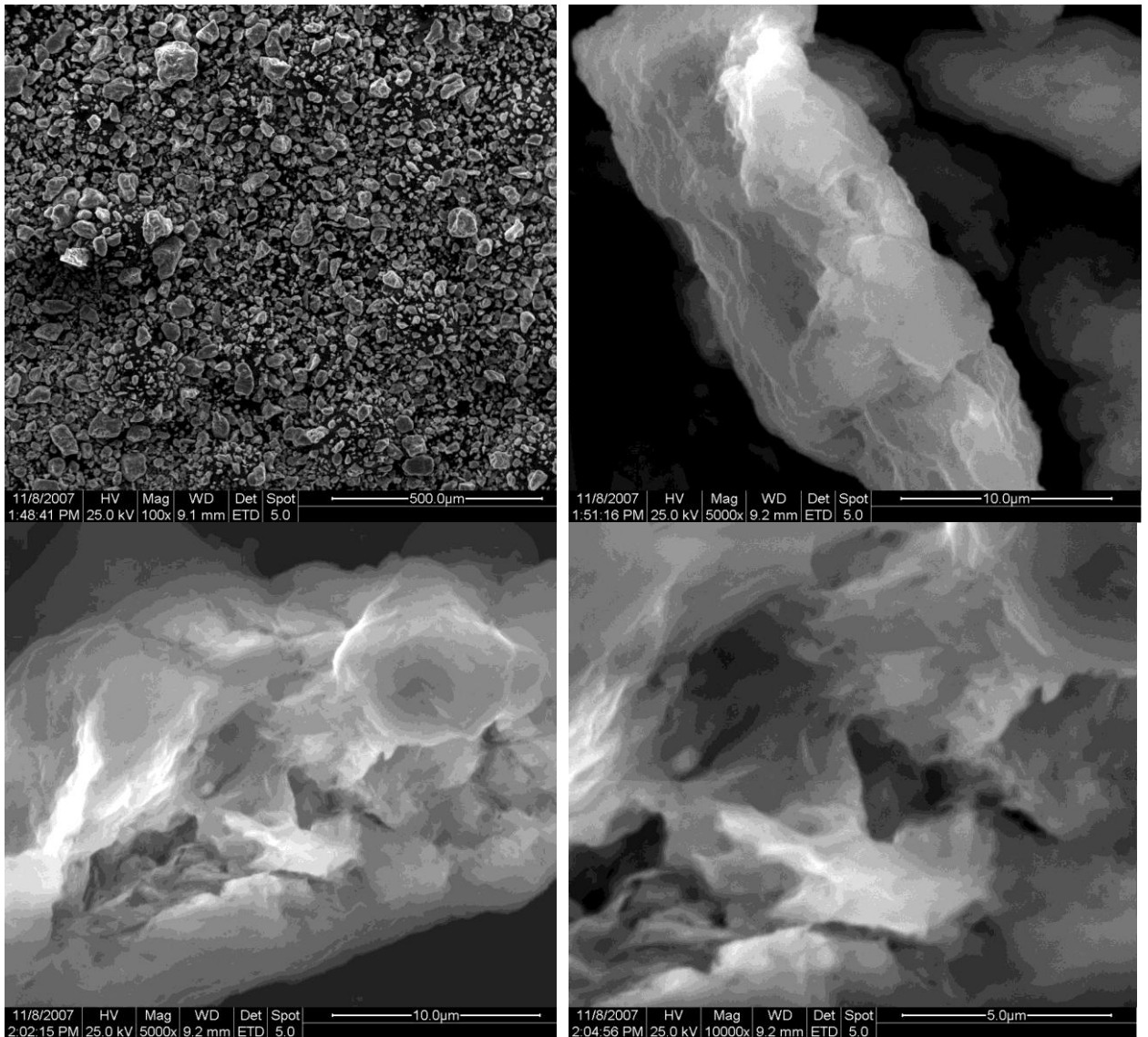
Δείγματα ορυκτού κλινοπτιλόλιθου, μπεντονίτη και βερμικουλίτη εξετάστηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στις μικρογραφίες που δίδονται στα πιο κάτω σχήματα, φαίνεται η χαρακτηριστική μορφολογία των κρυστάλλων του κλινοπτιλόλιθου, οι οποίοι περιβάλλονται από τις διάφορες προσμίξεις του υλικού. Στις φωτογραφίες αυτές (Σχήμα 4.19), μπορούν να διακριθούν επίσης, οι χαρακτηριστικές αιχμηρές άκρες και τα κρυσταλλικά τμήματα του ζεόλιθου (Fridriksson et al., 2004).

Στην περίπτωση του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη (Σχήμα 4.20, 4.21), ευκολοδιάκριτη είναι η φυλλοπυριτική μορφή τους. Στις μικρογραφίες του μπεντονίτη φαίνονται καθαρά οι ανοικτοί πόροι του υλικού.

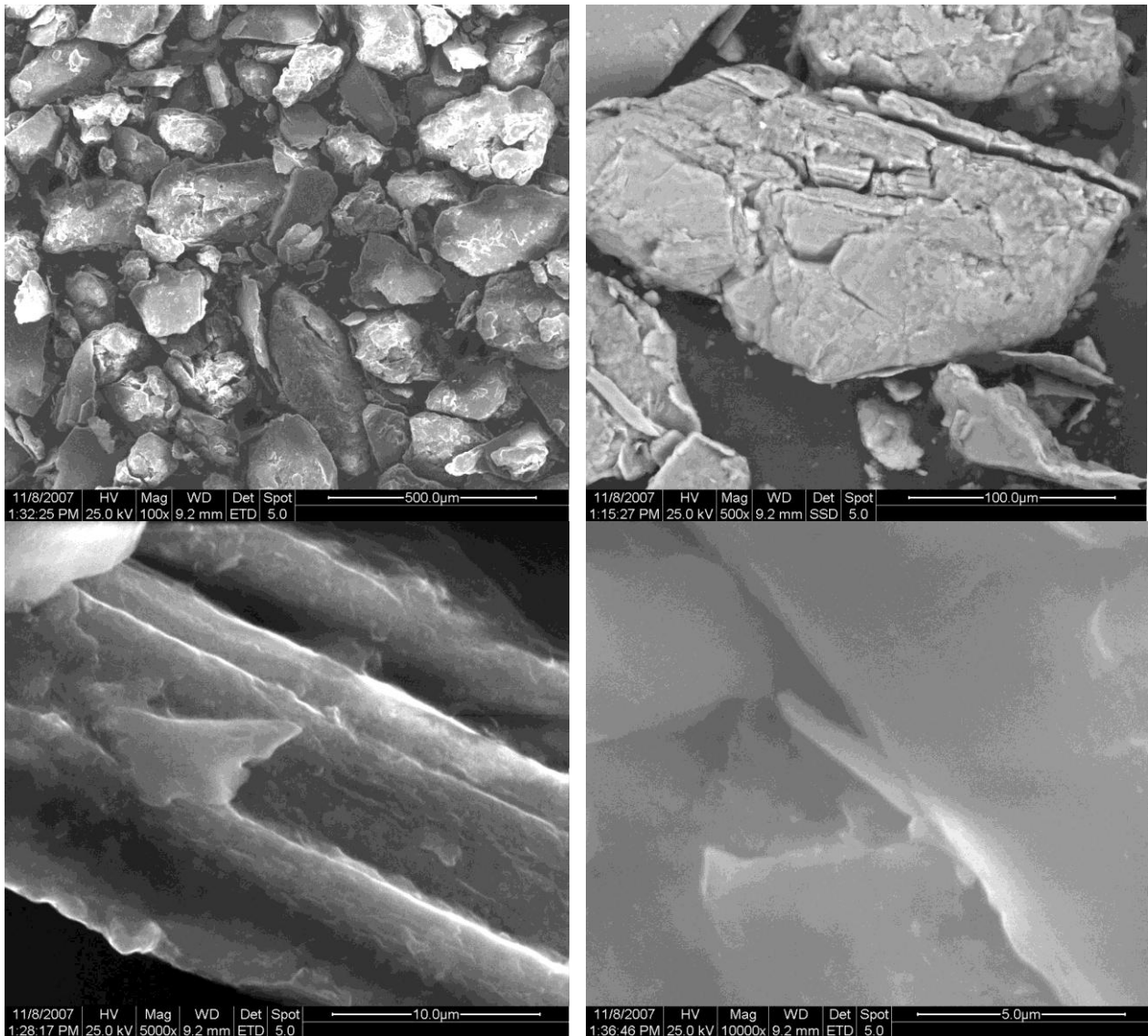




Σχήμα 4.19. Μικρογραφίες SEM δειγμάτων κλινοπυροξίτη



Σχήμα 4.20. Μικρογραφίες SEM δειγμάτων μαγνητίτη



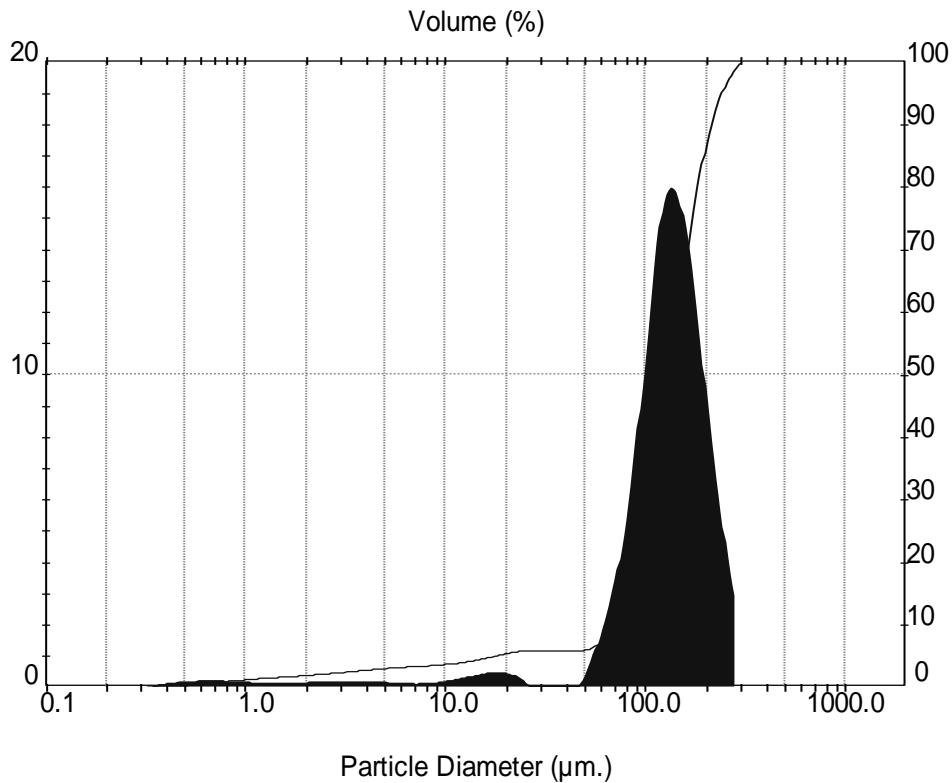
Σχήμα 4.21. Μικρογραφίες SEM δειγμάτων βερμικουλίτη

4.3.9. Κοκκομετρική κατανομή

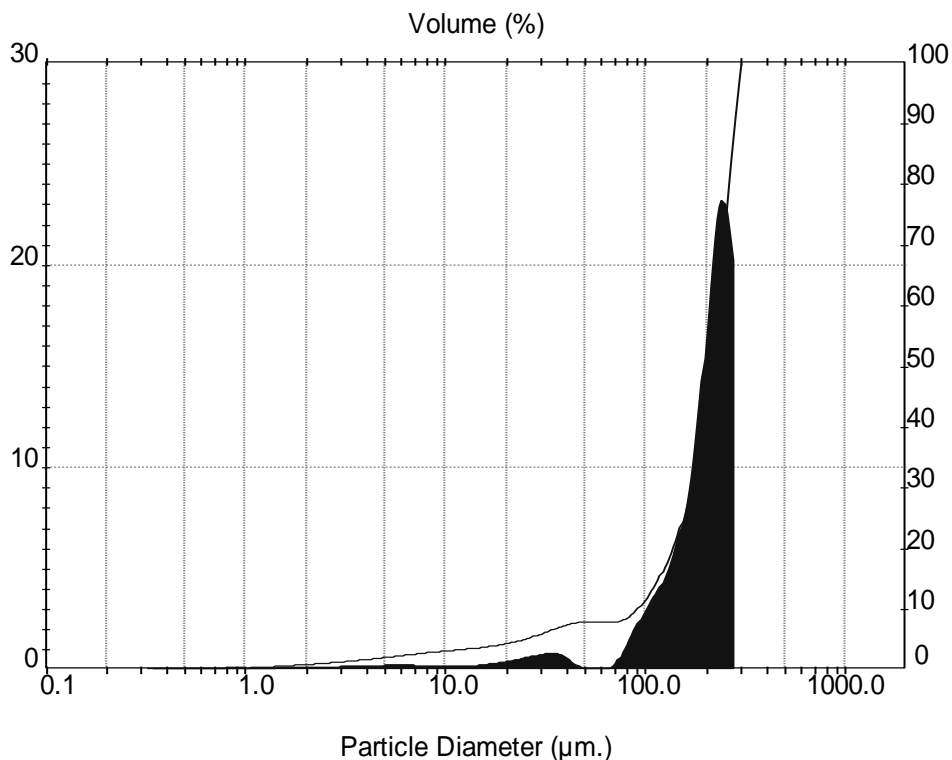
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, για τις μικρές κοκκομετρίες (ζεόλιθου, $\leq 0,250\text{mm}$), πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική κατανομή του δείγματος στη συσκευή Malvern Mastersizer. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο κοκκομετρίες: 90-180 μm , και 180-250 μm .

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε η μέση τιμή διαμέτρου της εκάστοτε κοκκομετρίας. Για το κλάσμα 90-180 μm η μέση τιμή που υπολογίστηκε είναι 135,38 μm , και είναι η αναμενόμενη, αφού θεωρητικά η μέση διάμετρος του κλάσματος είναι 135 μm (Σχήμα 4.22).

Για τη μεγαλύτερη κοκκομετρία υπάρχει μια μικρή διαφορά, αφού η υπολογισμένη τιμή είναι 193.39 μm , έναντι της θεωρητικής που είναι 215 μm . Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε θραύση του υλικού κατά την επεξεργασία και κατά τη διαδικασία της μέτρησης (Σχήμα 4.23).



Σχήμα 4.22. Κοκκομετρική κατανομή δείγματος ζεόλιθου 90-180 μm, Μέση τιμή 135.38μm



Σχήμα 4.23. Κοκκομετρική κατανομή δείγματος ζεόλιθου 180-250 μm, Μέση τιμή 193.39μm

4.4. Συμπεράσματα

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάστηκε η πειραματική μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και του χαρακτηρισμού των ορυκτών μέσα από συνδυασμό φυσικοχημικών αναλύσεων οι οποίες περιλαμβάνουν: περίθλαση ακτίνων-X (X-ray powder diffractometer), χημική ανάλυση (XRF), διαφορική θερμική ανάλυση (TGA, DTA), υπέρυθη φασματοσκοπία (IR), ηλεκτρονική μικροσκοπία σαρώσεως (SEM),

BET ανάλυση. Τα υπό εξέταση υλικά ταυτοποιήθηκαν ως κλινοπτιλόλιθος, μπεντονίτης (75,92% μοντοριλλονίτης) και βερμικουλίτης. Επίσης, γίνεται μια εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση παρεμφερών αποτελεσμάτων για τα υπό μελέτη υλικά, τα οποία συμφωνούν με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.

Η ταυτοποίηση του δείγματος ζεόλιθου ως κλινοπτιλόλιθου προέκυψε κυρίως από τα πιο κάτω:

- **XRD:** Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι στους ευλανδίτες η μεγαλύτερη κορυφή δίδεται σε $d \sim 8.99 \text{ \AA}$, ενώ στους κλινοπτιλόλιθους σε $d \sim 3.98 \text{ \AA}$, όπου η δεύτερη τιμή είναι πολύ κοντινή με την τιμή που δόθηκε από την πειραματική ανάλυση
- **Σταδιακή θέρμανση μέχρι τους 940°C:** Το δείγμα παραμένει αδιάσπαστο μέχρι τους 740°C, το οποίο φανερώνει την παρουσία κλινοπτιλόλιθου, αφού ο κλινοπτιλόλιθος εμφανίζει υψηλή θερμική σταθερότητα, σε αντίθεση με τον ευλανδίτη που σε θερμοκρασία 500-550°C καταστρέφεται η δομή του. Ο Tsitsishvili et al., αναφέρουν ότι η διάσπαση των ορυκτών συμβαίνει για ευλανδίτη στους 350-400°C, ενώ για κλινοπτιλόλιθο στους 450-550°C ή και σε μερικές περιπτώσεις στους 750°C
- **TG-DTA:** Από τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι η απομάκρυνση νερού γίνεται σε ένα στάδιο, πράγμα που ενισχύει τη θεώρηση του υλικού μας ως κλινοπτιλόλιθο, αφού η απομάκρυνση H₂O στο εύρος 25-400°C στους ευλανδίτες, λαμβάνει μέρος σε δύο στάδια.
- **XRF:** Από τη χημική ανάλυση του ζεόλιθου, υπολογίζεται η αναλογία του συνολικού nSi/nAl (μη κρυσταλλικό λόγο προσμίξεων), η οποία ισούται με 5.25. Η αναλογία αυτή υποδεικνύει την παρουσία κλινοπτιλόλιθου και όχι ευλανδίτη. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ορυκτά με αναλογία Si/Al < 4 χαρακτηρίζονται ως ευλανδίτες, ενώ με αναλογία Si/Al > 4 χαρακτηρίζονται ως κλινοπτιλόλιθοι.

Τα υλικά κοσκινίστηκαν με αποτέλεσμα να προκύψουν οι εξής κοκκομετρίες ανά υλικό: 90-180μm, 180-250μm, 250-315μm, 315-500μm, 1,4-2mm και 2-5mm (κλινοπτιλόλιθος, βερμικουλίτης), <180μm (μπεντονίτης). Για μικρές κοκκομετρίες ζεόλιθου (90-180μm και 180-250μm), πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική κατανομή του δείγματος και υπολογίστηκε η μέση τιμή διαμέτρου της εκάστοτε κοκκομετρίας. Πιο συγκεκριμένα για το κλάσμα 90-180μm υπολογίστηκε να είναι 135,38μm η οποία είναι πολύ κοντινή της θεωρητικής (αναμενόμενης) τιμής 135μm. Για το κλάσμα 180-250μm υπολογίστηκε να είναι ίση με 193,39μm, η οποία διαφέρει από την αναμενόμενη μέση τιμή (215μm). Η διαφορά αυτή δικαιολογήθηκε ότι οφείλεται σε θραύση του υλικού κατά την επεξεργασία και κατά τη διαδικασία της μέτρησης

Ο υπολογισμός της πυκνότητας σωματιδίων έγινε με χρήση κλινοπτιλόλιθου κοκκομετρίας 90-180μm, 180-250μm, 250-315μm, 315-500μm και 1,4-2mm με τη μέθοδο της λυκήθου και υπολογίστηκε να είναι ίση με $\rho_p = 2,12 \text{ g/mL}$. Το πορώδες κλίνης κλινοπτιλόλιθου υπολογίστηκε έμμεσα, από τον υπολογισμό της φαινόμενης πυκνότητας πλέγματος και της πυκνότητας κλίνης του υλικού. Τα πειράματα διεξήχθησαν για όλες τις προαναφερόμενες κοκκομετρίες και υπολογίστηκε να είναι ίσο με $\epsilon = 0,585$.

Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής για τα πέντε υπό μελέτη μέταλλα (Pb, Cu, Cr, Zn, Mn), καθώς και η ενεργή τους χωρητικότητα εξήχθη μέσω πειραμάτων διαδοχικών ισορροπήσεων, όπου εξήχθησαν οι χωρητικότητες των ορυκτών. Όλα τα αποτελέσματα ακολουθούν τη σειρά Μπεντονίτης > Βερμικουλίτης > Κλινοπτιλόλιθος, σε σχέση με τη χωρητικότητα.

4.5. Βιβλιογραφία

Albayrak Mustafa, Yorukoglu Abdulkerim, Karahan Serdar, Atlihan Sema, H. Aruntas Yilmaz, Girgin Ismail. (2007) Influence of zeolite additive on properties of autoclaved aerated concrete. Building and Environment **42**, 3161–3165.

ASTM, Annual Book of Standards, (1991) Designation D 2854-89, **15.01(15)**, 338-339.

Athanasiadis Konstantinos and Helmreich Brigitte (2005) Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite. Water Research **39**, 1527–1532.

Bereket G., Aroguz A.Z. and Ozel M.Z. (1997) Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. Journal of Colloid and Interface Science. **187**, 338-343.

- Bourliva A., Michailidis K., Sikalidis C., and Trontsios G. (2004)** Removal of lead (Pb^{2+}) and zinc (Zn^{2+}) from aqueous solutions by adsorption on vermiculite from Ascos area in Macedonia (Northern Greece). *Bulletin of the Geological Society of Greece*. XXXVI, Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki.
- Brigatti M.F., Colonna S., Malferrari D., Medici L., and Poppi L. (2005)** Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study. *Applied Clay Science* **28**, 1–8.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller R. (1938)** Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. of Am. Chem. Soc.*, **60**, 309.
- Bukka K., Miller J.D., (1992)** FTIR study of deuterated montmorillonites: Structural features relevant to pillared clay stability, *Clays and Clay Minerals*, **40**(1), 92-102.
- Caglar B., Afsin B., Tabak A., Eren E., (2009)** Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement, *Chemical Engineering Journal* **149**, 242–248.
- Cartan Fred O., Curtis George J., (1963)** Atomic Energy Division, Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Idaho, Apparatus for the Determination of Particle Density of Porous Solids, *Analytical Chemistry*, **35**(3), Available online: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac60196a056>
- Castaldi Paola, Santona Laura, Cozza Claudio, Giuliano Veronica, Abbruzzese Carlo, Nastro Valentina, Melis Pietro, (2005)** Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations, *Journal of Molecular Structure* **734**, 99–105.
- Christidis G.E., Moraetis D., Keheyani E., Akhalbedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H., Sargsyan H., (2003)** Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece, *Applied Clay Science* **24**, 79– 91.
- Cruciani Giuseppe. (2006)** Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 1973–1994.
- Das N.C. and Bandyopadhyay M. (1991)** Removal of lead by vermiculite medium. *Applied Clay Science*, **6**, 221-231.
- Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H. (2005)** Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. **286**, 43-52.
- Doula Maria K., (2007)** Synthesis of a clinoptilolite–Fe system with high Cu sorption capacity, *Chemosphere* **67**, 731–740.
- Elaipoulos, K., Perraki, Th., Grigoropoulou, E., (2008)** Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece. *Microporous and Mesoporous materials*. **112**(1-3), 441–449.
- El-Bayaa A.A., Badawy N.A., AlKhalik Abd E. (2009)** Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. *Journal of Hazardous Materials* **170**, 1204–1209
- Erdogan Burcu, Sakızci Meryem and Yörükogulları Ertugrul, (2008)** Characterization and ethylene adsorption of natural and modified clinoptilolites, *Applied Surface Science* **254**(8), 2450-2457.
- Földesová M., Lukáč P., Dillinger P., Balek V. and Svetík S., (1999).** Thermochemical Properties of Chemically Modified Zeolite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **58**, 671-675.
- Fonseca Maria G., Oliveira Michelle M., Arakaki Luiza N.H., Espinola José G.P., Claudio Airoidi (2005)** Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. **285**, 50–55.
- Fridriksson Thrainn, Neuhoff Philips, Viani Briani, Bird Dennis K. (2004)** Experimental determination of thermodynamic properties of ion-exchange in heulandites: Binary ion-exchange experiments at 55 and 85 °C involving Ca^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , and K^+ . *American Journal of Science*, **304**, 287–332.
- Gallová R.N.J., Kučerka N., 2010.** Density determination by pycnometer, Comenius University in Bratislava, Available online: http://www.fpharm.uniba.sk/fileadmin/user_upload/english/Fyzika/Density_determination_by_pycnometer.pdf
- Gok Ozer, Ozcan Adnan, Erdem Bilge, Ozcan A. Safa, (2008)** Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **317**, 174–185
- Gotoh Keishi, Masuda Hiroaki, Higashitani Kō, (1997)** Powder technology handbook, 2nd ed., Marcel Dekker, pp. 57-59
- Gregg J.S., Sing S.W.K., (1967)** “Adsorption, Surface Areas and Porosity”, Academic Press, London
- Grejták F., Horváth I., Kubranová M. and Krajčovič J., (1992)** The acidity of dealuminated clinoptilolite investigated by DSC, DTA and TG methods. *Thermochimica Acta*. **207**, 209-217.
- Grim Ralph E., (1953)** “Clay Mineralogy”, McGraw-Hill, 55-64,128-139.
- Ilia Ioanna K., Stamatakis Michael G., Perraki Theodora S. (2009)** Mineralogy and technical properties of clayey diatomites from north and central Greece *Central European Journal of Geosciences* **1**(4), 393-403.

- Jiménez de Haro M. C., Pérez Maqueda L. A., Stepkowska E. T., Ma Martínez J. and Pérez-Rodríguez J. L. (2003)** The influence of exchangeable cation on thermal behaviour of ground vermiculite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **71**, 761–771.
- Jimenez De Haro M.C., Martinez Blanes J.M., Poyato J., Perez-Maqueda L.A., Lerf A., Perez-Rodriguez J.L. (2004)** Effects of mechanical treatment and exchanged cation on the microporosity of vermiculite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **65**, 435–439.
- Joshi MS., Joshi V.V., Choudhari A.L., Kasture M.W., (1997)** Structural studies of natural heulandite using infrared spectroscopy, *Materials Chemistry and Physics* **48**, 160-163.
- Justo A., Pérez-Rodríguez J. L. and Sánchez-Soto P. J. (1993).** Thermal study of vermiculites and mica-vermiculite interstratifications. *Journal of Thermal Analysis*, **40**, 59-65.
- Kerns, R.L. and Mankin, C.J. (1967)** Compositional variation of a vermiculite as related to particle size. *Clays and Clay Minerals* **15**, 163-177.
- Khan Saad Ali, Rehman Riaz-ur, and Khan Ali M. (1995)** Adsorption of Chromium (III), Chromium (IV) and Silver (I) on bentonite. *Waste Management*. **15**(4), 271-282.
- Kluiber R. W., (1997)** GenChem, Density, Rutgers University in Newark, Available online: <http://genchem.rutgers.edu/density.html>
- Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevska T., Gunko V.M., Ryczkowski J., (2006)** Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*. **87**, 243–254.
- Li Jiwu, Zhu Lizhong, Cai Weijian. (2006)** Characteristics of organobentonite prepared by microwave as a sorbent to organic contaminants in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **281**, 177–183.
- Majdan M., Kowalska-Ternes M., Pikusa S., Staszczuka P., Skrzypek H., Zie E., (2003)** Vibrational and scanning electron microscopy study of the mordenite modified by Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Cd, *Journal of Molecular Structure*. **649**, 279–285.
- Malandrino M., Abollino O., Giacomino A., Aceto M., Mentasti E. (2006)** Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *Journal of Colloid and Interface Science* **299**, 537–546.
- Mellah A. and Chegrouche S. (1997)** The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. *Water Research*. **31**(3), 621-629.
- Moreno V Perez, Arellano J J Castro and Ramirez H Balmori. (2004)** Characterization and preparation of porous membranes with a natural Mexican zeolite. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S2345–S2352.
- Mozgawa W., (2000)** The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites, *Journal of Molecular Structure* **555**, 299–304.
- Mozgawa W., Sitarz M., Rokita M., (1999)** Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures, *Journal of Molecular Structure* **511–512**, 251–257.
- Nayak P.S., Singh B.K., (2007)** Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR, *Bull. Mater. Sci.*, **30**(3), 235–238, Indian Academy of Sciences
- Önal M. and Sarikaya Y., (2007)** Thermal behavior of a bentonite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **90**(1), 167–172.
- Panuccio Maria Rosaria, Sorgona Agostino, Rizzo Marcella, Cacco Giovanni (2009)** Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. *Journal of Environmental Management* **90**, 364e374
- Pérez-Maqueda L. A. , Balek V. , Poyato J. , Pérez-Rodríguez J. L. , Subrt J. , Bountsewa I. M. , Beckman I. N. and Málek Z. , (2003)** Study of natural and ion exchanged vermiculite by emanation thermal analysis, TG, DTA and XRD, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **71**, 715-726.
- Perraki Th., Kakali G., Kontoleon F., (2003)** The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement, *Microporous and Mesoporous Materials* **61**, 205–212.
- Perraki Th., Orfanoudaki A., (2004)** Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece, *Applied Clay Science*, **25**, 9– 16.
- Perry R.H. and Green D., (1997)** “Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”, 7th Edition McGraw-Hill, International Edition
- Reháková M., Sopková A., Šepelák V., Briančin J. and Wadsten T. (1995)** Natural zeolitic material of the clinoptilolite type and its AgI form. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **23**, 157-163.
- Righi D., Petit S., Bouchet A., 1993.** Characterization of Hydroxy-Interlayered Vermiculite and Illite/Smectite Interstratified Minerals from the Weathering of Chlorite in a Cryorthod, *Clays and Clay Minerals*, Vol, 41, No. 4, 484-495
- Rouquerol J.; Avnir D.; Fairbridge C. W.; Everett D. H.; Haynes J. H.; Pernicone N.; Ramsay J. D. F.; Sing K. S. W. and Unger K. K. (1994)** Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure & Appl. Chem.*, **66**(8), 1739-1758, Available online: <http://media.iupac.org/publications/pac/1994/pdf/6608x1739.pdf>

- Ruiz-Conde A., Ruizamil A., Jose L. Rodriguez Perez, Sanchez-Soto Pedro J., Aragon de la Cruz F., (1997)** Interaction of vermiculite with aliphatic amides (Formamide, acetamide and propionamide): formation and study of interstratified phases in the transformation of Mg- to NH₄-Vermiculite, *Clays and Clay Minerals*, **45**(3), 311-326.
- Ruiz-Conde Antonio, Ruiz-Amil Antonio, Perez-Rodriguez Jose L., Sanchez-Soto Pedro J. and Aragon de la Cruz Francisco. (1997)** Interaction of Vermiculite with Aliphatic Amides (Formamide, Acetamide and Propionamide): Formation and Study of Interstratified Phases in the Transformation of Mg- to NH₄-Vermiculite. *Clays and Clay Minerals*; **45**(3), 311-326.
- Ruthven M.D. (1984)** “Principles of Adsorption and Adsorption Process”, Wiley & Sons, New York, p.49.
- Ruthven M.D. (2001)** *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Robson ed., Elsevier, 2nd edition, **61-65**.
- Sargent, (2003)** Welch Scientific Company, Density of Liquids and Solids - Pycnometer Method , Cenco Physics Selected Experiments in Physics (No. 71990-184), Available online: <http://resources.sargentwelch.com/lesson-plans/density-liquids-solids-pycnometer-method/>
- Sarikaya Yüksel, Önal Müşerref, Baran Bülent and Alemdaroğlu Tülay. (2000)** The Effect of Thermal Treatment on Some of the Physicochemical Properties of a Bentonite. *Clays and Clay Minerals*. **48**(5), 557-562.
- Schosseler P.M. Gehring A.U., (1996)** Transition metals in llano vermiculite samples: an EPR study, *Clays and Clay Minerals*, **44**(4), 470-478.
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., (2002)** Αρχές της ενόργανης ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκης, 5^η έκδοση
- Tabak A., Afsin B., Aygun SF. and Icbudak H., (2005)** Phenanthroline Cu(II)-Bentonite Composite characterization, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **81**, 311–314.
- Tabak A., Afsin B., Caglar B., Koksall E., (2007)** Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye), *Journal of Colloid and Interface Science* **313**, 5–11.
- Tomazović Brankica, Čeranić Tatjana and Sijarić Galiba. (1996)** The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 1. *Zeolites*. **16**(4), 301-308.
- Top Ayben, Ulku Semra. (2004)** Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Applied Clay Science* **27**, 13– 19.
- Trigueiro F. E., Monteiro D. F. J., Zotin F. M. Z. and Falabella Sousa-Aguiar E. (2002)** Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations. *Journal of Alloys and Compounds*. **344**(1-2), 337-341.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D., (1992)** “Natural Zeolites”, England: Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry.
- Uehara Motoki, Yamzaki Atsushi, Umezawa Taku, Takahashi Koichiro, and Tsutsumi Sadao. (1999)** A nickel hydroxide-vermiculite complex; preparation and characterization. *Clays and Clay Minerals*. **47**(6), 726-731.
- Venkatathri N., (2006)** Characterization and catalytic properties of a naturally occurring clay, Bentonite, *Bulletin of the Catalysis Society of India* **5**, 61-72.
- Viraraghavan T. and Kapoor A. (1994)** Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. *Applied clay Science*. **9**, 31-49.
- Vujaković A. D., Djuričić M. A. and Tomašević-Čanović M. R., (2001)** Thermal Study of Surfactant and Anion Adsorption on Clinoptilolite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **63**, 161-172.
- Wang Shaobin and Peng Yuelian (2010)** Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* **156**, 11–24.
- Webb Paul A., (2001)** Volume and Density Determinations for Particle Technologists, Volume and Density Determinations for Particle Technologists, Available online: http://www.micromeritics.com/pdf/app_articles/density_determinations.pdf
- White N.G. and Dixon J.B., (2003)** *Soil Mineralogy Laboratory Manual Agronomy*. 626.
- Zhang Junping, Wang Ai Qin, (2007)** Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays, *Reactive & Functional Polymers* **67**, 737–745.
- Ιγγλεζάκης Β., (2002)** Σχεδιασμός Σταθερών Κλινών Ιοντοεναλλαγής με Φυσικά Μέσα ως Πληρωτικό Υλικό, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα
- Καντηράνης Ν., Φιλίππιδης Α., Δρακούλης Α. και Τσιραμπίδης Α. (2005)** Μελέτη δεσμευτικής ικανότητας του μπεντονίτη της Μήλου και του αταπουλγίτη των Γρεβενών. 2^ο Συνέδριο της επιτροπής οικονομικής γεωλογίας, ορυκτολογίας και γεωχημείας, Θεσσαλονίκη, 105-112.
- Κουή Μ., Λυμπεροπούλου Θ., (2010)** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματομέτρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-X, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc>
- Λάσκου Μαγδαληνή, (2004)** Μέθοδοι Θερμικής Ανάλυσης, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογικό, Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας

- Μαγκανά Α., (2001)** Μέθοδοι ανάλυσης ορυκτών πετρωμάτων, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τομέας Ορυκτολογίας και Πετρολογίας, Αθήνα
- Μάλλιου Ε.Δ., (1994)** Απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων απο υδατικά διαλύματα, με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολιθών, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα
- Μαρνέλλος Γ., (2010)** Ανάλυση και Μέτρηση Ρύπων, Κεφάλαιο 9, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Διαθέσιμο στον ιστοχώρο: http://www.uowm.gr/enman/dep/marnellos/Kef9_Keimeno_ETP.pdf
- Μπούκος Ν. (2010)** Εργ. Επιστήμης Υλικών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ‘Δημόκριτος’, Εργαστηριακές Τεχνικές για Νανο-υλικά, ΕΜΠ, ΣΕΜΦΕ, http://www.physics.ntua.gr/micronano/ERG%20ΤΕΧΝΙΚΕΣ/Simeioseis_TEM.pdf
- Μπουρλίβα Α., Μιχαηλίδης Κ., Σικαλίδης Κ. και Τρόντσιος Γ. (2005)** Απομάκρυνση Χρωμίου (III) από υδατικά διαλύματα με χρήση βερμικουλιτών από περιοχές της Β. Ελλάδας. 2ο Συνέδριο της επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας Ορυκτολογίας & Γεωχημείας. Θεσσαλονίκη, 279-288.
- Μπουρουσιάν Μ., (2010)** Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, Χημεία Στερεάς Κατάστασης, Περιβάλλον Μαθημάτων ΝCCMS, ΕΜΠ, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://ecourses.dbnet.ntua.gr/fsr/10544/SEM.doc>
- Νταμπίτζιας Σ. Γ., Κουγκουλής Χρήστος Π. (1994)** Το κοίτασμα Τάλκη - Βερμικουλίτη στο Σερπεντινιτικό σώμα Τ6 περιοχής Ασκού, Θεσσαλονίκης Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας. **30**(1), 567-580.
- Ντούλα Κ.Μ., (2003)** Προσρόφηση βαρέων μετάλλων από ανόργανα κολλοειδή (ζεόλιθοι), Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας
- Περράκη Θεοδώρα, (2007)** Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα (Σημειώσεις). ΕΜΠ, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Τομέας Γεωλογικών Επιστημών. 117-130.
- Περράκη Θεοδώρα, Ορφανουδάκη Αναστασία (1997)** Μελέτη της Ορυκτολογικής Σύστασης και Φυσικών Ιδιοτήτων Μπεντονιτών της Μήλου, Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Ορυκτός Πλούτος Νο 104
- Σκουλικίδη Θ.Ν. (1983)** Φυσικοχημεία II_α, ΕΜΠ, ΣΤ Έκδοση, Αθήνα.
- Τζαμτζής Πιλάλης Ν. (1999)** Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Σημειώσεις, 2^η έκδοση, ΕΜΠ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Συστήματα Διαλείποντος Έργου

5.1. Εισαγωγή

Η πειραματική μελέτη της ιοντοεναλλαγής σε φυσικά ορυκτά, για συστήματα διαλείποντος έργου, περιλαμβάνει τη μελέτη της ισορροπίας και της κινητικής σε μονοσυστατικά διαλύματα μετάλλων, καθώς και την επίδραση του pH, της θερμοκρασίας, και της ταχύτητας ανάδευσης στο φαινόμενο. Γίνεται εξαγωγή ισόθερων/ισοκανονικών καμπυλών, και καμπυλών συντελεστών κατανομής, μέσω πειραμάτων ισορροπιών, υπολογισμός μεγίστων επιπέδων εναλλαγής (MEL), εφαρμογή εξισώσεων Langmuir, Freundlich και Dubinin–Astakhov.

5.2. Πειραματικό μέρος

5.2.1. Υλικά

Τρία φυσικά ορυκτά χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της ιοντοεναλλαγής σε συστήματα διαλείποντος έργου, φυσικός ζεόλιθος – κλινοπτιλόλιθος (σε κοκκομετρίες: 2,5-5mm, 1,4-2mm, και <180mm), μπεντονίτης και βερμικουλίτης (σε κοκκομετρία < 180mm). Η χημική ανάλυση και ο χαρακτηρισμός των υλικών παρουσιάστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 4). Τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν χωρίς χημική προεπεξεργασία. Πριν από οποιοδήποτε πείραμα, τα κοκκώδη υλικά υφίστανται έκπλυση με νερό, ώστε να απομακρυνθεί η σκόνη από την επιφάνειά τους. Στη συνέχεια, όλα τα υλικά ξηραίνονται στους 80°C και διατηρούνται σε ξηραντήρα μέχρι τη χρήση τους.

Η μελέτη πραγματοποιείται για πέντε μέταλλα: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} και Zn^{2+} , για ίδια κανονικότητα 0,01N. Το αρχικό pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με ελαφρά οξίνιση, κοντά στο φυσιολογικό τους pH, με σκοπό την αποφυγή καταβύθισης υδροξειδίων. Οι οξινίσεις πραγματοποιήθηκαν με HNO_3 , ενώ για όλα τα μέταλλα χρησιμοποιήθηκαν τα νιτρικά τους άλατα. Η ελαφρά οξίνιση έγινε για λόγους ασφαλείας, με σκοπό τη διατήρηση του pH μακριά από τιμές που πιθανόν θα οδηγούσαν σε καταβυθίσεις.

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με δειγματοληψία υγρού. Η συγκεκριμένη μέθοδος προτιμήθηκε από την ανάλυση στερεού, διότι η δεύτερη είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα, αφού απαιτεί αφαίρεση του στερεού από το διάλυμα και ανάλυση. Συνεπώς, κάθε πείραμα που απαιτεί δειγματοληψία σε διάφορα χρονικά διαστήματα, όπως είναι τα πειράματα κινητικής, θα έπρεπε να επαναληφθεί τόσες φορές όσες απαιτούν οι μετρήσεις (στην παρούσα μελέτη 4 έως 10 φορές). Επίσης, η δειγματοληψία υγρού, απαιτώντας ελάχιστο χρόνο, επιτρέπει και την επανάληψη του κάθε πειράματος για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας και την εξαγωγή σφάλματος. Ωστόσο, επειδή το σύστημα είναι ετερογενές (υγρό-στερεό), ο συνολικός όγκος της δειγματοληψίας πρέπει να είναι ελάχιστος, διότι σε διαφορετική περίπτωση το σύστημα διαταράσσεται. Ο συνολικός όγκος που λαμβάνεται κατά τη δειγματοληψία ήταν μικρότερη από το 4% του συνολικού όγκου του διαλύματος, με γενικό μέσο όρο κοντά στο 2% για όλα τα πειράματα.

Όλα τα διαλύματα περιέχονται σε υάλινα δοχεία, τα οποία ελέγχθηκαν για την πιθανή απορρόφηση μετάλλων. Στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα, παρουσιάστηκε απορρόφηση η οποία ήταν κατά μέσον όρο κάτω από 1%, στην περιοχή ή και μικρότερη από το πειραματικό σφάλμα των μετρήσεων σε απορρόφηση (0,5 έως 3,5%), κατά την παραμονή των διαλυμάτων, ακόμη και μετά το πέρας 60 ημερών. Για γενική εφαρμογή, προτείνεται το γυαλί, αλλά σε ειδικές περιπτώσεις και το πλαστικό (Canham, 1982; Freeman, 1998; De, 1994). Ο λόγος είναι ότι τα δυο αυτά υλικά είναι σχετικά αδρανή, και ειδικά το γυαλί καθαρίζεται εύκολα. Το πλαστικό αλλά και το γυαλί borosilicate (Pyrex) προτείνονται γενικά για τη φύλαξη υδατικών διαλυμάτων (Clesceri et al., 1998). Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στα πώματα των δοχείων, λόγω του ότι μπορεί να δημιουργήσουν πρόβλημα. Δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται πώματα με προστατευτικό κάλυμμα από μεταλλικό έλασμα, στην περίπτωση των πειραμάτων που προορίζονται για τον υπολογισμό μετάλλων, γιατί μπορεί να επιβαρύνουν το δείγμα με μέταλλα ή να αναπτυχθούν αντιδράσεις ανάμεσα στο μεταλλικό υλικό του καλύμματος και το διάλυμα του δείγματος εάν αυτό είναι όξινο ή αλκαλικό (Χαραλάμπους, 2006). Στην παρούσα πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν υάλινα δοχεία (borosilicate glass) στην περίπτωση του μολύβδου και του χαλκού, και πλαστικά δοχεία για το χρώμιο, τον ψευδάργυρο και το μαγγάνιο. Για όλα τα δοχεία χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά πώματα με πλαστικά καλύμματα (PTFE) (EPA, 1982; EPA 1983).

5.2.2. Συστήματα Διαλείποντος έργου

Η ιοντοεναλλαγή των μετάλλων στα φυσικά ορυκτά, εξετάστηκε σε συστήματα διαλείποντος έργου. Προζυγισμένη και προξηραμένη ποσότητα ορυκτού (2g) τοποθετείτε σε φιάλη των 100mL (υάλινη ή πλαστική αντίστοιχα με το μέταλλο που μελετάτε) και στη συνέχεια προστίθεται ανάλογη ποσότητα διαλύματος (100mL). Οι παράμετροι που εξετάστηκαν αφορούν σε πειράματα με ανάδευση και χωρίς, και αναλυτικότερα εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου, της κοκκομετρίας, της θερμοκρασίας, της οξύτητας του αρχικού διαλύματος, και τέλος, της ταχύτητας ανάδευσης (Πίνακας 5.1.). Το τελικό pH καταγραφόταν, για επιβεβαίωση μη καταβύθισης.

Πίνακας 5.1. Λειτουργικές παράμετροι που εξετάστηκαν για την απομάκρυνση μετάλλων

Παράμετροι	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	Ανάδευση (rpm)	pH Διαλύματος	Διάλυμα μετάλλου
Κοκκομετρία	30	1-3-5-10-20-45-120	--	4, 3(Cr)	Pb, Cu, Cr, Mn, Zn
Ανάδευση	30	5-10-20-45-120	0-100-200-400	4	Pb, Cu
Οξύτητα (pH)	30	10-45-120	--	1,2,3,4	Pb, Cu
Θερμοκρασία	30-45-60	10-45-120	--	4	Pb, Cu

Ταυτόχρονα με την πραγματοποίηση κάθε πειράματος εξετάζονται και τυφλά δείγματα (χωρίς στερεό), προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπάρχει απορρόφηση μετάλλου από τα τοιχώματα των δοχείων και από τα φίλτρα διήθησης.

Στα πειράματα που μελετήθηκε η επίδραση της ανάδευσης χρησιμοποιήθηκε τάρακτρος τύπου προπέλας. Για την εκτέλεση των πειραμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκαν ποτήρια ζέσεως των 250-500mL, όπου οι πιο κάτω παράμετροι εφαρμόστηκαν για σωστότερη πειραματική διαδικασία:

- Το ύψος του υγρού μέσα στο δοχείο να είναι ίσο με τη διάμετρο του δοχείου.
- Η διάμετρος του αναδευτήρα συνήθως να είναι στο 1/3 ή 1/2 της διαμέτρου του δοχείου.
- Η μορφή του πυθμένα των δοχείων που χρησιμοποιήθηκαν να είναι επίπεδος ή καμπύλος
- Η απόστασή της τάρακτρος από τον πυθμένα του δοχείου να ισούται με το 1/3 της διαμέτρου του ύψους του υγρού
- Επειδή η περιστροφική κίνηση του αναδευτήρα συμπαρασύρει και το ρευστό σε περιστροφική κίνηση, αυτό έχει ως αποτέλεσμα πολλές φορές σε έντονη ανάδευση να σχηματιστεί ένας έντονος στροβιλισμός στο κέντρο του δοχείου, με έναν κώνο χωρίς υγρό να εκτείνεται σταδιακά, καθώς αυξάνεται ο ρυθμός περιστροφής του, σχεδόν μέχρι τον αναδευτήρα. Μια τέτοια κατάσταση δεν προάγει την ανάμιξη, γιατί το υγρό έχει την τάση απλώς να περιστρέφεται γύρω από το δοχείο ως μια ενιαία μάζα (*solid body rotation*). Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, επιλέχθηκαν όχι πολύ μεγάλες ταχύτητες περιστροφής και μικροί χρόνοι. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι σε πειράματα ανάδευσης τοποθετούνται στις άκρες του δοχείου τέσσερις επίπεδοι ανακλαστήρες, που έχουν πλάτος 1/10 της διαμέτρου του. Οι ανακλαστήρες άλλοτε εκτείνονται μέχρι τον πυθμένα του δοχείου και άλλοτε μέχρις ενός μικρού ύψους από αυτόν (ειδικά όταν ο πυθμένας είναι καμπύλος). Εξάλλου, οι ανακλαστήρες άλλοτε τοποθετούνται έτσι ώστε να εφάπτονται των τοιχωμάτων του δοχείου και άλλοτε στηρίζονται σε ελάσματα, έτσι ώστε να αφήνουν ένα μικρό διάκενο ανάμεσα στον ανακλαστήρα και το εσωτερικό τοίχωμα του δοχείου (Ζουμπούλη et al., 2003)

5.2.3. Μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (χωρητικότητα)

Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής για κάθε μέταλλο εξήχθη μέσω πειραμάτων διαδοχικών ισορροπήσεων (Helfferich, 1995). Συγκεκριμένες ποσότητες ορυκτού (0.2 έως 1.0 g) τοποθετούνταν σε υάλινες φιάλες των 150 ml όπου αναμειγνύονταν με 100 ml διαλύματος μετάλλου. Οι φιάλες διατηρούνταν στη επιθυμητή θερμοκρασία ισορρόπησης σε αυτορρυθμιζόμενα υδρόλουτρα, χωρίς ανάδευση. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγμα 0.5 έως 1 ml με σκοπό τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του μετάλλου. Στη συνέχεια, υπολογιζόταν η φόρτιση του ζεόλιθου σε μέταλλο. Ακολουθούσε η αντικατάσταση του διαλύματος με νέο διάλυμα. Η διαδικασία επαναλαμβανόταν έως

όπου η συγκέντρωση του διαλύματος να παραμένει ίδια με αυτή του αρχικού διαλύματος, μετά από ισορρόπηση τουλάχιστον 7 ημερών. Η συνολική ποσότητα του μετάλλου που συγκεντρώθηκε στο ζεόλιθο δίνει το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής. Τα πειράματα επαναλήφθηκαν 3 φορές.

5.2.4. Ισόθερμες ιοντοεναλλαγής

Οι ισόθερμες εναλλαγής εξάχθηκαν μέσω πειραμάτων ισορροπίας. Συγκεκριμένες ποσότητες ζεόλιθου, μπεντονίτη και βερμικουλίτη (πίνακας 5.2.), τοποθετούνταν σε υάλινες φιάλες των 150ml όπου αναμειγνύονταν με 100 ml διαλύματος μετάλλου. Οι φιάλες διατηρούνταν στη επιθυμητή θερμοκρασία ισορρόπησης σε αυτορυθμιζόμενα υδρόλουτρα, χωρίς ανάδευση. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (10 – 20 ημέρες) λαμβάνονταν δείγμα 0.5 έως 1 ml με σκοπό τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του μετάλλου. Η κατάσταση ισορροπίας επιβεβαιωνόταν όταν η συγκέντρωση του διαλύματος παρέμενε σταθερή για τουλάχιστον δυο δείγματα, τα οποία απείχαν χρονικά τουλάχιστον 7 ημέρες μεταξύ τους. Η συνολική ποσότητα δειγμάτων δεν ξεπερνούσε συνολικά το 5%, ενώ κατά μέσον όρο από τα όλα τα πειράματα, λαμβανόταν 2.5% του συνολικού όγκου. Ο όγκος αυτός θεωρείται αμελητέος, με την έννοια ότι δεν επηρεάζει το σύστημα ισορρόπησης. Επαναληπτικά πειράματα με συνολικό όγκο δειγματοληψίας 1 έως 1.5% έδειξαν τα ίδια αποτελέσματα. Ικανός αριθμός πειραμάτων επαναλήφθηκε και το μέσο σχετικό σφάλμα συγκέντρωσης προέκυψε στο $1.5 \pm 0.5\%$.

Πίνακας 5.2. Ποσότητες ορυκτών για τον υπολογισμό των ισόθερων ιοντοεναλλαγής

	Ζεόλιθος	Μπεντονίτης (g)	Βερμικουλίτης
Pb	0,05-1,5 (9)*	0,05-1,5 (9)*	0,05-3,0 (12)*
Cu	0,1-12 (14)*	0,1-4 (13)*	0,1-12 (14)*
Mn	0,1-14 (19)*	0,1-2 (15)*	0,1-14 (19)*
Zn	0,1-5 (14)*	0,1-4 (13)*	0,1-8 (15)*
Cr	0,1-14 (19)*	0,1-2 (15)*	0,1-14 (19)*

* Ο αριθμός των δειγμάτων στο εύρος που αναφέρεται

Ταυτόχρονα πραγματοποιούνταν καταγραφή του τελικού pH, για τον έλεγχο των πιθανών καταβυθίσεων. Η ισόθερμη της ισορροπίας σχεδιάζεται σε διάγραμμα X-Y, με χρήση του μεγίστου επιπέδου εναλλαγής (MEL). Επίσης, χρησιμοποιήθηκε και ο συντελεστής κατανομής (distribution coefficient) των ιόντων που εναλλάσσονται.

5.3. Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση

5.3.1. Επίδραση χρόνου

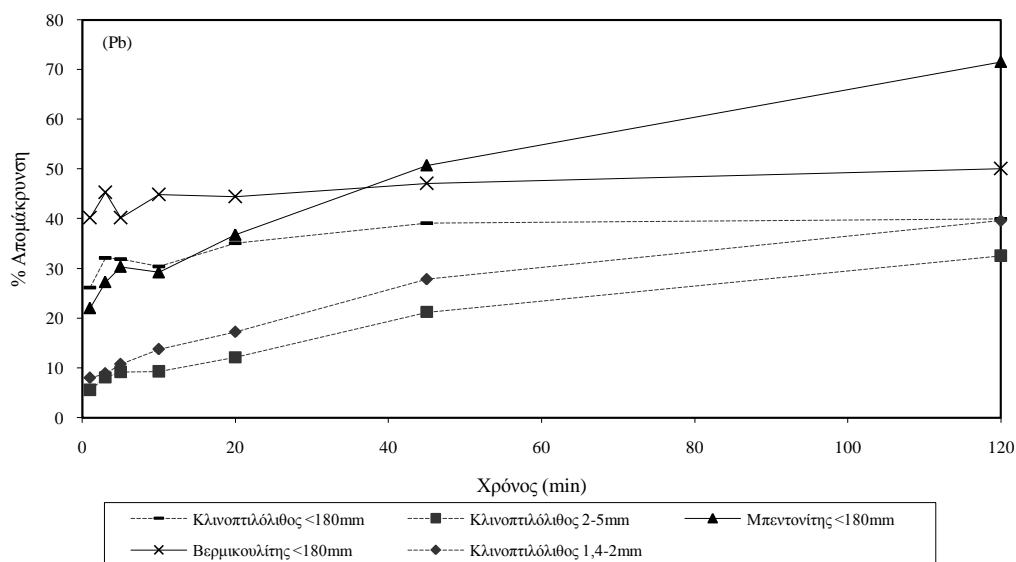
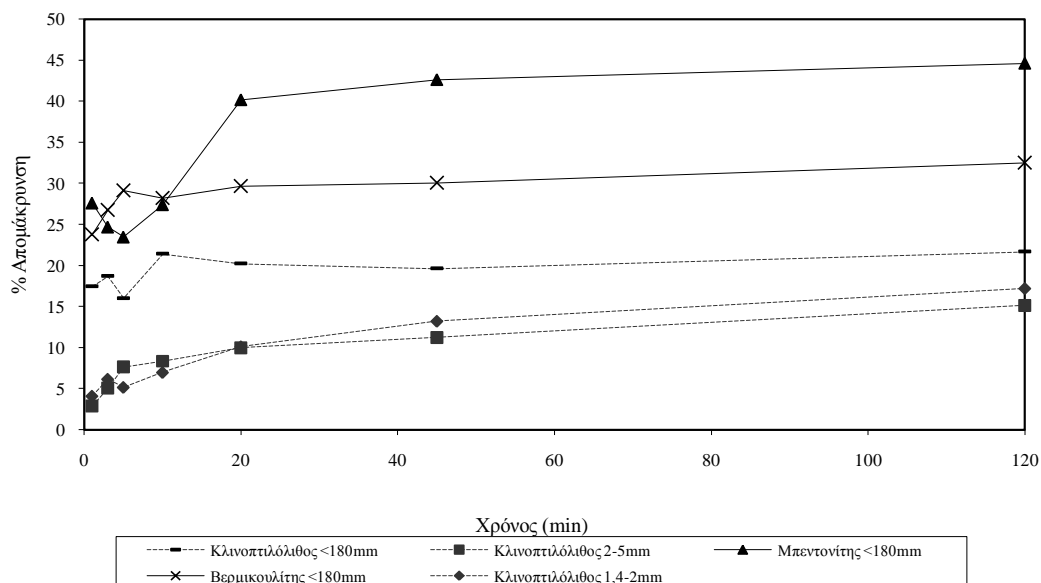
Οι κινητικές των μετάλλων σε σχέση με τα φυσικά ορυκτά φαίνονται στα σχήματα 5.1.-5.5. Είναι φανερό ότι η σειρά εκλεκτικότητας σε σχέση με τα ορυκτά παραμένει για όλα τα μέταλλα σταθερή (Πίνακας 5.3.). Οι άργιλοι, όπως είναι ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης γενικά παρουσίασαν υψηλότερο ποσοστό κατακράτησης από τους ζεόλιθους, αφού ως φυλλοπιριτικά υλικά επιτρέπουν την ταχύτερη διέλευση των κατιόντων μεταξύ των στρωμάτων τους παρά οι ζεόλιθοι μέσα από τα δαιδαλώδη κανάλια του πορώδους τους (Grim, 1953).

Από τα πειραματικά αποτελέσματα, συμπεραίνεται ότι η κοκκομετρία είναι ένας σημαντικός παράγοντας, που επηρεάζει το ρυθμό ιοντοεναλλαγής σε ένα φυσικό ορυκτό. Πρέπει να σημειωθεί ότι με τη λειοτριβίση ενός ορυκτού π.χ. του κλινοπιτιλόλιθου, αλλάζει η εξωτερική διάμετρος των σωματιδίων και όχι το πορώδες τους.

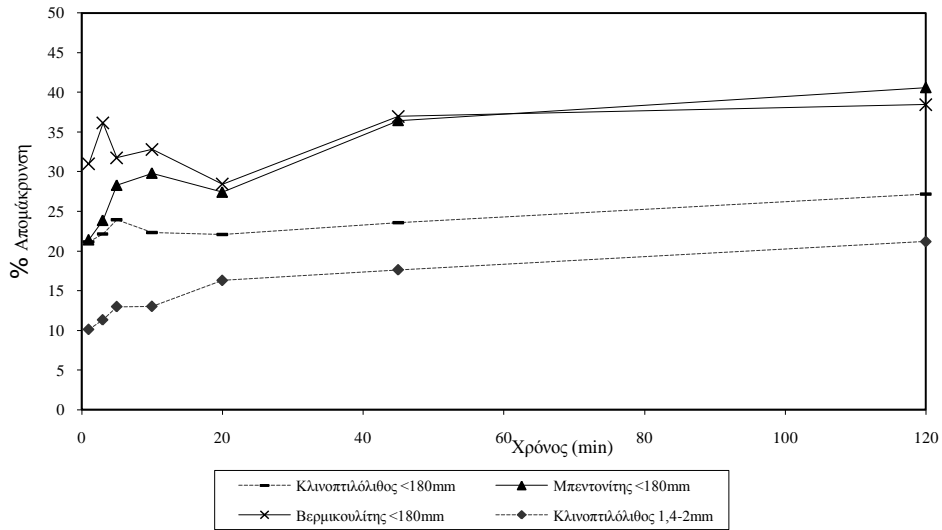
Πίνακας 5.3. Σειρά εκλεκτικότητας φυσικών ορυκτών ανάλογα με το μελετώμενο μέταλλο

Μέταλλο	Σειρά εκλεκτικότητας
Pb	Μπεντονίτης (<180mm) > Βερμικουλίτης (<180mm) > Κλινοπτιλόλιθος (<180mm) ≥ Κλινοπτιλόλιθος (1,4-2mm) > Κλινοπτιλόλιθος (2-5mm)
Cu	Μπεντονίτης (<180mm) > Βερμικουλίτης (<180mm) > Κλινοπτιλόλιθος (<180mm) > Κλινοπτιλόλιθος (1,4-2mm) > Κλινοπτιλόλιθος (2-5mm)
Zn	Μπεντονίτης (<180mm) > Βερμικουλίτης (<180mm) > Κλινοπτιλόλιθος (<180mm) > Κλινοπτιλόλιθος (1,4-2mm)
Cr	Μπεντονίτης (<180mm) ≥ Βερμικουλίτης (<180mm) > Κλινοπτιλόλιθος (<180mm) > Κλινοπτιλόλιθος (1,4-2mm)
Mn	Μπεντονίτης (<180mm) > Βερμικουλίτης (<180mm) > Κλινοπτιλόλιθος (<180mm) > Κλινοπτιλόλιθος (1,4-2mm)

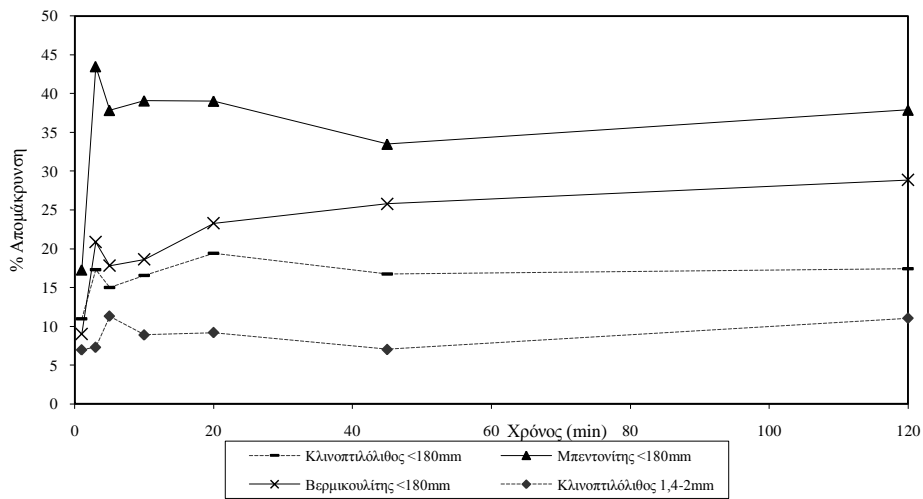
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σε όλη την πειραματική διαδικασία γινόταν έλεγχος του pH και της αγωγιμότητας των διαλυμάτων. Το pH δεν αυξήθηκε σημαντικά σε κανένα διήθημα, γεγονός που εξηγεί και την αποφυγή δημιουργίας ιζημάτων, λόγω υδροξειδίων. Η ελάχιστη μεταβολή της αγωγιμότητας μαρτυρά ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός κατακράτησης των κατιόντων των μετάλλων είναι η ιοντοεναλλαγή.

**Σχήμα 5.1.** % απομάκρυνση Pb σε σχέση με το χρόνο

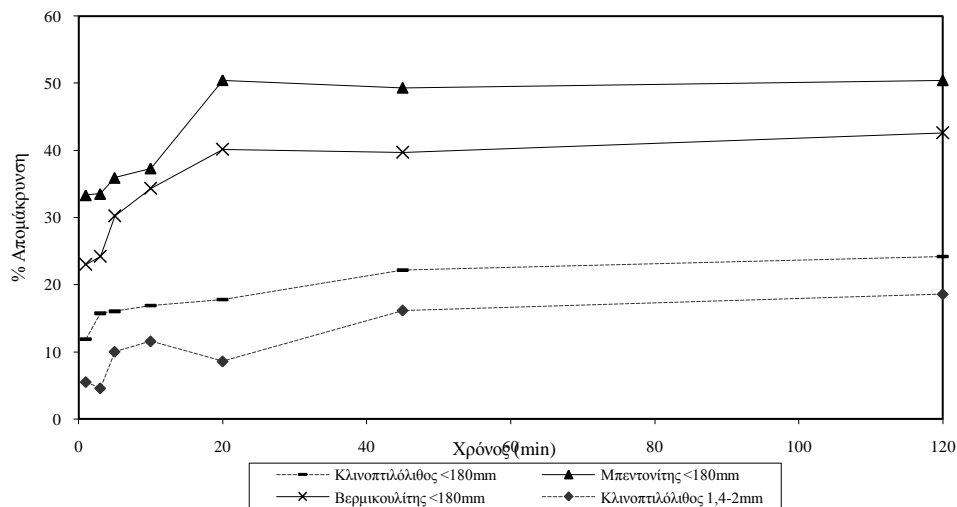
Σχήμα 5.2. % απομάκρυνση Cu σε σχέση με το χρόνο



Σχήμα 5.3. % απομάκρυνση Cr σε σχέση με το χρόνο



Σχήμα 5.4. % απομάκρυνση Mn σε σχέση με το χρόνο



Σχήμα 5.5. % απομάκρυνση Zn σε σχέση με το χρόνο

Από τα σχήματα 5.1.-5.5., φαίνεται ότι η εκλεκτικότητα των μετάλλων για τα υπό εξέταση ορυκτά είναι:

Κλινοπιλόλιθος <180mm	Pb>Cr>Zn>Cu>Mn
Κλινοπιλόλιθος 1,4-2mm	Pb>Cr>Zn>Cu>Mn
Μπεντονίτης <180mm	Pb>Zn>Cu>Cr>Mn
Βερμικουλίτης <180mm	Pb>Zn>Cr>Cu>Mn

Παρατηρείται ότι στον κλινοπιλόλιθο, η κοκκομετρία δεν παίζει κανένα ρόλο στην εκλεκτικότητα των μετάλλων, πράγμα πολύ φυσιολογικό, αφού με τη λιοτρίβιση αλλάζει μόνο η εξωτερική διάμετρος των κόκκων και όχι η εσωτερική.

Η εκλεκτικότητα των μετάλλων σε σχέση με ένα φυσικό ορυκτό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες και όχι από έναν και μόνο. Από τον πίνακα 5.4., δίδονται κάποιοι παράγοντες που επηρεάζουν, όπως είναι η ιοντική ακτίνα, η ενυδατωμένη διάμετρος, οι ευκινήσεις των ιόντων αλλά και η ηλεκτροαρνητικότητα.

Πίνακας 5.4. Διαστάσεις και ευκινήσεις των ιόντων (Κουλουμπή και Χρυσουλάκης, 1992; Clesceri et al., 1998; Potter, 1999; Weast, 1972; Dean, 1999; Καραγιαννίδης, 1999; Barros et al., 1997).

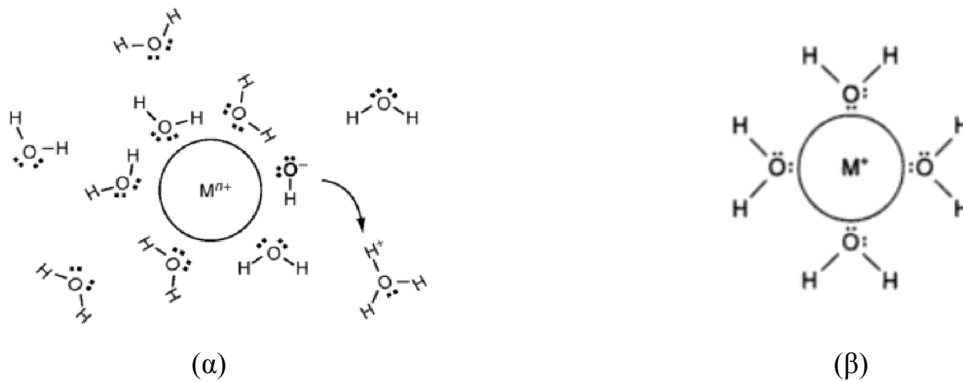
Μέταλλο	Ατομική ακτίνα (Å)	Ιοντική ακτίνα (Å)	Ενυδατωμένη διάμετρος (Å)	Ευκινήσεις ιόντων ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$) 25°C	Ηλεκτροαρνητικότητα (X)
Cu	1,17	0,73 (Cu ²⁺)	8,38	56,6 (1/2Cu ²⁺)	1,90
Zn	1,38	0,74 (Zn ²⁺)	8,6	52,8 (1/2Zn ²⁺)	1,65
Cr	1,27	0,615 (Cr ³⁺)	9,22	67 (1/3Cr ³⁺)	1,66
Mn	1,22	0,67 (Mn ²⁺)	--	53,5 (1/2Mn ²⁺)	1,55
Pb	1,46	1,19 (Pb ²⁺)	8,02	71 (1/2Pb ²⁺)	1,80
Na	1,57	0,97	15,8	50,11	0,93
K	2,03	1,33	10,64	73,5	0,82
Ca	1,74	0,99	19,2	59,5 (1/2Ca ²⁺)	1,00
Mg	1,37	0,66	21,6	53,06 (1/2Mg ²⁺)	1,31
H	--	1,54	--	349,8	--
OH	--	--	--	199,18	--

Τα ιόντα στα υδατικά τους διαλύματα είναι ενυδατωμένα και περιβάλλονται από μόρια νερού (Σχήμα 5.6), που είναι τόσα περισσότερα όσο μικρότερο είναι το μέγεθος και το φορτίο του ιόντος. Όμως όσο μικρότερη είναι η πραγματική ακτίνα ενός ιόντος, τόσο μικρότερη θα είναι η ταχύτητά του και η ευκινήσιά του, δεδομένου ότι αυξανόμενης της στοιβάδας διαλύτωσης αυξάνει η αντίσταση τριβής (Ιγγλεζάκη, 2002). Για παράδειγμα, το κατιόν του μολύβδου έχει σχετικά μεγάλη ιοντική ακτίνα της τάξης των 1,19 Angstrom και κατά συνέπεια εμφανίζει μικρή ενυδατωμένη διάμετρο (8,02 Angstrom). Το γεγονός αυτό καθιστά το συγκεκριμένο κατιόν ιδιαίτερα ευκίνητο και του προσδίδει μεγάλη εκλεκτικότητα στην κατακράτησή του από αργιλοπηριτικά ορυκτά με πλεόνασμα αρνητικού φορτίου.

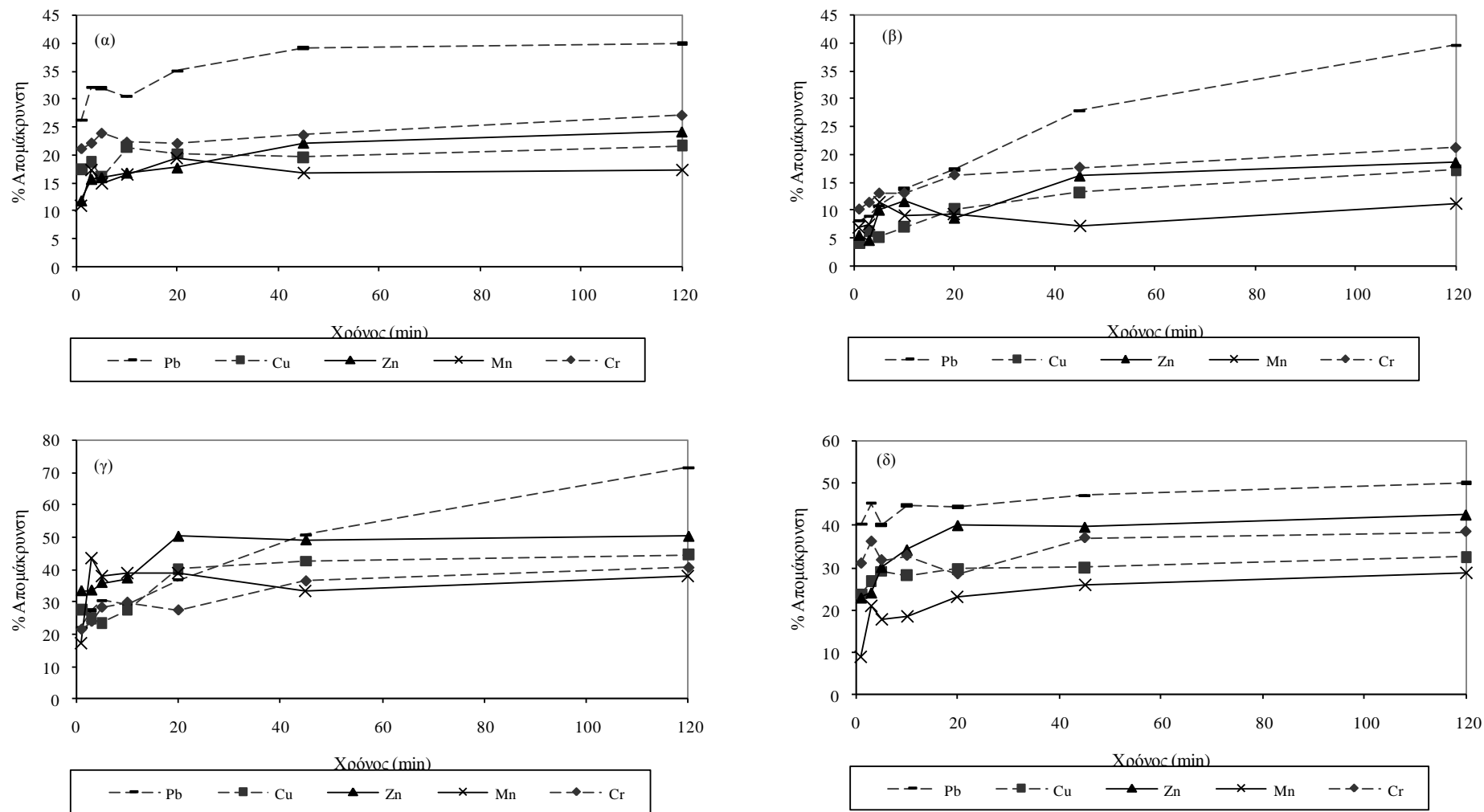
Η εκλεκτικότητα του κλινοπιλόλιθου για το μόλυβδο είναι μεγάλη, ενώ η σειρά εκλεκτικότητας του μολύβδου από αυτόν σύμφωνα με διάφορες μελέτες είναι: Ba²⁺>Pb²⁺>Cd²⁺>Zn²⁺>Cu²⁺ (Tsitsishvili et al., 1992), Pb²⁺>NH⁴⁺>Cu²⁺ (Blanchard et al, 1984), Pb²⁺>Cd²⁺>Cu²⁺>Co²⁺>Cr³⁺>Zn²⁺>Ni²⁺>Hg²⁺ (Babel and Kurniawan, 2003), Pb²⁺>Zn²⁺>Cu²⁺, Pb²⁺>Zn²⁺>Cu²⁺, Pb²⁺>Zn²⁺~Cu²⁺, Pb²⁺>Cu²⁺>Cr³⁺>Zn²⁺, Pb²⁺>Cu²⁺>Zn²⁺>Mn²⁺>Cr³⁺ (Wang and Peng, 2010).

Σε όλα τα υλικά, ο μόλυβδος είναι πρώτος στη σειρά εκλεκτικότητας και το μαγγάνιο τελευταίο. Χρόμιο, ψευδάργυρος και χαλκός παρουσιάζουν εναλλαγή θέσης στα διάφορα ορυκτά και αυτό οφείλεται στα

“κοντινά” χαρακτηριστικά τους. Επομένως, τα ορυκτά παρουσιάζουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα όσον αφορά στο μόλυβδο.



Σχήμα 5.6. Σχηματική απεικόνιση (α) μεταλλικό ιόν σε υδατικό διάλυμα, (β) ενυδατωμένο ιόν μετάλλου (Weiner, 2008; Wulfsberg, 2000).



Σχήμα 5.7. Σειρά εκλεκτικότητας μετάλλων σε συνάρτηση των ορυκτών (α) Κλινοπιτλώλιθος σκόνη, (β) Κλινοπιτλώλιθος 1,4-2mm, (γ) Μπεντονίτης, (δ) Βερμικουλίτης

5.3.2. Επίδραση Οξύτητας

Όπως αναφέρθηκε στην πειραματική διαδικασία, η μελέτη της επίδρασης του pH, στην ιοντοεναλλαγή μετάλλων, μελετήθηκε σε pH 1-2-3-4, για δύο μέταλλα (Cu, Pb) σε τρία φυσικά ορυκτά για διαφορετικούς χρόνους επαφής (10,45,120 min).

5.3.2.1. Μελέτη pH για την απομάκρυνση Pb

Η μελέτη της επίδρασης της οξύτητας για την απομάκρυνση μολύβδου από υδατικό διάλυμα, μελετήθηκε σε δύο ορυκτά, κλινοπιλόλιθο (κοκκώδες και σε μορφή σκόνης) και μπεντονίτη (σε μορφή σκόνης).

Κλινοπιλόλιθος Σκόνη: Το ποσοστό κατακράτησης του μολύβδου από τον κλινοπιλόλιθο ελαττώνεται με την αύξηση της οξύτητας του διαλύματος του συγκεκριμένου μετάλλου από την τιμή pH 4 στην τιμή pH 1. Η μέγιστη κατακράτηση παρατηρήθηκε σε pH 4 και η ελάχιστη σε pH 1 (Σχήμα 5.10). Με την πάροδο του χρόνου εμφανίζεται αύξηση της απομάκρυνσης του μολύβδου από το υδατικό του διάλυμα σε όλες τις τιμές οξύτητας.

Μπεντονίτης: Το μεγαλύτερο ποσοστό κατακράτησης μολύβδου απ' τον μπεντονίτη εμφανίζεται όταν το pH του διαλύματος έχει την τιμή 4 και 3, που αποδεικνύονται ως οι βέλτιστες τιμές pH στην περίπτωση του μπεντονίτη. Εκατέρωθεν της τιμής αυτής η κατακράτηση εμφανίζεται ελαττωμένη. Η ελάχιστη απομάκρυνση μολύβδου παρατηρείται σε pH 1. Η μέγιστη κατακράτηση σε όλες τις τιμές οξύτητας εμφανίζεται στο τελικό σημείο των 120 min (Σχήμα 5.8 και 5.10).

Κλινοπιλόλιθος Κόκκοι: Η μέγιστη κατακράτηση μολύβδου εμφανίζεται σε pH 4 και η ελάχιστη σε pH 1 (Σχήμα 5.10.). Συνεπώς, το pH 4 αποδεικνύεται το πλέον βέλτιστο για την κατακράτηση μολύβδου από κλινοπιλόλιθο σε μορφή κόκκων και σκόνης. Και στην περίπτωση των κόκκων η απομάκρυνση του μολύβδου αυξάνει με την πάροδο του χρόνου σε όλες τις τιμές pH.

Επιπλέον επισημαίνονται τα εξής:

- Σε pH:1, ο μπεντονίτης εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα από το λειοτριβημένο κλινοπιλόλιθο ως προς την κατακράτηση μολύβδου και το αντίστοιχο φαινόμενο εμφανίζεται μεταξύ του κλινοπιλόλιθου σε σκόνη και σε κόκκους. Πάντως, οι μεταξύ τους διαφορές δεν είναι σημαντικές, αφού η απομάκρυνση μολύβδου εμφανίζεται ιδιαίτερα ελαττωμένη και στα τρία υλικά.
- Σε pH:2, παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο, όμως η διαφορά στην κατακράτηση είναι αυξημένη στην περίπτωση του κλινοπιλόλιθου σε κόκκους και σκόνη, ενώ εμφανίζεται εντονότερη και μεταξύ μπεντονίτη και λειοτριβημένου κλινοπιλόλιθου.
- Σε pH:3, ισχύουν τα παραπάνω. Η μοναδική διαφοροποίηση οφείλεται στο γεγονός ότι σ' αυτή την οξύτητα ο μπεντονίτης εμφανίζει παραπλήσια κατακράτηση μολύβδου με την τιμή pH:4, με αποτέλεσμα η διαφορά στα ποσοστά απομάκρυνσης μεταξύ κλινοπιλόλιθου σκόνης και μπεντονίτη να είναι μεγάλη.
- Σε pH:4, οι διαφορές στην κατακράτηση μεταξύ κλινοπιλόλιθου σκόνης και μπεντονίτη μέχρι τα 45 min αμβλύνονται. Σε τούτο συντείνει το γεγονός, ότι ο κλινοπιλόλιθος εμφανίζει μέγιστη προσρόφηση μολύβδου όταν το pH του διαλύματος του μετάλλου αυτού έχει την τιμή 4. Ωστόσο, η κατακράτηση του μπεντονίτη είναι μεγαλύτερη στο τελικό σημείο (120 min). Ο λειοτριβημένος κλινοπιλόλιθος εμφανίζει μεγαλύτερη απομάκρυνση μολύβδου σε σχέση με τον κοκκώδη σε όλους τους χρόνους.

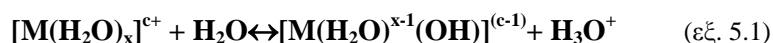
Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι:

- η μείωση της τιμής του pH επιφέρει σημαντική ελάττωση στην απομάκρυνση του μολύβδου μέσω των τριών εξεταζόμενων στερεών
- ο μπεντονίτης εμφανίζει τη μεγαλύτερη κατακράτηση μολύβδου σε όλες τις τιμές pH.

Η αυξημένη κατακράτηση στην περίπτωση του μπεντονίτη οφείλεται στη φυλλοπυριτική του δομή, όπως προαναφέρθηκε. Όσον αφορά στην ελάττωση του ποσοστού απομάκρυνσης του μετάλλου, με τη μείωση του pH από την αρχική του τιμή στην ελάχιστη (pH=1), σε όλους τους χρόνους, μια πιθανή εξήγηση είναι η εξής: είναι γνωστό ότι τα υδρογονοκατιόντα αλληλεπιδρούν με το πλέγμα των ζεολίθων και των αργίλων με διάφορους τρόπους, κύριος των οποίων είναι η εναλλαγή τους με τα κατιόντα αυτών. Έτσι τα υδρογονοκατιόντα θεωρούνται ανταγωνιστικά κατιόντα. Γενικά, όσο χαμηλότερο είναι το pH τόσο

μειώνεται η απομάκρυνση των μετάλλων, γεγονός που οφείλεται στη συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση των ιόντων H^+ στο διάλυμα (Ιγγλεζάκης, 2002). Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από μια άλλη μελέτη των Das and Bandyopadhyay. Στη μελέτη τους, για απομάκρυνση μολύβδου με χρήση βερμικουλίτη, έδειξαν ότι σε pH 2 και 3 δεν υπήρχε απομάκρυνση του μετάλλου. Σε χαμηλά pH, η ανταγωνιστικότητα των ιόντων μολύβδου και υδρογόνου για ρόφηση, ευνοεί αυτή των H^+ , και έτσι σαν αποτέλεσμα δεν υπάρχει ρόφηση των Pb^{2+} , για $pH < 3$ (Das and Bandyopadhyay, 1991).

Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί ότι το pH επηρεάζει και την υδρόλυση των μετάλλων. Η ενυδάτωση των μετάλλων στα υδατικά τους διαλύματα ακολουθείται από την υδρόλυσή τους, σύμφωνα με την παρακάτω αμφίδρομη ισορροπία, προσδίδοντας έτσι όξινες ιδιότητες στα διαλύματα των μετάλλων (Λυγερού και Ασημακόπουλος, 2001):



Με μείωση της τιμής του pH, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά και σχηματίζονται όλο και περισσότερα σύμπλοκα μετάλλου με υψηλότερο σθένος. Αυτό από μόνο του είναι καταρχήν ευνοϊκό αλλά η δράση των υδρογονοκατιόντων ως ανταγωνιστικών ιόντων είναι ισχυρότερος παράγοντας και τελικά ελέγχει το φαινόμενο.

Μια άλλη εξήγηση στην οποία μπορεί να αποδοθεί η μειωμένη κατακράτηση του μολύβδου σε χαμηλές τιμές pH στηρίζεται στο νιτρικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε για την οξίνιση του διαλύματος μολύβδου, το οποίο είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης. Όταν όμως αυξάνεται η συγκέντρωση ενός ηλεκτρολύτη, τότε οι ιοντικές ευκινησίες ελαττώνονται. Οι P. Debye και E. Hückel απέδωσαν την ελάττωση αυτή των ιοντικών ευκινησιών στην παρουσία της ιοντικής ατμόσφαιρας (ιοντικό νέφος). Στο μοντέλο του διαλύματος των Debye-Hückel κάθε ιόν περιβάλλεται από μια ιοντική ατμόσφαιρα που έχει φορτίο αντίθετου σημείου από εκείνο του κεντρικού ιόντος. Η πυκνότητα της ιοντικής ατμόσφαιρας αυξάνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (Κουλουμπή και Χρυσουλάκης, 1992). Αυτή η αύξηση της πυκνότητας της ιοντικής ατμόσφαιρας επιφέρει ελάττωση της ευκινησίας των διαφόρων ιόντων.

Η παραπάνω θεωρία είναι δυνατόν να ερμηνεύσει τη συμπεριφορά των κατιόντων μολύβδου, στις περιπτώσεις που η αύξηση της συγκέντρωσης του νιτρικού οξέος στο διάλυμά τους οδηγεί στην αύξηση της πυκνότητας του ιοντικού τους νέφους και στην ελάττωση της ευκινησίας τους. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται και τη μικρότερη απομάκρυνσή τους μέσω των τριών στερεών. Μάλιστα η ευκινησία τους (άρα και η κατακράτησή τους), ελαττώνεται τόσο περισσότερο, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και σε άλλη πειραματική έρευνα στην οποία εξετάζεται η απομάκρυνση των κατιόντων μολύβδου από υδατικά/όξινα διαλύματα με τη χρήση φυσικού μπετονίτη. Στην έρευνα αυτή παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτών (μεταξύ των οποίων και το νιτρικό οξύ) στο διάλυμα του μολύβδου, επιφέρει μείωση του ποσοστού προσρόφησης του συγκεκριμένου μετάλλου στον μπετονίτη. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στις υψηλές συγκεντρώσεις των οξέων-ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιήθηκαν, οι οποίες τείνουν να περιορίσουν την υδρόλυση του μολύβδου, με αποτέλεσμα η προσρόφηση να είναι σχετικά χαμηλή. Μάλιστα παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη τόσο μειώνεται το ποσοστό προσρόφησης του μολύβδου στον μπετονίτη. (π.χ για συγκέντρωση HNO_3 0,01M η προσρόφηση έφθανε το ποσοστό 53,97%, ενώ σε συγκέντρωση HNO_3 1M ελαττώθηκε σε 4,81%.) (Naseem and Tahir, 2001).

Στην πειραματική έρευνα της επίδρασης της οξύτητας παρατηρήθηκε σημαντική πτώση της αγωγιμότητας για χαμηλές τιμές pH. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται ότι σε υψηλές οξύτητες ο κυρίαρχος μηχανισμός κατακράτησης των κατιόντων μολύβδου και στα τρία υλικά είναι η ρόφηση και όχι η ιοντοεναλλαγή. Το pH των διηθημάτων δε μεταβλήθηκε σημαντικά και επομένως δεν ευνοήθηκε η δημιουργία ιζημάτων σε τόσο υψηλές οξύτητες.

5.3.2.2. Μελέτη pH για την απομάκρυνση Cu

Η μελέτη της επίδρασης της οξύτητας για την απομάκρυνση χαλκού από υδατικό διάλυμα, μελετήθηκε σε δύο ορυκτά, κλινοπτιλόλιθο (κοκκώδες και σε μορφή σκόνης) και βερμικουλίτη (σε μορφή σκόνης).

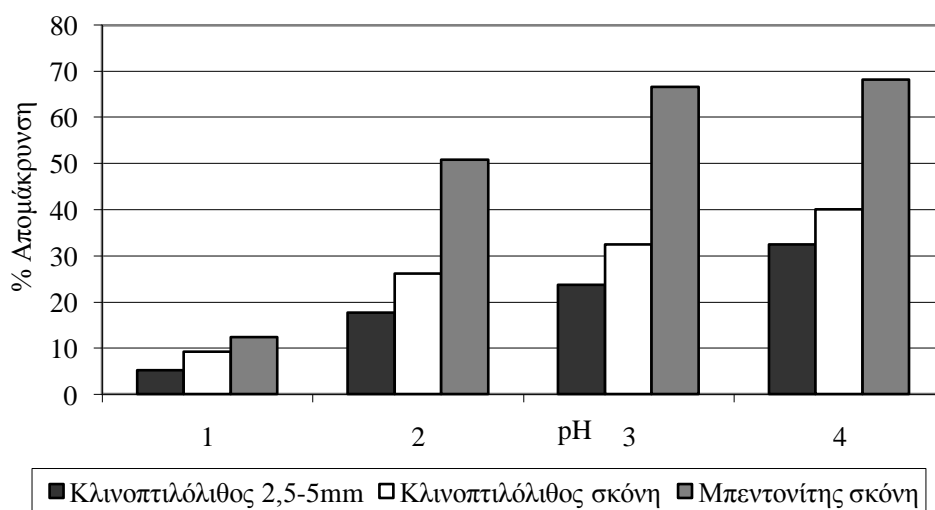
Η μείωση της οξύτητας του διαλύματος επέφερε μείωση του επιπέδου κατακράτησης και στα δύο υλικά (κλινοπιτλόλιθο και βερμικουλίτη), όσον αφορά το τελικό σημείο (120 min, Σχήμα 5.9.). Εξαιρέση σε όλα τα υλικά ήταν η κατακράτηση σε pH=3 όπου το ποσοστό κατακράτησης στο τελικό σημείο ήταν παραπλήσιο από αυτό σε pH=4. Η μικρότερη κατακράτηση σε όλα τα υλικά παρατηρήθηκε σε pH=1.

Ο βερμικουλίτης γενικά παρουσίασε το υψηλότερο ποσοστό κατακράτησης από όλα τα υλικά για όλες τις τιμές pH, αφού ως φυλλοπυριτικό υλικό επιτρέπει την ταχύτερη διέλευση των κατιόντων μεταξύ των στρωμάτων του (Grim, 1953). Ο κοκκώδης κλινοπιτλόλιθος από την άλλη είχε το μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης με εξαίρεση στο pH = 1 όπου είχε υψηλότερο ποσοστό από τον κλινοπιτλόλιθο σε μορφή σκόνης.

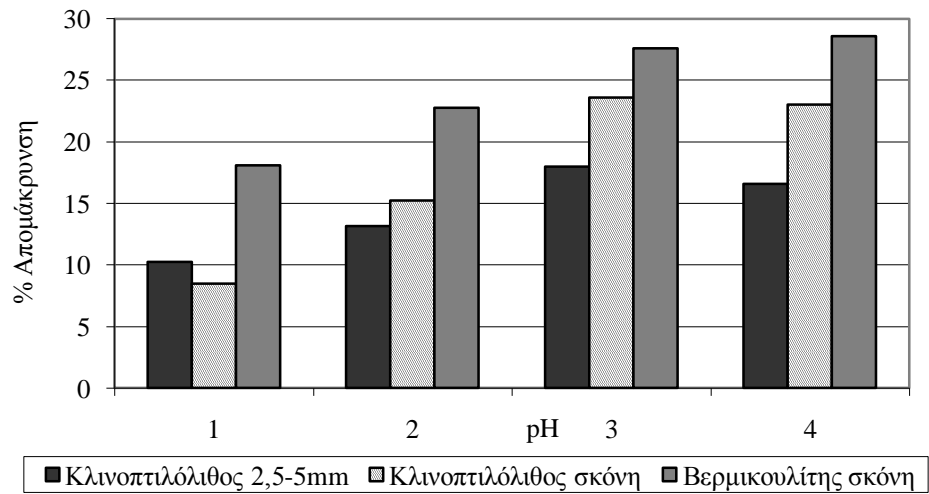
Ο βερμικουλίτης παρουσίασε τη σταθερότερη συμπεριφορά όσον αφορά την επίδραση της οξύτητας αλλά και των άλλων παραμέτρων που μελετήθηκαν. Το ποσοστό απομάκρυνσης στο τελικό σημείο παρουσίασε μείωση αντίστοιχα με τη μείωση της οξύτητας, αν και η διαφορά από το pH = 3 στο 4 ήταν πολύ μικρή. Με την πάροδο του χρόνου παρατηρήθηκε αύξηση στο ποσοστό κατακράτησης σε όλα τα pH, εξαίρεση ίσως το pH 3 το οποίο φάνηκε να φθάνει σε ισορροπία. Γενικά, συμπεραίνεται ότι η μείωση της οξύτητας μειώνει το ποσοστό κατακράτησης μετάλλου. Όπως προαναφέρθηκε ο βερμικουλίτης παρουσίασε το υψηλότερο ποσοστό κατακράτησης σε όλα τα pH, αφού ως φυλλοπυριτικό υλικό επιτρέπει την ταχύτερη διέλευση των κατιόντων μεταξύ των στρωμάτων του (Grim, 1953).

Όσον αφορά την ελάττωση γενικά της απομάκρυνσης του μετάλλου, με τη μείωση του pH από την αρχική του τιμή στην ελάχιστη (pH=1), σε όλους τους χρόνους, μια πιθανή εξήγηση είναι η εξής: είναι γνωστό ότι τα υδρογονοκατιόντα αλληλεπιδρούν με το πλέγμα των ζεολίθων και των αργίλων με διάφορους τρόπους, κύριος των οποίων είναι η εναλλαγή τους με τα κατιόντα αυτών. Έτσι τα υδρογονοκατιόντα θεωρούνται ανταγωνιστικά κατιόντα. Γενικά, όσο χαμηλότερο είναι το pH τόσο μειώνεται η απομάκρυνση των μετάλλων, γεγονός που οφείλεται στη συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση των ιόντων H⁺ στο διάλυμα (Ιγγλεζάκης, 2002).

Μια εναλλακτική εξήγηση στην οποία μπορεί να αποδοθεί η μειωμένη κατακράτηση του χαλκού σε χαμηλές τιμές pH στηρίζεται στο οξύ που χρησιμοποιήθηκε για την οξίνιση του διαλύματος. Είναι γνωστό ότι το νιτρικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε για τις οξινίσεις είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης. Όταν όμως αυξάνεται η συγκέντρωση ενός ηλεκτρολύτη, τότε η ευκίνησια και κινητικότητα των ιόντων ελαττώνεται.

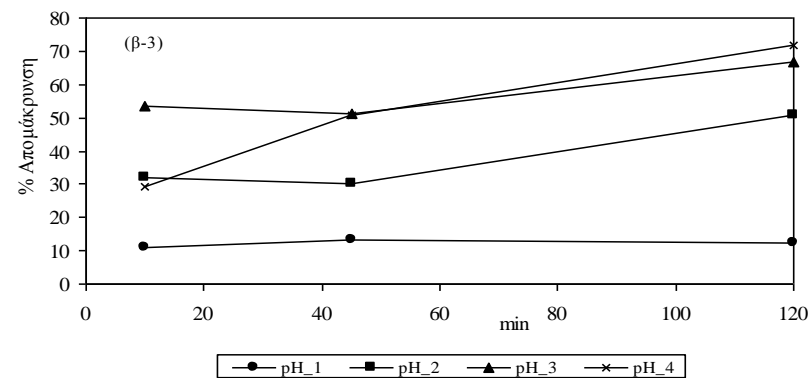
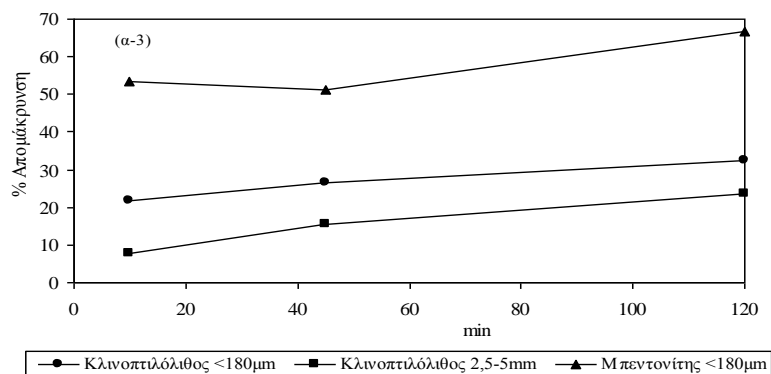
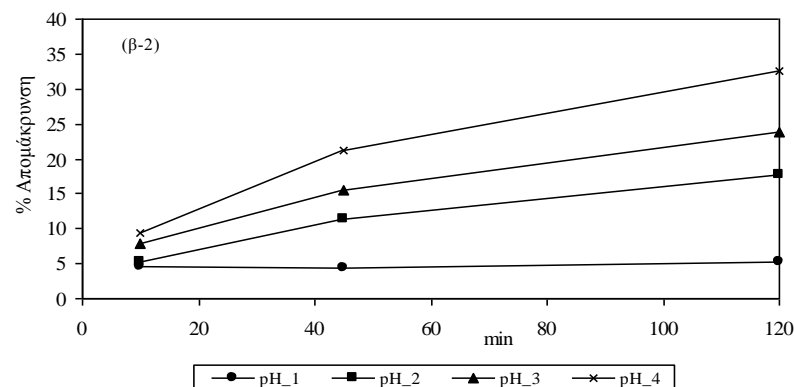
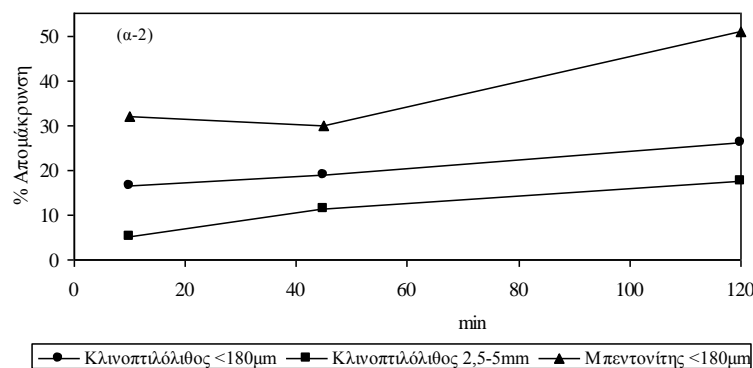
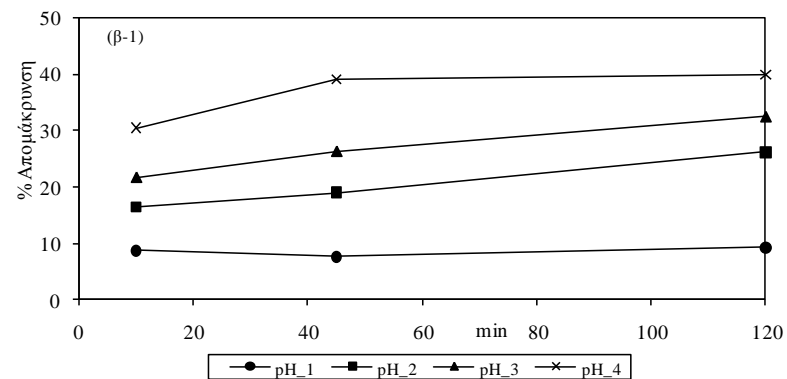
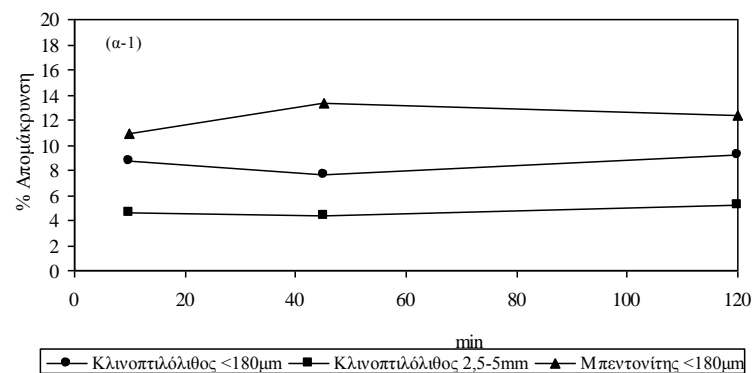


Σχήμα 5.8. Επίδραση οξύτητας Pb – 120min

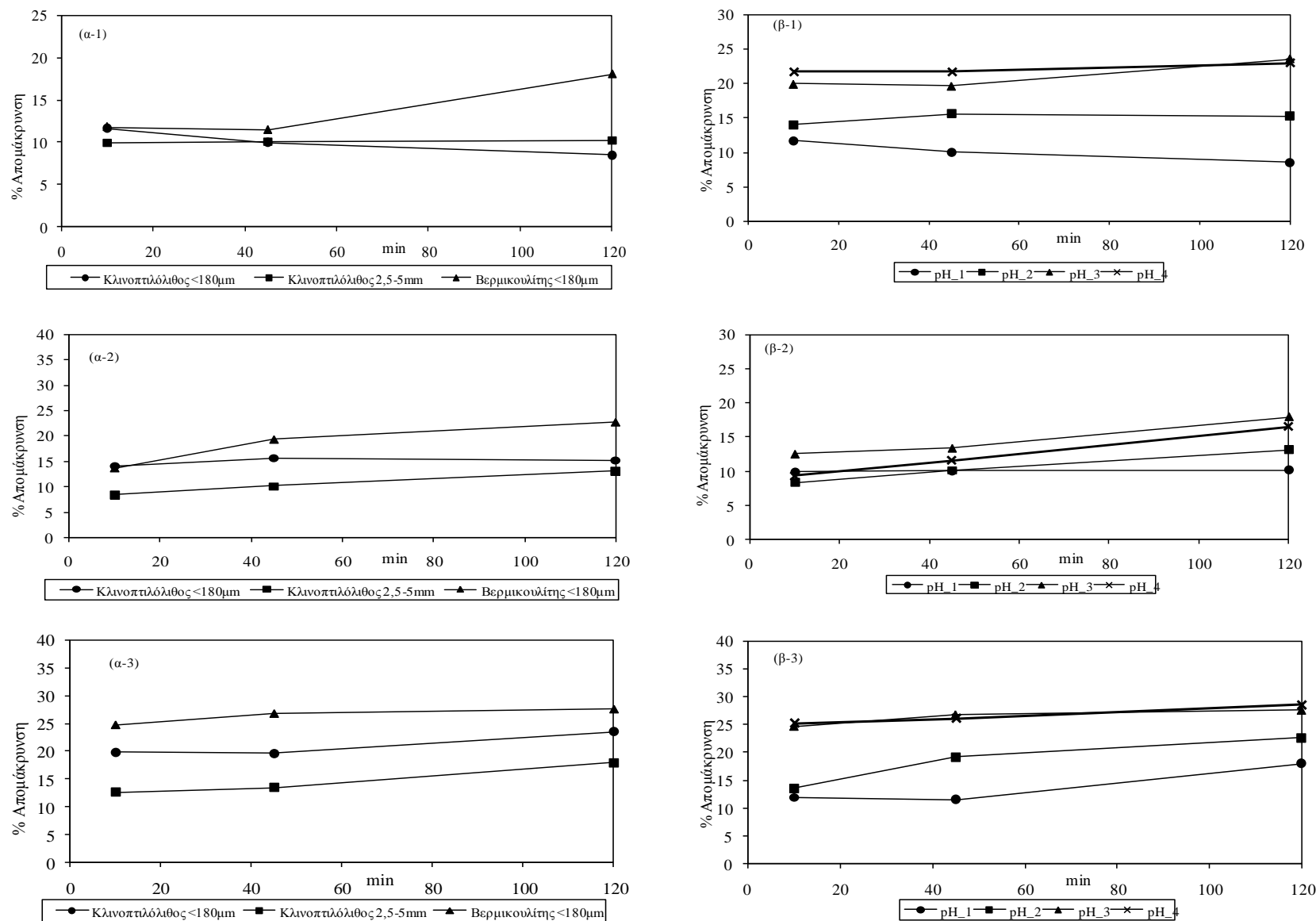


Σχήμα 5.9. Επίδραση οξύτητας Cu – 120min

Από το Σχήμα 5.9. φαίνεται ότι για pH 1, η εκλεκτικότητα της απομάκρυνσης του χαλκού αλλάζει, δίδοντας μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης για τον κοκκώδες κλινοπτιλόλιθο παρά για τη σκόνη του ίδιου ορυκτού, αφού επηρεάζεται η υδρόλυση των μετάλλων και άρα το ενεργό φορτίο των εναλασσομένων μετάλλων.



Σχήμα 5.10. (α-1) Pb-pH-1, (α-2) Pb-pH-2, (α-3) Pb-pH-3, (β-1) Pb_κλινοπτιλόλιθος σκόνη_pH, (β-2) Pb_ κλινοπτιλόλιθος (κοκκώδες)_pH, (β-3) Pb_μπεντονίτης_pH



Σχήμα 5.11. (α-1) Cu-pH-1, (α-2) Cu-pH-2, (α-3) Cu-pH-2, (β-1) Cu_κλινοπτιλόλιθος (σκόνη)_pH, (β-2) Cu_ κλινοπτιλόλιθος (κοκκώδες)_pH, (β-3) Cu_βερμικουλίτης_pH

5.3.3. Επίδραση Θερμοκρασίας

Όπως αναφέρθηκε στην πειραματική διαδικασία, η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, στην ιοντοεναλλαγή μετάλλων, μελετήθηκε σε τρεις θερμοκρασίες (30,45,60°C), για δύο μέταλλα (Cu, Pb) σε τρία φυσικά ορυκτά για διαφορετικούς χρόνους επαφής (10,45,120 min).

5.3.3.1. Μελέτη επίδρασης θερμοκρασίας για την απομάκρυνση Pb

Κλινοπτιλόλιθος Σκόνη: Η κατακράτησή του δεν εμφανίζει σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των τριών μελετώμενων θερμοκρασιών (30,45,60°C), στους μικρότερους χρόνους (10,45 min). Αντίθετα, παρουσιάζει μια σχετικά μικρή αυξητική τάση στο τελικό σημείο (120 min), που ακολουθεί την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 5.12(β-1)).

Μπεντονίτης: Το υλικό αυτό εμφανίζει αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του μολύβδου από το διάλυμα, σε όλους τους χρόνους, με την άνοδο της θερμοκρασίας. Ιδιαίτερα αισθητή είναι η αύξηση που παρατηρείται σε χρόνο 120 min, στους 60°C. Μοναδική εξαίρεση είναι η κατακράτηση του μολύβδου από μπετονίτη στους 60°C και χρόνο 10 min, που παρουσιάζεται ελαττωμένη σε σχέση με τα αντίστοιχα ποσοστά σε μικρότερες θερμοκρασιακές τιμές (30°C, 45°C) (Σχήμα 5.12(β-3)).

Κλινοπτιλόλιθος Κόκκοι: Αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση του ποσοστού κατακράτησης του μολύβδου από τους κόκκους. Η αύξηση είναι μεγαλύτερη στους χρόνους 45 και 120min (Σχήμα 5.12(β-2)).

Ο λειοτριβημένος κλινοπτιλόλιθος εμφανίζει αρκετά μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης μολύβδου σε σχέση με τον κοκκώδη μέχρι το χρόνο των 45 min και στις τρεις θερμοκρασίες. Ωστόσο, στο τελικό σημείο (120 min), η διαφοροποίηση κατακράτησης μεταξύ των δύο υλικών και στις τρεις θερμοκρασίες δεν είναι σημαντική. Συγκεκριμένα ελαχιστοποιείται στη θερμοκρασία των 60°C.

Ο μπεντονίτης εμφανίζει μεγαλύτερα ποσοστά κατακράτησης ως προς τη σκόνη κλινοπτιλόλιθου σε όλους σχεδόν τους χρόνους (εξαίρεση στο χρόνο 10 min, στους 30 και 60°C). Η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο αυτών υλικών είναι και πάλι εμφανής με την πάροδο των 120 min. Μάλιστα, ο μπεντονίτης εμφανίζει στο χρόνο αυτό και στη θερμοκρασία των 60°C, τη μεγαλύτερη κατακράτηση που παρατηρήθηκε στη συγκεκριμένη κατηγορία πειραμάτων της παρούσας μελέτης.

5.3.3.2. Μελέτη επίδρασης θερμοκρασίας για την απομάκρυνση Cu

Και στα δύο υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, κλινοπτιλόλιθο και βερμικουλίτη, η αύξηση της θερμοκρασίας προκάλεσε αύξηση του ποσοστού κατακράτησης κατιόντων χαλκού από το διάλυμα, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.13.

Σημειώνεται ότι, ενώ και στις δύο μορφές κλινοπτιλόλιθου με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση του ποσοστού κατακράτησης χαλκού από το διάλυμα, στην περίπτωση του βερμικουλίτη η αύξηση της θερμοκρασίας από 45 σε 60 °C δεν επιφέρει ουσιαστική μεταβολή στο ποσοστό κατακράτησης. Να σημειωθεί, επίσης, ότι σε όλες τις θερμοκρασίες, τη μεγαλύτερη κατακράτηση είχε ο βερμικουλίτης από τα τρία υλικά.

Οι λόγοι στους οποίους πιθανόν να οφείλονται οι παραπάνω παρατηρήσεις αναφέρθηκαν στην παράγραφο συζήτησης των αποτελεσμάτων της επίδρασης χρόνου. Γενικά, εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση του ποσοστού κατακράτησης του κατιόντος μολύβδου και από τα τρία υλικά. Αυτό, μπορεί να ερμηνευθεί αν λάβουμε υπόψη ότι αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της ευκινησίας και της ταχύτητας των ιόντων. Η αύξηση αυτή είναι μάλιστα σημαντικότερη στα ιόντα με μικρότερη πραγματική ακτίνα (άρα και μεγαλύτερη φαινόμενη ακτίνα διαλύτωσης), δηλαδή στα ιόντα με μικρότερες τιμές ευκινησιών και ταχυτήτων. Αυτό συμβαίνει γιατί όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, το φαινόμενο της διαλύτωσης, ως εξώθερμο, αναστρέφεται, δηλαδή ένα μέρος του διαλυτικού απομακρύνεται από τη στοιβάδα διαλύτωσης με συνέπεια την ελάττωση της ακτίνας του διαλυτωμένου ιόντος. Η ελάττωση είναι μεγαλύτερη στο μεγαλύτερο διαλυτωμένο ιόν γιατί απομακρύνονται περισσότερα μόρια νερού, με συνέπεια να αυξάνεται περισσότερο η ιοντική του ευκινησία (Κουλουμπή και Χρυσουλάκης, 1992).

Το παραπάνω φαινόμενο βρήκε εφαρμογή στο κατιόν του μολύβδου, όχι όμως σε μεγάλο ποσοστό, με δεδομένο ότι ο μολύβδος έχει μικρή ακτίνα διαλύτωσης. Πάντως, είναι γεγονός ότι η ευκινησία του αυξήθηκε και αυτό συντέλεσε στην αύξηση του ποσοστού κατακράτησής του από τα τρία στερεά.

Μια άλλη πιθανή εξήγηση που αφορά ως επί το πλείστον τους ζεόλιθους είναι ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία αυξάνονται οι συντελεστές διάχυσης του μολύβδου, ενώ οι διάφορες δυνάμεις που δρουν επιβραδυντικά μέσα στο πλέγμα του ζεόλιθου γίνονται λιγότερο έντονες (Ιγγλεζάκη, 2002).

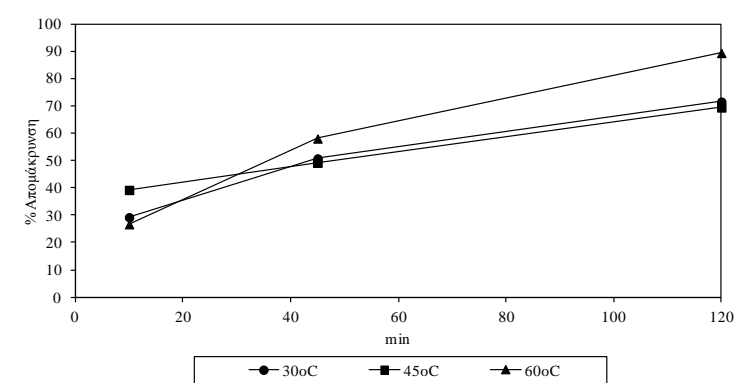
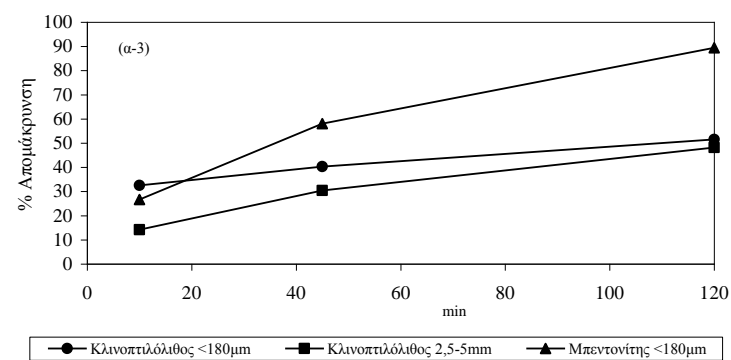
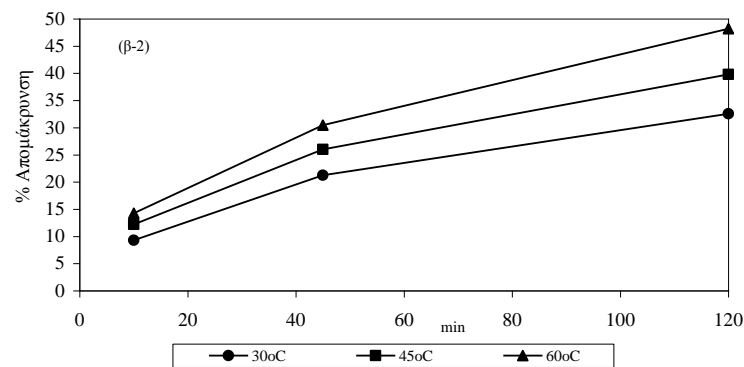
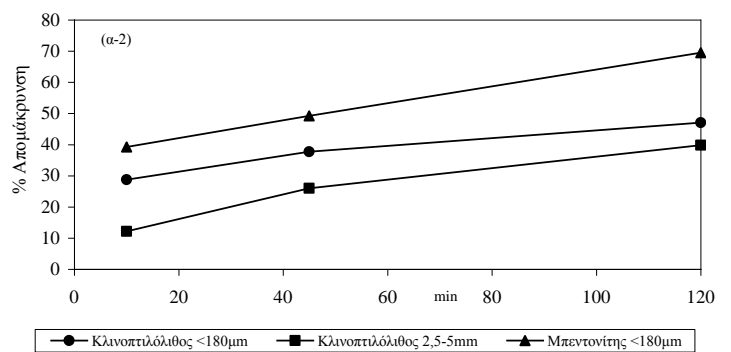
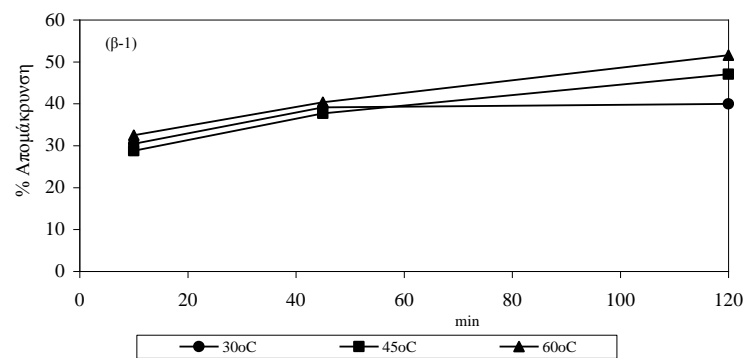
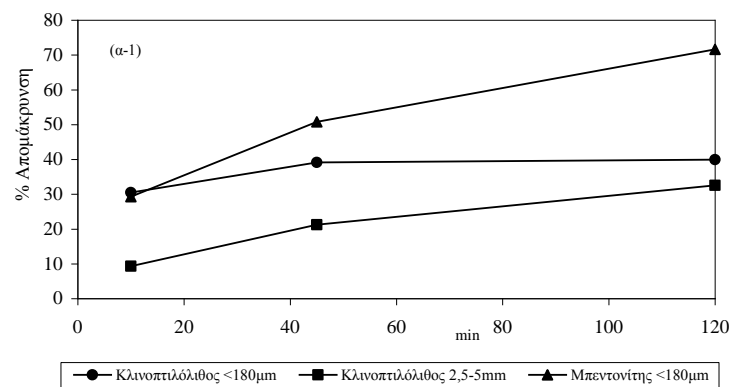
Ανάλογη μελέτη που αφορά την κινητική της απομάκρυνσης μολύβδου από υδατικό του διάλυμα με τη χρήση μπετονίτη, απέδειξε ότι η κατακράτηση του συγκεκριμένου μετάλλου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η εξήγηση που δόθηκε καθιστά την αύξηση της θερμοκρασίας σαν παράγοντα αύξησης της τάσης των προσροφημένων κατιόντων να απομακρυνθούν από το πλέγμα του μπετονίτη και να επιστρέψουν στο διάλυμα (Bereket et al., 1997).

Στο ίδιο περίπου συμπέρασμα κατέληξε και άλλη μελέτη που αφορά την κατακράτηση του κατιόντος ψευδαργύρου από μπετονίτη. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός προσρόφησης του ψευδαργύρου στον μπετονίτη αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας (Mellah and Chegrouche, 1997).

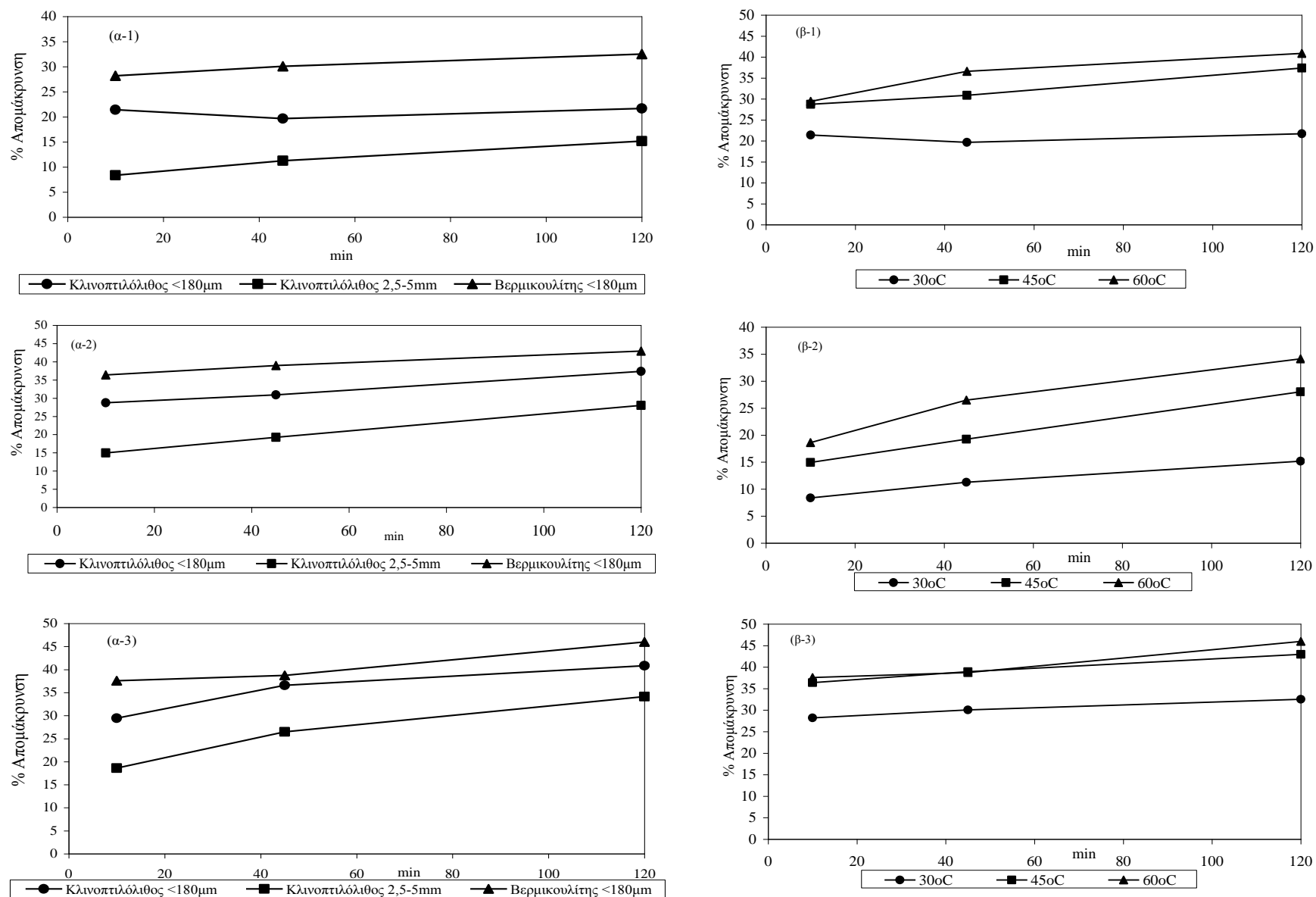
Τα παραπάνω συμπεράσματα έρχονται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας πειραματικής εργασίας, η οποία απέδειξε ότι αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει (εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων) αύξηση της κατακράτησης των μετάλλων από τον κλινοπιλόλιθο (σκόνη και κόκκοι) και τον μπετονίτη.

Τέλος, το pH και η αγωγιμότητα δεν παρουσίασαν σημαντική μεταβολή, γεγονός που μαρτυρά τη μη δημιουργία ιζημάτων αλλά και ότι η ιοντοεναλλαγή είναι ο κύριος μηχανισμός κατακράτησης του μολύβδου από τα τρία υλικά σε όλες τις θερμοκρασίες.

Κατά κανόνα η εκλεκτικότητα (selectivity) ενός ιοντοεναλλάκτη βελτιώνεται με τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος και της θερμοκρασίας. Αυτή η εξάρτηση της εκλεκτικότητας από τη θερμοκρασία παρουσιάζει εξαιρέσεις, όπως γίνεται στην περίπτωση των δισθενών ιόντων, όπου η εκλεκτικότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.12. (α-1) Pb-30°C, (α-2) Pb-45°C, (α-3) Pb-60°C, (β-1) Κλινοπτιλόλιθος (σκόνη)-Pb, (β-2) Κλινοπτιλόλιθος (κοκκώδες)-Pb, (β-3) Μπεντονίτης-Pb



Σχήμα 5.13. (α-1) Cu-30°C, (α-2) Cu-45°C, (α-3) Cu-60°C, (β-1) Κλινοπτιλόλιθος (σκόνη)-Cu, (β-2) Κλινοπτιλόλιθος (κοκκώδες)-Cu, (β-3) Βερμικουλίτης-Cu

5.3.4. Επίδραση ανάδευσης

Όπως αναφέρθηκε στην πειραματική διαδικασία, η μελέτη της επίδρασης της ανάδευσης (ανάδευση με τάρακτρο τύπου προπέλας), στην ιοντοεναλλαγή μετάλλων, μελετήθηκε σε τρεις ταχύτητες ανάδευσης (100, 200, 400 rpm), για δύο μέταλλα (Cu, Pb) σε τρία φυσικά ορυκτά για διαφορετικούς χρόνους επαφής (5,10,20,45,120 min).

5.3.4.1. Μελέτη επίδρασης ανάδευσης για την απομάκρυνση Pb

Κλινοπιλόλιθος Σκόνη: Το ποσοστό κατακράτησης μολύβδου από αυτόν δε διαφέρει σημαντικά στην περίπτωση της μη ανάδευσης και της ανάδευσης με ταχύτητα 100 rpm. Η σημαντικότερη αύξηση εμφανίζεται στο τελικό σημείο (120 min), όπου η κατακράτηση εμφανίζει μια αρκετά σημαντική απόκλιση σε σχέση με τη μη ανάδευση (52,7% έναντι 35,9%). Σε μεγαλύτερες ταχύτητες η απομάκρυνση του μολύβδου από το υδατικό του διάλυμα αυξάνει με την αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης. Η άνοδος της κατακράτησης είναι περισσότερο εμφανής μεταξύ των ταχυτήτων 100 και 200 rpm, ενώ τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης μολύβδου δε διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των ταχυτήτων 200 και 400 rpm. Γενικά, με την πάροδο του χρόνου η κατακράτηση του μετάλλου τόσο από το υλικό αυτό όσο και από τα υπόλοιπα αυξάνεται (Σχήμα 5.14(β-1)).

Μπεντονίτης: Το ποσοστό κατακράτησης μολύβδου από τον μπεντονίτη αυξάνεται σημαντικά με την ανάδευση και στις τρεις ταχύτητες (100,200,400 rpm). Η αύξηση αυτή είναι μεγαλύτερη στις ταχύτητες 200 και 400 rpm, ενώ στο τελικό σημείο (120 min), η απομάκρυνση του μολύβδου από το διάλυμά του είναι σχεδόν πλήρης σε όλες τις ταχύτητες ανάδευσης (Σχήμα 5.14(β-3)).

Κλινοπιλόλιθος Κόκκοι: Το ποσοστό κατακράτησης του μετάλλου από αυτόν αυξάνει σημαντικά σε ανάδευση υπό ταχύτητα 100 rpm, ως προς τη μη ανάδευση. Η αύξηση είναι περισσότερο εμφανής στο χρόνο των 120 min, όπου η κατακράτηση από 28,5% στη μη ανάδευση γίνεται 40,3% στην ανάδευση με ταχύτητα 100 rpm. Η απομάκρυνση του μολύβδου από τους κόκκους δε διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ των ταχυτήτων 100 και 200 rpm. Μάλιστα, στην ταχύτητα των 400 rpm η κατακράτηση του συγκεκριμένου κατιόντος εμφανίζεται ελαττωμένη κατά μικρά ποσοστά σε όλους τους χρόνους, ως προς την αντίστοιχη κατακράτηση σε ταχύτητα 200 rpm (Σχήμα 5.14(β-2)).

Ο κλινοπιλόλιθος σε μορφή σκόνης εμφανίζει σημαντικά μεγαλύτερη κατακράτηση σε σχέση με το μη λειοτριβημένο και στις τρεις ταχύτητες ανάδευσης.

Ο μπεντονίτης είναι το υλικό με τη μεγαλύτερη κατακράτηση σε όλες τις ταχύτητες και χρόνους. Συγκεκριμένα, επιτυγχάνει σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του μετάλλου με το πέρας των 120min.

Συμπερασματικά και εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων, προκύπτει ότι η ανάδευση υποβοηθά σημαντικά την απομάκρυνση του μολύβδου από το διάλυμά του και την κατακράτησή του τόσο από τον κλινοπιλόλιθο όσο και από τον μπεντονίτη. Μάλιστα, αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης επιφέρει και αύξηση του ποσοστού κατακράτησης του συγκεκριμένου μετάλλου από τα στερεά. Η επίδραση της ανάδευσης είναι δυνατόν να ερμηνευτεί ως εξής: το κατιόν του μολύβδου κατά τη μεταφορά του προς το στερεό συναντάει αντίσταση στη φάση του διαλύματος, στο λεπτό οριακό στρώμα υγρού που είναι προσκολλημένο στα σωματίδια του στερεού και κατά τη διάχυσή του μέσα στον ιοντοεναλλάκτη.

Η ανάδευση δεν επηρεάζει τη διάχυση εντός του στερεού, αλλά το ρυθμό μεταφοράς μάζας στη φάση του διαλύματος στο οριακό στρώμα που περιβάλλει τα σωματίδια του ιοντοεναλλακτικού μέσου. Συγκεκριμένα, η μεταφορά του κατιόντος στη φάση του οριακού στρώματος γίνεται με συναγωγή. Όμως ο ρυθμός μεταφοράς μάζας με συναγωγή είναι άμεση συνάρτηση της ταχύτητας ανάδευσης. Κατά συνέπεια, αύξηση της ταχύτητας μέσω της ανάδευσης επιφέρει αντίστοιχη αύξηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας με συναγωγή και κατ' επέκταση οδηγεί σε μεγαλύτερη κατακράτηση του μολύβδου και από τα τρία στερεά. Το υγρό οριακό στρώμα που είναι προσκολλημένο στην εξωτερική επιφάνεια κάθε στερεού, επηρεάζεται σημαντικά από την ανάδευση. Συγκεκριμένα, το πάχος του ελαττώνεται μέσω αυτής και η μείωσή του είναι τόσο μεγαλύτερη όσο ισχυρότερη είναι η ανάδευση [Γγλεζάκη, 2002; Barthelmy, 2009] Όμως η ελάττωση του πάχους του οριακού στρώματος οδηγεί σε μείωση της αντίστασης κατά τη

μεταφορά των κατιόντων δια μέσω αυτού και κατά συνέπεια στην αύξηση του ρυθμού μεταφοράς του μετάλλου εντός του οριακού στρώματος και της κατακράτησής του από τα τρία στερεά.

Στη βιβλιογραφία, από πειραματική μελέτη της απομάκρυνσης των κατιόντων ψευδαργύρου από το υδατικό τους διάλυμα με τη χρήση μπεντονίτη, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης επιφέρει μείωση της ποσότητας των κατιόντων ψευδαργύρου που προσροφώνται στον μπεντονίτη. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στη θραύση των σωματιδίων του μπεντονίτη που εμφανίζεται σε υψηλές ταχύτητες ανάδευσης και η οποία παρεμποδίζει τη μεταφορά μάζας. Μια άλλη εξήγηση που δόθηκε ήταν ότι το αιώρημα δεν ήταν ομοιογενές σε μεγάλες ταχύτητες ανάδευσης της τάξης των 500 rpm. Γι' αυτό προτιμήθηκε μια μέση ταχύτητα της τάξης των 200 rpm για τη διεξαγωγή των πειραμάτων (Petrus and Warchol, 2003).

Γενικά, το pH αυξήθηκε σημαντικά στα διηθήματα και των τριών εξεταζόμενων υλικών, ιδιαίτερα στις υψηλές ταχύτητες και στους μεγάλους χρόνους ανάδευσης. Μάλιστα, όσο μεγαλύτερη ήταν η κατακράτηση του μολύβδου από τα στερεά τόσο περισσότερο αυξημένο εμφανιζόταν το pH. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην απομάκρυνση του μολύβδου από το διάλυμά του που συνεισφέρει στην αύξηση του pH. Το υλικό του οποίου τα διηθήματα εμφάνισαν τη μεγαλύτερη άνοδο pH ήταν ο μπεντονίτης. Πάντως, δεν εμφανίστηκε ίζημα σε κανένα διηθήμα αν και στην περίπτωση του μπεντονίτη παρατηρήθηκε ένα θόλωμα που αποδόθηκε στη θραύση των σωματιδίων του και τη δημιουργία σκόνης, που λαμβάνει χώρα κατά την ανάδευση. Η αγωγιμότητα δε μεταβλήθηκε σημαντικά, γεγονός που καθιστά την ιοντοεναλλαγή ως το βασικό μηχανισμό κατακράτησης του μολύβδου

5.3.4.2. Μελέτη επίδρασης ανάδευσης για την απομάκρυνση Cu

Η ανάδευση, όπως ήταν αναμενόμενο οδήγησε σε αύξηση της απομάκρυνσης χαλκού, αφού παρατηρήθηκε μια σημαντική αύξηση στο ποσοστό κατακράτησης, στο τελικό σημείο (120min) για όλα τα υλικά σε σχέση με τα αποτελέσματα των πειραμάτων χωρίς την εφαρμογή ανάδευσης. Ο βερμικουλίτης ήταν το υλικό που παρουσίασε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης σε όλες τις ταχύτητες ανάδευσης σε όλους τους χρόνους σε αντίθεση με τον κοκκώδη κλινοπτιλόλιθο ο οποίος είχε τη μικρότερη κατακράτηση (Σχήμα 5.15).

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του κοκκώδη κλινοπτιλόλιθου παρατηρήθηκε ο σχεδόν διπλασιασμός του ποσοστού απομάκρυνσης στο τελικό σημείο σε σχέση με τη μη ανάδευση, αφού από 11,17% η απομάκρυνση έφτασε στο 21,76% για ταχύτητες ανάδευσης 100 rpm. Στις 200 και 400 rpm η απομάκρυνση ήταν σχεδόν η ίδια στο τελικό σημείο παρόλο που στα πρώτα λεπτά στις 200 rpm παρατηρήθηκε υψηλότερη κατακράτηση. Στις 200 rpm έφτασε έως 26,1% και στις 400 rpm έως 26,91%. Με την πάροδο επίσης, του χρόνου παρατηρήθηκε αύξηση στο ποσοστό κατακράτησης χωρίς να έχει επιτευχθεί ισορροπία στο σύστημα.

Ο κλινοπτιλόλιθος σε μορφή σκόνης εμφάνισε μια πιο ομαλή συμπεριφορά από τον κοκκώδη. Στις 100 rpm παρατηρήθηκε μια αύξηση στο ποσοστό απομάκρυνσης στο τελικό σημείο της τάξης του 40% περίπου σε σχέση με τη μη ανάδευση, αφού από το 17,68% έφτασε το 25,1%. Στις 200 rpm το ποσοστό απομάκρυνσης σχεδόν διπλασιάστηκε σε σχέση με τη μη ανάδευση φτάνοντας στο 34,94% και στις 400 rpm έφτασε το 37,3%. Όπως και στην περίπτωση του κοκκώδη κλιν/θου, με την πάροδο του χρόνου παρατηρήθηκε αύξηση στο ποσοστό κατακράτησης χωρίς να έχει έλθει σε ισορροπία το σύστημα.

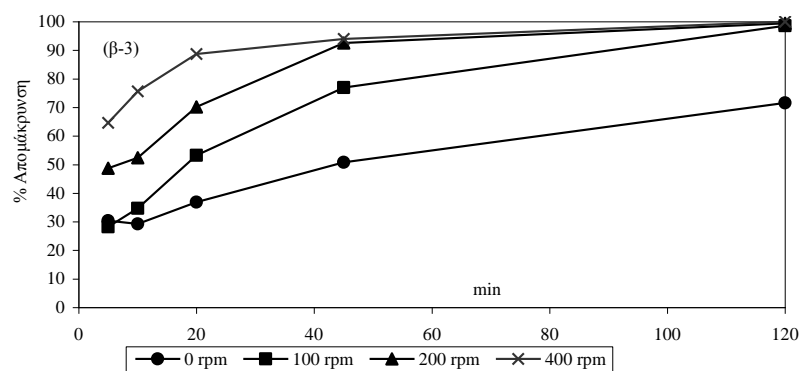
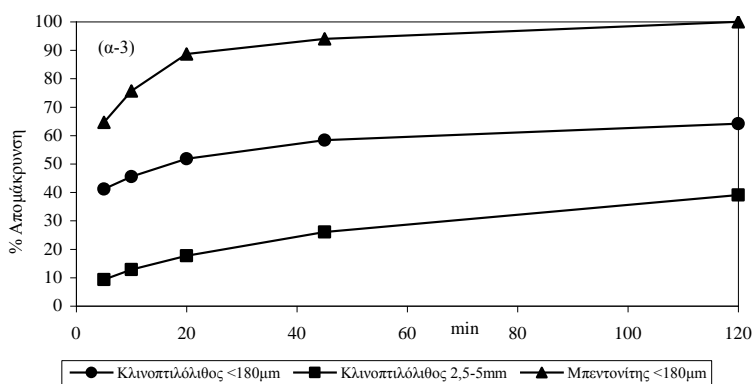
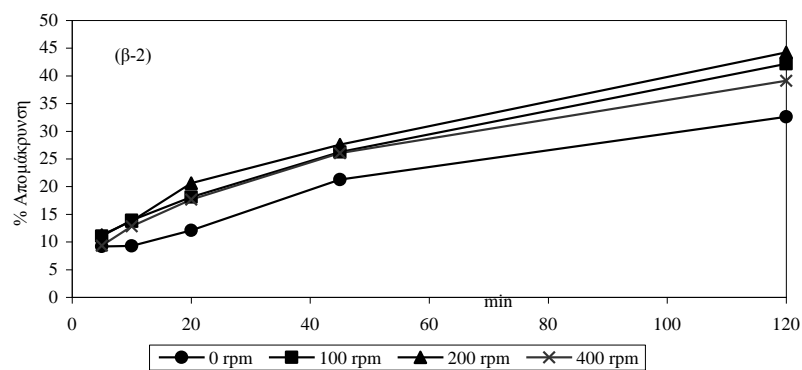
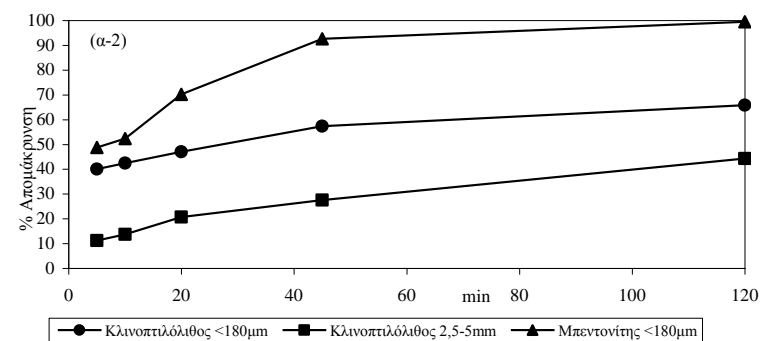
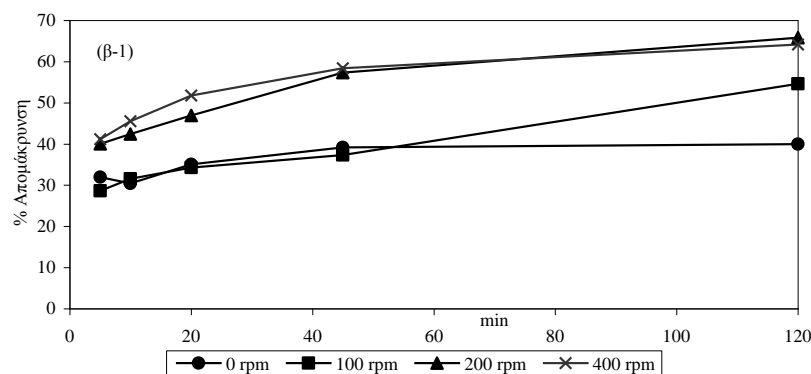
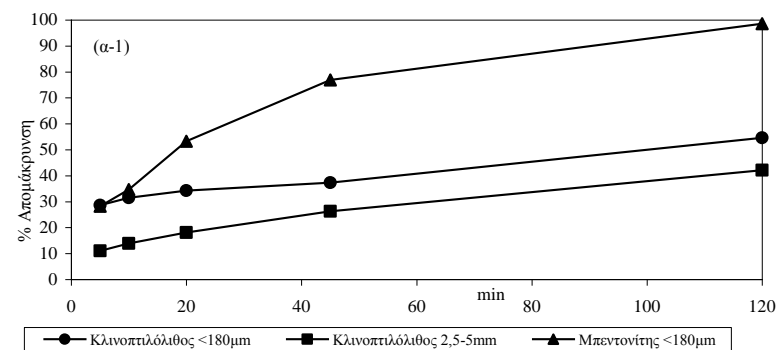
Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού συγκρίνοντας όλα τα πειραματικά αποτελέσματα συνολικά, επιτεύχθηκε με τη χρήση βερμικουλίτη με ανάδευση στις 400 rpm. Το ποσοστό απομάκρυνσης που επιτεύχθηκε ήταν της τάξης του 67,5 %. Στις 100 και 200 rpm επιτεύχθηκαν απομακρύνσεις της τάξης του 47,5 και 56 % αντίστοιχα. Και πάλι, όπως και στις περιπτώσεις των άλλων υλικών με την πάροδο του χρόνου το ποσοστό απομάκρυνσης αυξήθηκε.

Όπως συμπερασματικά παρατηρήθηκε και στην αρχή, η ανάδευση επηρεάζει το ρυθμό ιοντοεναλλαγής και εν τέλει το ποσοστό απομάκρυνσης κατιόντων χαλκού από το διάλυμα. Με την ανάδευση η κατακράτηση χαλκού είναι μεγαλύτερη και μεγαλώνει επίσης όσο αυξάνεται η ταχύτητα ανάδευσης.

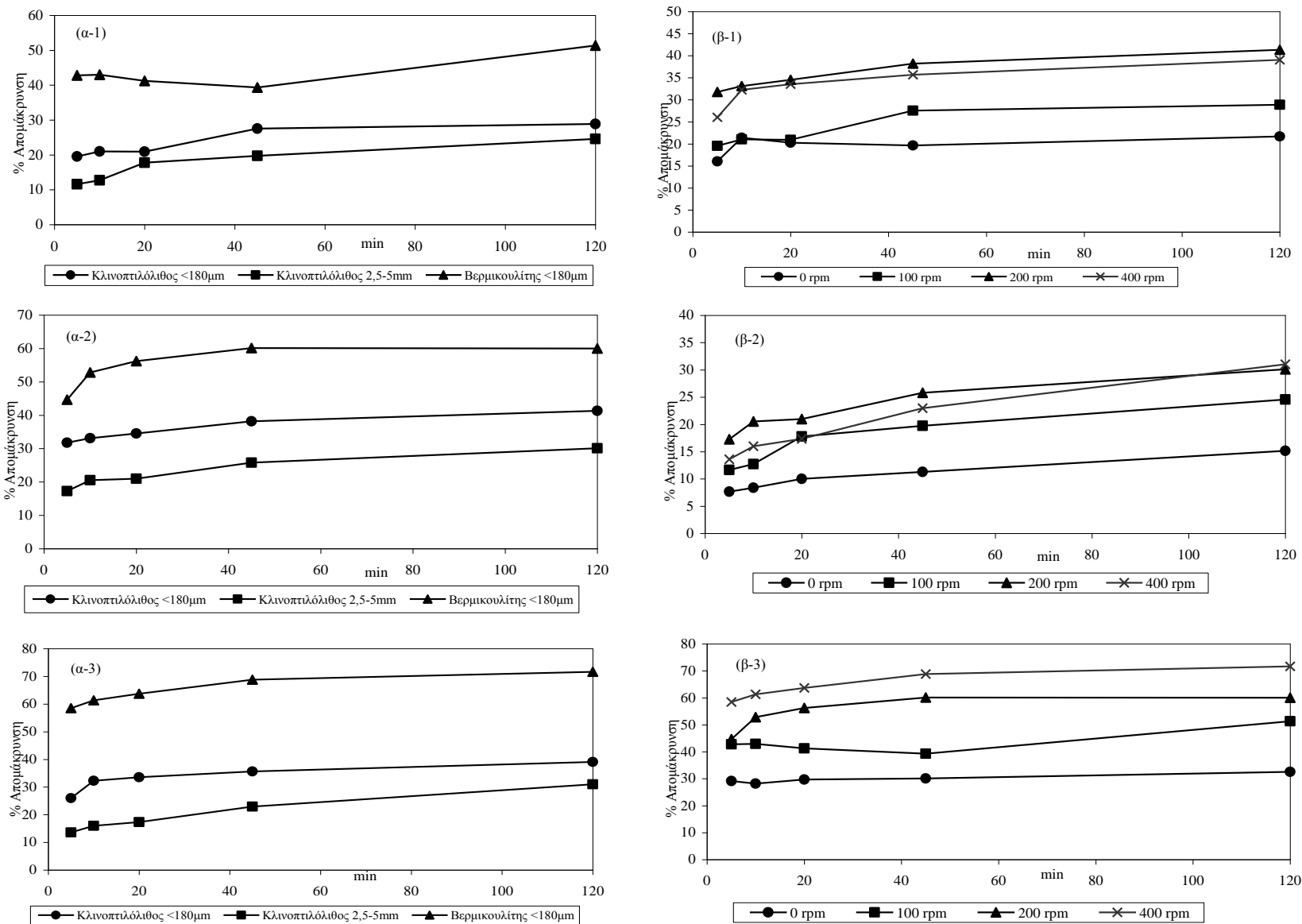
Η ανάδευση επηρεάζει το ρυθμό ιοντοεναλλαγής πρώτιστα γιατί με την κίνηση του υγρού μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του ορυκτού είναι προσβάσιμο στα κατιόντα χαλκού. Υπάρχουν δηλαδή περισσότερα διαθέσιμα κέντρα ιοντοεναλλαγής με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού κατακράτησης χαλκού.

Η ανάδευση ωστόσο δεν επηρεάζει το εσωτερικό των σωματιδίων της στερεάς φάσης. Επηρεάζει όμως το πάχος του λεπτού οριακού στρώματος υγρού το οποίο είναι προσκολλημένο στην εξωτερική επιφάνεια κάθε στερεού σωματιδίου. Μέσα στα στερεά σωματίδια και δια μέσω του προσκολλημένου στρώματος υγρού η μεταφορά μάζας μπορεί να γίνει μόνον με διάχυση (diffusion). Το πάχος λοιπόν του οριακού στρώματος, το οποίο θεωρείται ακίνητο και η μεταφορά μάζας εντός του γίνεται μόνο με διάχυση, ελαττώνεται με την ανάδευση και όσο η ταχύτητα αυτής αυξάνεται. Τα κατιόντα χαλκού μεταφέρονται στο οριακό στρώμα από τον κύριο όγκο του υγρού με συναγωγή, ο ρυθμός της οποίας αυξάνεται λόγω της εξαναγκασμένης ροής του υγρού με την ανάδευση, επομένως αυξάνεται και ο ρυθμός ιοντοεναλλαγής και κατακράτησης κατιόντων χαλκού στην προκειμένη περίπτωση (Λυγερού και Κουμούτσος, 1991).

Τέλος, δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική διαφοροποίηση της αγωγιμότητας, κάτι που δεικνύει ότι η ιοντοεναλλαγή ήταν ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης κατιόντων χαλκού. Η οξύτητα από την άλλη παρουσίασε αύξηση κυρίως στο βερμικουλίτη και τον κλινοπιτιλόλιθο σε μορφή σκόνης, χωρίς όμως να παρατηρηθεί οποιαδήποτε καταβύθιση ιζήματος.



Σχήμα 5.14., Επίδραση ανάδευσης για απομάκρυνση Pb, (α-1)100rpm, (α-2) 200rpm, (α-3) 400rpm, (β-1) Κλινοπτιλόλιθος (σκόνη), (β-2) Κλινοπτιλόλιθος (κοκκώδες), (β-3) Μπεντονίτης.



Σχήμα 5.15. Επίδραση ανάδευσης για απομάκρυνση Cu (α-1) 100gpm, (α-2) 200gpm, (α-3) 400gpm (β-1)Κλινοπιτλόλιθος (σκόνη), (β-2) Κλινοπιτλόλιθος (κοκκώδες), (β-3) Βερμικουλίτης

5.3.5. Μέγιστο επίπεδο εναλλαγής

Ο υπολογισμός του μέγιστου επιπέδου εναλλαγής πραγματοποιείται κάτω από συνθήκες επαναλαμβανόμενης ισορρόπησης και συνεπώς υπό αυτές τις έντονες συνθήκες είναι δυνατόν να εναλλαχθούν, έστω και με μεγαλύτερη δυσκολία, και ιόντα τα οποία υπό συνθήκες απλής ισορρόπησης μπορεί και να μην εναλλαχθούν. Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τα μέγιστα επίπεδα εναλλαγής για τα τέσσερα μέταλλα.

Πίνακας 5.5. Χωρητικότητα δειγμάτων

Χωρητικότητα (meq/g)	Κλινοπτιλόλιθος	Μπεντονίτης	Βερμικουλίτης
Θεωρητική (TEC) (Sum of Na ₂ O- CaO- MgO- K ₂ O)	2,266	4,312	11,00
<i>Διαθέσιμη MEL</i>			
Pb	1,668 ± 0,1219	2,667 ± 0,310	1,974 ± 0,341
Cu	0,856 ± 0,144	2,600 ± 0,491	1,699 ± 0,079
Zn	0,821 ± 0,244	2,607 ± 0,083	1,335 ± 0,113
Mn	0,575 ± 0,019	2,336 ± 1,065	1,246 ± 0,032
Cr	0,829 ± 0,124	3,398 ± 0,585	2,019 ± 0,280
<i>Ενεργή (EC)</i>			
Pb	1,135 ± 0,086	2,240 ± 0,094	1,522 ± 0,140
Cu	0,390 ± 0,039	1,360 ± 0,510	0,578 ± 0,005
Zn	0,603 ± 0,226	2,527 ± 0,030	0,981 ± 0,307
Mn	0,167 ± 0,009	0,885 ± 0,540	0,522 ± 0,005
Cr	0,453 ± 0,131	1,793 ± 0,929	1,317 ± 0,376
<i>% MEL σε σχέση με τη Θεωρητική χωρητικότητα</i>			
Pb	73,6	61,9	17,9
Cu	37,8	60,3	15,4
Zn	36,2	60,5	12,1
Mn	25,4	54,2	11,3
Cr	36,6	78,8	18,4
<i>% Ενεργής χωρητικότητας σε σχέση με τη MEL</i>			
Pb	68,0	84,0	77,1
Cu	23,4	51,0	29,3
Zn	36,2	94,8	49,7
Mn	10,0	33,2	26,4
Cr	27,2	67,2	66,7

Η μελέτη της ισορροπίας της ιοντοεναλλαγής έδειξε ότι το μέγιστο επιτυγχανόμενο επίπεδο εναλλαγής είναι μεταξύ 0,58-1,67 meq/g για τον κλινοπτιλόλιθο, 2,34-3,4 meq/g για τον μπεντονίτη και 1,25-2,01 meq/g για το βερμικουλίτη, ανάλογα με το υπό εξέταση μέταλλο, γεγονός που σημαίνει ότι πρακτικά τα ιόντα των μετάλλων εκμεταλλεύονται το 25,4-73,6% για τον κλινοπτιλόλιθο, 54,2-78,8% για τον μπεντονίτη και 11,3-18,4% στην περίπτωση του βερμικουλίτη, της θεωρητικής χωρητικότητας των υλικών, κάτω από τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες, δηλ. κανονικότητα διαλύματος 0.01 meq/g και θερμοκρασία 27°C. Επίσης, συγκρίνοντας την ενεργή χωρητικότητα με το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής, φαίνεται ότι το ποσοστό που χρησιμοποιείται είναι μεταξύ 10-68% για τον κλινοπτιλόλιθο, 33,2-84% για τον μπεντονίτη και 26,4-77,1% για το βερμικουλίτη.

5.3.6. Ισόθερμες εναλλαγής

Στις πιο κάτω γραφικές παρουσιάζονται οι ισόθερμες εναλλαγής για το κάθε μέταλλο ξεχωριστά, και για τα τρία φυσικά ορυκτά (ζεόλιθος, βερμικουλίτης και μπεντονίτης). Όπως αναφέρθηκε και στη θεωρητική ανάλυση, για την κατασκευή των ισόθερμων και την επεξεργασία των σημείων ισορροπίας, η αδιάστατη συγκέντρωση στη στερεά (Y) και υγρή φάση (X) χρησιμοποιούνται,

$$Y = \frac{q}{q_{ref}} \quad (\text{εξ. 2.16.})$$

$$X = \frac{c}{c_{ref}} \quad (\text{εξ. 2.17.})$$

όπου c και q είναι οι συγκεντρώσεις στην υγρή και στερεά φάση του εισερχόμενου κατιόντος και c_{ref} και q_{ref} είναι οι αντίστοιχες τιμές αναφοράς: c_{ref} λαμβάνεται ίσος στην αρχική υγρή συγκέντρωση και q_{ref} στη χωρητικότητα του ιοντοεναλλάκτη (Perry and Green, 1997).

Από τις γραφικές (σχήματα 5.16-5.17), είναι φανερό ότι η ισορροπία είναι:

- ισχυρώς ευνοϊκή για το Pb^{2+} και για τα τρία δείγματα, με αύξουσα σειρά: μπεντονίτης > ζεόλιθος > βερμικουλίτης.
- ισχυρώς ευνοϊκή για το Cu^{2+} στην περίπτωση του μπεντονίτη, ευνοϊκή για την περίπτωση βερμικουλίτη και γραμμική για την περίπτωση του ζεόλιθου. Μπεντονίτης > βερμικουλίτης > ζεόλιθος.
- ισχυρώς ευνοϊκή για τον Zn^{2+} στην περίπτωση του μπεντονίτη, ευνοϊκή για την περίπτωση βερμικουλίτη και του ζεόλιθου. Μπεντονίτης > βερμικουλίτης > ζεόλιθος.
- ισχυρώς ευνοϊκή για το Mn^{2+} στην περίπτωση του μπεντονίτη, ευνοϊκή για την περίπτωση ζεόλιθου και γραμμική για την περίπτωση του βερμικουλίτη. Μπεντονίτης > ζεόλιθος > βερμικουλίτης.
- ισχυρώς ευνοϊκή για το Cr^{3+} στην περίπτωση του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη, και σιγμοειδής για την περίπτωση του ζεόλιθου και τέμνει τη διαγώνιο σε ένα σημείο, υποδηλώνοντας πως υπάρχει αναστροφή της εκλεκτικότητας (αρχικά εμφανίζεται εκλεκτικός και ακολούθως μη εκλεκτικός). Μπεντονίτης > βερμικουλίτης > ζεόλιθος.

Τα πειραματικά αποτελέσματα της εργασίας συμφωνούν με ήδη δημοσιευμένους τύπους ισόθερων εναλλαγής που έχουν παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία, αλλά προσθέτουν ακόμη και νέα δεδομένα που έλειπαν, όπως τις ισόθερες των μετάλλων για μπεντονίτη και βερμικουλίτη και κάποιες ισόθερες για κλινοπτιλόλιθο. Στους δημοσιευμένους τύπους ισόθερων που αφορούν την εναλλαγή μολύβδου σε κλινοπτιλόλιθο, όλες είναι ευνοϊκές ανεξάρτητα της προκατεργασίας του υλικού και της συγκέντρωσης του διαλύματος. Στην περίπτωση της εναλλαγής ιόντων χαλκού σε κλινοπτιλόλιθο, αναφέρεται ότι η προκατεργασία και η συγκέντρωση του διαλύματος επηρεάζει τον τύπο της ισόθερης. Έτσι, παρουσιάζεται ως ευνοϊκή σε φυσικό, νατριούχο και ασβεστούχο κλινοπτιλόλιθο (0,002, 0,01 και 0,01 greq/L αντίστοιχα), μη ευνοϊκή σε αμμωνιούχο και νατριούχο κλινοπτιλόλιθο (0,015 και 0,1 greq/L αντίστοιχα), αλλά και σιγμοειδής για διάφορους προκατεργασμένους κλινοπτιλόλιθους (0,014 greq/L) (Langella et al., 2000; Semmens and Martin, 1988; Faghiihian et al., 1999; Loizidou and Townsend, 1987; Assenov et al., 1988; Nikashina et al., 1980; Blanchard et al., 1984).

Δεδομένου ότι στις ισόθερες ισορροπίας χρησιμοποιείται η αδιάστατη συγκέντρωση στερεάς φάσης, η οποία εμπεριέχει το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής το οποίο είναι διαφορετικό για κάθε μέταλλο και κάθε υλικό, η σειρά εκλεκτικότητας των μετάλλων εξάγονται με τη χρήση των συντελεστών κατανομής των μετάλλων, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.18. Μελετώντας τις περιπτώσεις των ορυκτών σε σχέση με τα μέταλλα προκύπτουν οι εξής σειρές εκλεκτικότητας:

- Ζεόλιθος: $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cr}$
- Μπεντονίτης: $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$
- Βερμικουλίτης: $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Mn}$

Οι σειρές εκλεκτικότητας που προτείνονται στη βιβλιογραφία για κλινοπτιλόλιθο δίδονται στον πίνακα 5.6. Πολύ λίγα δεδομένα υπάρχουν για μπεντονίτη και βερμικουλίτη.

Πίνακας 5.6. Σειρά εκλεκτικότητας σε φυσικά ορυκτά

Ορυκτό	Μέθοδος	Σειρά εκλεκτικότητας	Βιβλιογραφία
Κλινοπτιλόλιθος	Ισόθερες ισορροπίας	$\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$	Ouki et al., 1994
Κλινοπτιλόλιθος	Ισόθερες ισορροπίας	$\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$	Inglezakis and Grigoropoulou, 2001
Κλινοπτιλόλιθος	Ισόθερες ισορροπίας	$\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$	Erdem et al., 2004
Κλινοπτιλόλιθος	Ισόθερες ιοντοεναλλαγής	$\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$	Cincotti et al., 2001
Κλινοπτιλόλιθος	Ισόθερες ιοντοεναλλαγής	$\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$	Alvarez et al., 2003

Κλινοπτιλόλιθος	Ισόθερμες ιοντοεναλλαγής	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$	Peric et al., 2004
Na- Κλινοπτιλόλιθος	Μελέτη ισορροπίας	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+}$	Zamzow et al., 1990
Na- Κλινοπτιλόλιθος	Μελέτη ισορροπίας	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{3+}$	Loizidou 1989
Na- Κλινοπτιλόλιθος	Ισόθερμες ιοντοεναλλαγής	$Pb^{2+} > Zn^{2+} \approx Cu^{2+}$	Domenico and Pepe, 2007
Na- Κλινοπτιλόλιθος	Ισόθερμες ιοντοεναλλαγής	$Pb^{2+} > Cu^{2+} \approx Zn^{2+}$	Langella et al., 2000
Na- Κλινοπτιλόλιθος	Ισόθερμες ιοντοεναλλαγής	$Zn^{2+} > Cu^{2+}$	Top and Ulku 2004
Na- Κλινοπτιλόλιθος	Ισόθερμες ιοντοεναλλαγής	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$	Blanchard et al, 1984
Na- Κλινοπτιλόλιθος	Χωρητικότητα	$Cr^{3+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$	Malandrino et al., 2006
Μπεντονίτης	Ισόθερμες ισορροπίας	$Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$	Bereket et al, 1997
Βερμικουλίτης	Χωρητικότητα	$Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$	Malandrino et al., 2006

Οι παρατηρούμενες διαφορές σε σχέση με τη σειρά εκλεκτικότητας σε όμοια υλικά π.χ. κλινοπτιλόλιθος, θεωρούνται ότι συνδέονται με τη διαφορετική προέλευση των υλικών αλλά και με τις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται. Η εξάρτηση των ισόθερμων ισορροπίας και της εκλεκτικότητας σε σχέση με τη συγκέντρωση του διαλύματος είναι γνωστή [Helfferich, 1995; Inglezakis et al., 2002]. Όταν τα κατιόντα που υπήρχαν αρχικά στο εναλλάκτη έχουν διαφορετικό σθένος από τα κατιόντα που υπήρχαν αρχικά στο διάλυμα, όπως είναι η κοινή υπόθεση, οι ισόθερμες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη ολική συγκέντρωση, και η εκλεκτικότητα του εναλλάκτη αυξάνεται με την αύξηση της αραιώσης. Από την άλλη πλευρά, όταν τα ιόντα έχουν το ίδιο σθένος οι αλλαγές στο σχήμα ή τη θέση της ισόθερμου σε σχέση με την αραιώση είναι πολύ μικρές. Έτσι, προκειμένου να συγκρίνουν διάφορα μέταλλα, βασιζόμενοι σε ισόθερμες ισορροπίας, η ίδια συγκέντρωση (σε mg/dm³) για όλα τα μέταλλα πρέπει να χρησιμοποιούνται, για τον ίδιο εναλλάκτη στην ίδια θερμοκρασία, η οποία δεν ισχύει για τις παραπάνω μελέτες [Inglezakis et al., 2002].

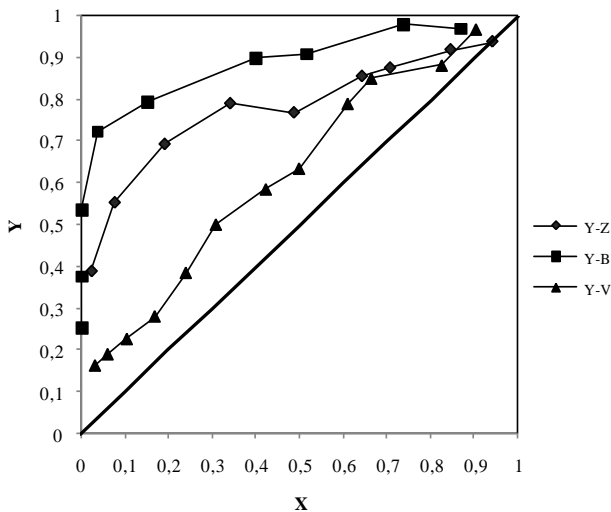
Η εκλεκτικότητα των ιοντοεναλλακτών επηρεάζεται από διάφορους φυσικοχημικούς παράγοντες, όπως αναλύθηκε προηγουμένως. Γενικά, το σθένος και το μέγεθος των κατιόντων που εναλλάσσονται είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες, οι οποίοι ελέγχονται από την αλληλεπίδραση των κατιόντων με τα μόρια του διαλύτη (διαλύτωση/υδρόλυση) και τα ανιόντα του διαλύματος. (συμπλοκοποίηση). Ωστόσο, σε μικροπορώδη υλικά, όπως ο κλινοπτιλόλιθος σημαντικότερο ρόλο παίζει το μέγεθος του κατιόντος, το οποίο απουσία συμπλοκοποίησης συνδέεται άμεσα με την ενθαλπία ενυδάτωσης και τη δυνατότητα απομάκρυνσης μορίων διαλύτη από το περιβάλλον του κατιόντος. Έτσι διάφορα φαινόμενα που παρατηρούνται στην ιοντοεναλλαγή συνδέονται άμεσα με την ανάγκη αποβολής μορίων διαλύτη από τα ισχυρώς διαλυτωμένα κατιόντα, έτσι ώστε να επιτραπεί η είσοδός τους στο εσωτερικό των κρυστάλλων (Ouki and Kavannagh, 1997; Chmielewska-Horvathova and Lesny, 1995).

Πίνακας 5.7. Ενθαλπίες ενυδάτωσης διαφόρων κατιόντων (Inglezakis, 2002; Inglezakis et al., 2003)

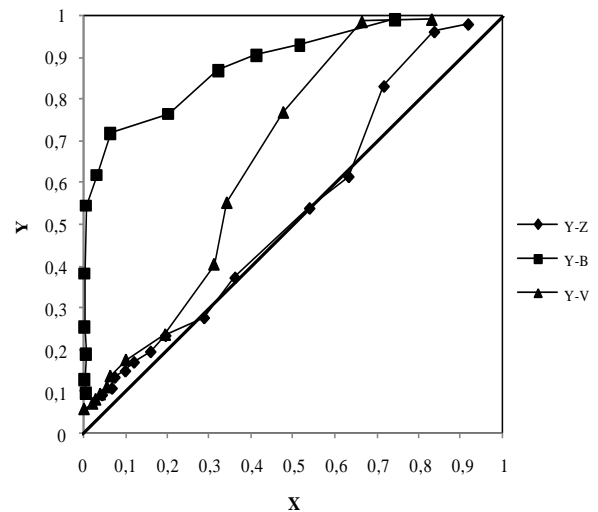
Ιόν	Ενθαλπία Ενυδάτωσης (kcal/mol)
Cr ³⁺	-1470,1
Cu ²⁺	-507,8
Zn ²⁺	-494,8
Mn ²⁺	-441
Mg ²⁺	-459,4
Pb ²⁺	-357,3
Na ⁺	-100,7
K ⁺	-80,8

Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.7., η σειρά βάση της ενθαλπίας ενυδάτωσης είναι $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. Η σειρά αυτή εξηγεί την υψηλή εκλεκτικότητα του κλινοπιλόλιθου για το Pb^{2+} και τη χαμηλή εκλεκτικότητα για το Cr^{3+} . Ωστόσο, δεν εξηγεί τη χαμηλή εκλεκτικότητα που εμφανίζει ο Cu^{2+} . Στην περίπτωση του Cu^{2+} ωστόσο εκτός της ιοντοεναλλαγής του μετάλλου έχει παρατηρηθεί και ταυτόχρονη προσρόφηση με τη μορφή ιζήματος $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ στην επιφάνεια του κλινοπιλόλιθου, προσδίδοντας σε αυτή γαλάζιο χρώμα (Blanchard et al., 1984). Εκτός του ότι ο συνολικός μηχανισμός απομάκρυνσης του Cu^{2+} φαίνεται να διαφέρει σε σχέση με τα άλλα μέταλλα, αυτό το ίζημα μπορεί να βουλώσει μέρος των πόρων εμποδίζοντας τη διάχυση του μετάλλου στο εσωτερικό του ζεόλιθου.

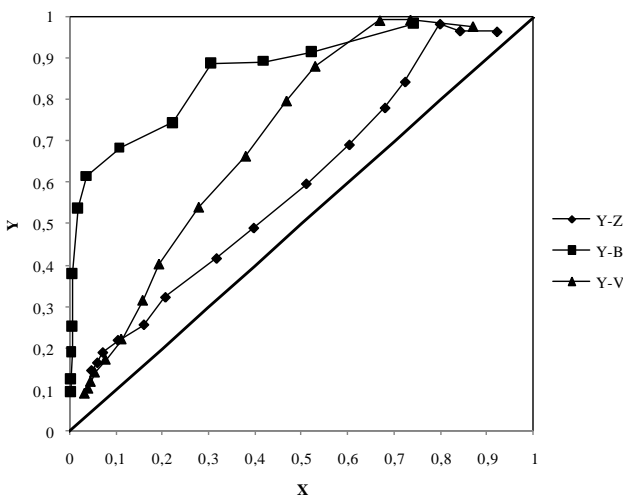
Οι διαφορές που παρατηρούνται στη βιβλιογραφία όταν συγκρίνονται ίδια ορυκτά για συγκεκριμένο μέταλλο, πρέπει να σχετίζονται τόσο με την προέλευση και τα χαρακτηριστικά του φυσικού κλινοπιλόλιθου, όσο και στις σημαντικές διαφορές στην πειραματική διαδικασία. Όπως παρουσιάστηκε προηγουμένως, όταν τα ιόντα που εναλλάσσονται από την υγρή και τη στερεά φάση έχουν διαφορετικό σθένος, η ισορροπία εξαρτάται ισχυρά από τη συνολική κανονικότητα του διαλύματος, με συνέπεια η εκλεκτικότητα του ιοντοεναλλάκτη για το ιόν με το μεγαλύτερο σθένος να αυξάνεται με την αραιώση του διαλύματος. Συνεπώς, για να πραγματοποιηθεί οποιαδήποτε σύγκριση μεταξύ μετάλλων ή υλικών, με βάση την ισορροπία, πρέπει να χρησιμοποιείται η ίδια κανονικότητα για όλα τα διαλύματα στην ίδια θερμοκρασία. Εκτός της κανονικότητας, η σειρά εκλεκτικότητας, εξαρτάται και από το pH, και συνεπώς πρέπει να αναφέρεται η τιμή ή το εύρος που αυτή εκτιμήθηκε.



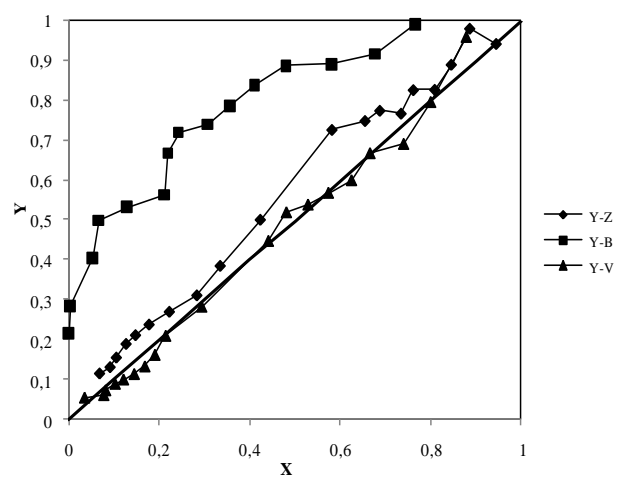
(α)



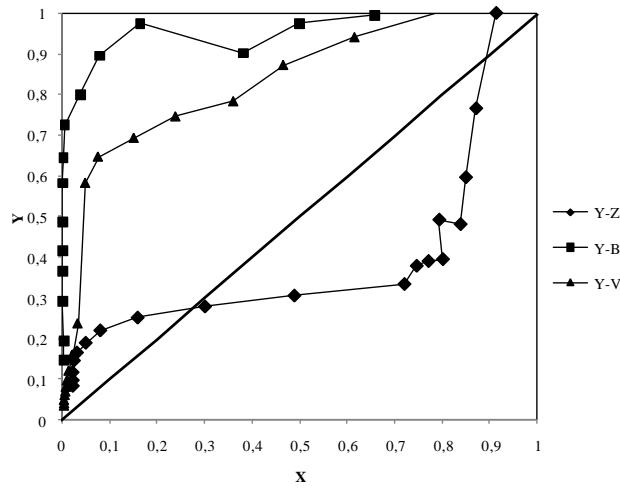
(β)



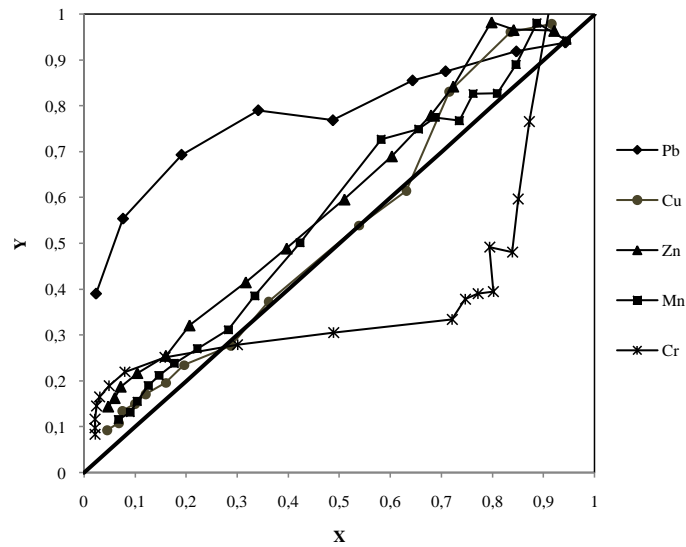
(γ)



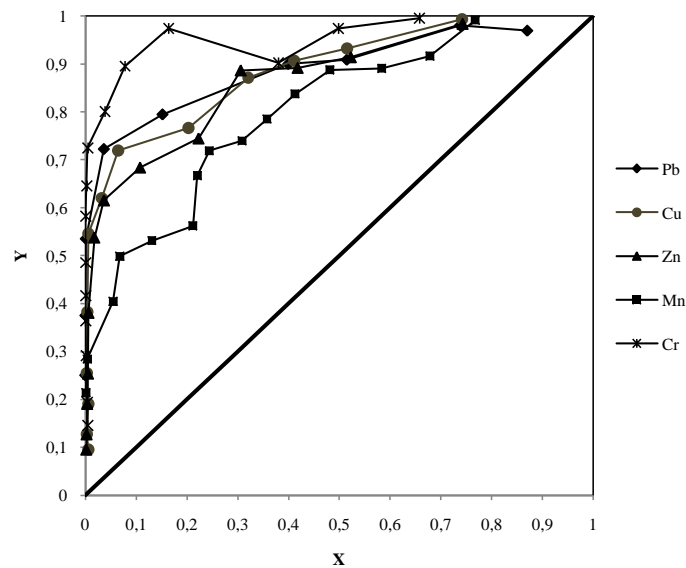
(δ)



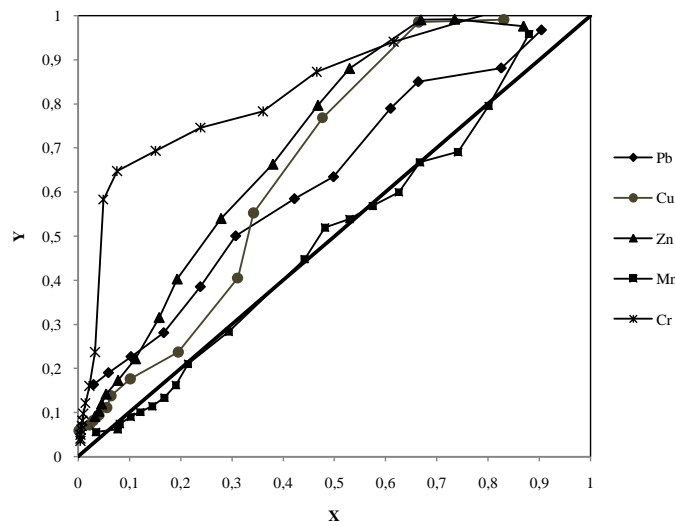
Σχήμα 5.16. Ισόθερμες (α) Pb^{2+} (β) Cu^{2+} , (γ) Zn^{2+} , (δ) Mn^{2+} , (ε) Cr^{3+} (όπου Z=Ζεόλιθος, Β=Μπεντονίτης, V=Βερμικουλίτης)



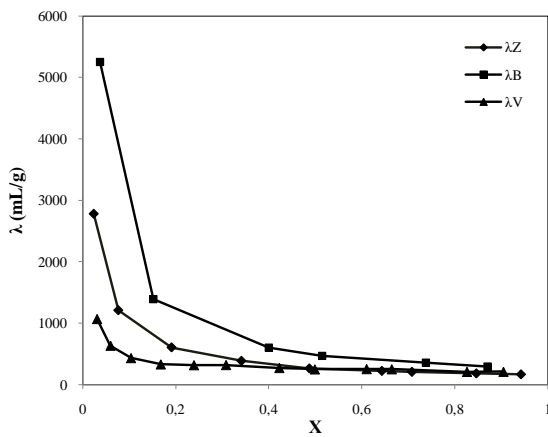
(α)



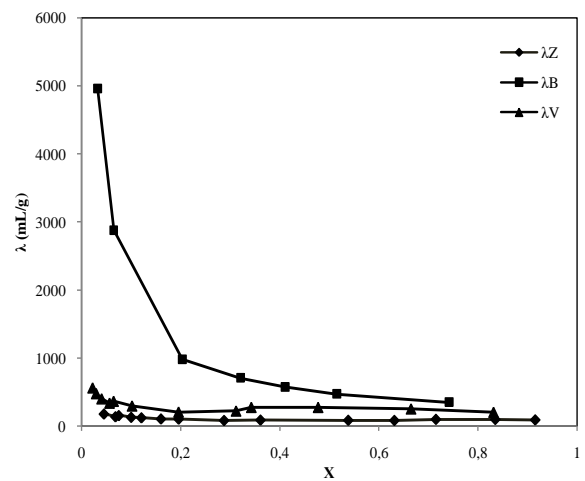
(β)



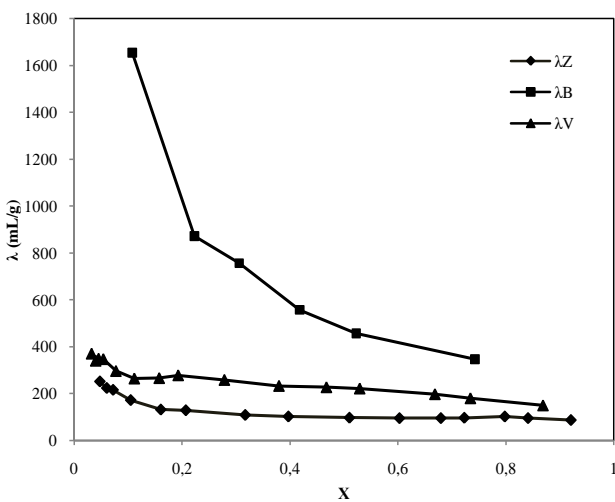
(γ)
Σχήμα 5.17. Ισόθερμες (α) Ζεόλιθου, (β) Μπεντονίτης, (γ) Βερμικουλίτης για Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} και Cr^{3+}



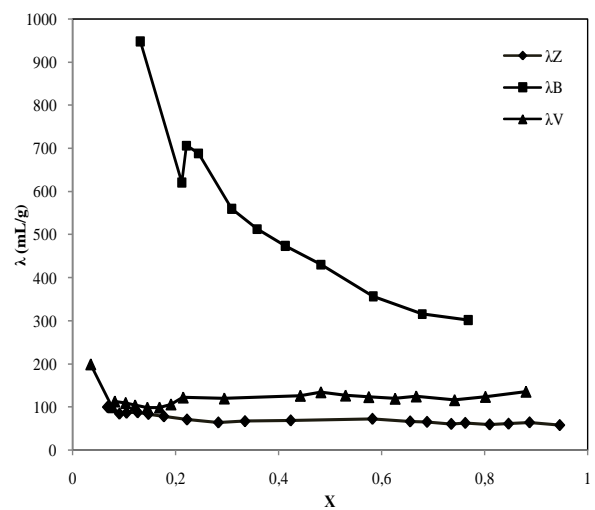
(α)



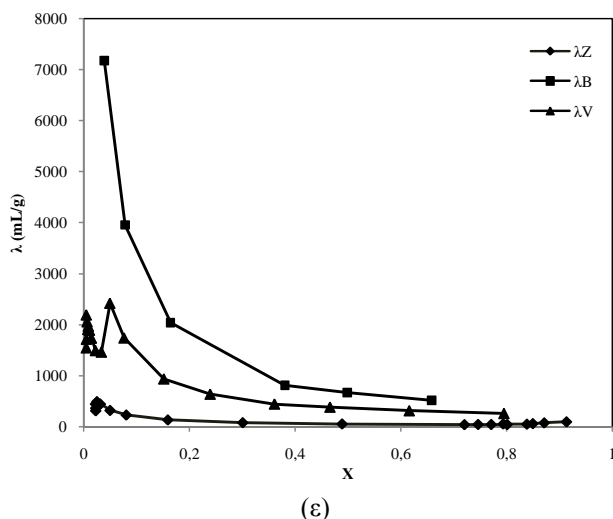
(β)



(γ)



(δ)



Σχήμα 5.18. Συντελεστές κατανομής (λ): (α) Pb^{2+} (β) Cu^{2+} , (γ) Zn^{2+} , (δ) Mn^{2+} , (ε) Cr^{3+} (όπου Z=ζεόλιθος, B=Μπεντονίτης, V=Βερμικουλίτης)

5.3.6.1. Εξισώσεις Langmuir και Freundlich

Οι εξισώσεις Langmuir και Freundlich είναι από τους πιο συνηθισμένους τύπους ισόθερμων και χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιβλιογραφία (Helfferich, 1995; Cooney et al., 1999; Matosic et al., 2000; Demir et al., 2002; Inglezakis and Grigoropoulou, 2003; Sheta et al., 2003; Zhao et al., 2003; Bektas and Kara, 2004; Chojnacki et al., 2004; Englert and Rubio, 2005). Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος (βλέπε κεφάλαιο 2), η εξίσωση του Freundlich είναι αυτή που συνήθως χρησιμοποιείται για συστήματα υγρού-στερεού. Αν οι σταθερές La και Fr των εξισώσεων Langmuir και Freundlich είναι μικρότερες της μονάδας, η ισορροπία ονομάζεται ευνοϊκή (favorable equilibrium), αν όχι το σύστημα θεωρείται δυσμενές για την ισορροπία (unfavorable equilibrium). Οι ισόθερμοι είναι ευνοϊκές όταν επιτυγχάνεται σχετικά υψηλή φόρτιση της στερεάς φάσης σε χαμηλές συγκεντρώσεις ουσίας στη φάση του ρευστού. Στην περίπτωση που είναι η σταθερά La ή Fr ίση με τη μονάδα τότε η ισόθερμη ονομάζεται γραμμική, και ο ιοντοεναλλάκτης δεν παρουσιάζει εκλεκτικότητα για κάποιο από τα κατιόντα που εναλλάσσονται.

Εφαρμόζοντας τις εξισώσεις Langmuir και Freundlich, στα πειραματικά αποτελέσματα για τα τρία ορυκτά και για τα πέντε μέταλλα, προκύπτουν οι παρακάτω γραφικές (Σχήματα 5.19-5.23.) και σταθερές La και Fr (πίνακας 5.8.). Από αυτά μπορούν να εξαχθούν κάποια πολύ χρήσιμα αποτελέσματα:

- Για την περίπτωση του Pb: Ο ζεόλιθος και ο μπεντονίτης συμφωνούν με τη γραφική κατά Freundlich περισσότερο από αυτή κατά Langmuir. Ο βερμικουλίτης συμφωνεί και με τις δύο
- Για την περίπτωση του Cu: Ο ζεόλιθος φαίνεται να είναι κοντά και στις δύο εξισώσεις εκτός από υψηλά X. Παρατηρώντας τις σταθερές La και Fr, συμπεραίνεται ότι η ισόθερμη είναι γραμμική, και ο ιοντοεναλλάκτης δεν παρουσιάζει έντονη εκλεκτικότητα για το χαλκό. Ο μπεντονίτης συμφωνεί με τη γραφική κατά Freundlich, ενώ ο βερμικουλίτης εκτός από πολύ χαμηλά X (<0,1) όπου συμπίπτει και με τις δύο εξισώσεις, μετά δεν ακολουθεί καμία.
- Για την περίπτωση του Zn: Ο ζεόλιθος φαίνεται να είναι κοντά και στις δύο εξισώσεις εκτός από υψηλά X. Ο μπεντονίτης συμφωνεί με τη γραφική κατά Freundlich, ενώ ο βερμικουλίτης σε χαμηλά X (<0,4) ακολουθεί τη Langmuir, ενώ σε υψηλότερα X δεν ακολουθεί καμία.
- Για την περίπτωση του Mn: Ο ζεόλιθος φαίνεται να είναι κοντά και στις δύο εξισώσεις. Ο μπεντονίτης συμφωνεί με τη γραφική κατά Freundlich, ενώ ο βερμικουλίτης φαίνεται να είναι κοντά και στις δύο εξισώσεις. Παρατηρώντας τις σταθερές La και Fr για το βερμικουλίτη, συμπεραίνεται ότι η ισόθερμη είναι γραμμική, και ο ιοντοεναλλάκτης δεν παρουσιάζει έντονη εκλεκτικότητα για το μαγγάνιο.
- Για την περίπτωση του Cr: Ο ζεόλιθος δεν ακολουθεί καμία γραφική των δύο εξισώσεων γιατί πρόκειται για σιγμοειδή ισόθερμη. Ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης ακολουθούν τη γραφική κατά Freundlich

Πίνακας 5.8. Τιμές σταθερών La και Fr των εξισώσεων Langmuir και Freundlich

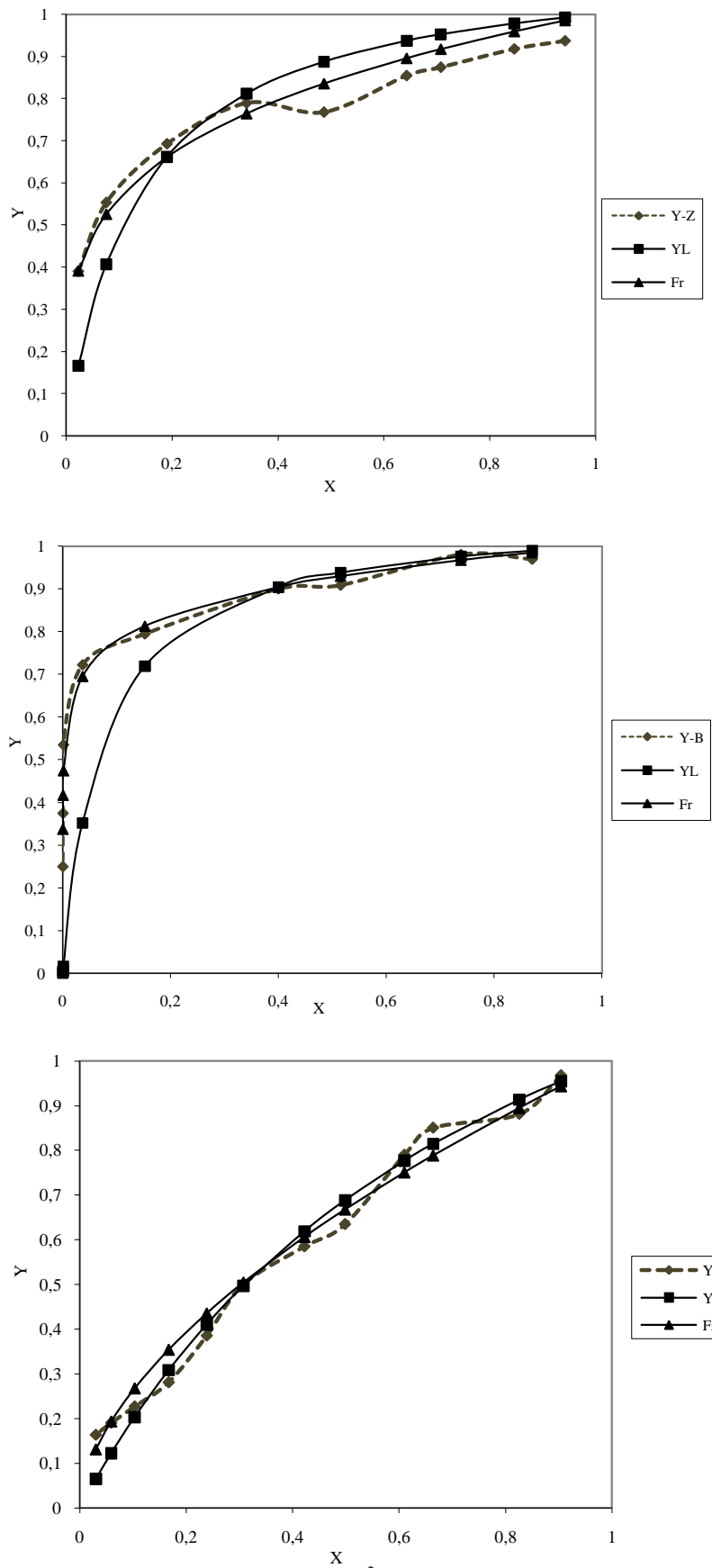
	Pb		Cu		Zn		Mn		Cr	
	La	Fr	La	Fr	La	Fr	La	Fr	La	Fr
Κλινοπτιλόλιθος	0,12	0,25	0,9	1	0,63	0,7	0,68	0,78	--	--
Μπεντονίτης	0,07	0,11	0,07	0,12	0,07	0,15	0,13	0,22	0,01	0,06
Βερμικουλίτης	0,45	0,58	0,4	0,7	0,33	0,6	1	1	0,12	0,19

Στον πίνακα 5.9., δίδονται βιβλιογραφικά δεδομένα πειραμάτων ιοντοεναλλαγής με ζεόλιθους, μπεντονίτες και βερμικουλίτες, σε σχέση με τα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Από τον πίνακα φαίνεται ότι τα περισσότερα μέταλλα συμφωνούν κατά Langmuir. Σημειώνεται, η περίπτωση του ψευδαργύρου όπου φαίνεται ότι ακολουθεί την εξίσωση Freundlich τις πιο πολλές φορές.

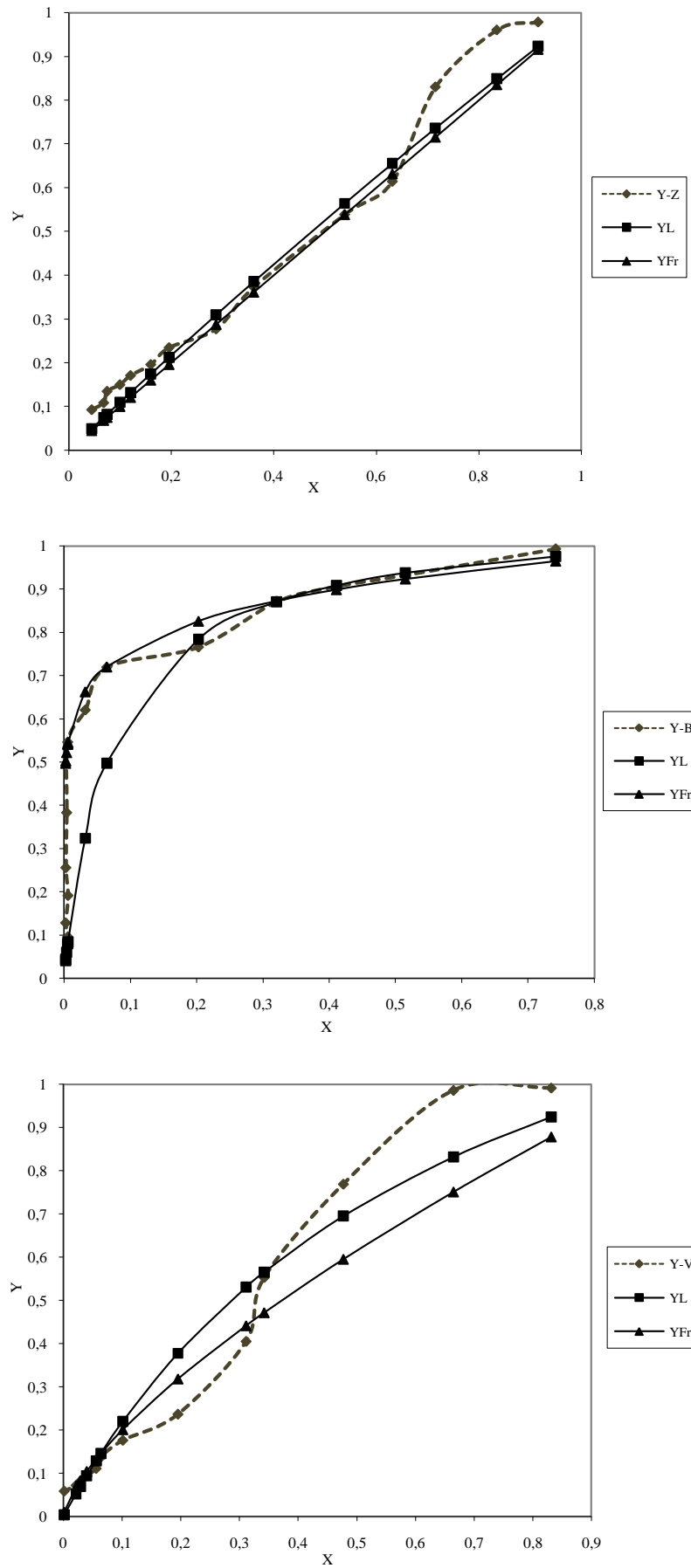
Ακολούθως, στον πίνακα 5.10., δίδονται βιβλιογραφικά δεδομένα πειραμάτων ιοντοεναλλαγής με φυσικά ορυκτά σε σχέση με τη χωρητικότητα, τη συγκέντρωση διαλύματος και τον τύπο ισόθερμης που ακολουθεί. Σημαντική σημείωση στα δεδομένα αυτά, είναι η πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι διαφορές στο είδος ορυκτού (νατριούχας, ασβεστούχας ή φυσικό) που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 5.9. Βιβλιογραφικά δεδομένα ισόθερμων Langmuir και Freundlich

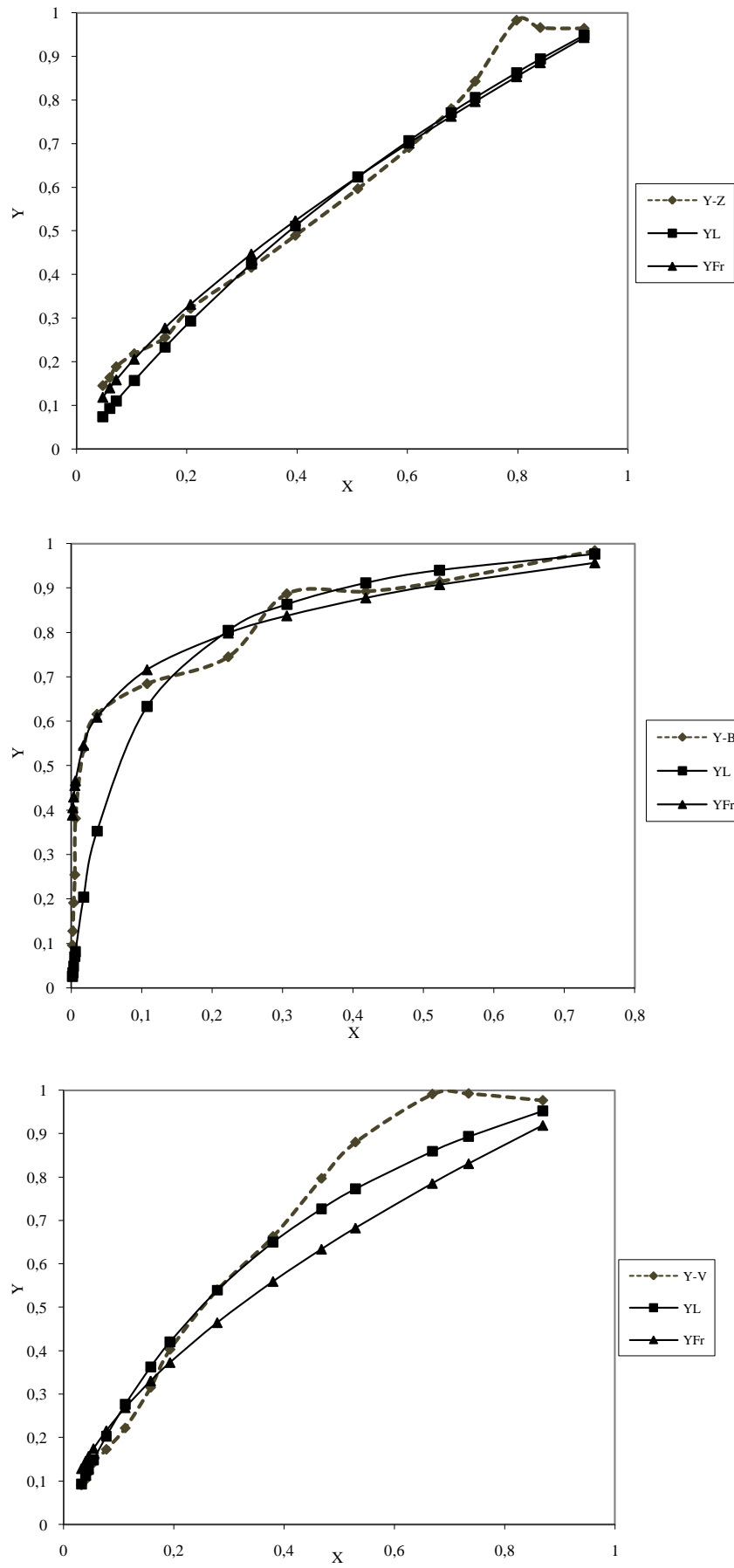
Ορυκτό	Ιόν	Ισόθερμη	Βιβλιογραφία
Κλινοπτιλόλιθος	Pb	Langmuir	Inglezakis and Grigoropoulou, 2003
Κλινοπτιλόλιθος	Pb	Langmuir	Bektsas, et al., 2004
Ζεόλιθος	Pb	Langmuir, Freundlich	Ahmad and Bishtawi, 1997
Κλινοπτιλόλιθος	Cu	Langmuir	Woinarski, et al., 2003
Κλινοπτιλόλιθος	Cu	Langmuir	Panayotova, 2001
Κλινοπτιλόλιθος	Cu, Cr(III), Zn	Langmuir	Alvarez-Ayuso et al., 2003
Na- Κλινοπτιλόλιθος	Pb	Langmuir	Cincotti et al., 2001
Ζεόλιθος (phillipsite)	Pb	Langmuir, Freundlich	Ahmad and Bishtawi, 1997
Κλινοπτιλόλιθος	Cu, Zn, Mn	Langmuir, Freundlich	Erdem et al., 2004
Κλινοπτιλόλιθος	Zn	Freundlich	Ali and Kaya, 2006
Κλινοπτιλόλιθος	Zn	Langmuir	Sheta et al., 2003
Μπεντονίτης	Zn	Langmuir	Sheta et al., 2003
Μπεντονίτης	Pb	Langmuir	Donat et al., 2005
Μπεντονίτης	Pb, Cu	Langmuir	Bereket et al., 1997
Μπεντονίτης	Zn	Freundlich	Bereket et al., 1997
Μπεντονίτης	Zn	Langmuir, Freundlich	Mellah and Chegrouche, 1997
Μπεντονίτης	Cr(III)	Freundlich	Saad et al., 1995
Βερμικουλίτης	Cu	Langmuir	Alvarez-Ayuso et al., 2003
Βερμικουλίτης	Pb, Zn	Freundlich	Bourliva et al., 2004



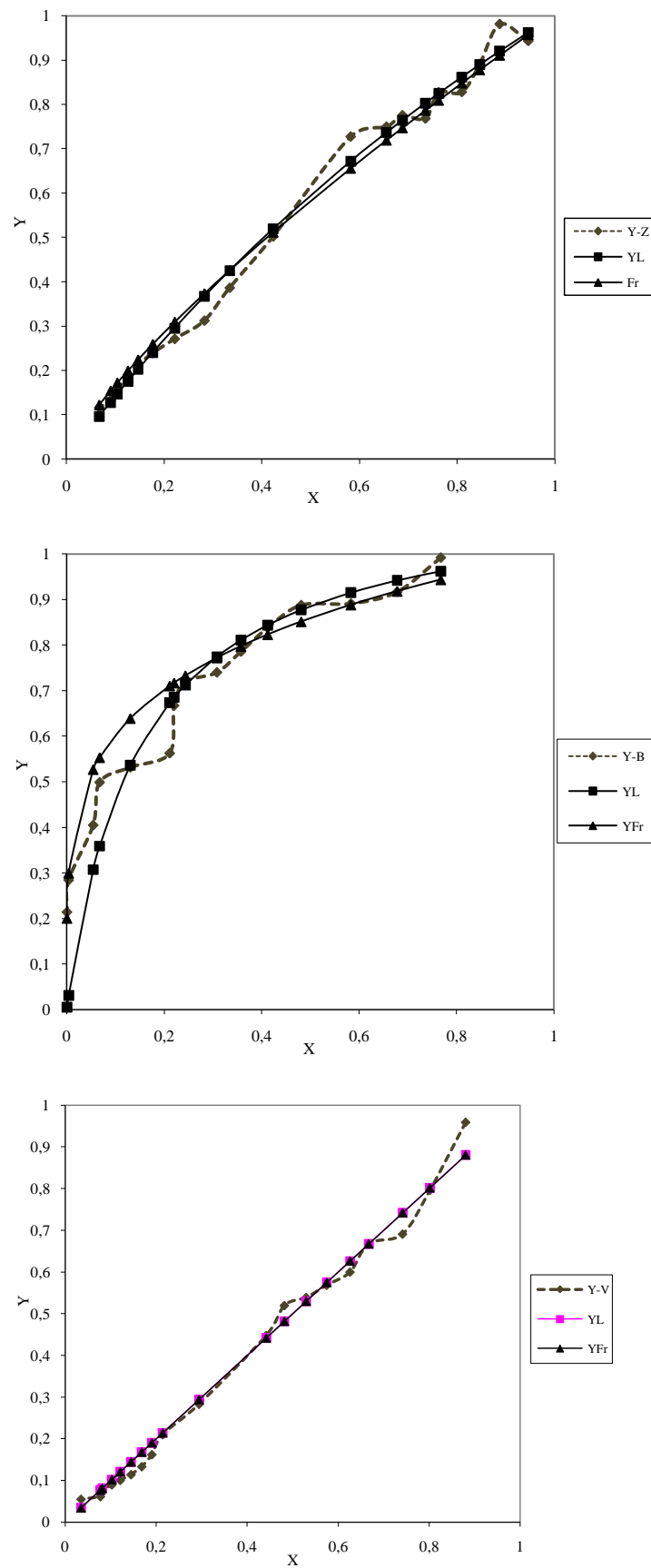
Σχήμα 5.19. Ισόθερμες Freundlich (Fr)-Langmuir (L) για Pb^{2+} (όπου Z=Ζεόλιθος, B=Μπεντονίτης, V=Βερμικουλίτης)



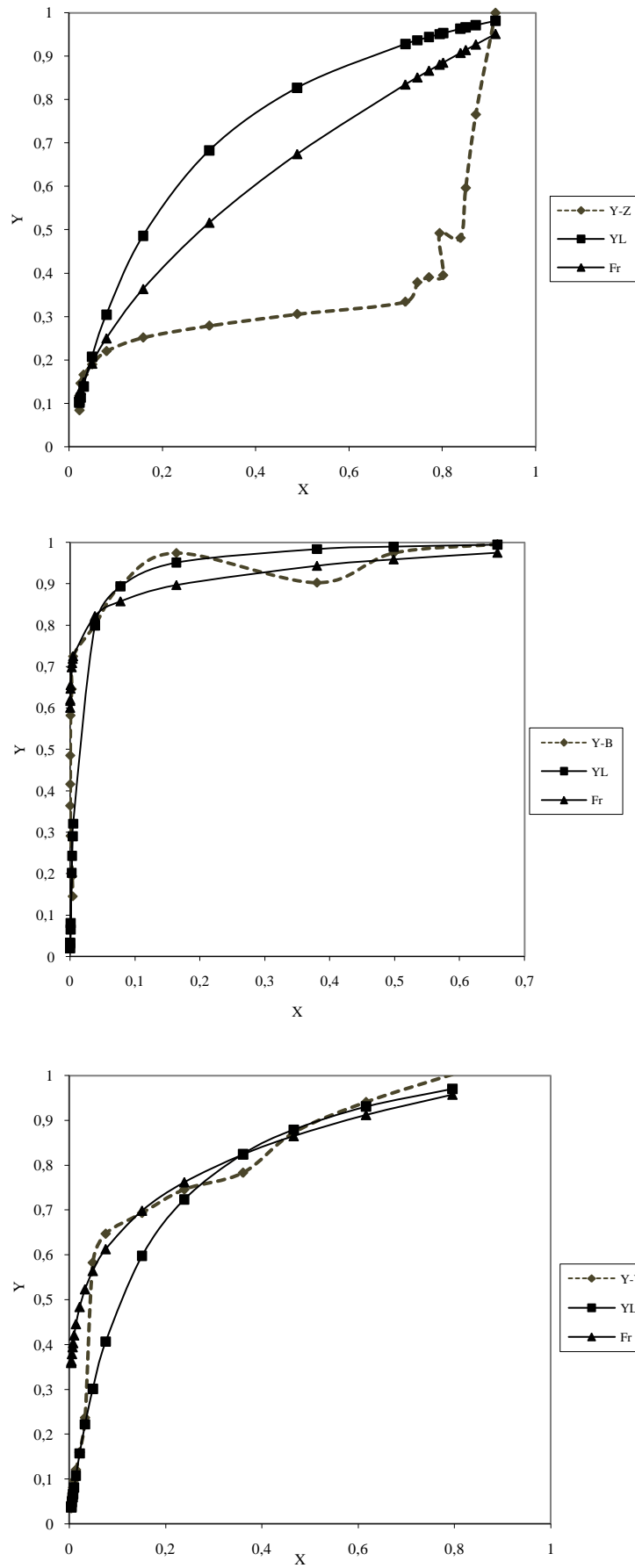
Σχήμα 5.20. Ισόθερμες Freundlich (Fr)-Langmuir (L) για Cu²⁺ (όπου Z=Zeόλιθος, B=Μπεντονίτης, V=Βερμικουλίτης)



Σχήμα 5.21. Ισόθερμες Freundlich (Fr)-Langmuir (L) για Zn^{2+} (όπου Z=Ζεόλιθος, B=Μπεντονίτης, V=Βερμικουλίτης)



Σχήμα 5.22. Ισόθερμες Freundlich (Fr)-Langmuir (L) για Mn^{2+} (όπου Z=Ζεόλιθος, B=Μπεντονίτης, V=Βερμικουλίτης)



Σχήμα 5.23. Ισόθερμες Freundlich (Fr)-Langmuir (L) για Cr^{3+} (όπου Z=Ζεόλιθος, B=Μπεντονίτης, V=Βερμικουλίτης)

Πίνακας 5.10. Βιβλιογραφικά δεδομένα πειραμάτων ιοντοεναλλαγής με φυσικά ορυκτά σε σχέση με τη χωρητικότητα, τη συγκέντρωση διαλύματος και τον τύπο ισόθερμης.

Ιόν	Μέθοδος	Δείγμα	Χωρητικότητα (meq/g)	Αρχική Συγκέντρωση (meq/dm ³)	Είδος ισόθερμης	Βιβλιογραφία
Pb ²⁺	Ισόθερμες ισορροπίες ^a	Na-Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 2,23–2,3	100	Ευνοϊκή	Faghihian et al., 1999
	Ισόθερμες ισορροπίες	Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 1,96–2,07	100	Ευνοϊκή	Faghihian et al., 1999
	Ισόθερμες ισορροπίες	Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,98	1	Ευνοϊκή	Inglezakis et al., 2002
	Σημείο διάσπασης	Κλινοπτιλόλιθος	OP: 0,210-0,433	1	Ευνοϊκή	Inglezakis et al., 2002
	n.a. ^b	Ca- Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,8–2,2	--	--	Tsitsishvili et al., 1992
	n.a.	Na- Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 1,73	--	--	Guangsheng et al., 1988
	Επαναλαμβανόμενες ισορροπίες διαλείποντος έργου	Na- Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 1,75–2,19	--	--	Loizidou and Townsend, 1987
	n.a	Κλινοπτιλόλιθος	MEL:1,5	--	--	Bailey et al., 1999
	Ισόθερμες ισορροπίες	Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 1,2	2	Ευνοϊκή	Assenov et al., 1988
	Επαναλαμβανόμενες ισορροπίες διαλείποντος έργου	Na- Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 1,98	100	Ευνοϊκή	Langella et al., 2000
	n.a.	Κλινοπτιλόλιθος	0,013; 0,015; 0,058; 0,598			Babel and Kurniawan, 2003; Zamzow et al., 1990; Ouki et al., 1994; Maliou et al., 1992
	Ισόθερμες ισορροπίες	Na- Κλινοπτιλόλιθος	1,0	10	Ευνοϊκή	Culfaz and Yagiz, 2004
	Ισορροπίες διαλείποντος έργου	Κλινοπτιλόλιθος	0,76-0,88			Curkovic et al., 1997
	Ισορροπίες διαλείποντος έργου	Ζεόλιθος - Ιορδανία	1,31 (90-180μm) 1,09 (355-710μm)	3,861		Ahmad and Bishtawi, 1997
	Ισορροπίες διαλείποντος έργου	Κλινοπτιλόλιθος	2,38 ^{La}			Castaldi et al., 2005
	Ισορροπίες διαλείποντος έργου	Κλινοπτιλόλιθος	MEL:1,07-1,40-1,79- 1,60			Bektas et al., 2004
	Ισορροπίες διαλείποντος έργου	Na- Κλινοπτιλόλιθος	0,62			Cincotti et al., 2001
	Ισορροπίες διαλείποντος έργου	Κλινοπτιλόλιθος	0,31			Cincotti et al., 2001
	n.a.	Μπεντονίτης	0,06			Bailey et al., 1999
	n.a.	Μπεντονίτης	0,193			Babel and Kurniawan, 2003

	Σημείο διάσπασης	Na- Μοντμοριλλονίτης	0,0925	0,001M		Malandrino et al., 2006
	Ισόθερμες ισορροπίας	Μπεντονίτης	0,14 ^{La}			Donat et al., 2005
	Ισόθερμες ισορροπίας	Μοντμοριλλονίτης	0,312 ^{La}			Bhattacharyya and Gupta, 2008
	Τεχνική διάσπασης σε κλίνες	Βερμικουλίτης	0,618	0,01M		Malandrino et al., 2006
Cu ²⁺	Πειράματα κλίνης	Na- Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 1,10–1,25	10	Ευνοϊκή	Nikashina et al., 1980
	Ισόθερμες ισορροπίας	Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,37	1	Μη Ευνοϊκή	Inglezakis et al., 2002
	Σημείο διάσπασης	Κλινοπτιλόλιθος	OP: 0,084-0,131	1	Ευνοϊκή	Inglezakis et al., 2002
	Ισόθερμες εναλλαγής	Na- Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,646	100	Σιγμοειδές- Μη Ευνοϊκή	Top and Ulku 2004
	Μελέτη ρόφησης διαλείποντος συστήματα έργου	Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,282			Erdem et al., 2004
	Πειράματα κλίνης	Na- Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,68–0,84			Mondale et al., 1995
	Πειράματα κλίνης	Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,16–0,55			Mondale et al., 1995
	Πειράματα κλίνης	Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,08–0,55			Mondale et al., 1995
	Ισόθερμες ισορροπίας n.a.	Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 1	2	Ευνοϊκή	Assenov et al., 1988
	Πειράματα κλίνης	Ca- Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,95–1,90			Tsitsishvili et al., 1992
	Πειράματα κλίνης	Na- Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 1,39			Guangsheng et al., 1988
	Πειράματα κλίνης	Κλινοπτιλόλιθος	0,88-1,42			Semmens and Martin, 1988
	Επαναλαμβανόμενες ισορροπίες διαλείποντος έργου n.a.	Na- Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 1,76	100	Μη Ευνοϊκή	Langella et al., 2000
	n.a.	Κλινοπτιλόλιθος	0,052; 0,120			Babel and Kurniawan, 2003; Zamzow et al., 1990; Ouki et al., 1994
Ισορροπίες διαλείποντος έργου	Ζεόλιθος - Ιορδανία	0,76			Babel and Kurniawan, 2003	
Ισορροπίες διαλείποντος έργου	Na- Κλινοπτιλόλιθος	0,348			Woinarski et al., 2003	
Ισορροπίες διαλείποντος έργου	Na- Κλινοπτιλόλιθος	0,38			Cincotti et al., 2001	
Ισορροπίες διαλείποντος έργου	Κλινοπτιλόλιθος	0,16			Cincotti et al., 2001	
	Σημείο διάσπασης	Na- Μοντμοριλλονίτης	0,0957	0,001M		Malandrino et al., 2006
		Na- Μπεντονίτης	0,94 ^{La}			Bhattacharyya and Gupta, 2008; Alvarez-Ayuso et al., 2003

		Ca- Μπεντονίτης	0,24 ^{La}			Bhattacharyya and Gupta, 2008; Alvarez-Ayuso et al., 2003
		Μοντμοριλλονίτης	0,80 ^{La}			Bhattacharyya and Gupta, 2008
Πειράματα ρόφησης		Na- Μπεντονίτης	0,818			DING Shu-li
Πειράματα ρόφησης		Ca- Μπεντονίτης	0,377			DING Shu-li
		Βερμικουλίτης	0,818 ^{La}			Alvarez-Ayuso and Garcia-Sanchez, 2003
Σημείο διάσπασης		Βερμικουλίτης	0,648	0,01M		Malandrino et al., 2006
Cr ³⁺	Μετρήσεις κινητικής ^c	Na- Κλινοπτιλόλιθος	MEL:0,71–0,82			Loizidou et al., 1992
	Ισόθερμες ισορροπίας	Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,39	1	Σιγμοειδής	Inglezakis et al., 2002
	Σημείο διάσπασης	Κλινοπτιλόλιθος	OP: 0,098-0,178	1	Ευνοϊκή	Inglezakis et al., 2002
	Μετρήσεις κινητικής	NH ₄ - Κλινοπτιλόλιθος	MEL:0,63–0,68			Loizidou et al., 1992
n.a.		Κλινοπτιλόλιθος	MEL:1,5		Σιγμοειδής	Bailey et al., 1999 Barros et al., 1997
Πειράματα κλίνης		Ζεόλιθος - Ιορδανία	A.C.: 0,74			Babel and Kurniawan, 2003
Σημείο διάσπασης		Na- Μοντμοριλλονίτης	0,296	0,001M		Malandrino et al., 2006
		Na- Μπεντονίτης	2,87 ^{La}			Bhattacharyya and Gupta, 2008; Alvarez-Ayuso et al., 2003
		Ca- Μπεντονίτης	2,56 ^{La}			Bhattacharyya and Gupta, 2008; Alvarez-Ayuso et al., 2003
Zn ²⁺	n.a.	Κλινοπτιλόλιθος	0,015; 0,083;			Babel and Kurniawan, 2003; Zamzow et al., 1990; Ouki et al., 1994
Πειράματα κλίνης		Ζεόλιθος - Ιορδανία	0,08			Babel and Kurniawan, 2003
n.a.		Μπεντονίτης	0,139; 1,618			Babel and Kurniawan, 2003
n.a.		Μοντμοριλλονίτης	0,152			Babel and Kurniawan, 2003
Ισόθερμες ισορροπίας		Na- Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,555	100	Σιγμοειδής - Μη Ευνοϊκή	Top and Ulku 2004
Επαναλαμβανόμενες ισορροπίες διαλείποντος έργου		Na- Κλινοπτιλόλιθος	MEL:1,43	100	Μη Ευνοϊκή	Langella et al., 2000
Μελέτη ρόφησης διαλείποντος έργου συστήματα		Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,268			Erdem et al., 2004
Ισορροπίες διαλείποντος		Κλινοπτιλόλιθος	MEL:0,183; 0,09			Ali and Kaya, 2006

έργου					
Ισορροπίες	διαλείποντος	Na- Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,332		Peric et al., 2004
έργου					
Ισορροπίες	διαλείποντος	Κλινοπτιλόλιθος	0,14		Athanasiadis and Helmreich, 2005
έργου					
Ισορροπίες	διαλείποντος	Κλινοπτιλόλιθος	2,94 ^{La}		Castaldi et al., 2005
έργου					
Ισορροπίες	διαλείποντος	Na- Κλινοπτιλόλιθος	0,25		Cincotti et al., 2001
έργου					
Ισορροπίες	διαλείποντος	Κλινοπτιλόλιθος	0,14		Cincotti et al., 2001
έργου					
Ισορροπίες	διαλείποντος	Μπεντονίτης	MEL: 1,65		Kaya and Durukan, 2004
έργου					
Ισορροπίες	διαλείποντος	Na- Μπεντονίτης	MEL: 0,73		Kaya and Durukan, 2004
έργου					
Σημείο διάσπασης		Na- Μοντμοριλλονίτης	0,11	0,001M	Malandrino et al., 2006
Ισόθερμες ισορροπίας		Μπεντονίτης	1,618 ^{La}		Mellah and Chegrouche, 1997;
Ισόθερμες ρόφησης		Μπεντονίτης	0,15		Alvarez-Ayuso et al., 2003
		Na- Μπεντονίτης	0,706 ^{La}		Bhattacharyya and Gupta, 2008;
		Ca- Μπεντονίτης	0,17 ^{La}		Alvarez-Ayuso et al., 2003
					Bhattacharyya and Gupta, 2008;
					Alvarez-Ayuso et al., 2003
Σημείο διάσπασης		Βερμικουλίτης	0,715	0,01M	Malandrino et al., 2006
Mn ²⁺					
Ισορροπίες	διαλείποντος	Κλινοπτιλόλιθος	MEL: 0,153		Erdem et al., 2004
έργου					
Σημείο διάσπασης		Na- Μοντμοριλλονίτης	0,117	0,001M	Malandrino et al., 2006
Σημείο διάσπασης		Βερμικουλίτης	0,974	0,01M	Malandrino et al., 2006

a: MEL- μέτρηση χρησιμοποιώντας δεδομένα από ισόθερμες ισορροπίας

b: μη διαθέσιμα.

c: MEL - μέτρηση χρησιμοποιώντας δεδομένα από πειράματα κινητικής διαλείποντος έργου

A.C.: χωρητικότητα ρόφησης

La: Δίνεται από μοντέλο Langmuir

OP: Operating capacity- Λειτουργική χωρητικότητα.

5.3.6.2. Ισόθερμη Dubinin-Astakhov

Οι σύνηθες εξίσώσεις ισορροπίας που χρησιμοποιούνται τόσο σε συστήματα προσρόφησης από υγρή φάση όσο και στην ιοντοεναλλαγή, όπως αναφέρθηκε και πιο πριν, είναι οι Langmuir και Freundlich (Inglezakis and Grigoropoulou, 2003; Englert and Rubio, 2005; Cooney et al., 1999; Matosic et al., 2000; Demir et al., 2002; Sheta et al., 2003; Zhao et al., 2003; Bektas and Kara, 2004; Chojnacki et al., 2004), οι οποίες όμως δίνουν περιορισμένες πληροφορίες για το σύστημα. Ως εναλλακτική λύση χρησιμοποιείται η εξίσωση ισορροπίας Dubinin-Radushkevich η οποία δίνει επιπλέον την ενέργεια προσρόφησης. Ωστόσο, η συγκεκριμένη εξίσωση χρησιμοποιείται κυρίως για την προσρόφηση οργανικών ενώσεων από την αέρια φάση με χρήση ενεργού άνθρακα. Η χρήση της έχει επεκταθεί σε συστήματα προσρόφησης από την υγρή φάση, όπως και την ιοντοεναλλαγή μετάλλων με χρήση πορώδων υλικών. Στις τελευταίες δυο περιπτώσεις η εξίσωση Dubinin-Radushkevich είναι επισφαλής, διότι δεν παίρνει υπόψη της τη δομή του πορώδους υλικού κάτι που δεν χρειάζεται στην περίπτωση προσρόφησης από την αέρια φάση σε ενεργό άνθρακα, αφού η εξίσωση έχει ειδικά σχεδιαστεί και ελεγχθεί για αυτές τις περιπτώσεις.

Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος (Κεφάλαιο 2), η εξίσωση Dubinin-Radushkevich (DR) δεν βασίζεται σε ένα φυσικό μοντέλο προσρόφησης, αλλά σε ένα μοντέλο για μικροπορώδη προσρόφηση. Το μοντέλο βασίζεται στην προηγούμενη δυναμική θεωρία προσρόφησης των Polanyi και Dubinin, οι οποίοι πρότειναν ότι η διαδικασία προσρόφησης γίνεται με πλήρωση του όγκου των μικροπόρων, σε αντιδιαστολή με τη στρώμα-από-στρώματος προσρόφηση στα τοιχώματα των πόρων. Η Dubinin-Astakhov (DA) και η ειδική περίπτωση της Dubinin Radushkevich, ισόθερμες προσρόφησης έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την προσρόφηση αερίων και ατμών (Roque-Malherbe, 2000; Wood, 2001) στο μικρότερο βαθμό για την προσρόφηση των οργανικών διαλυτών ουσιών από υδατικά διαλύματα (Kleineidam et al., 2002; Hsieh and Teng, 2000; Bembnowska et al., 2003) και σε μερικές περιπτώσεις για την ιοντοεναλλαγή/προσρόφηση μεταλλικών ιόντων (Singh and Pant, 2004; Erdem et al., 2004; Rengaraj et al., 2004) και στους πορώδεις ροφητήρες (Peric et al., 2004) (πίνακας 5.8.).

Η ισόθερμος προσρόφησης Dubinin-Astakhov έχει επεκταθεί για να καλύψει την περίπτωση της προσρόφησης από τα υδατικά διαλύματα (Inglezakis, 2007; Kleineidam et al., 2002; Bembnowska et al., 2003; Horsfall and Spiff, 2005; Robinson et al., 1993). Αναλογικά με τους ατμούς, η δυνατότητα προσρόφησης για τις διαλυτές ουσίες στα υδατικά διαλύματα ορίζεται ως (Inglezakis, 2007):

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{C_s}{C}\right) \quad (\text{εξ. 5.2.})$$

όπου R (J/mol K) είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία (K), C (mg/ml) είναι η συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στο σημείο ισορροπίας και C_s (mg/ml) η διαλυτότητα του ιόντος. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι στην περίπτωση της ιοντοεναλλαγής όταν άλατα διαλύονται για να παραχθούν ιόντα, αυτό που ενδιαφέρει είναι η διαλυτότητα του ιόντος. Η ισόθερμος Dubinin-Astakhov είναι:

$$q = q_o \cdot \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^n\right] \quad (\text{εξ. 5.3.})$$

όπου E (J/mol) είναι η ενέργεια προσρόφησης, (n) η παράμετρος ετερογένειας και q_o (mg/g) είναι η μέγιστη ποσότητα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (Roque-Malherbe, 2000; Wood, 2001; Rudzinski and Everett, 1992). Για $n=2$ προκύπτει η γνωστή ισόθερμος Dubinin-Radushkevich. Στη συγκεκριμένη μελέτη γίνεται εφαρμογή της κανονικοποιημένης διαλυτοποιημένης μορφής (solubility-normalized adsorption potential) (S-model) (Inglezakis, 2007):

$$q = q_o \cdot \exp\left[-\left(\frac{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{C_s}{C}\right)}{\sqrt{2} \cdot E}\right)^n\right] \quad (\text{εξ. 5.4.})$$

Η γραμμική της μορφή είναι:

$$\ln q = \ln q_o - \left(\frac{1}{\sqrt{2} \cdot E}\right)^n \cdot \left[R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{C_s}{C}\right)\right]^n \quad (\text{εξ. 5.5.})$$

Η παράμετρος ετερογένειας (n) εξαρτάται βασικά από την πορώδη δομή του υλικού και λιγότερο από τη φύση του ιόντος που εναλλάσσεται. Η συγκεκριμένη παράμετρος είναι μεγαλύτερη όσο περισσότερο ομογενής είναι η πορώδης δομή του υλικού, όσο δηλαδή η κατανομή των πόρων είναι ομοιόμορφη και συγκεντρωμένη γύρω από μια στενή περιοχή διαμέτρων (γύρω από τη μέση διάμετρο) (Bembnowska et al., 2003; Carrasco-Marin et al., 1996; Dobruskin, 1998; Davis and Powers, 2000). Η τιμή 2 χρησιμοποιείται συχνότερα, είναι παρόλα αυτά μια τιμή η οποία αντιστοιχεί σε ενεργό άνθρακα, ο οποίος έχει, στη συνήθη περίπτωση του ενεργού άνθρακα, μη-ομογενή κατανομή πόρων, τουλάχιστον σε σύγκριση με τους ζεόλιθους. Συνεπώς, αναμένεται μια τιμή μεγαλύτερη στα σχετικώς ομογενή υλικά, όπως είναι οι ζεόλιθοι και άρα και ο κλινοπτιλόλιθος, στην τυπική περίπτωση μεγαλύτερη ή ίση με 4 (Kleineidam et al., 2002).

Είναι αλήθεια ότι η τιμή $n=2$ ή παραπλήσια τιμή, είναι κατά πολύ η πιο κοινή για την προσρόφηση των ατμών των διάφορων ουσιών επάνω σε ενεργοποιημένους άνθρακες με διαφορετική μικροπορώδη δομή (Wood, 2001; Dubinin, 1975). Μια εκτεταμένη βιβλιογραφική επισκόπηση έχει δείξει ότι η μεγάλη πλειοψηφία των τιμών (n) για τους ενεργοποιημένους άνθρακες είναι μικρότερη από 3, και μέσα σε ένα εύρος 1–35 (Wood, 2001; Gil and Grange, 1996). Για την προσρόφηση ζεολίθων, οι τιμές μεγαλύτερες από $n>4$ έχουν προταθεί (Inglezakis, 2007; Kleineidam et al., 2002; Gil and Grange, 1996). Συμπερασματικά, μπορεί να δηλωθεί ότι, γενικά, λόγω της ομοιογένειας της δομής των πόρων των ζεολίθων (n) σε σύγκριση με τους ενεργοποιημένους άνθρακες (1-3), τιμές (n) μεγαλύτερες από 3–4 πρέπει να είναι αναμενόμενες. Επίσης, όπως έχει αναλυθεί στις προηγούμενες παραγράφους, η ακριβής τιμή (n) είναι συνάρτηση και της προσροφημένης ουσίας (πίνακας 5.8.). Ωστόσο, σε συστήματα ζεολίθων η παράμετρος ετερογένειας πρέπει να είναι ρυθμιζόμενη, πειραματικά εξαγόμενη, και πρέπει να χρησιμοποιείται η γενική μορφή της ισόθερμης Dubinin-Astakhov (Inglezakis, 2007).

Θεωρητικά, (E) και (q_0) όταν υπολογίζονται από την εξίσωση Dubinin–Radushkevich πρέπει να είναι ανεξάρτητα από το κατιόν εναλλαγής (Noll et al., 1992). Εντούτοις, η ιδανική εφαρμογή αυτής της θεωρίας απαιτεί ότι και το υλικό και το κατιόν εναλλαγής πρέπει να είναι απολύτως μη πολικά. Οι μη-ιδανικότητες που βρέθηκαν στην πράξη στα συστήματα ιοντοεναλλαγής θα μπορούσαν να εξηγήσουν τις διαφορές των υπολογισμένων συντελεστών (Robinson et al., 1993). Έχοντας δεδομένη τη χωρητικότητα (q_0), αυτή η εξίσωση εξαναγκάζεται να ταιριάζει με τα πειραματικά αποτελέσματα με την αλλαγή της παραμέτρου ετερογένειας (n). Κατόπιν η ενέργεια προσρόφησης υπολογίζεται από την κλίση της γραμμικής εξίσωσης. Από την ανάλυση, χρησιμοποιώντας την ισόθερμη Dubinin-Astakhov μια κρίσιμη παράμετρος είναι η χωρητικότητα (q_0) του υλικού, ή το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (MEL) για την περίπτωση ιοντοεναλλαγής. Για την περίπτωση της ιοντοεναλλαγής, η πιο κατάλληλη μέθοδος είναι η πειραματική με τη χρησιμοποίηση της επαναλαμβανόμενης διαδικασίας ισορρόπησης (Inglezakis, 2007).

Πίνακας 5.8. Χρήση της εξίσωσης Dubinin–Astakhov σε συστήματα ιοντοεναλλαγής

Απορροφητικό μέσο (Absorbent)	Απορροφήσιμη ουσία (Absorbate)	Δυναμικό προσρόφησης	Ισόθερμη Προσρόφησης ^α	n ^β	E (kJ/mol)	Βιβλιογραφία
Κλινοπτιλόλιθος	NH ₄ ⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Sr ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Cs ⁺	Κανονικοποιημένη	DA	5,84 ± 2,09 (2,1–10,4)	16,7 ± 3,21 (9,47–21,74)	Inglezakis, 2007
Κλινοπτιλόλιθος	Pb ²⁺	Κανονικοποιημένη	DA	5,2	17,49-18,90	Inglezakis, 2007
Κλινοπτιλόλιθος	Pb ²⁺	Κανονικοποιημένη	DA	4,2	17,17	Παρούσα εργασία
Κλινοπτιλόλιθος	Φαινόλη	Μη-Κανονικοποιημένη	DA	4	11,18-12,40	Sprynskyy et al., 2009
Κλινοπτιλόλιθος	Cs ⁺	Μη-Κανονικοποιημένη	DR	2	11,2-12,9	Abusafa and Yucel, 2002
Κλινοπτιλόλιθος	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺	Μη-Κανονικοποιημένη	DR	2	8,81-11,95	Erdem et al., 2004
Μπεντονίτης	Pb ²⁺	Κανονικοποιημένη	DA	3	24,97	Παρούσα εργασία
Μπεντονίτης	Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Μη-Κανονικοποιημένη	DR	2	0,52-1,25	Veli and Alyüz, 2007
Μπεντονίτης	Pb ²⁺	Μη-Κανονικοποιημένη	DR	2	8,80	Xu et al., 2008
Μπεντονίτης	Βόριο	Μη-Κανονικοποιημένη	DR	2	3,3-4,85	Karahan et al., 2006
Μπεντονίτης	Pb ²⁺ , Ni ²⁺	Μη-Κανονικοποιημένη	DR	2	10,28-10,80	Donat et al., 2005
Μπεντονίτης	Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺ , Ag ⁺	Μη-Κανονικοποιημένη	DR	2	9,91-10,19	Khan et al., 1995
Βερμικουλίτης	Pb ²⁺	Κανονικοποιημένη	DA	1,7 και 9,5 ^γ	11,56 και 12,95	Παρούσα εργασία
Βερμικουλίτης	Cr ⁶⁺	Μη-Κανονικοποιημένη	DR	2	5,9	Horsfall and Spiff, 2005

^{α, β} Σημείωση: Η απευθείας χρήση της ισόθερμης Dubinin-Radushkevich (DR) σημαίνει ότι η παράμετρος ετερογένειας λαμβάνεται ήδη με 2. Από την άλλη, όταν η ισόθερμη Dubinin-Astakhov (DA) χρησιμοποιείται η παράμετρος ετερογένειας υπολογίζεται πειραματικά.

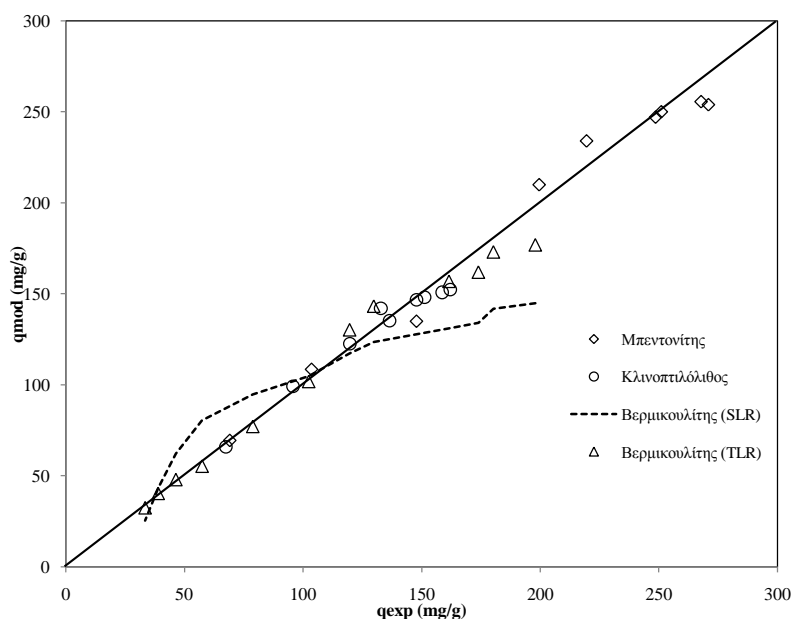
^γ Δύο είδη μικροπόρων (δύο γραμμικές περιοχές της εξίσωσης Dubinin-Astakhov)

Η ποιότητα των μοντέλων δίνονται στο σχήμα 5.24., ενώ το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (q_0), η ενέργεια προσρόφησης (E) και η παράμετρος ετερογένειας (n) στον πίνακα 5.9. Είναι φανερό ότι η εφαρμογή των μοντέλων είναι ικανοποιητική, αναπαριστώντας τα πειραματικά αποτελέσματα με μεγάλη ακρίβεια.

Πίνακας 5.9. Πειραματικά αποτελέσματα

Δείγμα	q_0 (mg/g) ^a	E (kJ/mol)	n	R^2
Μπεντονίτης	276	24,97	3	0,987
Κλινοπτιλόλιθος	173	17,17	4,2	0,979
Βερμικουλίτης (single linear region -SLR)	205	13,78	4	0,876
Βερμικουλίτης (two linear regions -TLR)	205	12,95	9,5	0,947
		11,56	1,7	0,971

^a Μ.Ε.Λ. Το Μέγιστο Επίπεδο Εναλλαγής (MEL) υπολογίστηκε με ξεχωριστά πειράματα.



Σχήμα 5.24. Η ποιότητα των DA μοντέλων (SLR: μια γραμμική περιοχή (single linear region), TLR: δύο γραμμικές περιοχές (two linear regions))

Οι τιμές των (n) και (E) είναι μέσα στα όρια που δίδονται στη βιβλιογραφία (πίνακας 5.8.). Πιο συγκεκριμένα, με εξαίρεση την περίπτωση του βερμικουλίτη σε χαμηλές συγκεντρώσεις στερεάς φάσης, οι τιμές της παραμέτρου ετερογένειας είναι >2 , και αυτό είναι μια ένδειξη της ομοιογένειας της δομής των πόρων των υλικών που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μελέτη, σε σύγκριση με τον ενεργό άνθρακα. Λαμβάνοντας υπόψη τις διάφορες παρεμβολές σε τέτοια συστήματα (υδρόλυση των κατιόντων και συμπλοκοποίηση, διαφορά στο pH, διαφορά στο πρωτογενές υλικό, κλπ.) η απόκλιση της ενέργειας απορρόφησης είναι αρκετά ικανοποιητική, και πολύ κοντά στα όρια που δίδονται στη βιβλιογραφία για την ιοντοεναλλαγή (8-16 kJ/mol). Ωστόσο, η ενέργεια απορρόφησης φαίνεται να είναι μεγαλύτερη από 16 kJ/mol για τον μπεντονίτη και το ζεόλιθο. Αυτό υποδηλώνει ότι άλλες παρεμβολές, όπως επιφανειακή καταβύθιση ή συνκαταβύθιση (surface precipitation or co-precipitation) λαμβάνει χώρα μαζί με το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής (Wang et al., 2007).

Για το βερμικουλίτη είναι φανερό ότι υπάρχουν δύο γραμμικές περιοχές (πίνακας 5.8.). Η τιμή $n=9.5$ αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μέρος της ισόθερμης ιοντοεναλλαγής (φόρτιση στερεού 79-204 mg/g) ενώ η τιμή $n=1.7$ για το μικρότερο μέρος (φόρτιση στερεού 0-79 mg/g). Η κατάσταση αυτή του διαγράμματος της D-A με δύο διαφορετικές γραμμικές περιοχές, εμφανίστηκε σε μια μελέτη προσρόφησης N_2 σε μπεντονίτη (pillared bentonite) (Hutson et al., 1999). Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, η γραφική της D-A του αργίλου, εμφανίζει πολλές αποκλίσεις από τη γραμμικότητα, προτείνοντας την παρουσία πολλαπλών τύπων μικροπόρων, π.χ. γραφική D-A με δύο διαφορετικές γραμμικές περιοχές κατέχουν δύο είδη μικροπόρων.

Όπως παρουσιάστηκε παραπάνω, (αποτελέσματα της ανάλυσης BET) η αναμενόμενη φθίνουσα σειρά για την παράμετρο ετερογένειας αναμένεται να είναι: Βερμικουλίτης > Ζεόλιθος > Μπεντονίτης, η οποία είναι ορθή για ζεόλιθο (n=4.2) και μπεντονίτη (n=3), ενώ η κατάσταση δεν είναι ξεκάθαρη για το βερμικουλίτη όπου παρουσιάζονται δύο γραμμικές περιοχές και συνεπώς δύο τιμές για την παράμετρο ετερογένειας. Πρέπει να αναφερθεί ότι η ανάλυση BET δεν μπορεί να προσφέρει μια καθαρή "ματιά" στην περιοχή των μικροπόρων των υλικών ενώ από την άλλη η παράμετρος ετερογένειας επηρεάζεται από το προσροφούμενο υλικό επίσης. Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα φαίνεται να είναι σε συμφωνία με τη θεωρία και το μοντέλο, αλλά περισσότερα πειράματα χρειάζονται για να διερευνηθεί η συσχέτιση μεταξύ του εύρους του μεγέθους των πόρων και της παραμέτρου ετερογένειας.

5.4. Συμπεράσματα

Στο πέμπτο κεφάλαιο μελετήθηκε η ιοντοεναλλαγή μετάλλων - φυσικών ορυκτών σε συστήματα διαλείποντος έργου. Η μελέτη περιλαμβάνει τόσο την κινητική όσο και την ισορροπία σε μονοσυστατικά διαλύματα πέντε μετάλλων: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} και Cr^{3+} . Επίσης, μελετάται η επίδραση του pH, της θερμοκρασίας, της ταχύτητας ανάδευσης και της κοκκομετρίας του υλικού στην ιοντοεναλλαγή των μετάλλων.

Η μελέτη της κινητικής της ιοντοεναλλαγής σε συστήματα διαλείποντος έργου κατέληξε στα εξής συμπεράσματα: Η μελέτη επίδρασης του χρόνου στην ιοντοεναλλαγή των μετάλλων έδωσε την ίδια σειρά εκλεκτικότητας για όλα τα μέταλλα (μπεντονίτης > βερμικουλίτης > κλινοπτιλόλιθος). Επίσης, από τα αποτελέσματα διαφάνηκε ότι η κοκκομετρία του υλικού είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής σε φυσικά ορυκτά (κοκκώδες κλινοπτιλόλιθος > κλινοπτιλόλιθος σκόνη). Η σειρά εκλεκτικότητας των μετάλλων είναι διαφορετική για το κάθε ορυκτό και είναι για τον κλινοπτιλόλιθο (Pb>Cr>Zn>Cu>Mn), για τον μπεντονίτη (Pb> Zn>Cu>Cr>Mn) και για το βερμικουλίτη (Pb>Zn>Cr>Cu>Mn). Σημαντική παρατήρηση είναι ότι η εκλεκτικότητα των δύο μορφών κλινοπτιλόλιθου είναι ίδια (κοκκώδες και σκόνη), λόγω του ότι η λειοτρίβιση του ορυκτού αλλάζει μόνο την εξωτερική διάμετρο των κόκκων και όχι την εσωτερική.

Το pH επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση των μετάλλων και η επίδραση είναι περισσότερο αρνητική όσο πιο όξινο είναι το αρχικό διάλυμα. Επίσης, επηρεάζεται και η σειρά εκλεκτικότητας, η οποία μπορεί να είναι διαφορετική αναλόγως με το αρχικό pH του διαλύματος, αφού επηρεάζεται η υδρόλυση των μετάλλων και άρα το ενεργό φορτίο των εναλλασσομένων μετάλλων.

Η αύξηση της θερμοκρασίας και της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος παίζουν ρυθμιστικό ρόλο στην ιοντοεναλλαγή των μετάλλων στα συστήματα διαλείποντος έργου, διατηρώντας τη σειρά εκλεκτικότητας των ορυκτών σε: μπεντονίτη>βερμικουλίτη>κλινοπτιλόλιθο.

Η μελέτη της ισορροπίας της ιοντοεναλλαγής έδειξε ότι το μέγιστο επιτυγχανόμενο επίπεδο εναλλαγής είναι μεταξύ 0,58-1,67 meq/g για τον κλινοπτιλόλιθο, 2,34-3,4 meq/g για τον μπεντονίτη και 1,25-2,01 meq/g για το βερμικουλίτη, ανάλογα με το υπό εξέταση μέταλλο, γεγονός που σημαίνει ότι πρακτικά τα ιόντα των μετάλλων εκμεταλλεύονται το 25,4-73,6% για τον κλινοπτιλόλιθο, 54,2-78,8% για τον μπεντονίτη και 11,3-18,4% στην περίπτωση του βερμικουλίτη, της θεωρητικής χωρητικότητας των υλικών, κάτω από τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες, δηλ. κανονικότητα διαλύματος 0,01 meq/g και θερμοκρασία 27°C.

Από τις ισόθερμες ισορροπίας για τα τρία υλικά, φαίνεται ότι γενικά η ιοντοεναλλαγή είναι ευνοϊκή για τα περισσότερα μέταλλα, εκτός των περιπτώσεων του ζεόλιθου για χαλκό και χρώμιο όπου είναι γραμμική και σιγμοειδής αντίστοιχα. Επίσης, γραμμική ισόθερμη δόθηκε στην περίπτωση του βερμικουλίτη για το μαγγάνιο. Η σειρά εκλεκτικότητας των ορυκτών είναι μπεντονίτης>βερμικουλίτης>κλινοπτιλόλιθος για Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , και μπεντονίτης>κλινοπτιλόλιθος>βερμικουλίτης για τις περιπτώσεις του Pb^{2+} και Mn^{2+} . Επιπρόσθετα, οι εξής σειρές εκλεκτικότητας προέκυψαν για το κάθε ορυκτό: Ζεόλιθος: Pb>Zn>Mn>Cu>Cr, Μπεντονίτης: Cr > Pb>Cu>Zn>Mn, Βερμικουλίτης: Cr>Zn>Cu>Pb>Mn.

Στις ισόθερμες εναλλαγής εφαρμόστηκαν οι εξισώσεις Langmuir, Freundlich για τα πέντε μέταλλα και τα τρία ορυκτά και η εξίσωση Dubinin-Astakhov / Dubinin Radushkevich εφαρμόστηκε για το μόλυβδο για τα τρία μελετώμενα ορυκτά.

Τα αποτελέσματα υπόδειξαν ότι η ισόθερμη Dubinin–Astakhov αντιπροσωπεύει τα πειραματικά αποτελέσματα και ταυτόχρονα προμηθεύει με την παράμετρο ετερογένειας των υλικών, η οποία είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος, όπως είναι και η ενέργεια ρόφησης. Η παράμετρος ετερογένειας υπολογίστηκε να είναι στο εύρος 1,7–9,5 και η ενέργεια ρόφησης στο εύρος 11,56–24,97 kJ/mol. Η ανάλυση έδειξε ότι η απλοποιημένη εξίσωση Dubinin–Astakhov η οποία χρησιμοποιείται για συστήματα ιοντοεναλλαγής δεν είναι κατάλληλη για συστήματα που χαρακτηρίζονται από παράμετρο ετερογένειας διαφορετική από την τιμή 2.

5.5. Βιβλιογραφία

- Abusafa A., Yucel H., (2002)** Removal of 137Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite. *Separ. Purif. Tech.* **28**, 103-116.
- Ahmad Al-Haj Ali, Ribhi El-Bishtawi (1997)** Removal of Lead and Nickel Ions Using Zeolite Tuff, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **69**(1), 27–34.
- Ali Hakan Oren, Abidin Kaya (2006)** Factors affecting adsorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*. 131(1-3), 59-65.
- Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A. (2003) Removal of heavy metals from waste waters by vermiculites *Environmental Technology* **24**(5), 615-625.
- Alvarez-Ayuso, Carcia-Sanchez, Querol. (2003)** Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, *Water Research* **37**, 4855-4862.
- Assenov A., Vassilev C., Kostova M., (1988)** In: Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Kallo D., Sherry H.S. (editors), Akademiai Kiado, Budapest, p. 471
- Athanasiadis K., Helmreich B., (2005)** Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite, *Water Res.* **39**, 1527-1532.
- Babel S., Kurniawan T.A., (2003)** Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, **B97**, 219-243.
- Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. (1999)** A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res* **33**. 2469–2479
- Barros M.A.S.D., Machado N.R.C.F., Alves F.V., Sousa-Aguiar E.F. (1997)** Ion exchange mechanism of Cr³⁺ on naturally occurring clinoptilolite. *Braz. J. Chem. Eng.* **14**(3)
- Barthelmy David, 2009**, Mineralogy Database, Available at: www.webmineral.com
- Bektas N., Kara S., Separ. (2004)** Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies. *Purif. Tech.* **39**, 189-200.
- Bembnowska A., Pelech R., Milchert E., (2003)** Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* **265**, 276-282.
- Bereket G., Aroguz A.Z., Ozel M.Z., (1997)** Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous-Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science.* **187**(2), 338-343.
- Bhattacharyya Krishna Gupta Gopal, Susmita Sen (2008)** Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review *Advances in Colloid and Interface Science* **140**, 114–131
- Blanchard G., Maunaye M., Martin G., (1984)** Removal of Heavy from Waters by Means of Natural Zeolites *Wat.Res.* **18**, 1501.
- Bourliva A., Michailidis K., Sikolidis C., and Trontsios G. (2004)** Removal of lead (Pb²⁺) and zinc (Zn²⁺) from aqueous solutions by adsorption on vermiculite from Askos area in Macedonia (Northern Greece), *Bulletin of the Geological Society of Greece.* **XXXVI**, Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki.
- Canham R.A., (1982)** Industrial wastewater control program for municipal agencies, Manual of practice OM-4, Operation & maintenance, Water Pollution Control Federation, Washington
- Carrasco-Marin F., Alvarez-Merino M.A., Moreno-Castilla C., (1996)** Microporous activated carbons from a bituminous coal. *Fuel.* **75**, 966-970.
- Castaldi Paola, Santona Laura, Cozza Claudio, Giuliano Veronica, Abbruzzese Carlo, Nastro Valentina, Melis Pietro, (2005)** Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations, *Journal of Molecular Structure* **734**, 99–105.
- Chmielewska-Horvathova E., Lesny J., (1995)** Study of the Sorption Equilibria in the Systems: Water Solution of Inorganic Ions – Clinoptilolite. *Journal of Radioanal. and Nuclear Chem.- Letters.* **201**(4), 293-301.

- Chojnacki A., Chojnacka K., Hoffmann J., Gorecki H., (2004)** The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale. *Min.Eng.* **17**, 933-937.
- Cincotti A., Lai N., Orru R., Cao G., (2001)** Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling, *Chem. Eng. J.* **84**, 275-282.
- Clesceri L.S. - Greenberg A.E. - A.D. Eaton, 1998.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, APHA/AWWA/WEF
- Cooney E.L., Booker N.A., Shallcross D.C., Stevens G.W., (1999)** Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. II. Pilot-scale study using continuous packed column process. *Separation Science and Technology*, **34**, 2741.
- Culfaz M., Yagiz M., (2004)** Ion exchange properties of natural clinoptilolite: lead–sodium and cadmium–sodium equilibria. *Sep. Purif. Technol.* **37**(2), 93-105.
- Curkovic L., Cerjan-Stefanovic S. Filipan T. (1997)** Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Res.* **31**, 1379–1382.
- Das N.C. and Bandyopadhyay M. (1991)** Removal of lead by vermiculite medium. *Applied Clay Science*, **6**, 221-231.
- Davis S.W., Powers S.E., (2000)** Alternative Sorbents for Removing MTBE from Gasoline-Contaminated Ground Water. *Journal of Environmental Engineering.* **126**, 354-360.
- De A.K., (1994)** Environmental Chemistry, 2nd ed., Wiley Eastern, New Delhi
- Dean John A., 1999** Lange's Handbook of Chemistry, Fifteenth Edition, McGRAW-HILL, INC.,
- Demir A., Gunay A., Debik E., (2002)** Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. *Water S.A.* **28**(3), 329-336.
- Dobruskin V.K., (1998)** Micropore volume filling. A condensation approximation approach as a foundation to the Dubinin-Astakhov equation. *Langmuir* **14**(14), 3840-3846.
- Domenico Caputo, Francesco Pepe (2007)** Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review, *Microporous and Mesoporous Materials* **105**, 222–231.
- Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H., (2005)** Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **286**(1), 43-52.
- Dubinin M.M., (1975)**, in D.A Cadenhead, J.F. Danieli, M.D.Rosenberg (Eds) *Progress in Surface and Membrane Science*, Academic 1
- Englert A.H., Rubio J., (2005)** Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite *Int. J. Miner. Process.* **75**, 21-29.
- EPA, (1982)** Handbook for sampling and sample preservation of water and wastewater, United States Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory, EPA-600/4-82-029.
- EPA, (1983)** Methods for chemical analysis of water and wastewater, United States Environmental Protection Agency, Office of research and Development, Washington, DC 20460, EPA/600/4-79-020.
- Erdem E., Karapinar N. and Donat R., (2004)** The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* **280**(2), 309-314.
- Faghihian H., Ghannadi Marageh M., Kazemian H., (1999)** The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Ba²⁺ from municipal wastewater *Applied Radiation and Isotopes*, **50**(4), 655-660.
- Freeman H.M., (1998)** Standard Handbook of Hazardous waste Treatment and Disposal, 2nd ed., McGraw-Hill
- Gil A., Grange P., (1996)** Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations in the characterization of microporous solids. *Colloid. Surface Physicochem. Eng. Aspect* **113**(1,1), 39-50.
- Grim Ralph E., (1953)** *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill.
- Guangsheng Z., Xingzheng L., Guangju L. Quanchang Z. (1988)** Removal of copper from electroplating effluents (potch water) using clinoptilolite. In: D. Kallo and H.S. Sherry, Editors, *Occurrence, properties and utilization of natural zeolites*, Akademiai Kiado, Budapest. 529–539.
- Helfferich F., (1995)** *Ion Exchange*, Dover Publications Inc., New York
- Horsfall M. Spiff Jr, A.I., (2005)** Equilibrium sorption study of Al³⁺, Co²⁺ and Ag⁺ in Aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfaria occidentalis* Hook. F) waste biomass *Acta Chim.Slov.* **52**, 174-181.
- Hsieh C.T. and Teng H., (2000)** Langmuir and Dubinin–Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of activated carbon fabrics in aqueous solutions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **75**(11), 1066-1072.
- Hutson N.D., Hoekstra M.J., Yang R.T., (1999)** Control of microporosity of Al₂O₃-pillared clays: effect of pH, calcination temperature and clay cation exchange capacity. *Microporous and Mesoporous Materials.* **28**, 447-459.
- Inglezakis V.J. and Grigoropoulou H.P., (2003)** Modeling of ion exchange of Pb²⁺ in fixed beds of clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials.* **61**, 273-282.

- Inglezakis V.J., (2007)** Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems. *Microporous and Mesoporous Materials*. **103**, 72-81.
- Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P. (2002)** Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite, *Water Research* **36**, 2784–2792
- Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., (2003)** Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake, *J. Colloid Interface Sci.* **261**, 49-54.
- Inglezakis V.J., Grigoropoulou H.P. (2001)** Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites. *J Colloid Interface Sci.* **243**, 434–41.
- Karahan S., Yurdakoç M., Seki Y., Yurdakoç K., (2006)** Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *Journal of Colloid and Interface Science.* **293**, 36-42.
- Kaya A., Durukan S. (2004)** Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner, *Appl. Clay Sci.* **25**, 83–91.
- Khan S.A., Rehman R., Khan M.A., (1995)** Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management*, **15**(4), 271-282.
- Kleineidam S., Schuth C., Grathwohl P., (2002)** Solubility-Normalized Combined Adsorption-Partitioning Sorption Isotherm for Organic Pollutants *Environ. Sci. Technol.* **36**, p. 4689-4697.
- Langella A., Pansini M., Cappelletti P., Gerraro B., Gennaro M., Collela C., (2000)** NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. *Microporous and Mesoporous Materials*, **37**, 337-343.
- Loizidou M., Haralambous K.J., Loukatos A. Dimitrakopoulou D. (1992)** Natural zeolites and their ion exchange behavior towards chromium. *J Environ Sci Health A* **27**(7), 1759–1769
- Loizidou M., Townsend R.P., (1987)** Ion-exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: Part 2. Lead—sodium and lead—ammonium equilibria. *Zeolites*, **7**, 153-159.
- Loizidou M.D. (1989)** Heavy metal removal using natural zeolite clinoptilolite. *Proceedings of the Second International Symposium on Metals Speciation, Separation and Recovery, Rome, Italy*, **14–19**, V11–24.
- Malandrino M., Abollino O., Giacomino A., Aceto M., Mentasti E. (2006)** Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *Journal of Colloid and Interface Science* **299**, 537–546
- Malliou E., Malamis M. Sakellarides P.O. (1992)** Lead and Cadmium removal by ion exchange. *Water Sci. Technol.* **25**(1), 133–138.
- Matosic M., Mijatovic I., Hodzic E., (2000)** Nitrate removal from drinking water using ion-exchange – comparison of chloride and bicarbonate form of the resins *Chem.Biochem.Eng.Q.* **14**(4), 141-146.
- Mellah A., Chegrouche S., (1997)** The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. *Wat.Res.*,**31**(3), 621-629.
- Mondale K.D., Carland R.M., Aplan F.F. (1995)** The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. *Miner Eng* **4/5** 8, 535–548
- Naseem R., Tahir S., (2001)** Removal of $Pb(II)$ from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Wat.Res.*,**35**(16), 3982-3986.
- Nikashina V.A., Tyurina V.A., Mironova L.I., (1980)** Sorption of copper(II) ions on the sodium and the calcium form of zeolites. *J.Chromatography*, **201**, 107-112.
- Noll K.E. et al., (1992)** *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan,
- Ouki Kesraoui S., Cheeseman CR, Perry R. (1994)** Natural zeolite utilization in pollution control: a review of applications to metal's effluents. *J Chem Technol Biotechnol* **9**, 121–6.
- Ouki S.K., Kavannagh M., (1997)** Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Water Management and Research*, **15**(4), 383-394.
- Panayotova M. I. (2001)** Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite, *Waste Management* **21**, 671-676.
- Peric J., Trgo M. and Medvidovic N.V., (2004)** Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite—a comparison of adsorption isotherms. *Water Res.* **38**(7), 1893-1899.
- Petrus R., J.Warchol, (2003)** Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of Na^+/Cu^{2+} , Na^+/Cd^{2+} and Na^+/Pb^{2+} . *Microporous and Mesoporous Materials*, **61**(1-3), 137-146.
- Potter Edmund C., (1999)** *Electrochemistry Principles and Applications*, Cleaver- Hume Press Ltd., 20–29.
- Rengaraj S., Kim Y., Joo C.K., Choi K. and Yi J., (2004)** Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and IRN97H. *Korean Journal of Chemical Engineering.* **21**(1), 187-194.
- Robinson S.M., Arnold W. D., Byers Jr., C. W., (1993)** Multicomponent liquid ion exchange with chabazite zeolites, ORNL/TM-12403, U.S. Department of Energy, USA
- Roque-Malherbe R., (2000)** Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* **41**(1-3), 227-240.

- Rudzinski, D. H. Everett, (1992)** Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces, London, Academic Press
- Saad Ali Khan, Riaz-ur-Rehman, M.Ali Khan (1995)** Adsorption of Chromium (III), Chromium (IV) on Bentonite, Waste Management, 15(4), 271-282.
- Sari A., Tuzen M., (2008)** Removal of Cr(VI) From Aqueous Solution by Turkish Vermiculite: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies. Sep. Sci. Techn. 43(13), 3563-3581.
- Semmens M.J., Martin W.P., (1988)** The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. Wat.Res. 22(5), 537-542.
- Sheta A.S., Fatah A.M., Al-Sewailam M.S., Khaled E.M., Sallam A.S.H., (2003)** Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite. Micropor. Mesopor. Mater. 61(1-3), 127-136.
- Singh T.S. and Pant K.K., (2004)** Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. Separation and Purification Technology, 36(2), 139-147.
- Sprynskyy Myroslav, Ligor Tomasz, Lebedynets Mariya, Buszewski Boguslaw, (2009)** Kinetic and equilibrium studies of phenol adsorption by natural and modified forms of the clinoptilolite, Journal of Hazardous Materials, 169(1-3), 847-854.
- Top Ayben., Ulku Semra, (2004)** Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. Applied Clay Science, 27(1-2), 13-19.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D., (1992)** Natural Zeolites. England: Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry.
- Veli S., Alyüz B., (2007)** Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. Journal of Hazardous Materials. 149(1), 226-233.
- Wang Shaobin and Peng Yuelian (2010)** Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical Engineering Journal 156, 11-24
- Wang Xue-Song, Huang Juan, Hu Huai-Qiong, Wang Jing, Qin Yong, (2007)** Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite, J.Haz.Mat., 142(1-2), 468-476.
- Weast R. C., (1972)** CRC Handbook of Chemistry and Physics, 53rd ed., The Chemical Rubber Co., F-177.
- Weiner Eugene R., (2008)** Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide, Second Edition, CRC press.
- Woinarski, A.Z., Snape, I., Stevens, G.W., Stark, S.C. (2003)** The effects of cold temperature on copper ion exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica. Cold Regions Science and Technology 37, 159-168.
- Wood G.O., (2001)** Affinity coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations. A review with compilations and corrections, Carbon, 39, 343-356.
- Wulfsberg Gary, (2000)** Inorganic Chemistry, University Science Books, 56.
- Xu D., Tan X.L., Chen C.L., Wang X.K., (2008)** Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. Applied Clay Science. 41(1-2), 37-46.
- Zamzow MJ, Eichbaum BR, Sandgreen KR, Shanks DE. (1990)** Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. Sep Sci Technol, 25(1), 1555-69.
- Zhao G.X.S., Lee J.L., Chia P.A., (2003)** Unusual adsorption properties of microporous titanosilicate ETS-10 toward heavy metal lead. Langmuir 19(6), 1977-1979.
- Ζουμπούλη Α.Ι., Καραπάντσιου Θ., Μάτη Κ.Α., Μαύρου Π. (2003)** Στοιχεία Φυσικών Διεργασιών, έκδ. ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη. Διαθέσιμο στον ιστοχώρο: http://eng.auth.gr/~chemtech/foititika/fd/mavros/ch10_mixing_a4.pdf
- Ιγγλεζάκη Β., (2002)** Σχεδιασμός Σταθερών Κλινών Ιοντοεναλλαγής με Φυσικά Μέσα ως Πληρωτικό Υλικό, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα
- Καραγιαννίδης Πέτρος, (1999)** Ειδική Ανόργανη Χημεία – Τα χημικά στοιχεία και οι ενώσεις τους, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη
- Κουλουμπή Ν., Χρυσουλάκης (1992)** Γ., Θεωρητική Ηλεκτροχημεία, 2η Έκδοση, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα
- Λυγερού Β., Ασημακόπουλος Δ. (2001)** Φαινόμενα Μεταφοράς ΙΙ, Μεταφορά Μάζας, Εκδόσεις ΕΜΠ
- Λυγερού Β., Κουμούτσος Ν., (1991)** Μεταφορά Μάζας, Εκδόσεις ΕΜΠ.
- Χαραλάμπους Αικατερίνη, (2006)** Υδατικό Περιβάλλον, ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Κλίνες Ιοντοεναλλαγής

6.1. Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Σταθερές Κλίνες

Στο παρόν κεφάλαιο μελετάται το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής σε σταθερές κλίνες με πληρωτικό υλικό φυσικά ορυκτά, και πιο συγκεκριμένα χρήση: κλινοπτιλόλιθου και βερμικουλίτη. Εξετάζεται η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής στην κλίνη. Πρακτικά η ιοντοεναλλαγή, όπως και η προσρόφηση, πραγματοποιούνται σε σταθερές κλίνες. Το διάλυμα προς επεξεργασία διέρχεται ανωροϊκά από την κλίνη και η διεργασία διακόπτεται όταν η συγκέντρωση εξόδου από την κλίνη φτάσει κάποιο συγκεκριμένο προκαθορισμένο όριο. Οι κύριες λειτουργικές παράμετροι που επηρεάζουν το φαινόμενο είναι η ογκομετρική παροχή, η συγκέντρωση εισόδου του διαλύματος και η κοκκομετρία του πληρωτικού υλικού.

6.1.1. Πειραματική διαδικασία

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, μελετάται η επίδραση στη διεργασία της ιοντοεναλλαγής σε σταθερή κλίνη, των εξής παραμέτρων:

1. Αρχικό διάλυμα (σε περιεχόμενο μέταλλο)
2. Χρήση διαφορετικών φυσικών ορυκτών
3. Κοκκομετρία
4. Ογκομετρική παροχή

Τα πειράματα σταθερών κλινών πραγματοποιούνται σε κλίνη ύψους 70cm και διαμέτρου 2cm (σχήμα 6.1). Ο ζεόλιθος, μετά την απομάκρυνση της επιφανειακής σκόνης με απλές διαδοχικές εκπλύσεις, και αφού ξηραθεί στους 80°C, τοποθετείται στην κλίνη. Το υλικό των κλινών είναι από plexiglas και αυτό των σωληνώσεων πλαστικό (PVC και Tygon Standard). Γενικά, το πλαστικό, όπως το πολυαιθυλένιο, προτείνεται για τη διατήρηση διαλυμάτων βαρέων μετάλλων, και συνεπώς θεωρείται αδρανές (De, 1992; K-Mac Plastics, 2010). Για την καλύτερη πλήρωση της κλίνης, ο ζεόλιθος τοποθετείται τμηματικά μέσα σε αυτή, και με δονήσεις αναγκάζεται να παχθωθεί όσο το δυνατόν καλύτερα. Μεγάλη προσοχή δίνεται στην πάχτωση της κλίνης με τα ορυκτά, έτσι ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα σχάσεων.

Οι κλίνες λειτουργούσαν ανωροϊκά. Στην έξοδο της στήλης είναι προσαρμοσμένο, σε κοντινή απόσταση, πλαστικό δοχείο για ελεγχόμενη δειγματοληψία. Κατασκευάζεται έτσι, ώστε να έχει όγκο ίσο με την παροχή ανά λεπτό. Από το δοχείο δειγματοληψίας λαμβάνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα δύο δείγματα των 10 ml. Από το ένα δείγμα, μετριέται το pH και η αγωγιμότητα του εξερχόμενου από την κλίνη διαλύματος, με πεχάμετρο και αγωγιμόμετρο αντίστοιχα και από το άλλο δείγμα βρίσκεται η συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων που παραμένουν στο διάλυμα. Το pH μετριέται για έλεγχο της εμφάνισης ιζήματος, ενώ η αγωγιμότητα μετριέται για να διαπιστωθεί αν η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από το ορυκτό οφείλεται στο φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής.

Η αραιώση των δειγμάτων προς ανάλυση, πραγματοποιούνταν με οξινισμένο απιονισμένο νερό, χρησιμοποιώντας αραιό HNO₃, έχοντας αρχικό pH μεταξύ 1,4 και 1,8. Η οξίνιση των δειγμάτων γινόταν για την αποφυγή δημιουργίας συμπλόκων ή ιζημάτων υδροξειδίων των μετάλλων, γεγονός το οποίο θα προκαλούσε παρεμβολές στην ανάλυση με ατομική απορρόφηση. Ικανός αριθμός πειραμάτων επαναλήφθηκε ώστε να εξαχθεί ένα μέτρο της επαναληψιμότητας των μετρήσεων. Από υδραυλικής άποψης, εφόσον η λειτουργία είναι ανωροϊκή, θεωρείται ότι έχει εξασφαλιστεί πλήρης διαβροχή.

Η κρίσιμη παράμετρος συνεπώς είναι ο χρόνος παραμονής ή επαφής, ο οποίος εξαρτάται από τη σχετική ογκομετρική παροχή, η οποία διατηρείται μεταξύ 5 και 15 BV/h. Το εύρος των λειτουργικών παραμέτρων που επιλέχθηκε είναι μέσα στα όρια αυτών που χρησιμοποιούνται σε πρακτικές εφαρμογές ιοντοεναλλαγής σε κλινοπτιλόλιθο.

Οι πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται στον πιο κάτω πίνακα.

Πίνακας 6.1. Χαρακτηριστικά πειραμάτων σε συστήματα σταθερών κλινών

Σειρές Πειραμάτων	Ορυκτό	Κοκκομετρία	Μέταλλο (0,01N)	Ογκομετρική παροχή (BV)
1	κλινοπιτλόλιθος	2-5mm	Pb, Cu, Zn	5, 7, 10
2	κλινοπιτλόλιθος	1,4-2mm	Pb, Cu, Zn, Mn, Cr	10
3	κλινοπιτλόλιθος	0,25-1mm	Mn, Zn, Cr	10
4	βερμικουλίτης	0,25-1mm	Mn, Zn, Cr	10

Όλα τα πειράματα διεξάγονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($27\pm 2^\circ\text{C}$). Η παροχή ρυθμίζεται από τις στροφές της περισταλτικής αντλίας, η οποία ενώνεται με τη στήλη σε ανωροϊκή λειτουργία. Για τη λειτουργία της στήλης χρησιμοποιείται η έννοια της σχετικής παροχής (Q_{rel}), που εκφράζεται σε όγκους κλίνης ανά ώρα (BV/h) και βρίσκεται από τη σχέση:

$$Q_{rel} = \frac{Q}{V_{κλ}} \cdot 60 \quad (\text{εξ. 6.1})$$

όπου: (Q) η παροχή που δίνει η αντλία, σε (ml/min)

($V_{κλ}$) ο όγκος της κλίνης

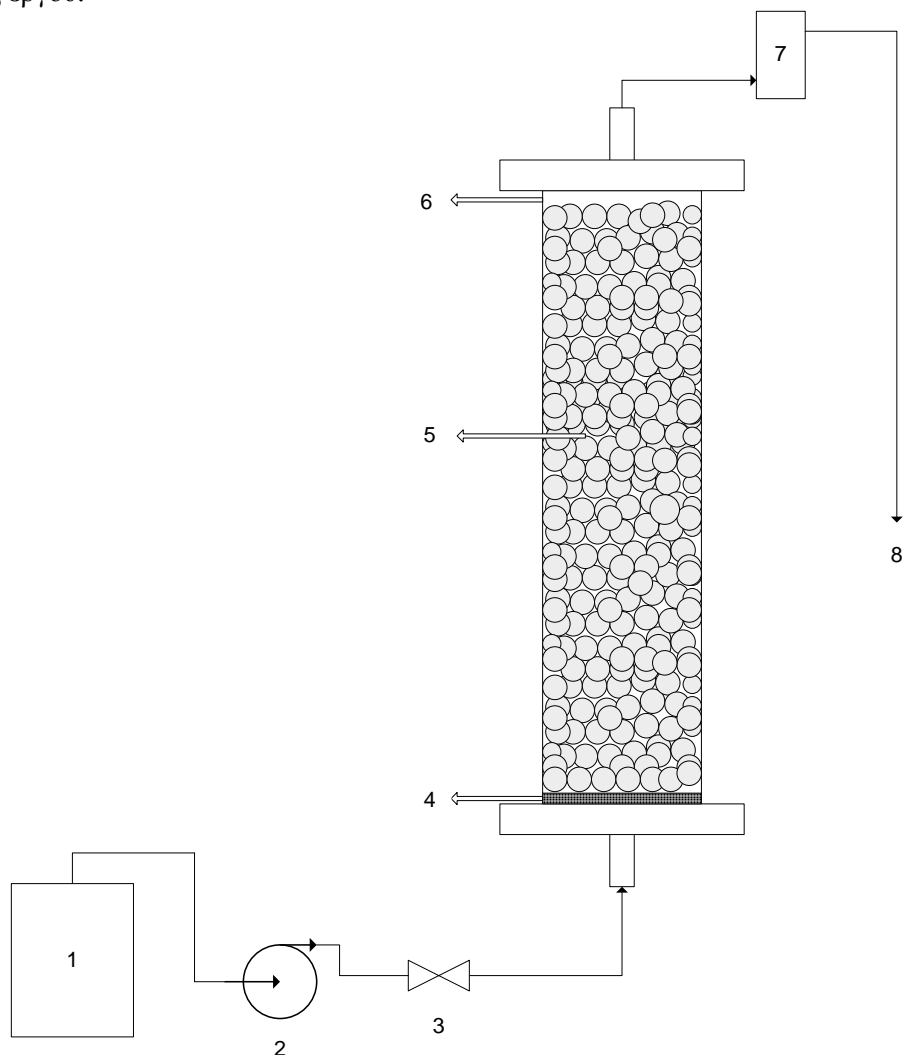
Η μελέτη πραγματοποιείται για πέντε μέταλλα: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} και Cr^{3+} , στην ίδια θερμοκρασία ($27\pm 2^\circ\text{C}$) και για ίδια κανονικότητα. Το αρχικό pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με ελαφρά οξίνιση, κοντά στο φυσιολογικό τους pH, με σκοπό την αποφυγή καταβύθισης υδροξειδίων. Τα διαλύματα Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , και Zn^{2+} είχαν αρχικό pH ίσο με 4, και του Cr^{3+} ίσο με 3. Οι οξινίσεις πραγματοποιήθηκαν με HNO_3 , αφού για όλα τα μέταλλα χρησιμοποιήθηκαν τα νιτρικά τους άλατα. Χαμηλότερα pH δεν χρησιμοποιήθηκαν, αφού η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ζεόλιθου ελαττώνεται με τη μείωσή του, και στόχος είναι η καλύτερη δυνατή απόδοση για το κάθε μέταλλο. Να σημειωθεί ότι το pH των διαλυμάτων διατηρήθηκε κοντά στο φυσιολογικό τους, διότι η υδρόλυση των μετάλλων που το ρυθμίζει θεωρείται χαρακτηριστική ιδιότητα τους, και άρα οποιαδήποτε σύγκριση μεταξύ τους πρέπει καταρχήν να γίνεται χωρίς άλλη επέμβαση στα διαλύματα. Η ελαφρά οξίνιση έγινε για λόγους ασφαλείας, με σκοπό την απομάκρυνση του pH από τιμές που πιθανόν θα οδηγούσαν σε καταβυθίσεις ή δημιουργία συμπλόκων υδροξειδίων. Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε ppm (mg/l).

Πίνακας 6.2. Συγκεντρώσεις των μετάλλων σε ppm (mg/l)

Μέταλλο	0.01 N
Pb^{2+}	1036
Cu^{2+}	317,7
Mn^{2+}	274,7
Zn^{2+}	326,9
Cr^{3+}	171,6

Ως μέτρο της αποδοτικότητας της διεργασίας χρησιμοποιείται ο συνολικός όγκος του εξερχόμενου διαλύματος που λαμβάνεται έως ότου η συγκέντρωση εξόδου γίνει ίση με το 10% της συγκέντρωσης εισόδου. Αυτό το σημείο ορίζεται στη βιβλιογραφία ως σημείο διασπάσεως (breakthrough point ή breakpoint), καθορίζεται ανάλογα με τις ανάγκες της διεργασίας, και είναι συνήθως μεταξύ 5 και 10% (Helfferich, 1995; McCabe et al., 1993). Ο εξερχόμενος όγκος του διαλύματος ανάγεται σε όγκους κλίνης (V_{BR}). Οι υπολογισμοί στηρίζονται στην ποσότητα του εξερχόμενου (επεξεργασμένου) όγκου διαλύματος μετάλλου και συνεπώς η χρονική στιγμή $t=0$ αντιστοιχεί στη στιγμή ακριβώς που εξέρχεται αυτό από την κλίνη. Συνεπώς, από το συνολικό χρόνο, ο οποίος για κάθε πείραμα αρχίζει τη στιγμή που ξεκινά η ροή του διαλύματος από τα δοχεία αποθήκευσής του, πρέπει να αφαιρεθεί ο νεκρός όγκος, που είναι ο όγκος σωληνώσεων ως την είσοδο της κλίνης, και ο χρόνος παραμονής στην κλίνη του κλινοπιτλόλιθου. Ο νεκρός όγκος που αντιστοιχεί στο τμήμα από την έξοδο ως το σημείο δειγματοληψίας είναι αμελητέος, αφού η δειγματοληψία πραγματοποιείται 2cm περίπου από την έξοδο της κλίνης. Ειδικά οι σειρές πειραμάτων 2, 3, και 4 πραγματοποιήθηκαν λαμβάνοντας όλη την καμπύλη εξόδου, έως ότου η συγκέντρωση εξόδου γίνει ίση με αυτή της εισόδου. Σκοπός αυτών των πειραματικών σειρών ήταν να υπολογισθεί η λειτουργική (ή ολική) χωρητικότητα που μπορεί να επιτευχθεί σε κλίνη, και το πώς αυτή επηρεάζεται από τη ροή.

Τέλος, για την εξήγηση της συμπεριφοράς της ιοντοεναλλαγής σε κλίνες, τα αποτελέσματα των πειραμάτων των κλινών συγκρίνονται άμεσα, για τα πέντε μέταλλα, την ίδια κανονικότητα, θερμοκρασία, pH και κοκκομετρία με τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής και ισορροπίας σε συστήματα διαλείποντος έργου.



Σχήμα 6.1. Πειραματική διάταξη για τη μελέτη σταθεροποιημένης κλίνης με πληρωτικό υλικό φυσικά ορυκτά: (1) δεξαμενή υδατικού διαλύματος, (2) περισταλτική αντλία; (3) βάννα, (4) κόσκινο (stainless steel) και φίλτρο, (5) πληρωτικό υλικό, (6) κλίνη από plexiglas; (7) δοχείο δειγματοληψίας, (8) έξοδος.

6.1.2. Πειραματικά Αποτελέσματα

6.1.2.1. Απομάκρυνση Μετάλλων σε Σταθερές Κλίνες

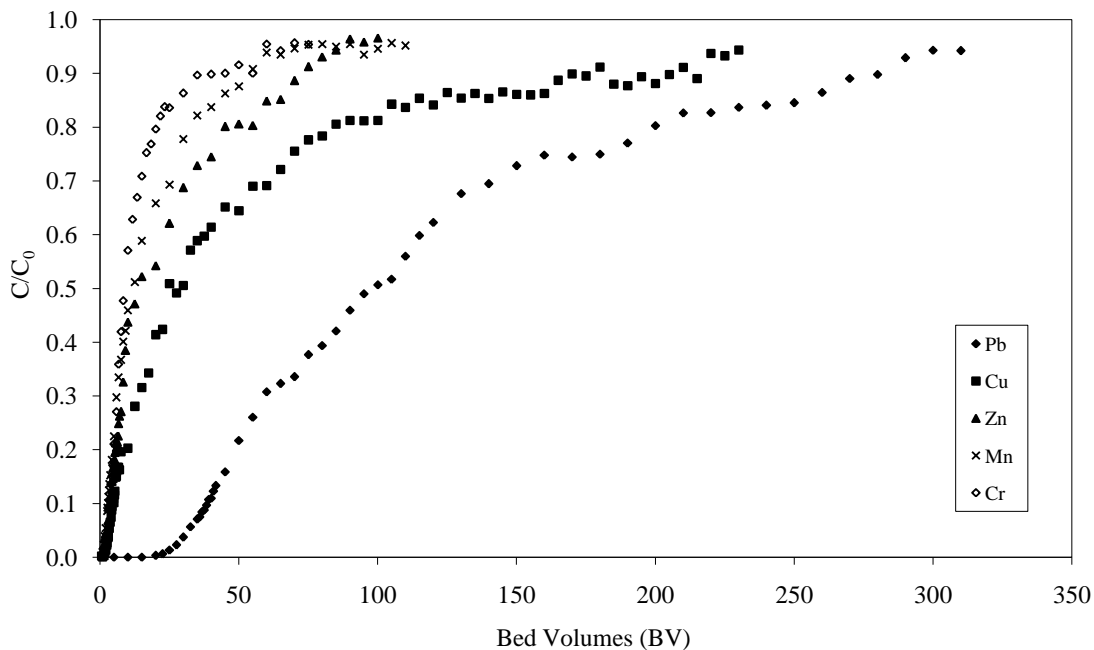
Η μελέτη σταθερών κλινών ιοντοεναλλαγής με πληρωτικό υλικό φυσικό κλινοπτιλόλιθο κοκκομετρίας 1.4-2mm, για υδατικά διαλύματα μετάλλων (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} και Cr^{3+}), έδωσε τις παρακάτω καμπύλες (Σχήμα 6.2.). Στις καμπύλες διασπάσεως (breakthrough curves) το C αντιστοιχεί στη συγκέντρωση εξόδου του διαλύματος σε σχέση με το χρόνο, και το C_0 , τη συγκέντρωση εισόδου του διαλύματος. Είναι φανερό ότι η σειρά εκλεκτικότητας είναι $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Cr^{3+}$.

Εκτός από τις περιπτώσεις του μολύβδου και του χαλκού όπου φαίνεται ξεκάθαρα η μετακίνηση της γραφικής δεξιάτερα στον άξονα των όγκων κλίνης, στις περιπτώσεις των Mn, Zn, και Cr, υπάρχουν κάποιες διαφοροποιήσεις στην εκλεκτικότητα κατά τη διάρκεια της ιοντοεναλλαγής. Πιο συγκεκριμένα, μέχρι το σημείο διασπάσεως (10%) η σειρά εκλεκτικότητας είναι $Cr^{3+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$, από 10%-30% η σειρά εκλεκτικότητας είναι $Zn^{2+} > Cr^{3+} > Mn^{2+}$, και ακολούθως για 30%-100% $Zn^{2+} > Mn^{2+} > Cr^{3+}$.

Τα παραπάνω αποτελέσματα συγκρινόμενα με τις χωρητικότητες των μετάλλων αλλά και τις ισόθερμες που έχουν εξαχθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, μπορούν να δικαιολογηθούν. Είναι φανερό ότι στην περίπτωση του μολύβδου όπου έχει τη μεγαλύτερη χωρητικότητα αλλά και ευνοϊκή ισορροπία αναμενόταν να είναι πρώτο στη σειρά εκλεκτικότητας.

Στην περίπτωση του χρωμίου, όπως φαίνεται από τη σιγμοειδή ισόθερμη ισορροπίας, όπου στην αρχή παρουσιάζεται ως εκλεκτικός ενώ στη συνέχεια ως μη εκλεκτικός, δικαιολογεί την αντιστροφή της σειράς εκλεκτικότητας με τα άλλα δυο μέταλλα, όπως έχει παρουσιαστεί παραπάνω.

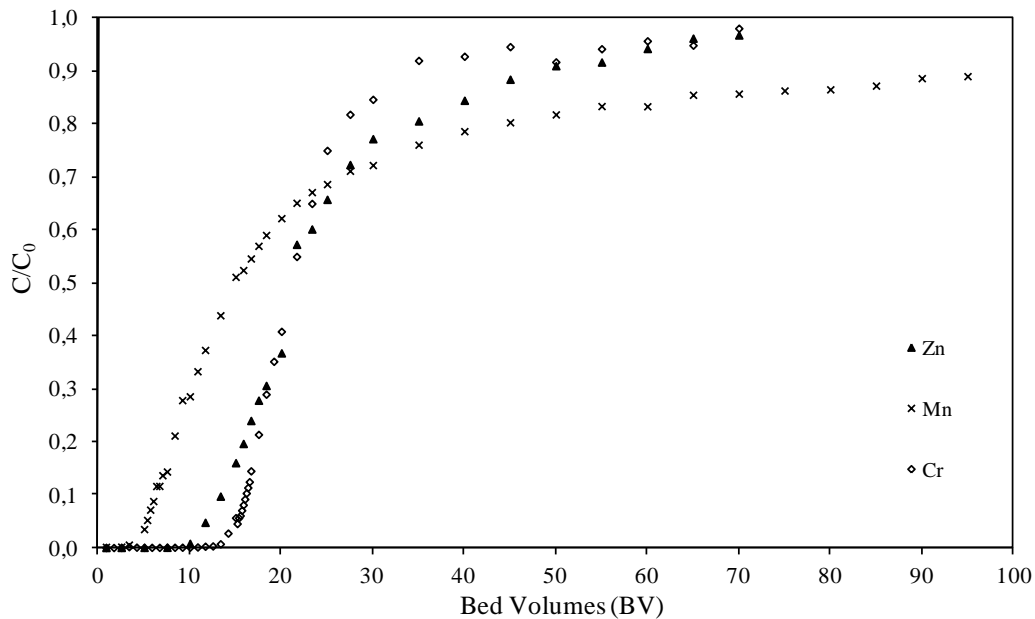
Στη βιβλιογραφία παρόμοια αποτελέσματα όπου συγκρίνονται τα πέντε μέταλλα σε κλίνες ιοντοεναλλαγής δεν υπάρχουν παρά μεμονωμένες περιπτώσεις συγκρίσεως κάποιον από αυτών. Οι Inglezakis et al., αναφέρουν τη σειρά εκλεκτικότητας σε κλίνες ιοντοεναλλαγής $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+}$, οι Zamzow et al., δίδουν σειρά εκλεκτικότητας $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+}$ (Inglezakis et al., 2002; Zamzow et al., 1990).



Σχήμα 6.2. Ζεόλιθος 1.4-2mm, 10BV.

Στο Σχήμα 6.3., συγκρίνονται οι κλίνες ζεόλιθου που χρησιμοποιήθηκαν για την απορρόφηση χρωμίου, ψευδαργύρου και μαγγανίου, σε σταθερή ροή διαλύματος 10BV για κοκκομετρία 0,25-1mm. Από τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι η σειρά εκλεκτικότητας σε σχέση με τους όγκους κλίνης είναι: $Mn^{2+} < Zn^{2+} < Cr^{3+}$, ενώ για όγκους κλίνης $> 25BV$ η σειρά αυτή αντιστρέφεται σε $Cr^{3+} < Zn^{2+} < Mn^{2+}$.

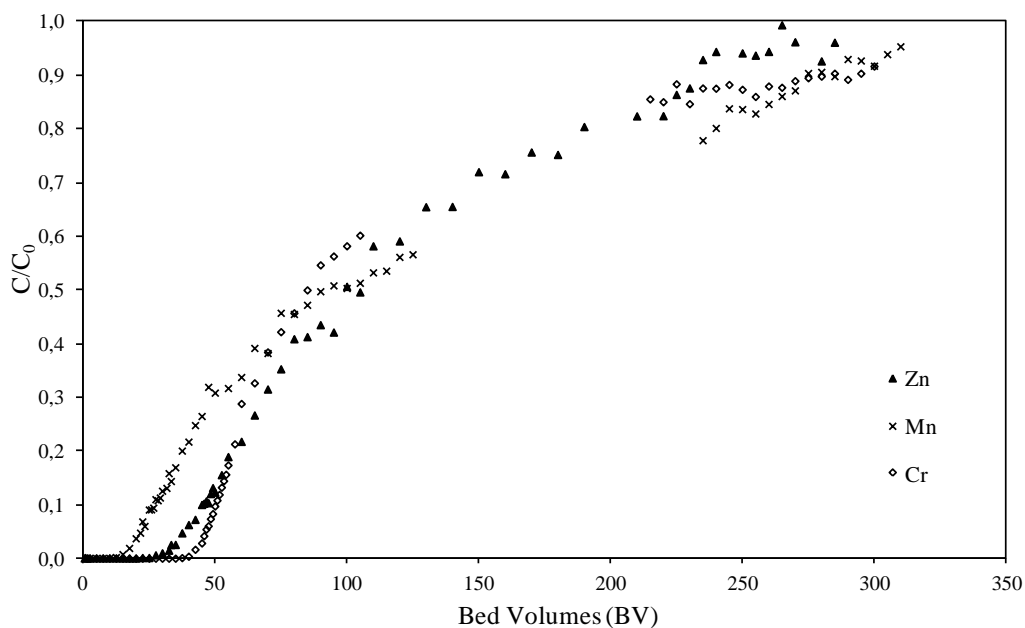
Στο σημείο διασπάσεως (breakthrough point ή breakpoint, 10%) παρατηρείται πως μεγαλύτεροι όγκοι κλίνης απαιτούνται για την απορρόφηση χρωμίου, ακολούθως λιγότεροι όγκοι κλίνης για την απορρόφηση ψευδαργύρου και τέλος, λιγότεροι όγκοι κλίνης για την απορρόφηση μαγγανίου.



Σχήμα 6.3. Κλινοπτιλόλιθος 0,250-1mm, 10BV.

Στο Σχήμα 6.4., συγκρίνονται οι κλίνες βερμικουλίτη που χρησιμοποιήθηκαν για την απορρόφηση χρωμίου, ψευδαργύρου και μαγγανίου, σε σταθερή ροή διαλύματος 10BV για κοκκομετρία 0,25-1mm. Από τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι η σειρά εκλεκτικότητας σε σχέση με τους όγκους κλίνης είναι: $Mn^{2+} < Zn^{2+} < Cr^{3+}$, όπως και στην περίπτωση του κλινοπτιλόλιθου, ενώ για όγκους κλίνης μεγαλύτερους από 80-100, η σειρά αυτή αλλάζει σε $Zn^{2+} < Mn^{2+} < Cr^{3+}$.

Στο σημείο διασπάσεως (10%), παρατηρείται πως μεγαλύτεροι όγκοι κλίνης απαιτούνται στην κλίνη απορρόφησης χρωμίου, ακολούθως στην κλίνη απορρόφησης ψευδαργύρου και τέλος, λιγότεροι όγκοι κλίνης απαιτούνται στην απορρόφηση μαγγανίου. Όσο όμως η τιμή C/C_0 πλησιάζει στη μονάδα, η σειρά αυτή ανατρέπεται, με την κλίνη ιοντοεναλλαγής Zn να παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές C/C_0 σε ίδιους όγκους κλίνης με τα άλλα δύο μεταλλικά διαλύματα. Στο 90%, φαίνεται πως οι καμπύλες απομάκρυνσης χρωμίου και μαγγανίου ταυτίζονται με αποτέλεσμα να συμπεραίνεται πως, για όγκους κλίνης 275 και έπειτα, τα δύο μέταλλα συμπεριφέρονται το ίδιο.

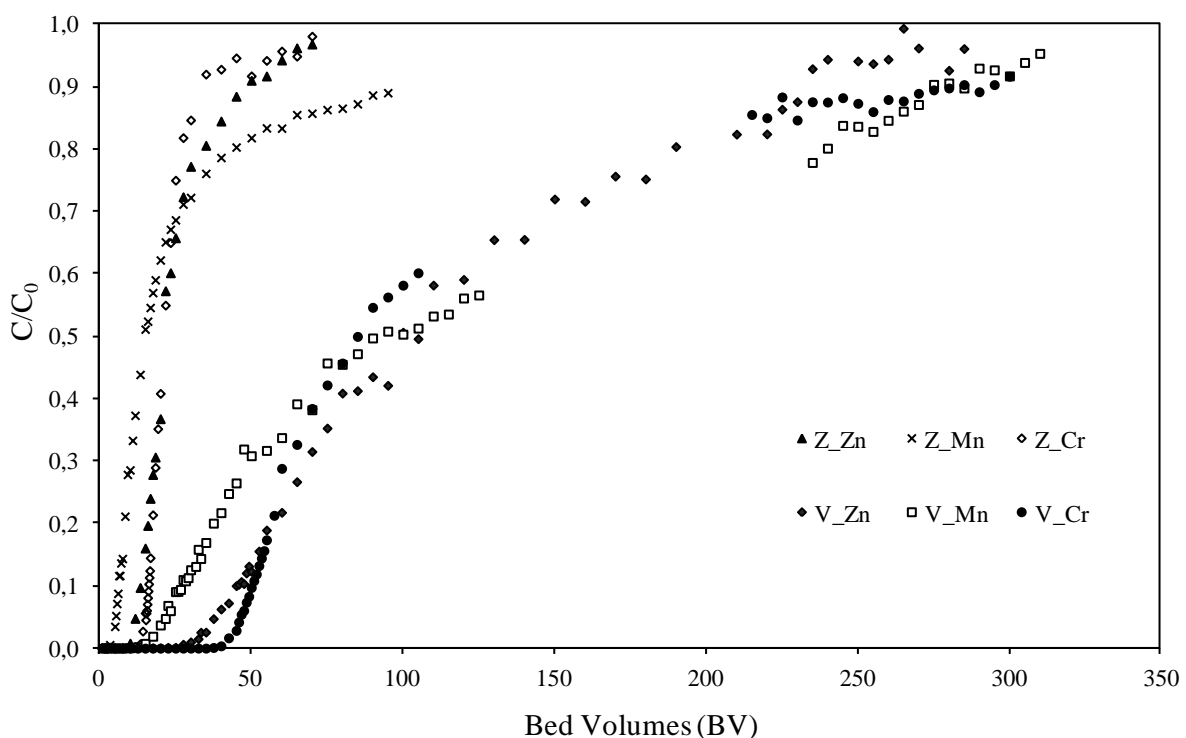


Σχήμα 6.4. Βερμικουλίτης 0,250-1mm, 10BV.

6.1.2.2. Απομάκρυνση Μετάλλων σε Σταθερές Κλίνες από διαφορετικά ορυκτά

Στο Σχήμα 6.5., δίδονται προς σύγκριση οι καμπύλες ιοντοεναλλαγής των τριών μετάλλων (Zn, Mn, Cr), για ζεόλιθο και βερμικουλίτη. Σημειώνεται ότι, στα πειράματα που διενεργήθηκαν και αφορούν το σχετικό διάγραμμα, διενεργήθηκαν σε ίδια σταθερή θερμοκρασία, ροή διαλύματος 10BV και κοκκομετρία 0,125-1mm.

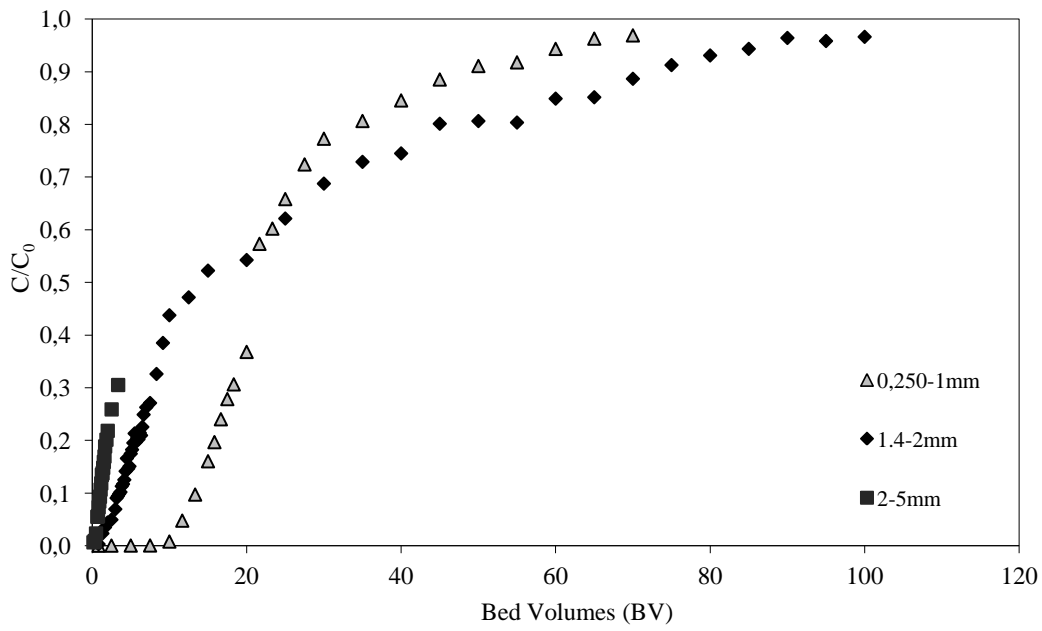
Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται ξεκάθαρα η διαφορετική πορεία των καμπύλων. Η κλίνη ζεόλιθου φτάνει στο 100% πολύ πιο σύντομα από αυτή του βερμικουλίτη με αποτέλεσμα να απαιτούνται μικρότεροι όγκοι κλίνης. Έτσι από το διάγραμμα φαίνεται πως οι όγκοι κλίνης που απαιτούνται για >90% είναι περίπου 70-100 σε αντίθεση με την κλίνη βερμικουλίτη που για να ξεπεράσει το 90%, περίπου απαιτούνται 300 όγκοι κλίνης. Αν αυτό το μετατρέψουμε σε ώρες πειράματος, τότε για το ζεόλιθο απαιτήθηκαν 7-9h, ενώ για το βερμικουλίτη 30h.



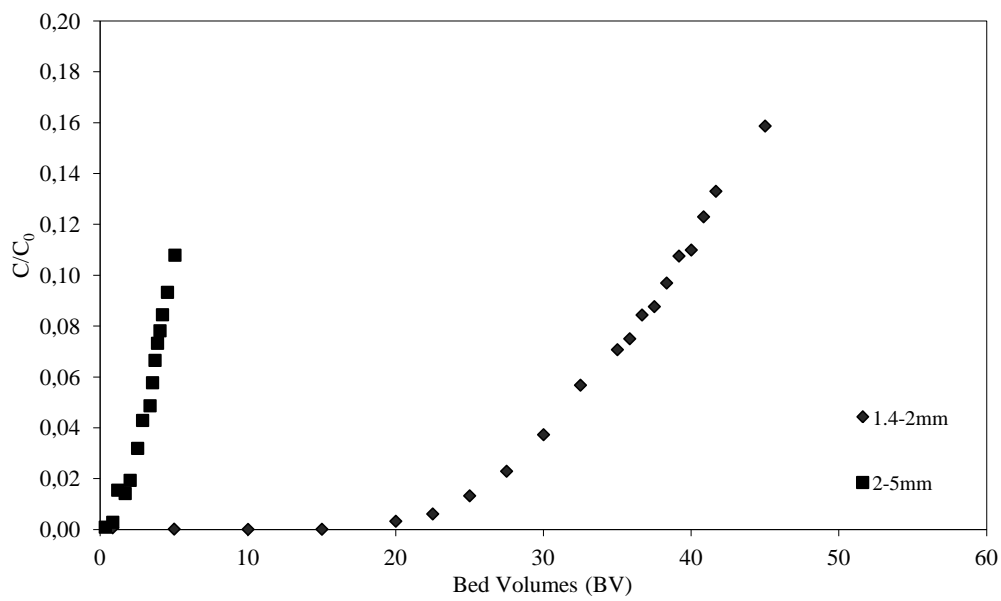
Σχήμα 6.5. Ζεόλιθος (Z) –Βερμικουλίτης (B) 0,250-1mm, 10BV.

6.1.2.3. Επίδρασης κοκκομετρίας

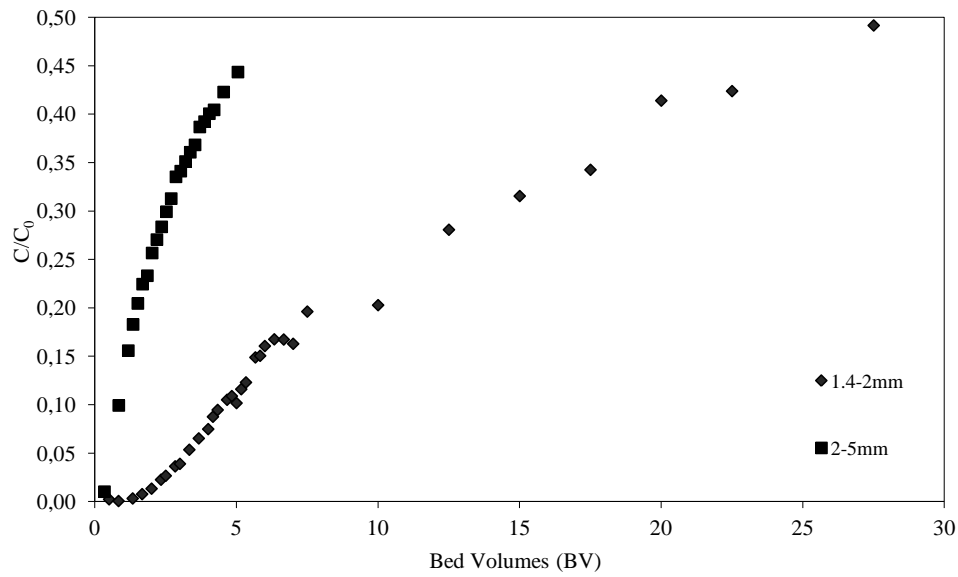
Η επίδραση της κοκκομετρίας στο φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής εξετάστηκε στις διεργασίες κλίνης για τα πέντε προς μελέτη μέταλλα, για διαφορετικές κοκκομετρίες, σε σταθερή θερμοκρασία και ογκομετρική παροχή 10BV. Στα σχήματα που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα και η επίδραση της κοκκομετρίας στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα αντίστοιχα υδατικά διαλύματά τους.



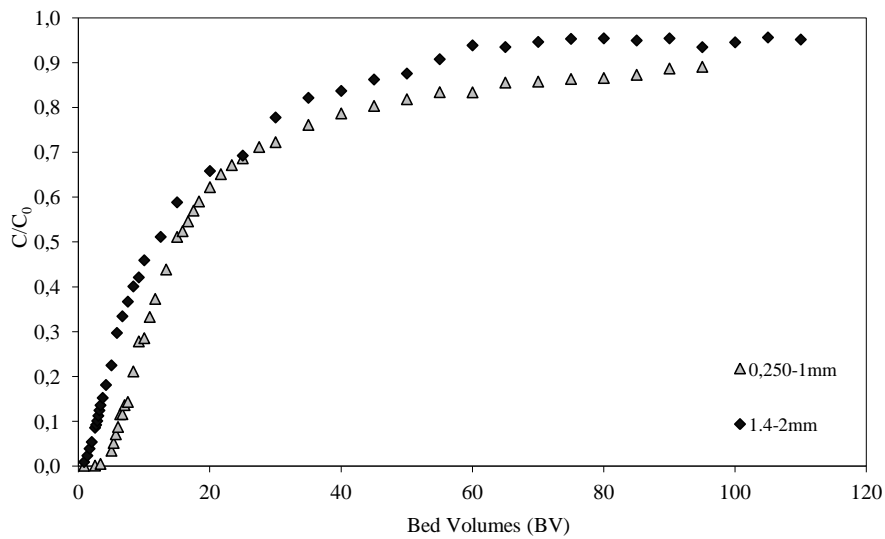
Σχήμα 6.6. Επίδραση κοκκομετρίας ορυκτού ζεόλιθου για Zn (10BV).



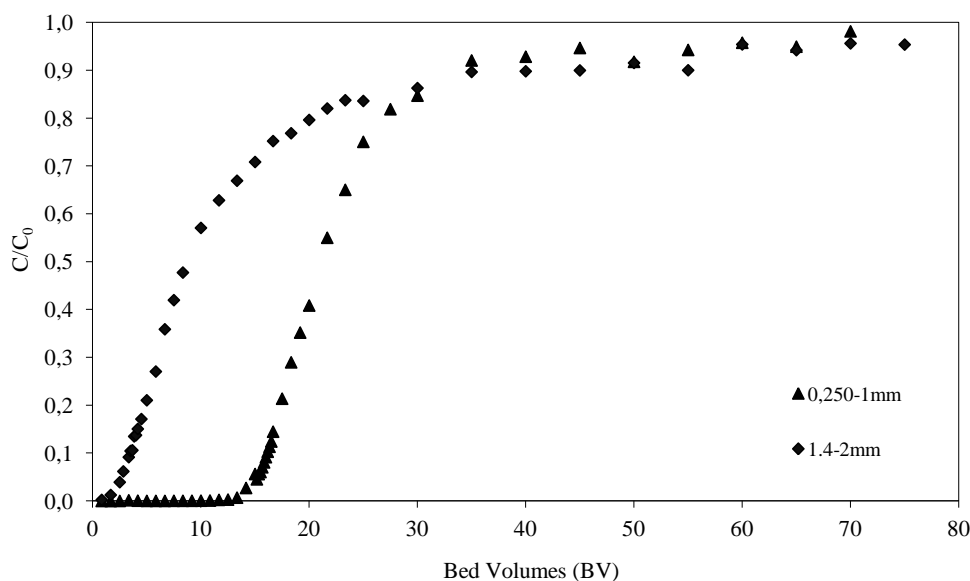
Σχήμα 6.7. Επίδραση κοκκομετρίας ορυκτού ζεόλιθου για Pb (10BV).



Σχήμα 6.8. Επίδραση κοκκομετρίας ορυκτού ζεόλιθου για Cu (10BV).

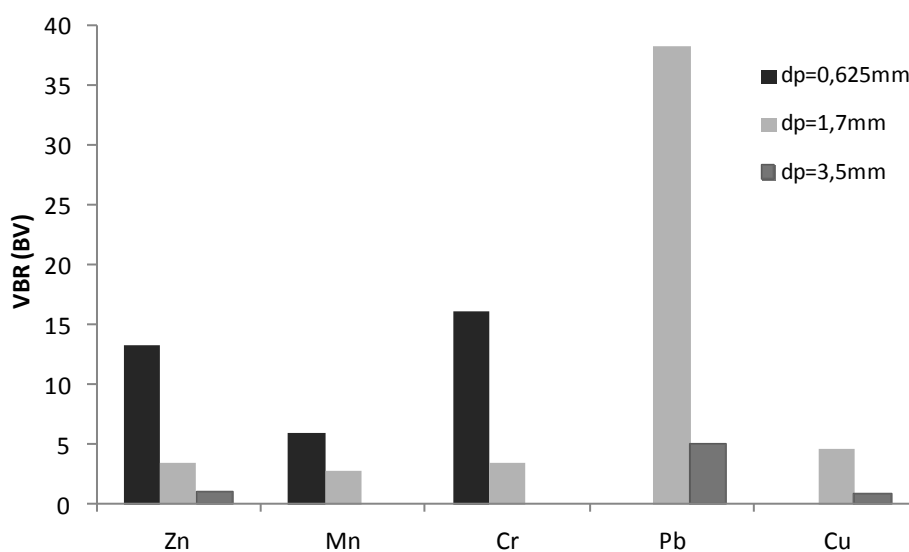


Σχήμα 6.9. Επίδραση κοκκομετρίας ορυκτού ζεόλιθου για Mn (10BV).



Σχήμα 6.10. Επίδραση κοκκομετρίας ορυκτού ζεόλιθου για Cr (10BV).

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η εξάρτηση του V_{BR} από την κοκκομετρία (μέση διάμετρος κόκκων, d_p σε mm). Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 6.3, αύξηση της μέσης διαμέτρου των κόκκων μειώνει αισθητά το V_{BR} .



Σχήμα 6.11. Επίδραση μεγέθους σωματιδίων

Είναι φανερό ότι με τη μείωση της διαμέτρου των κόκκων επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση του όγκου που επεξεργάζεται ως το σημείο διασπάσεως. Από τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις φαίνεται ότι η σειρά που ακολουθείτε παραμένει σταθερή για όλα τα μέταλλα: 0,25-1mm > 1,4-2mm > 2-5mm, ως προς τους όγκους κλίνης που επεξεργάζονται (BV).

Από τα δεδομένα που δίδονται στη βιβλιογραφία, γίνεται γνωστό ότι ελαττώνοντας την κοκκομετρία, η απόδοση στις διεργασίες προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής αυξάνεται (Helfferich, 1995; Hashimoto et al., 1977). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση μικρών κοκκομετριών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πτώσης πίεσης στην κλίνη, η οποία πρέπει γενικά να αποφεύγεται (Helfferich, 1995).

Σύμφωνα με τη θεωρία της ιοντοεναλλαγής, για την περίπτωση ελέγχου του ρυθμού εναλλαγής από τη διάχυση στο στερεό, αυτός είναι ανάλογος με το λόγο $\frac{\bar{D}}{d_p^2}$. Η διάμετρος των σωματιδίων δεν

επηρεάζει την ισορροπία ούτε το συντελεστή διάχυσης, και συνεπώς για τα σωματίδια μικρότερου μεγέθους αναμένονται μεγαλύτεροι ρυθμοί. Ωστόσο, στη βιβλιογραφία έχουν παρουσιαστεί κάποιες εξαιρέσεις σε αυτόν τον κανόνα: υπάρχουν περιπτώσεις όπου τα μικρότερα σωματίδια παρουσιάζουν χαμηλότερους ρυθμούς, λόγω του ότι παρουσιάζουν ταυτόχρονα μικρότερους συντελεστές διάχυσης, είτε λόγω προβλημάτων στη δομή του στερεού είτε λόγω βουλώματος των πόρων στις μικρότερες κοκκομετρίες (Malliou et al., 1994; Inglezakis et al., 1999). Συνεπώς, παίρνοντας υπόψη αυτές τις εξαιρέσεις, όταν συγκρίνονται οι ρυθμοί για σωματίδια με διαμέτρους d_{p1} και d_{p2} ($d_{p1} < d_{p2}$), τα μικρότερα σωματίδια θα δώσουν μεγαλύτερους ρυθμούς μόνον αν ισχύει το εξής:

$$\frac{\bar{D}_1}{d_{p1}^2} > \frac{\bar{D}_2}{d_{p2}^2} \Leftrightarrow \frac{\bar{D}_1}{\bar{D}_2} \cdot \left(\frac{d_{p2}}{d_{p1}} \right)^2 > 1 \quad (\text{εξ.6.2.})$$

Εφόσον το υλικό πλύθηκε πριν τα πειράματα, και με ελέγχον στάδιο τη διάχυση στο στερεό, ο ρυθμός της ιοντοεναλλαγής θα έπρεπε να είναι ως 2 φορές μεγαλύτερος, το οποίο ισχύει για τα πειράματα που παρουσιάστηκαν.

Είναι ωστόσο πιθανόν να επηρεάζει και η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα, αφού οι διεργασίες ιοντοεναλλαγής, όπως και η παρούσα, λειτουργούν σε πολύ χαμηλές ταχύτητες ρευστού, που αντιστοιχούν σε φαινόμενους αριθμούς Re_p μεταξύ 0,55 και 0,95, και είναι γνωστό ότι όσο χαμηλότερος είναι ο αριθμός Re_p , τόσο μικρότερος είναι ο συντελεστής συναγωγής στο υγρό οριακό στρώμα και τόσο μεγαλύτερο το πάχος αυτού, για ίδιας διαμέτρου σωματίδια (Helfferich, 1995; Perry and Green, 1997).

Επιπρόσθετα, μπορεί να αναφερθεί ότι στην περίπτωση ευνοϊκής ισορροπίας, όπως στην περίπτωση του Pb^{2+} , Mn^{2+} και Zn^{2+} , το πρώτο μισό της καμπύλης εξόδου επηρεάζεται βασικά από τη διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα, ανεξάρτητος συνολικού ελέγχοντος σταδίου. Επίσης, τα αρχικά τμήματα της ισόθερμου είναι ευνοϊκά κυρίως για το μέταλλο Cr^{3+} και πολύ λιγότερο για το Cu^{2+} (σιγμοειδής ισόθερμη, αρχικά εκλεκτικός και μετά μη εκλεκτικός). Όπως είναι γνωστό, όταν η ισορροπία είναι μη ευνοϊκή, η καμπύλη εξόδου επηρεάζεται κυρίως από την ισόθερμη, ενώ όταν είναι ευνοϊκή επηρεάζεται από το ρυθμό μεταφοράς μάζας αλλά και από την ισόθερμη (Perry and Green, 1997). Αφού η διάμετρος των σωματιδίων δεν μπορεί να επηρεάσει την ισόθερμη, και αφού από την άλλη επηρεάζει την καμπύλη εξόδου, βγαίνει το συμπέρασμα ότι ο ρυθμός επηρεάζει την καμπύλη εξόδου, τουλάχιστον στο αρχικό της τμήμα, με την ίδια ένταση μάλιστα που επηρεάζει και την περίπτωση της ευνοϊκής ισορροπίας, στις περιπτώσεις των Pb^{2+} , Mn^{2+} και Zn^{2+} . Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι τα αρχικά τμήματα της ισόθερμου είναι ευνοϊκά κυρίως για το μέταλλο Cr^{3+} και πολύ λιγότερο για το Cu^{2+} . Όπως φαίνεται, ενώ ο χαλκός έχει σχεδόν μη ευνοϊκή ισορροπία για όλα τα εύρος των συγκεντρώσεων, εντούτοις δείχνει ταυτόσημη συμπεριφορά με τα υπόλοιπα διαλύματα μετάλλων στην κλίση.

Πίνακας 6.3. V_{BR} σε σχέση με την κοκκομετρία

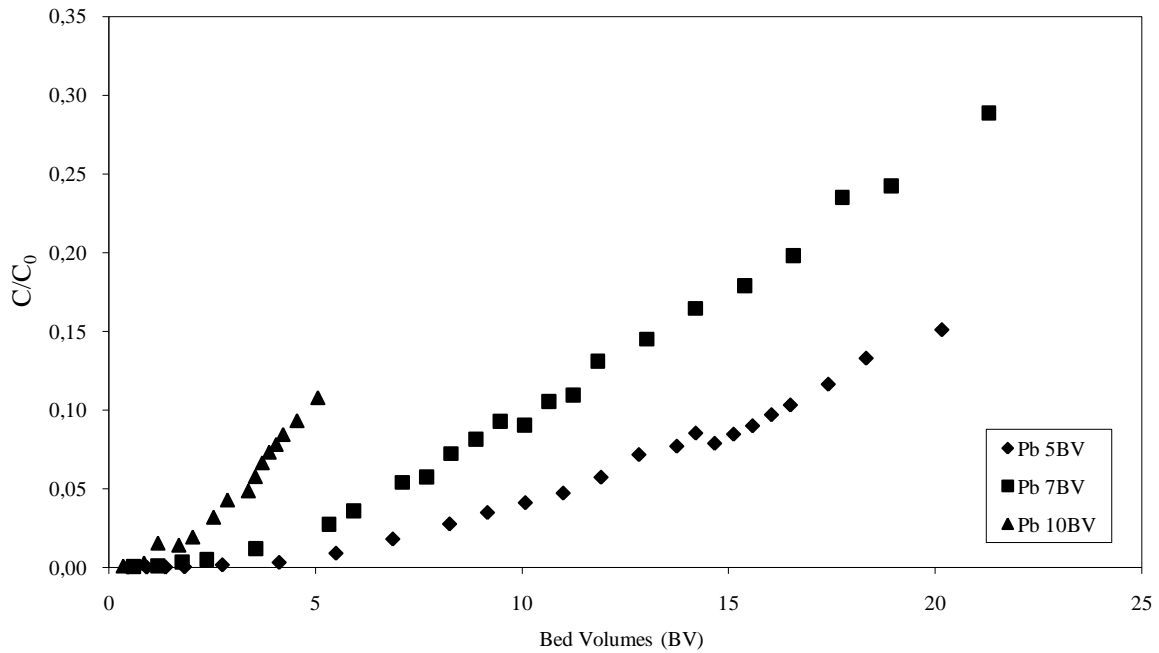
d (mm)	d_p (mm)	V_{BR} (BV)				
		Zn	Mn	Cr	Pb	Cu
0,250-1	0,625	13,3	6,0	16,2	--	--
1,4-2	1,7	3,5	2,8	3,5	38,3	4,7
2-5	3,5	1,1	--	--	5,0	0,8

6.1.2.4. Επίδρασης ογκομετρικής παροχής

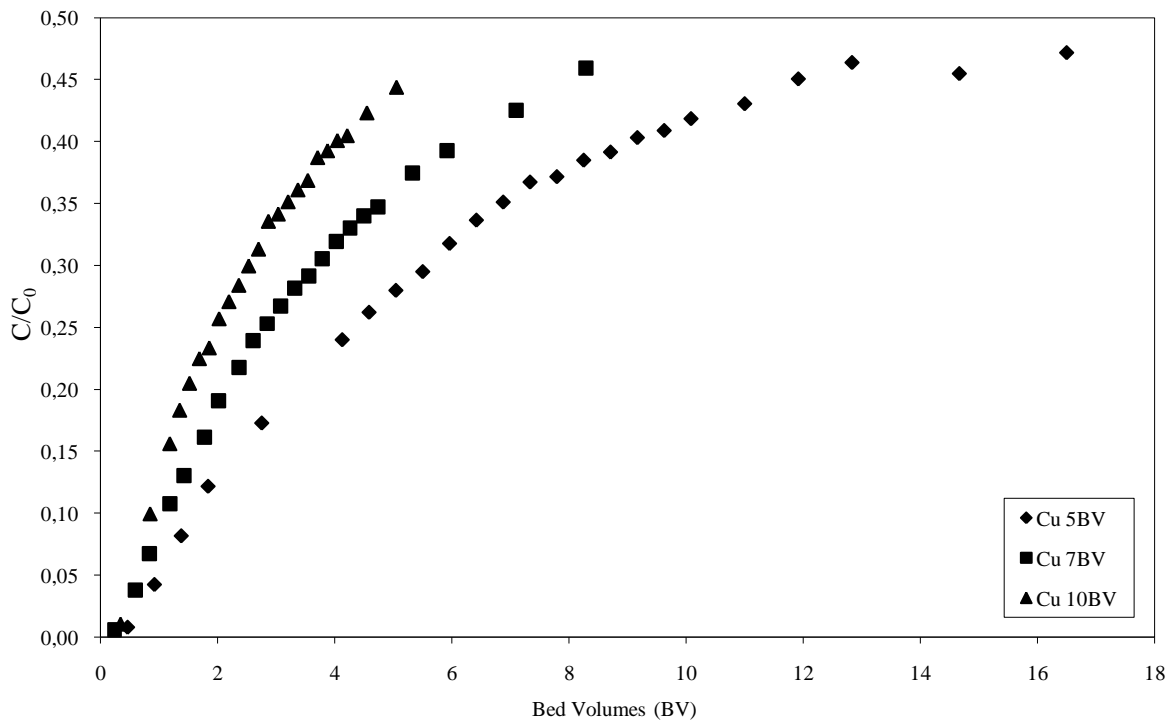
Η επίδραση της ογκομετρικής παροχής εξετάστηκε, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σε κλινοπιλόλιθο κοκκομετρίας 2-5mm και συγκέντρωση διαλύματος 0,01N. Στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τις περιπτώσεις των Pb, Cu, Zn (Σχήματα 6.12-6.15).

Είναι φανερό ότι η χαμηλότερη ροή έχει ως αποτέλεσμα πιο απότομη καμπύλη εξόδου, με αποτέλεσμα το σημείο διασπάσεως, το οποίο καθορίστηκε για C/C_0 ίσο με 10%, να μετακινείται προς τα δεξιά στον

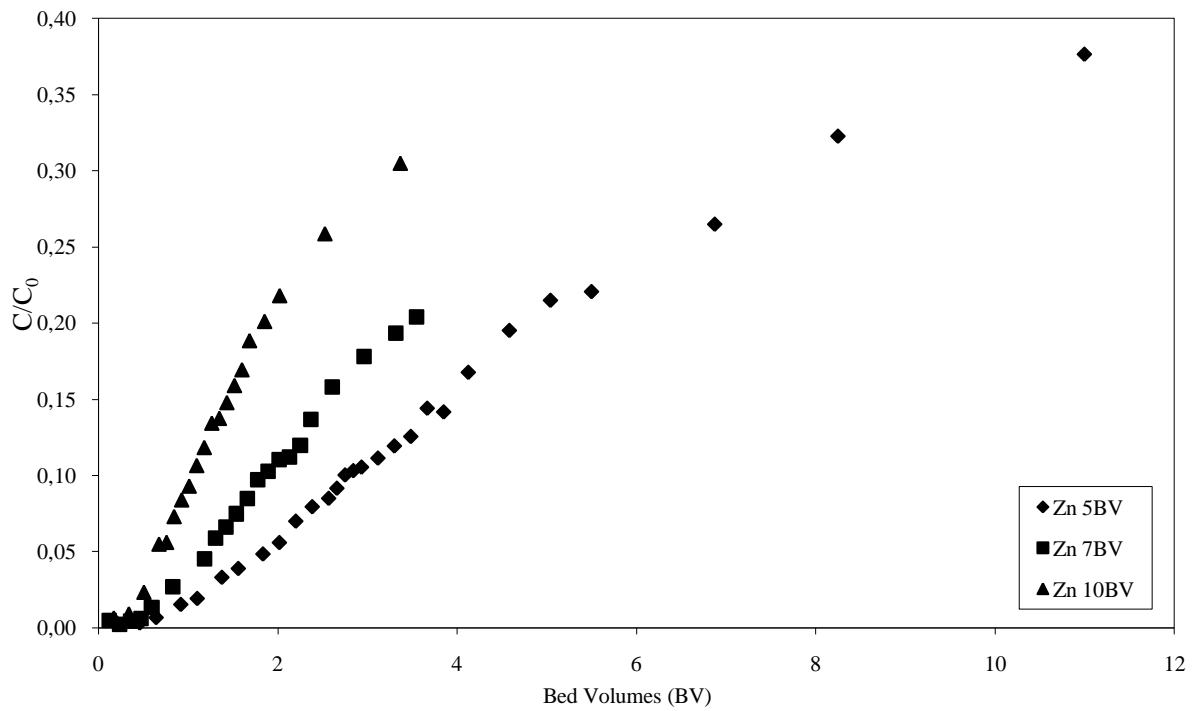
άξονα των όγκων, όπως αυτό αναμένεται από τη θεωρία (Helfferich, 1995; Perry and Green, 1997). Το ίδιο ισχύει και για τα υπόλοιπα μέταλλα.



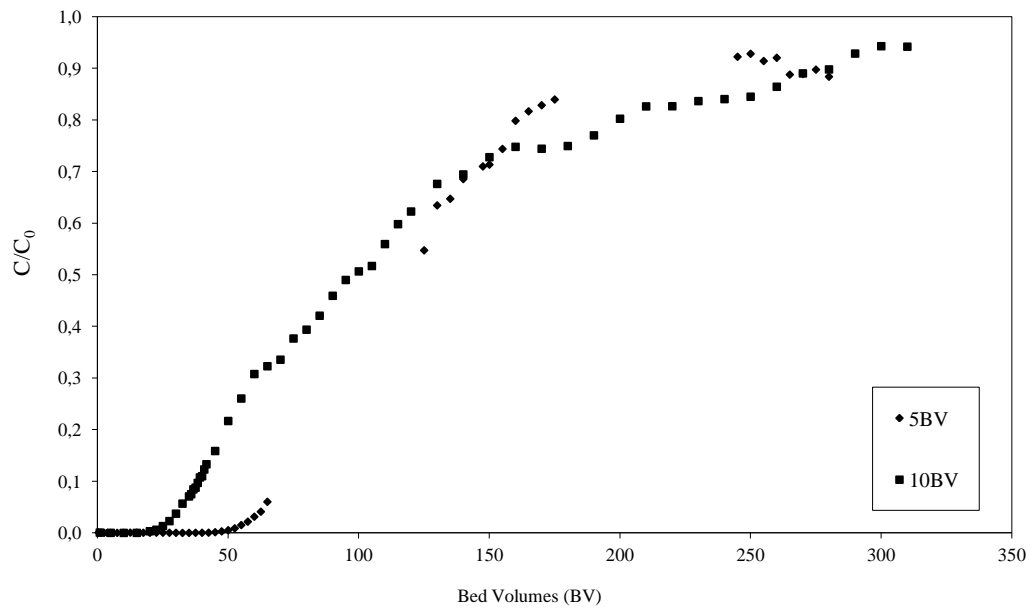
Σχήμα 6.12. Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου σε δείγμα ζεόλιθου 2-5mm, (Pb).



Σχήμα 6.13. Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου σε δείγμα ζεόλιθου 2-5mm, (Cu).

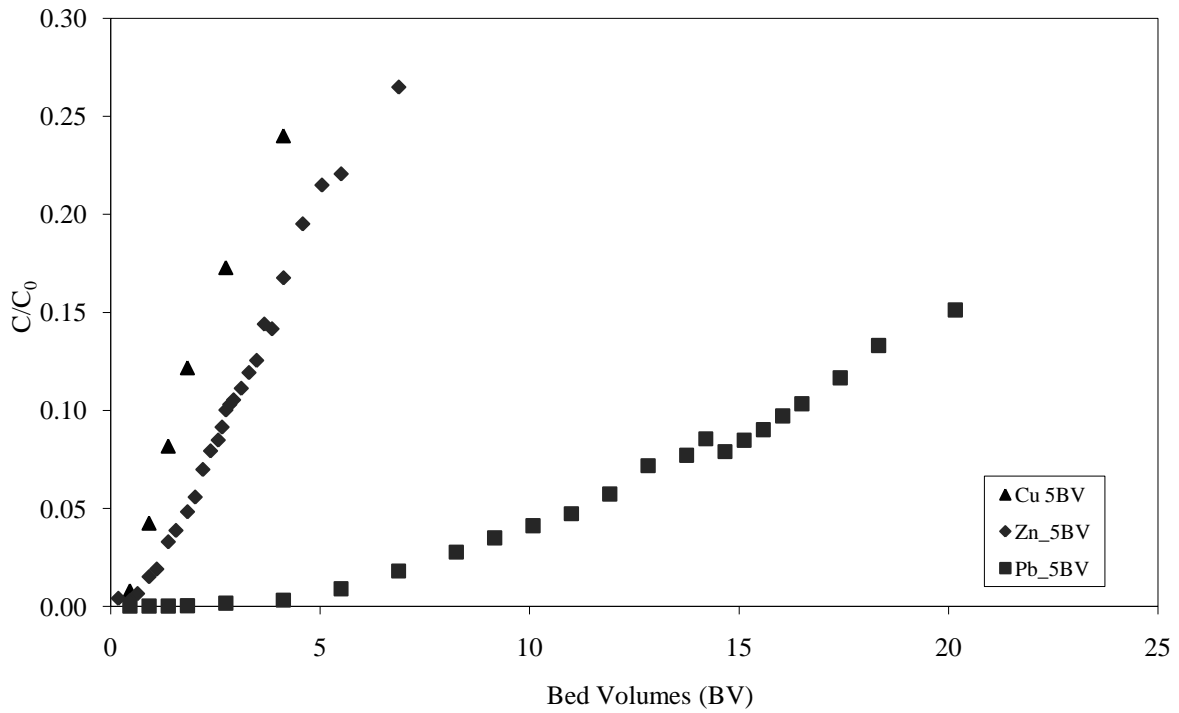


Σχήμα 6.14. Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου σε δείγμα ζεόλιθου 2-5mm, (Zn).

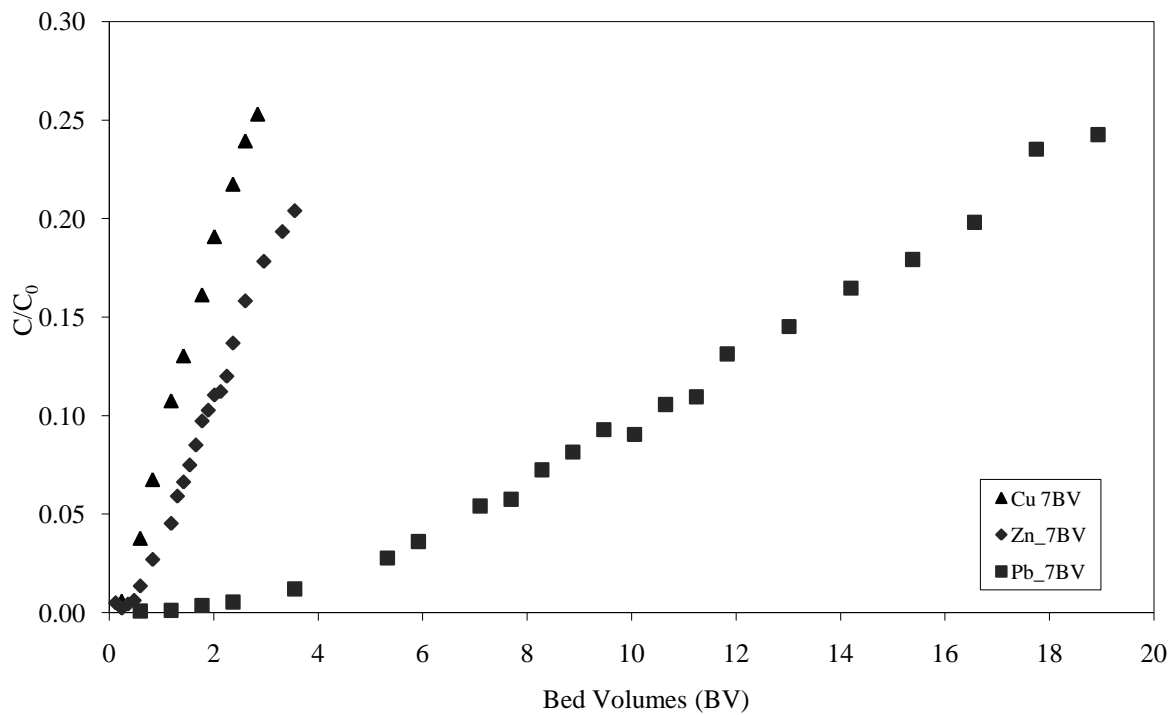


Σχήμα 6.15. Ζεόλιθος κοκκομετρίας 1,4-2mm για Pb .

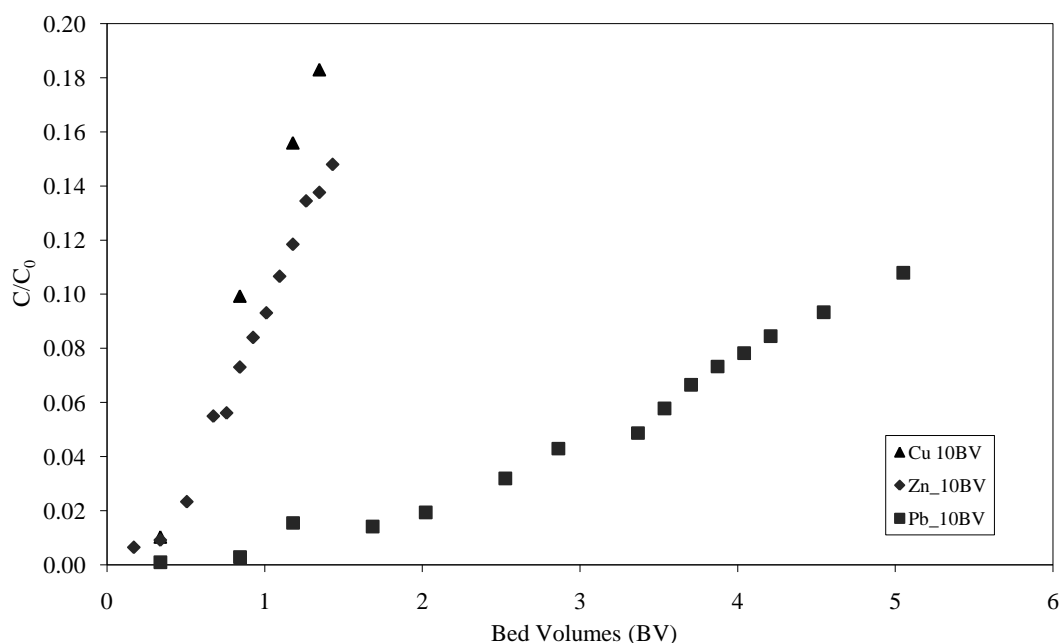
Για σύγκριση στο επόμενο σχήμα, παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα τρία μέταλλα (Cu, Zn, Pb), υπό την ίδια ογκομετρική παροχή (5-7-10 BV/h).



Σχήμα 6.16. Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου (5BV/h), ζεόλιθος 2-5mm.



Σχήμα 6.17. Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου (7BV/h), ζεόλιθος 2-5mm.



Σχήμα 6.18. Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου (10BV/h), ζεόλιθος 2-5mm.

Όπως φαίνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα, η αποδοτικότητα της διεργασίας ευνοείται από τη χρήση χαμηλής ροής, στην περιοχή των 5-10BV/h. Ωστόσο, η αποδοτικότητα δεν είναι πάντοτε ευθέως ανάλογη με την ογκομετρική παροχή, και επιπλέον, εξαρτάται από το συγκεκριμένο κατιόν που μελετάται. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται (Inglezakis and Grigoropoulou, 2004), ότι σε πειράματα που μειώθηκε η ογκομετρική παροχή από 15 σε 10 BV/h δεν προέκυψε κανένα πρακτικό αποτέλεσμα. Αντιθέτως η μείωση της ογκομετρικής παροχής από 10 σε 5 BV/h είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του V_{BR} ανάλογα με το μέταλλο. Υψηλότεροι ρυθμοί ροής από 15 BV/h πρέπει να αποφεύγονται, αφού το V_{BR} περιορίζεται σε χαμηλές τιμές. Χαμηλότερες ροές αναμένεται να επιδράσουν θετικά στη διεργασία, ωστόσο οδηγούν σε χρόνους επεξεργασίας πολύ μεγάλους. Συνεπώς, οι ογκομετρικές παροχές των 5-10BV/h θεωρούνται ως ιδανικές.

Οι χαμηλοί ρυθμοί ροής οδηγούν σε μεγάλους χρόνους επαφής σε κλίνες. Είναι ευρέως γνωστό, ότι, οι σχετικά χαμηλοί ρυθμοί φόρτισης των ζεολιθών με μέταλλα οδηγούν στην ανάγκη χρήσης μεγάλων χρόνων επαφής (Burn et al., 1987). Σε πραγματικές διεργασίες κλίνης, κάθε συγκεκριμένος όγκος του υλικού στην κλίνη έρχεται σε επαφή με το διάλυμα που επεξεργάζεται για μια περιορισμένη χρονική διάρκεια, χρόνος που είναι συχνά μικρός για να διασφαλιστεί ικανοποιητική τοπική ισορρόπηση. Είναι προφανές ότι η αποτυχία επίτευξης τοπικής ισορροπίας μέσα στην κλίνη έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητας της διεργασίας (Helfferich, 1995).

Ωστόσο, η χρήση χαμηλών ροών μπορεί να έχει και κάποια ιδιαίτερα αρνητικά αποτελέσματα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ανωροϊκό σύστημα με σκοπό την πλήρη διαβροχή του υλικού. Σε διεργασίες όπου χρησιμοποιούνται καταροϊκά συστήματα η διαβροχή του υλικού εξαρτάται άμεσα από την ογκομετρική παροχή και είναι συχνά μη ικανοποιητική εάν δεν χρησιμοποιηθούν κατάλληλοι κατανομείς υγρού (Treybal, 1981). Γενικά, χαμηλώνοντας την ογκομετρική παροχή το υγρό παρακράτημα και άρα και η διαβροχή του υλικού πλήρωσης ελαττώνεται και παράλληλα η εμφάνιση μη ιδανικοτήτων στη ροή, όπως η κανάλωση, μπορούν να έχουν σοβαρές αρνητικές συνέπειες στην αποδοτικότητα της διεργασίας (Milan et al., 1997). Χαμηλό υγρό παρακράτημα σημαίνει ότι ένα ποσοστό του υλικού πλήρωσης δεν διαβρέχεται ικανοποιητικά και ουσιαστικά δεν είναι ενεργό κατά την κατεργασία του υγρού διαλύματος, ενώ το αποτέλεσμα των μη ιδανικοτήτων στη ροή είναι ότι κάποιο ποσοστό του υγρού μπορεί να διέρχεται μέσα από την κλίνη μέσω κάποιων συγκεκριμένων καναλιών (channelling), και έτσι φτάνει στην έξοδο της κλίνης ουσιαστικά χωρίς να έχει κατεργαστεί ικανοποιητικά (Inglezakis, and Grigoropoulou, 2004).

Όπως φαίνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα, η σειρά εκλεκτικότητας για όλες τις μελετώμενες ροές είναι: $Pb^{2+} > Zn^{2+} \geq Cu^{2+}$. Στον πίνακα 6.4., παρουσιάζονται τα σημεία διασπάσεως, εκφρασμένα ως όγκοι κλίνης (BV) εξερχόμενου διαλύματος μέχρι την τιμή C/Co ίσο με το 10%, για τα τρία εξεταζόμενα μέταλλα, σε σχέση με άλλα παρόμοια αποτελέσματα που δίδονται στη βιβλιογραφία. Είναι φανερό ότι ο V_{BR} εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η ογκομετρική παροχή, η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος εισόδου, η κοκκομετρία, η προεπεξεργασία του δείγματος και στη διαφορετικότητα του αρχικού δείγματος (ορυκτολογική σύσταση). Αυτός είναι και ο λόγος που τα αποτελέσματα αυτά δε μπορεί να τύχουν αυστηρής σύγκρισης.

Στη σχετική βιβλιογραφία, η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος στο V_{BR} , ((Inglezakis, and Grigoropoulou, 2004; Medvidovic et al., 2006), έδειξε ότι η αραίωση των διαλυμάτων οδηγεί σε μια αύξηση του συνολικού όγκου διαλύματος που επεξεργάζεται. Ακολούθως, η επίδραση της κοκκομετρίας, δείχνει ότι με τη μείωση της κοκκομετρίας, το V_{BR} αυξάνεται. Είναι γνωστό ότι με τη μείωση της κοκκομετρίας, αυξάνεται η αποδοτικότητα του φαινομένου της ιοντοεναλλαγής (Helfferich, 1995). Τέλος, με την επεξεργασία των φυσικών ορυκτών, οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές σημείων διασπάσεως. Η βελτίωση της αποδοτικότητας της διεργασίας αποδίδεται στην αύξηση του αριθμού των κατιόντων νατρίου που ευκόλως απομακρύνονται από τη δομή των ζεολίθων.

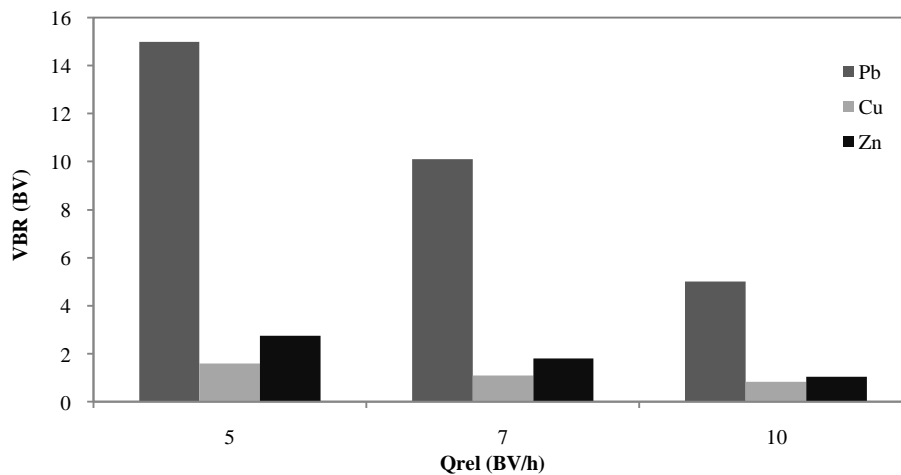
Σύμφωνα με τους Inglezakis και Grigoropoulou, (2004), οι οποίοι χρησιμοποίησαν παρόμοιες πειραματικές συνθήκες, η μελέτη της επίδρασης της ογκομετρικής παροχής έδειξε ότι, με τη μείωση της ογκομετρικής παροχής από 15 σε 5 BV/h, ο V_{BR} αυξάνεται σε ένα βαθμό 2,5-2,8 φορές. Οι Medvidovic et al. (2006), ανέφεραν ότι με την αλλαγή της ογκομετρικής παροχής από 13,9 σε 4,6 BV/h, ο V_{BR} αυξήθηκε κατά 1.2. Για την εναλλαγή του Cu^{2+} σε κλινοπιτλόλιθο μορφής νατρίου, υπό ογκομετρική παροχή μεταξύ 7,5 και 22,5 BV/h, ο V_{BR} φάνηκε να εξαρτάται σημαντικά από την παροχή και αυξάνεται κατά 24% , μειώνοντας την παροχή από 22,5 σε 7,5 BV/h (Guangsheng et al., 1988). Σύμφωνα με την παρούσα διατριβή με τη μείωση της ογκομετρικής παροχής από 10 σε 5 BV/h, ο V_{BR} αυξήθηκε κατά 1,9-3 για όλα τα μέταλλα που μελετήθηκαν (Σχήμα 6.19). Είναι φανερό ότι τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής συμφωνούν με τα αποτελέσματα που είναι δημοσιευμένα στη βιβλιογραφία.

Πίνακας 6.4. Σημείο διασπάσεως

Κατιόν	Q (BV/h)	d (mm)	C _o (mg/L)	Breakpoint	V _{BR} (BV)	Βιβλιογραφία
Pb ²⁺	5	0,8-1	1000	10%	21,5	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	5	1,18-1,4	1000	10%	14	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	5	1,4-1,7	1000	10%	11,5	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	5	1,18-1,4	1000	10% (p)	28	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	5	1,18-1,4	500	10%	40	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	5.5	2-5	1036	10%	15	Παρούσα εργασία
	7.1	2-5	1036	10%	10,1	Παρούσα εργασία
	10.1	2-5	1036	10%	5	Παρούσα εργασία
	10	1,18-1,4	1000	10%	5,5	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	15	1,18-1,4	1000	10%	5,1	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	12	1-2	50	10%	120	Turan et al., 2005
	25.96	--	65	5%	250	Cincotti et al., 2001
	10	0,4-0,5	0,261	10% (p)	290	Blanchard et al., 1984
	4.6	0,6-0,8	212,5	5%	360	Medvidovic et al., 2006
	13.9	0,6-0,8	212,5	5%	303	Medvidovic et al., 2006
4.6	0,6-0,8	520,5	5%	147	Medvidovic et al., 2006	

Cu ²⁺	5	0,8-1	1000	10%	5	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	5	1,18-1,4	1000	10%	4,1	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	5	1,4-1,7	1000	10%	3	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	5	1,18-1,4	1000	10% (p)	7	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	5	1,18-1,4	500	10%	12	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	5.5	2-5	317,7	10%	1,6	Παρούσα εργασία
	7.1	2-5	317,7	10%	1,1	Παρούσα εργασία
	10.1	2-5	317,7	10%	0,84	Παρούσα εργασία
	10	1,18-1,4	1000	10%	1,2	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
	15	1,18-1,4	1000	10%	1,1	Inglezakis and Grigoropoulou, 2004
Zn ²⁺	10	0,4-0,5	0,241	10% (p)	150	Blanchard et al., 1984
	10	0,4-0,5	0,235	10% (p)	190	Blanchard et al., 1984
	5.5	2-5	326,884	10%	2,75	Παρούσα εργασία
	7.1	2-5	326,884	10%	1,8	Παρούσα εργασία
	10.1	2-5	326,884	10%	1,05	Παρούσα εργασία

(p)=Na-form [προεπεξεργασμένος κλινοπιλόλιθος]



Σχήμα 6.19. Ζεόλιθος 2-5mm

6.1.2.4.1. Λειτουργική Χωρητικότητα

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται η λειτουργική χωρητικότητα, όπως αυτή υπολογίσθηκε από τα πειραματικά δεδομένα, με ολοκλήρωση από τις πειραματικές καμπύλες εξόδου σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Helfferich, 1995; Perry and Green, 1997; Inglezakis et al., 2003a).

Πίνακας 6.5. Λειτουργική χωρητικότητα (meq/g)

Ορυκτό	Q (BV/h)	Pb	Cu	Zn	Mn	Cr
Κλινοπιλόλιθος 0,25-1mm	10	--	--	0,23	0,17	0,22
Κλινοπιλόλιθος 1,4-2mm	10	1,06	0,44	0,24	0,17	0,12
Κλινοπιλόλιθος 1,4-2mm	5	1,00	--	--	--	--
Βερμικουλίτης 0,25-1mm	10	--	--	1,08	1,00	0,82

Από τη σύγκριση των πινάκων 6.5. και 4.7. (κεφάλαιο 4), είναι φανερό ότι ακόμη και για τη χαμηλότερη ροή, η λειτουργική χωρητικότητα είναι μόνον ένα ποσοστό του μέγιστου επιπέδου εναλλαγής (M.E.L.), όπως αυτό υπολογίστηκε σε διαλείποντος έργου σύστημα, και είναι περίπου από 60-64% για το Pb^{2+} , 52% για το Cu^{2+} , 28-29% για το Zn^{2+} , 29-30% για το Mn^{2+} , και 15-27% για το Cr^{3+} για τον κλινοπιτλόλιθο, και 81% για το Zn^{2+} , 80% για το Mn^{2+} , και 41% για το Cr^{3+} για το βερμικουλίτη. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με παρόμοιες δημοσιευμένες μελέτες, αναφέροντας δεδομένα όπου η λειτουργική χωρητικότητα γενικά είναι ένα ποσοστό της χωρητικότητας, όπως αυτή μετράται σε συστήματα διαλείποντος έργου (στατικά). Ο Inglezakis et al., δίδει αποτελέσματα από 20 έως το 50% για πειράματα με κλινοπιτλόλιθο, ανάλογα με το μέταλλο και τη ροή που μελετάτε (Inglezakis and Grigoropoulou, 2004), και οι Tsitsishvili et al., αναφέρουν αποτελέσματα ως, 15,8-31,6% για το Cu^{2+} , 32-88% για το Pb^{2+} , 13,8% για το Zn^{2+} , 45,5% για το Co^{2+} και 21,3-58,8% για το Ni^{2+} (Tsitsishvili et al., 1992).

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η ισορροπία στην κλίνη πιθανότατα επηρεάζεται σημαντικά από την παροχή και ευνοείται από τις χαμηλές ροές, παρουσιάζεται δηλαδή στην κλίνη μερική ισορρόπηση. Η διαφορά που παρουσιάζεται ανάμεσα στη λειτουργική χωρητικότητα και τη στατική (M.E.L.) καθώς και η εξάρτηση της πρώτης από την ογκομετρική παροχή, είναι αποτέλεσμα της διατάραξης της ισορροπίας σε δυναμικά συστήματα.

6.1.3. Μελέτη αγωγιμότητας και pH εξερχόμενου διαλύματος από κλίβες

Το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής είναι όμοιο με αυτό της ρόφησης, αφού και στις δυο περιπτώσεις ένα διαλυμένο στοιχείο εισέρχεται εντός του στερεού δείγματος. Η χαρακτηριστική διαφορά των δύο φαινομένων, είναι ότι το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής, σε αντίθεση με αυτό της ρόφησης, είναι μια στοιχειομετρική διεργασία. Κάθε ιόν που απομακρύνεται από το διάλυμα αντικαθίσταται με μια αντίστοιχη ποσότητα από ένα άλλο διαφορετικό ιόν ίδιου σθένους, ενώ στη ρόφηση, απομακρύνεται χωρίς να αντικατασταθεί από κάποιο άλλο ιόν (Helfferich, 1995).

Η αγωγιμότητα (k) είναι το μέτρο ενός υδατικού διαλύματος να φέρει ηλεκτρικό ρεύμα. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, από την ολική τους συγκέντρωση, ευκινησία και σθένος, και από τη θερμοκρασία της μέτρησης. Τα πιο πολλά μη οργανικά διαλύματα είναι σχετικά καλοί αγωγοί. Η ισοδύναμη αγωγιμότητα, (Λ), ενός διαλύματος είναι η αγωγιμότητα ανά μονάδα συγκέντρωσης (c) (Clesceri et al., 1998):

$$\Lambda = 0.001k/c \quad (\text{εξ. 6.3.})$$

Σε σταθερή θερμοκρασία, η (Λ) αυξάνεται καθώς η συγκέντρωση μειώνεται, και σε πολλές περιπτώσεις είναι ξεκάθαρο ότι σε μηδενικές συγκεντρώσεις (άπειρες αραιώσεις) η (Λ) δίδεται σε κάποια πεπερασμένη τιμή (Λ_0). Έτσι η ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση (Λ_0), είναι αυτή που παρουσιάζεται όταν το διάλυμα έχει άπειρη αραιώση, και μπορεί να προσδιοριστεί από το άθροισμα των ισοδυνάμων ιονικών αγωγιμοτήτων (λ_+ , λ_-), όταν αυτές είναι γνωστές. Ο Kohlrausch συμπέρανε το νόμο των ανεξάρτητων ιονικών ευκινησιών, οι οποίες εκφράζουν την προσφορά των ιόντων που βρίσκονται σε ένα διάλυμα, με χαρακτηριστικές για το κάθε ιόν ποσότητες στην ολική αγωγιμότητα (Potter, 1999).

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (\text{εξ. 6.4.})$$

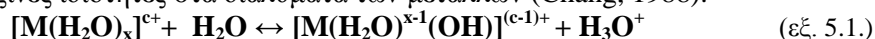
Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός διαλύματος ουσιαστικά δίδεται από τις συγκεντρώσεις και τις ευκινησίες των φορτισμένων ιόντων, τα οποία περιέχονται στο διάλυμα. Στον Πίνακα 6.6., δίδονται οι ευκινησίες διαφόρων ιόντων που ενδιαφέρουν στην περίπτωση της έρευνάς που μελετάται. Τα κύρια εναλλάξιμα κατιόντα στο κλινοπιτλόλιθο είναι τα Na, K, Ca και Mg. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.6., οι ευκινησίες των κατιόντων αυτών είναι πολύ κοντινές με τις ευκινησίες των Pb, Zn και Cu. Συνεπώς, αναμένεται αν η ιοντοεναλλαγή είναι ο κυρίως μηχανισμός της διεργασίας, η αγωγιμότητα του διαλύματος να παραμένει πρακτικά σταθερή. Ακολούθως, η καλύτερη ευκινησία του μολύβδου μέσω της δομής του ζεόλιθου οφείλεται στη μικρότερη ενυδατωμένη ιοντική ακτίνα του, σε σύγκριση με αυτή του χαλκού και ψευδαργύρου. Τα τελευταία έχουν παραπλήσιες ιοντικές ακτίνες (πίνακας 6.7.).

Όπως φαίνεται από το σχήμα 6.23., η αγωγιμότητα στο εξερχόμενο διάλυμα μολύβδου, παραμένει πρακτικά σταθερή κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, σε αντίθεση με αυτή του χαλκού και ψευδαργύρου, οι οποίες ελαττώνονται μερικώς (Σχήμα 6.24-6.25). Αυτό μπορεί να αποδοθεί, από το γεγονός ότι το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής λαμβάνει μέρος στην περίπτωση του μολύβδου, ενώ στις περιπτώσεις απομάκρυνσης του χαλκού και του ψευδαργύρου, λαμβάνει μέρος τόσο το φαινόμενο της

ιοντοεναλλαγής αλλά και της ρόφησης ταυτόχρονα. Οι τιμές των pH των εξερχομένων διαλυμάτων δίδονται στα Σχήματα 6.20-6.22. Δεν παρατηρήθηκε καταβύθιση κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Είναι γνωστό ότι οι φυσικοί ζεόλιθοι τείνουν να αυξάνουν το pH όξινων διαλυμάτων. Αυτό οφείλεται στην εναλλαγή των κατιόντων H^+ με τα κατιόντα Na^+ , τη δέσμευση των H^+ στις κατά Lewis βασικές θέσεις οι οποίες συνδέονται με τα άτομα οξυγόνου στη δομή του κλινοπτιλόλιθου, και στην παρουσία στο διάλυμα των OH^- που προέρχονται από την υδρόλυση ορισμένων ειδών που βρίσκονται στο ζεόλιθο (Rivera et al., 2000; Kurtoglu and Atun, 2006).

Το εύρος του pH κατά το οποίο η ιοντοεναλλαγή λαμβάνει χώρα, πρέπει να καθορίζεται. Πολλές εργασίες προσπάθησαν να καθορίσουν τη βέλτιστη τιμή pH του υδατικού διαλύματος που επεξεργάζεται με δείγμα ζεόλιθου, στοχεύοντας σε υδατικά διαλύματα μετάλλων χαλκού, μολύβδου και ψευδαργύρου (Mier et al., 2001; Inglezakis et al., 2003b; Panayotova, 2001; Wingenfelder et al., 2005; Oren and Kaya, 2006; Kurtoglu and Atun, 2006; Athanasiadis and Helmreich, 2005; Curkovic et al., 1997; Wark et al., 1993). Τα κατιόντα H^+ πρέπει να θεωρούνται ανταγωνιστικά σε διεργασίες ιοντοεναλλαγής, και συμπερασματικά, η ιοντοεναλλαγή ιόντων μετάλλων ευνοείται από υψηλές τιμές pH, οι οποίες πρέπει ωστόσο να είναι χαμηλότερες από την ελάχιστη τιμή καταβύθισης του εκάστοτε μετάλλου. Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί ότι το pH επηρεάζει και την υδρόλυση των μετάλλων. Η ενυδάτωση των μετάλλων στα υδατικά τους διαλύματα ακολουθείται από την υδρόλυσή τους, σύμφωνα με την πιο κάτω αμφίδρομη ισορροπία, και δίνοντας έτσι όξινες ιδιότητες στα διαλύματα των μετάλλων (Chang, 1988):



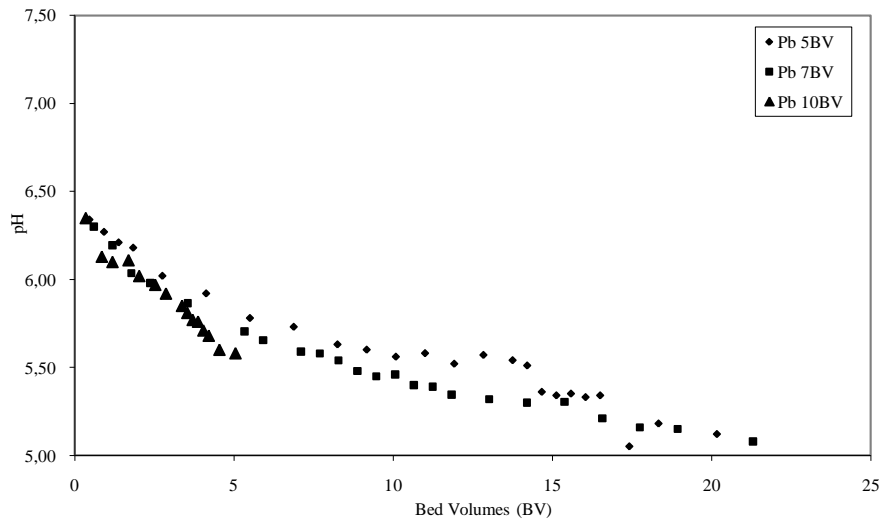
Συνεπώς, μειώνοντας το pH η ισορροπία οδηγείται προς τα αριστερά και σχηματίζονται όλο και περισσότερα σύμπλοκα μετάλλου με υψηλότερο σθένος (Inglezakis et al., 2003b).

Βάση των σχημάτων 6.20-6.22., είναι προφανές ότι το pH του διαλύματος εξόδου μειώνεται από 6.5-7 σε 5-6.5, σε σχέση με το εκάστοτε μέταλλο που απομακρύνεται. Στα πρώτα στάδια της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής, καθώς το διάλυμα περνά μέσα από το ζεόλιθο, τα μέταλλα απομακρύνονται πλήρως, και έτσι το pH στα πρώτα στρώματα της κλίνης αυξάνεται από την αρχική του τιμή (4), σε σχεδόν ουδέτερες τιμές (6.5-7). Αυτό οφείλεται στην απουσία μετάλλων στο διάλυμα και στην απουσία της υδρόλυσης η οποία οδηγεί σε πιο όξινα διαλύματα. Ταυτόχρονα, ο ζεόλιθος αυξάνει το pH, λόγω της απομάκρυνσης των κατιόντων υδρογόνου από το διάλυμα (H^+). Καθώς ο ζεόλιθος σταδιακά πληρούται με μέταλλα, η συγκέντρωση του διαλύματος αυξάνεται στην κλίνη, και έτσι όσο ο χρόνος περνά, το pH μειώνεται (5-6.5) λόγω της υδρόλυσης. Ξανά, οι ζεόλιθοι τείνουν να αυξάνουν το pH του διαλύματος, ωστόσο, η επίδραση της υδρόλυσης είναι μεγαλύτερη, τουλάχιστον στο εύρος συγκεντρώσεως που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή.

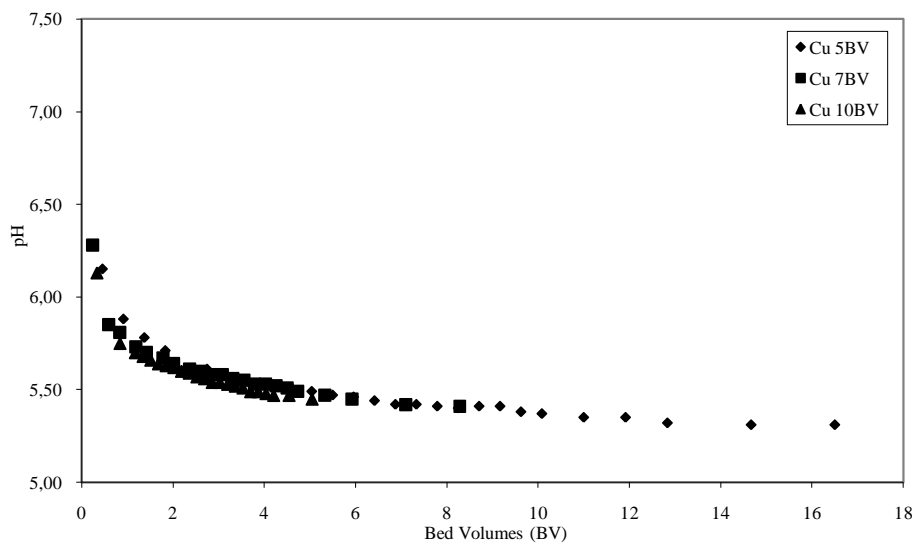
Ακολουθώντας, μετρώντας τις τιμές στην αλλαγή του pH στο διάλυμα εξόδου από τις κλίβες, μπορεί με μεγάλη επιτυχία να ελεγχθεί η πρόοδος στη διεργασία του κύκλου του μολύβδου, αλλά και στο κύκλο αναγέννησης του ζεόλιθου. Αυτό μπορεί να υποδείξει τόσο το σημείο διασπάσεως καθώς και την ολοκλήρωση της διαδικασίας αναγέννησης, τα οποία είναι πολύ σημαντικά για την επίτευξη πρακτικών εφαρμογών (Medvidovic et al., 2006).

Πίνακας 6.6. Ευκινήσιες διαφόρων ιόντων λ°_+ and λ°_- ($mho\cdot cm^2/equivalent$) και ιοντικές ακτίνες (\AA) για ιόντα σε υδατικό διάλυμα (Clesceri, 1998; Potter, 1999; Weast, 1972).

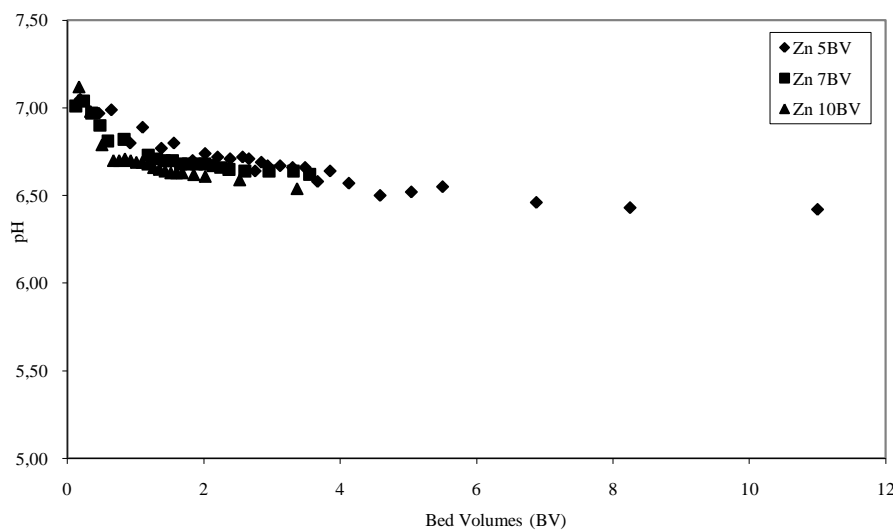
Κατιόν	λ°_+	Ιοντική ακτίνα κατιόντων (\AA)	Ανιόν	λ°_-
H^+	349,80	--	OH^-	199,18
$1/2Ca^{2+}$	59,50	0,99	NO_3^-	71,44
$1/2Mg^{2+}$	53,06	0,66	HCO_3^-	44,50
Na^+	50,11	0,97	$1/2CO_3^{2-}$	72,00
K^+	73,50	1,33	$1/2SO_4^{2-}$	80,00
$1/2Pb^{2+}$	70,00	1,20		
$1/2Cu^{2+}$	53,60	0,72		
$1/2Zn^{2+}$	52,80	0,74		



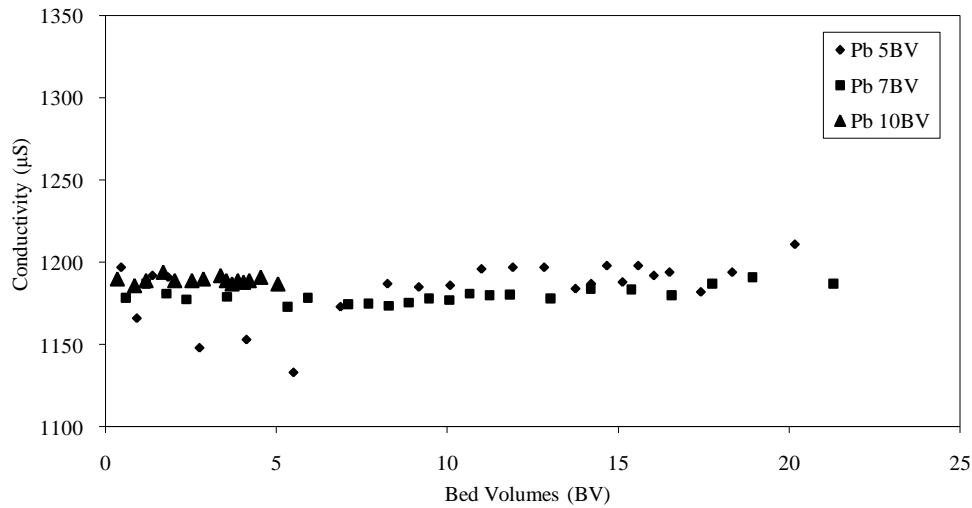
Σχήμα 6.20. pH εξερχόμενου διαλύματος από κλίνες με πληρωτικό υλικό ζεόλιθος (2-5mm) σε διαφορετικές ογκομετρικές παροχές (Pb)



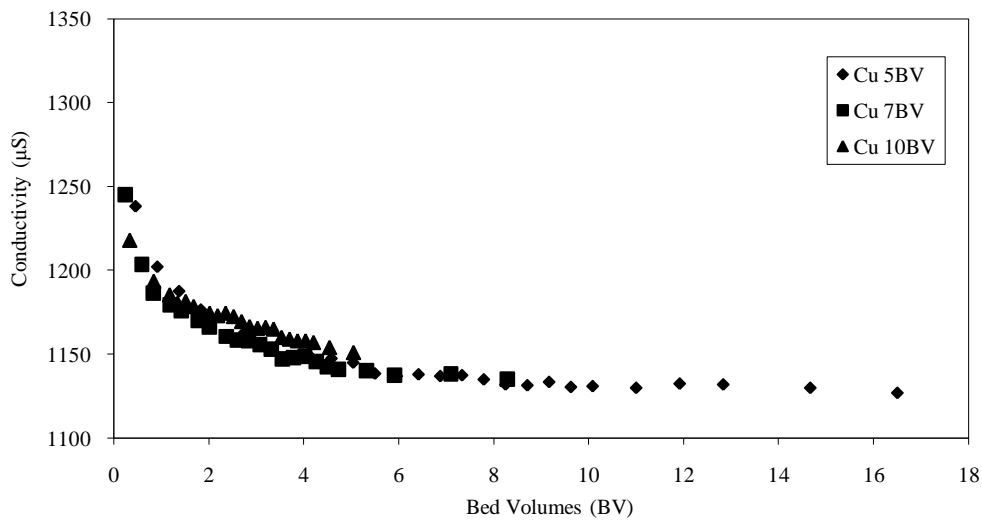
Σχήμα 6.21. pH εξερχόμενου διαλύματος από κλίνες με πληρωτικό υλικό ζεόλιθος (2-5mm) σε διαφορετικές ογκομετρικές παροχές (Cu)



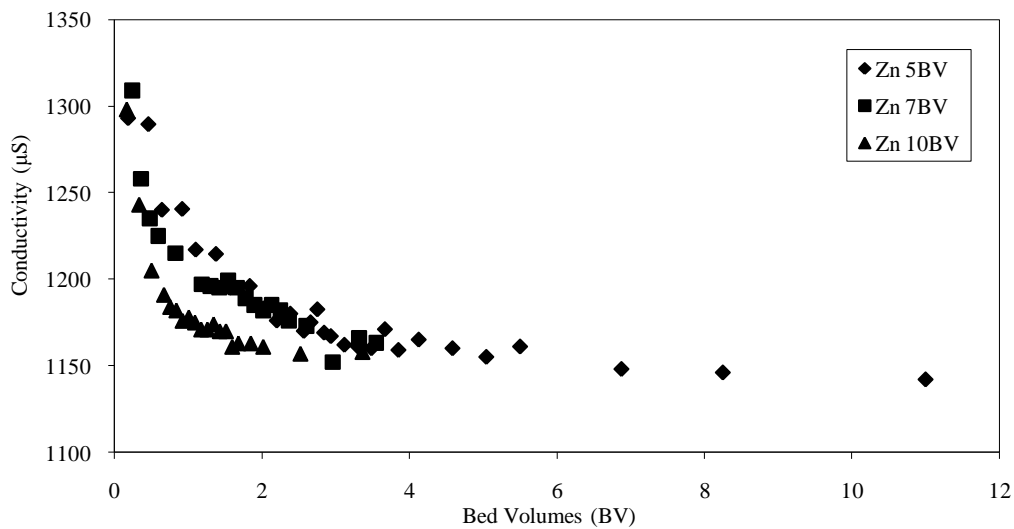
Σχήμα 6.22. pH εξερχόμενου διαλύματος από κλίνες με πληρωτικό υλικό ζεόλιθος (2-5mm) σε διαφορετικές ογκομετρικές παροχές (Zn)



Σχήμα 6.23. Αγωγιμότητα εξερχόμενου διαλύματος από κλίνες με πληρωτικό υλικό ζεόλιθος (2-5mm) σε διαφορετικές ογκομετρικές παροχές (Pb)



Σχήμα 6.24. Αγωγιμότητα εξερχόμενου διαλύματος από κλίνες με πληρωτικό υλικό ζεόλιθος (2-5mm) σε διαφορετικές ογκομετρικές παροχές (Cu)



Σχήμα 6.25. Αγωγιμότητα εξερχόμενου διαλύματος από κλίνες με πληρωτικό υλικό ζεόλιθος (2-5mm) σε διαφορετικές ογκομετρικές παροχές (Zn) (Stylianou et al., 2007)

6.1.4. Σύγκριση διεργασίας κλίνης και διαλείποντος έργου πλήρους ανάμιξης

Τα αποτελέσματα των διεργασιών που διεξήχθησαν στις κλίνες ιοντοεναλλαγής μπορούν να συγκριθούν με τα πειράματα που διενεργήθηκαν στα συστήματα διαλείποντος έργου πλήρους ανάμιξης. Στα πειράματα διαλείποντος έργου αναφέρθηκαν αποτελέσματα για κλινοπιλόλιθο κοκκομετρίας 2-5mm, pH διαλύματος 4, και θερμοκρασία 27°C, για μη ανάδευση Cu=11,2%, και για Pd=28,5% απομάκρυνση. Στα πειράματα με ανάδευση 100-200-400rpm φανερώθηκε ότι αυξανομένης της ταχύτητας ανάδευσης, αυξάνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης του αντίστοιχου μετάλλου. Για τα πειράματα απομάκρυνσης χαλκού οι πειραματικές τιμές απομάκρυνσης του μετάλλου που δόθηκαν είναι από 21-27%, ενώ για το μόλυβδο από 36-40% (τιμές στα 120min ανάδευσης). Η εκλεκτικότητα των μετάλλων φαίνεται καθαρά ότι παραμένει σταθερή τόσο για συστήματα διαλείποντος έργου όσο και για σταθεροποιημένες κλίνες: Pb>Cu.

Από τα παραπάνω, φαίνεται ότι η εκλεκτικότητα του κλινοπιλόλιθου, για διεργασία διαλείποντος έργου χωρίς ανάδευση, είναι μεγαλύτερη για το μόλυβδο και μικρότερη για το χαλκό. Ακολουθεί δηλαδή την ίδια σειρά εκλεκτικότητας με αυτή που εξάχθηκε από τη μελέτη σε σταθεροποιημένες κλίνες.

Το γεγονός ότι η ανάδευση ενισχύει την απομάκρυνση μολύβδου και χαλκού, οφείλεται στην ελάττωση του υγρού οριακού στρώματος που καλύπτει τα σωματίδια ζεόλιθου. Με την ελάττωση του οριακού στρώματος η διάχυση από το υγρό προς το στερεό γίνεται ευκολότερα λόγω της μικρότερης αντίστασης που συναντούν τα ιόντα στο οριακό στρώμα.

Συγκρίνοντας την επίδραση της ανάδευσης στα συστήματα διαλείποντος έργου, με την επίδραση της παροχής στο σύστημα σταθεροποιημένης κλίνης, μπορεί να ειπωθεί ότι τα δύο φαινόμενα είναι 'αντιστρόφως ανάλογα'. Αυτό γιατί, ενώ με αύξηση της ανάδευσης παρατηρείται αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης, αντίθετα με την αύξηση της παροχής παρατηρείται μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης και αντίστροφα, με μείωση της ανάδευσης παρατηρείται μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης, ενώ με μείωση της παροχής παρατηρείται αύξηση του. Ο λόγος που η παροχή ασκεί αυτή την επίδραση, αναφέρεται πιο πάνω και είναι γιατί ο χρόνος επαφής του διαλύματος μεταλλικού ιόντος με το στερεό ζεόλιθο, μειώνεται με την αύξηση της παροχής. Όσο περισσότερο μειώνεται ο χρόνος επαφής τόσο πιο δύσκολο είναι στο σύστημα στερεού-υγρού να διασφαλιστεί ικανοποιητική τοπική ισορρόπηση.

Τέλος, με σύγκριση των διεργασιών σταθεροποιημένης κλίνης και διαλείποντος έργου εξάγεται το γενικό συμπέρασμα ότι, για μια συγκεκριμένη αναλογία όγκου διαλύματος προς μάζα ιοντοεναλλάκτη (V/m) που μπορεί να επεξεργαστεί η διεργασία κλίνης ο χρόνος κατεργασίας αναμένεται σημαντικά χαμηλότερος από ότι στο σύστημα διαλείποντος έργου. Ωστόσο, το τελευταίο είναι δυνατόν να επιτύχει το επιθυμητό αποτέλεσμα για σημαντικά μεγαλύτερη αναλογία (V/m), αλλά ο χρόνος που απαιτείται αυξάνεται επίσης σημαντικά.

6.1.5. Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η ιοντοεναλλαγή σε κλίνες κλινοπιλόλιθου και βερμικουλίτη. Περιλαμβάνεται η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στη διεργασία και πραγματοποιείται για τα δύο προαναφερθέντα δείγματα ορυκτού. Η πειραματική μελέτη σπηλών ιοντοεναλλαγής έδειξε ότι η ογκομετρική παροχή, η κοκκομετρία και ο τύπος του ορυκτού που χρησιμοποιείται επηρεάζουν την απόδοση της κλίνης, η οποία εκφράζεται με τον όγκο του διαλύματος που υφίσταται κατεργασία έως το σημείο διάσπασης, το οποίο καθορίστηκε στο 10% της συγκέντρωσης εισόδου. Η έκταση της επίδρασης είναι ανάλογη για όλα τα υπό εξέταση μέταλλα. Η απόδοση της διεργασίας αυξήθηκε με τη μείωση της ογκομετρικής παροχής, και της κοκκομετρίας. Στα συστήματα σταθερών κλιών απομάκρυνσης μετάλλων, η απομάκρυνση του αντίστοιχου μετάλλου από κλίνη με βερμικουλίτη απαιτεί μεγαλύτερους όγκους κλίνης σε σχέση με την αντίστοιχη κλίνη με κλινοπιλόλιθο. Η επιτυχανόμενη λειτουργική χωρητικότητα, για το εξεταζόμενο εύρος ογκομετρικών παροχών, είναι ένα μεγάλο ποσοστό αυτής που υπολογίστηκε στα συστήματα διαλείποντος έργου, ανάλογα με το μέταλλο και την ογκομετρική παροχή. Αυτό δείχνει ότι η κατάσταση ισορροπίας διαταράσσεται στο δυναμικό σύστημα της κλίνης, και μάλιστα φαίνεται ότι με τη μείωση της ογκομετρικής παροχής πλησιάζει όλο και περισσότερο την κατάσταση ισορρόπησης του συστήματος διαλείποντος έργου. Τέλος, η σύγκριση των συστημάτων διαλείποντος έργου και κλίνης, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξε ότι η κλίνη υπερτερεί όσον αφορά τον χρόνο κατεργασίας, αλλά υστερεί ως προς την ποσότητα ζεόλιθου, αφού απαιτεί περισσότερο υλικό.

6.2. Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Ρευστοποιημένες Κλίνες

6.2.1. Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, ρευστοποίηση ονομάζεται η μετατροπή ενός στρώματος ακίνητων σωματιδίων σε στρώμα αιωρούμενων σωματιδίων υπό την επενέργεια ενός υγρού, και το στρώμα αυτό των αιωρούμενων σωματιδίων, ονομάζεται ρευστοποιημένη κλίνη (Kunii and Levespiel, 1969; Παπαϊωάννου, 2002).

Η χρήση της ρευστοποίησης στη βιομηχανία εκμετάλλευσης ορυκτών εφαρμόστηκε από το 19^ο αιώνα, με σκοπό το διαχωρισμό σωματιδίων διαφορετικής κοκκομετρίας και πυκνότητας, καθώς και μια ποικιλία άλλων εφαρμογών, αυξήθηκαν τον τελευταίο αιώνα (Escudie et al., 2006). Οι ρευστοποιημένες κλίνες χρησιμοποιούνται τόσο σε καταλυτικές, όσο και σε μη καταλυτικές διεργασίες, και πολλές εφαρμογές αναφέρονται στο χώρο της διαχείρισης αποβλήτων και πιο συγκεκριμένα σε αερόβια και αναερόβια συστήματα επεξεργασίας βιομηχανικών και οικιακών αποβλήτων (Erstein, 2003; Lee et al., 2004; Celik et al., 2001; Saravanane and Murthy, 2000; Turan et al., 2005; Pérez et al., 1999). Τέλος, σε λιγότερο βαθμό, χρησιμοποιούνται σε συστήματα προσρόφησης υγρού-στερεού, και σε διεργασίες ιοντοεναλλαγής (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006; Perry and Green, 1999).

Πολύ λίγες μελέτες είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία, που αφορούν στη χρήση φυσικών ζεολιθών σε πειράματα ρευστοποιημένων κλινών, και πιο συγκεκριμένα στην ιοντοεναλλαγή και απομάκρυνση μετάλλων, αλλά και ειδικότερα στην υδροδυναμική ανάλυση της ρευστοποίησης. Αναφορικά με την υδροδυναμική, ο συνδυασμός που ενδιαφέρει τη μελέτη αυτή, αφορά τα ακανόνιστου σχήματος σωματίδια στα συστήματα ρευστοποίησης νερού-στερεών. Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση που διενεργήθηκε, οι πιο σχετικές εργασίες δημοσιεύθηκαν από τον Siwiec, όπου διάφορα υλικά, συμπεριλαμβανομένου και του κλινοπιλόλιθου, μελετήθηκαν σε συστήματα ρευστοποίησης υγρού-στερεού. Τα αποτελέσματά του θα συζητηθούν στις πιο κάτω παραγράφους (Siwiec, 2007a; Siwiec, 2007b).

Ο Fernandez et al. (2008), μελέτησαν εργαστηριακά την επεξεργασία αποβλήτων αποστακτηρίου, σε αντιδραστήρες ρευστοποίησης, με χρήση φυσικού ζεόλιθου ως μέσω επεξεργασίας, ενώ οι Valentukeviciene and Rimeika (2007), εξέτασαν τη χρήση σκόνης ζεόλιθου (κλινοπιλόλιθου) με πειράματα μικρής κλίμακας αλλά και σε πιλοτική κλίμακα. Ωστόσο, οι εργασίες αυτές δεν περιλαμβάνουν υδροδυναμική μελέτη των διεργασιών. Σε μια άλλη μελέτη, ο Knez et al. (2001), διερεύνησε τις παραμέτρους της διεργασίας για παραγωγή κοκκώδη ζεόλιθο σε ημι-βιομηχανικής κλίμακας ρευστοποιημένη κλίνη ξήρασης, με τη χρήση μιας διαδικασίας συσσώρευσης. Πολλές παράμετροι της διεργασίας ερευνήθηκαν, εξαιρώντας όμως, οποιεσδήποτε υδροδυναμικές παραμέτρους, όπως η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης και το πορώδες της ρευστοποιημένης κλίνης. Τελικά, οι Khoshtaghaza and Chayjan (2007), διερεύνησαν τη συμπεριφορά δειγμάτων δημητριακών (κριθάρι, κεχρί, αναποφλοϊώτο ρύζι, και σόγια) στη διεργασία της ρευστοποίησης με έμφαση στις φυσικές τους ιδιότητες. Αν και διαφορετικά στη φύση τους, αυτά τα σωματίδια μοιάζουν με το ακανόνιστο σχήμα των σωματιδίων των ζεολιθών, ενώ παρουσιάζουν χαμηλές τιμές σφαιρικότητα μεταξύ 0.35-0.88. Ο κύριος στόχος της διατριβής ήταν η σταθερότητα των σωματιδίων στη ρευστοποίησης χρησιμοποιώντας εξισώσεις και συγκεκριμένα κριτήρια για συστήματα αερίου-στερεού και συνεπώς θέματα, όπως είναι το πορώδες της ρευστοποιημένης κλίνης σε συνάρτηση με την ταχύτητα δεν συμπεριλαμβάνονται.

Πιο συστηματικές μελέτες έχουν δημοσιευτεί σε συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης υγρού-στερεού μη σφαιρικών αλλά ακανόνιστου σχήματος σωματιδίων. Ο Escudie et al. (2006), διενέργησε πειράματα σε υγρή ρευστοποίηση διμερών και τριμερών μειγμάτων σφαιρών, δίσκους και βέργες από τεφλόν. Ο σκοπός της διατριβής ήταν να μελετηθεί η κατηγοριοποίηση της ρευστοποιημένης κλίνης βάση του σχήματος των σωματιδίων τα οποία έχουν τον ίδιο όγκο και πυκνότητα αλλά διαφορετικό σχήμα. Η εξίσωση Richardson-Zaki χρησιμοποιήθηκε και πειραματικά αποτελέσματα του πορώδους σε σχέση με τη φαινόμενη ταχύτητα συσχετίζονται με επιτυχία. Ωστόσο, τα σωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν δεν είναι σφαιρικά, αλλά κανονικού σχήματος και ωστόσο διαφορετικά από τα σωματίδια των ζεολιθών. Επιπλέον, το εύρος της ταχύτητας (10-30m/s) είναι πολύ διαφορετικό από αυτό που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη (0.009-0.356m/s). Ο Liu et al. (2008), μελέτησε τον παράγοντα σφαιρικότητας και σχήματος σε σχέση με τη δυναμική της ρευστοποιημένης κλίνης. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι τα μη

σφαιρικά σωματίδια δίνουν "πρωγή" ποιότητα ρευστοποίησης, συγκρινόμενη με σφαιρικά σωματίδια, ενώ με την ίδια ισοδυναμία όγκου – διαμέτρου, τα μη σφαιρικά σωματίδια έχουν χαμηλότερη ελάχιστη ταχύτητα (u_{mf}). Ωστόσο, όπως φαίνεται από την προηγούμενη περίπτωση, τα σωματίδια θεωρούνται συγκεκριμένου σχήματος, π.χ. μη-σφαιρικά σωματίδια ακανόνιστου σχήματος, όπως είναι οι κύλινδροι και οι πλάκες.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω υπάρχει έλλειψη πειραματικών μελετών που αφορούν την υδροδυναμική ανάλυση ρευστοποιημένης κλίνης ζεόλιθων. Η παρούσα διατριβή στοχεύει στην παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων ρευστοποίησης σωματιδίων φυσικού ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθου) διαφορετικών κοκκομετριών, καθώς και μια νέα συσχέτιση για χρήση σε αυτά τα συστήματα για την πρόβλεψη της διόγκωσης της κλίνης σωματιδίων.

6.2.2. Πειραματική Διαδικασία

Για την ανάπτυξη της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε κλινοπτιλόλιθος κοκκομετρίας 90-180 μm , 180-250 μm , 250-315 μm και 315-500 μm . Ο κλινοπτιλόλιθος βρίσκεται σε κοκκώδη μορφή <2.5mm έτσι, απαραίτητο ήταν πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων να κοσκινιστεί για να ληφθούν οι απαιτούμενες κοκκομετρίες. Για την κοσκίνιση χρησιμοποιήθηκε η συσκευή RETSCH με τα αντίστοιχα κόσκινα για κάθε κοκκομετρία.

Πριν από οποιοδήποτε πείραμα, ο κλινοπτιλόλιθος που είναι χονδρόκοκκος υφίσταται έκπλυση με νερό βρύσης και στη συνέχεια με απιονισμένο, ώστε να απομακρυνθεί η σκόνη από την επιφάνειά του. Το ορυκτό ξηραίνεται στους 80°C και διατηρείται σε ξηραντήρα μέχρι τη χρήση του.

Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Διερεύνηση Ρευστοποίησης Κλίνης Σωματιδίων Διαφορετικής Κοκκομετρίας
- Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Ρευστοποιημένες Κλίνες
- Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Σταθερές Κλίνες Συγκριτικά με τις Ρευστοποιημένες Κλίνες

6.2.2.1. Διερεύνηση Ρευστοποίησης Κλίνης Σωματιδίων Διαφορετικής Κοκκομετρίας

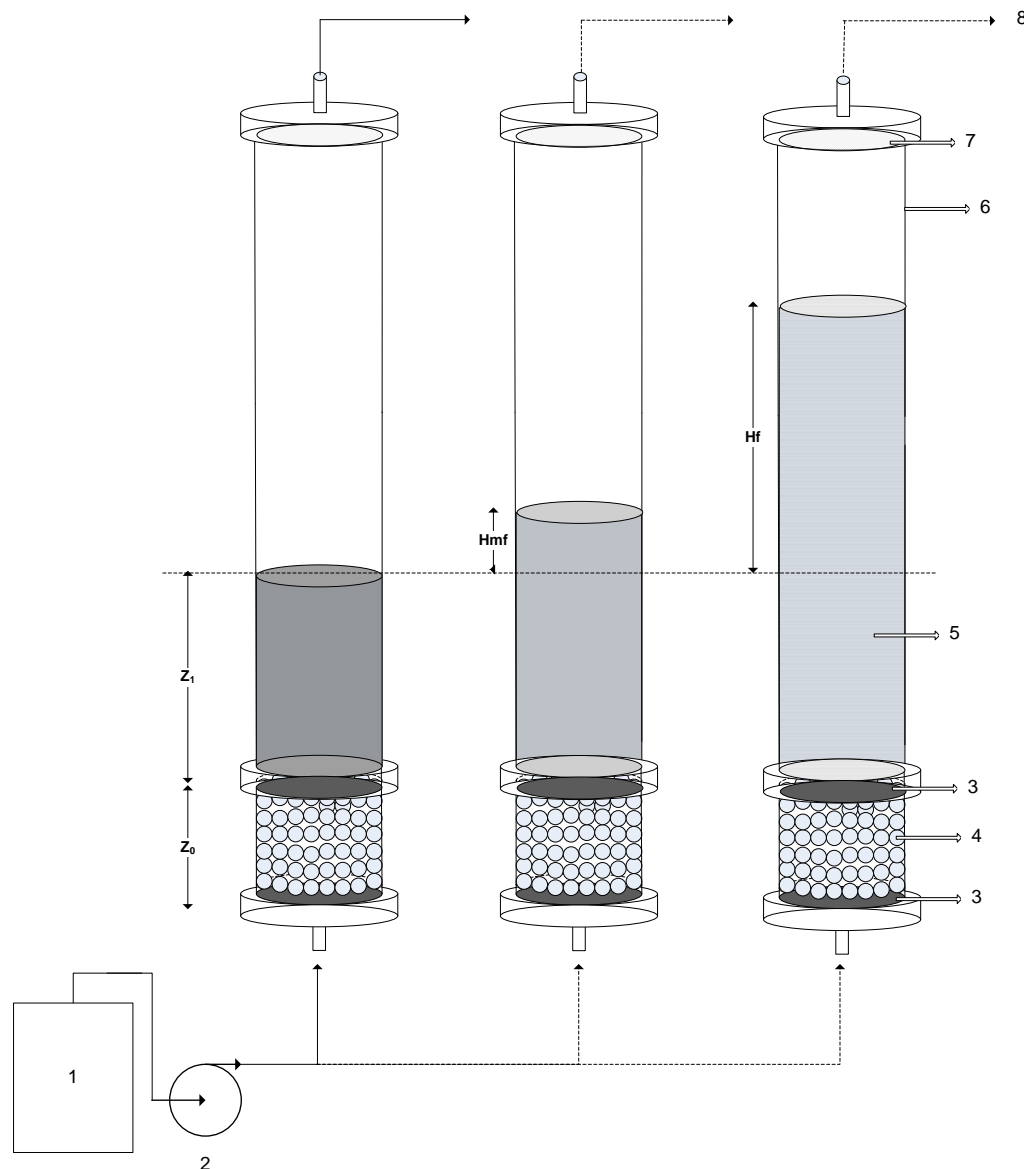
Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 6.26. Η διεργασία της ρευστοποίησης μελετήθηκε σε 50 cm ύψους πειραματική στήλη κατασκευασμένη από plexiglas, με εσωτερική διάμετρο 4.4 cm. Η στήλη αποτελείται από ζώνη προκατανομής (calming entry section) για την επίτευξη ομοιόμορφης κατανομής της ροής του υγρού, μήκους 8 cm, η οποία είναι πληρωμένη με υάλινα σφαιρίδια μέσης διαμέτρου 2.1mm. Πάνω από τα υάλινα σφαιρίδια τοποθετείται κόσκινο (stainless steel) και φίλτρο (40 μm) για την αποφυγή εισόδου πολύ μικρών κόκκων ορυκτού στη ζώνη προκατανομής. Πανομοιότυπο φίλτρο τοποθετείται και στο πάνω μέρος της κλίνης για την αποφυγή παράσυρσης υλικού εκτός της κλίνης.

Ζεόλιθος τοποθετείται στην κλίνη μέχρι συγκεκριμένου ύψους Z_1 (cm). Το διάλυμα εισέρχεται ανωροϊκά εντός της κλίνης με χαμηλή και σταθερή ροή με τη χρήση περισταλτικής αντλίας. Καθώς η ταχύτητα του διαλύματος αυξάνεται, η πτώση πίεσης αυξάνει, αλλά τα σωματίδια δεν κινούνται και το ύψος της κλίνης παραμένει το ίδιο. Σε κάποια ταχύτητα, η πτώση πίεσης αντισταθμίζει τη δύναμη βαρύτητας επί των σωματιδίων ή το βάρος της κλίνης και περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας προκαλεί την κίνηση των σωματιδίων. Στο σημείο αυτό παρατηρείται έναρξη της ρευστοποίησης (H_{mf}). Περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας οδηγεί σε μεγαλύτερα ύψη τα οποία και καταγράφονται (H_f).

Αρχικά έγινε διερεύνηση και επιλογή του καταλληλότερου αρχικού ύψους Z_1 (cm) για τη διεργασία της ρευστοποίησης με το επιλεγέν υλικό. Για το λόγο αυτό, ζεόλιθος κοκκομετρίας 90-180 μm , μελετήθηκε σε ύψη 5-10-15-20cm.

Στη συνέχεια, αφού επελέγχθηκε το καταλληλότερο ύψος Z_1 , τα πειράματα διεξήχθησαν για τέσσερις διαφορετικές κοκκομετρίες, 90-180 μm , 180-250 μm , 250-315 μm και 315-500 μm . Το ύψος ρευστοποίησης μετρήσαν οπτικά, με τη βοήθεια χάρακα, ο οποίος είχε εφαρμοσθεί πάνω στην κλίνη. Η ίδια μέθοδος εφαρμόστηκε και σε άλλες μελέτες, όπως του Escudie et al. (Escudie et al., 2006)]. Η αξιοπιστία της μεθόδου αποδεικνύεται από το χαμηλή τυπική απόκλιση (low standard deviation), η οποία

βρέθηκε να είναι μικρότερη από 5.4% για όλα τα πειράματα (163 πειραματικά σημεία σε σύνολο). Πιο συγκεκριμένα, τα πειράματα επαναλαμβάνονταν 3-6 φορές (32-63 πειραματικά σημεία) για κάθε κοκκομετρία και 22 διαφορετικές ροές χρησιμοποιήθηκαν, οι οποίες κυμαίνονταν από 8,1 - 325 ml/min, αντιστοιχώντας σε φαινομενικές ταχύτητες (superficial velocities) από 0,009 σε 0,356 cm/s και αριθμούς Re_p από 0,012 σε 1,452. Σαν αποτέλεσμα η τυπική απόκλιση για το μετρήσιμο ύψος ρευστοποίησης βρέθηκε να είναι 2% για όλα τα αποτελέσματα.



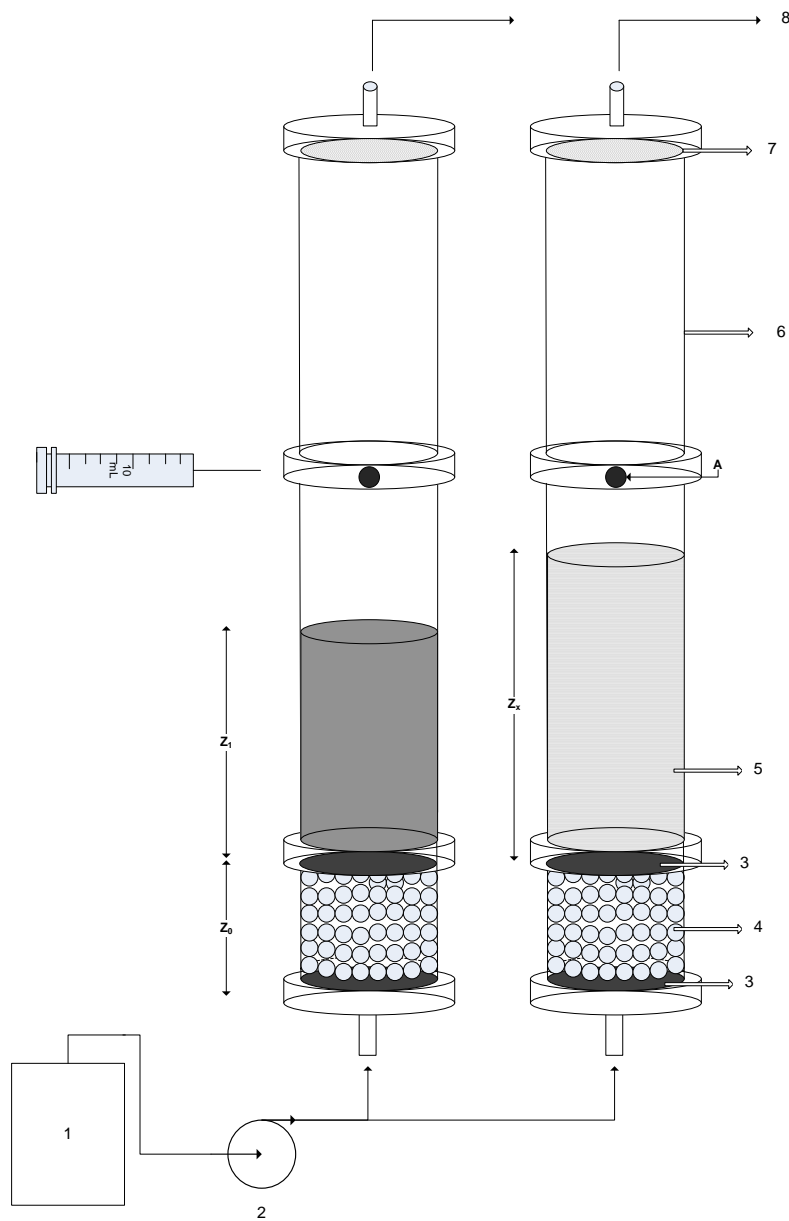
Σχήμα 6.26. Πειραματική διάταξη για τη μελέτη ρευστοποίησης σε κλίνες με πληρωτικό υλικό ζεόλιθο: (1) Δεξαμενή υδατικού διαλύματος; (2) περισταλτική αντλία; (3) κόσκινο (stainless steel) και φίλτρο; (4) κατανομέας υγρού (calming section filled with glass beads - $Z_0=8\text{cm}$); (5) Πληρωτικό υλικό-ζεόλιθος ($Z_1=15\text{cm}$); (6) κλίνη από plexiglas; (7) φίλτρο; (8) έξοδος.

6.2.2.2. Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Ρευστοποιημένες Κλίνες

Για τη μελέτη της ιοντοεναλλαγής σε ρευστοποιημένες κλίνες χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που παρουσιάστηκε στην πιο πάνω παράγραφο με μια μετατροπή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.27. Σε συγκεκριμένο ύψος στην επιφάνεια της κλίνης, ανοίχθηκε οπή, όπου τοποθετήθηκε ειδική βαλβίδα, η οποία επιτρέπει τη δειγματοληψία υγρού διαλύματος με τη χρήση σύριγγας (10mL), χωρίς διαρροές, οι οποίες θα δημιουργούσαν σφάλματα στην πειραματική διεργασία. Έγινε επιλογή μίας κοκκομετρίας (90-180 μm) για τη μελέτη της ιοντοεναλλαγής, και γνωρίζοντας το μέγιστο ύψος ρευστοποίησης που μπορεί να φτάσει σε συγκεκριμένη ροή διαλύματος, η βαλβίδα τοποθετήθηκε σε κοντινή απόσταση από το

σημείο αυτό, έτσι ώστε η δειγματοληψία να γίνεται όσο το δυνατό πλησιέστερα χωρίς την παραλαβή υλικού (ορυκτού) στο δείγμα, αλλά και στον κοντινότερο χρόνο εξόδου.

Ο ζεόλιθος τοποθετείτε σε ύψος $Z_1=15\text{cm}$, και υδατικό διάλυμα μετάλλου (Cr- Mn -Zn) εισέρχεται εντός της κλίνης ανορωϊκά με σταθερή ταχύτητα. Τόσο η ταχύτητα ($68,9\text{ml/min}$) όσο και η κοκκομετρία ($90-180\mu\text{m}$) και κατεπέκταση το ύψος της ρευστοποίησης ($Z_x=22\text{cm}$) σε αυτό το πείραμα επιλέχθηκε βάση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα μελέτης για ρευστοποίηση κλίνης με ορυκτό ζεόλιθο σε διάφορες κοκκομετρίες. Κατόπιν δημιουργίας της ρευστοποιημένης κλίνης, λαμβάνονται δύο δείγματα των 10 ml κατά τακτά χρονικά διαστήματα, με σύριγγα από την οπή στη στήλη (A- 24cm). Από το ένα δείγμα που λαμβάνεται, γίνεται μέτρηση του pH και της αγωγιμότητας του εξερχόμενου από την κλίνη διαλύματος, και από το άλλο δείγμα μετρείται η συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων που παραμένουν στο διάλυμα (AAS). Το pH μετριέται, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια, για έλεγχο της εμφάνισης ιζήματος-καταβύθισης, ενώ η αγωγιμότητα μετριέται για να διαπιστωθεί αν η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από το ορυκτό οφείλεται στο φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής.



Σχήμα 6.27. Πειραματική διάταξη απομάκρυνση μετάλλων σε ρευστοποιημένη κλίνη: (1) Δεξαμενή υδατικού διαλύματος; (2) περισταλτική αντλία; (3) κόσκινο (stainless steel) και φίλτρο; (4) κατανομέας υγρού (calming section filled with glass beads - $Z_0=8\text{cm}$); (5) Πληρωτικό υλικό-ζεόλιθος ($Z_1=15\text{ cm}$); (6) κλίνη από plexiglas; (7) φίλτρο; (8) έξοδος; (A) βαλβίδα δειγματοληψίας με σύριγγα; (Z_x) ύψος ρευστοποίησης.

6.2.2.3. Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Σταθερές Κλίνες Συγκριτικά με τις Ρευστοποιημένες Κλίνες

Για τη συγκρισιμότητα των δύο διεργασιών (σταθεροποιημένη και ρευστοποιημένη κλίνη), υπολογίστηκαν οι διαστάσεις της κλίνης που έπρεπε να εφαρμοστούν με ίδιες συνθήκες στη σταθεροποιημένη κλίνη ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα της ρευστοποιημένης κλίνης. Έτσι, για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε κατακόρυφη, κυλινδρική στήλη, διαμέτρου 2cm και ύψους 70 cm. Στην κλίνη περιέχεται ένα στρώμα στερεού ακίνητου πληρωτικού υλικού ύψους 60 cm σε μορφή υάλινων σφαιριδίων, μέσης διαμέτρου 2.1mm, το οποίο υποβαστάζεται από ένα πλαστικό πλέγμα σκοπός του οποίου είναι να συγκρατεί το πληρωτικό υλικό και κατ' επέκταση το ζεόλιθο.

Πάνω από το πληρωτικό υλικό τοποθετείται δίχτυ αναδιπλωμένο σε μορφή συμπαγούς μάζας ως φίλτρο, με τρόπο όμως ώστε να επιτρέπει μεν τη ροή του υδατικού διαλύματος μετάλλου αλλά και να αποτρέπει δε τη διαφυγή του ζεόλιθου προς το πληρωτικό υλικό. Το πληρωτικό υλικό που εισέρχεται στη στήλη χρησιμοποιείται για την ομοιόμορφη κατανομή της ροής αλλά τοποθετείται και σε τέτοιο ύψος ώστε να επιτρέπει ακολούθως την σύγκριση μεταξύ των δύο πειραμάτων (Fixed και Fluidized). Πάνω από το αναδιπλωμένο πλαστικό δίχτυ τοποθετείται σταδιακά ο ζεόλιθος κοκκομετρίας 90-180μm και ακολουθεί πάκτωση της κλίνης.

Προπαρασκευάζεται το υδατικό διάλυμα μετάλλου (μελετήθηκαν τρία μέταλλα, Cr-Mn-Zn) το οποίο εισέρχεται στην κλίνη ανωροϊκά μέσω περισταλτικής αντλίας με συγκεκριμένη.

Για τη λειτουργία της στήλης χρησιμοποιείται η έννοια της σχετικής παροχής (Q_{rel}), που εκφράζεται σε όγκους κλίνης ανά ώρα (BV/h) και βρίσκεται από τη σχέση:

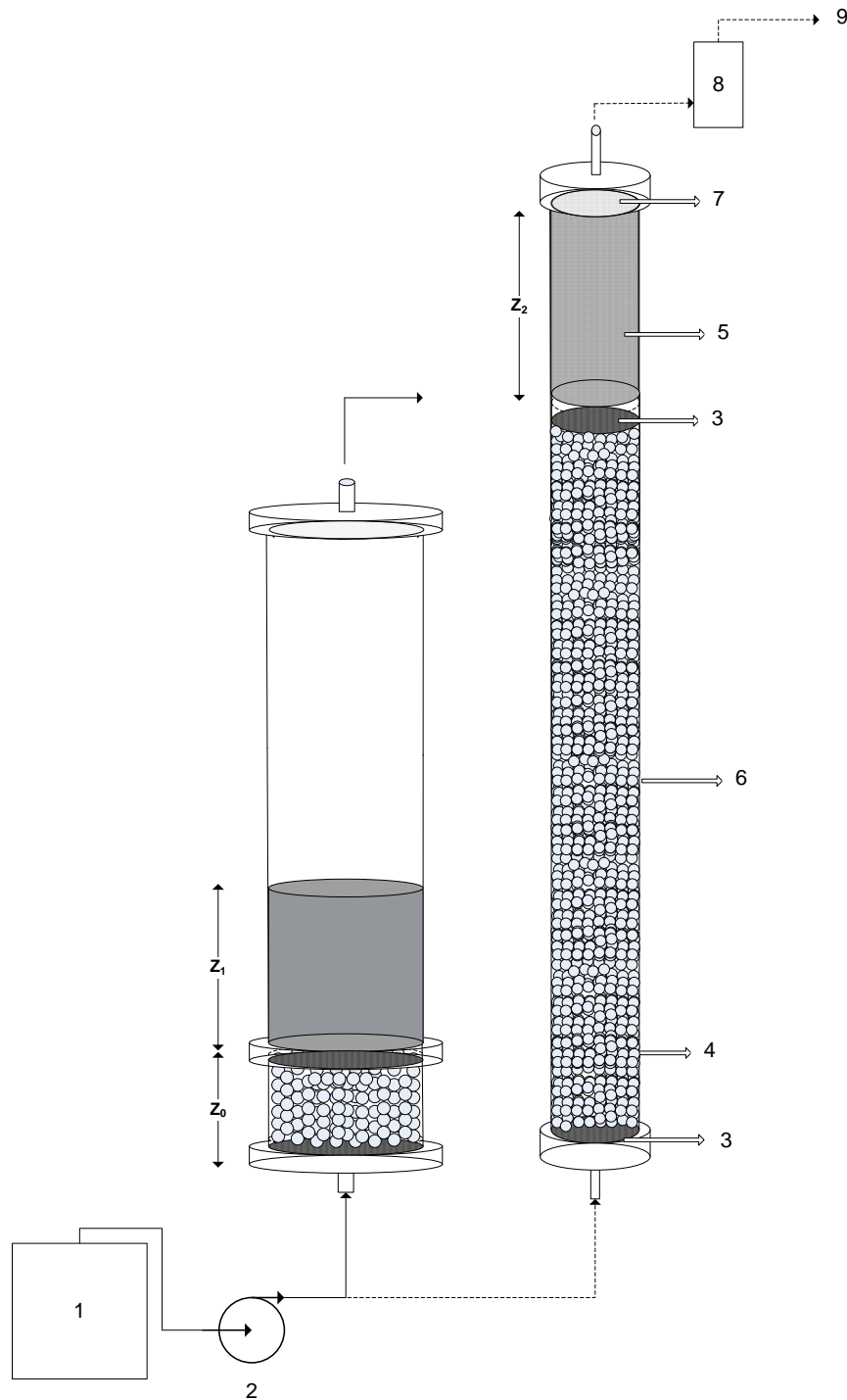
$$Q_{rel} = \frac{Q}{V_{κλ}} \cdot 60 \quad (\text{εξ. 6.1.})$$

όπου: (Q) η παροχή (ml/min),

($V_{κλ}$) ο όγκος της κλίνης, (216,6 ml).

Στην έξοδο της στήλης είναι προσαρμοσμένο, σε κοντινή απόσταση, πλαστικό δοχείο για ελεγχόμενη δειγματοληψία. Κατασκευάζεται έτσι, ώστε να έχει όγκο ίσο με την παροχή ανά λεπτό.

Από το δοχείο δειγματοληψίας λαμβάνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα δύο δείγματα των 10 ml. Από το ένα δείγμα, μετριέται το pH και η αγωγιμότητα του εξερχόμενου από την κλίνη διαλύματος, και από το άλλο δείγμα βρίσκεται η συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων που παραμένουν στο διάλυμα. Το pH μετριέται για έλεγχο της εμφάνισης ιζήματος λόγω καταβύθισης, ενώ η αγωγιμότητα μετριέται για να διαπιστωθεί αν η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από το ορυκτό οφείλεται στο φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής. Η συγκέντρωση των ιόντων υπολογίζεται με τη βοήθεια φασματογράφου ατομικής απορρόφησης (AAS).



Σχήμα 6.28. Πειραματική διάταξη μελέτη ιοντοεναλλαγής σε σταθερές κλίνες συγκριτικά με τις ρευστοποιημένες κλίνες: (1) Δεξαμενή υδατικού διαλύματος; (2) περισταλτική αντλία; (3) κόσκινο (stainless steel) και φίλτρο; (4) κατανομέας υγρού με υάλινα σφαιρίδια (calming section filled with glass beads); (5) Πληρωτικό υλικό-ζεόλιθος (Z_2 =cm); (6) κλίνη από plexiglas; (7) φίλτρο; (8) Δοχείο δειγματοληψίας; (9) έξοδος.

6.2.3. Πειραματικά Αποτελέσματα

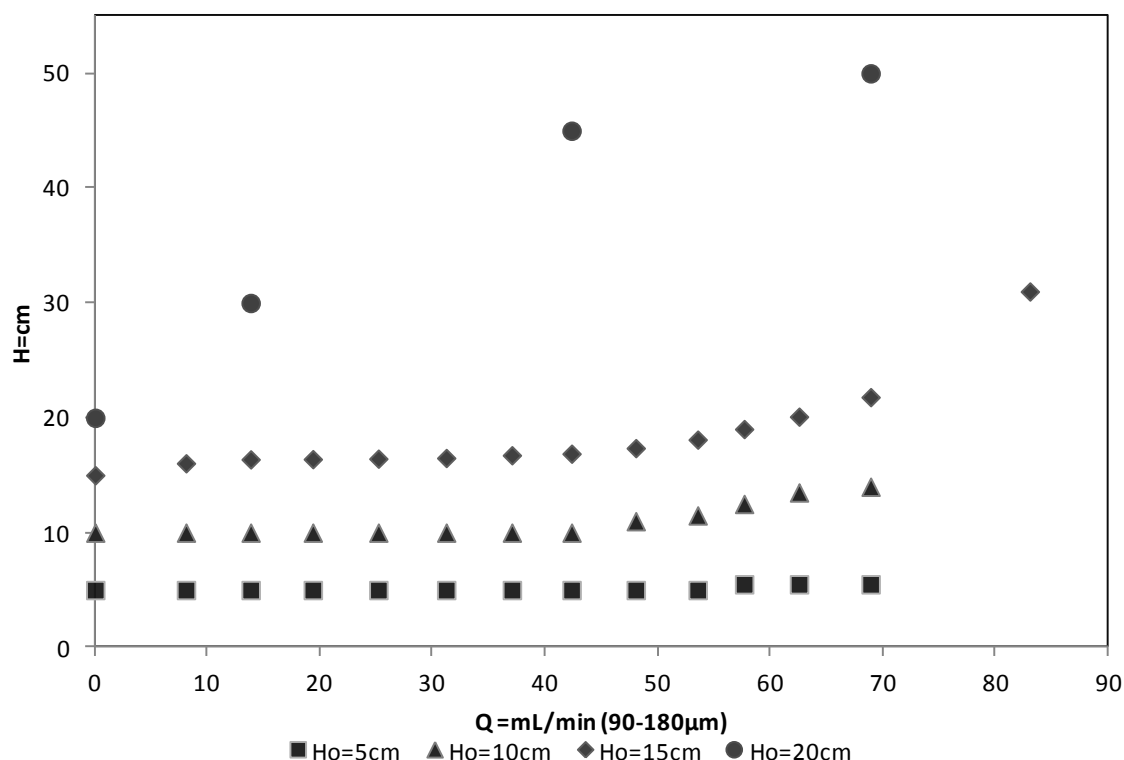
6.2.3.1. Διερεύνηση Ρευστοποίησης Κλίνης Σωματιδίων

Για σκοπούς διερεύνησης της δυνατότητας ρευστοποίησης κλίνης σωματιδίων κλινοπιλόλιθου, επιλέχθηκε η μικρότερη κοκκομετρία (90-180 μ m), καθώς στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η ρευστοποίηση εφαρμόζεται σε σωματίδια διαφόρων μεγεθών αλλά ευνοϊκότερη θεωρείται από όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές η περιοχή μεγέθους <300 μ m (Smith, 1997; McCabe et al., 2003; Perry and Green, 1999). Η επιλογή του καταλληλότερου αρχικού ύψους Z_1 (cm) για τη διεργασία της ρευστοποίησης, μελετήθηκε σε ύψη 5-10-15-20cm σε διάφορες ροές από 8-69mL.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι το καταλληλότερο αρχικό ύψος Z_1 είναι τα 15cm. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από τις εξής παρατηρήσεις (Σχήμα 6.29):

- Για αρχικό ύψος 5cm, δεν παρατηρείται ρευστοποίηση, για όλες τις ροές και σε όλες τις επαναλήψεις των πειραμάτων.
- Για αρχικό ύψος 10cm, παρατηρείται ρευστοποίηση σε μικρή κλίμακα. Η ρευστοποίηση σε χαμηλές ροές γίνεται δύσκολα αντιληπτή λόγω του αρχικού "φουσκώματος" του ζεόλιθου από τη διαβροχή του, με αποτέλεσμα να μη μπορεί να γίνει αντιληπτή η αρχική ρευστοποίηση. Σε υψηλές ροές η ρευστοποίηση είναι ευδιάκριτη με μια αύξηση του ύψους <math><4\text{cm}</math>.
- Για αρχικό ύψος 15cm, παρατηρείται ρευστοποίηση σε όλες τις ροές με ευδιάκριτα ύψη.
- Για αρχικό ύψος 20cm, η ρευστοποίηση γίνεται αντιληπτή μόνο σε χαμηλές ροές, ενώ όσο μεγαλώνει η ροή, ανεπιθύμητα φαινόμενα λαμβάνουν μέρος, όπως καναλλώσεις, φυσαλίδες και τέλος, παράσυρση του υλικού εκτός της κλίνης.

Για τους λόγους αυτούς επιλέχθηκε και διατηρήθηκε το ύψος των 15cm, σε όλα τα πειράματα που ακολούθησαν στην εργασία αυτή.



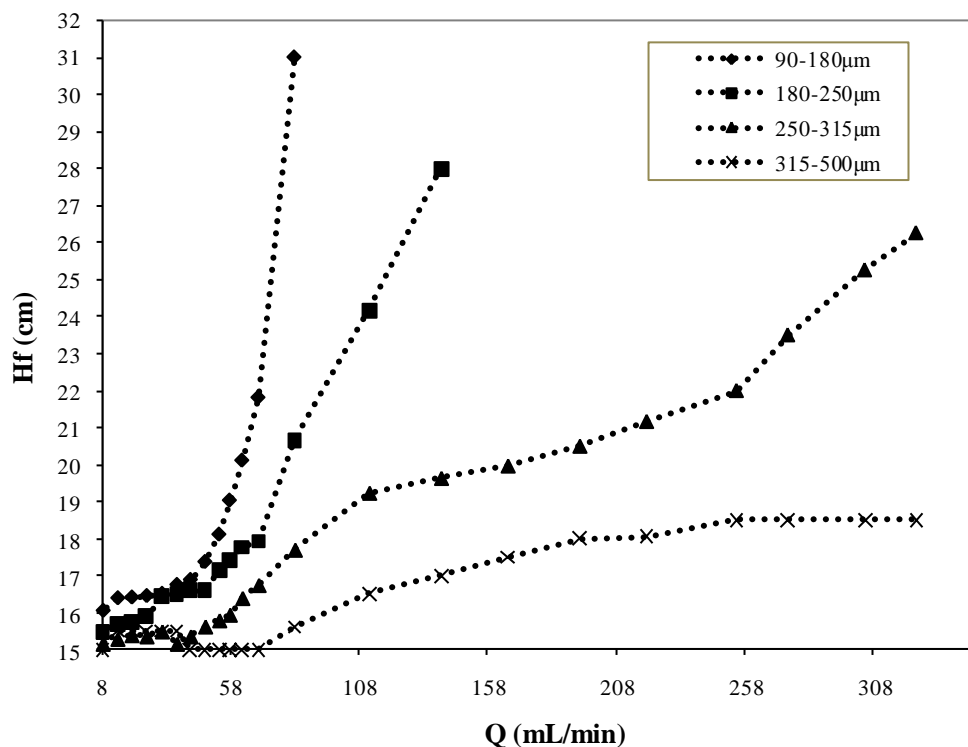
Σχήμα 6.29. Ύψος ζεόλιθου σε ρευστοποίηση σε σχέση με το αρχικό ύψος πριν τη ρευστοποίηση ($Q=68.9\text{mL/min}$).

6.2.3.2. Διερεύνηση Ρευστοποίησης Κλίνης Σωματιδίων Διαφορετικής Κοκκομετρίας

6.2.3.2.1. Πειραματικά Αποτελέσματα και Μέθοδοι Ερμηνείας

Η επίδραση της ογκομετρικής παροχής του διαλύματος, στη διεργασία της ρευστοποίησης με δείγματα κλινοπιλόλιθου, φαίνεται στα σχήματα 6.30 και 6.31. Σε χαμηλές ροές, τα σωματίδια δεν διαταράσσονται, το υγρό διαπερνά μέσα από τους κενούς χώρους των σωματιδίων, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μια συμπεριφορά σταθεροποιημένης κλίνης (*fixed bed*). Με μια αύξηση της ροής, τα σωματίδια κινούνται και απομακρύνονται το ένα από το άλλο, και μερικά αρχίζουν να δονούνται και κινούνται σε αυστηρά δομημένες περιοχές. Αυτό χαρακτηρίζεται ως διογκωμένη κλίνη (*expanded bed*) σε αρχικά στάδια ρευστοποίησης (15-16 cm). Σε μια ακόμα υψηλότερη ταχύτητα, ένα σημείο επιτυγχάνεται όπου όλα τα σωματίδια βρίσκονται αιωρούμενα τη στιγμή που το υγρό ρέει ανοδικά. Σε αυτό το σημείο η δύναμη της τριβής μεταξύ ενός σωματιδίου και του ρευστού αντισταθμίζει το βάρος του σωματιδίου, το κάθετο μέρος της συμπιεστικής δύναμης μεταξύ των παρακείμενων σωματιδίων εξαφανίζεται, και η πτώση πίεσης μέσω οποιουδήποτε τμήματος του στρώματος ισούται περίπου με το βάρος του ρευστού και των σωματιδίων σε εκείνο το τμήμα. Το στρώμα θεωρείται ρευστοποιημένο και αναφέρεται ως εκτεταμένη κλίνη ή ως αρχική ρευστοποιημένη κλίνη (*incipiently fluidized bed*) ή κλίνη σε ελάχιστη

ρευστοποίηση (*bed at minimum fluidization*). Σε συστήματα υγρού-στερεού μια αύξηση στη ροή επάνω από την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης έχει συνήθως σαν αποτέλεσμα μια ομαλή, προοδευτική επέκταση του στρώματος των σωματιδίων της κλίνης. Οι αστάθειες της ροής είναι μετριασμένες και παραμένουν μικρές, και μεγάλης κλίμακας αναταραχή ή ετερογένεια δεν παρατηρείται υπό τις κανονικές συνθήκες. Ένα στρώμα, όπως αυτό αποτελεί την κλίνη ρευστοποιημένου σωματιδίου (μικρομερής ρεύσωση) (*particulately fluidized bed*), ομογενοποιημένη ρευστοποιημένη κλίνη (*homogeneously fluidized bed*), ομαλή ρευστοποιημένη κλίνη (*smoothly fluidized bed*), ή απλά υγρή ρευστοποιημένη κλίνη (*liquid fluidized bed*) (Kunii and Levespiel, 1969).



Σχήμα 6.30. Επίδραση ογκομετρικής παροχής στο ύψος ρευστοποίησης.

Το ύψος της διογκωμένης κλίνης είναι:

$$H_f = H \cdot \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_f} \quad (\text{εξ. 3.142})$$

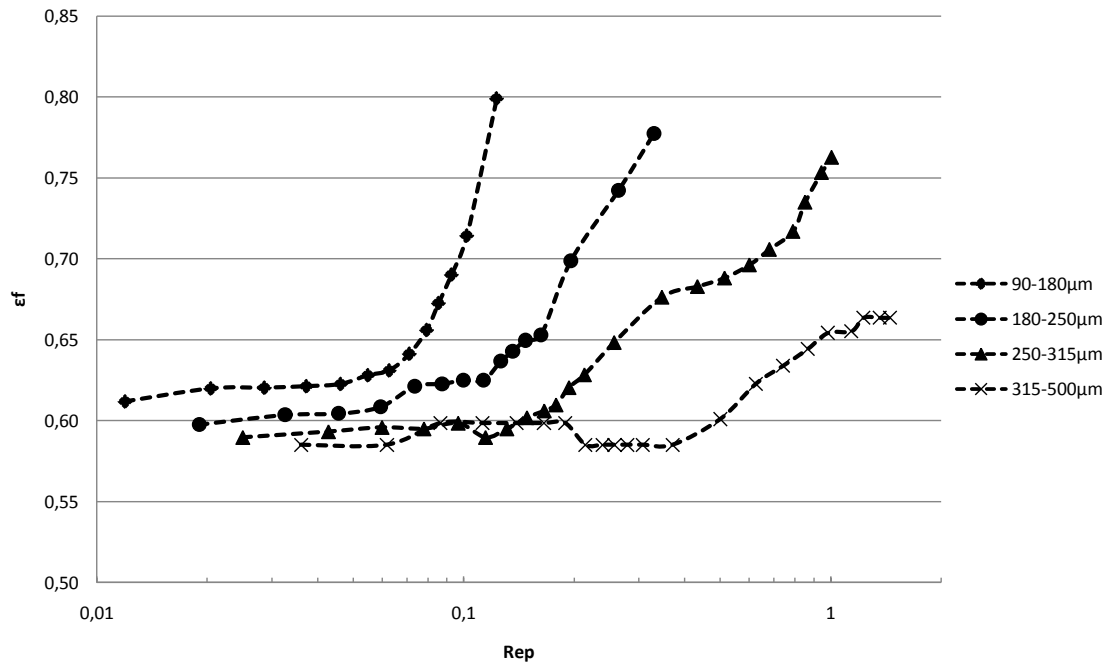
όπου:

H : το ύψος της σταθεροποιημένης κλίνης

H_f : το ύψος της ρευστοποιημένης κλίνης

ε : το πορώδες της σταθεροποιημένης κλίνης

ε_f : το πορώδες της ρευστοποιημένης κλίνης



Σχήμα 6.31. Επίδραση του Re_p στο πορώδες της ρευστοποιημένης κλίβης (ε_t).

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης μπορεί να υπολογιστεί εάν η πτώση πίεσης σε ρευστοποιημένη κλίβη (εξ. 3.111) τεθεί ίση με την πτώση πίεσης στη σταθεροποιημένη κλίβη (εξ. 3.112 και 3.113).

$$\frac{150 \cdot \mu \cdot u_{fm}}{\Phi_s^2 \cdot d_p^2} \cdot \frac{1 - \varepsilon_{fm}}{\varepsilon_{fm}^3} + \frac{1.75 \cdot \rho \cdot u_{fm}^2}{\Phi_s \cdot d_p} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{fm}^3} = g \cdot (\rho_h - \rho) \quad (\text{εξ. 3.117})$$

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι, όταν ένα πορώδες σωματίδιο βυθίζεται σε υγρό, έχει μια πραγματική πυκνότητα (effective density) διαφορετική από τη σκελετική και τη σωματιδιακή πυκνότητα. Η πυκνότητα αυτή ορίζεται ως "υγρή (wet)" ή ενεργή (effective)" πυκνότητα (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006; Perry and Green, 1999).

$$\rho_h = \varepsilon_p \cdot \rho + \rho_p \quad (\text{εξ. 3.116})$$

Ο όρος "υδραυλική πυκνότητα (hydraulic density)", εισάγεται με σκοπό να τονίσει τη χρήση αυτού του τύπου πυκνότητας σε συστήματα αιώρησης σωματιδίων (suspension of particles), όπως είναι οι ρευστοποιημένες κλίβες.

Το πορώδες κλίβης στην αρχική ρευστοποίηση μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας τις εξής προσεγγίσεις (Siwiec, 2007a; Wen and Yu, 1966):

$$\varepsilon_{fm} = \left(\frac{0.071}{\Phi_s} \right)^{1/3} \quad (\text{εξ. 3.134})$$

Η εξίσωση αυτή έχει αποδειχτεί ότι είναι επαρκής και βρίσκει εφαρμογή για ένα μεγάλο εύρος φυσικών υλικών (Siwiec, 2007a). Για τον υπολογισμό της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης, το πορώδες της σταθεροποιημένης κλίβης (ε), συχνά χρησιμοποιείται αντί του αντίστοιχου πορώδες της ελάχιστης ρευστοποίησης (ε_{fm}). Χρησιμοποιώντας την πειραματική τιμή 0,585, προκύπτει το μέγεθος της σφαιρικότητας να ισούται με 0,354. Η τιμή αυτή είναι κατά πολύ μικρότερη από αυτή που υπολογίστηκε από τον Siwiec χρησιμοποιώντας την ίδια εξίσωση για "ίδιο" υλικό. Πιο συγκεκριμένα, για κοκκομετρίες μεταξύ 315-500 μm η σφαιρικότητα βρίσκεται ανάμεσα σε 0,54-0,57. Ωστόσο, το υλικό που

χρησιμοποιήθηκε από τον Siwiec ήταν χαμηλότερου πορώδους κλίνης, στο εύρος 0,5-0,55 (Siwiec, 2007a).

Στην περίπτωση της μικρομερούς ρεύσωσης (particulate fluidization) για $Re_p < 10$, η συσχέτιση μεταξύ του πορώδους της ρευστοποιημένης κλίνης και της ταχύτητας, μπορεί να εξαχθεί από την εξίσωση Ergun (Inglezakis and Poulouros, 2006; McCabe et al., 1993):

$$\frac{150\mu u_s}{\Phi_s^2 d_p^2 g (\rho_h - \rho)} = \frac{\varepsilon_f^3}{1 - \varepsilon_f} \quad (\text{εξ. 3.141})$$

$$Re_p = \frac{d_p \cdot u_s}{\nu} \quad (\text{εξ. 6.5.})$$

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{εξ. 6.6.})$$

όπου: Re_p = ο σωματιδιακός αριθμός Reynolds
 ν = το κινηματικό ιξώδες

Ακόμη, μια εξίσωση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η εμπειρική εξίσωση Richardson-Zaki (Siwiec, 2007b):

$$\frac{u_s}{u_t} = \varepsilon_f^n \quad (\text{εξ. 6.7.})$$

όπου (u_t) είναι η φαινομενική ταχύτητα καταβύθισης, και n είναι ένας δείκτης που εξαρτάται από την κοκκομετρία και την ταχύτητα καταβύθισης. Η εξίσωση αυτή μπορεί να εκφραστεί με τη μορφή:

$$\ln(u_s) = n \cdot \ln(\varepsilon_f) + \ln(u_t) \quad (\text{εξ. 6.8.})$$

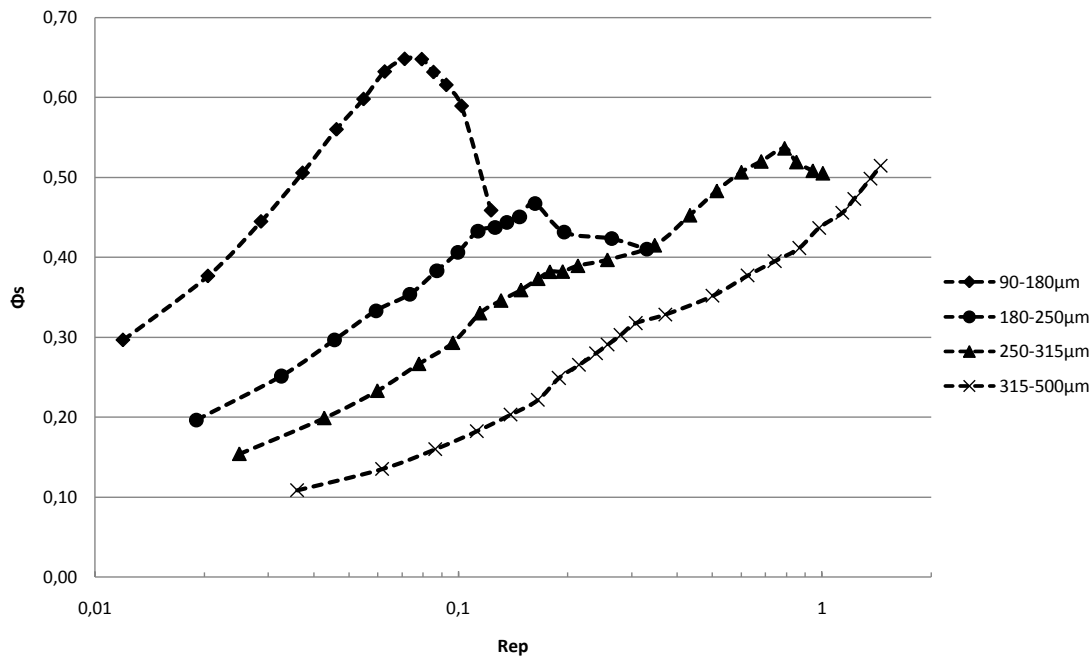
Τότε, μια ευθεία γραμμή συσχετίζει τους λογάριθμους των (u_s) και (ε_f), όπου η κλίση είναι ισοδύναμη με το δείκτη (n). Για την περίπτωση του ζεόλιθου-κλινοπιλόλιθου, ο Siwiec επαλήθευσε την εξίσωση Richrdson-Zaki και πρότεινε την ακόλουθη εξίσωση για το δείκτη (n) (Siwiec, 2007b):

$$n = 8.192 \cdot Re_t^{-0.1598} \quad (\text{εξ. 6.9.})$$

όπου: (Re_t) = είναι ο σωματιδιακός αριθμός Reynolds βασισμένος στη φαινομενική ταχύτητα καταβύθισης (u_t).

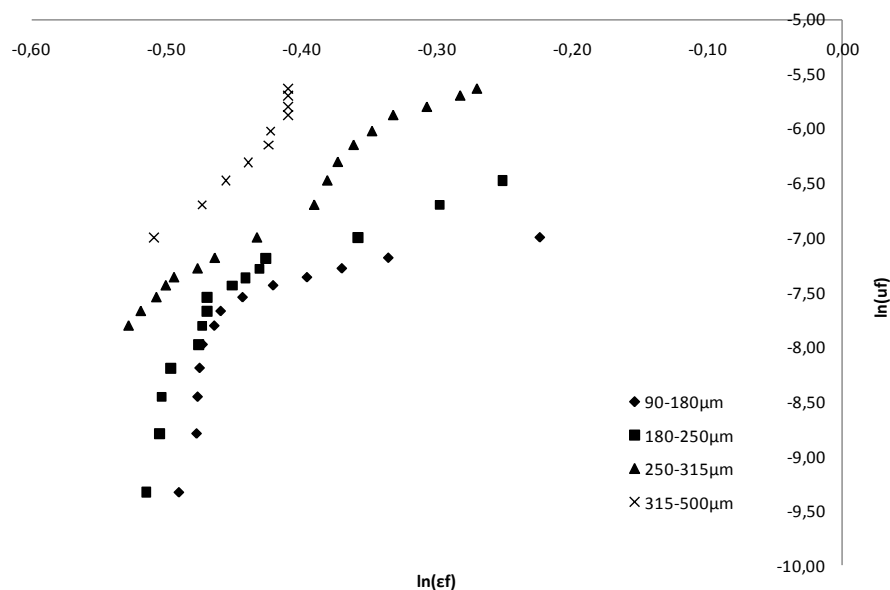
6.2.3.3. Πορώδες Ρευστοποιημένης Κλίνης (Fluidized bed voidage)

Η πειραματική τιμή του αριθμού Reynolds υπολογίστηκε να είναι μεταξύ 0,012-1,452, και συνεπώς η εξίσωση 3.141, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστούν οι τιμές της σφαιρικότητας (Φ_s) για τη ρευστοποίηση, π.χ. για $u_s > u_{fm}$ (Σχήμα 6.32). Όπως είναι φανερό, η εξίσωση Ergun αποτυγχάνει να παρουσιάσει τα δεδομένα, αφού η σφαιρικότητα είναι μια χαρακτηριστική φυσική ιδιότητα του υλικού και συνεπώς σταθερή. Παρόμοια αποτελέσματα και τάσεις έχουν αναφερθεί και σε άλλες βιβλιογραφικές αναφορές, για διαφορετικά μοντέλα (Siwiec, 2007a).

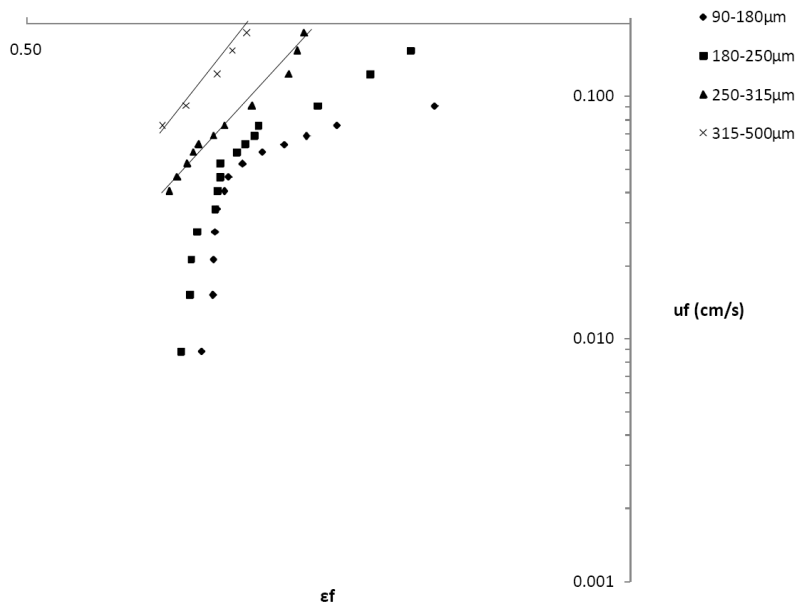


Σχήμα 6.32. Τιμές σφαιρικότητας (Φ_s), υπολογισμένες χρησιμοποιώντας την εξίσωση Ergun στα πειραματικά αποτελέσματα (εξ. 3.141).

Αναφορικά με τις εξισώσεις 6.7-6.8, Richardson–Zaki, τα αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα 6.33(α-β). Μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ των λογαρίθμων των (u_s) και (ϵ_f) εμφανίζεται μόνο για τα μεγάλα σωματίδια (μεγάλες κοκκομετρίες), ενώ για τις μικρότερες κοκκομετρίες η σχέση δεν ισχύει. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές του (n) είναι 8,67 για τα σωματίδια μεταξύ 250-315 μm και 11,30 για τα σωματίδια 315-500 μm . Οι τιμές αυτές είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές που υπολογίστηκαν από τον Siwiec για το "ίδιο" υλικό. Ακριβέστερα, για σωματίδια κοκκομετρίας μεταξύ 315-500 μm ο (n) βρίσκεται μεταξύ 5-5,95 (Siwiec, 2007b). Επιπρόσθετα σε αυτά, ο Siwiec παρατήρησε ότι για όλα τα κοκκώδη υλικά, όσο μεγαλύτερη είναι η κοκκομετρία τους, τόσο μικρότερη είναι η τιμή του (n). Η παρατήρηση αυτή είναι σε αντίθεση με τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας (Siwiec, 2007b). Είναι χρήσιμο να σημειωθεί ότι η τάση αυτή δεν είναι γενικευμένη, και άλλες μελέτες σε διαφορετικά υλικά αναφέρουν διαφορετικές τάσεις για την τιμή του (n) σε σχέση με την κοκκομετρία.



Σχήμα 6.33(α). Εξίσωση Richardson–Zaki equation (εξ. 6.8.).



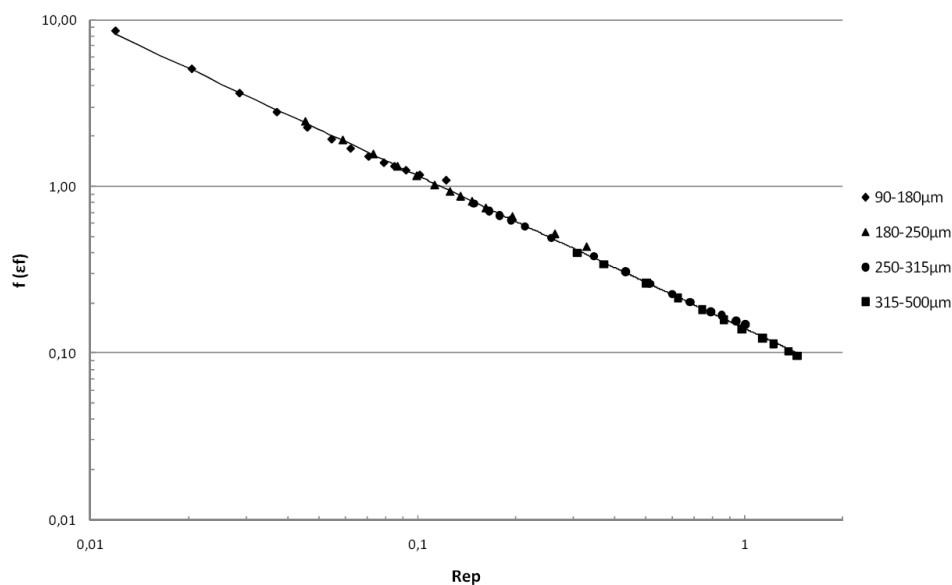
Σχήμα 6.33(β). Εξίσωση Richardson–Zaki equation (εξ. 6.7.).

Τα αποτελέσματα των εξισώσεων Ergun και Richardson–Zaki δεν είναι ικανοποιητικά και συνεπώς υπάρχει η αναγκαιότητα εισαγωγής μιας συσχέτισης η οποία ενσωματώνει τις κρίσιμες μεταβλητές του συστήματος, και πιο συγκεκριμένα, το πορώδες της ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed voidage), την κοκκομετρία και τη φαινομενική ταχύτητα του διαλύματος (liquid superficial velocity). Το μοντέλο αυτό θα πρέπει να φέρνει όλα τα πειραματικά δεδομένα σε μια ευθεία γραμμή. Από το Σχήμα 6.31, είναι φανερό ότι δεν υπάρχει μια απλή και μοναδική εξίσωση που να συσχετίζει το (ε_f) και τον αριθμό (Re_p).

Στην παρούσα εργασία η ακόλουθη εξίσωση προτείνεται:

$$f(\varepsilon_f) = \frac{\varepsilon_f \cdot d_p^{0.29}}{Re_p} = 0.0692 \cdot Re_p^{-0.892} \quad (\text{εξ. 6.10.})$$

όπου (d_p) είναι σε (m). Η εξίσωση αυτή, εφαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα δίδονται στο Σχήμα 6.34. Η εγκυρότητά της εξίσωσης επαληθεύεται για $135 \mu\text{m} < \overline{d_p} < 408 \mu\text{m}$ και $Re_p < 0.145$ και είναι κατά προσέγγιση ασφαλής μέχρι $\varepsilon_f = 0,72$, η οποία αντιστοιχεί σε 47% διογκωμένης κλίνης.



Σχήμα 6.34. $f(\varepsilon_f)$ vs. Re_p (εξ. 6.10).

Όπως είναι εμφανές, ο παράγοντας $f(\varepsilon_f)$ συναρτήσει του Re_p αναπαριστάει πειραματικά δεδομένα για όλες τις κοκκομετρίες σε μια και μοναδική ευθεία γραμμή. Για να περιγραφεί καλύτερα η ποιότητα της προτεινόμενης συσχέτισης μετατρέπεται στην ακόλουθη μορφή:

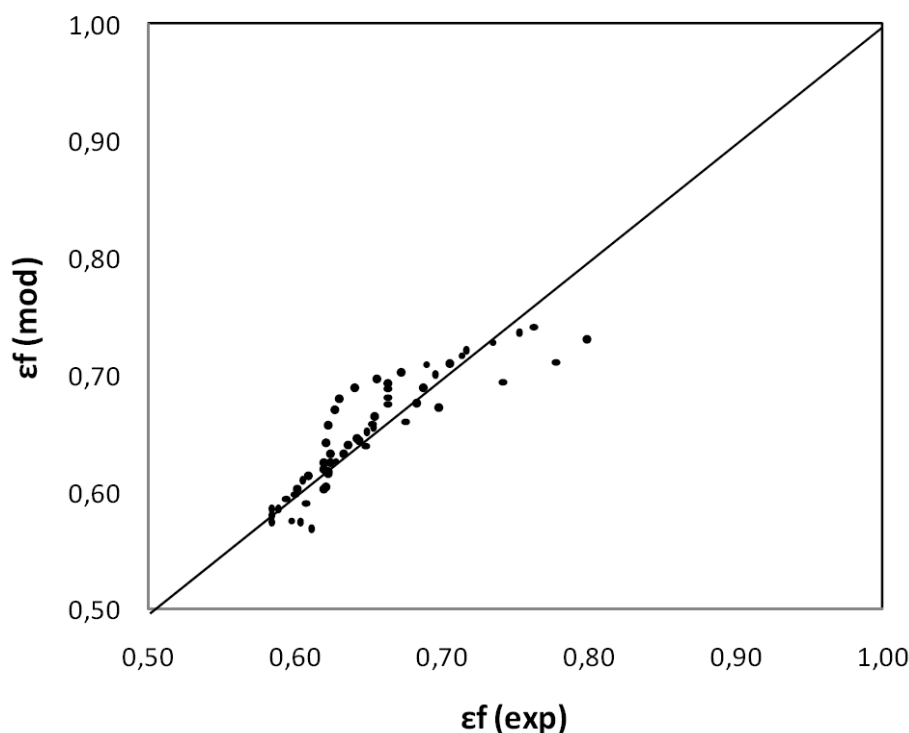
$$\varepsilon_f = \frac{0.0692}{d_p^{0.29}} \cdot Re_p^{0.108} \quad (\text{εξ. 6.11.})$$

Τότε, η συσχέτιση που χρησιμοποιείται για τις συγκεκριμένες τιμές των (Re_p) και (d_p), και τα αποτελέσματα της τιμής του πορώδους ρευστοποιημένης κλίνης, συγκρίνονται με τα πειραματικά αποτελέσματα (Σχήμα 6.35). Το σχετικό μέσο σφάλμα (average relative error) είναι $2.38 \pm 2.49\%$ και το εύρος ισούται με 0.02-9%. Τα υψηλότερα σφάλματα των 6-8% αντιστοιχούν σε $\varepsilon_f > 0.72$. Λαμβάνοντας υπόψη την πολυπλοκότητα των συστημάτων ρευστοποιημένης κλίνης, η ποιότητα της συσχέτισης θεωρείται ικανοποιητική.

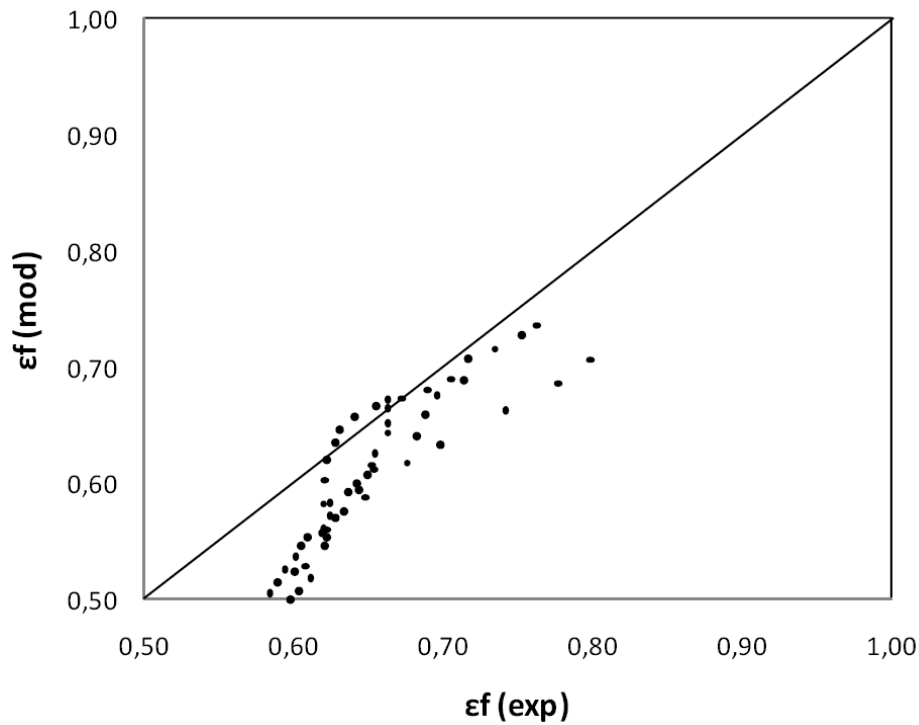
Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 6.7. και 6.9., και συνοπτικά αποτελέσματα που δίνει ο Siwiec, η παρακάτω εξίσωση μπορεί να εξαχθεί (Siwiec, 2007b):

$$\varepsilon_f = \left(\frac{Re_p}{65.306 \cdot d_p^{1.8256}} \right)^{4.2011 \cdot d_p^{-0.292}} \quad (\text{εξ. 6.12.})$$

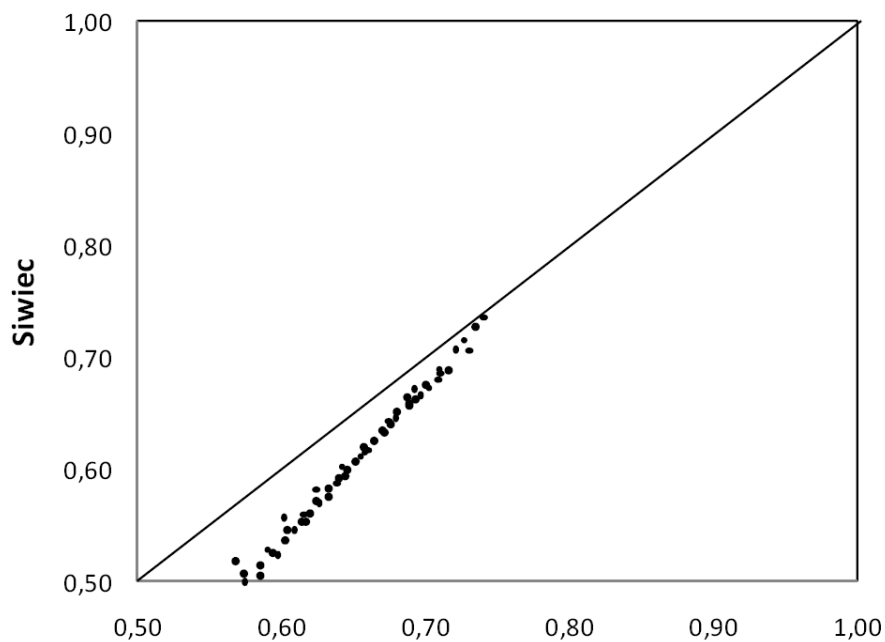
όπου (d_p) σε (mm). Η ισχύς της εξίσωσης επαληθεύεται για $0,358 < d_p < 2,575$ mm και $Re_p < 326$ ή $u_s < 8$ cm/s. Είναι ορατό ότι οι εξισώσεις 6.11 και 6.12., έχουν όμοιους τύπους, και η κύρια διαφορά είναι ο εκθέτης για τον αριθμό Reynolds, ο οποίος είναι σε συνάρτηση με την κοκκομετρία στην εξίσωση κατά Siwiec. Για λόγους σύγκρισης η εξίσωση που δίδεται από τον Siwiec εφαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα της εργασίας και φαίνονται στο Σχήμα 6.36, ενώ οι εξισώσεις 6.11 και 6.12, συγκρίνονται άμεσα στο Σχήμα 6.37. Είναι ξεκάθαρο ότι η εξίσωση κατά Siwiec "υποτιμά" τα πειραματικά δεδομένα. Επιπρόσθετα, είναι ενδιαφέρον να αναφερθεί ότι σε υψηλές τιμές πορώδους ρευστοποιημένης κλίνης (in high fluidized bed voidage), οι δύο εξισώσεις συγκλίνουν (Σχήμα 6.37.) και η εξίσωση κατά Siwiec, φαίνεται να "δουλεύει" καλύτερα (Σχήμα 6.38).



Σχήμα 6.35. Η ποιότητα του μοντέλου (εξ. 6.11).

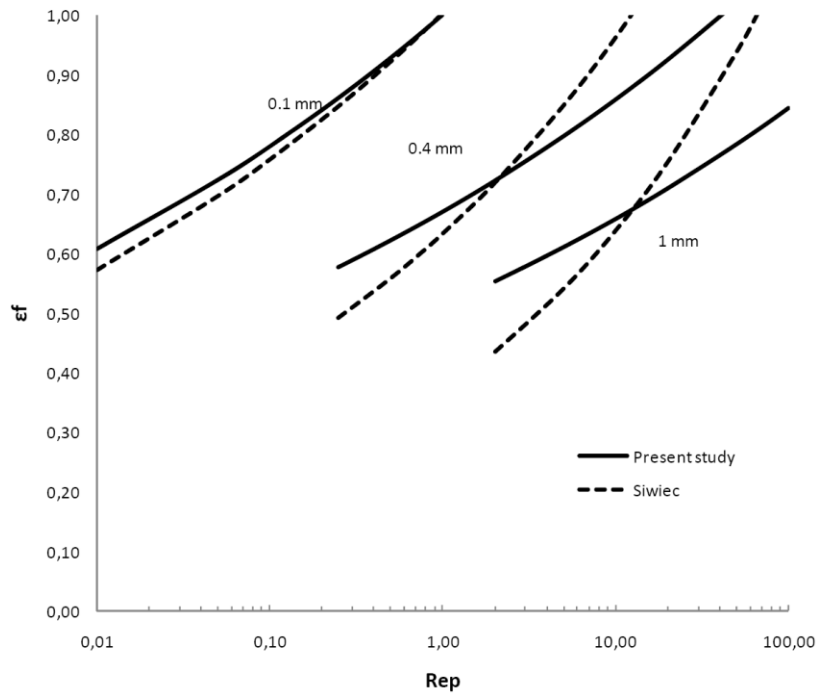


Σχήμα 6.36. Η ποιότητα του μοντέλου Siwiec's (εξ. 6.12).



Σχήμα 6.37. Σύγκριση των μοντέλων για την παρούσα εργασία (εξ. 6.11 και εξ. 6.12).

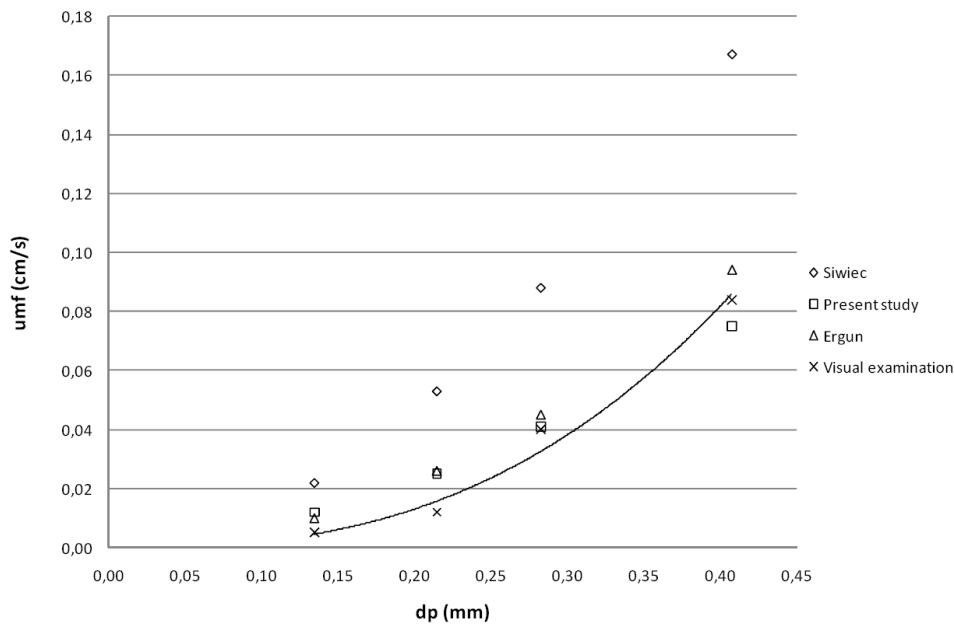
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η εξίσωση Siwiec ισχύει για σωματίδια με μεγάλο μέγεθος ($>0,358$ mm) ενώ η εξίσωση που αναφέρεται στην παρούσα εργασία, για μικρότερα μεγέθη ($<0,408$ mm). Αν και οι δύο εξισώσεις δεν ισχύουν σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα εκτός των ορίων που προαναφέρθηκαν, είναι ενδιαφέρον να αναφερθεί ότι οι εξισώσεις συγκλίνουν όσο μειώνεται η κοκκομετρία (Σχήμα 6.38).



Σχήμα 6.38. Σύγκριση των μοντέλων για διαφορετικές κοκκομετρίες, $\varepsilon_f > \varepsilon_{fm}$ και $0,04 < Re_p < 100$ (εξ. 6.11 και 6.12).

6.2.3.4. Ελάχιστη Ταχύτητα Ρευστοποίησης (Minimum fluidization velocity)

Οι πειραματικές τιμές του αριθμού Reynolds είναι μεταξύ 0,012-1,452 και για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται η εξίσωση 3.141, για τον υπολογισμό της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης. Το πορώδες κλίνης στην αρχική ρευστοποίηση, θεωρείται ίσο με 0,585 και η σφαιρικότητα, $\Phi_s = 0,354$. Η τιμή $\varepsilon_{fm} = 0,585$ χρησιμοποιείται με τις εξισώσεις 6.11 και 6.12, για τον υπολογισμό του (u_{fm}). Χρησιμοποιώντας αυτές τις τιμές, η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης υπολογίζεται για όλες τις κοκκομετρίες και συγκρίνεται με το εύρος των ταχυτήτων που ξεκινάει η ρευστοποίηση (Σχήμα 6.39).



Σχήμα 6.39. Ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης vs. κοκκομετρία.

Θεωρώντας ότι μία μόνο τιμή σφαιρικότητας χρησιμοποιείται για όλες τις κοκκομετρίες, τα συγκριτικά αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά για τις μεγάλες κοκκομετρίες, και για τα οποία μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η εξίσωση Ergun (εξίσωση 3.141) είναι αποτελεσματική. Για μικρότερες κοκκομετρίες, η εξίσωση Ergun υπερεκτιμά την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης. Μια λειτουργική συσχέτιση

(operational correlation) για τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία είναι:

$$u_{fm} = 0.9272 \cdot d_p^{2.6524} \quad (\text{εξ. 6.13})$$

όπου (u_{fm}) και (d_p) μετριοούνται σε (cm/s) και (mm) αντίστοιχα. Ο συντελεστής συσχέτισης (correlation coefficient) για την εξίσωση αυτή είναι $R^2=0,9738$ (Inglezakis et al., 2010).

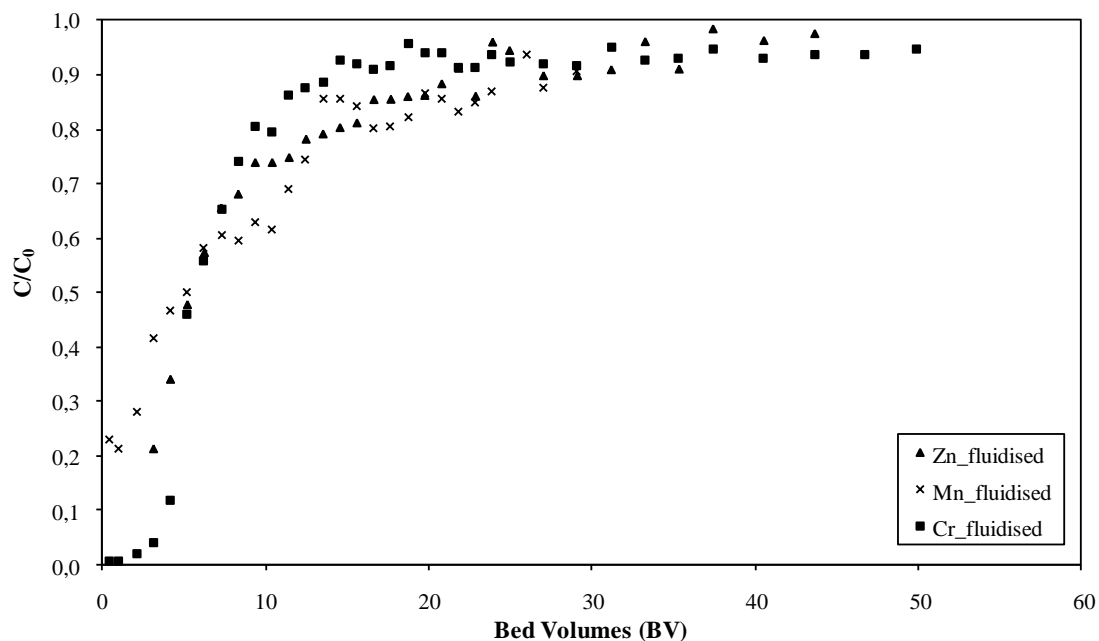
6.2.3.5. Μελέτη Ιοντοεναλλαγής σε Ρευστοποιημένες και Σταθερές Κλίνες

Στα πειράματα ιοντοεναλλαγής, για λόγους σύγκρισης, και θεωρώντας ότι το υλικό τόσο στη ρευστοποιημένη όσο και στη σταθερή κλίνη είναι το ίδιο (90-180 μm κλινοπιτλόλιθου), υπολογίστηκαν οι υπόλοιπες παράμετροι έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα (Πίνακας 6.7.).

Πίνακας 6.7. Υπολογισμοί που προκαθορίζουν τη ροή στη σταθερή κλίνη.

	Ρευστοποιημένη Κλίνη	Σταθεροποιημένη Κλίνη
D (cm)	4,4	2
A (cm ²)	15,20	3,14
Hf (cm)	21,8	20
V (ml)	331,31	62,8
Q (ml/min)	68,9	13,06
Q (ml/h)	4134	783,61
Q (BV/h)	12,48	12,48

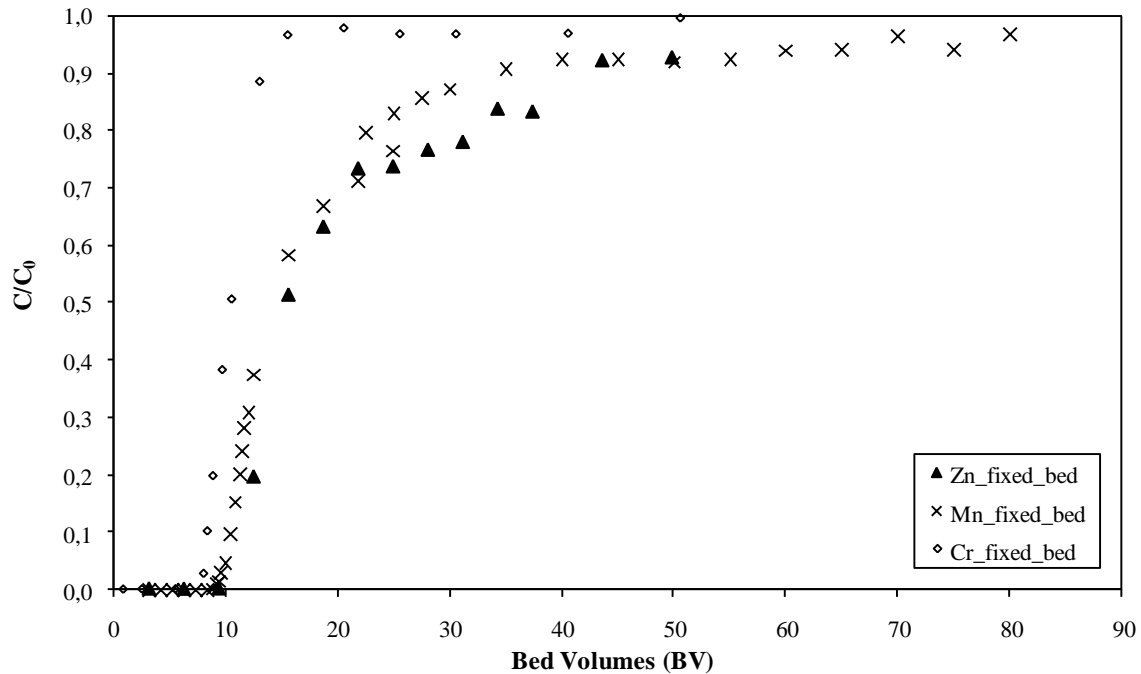
Στο Σχήμα 6.40, παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα τρία μέταλλα, στα πειράματα ρευστοποίησης, υπό την ίδια ογκομετρική παροχή, ίση με 12,48BV/h.



Σχήμα 6.40. Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου (12,48BV/h) ρευστοποιημένης κλίνης για Zn^{2+} , Mn^{2+} και Cr^{3+} .

Είναι φανερό ότι και τα τρία μέταλλα συμπεριφέρονται πανομοιότυπα, και μπορούν να χαρακτηριστούν ως απότομες καμπύλες εξόδου. Μια μικρή διαφορά διακρίνεται στην περίπτωση του χρωμίου, όπου σε χαμηλά BV, η καμπύλη είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, στον άξονα των όγκων. Από τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν δεν είναι δυνατή η ακριβής κατάταξη των μετάλλων σε σειρά εκλεκτικότητας.

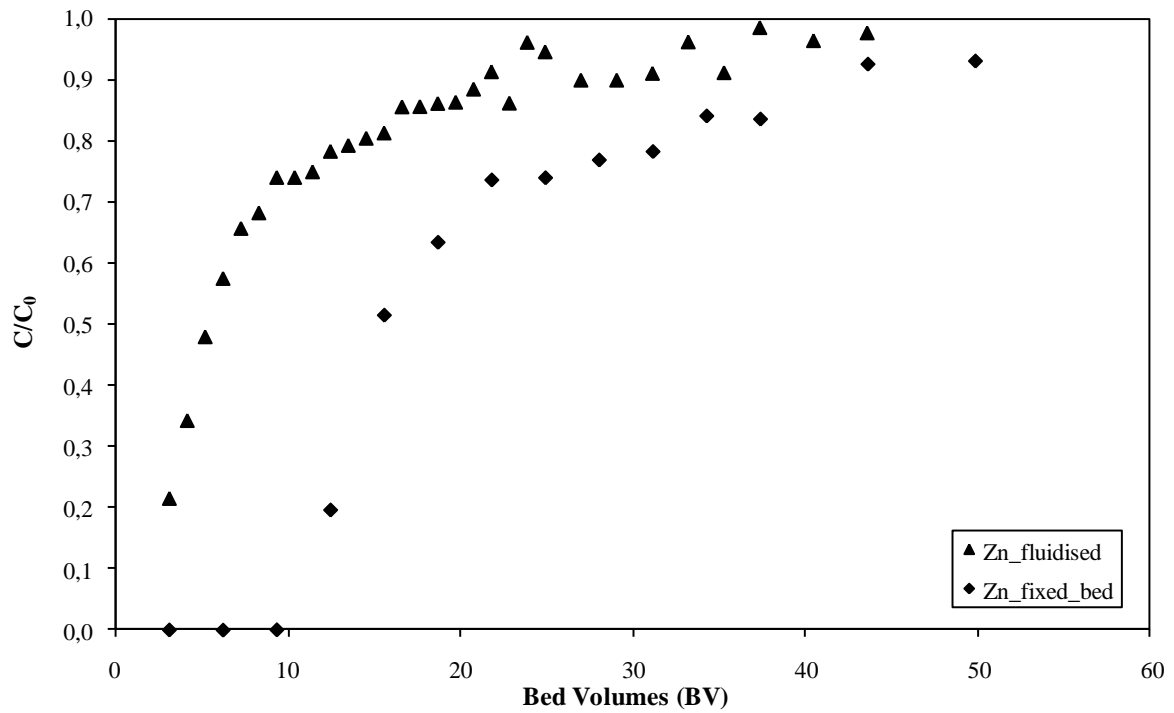
Στο Σχήμα 6.41, παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα τρία μέταλλα, στα πειράματα ιοντοεναλλαγής σε σταθερές κλίνες, υπό την ίδια ογκομετρική παροχή, ίση με 12,48BV/h. Και στην περίπτωση αυτή λόγω της μικρής κοκκομετρίας και της υψηλής ροής, οι τρεις καμπύλες εξόδου είναι πολύ κοντινές. Είναι φανερό ότι οι περιπτώσεις των Zn και Mn, σχεδόν ταυτίζονται, ενώ αυτή του Cr, είναι ελαφρώς μετατοπισμένη προς τα αριστερά, στον άξονα των όγκων, και παρουσιάζεται ως πιο απότομη.



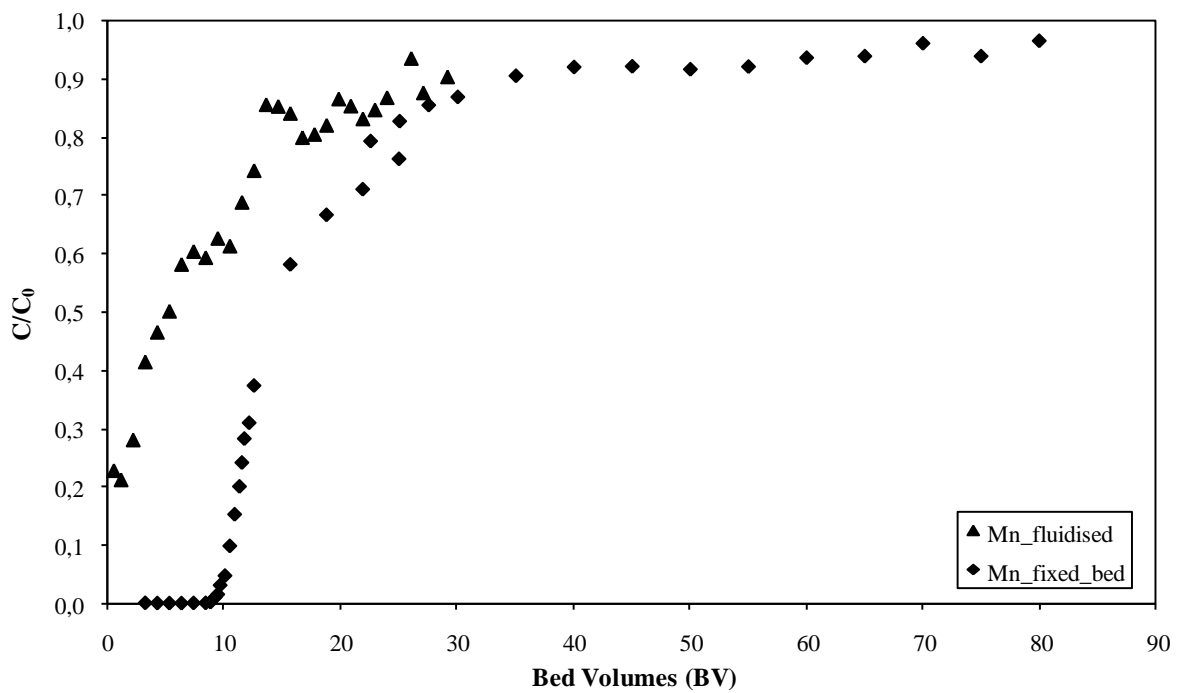
Σχήμα 6.41. Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου (12,48BV/h). Σταθερές Κλίνες Ιοντοεναλλαγής για Zn²⁺, Mn²⁺ και Cr³⁺.

Στα Σχήματα 6.42-6.44., δίδονται συγκριτικά οι γραφικές της ρευστοποιημένης και σταθερής κλίνης για κάθε μέταλλο. Είναι εμφανές και για τα τρία μέταλλα ότι η σταθερή κλίνη έχει καλύτερα αποτελέσματα λειτουργίας από ότι η ρευστοποιημένη. Στη ρευστοποιημένη κλίνη η απομάκρυνση του μετάλλου από το υδατικό διάλυμα σταματά πολύ πιο γρήγορα λόγω κορεσμού του ζεόλιθου. Αντίθετα στις σταθερές κλίνες, ο ζεόλιθος συνεχίζει την απομάκρυνση του μετάλλου για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, και κατεπέκταση, καθαρισμό μεγαλύτερων ποσοτήτων του υδατικού διαλύματος του μετάλλου. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί και στις γραφικές παραστάσεις όπου στη ρευστοποιημένη κλίνη ξεκινά πιο απότομα η προσρόφηση του μετάλλου στο ορυκτό. Σε πραγματικές συνθήκες όμως, και όχι σε συνθήκες της πειραματικής εργασίας, όπου τα διαλύματα των μετάλλων ήταν "καθαρά", όπως η απομάκρυνση ενός μετάλλου από υγρά απόβλητα στα οποία αναπόφευκτα θα υπήρχαν και άλλα μέταλλα ή ακόμη στερεά σωματίδια, αναμένεται η λειτουργία μιας ρευστοποιημένης κλίνης να επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα. Αυτό γιατί στη ρευστοποιημένη κλίνη το απόβλητο θα υφίσταται ανάδευση, σε αντίθεση με τη σταθερή κλίνη, πράγμα που θα κάνει πιο ομαλή την απομάκρυνση, αφού δεν θα υπάρχει πιθανότητα έμφραξης της κλίνης.

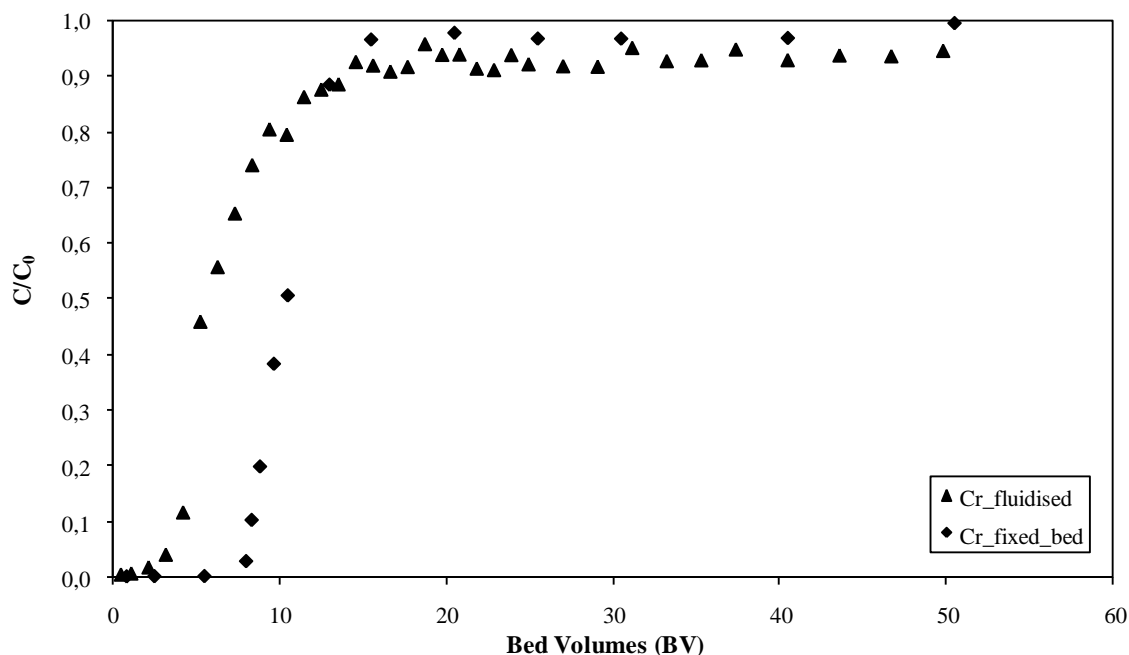
Γενικότερα σε πραγματικές συνθήκες, σε μια σταθεροποιημένη κλίνη ιοντοεναλλαγής, τα προβλήματα που μπορούν να παρουσιαστούν είναι πολλά. Η αποδοτικότητα της διεργασίας μπορεί να επηρεαστεί άμεσα από τη μη πλήρη διαβροχή του υλικού πλήρωσης και παράλληλα την εμφάνιση μη ιδανικοτήτων στη ροή, όπως η κανάλωση. Χαμηλό υγρό παρακράτημα σημαίνει ότι ένα ποσοστό του υλικού πλήρωσης δεν διαβρέχεται ικανοποιητικά και ουσιαστικά δεν είναι ενεργό κατά την κατεργασία του υγρού διαλύματος, ενώ το αποτέλεσμα των μη ιδανικοτήτων στη ροή είναι ότι κάποιο ποσοστό του υγρού μπορεί να διέρχεται μέσα από την κλίνη μέσω κάποιων συγκεκριμένων καναλιών (channelling), και έτσι φτάνει στην έξοδο της κλίνης ουσιαστικά χωρίς να έχει κατεργαστεί ικανοποιητικά.



Σχήμα 6.42. Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου (12,48BV/h) Σταθερές και Ρευστοποιημένες Κλίνες Ιοντοεναλλαγής (Zn)



Σχήμα 6.43. Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου (12,48BV/h) Σταθερές και Ρευστοποιημένες Κλίνες Ιοντοεναλλαγής (Mn)



Σχήμα 6.44. Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου (12,48BV/h) Σταθερές και Ρευστοποιημένες Κλίνες Ιοντοεναλλαγής (Cr)

6.2.3.6. Συμπεράσματα

Στην παρούσα παρουσίαση παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και μια νέα συσχέτιση για τη χρήση ζεόλιθου σε ρευστοποιημένες κλίνες. Τέσσερις διαφορετικές κοκκομετρίες, 90-180 μm , 180-250 μm , 250-315 μm , 315-500 μm και 22 διαφορετικές ροές εξετάστηκαν σχετικά με Re_p ίσο με 0,012 μέχρι 1,452. Τα πειραματικά αποτελέσματα είχαν χαμηλή μέση τιμή συντελεστή απόκλισης (2%), επιδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε. Ταυτοχρόνως, όλες οι κοκκομετρίες έδειξαν ομαλή ροή σε σχέση με τις καμπύλες διογκωμένου ύψους κλίνης. Συμπεραίνεται ότι η εξίσωση Ergun είναι χρήσιμη για τον υπολογισμό της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης, και για τα μεγάλης κοκκομετρίας σωματίδια χρησιμοποιώντας μια σταθερή τιμή σφαιρικότητας ίση με 0,354. Για τη φάση ρευστοποίησης ($u_s > u_{fm}$) η εξίσωση Ergun αποτυγχάνει να αντιπροσωπεύσει τα δεδομένα, καθώς δίδει διάφορες κυμαινόμενες τιμές σφαιρικότητας, ενώ το μοντέλο Richardson-Zaki φαίνεται να συσχετίζει τα δεδομένα για τις μεγάλες κοκκομετρίες μόνο. Στην παρούσα μελέτη, μια νέα συσχέτιση παρουσιάζεται, συνδέοντας το πορώδες κλίνης με τον Re_p και τα αποτελέσματα δίνουν μια ικανοποιητική συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα, περίπου μέχρι την τιμή $\epsilon_f = 0,72$, η οποία αντιστοιχεί μέχρι 47% διογκωμένης κλίνης.

Συγκριτικά πειράματα ιοντοεναλλαγής μετάλλων μεταξύ σταθεροποιημένης κλίνης και ρευστοποιημένης κλίνης στις ίδιες ακριβώς συνθήκες έδειξαν ότι η σταθεροποιημένη κλίνη υπερτερεί έναντι της ρευστοποιημένης σε μονοσυστατικά διαλύματα. Σε πραγματικές συνθήκες, παρουσίας υγρών αποβλήτων, αναμένεται η αντιστροφή αυτής της συμπεριφοράς.

Τόσο στη χρήση ρευστοποιημένης κλίνης, όσο και στη χρήση σταθερής κλίνης, παρουσιάστηκαν και αντιμετωπίστηκαν διάφορα προβλήματα κατά την πειραματική διαδικασία. Τα περισσότερα από αυτά ξεπεράστηκαν, ενώ κάποια άλλα βοήθησαν στην καλύτερη κατανόηση της λειτουργίας της διαδικασίας και κατ'επέκταση έπαιξαν το ρόλο τους στην εξέλιξη της πειραματικής διάταξης.

Στη σταθερή κλίνη, λόγω της μικρής κοκκομετρίας που χρησιμοποιήθηκε, παρουσιάστηκαν προβλήματα στη ροή λόγω έμφραξης της στήλης. Το συγκεκριμένο πρόβλημα επιλύθηκε με το συνεχή έλεγχο της ροής στην έξοδο της στήλης. Κάποια από τα αναπόφευκτα προβλήματα στη ρευστοποιημένη κλίνη ήταν το φαινόμενο των σχάσεων, των καναλώσεων και των φυσαλίδων. Τα προβλήματα αυτά αντιμετωπίστηκαν με τη ρύθμιση της ροής στην είσοδο και καλύτερη προετοιμασία της πειραματικής διάταξης.

6.2.3.7. Βιβλιογραφία

- Athanasiadis K., Helmreich B., (2005)** Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite, *Water Res.* **39**, 1527-1532.
- Blanchard G., Maunaye M., Martin G., (1984)** Removal of Heavy Metals From Waters by Means of Natural Zeolites, *Water Res.* **18**(12). 1501-1507
- Burn P., Ploetz D.K., Saha A.K., Grant D.C., Skriba M.C., (1987)** A.I.Ch.E. Symp.Ser., 83; 66
- Celik M.S., Ozdemir B., Turan M., Koyuncu I., Atesok G., Sarikaya H.Z., (2001)** Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidized bed column reactors. *Wat. Sci.Techn.* **1**, 81-88.
- Chang R., Chemistry, (1988)** McGraw-Hill, International Edition, 3rd Ed.
- Cincotti A., Lai N., Orru R., Cao G., (2001)** Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling, *Chem. Eng. J.* **84**, 275-282.
- Clesceri L.S. - Greenberg A.E. - A.D. Eaton, 1998.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, APHA/AWWA/WEFF
- Curkovic L., Stefanovic C.S., Filipan T., (1997)** Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water. Res.* **31**, 1379-1382.
- De A.K., (1992).** Environmental Chemistry, 2nd ed., Wiley Eastern Ltd, New Delhi
- Epstein N., 2003,** Applications of Liquid-Solid Fluidization, *International Journal of Chemical Reactor Engineering.* **1**(R1), 1-6. Available at: <http://www.bepress.com/ijcre/vol1/R1>
- Escudié R., Epstein N., Grace J.R., Bi H.T., (2006)** Effect of particle shape on liquid-fluidized beds of binary (and ternary) solids mixtures: segregation vs. mixing *Chem. Eng. Sci.* **61**, 1528–1539.
- Fernandez N., Montalvo S., Borja R., Guerrero L., Sanchez E., Cortes I., Colmenarejo M.F., Travieso L. and Raposo F., (2008)** Performance evaluation of an anaerobic fluidized bed reactor with natural zeolite as support material when treating high-strength distillery wastewater. *Renewable Energy.* **33**, 2458–2466.
- Guangsheng, Z., Xingzheng, L., Guangju, L. and Quanchang, Z., (1988)** In: Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, 529
- Hashimoto K., Miura K., Tsukano M., (1977)** Experimental verification of design methods for liquid phase fixed bed adsorbers. *J.Chem.Eng.Japan*, **10**, 27-34.
- Helfferich F., (1995)** Ion Exchange, Dover Publications Inc., New York
- Inglezakis V.J., Diamandis N.A., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., (1999)** Effect of pore clogging on kinetics of lead uptake by clinoptilolite. *J. Coll. Int. Sci.*, **215**, 54-57.
- Inglezakis V.J., Grigoropoulou H.P., (2004)** Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors, *J. Hazard. Mater.* **B112**, 37-43.
- Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., (2003a).** Short-cut design of ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment, 8th International Conference on Environmental Science and Technology Lemnos Island, Greece,
- Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., (2003b)** Ion exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake, *J. Colloid Interface Sci.* **261**, 49-54.
- Inglezakis V.J., Pouloupoulos S.G., (2006)** Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, 1st ed.,
- Inglezakis Vassilis J., Stylianou Marinos, Loizidou Maria, (2010)** Hydrodynamic Studies on Zeolite Fluidized Beds. *International journal of chemical reactor engineering.* **8**, A126
- Inglezakis VJ, Loizidou MD, Grigoropoulou H, (2002)** Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite. *Water Res.* **36**, 2784–2792.
- Khoshtaghaza M.H. and Chayjan R.A. (2007)** Effect of some physical properties on fluidisation stability of grain products. *Biosystems Engineering.* **98**, 192–197.
- K-Mac Plastics, (2010)** Tygon Tubing, Available at: http://k-mac-plastics.net/tygon_tubing.htm
- Knez S., Strazisar J., Golob J. and Horvat A., (2001)** Agglomeration of zeolite in the fluidized bed. *Acta Chim. Slov.* **48**, 487-504.
- Kunii D., Levespiel O., (1969)** Fluidization Engineering, New York,
- Kurtoglu E.A., Atun G., (2006)** Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite, *Separation and Purification Technology. Sep. Purif. Technol.* **50**, 62-70.
- Lee C.I., Yang W.F., Hsieh C.I., (2004)** Removal of copper (II) by manganese-coated sand in a liquid fluidized-bed reactor. *J.Haz.Mat.* **114**, 45-51.
- Liu B., Zhang X., Wang L., Hong H. (2008)** Fluidization of non-spherical particles: Sphericity, Zingg factor and other fluidization parameters. *Particulogy.* **6**, 125–129.

- Malliou E., Loizidou M., Spirellis N., (1994)** Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite, *The Science of the Total Environment*. **149**, 139-144.
- McCabe W.L., Smith J.C., Harriott P., (1993)** *Unit Operations in Chemical Engineering*, McGraw-Hill Inc., 5th ed., International Edition
- Medvidovic N.V., Peric J., Trgo M., (2006)** Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite, *Sep. Purif. Technol.* **49**, 237-244.
- Mier M.V., Callejas R.P., Gehr R., B.J. Cisneros, P.J.J. Alvarez, (2001)** Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange, *Water Res.* **35**, 373-378.
- Milan Z., Sanchez E., Weiland P., Pozas C., Borja R., Mayari R., Rovisora N., (1997)** Ammonia removal from anaerobically treated piggery manure by ion ... packed with homoionic zeolite. *Chem.Eng.Journal*, **66**, 65-71.
- Oren A.H., Kaya A., (2006)** Factors affecting adsorption characteristics of Zn^{2+} on two natural zeolites, *J. Hazard. Mater.* **131**(1-3), 59-65.
- Panayotova M.I., (2001)** Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite, *Waste Man.* **21**, 671-676.
- Pérez M., Romero L. I., Sales D., (1999)** Anaerobic thermophilic fluidized bed treatment of industrial wastewater: Effect of F:M relationship. *Chemosphere.* **38**, 3443-3461.
- Perry R.H., Green D., (1999)** *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. 7th Ed., McGraw-Hill, International Editions
- Potter Edmund C., (1999)** *Electrochemistry Principles and Applications*, Cleaver- Hume Press Ltd., 20-29.
- Rivera A., Fuentes R.G., Altshuler E., (2000)** Time evolution of a natural clinoptilolite in aqueous medium: conductivity and pH experiments, *Micropor. Mesopor. Mater.* **40**, 173-179.
- Saravanane R., Murthy D.V.S., (2000)** Application of anaerobic fluidized bed reactors in wastewater treatment: a review. *Env.Manag.Health* **11**(2), 97-117(21).
- Siwiec Tadeusz, (2007a)** The Sphericity of Grains of Filtration Beds Applied for Water Treatment on Examples of Selected Minerals. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities.* **10**(1).
- Siwiec Tadeusz. (2007b)** The experimental verification of Richardsom-Zaki law on example of selected beds used in water treatment. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities.* **10**(2).
- Smith J.M., 1997.** *Μηχανική Χημικών Διεργασιών*, 3^η Εκδ., Τζιόλα,
- Stylianou M.A., Hadjiconstantinou M.P., Inglezakis V.J., Moustakas K.G., Loizidou M.D., 2007,** Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 143, Issues 1-2, Pages 575-581.
- Treybal R.E., (1981)** *Mass-Transfer operations*, 3rd ed., McGraw-Hill International Editions.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.M., Filizova L.D., (1992).** *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Limited.
- Turan M., Gulsen H., Celik M.S., (2005)** Treatment of landfill leachate by a combined anaerobic fluidized bed and zeolite column system. *J.Env.Eng.* **131**(5), 815-819.
- Turan Mustafa, U. Mart, Yuksel B., Celik M.S., (2005)** Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite, *Chemosphere.* **60**, 1487-1492.
- Valentukeviciene M., Rimeika M. (2007)** Development of a Fluidized Batch Process Using Natural Powdered Zeolite (Clinoptilolite). *Polish Journal of Environmental Studies.* **16**, 283-288.
- Wark M., Lutz W., Schultz-Ekloff G., Dyer A., (1993)** Quantitative monitoring of side products during high loading of zeolites by heavy metals via pH measurements, *Zeolites.* **13**, 658-662
- Weast R. C., (1972)** *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 53rd ed., The Chemical Rubber Co., F-177.
- Wen C.Y., Yu Y.H., (1966)** *Mechanics of Fluidization*. *Chem.Eng.Progr. Symp.Ser.* **62**, 100-111.
- Wingensfelder U., Hansen C., Furrer G., Schulin R., (2005)** Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 4606-4613.
- Zamzow M. J.; Eichbaum B. R.; Sandgren K. R.; Shanks D. E., (1990)** Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites, *Separation Science and Technology*, **25**(13-15), 1555-1569.
- Παπαϊωάννου Αγγέλου Θ., (2002)** *Μηχανική των ρευστών*, 2ος τόμος, 2η έκδοση, εκδόσεις Κοραλί, Αθήνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Θερμότητα Διαβροχής σε Κλίνες Ιοντοεναλλαγής

7.1. Εισαγωγή

Η ρόφηση και η ιοντοεναλλαγή σε υδατικά διαλύματα μπορούν να θεωρηθούν ως ισόθερμες και ισοβαρείς διεργασίες, ενώ η ρόφηση αερίων θεωρείται ως μη-ισόθερμη και μη-ισοβαρής διεργασία (Inglezakis and Poulouropoulos, 2006). Ακόμη, και στην τελευταία περίπτωση της ρόφησης αερίων, στις περισσότερες περιπτώσεις, η ανάλυση βασίζεται σε ισόθερμες ρόφησης αγνοώντας την παραγωγή θερμότητας λόγω ρόφησης. Σε σχέση με το σύστημα που μελετάται και τις πειραματικές συνθήκες, η υπόθεση αυτή μπορεί να είναι κρίσιμη (Suzuk, 1990).

Αφού η ρόφηση συνοδεύεται από την παραγωγή θερμότητας, ο βαθμός μεταφοράς της θερμότητας ανάμεσα στη στερεή (σωματίδια) και υγρή φάση, μπορεί να είναι σημαντικός. Επιπρόσθετα, η μεταφορά θερμότητας μπορεί να υφίσταται στην επιφάνεια της κλίνης σε μικρής διαμέτρου κλίνες, και είναι σημαντική σε ενεργειακές εφαρμογές στη ρόφηση (Perry and Green, 1999). Στις περισσότερες περιπτώσεις στη βιβλιογραφία, που αφορούν τη μοντελοποίηση συστημάτων, και πιο συγκεκριμένα στο τομέα της διαχείρισης αποβλήτων, θεωρούνται ως ισόθερμες (Inglezakis and Grigoropoulou, 2003).

Το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής παρουσιάζεται, σαν κανόνας (ή εξ ορισμού), με μια μικρή έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας. Σταθερές αλλαγές στην ενθαλπία είναι συνήθως μικρότερες από 2 kcal/mol (Helfferich, 1995). Η ιοντοεναλλαγή σε φυσικούς ζεόλιθους αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία να είναι εξώθερμη αλλά και ενδόθερμη (Woinarski et al., 2003). Και στις δύο περιπτώσεις, γενικά, η εξάρτηση της θερμοκρασίας με την ισορροπία στην ιοντοεναλλαγή είναι συνήθως ασήμαντη (Helfferich, 1995). Από την άλλη, ο βαθμός ιοντοεναλλαγής αυξάνεται με τη θερμοκρασία, λόγω της αύξησης του συντελεστή διάχυσης στη στερεά φάση, η οποία μπορεί να είναι πολύ σημαντική, και ο βαθμός ενεργοποίησης Atheniouis για την ιοντοεναλλαγή σε φυσικούς ζεόλιθους, βρίσκεται να είναι μέχρι 25 kcal/mol. Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τα κατιόντα κινούνται πιο γρήγορα και οι συντελεστές διάχυσης αναμένονται να αυξάνονται. Η εξήγηση είναι ότι με αυξημένη θερμοκρασία, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις γίνονται πιο ασθενείς και τα ιόντα γίνονται μικρότερα (Inglezakis et al., 2004). Το αποτέλεσμα είναι ότι σε κλίνες ιοντοεναλλαγής, η χρήση ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας (Helfferich, 1995).

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται κάποια προκαταρκτικά πειράματα σε μεταβολές θερμοκρασίας σε κλίνες ιοντοεναλλαγής, με πληρωτικό υλικό φυσικά ορυκτά. Σκοπός ήταν να διερευνηθούν τα προφίλ θερμοκρασιών μέσα στην κλίνη και να ελεγχθεί η επίδραση της σύστασης του διαλύματος, της κοκκομετρίας του χρησιμοποιούμενου υλικού, την επίδραση της διαφορετικότητας των υλικών, αλλά και της προκατεργασίας τους, στην αύξηση της θερμοκρασίας στην κλίνη που μπορεί να προκληθεί.

7.2. Θερμότητα Διαβροχής

Ένα ξηρό ορυκτό εξελίσσει θερμότητα όταν τοποθετείται στο νερό, και αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως θερμότητα διαβροχής (heat of wetting). Η θερμότητα αυξάνεται επίσης όταν τα υλικά τοποθετούνται σε μερικά διαλύματα εκτός από το νερό, όπως, π.χ., αλκοόλες και διάφορα οργανικά διαλύματα (Grim, 1953; Grimshaw, 1971). Αυτή η “θερμότητα διαβροχής” αποκαλείται και “επίδραση Pouillet” (Pouillet’s effect), αλλά παρατηρήθηκε από τον Leslie είκοσι χρόνια νωρίτερα. Σύμφωνα με τον Adam μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση:

$$u = W - T \frac{dW}{dt} \quad (\text{εξ. 7.1.})$$

όπου u είναι η θερμότητα διαβροχής ανά μονάδα επιφάνειας, W το έργο που χρειάζεται για το διαχωρισμό των δύο επιφανειών (π.χ. έργο της πρόσφυσης -work of adhesion), και T η θερμοκρασία σε απόλυτους βαθμούς.

Ο όρος:

$$-T \frac{dW}{dt}$$

είναι μερικές φορές γνωστός σαν *λανθάνουσα θερμότητα επιφάνειας (latent heat of the surface)*. Είναι το ποσό θερμότητας που πρέπει να εφαρμοστεί στην επιφάνεια για να τη διατηρήσει σε μια σταθερή θερμοκρασία.

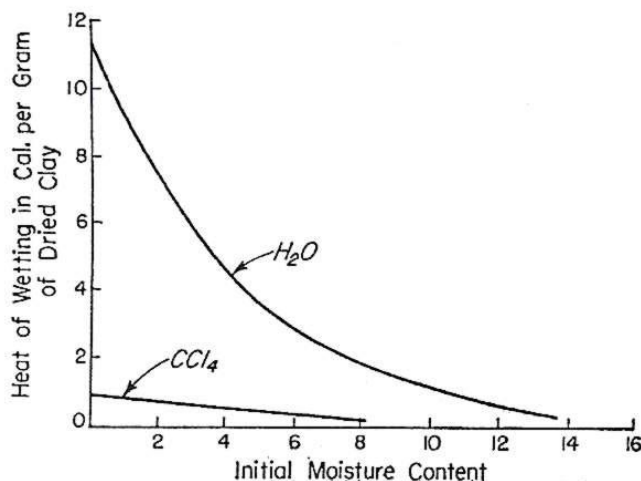
Αν και πολλοί άλλοι παράγοντες σχετίζονται, η θερμότητα διαβροχής μπορεί να αφορά άμεσα την περιοχή επιφάνειας της σκόνης από την εξίσωση

$$H = h.S_A \quad (\text{εξ. 7.2.})$$

όπου h είναι μια σταθερά ανάλογη με τη φύση του υγρού και της επιφάνειας (π.χ. η θερμότητα που εξελίσσεται όταν 1cm^2 επιφάνειας διαβρέχεται με ένα συγκεκριμένο μέσον) και S_A είναι η συνολική επιφάνεια που διαβρέχεται. Προσπάθειες έχουν γίνει να μετρήσουν την περιοχή επιφάνειας των σκονών με τη χρήση τέτοιων μεθόδων, αλλά εξ αιτίας της αβεβαιότητας στην τιμή του h και το ποσό θερμότητας που παράγεται, η μέθοδος έχει μόνο μια περιορισμένη εφαρμογή.

Η μέθοδος προσδιορισμού παρουσιάζει ιδιαίτερη πειραματική δυσκολία. Οι κανονικές θερμιδομετρικές μέθοδοι (calorimetric methods) που χρησιμοποιούν το θερμόμετρο Beckmann έχουν υιοθετηθεί, αν και τα καλύτερα αποτελέσματα μπορούν να εξασφαλιστούν με τη μέτρηση της ανόδου θερμοκρασίας με ένα σύνολο θερμοηλεκτρικών ζευγών (Grimshaw, 1971).

Έχει υποδειχθεί ότι η θερμότητα διαβροχής μπορεί να είναι υψηλότερη για τα οργανικά διαλύματα, και ότι οι τιμές είναι γενικά υψηλότερες για τα πολικά από ότι για τα μη πολικά διαλύματα. Επίσης, έχει δειχθεί ότι δεν υπάρχει κανένας άμεσος συσχετισμός μεταξύ της πολικότητας και της θερμότητας διαβροχής, έτσι ώστε η πολικότητα δεν είναι ο μόνος καθοριστικός παράγοντας. Στο σχήμα 7.1., δίδονται τα δεδομένα για τη θερμότητα διαβροχής για το νερό και για τετραχλωράνθρακα, όπως αναπτύσσεται από μια δομική άργιλο, επεξηγεί τις διαφορές στις τιμές για το νερό και μερικά άλλα υγρά. Η θερμότητα διαβροχής μειώνεται όταν η περιεκτικότητα σε υγρασία αυξάνεται κατά τη διάρκεια του προσδιορισμού (Σχήμα 7.1.). Στον πίνακα 7.1. δίδονται τα αποτελέσματα πειραμάτων θερμότητας διαβροχής σε ατταπουλγίτη, με νερό και διάφορα οργανικά διαλύματα. Τα οργανικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν έδωσαν επίσης, τις χαμηλότερες τιμές από το νερό, και για μια σειρά αλκοολών οι τιμές μειώθηκαν εμφανώς, καθώς το μήκος αλυσίδας των αλκοολών αυξήθηκε (Grim, 1953).



Σχήμα 7.1. Θερμότητα διαβροχής για το νερό και για τετραχλωράνθρακα από μια δομική άργιλο

Πίνακας 7.1. Τιμές θερμότητας διαβροχής για ατταπουλγίτη (cal/gram)

Υγρό	Ξηραμένο ακατέργαστο ορυκτό	Ξήρανση			
		400°C	450°C	550°C	900°C
Νερό	10,6	17,7	22,0	25,6	10,9
Benzene	4,2	--	4,2	4,3	2,4
Αιθυλική αλκοόλη	--	11,6	--	17,1	--

Η θερμότητα διαβροχής μετριέται σε calories/gram ξηρού ορυκτού, με την ξήρανση να γίνεται συνήθως στους 110°C.

7.2.1. Τιμές για τη θερμότητα διαβροχής.

Η ποσότητα της θερμότητας που εκλύεται, εκτός του ότι είναι σε συνάρτηση με τη φύση του στερεού και του διαλύματος και των διαμοριακών δυνάμεων που παίρνουν μέρος στη δημιουργία της νέας διεπαφής, εξαρτάται από την καθαρότητα του διαλύματος και από την προκατεργασία του στερεού, και χωρίς την κατάλληλη προσοχή στους παράγοντες αυτούς η μετρούμενη θερμότητα θα περιέχει αρκετά σφάλματα (Jaycock and Parfitt, 1981).

Οι Gulfaz et al., αναφέρουν ότι σε άνυδρες - ξηρές περιοχές η παρουσία ζεολίθων μπορεί συχνά να καθοριστεί από τη θερμότητα που παράγεται όταν έρθει σε επαφή το δείγμα με την άκρη της γλώσσας ή με την υγρή επιφάνεια της παλάμης του χεριού. Εάν το κλίμα είναι υγρό ή το κοίτασμα υγρό, ένα μικρό δείγμα μπορεί να θερμανθεί πάνω από έναν αναπτήρα, να αφεθεί να κρυώσει σε ένα κλειστό δοχείο, και να εξεταστεί έπειτα για τη θερμότητα που παράγεται όταν έλθει σε επαφή με τη γλώσσα ή την παλάμη (Culfaz et al., 1973).

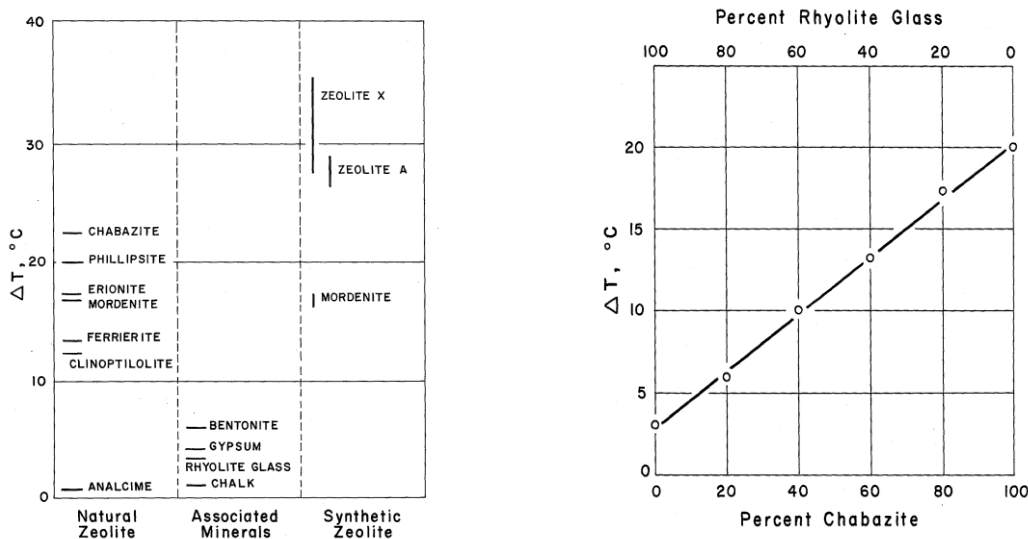
Η ιδιότητα αυτή, της αύξησης της θερμοκρασίας όταν ένα δείγμα που περιέχει ζεόλιθο έρθει σε επαφή με νερό, χρησιμοποιήθηκε για να σχεδιαστεί μια συσκευή όπου θα χρησιμοποιείται εκτός εργαστηρίου (field kit) (Culfaz et al., 1976).

Το δείγμα λειοτριβείται σε κοκκομετρία μικρότερη των 14mesh ή 1mm. Ζυγίζονται 5g δείγματος και τοποθετούνται στο δειγματοφορέα από αλουμίνα και θερμαίνεται στους 350°C. Στη συνέχεια αφαιρείτε το δείγμα και αφήνεται να κρυώσει και καταγράφεται η θερμοκρασία του δείγματος. Ακολούθως, 10ml νερού τοποθετούνται στο δείγμα και αναδεύεται γρήγορα και καταγράφεται η νέα θερμοκρασία του δείγματος. Η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται γρήγορα, εντός 30sec, και μετά με αργό ρυθμό πέφτει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 7.2. Συσκευή μέτρησης της θερμότητας διαβροχής

Με εξαίρεση τον αναλκίμη, οι φυσικοί ζεόλιθοι ανεβάζουν τη θερμοκρασία 12-23°C στις συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας. Ένα κοίτασμα που περιέχει 60% ζεόλιθο θα δώσει μια διαφορά θερμοκρασίας $\Delta T=10$ με 18°C, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε ζεόλιθο. Οι προσμίξεις που παρουσιάζονται σε ένα ορυκτό μπορούν να επηρεάσουν τα αποτελέσματα της μέτρησης, όπως ο γύψος ($\Delta T=4,2$ °C) και ο μπεντονίτης ($\Delta T=6,0$ °C), αλλά μόνο όταν είναι παρών σε σημαντικό ποσοστό (Culfaz et al., 1973; Culfaz et al., 1976).



Σχήμα 7.3. Αύξηση θερμοκρασίας ανά ορυκτό

Οι τιμές της θερμότητας διαβροχής για καολινίτη και μοντμοριλλονίτη με τα διάφορα κατιόντα και για το ιλλίτη δίνεται στον πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2. Θερμότητες διαβροχής για καολινίτη και μοντμοριλλονίτη

Καολινίτης					Μοντμοριλλονίτης					Ιλλίτης
Φυσικός	Ca ⁺⁺	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Φυσικός	Ca ⁺⁺	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Φυσικός
--	1,45	1,40	1,30	1,22	--	22,1	20,1	12,1	9,1	--
2,2	--	--	--	--	--	22	--	16,1	--	--
1,9	--	--	--	--	11,8	--	--	--	--	4,0

Ο γλωρίτης θα έχει πιθανώς τιμές πιο κοντά στον ιλλίτη, και ο βερμικουλίτης πιο κοντά στο μοντμοριλλονίτη. Αναφέρεται, επίσης, ότι η θερμότητα διαβροχής ποικίλλει με το προσροφημένο κατιόν και ότι είναι γενικά υψηλότερη για τα δισθενή από ότι για μονοσθενή κατιόντα, Ca²⁺>Mg²⁺>H⁺>Na⁺>K⁺.

Οι Harmon και Fraulini παρουσίασαν τα αποτελέσματα της έρευνάς τους όπου αύξηση της θερμότητας διαβροχής στον καολινίτη παρουσιαζόταν με μείωση της κοκκομετρίας του δείγματος (πίνακας 7.3.). Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η θερμότητα διαβροχής πρέπει να αυξάνεται καθώς αυξάνεται η επιφάνεια του ορυκτού. Πρέπει να ισχύει εξίσου καλά για τα άλλα αδιάγκωτα αργιλικά ορυκτά. Στην περίπτωση των διογκωμένων ορυκτών, όπως ο μοντμοριλλονίτης και ο βερμικουλίτης, δεν πρέπει να υπάρχει κανένας ακριβής συσχετισμός με την κοκκομετρία, δεδομένου ότι η συνολική επιφάνεια είναι θεωρητικά διαθέσιμη στην προσρόφηση νερού ανεξάρτητα από μέγεθος των κόκκων. Εντούτοις, στην περίπτωση των μεγάλων μονάδων, όπως ο βερμικουλίτης, θα υπήρχε πιθανώς κάποια παραλλαγή στην ευκολία της διαβροχής των επιφανειών των σωματιδίων, έτσι ώστε κάποια παραλλαγή της θερμότητας διαβροχής με το μέγεθος των κόκκων πιθανώς θα βρισκόταν. Επίσης, οι επιφάνειες του μοντμοριλλονίτη "κουβαλούν" συγκεκριμένα ιόντα π.χ. K⁺, δεν είναι απολύτως διαθέσιμα για την προσρόφηση νερού, και κάποιος συσχετισμός με την κοκκομετρία θα αναμενόταν για τους μοντμοριλλονίτες.

Πίνακας 7.3. Θερμότητα διαβροχής δείγματος καολινίτη σε σχέση με την κοκκομετρία και τη χωρητικότητα

Κοκκομετρία microns	10-20	0,5-10	0,2-4	0,1-0.5	0,5-0.25	0,25-0.10	0,10-0,0
Θερμότητα Διαβροχής cal/g	0,95	0,99	1,15	1,38	1,42	1,87	
Χωρητικότητα meq/100g	2,40	2,60	3,58	3,76	3,88	5,43	9,50

Αναφέρεται επίσης, ότι οι μοντμοριλλονίτες με μεγάλη χωρητικότητα αποδίδουν υψηλές θερμότητες διαβροχής, ενώ οι καολινίτες με μικρότερη χωρητικότητα αποδίδουν χαμηλότερη θερμότητα διαβροχής. Τέλος, οι ιλλίτες αποδίδουν ενδιάμεσες τιμές. Τα χρώματα που αποτελούνται από ένα ή μίγμα αυτών των αργιλικών ορυκτών θα παρουσίαζαν κάποιο συσχετισμό μεταξύ χωρητικότητας και της θερμότητας διαβροχής (Grim, 1953).

7.2.2. Αίτια της θερμότητας διαβροχής

Οι δυνάμεις που συμμετέχουν στο φαινόμενο της φυσικής προσρόφησης περιλαμβάνουν τόσο τις δυνάμεις van der Waals, όσο και τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις (δίπολα, πόλωση). Η συμμετοχή των δυνάμεων van der Waals είναι πάντοτε υπαρκτή ενώ η συμμετοχή των ηλεκτροστατικών δυνάμεων είναι σημαντική μόνο στην περίπτωση των προσροφητών (adsorbents), όπως είναι οι ζεόλιθοι που έχουν ιοντική δομή. Εντούτοις, για τη ρόφηση μικρών δίπολων μορίων, όπως το H₂O και η NH₃ σε ζεόλιθους η συμβολή των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μπορεί να είναι πολύ μεγάλη, δίδοντας έτσι ασυνήθιστη αύξηση στη θερμότητα προσρόφησης (25-30 kcal/mole) (Ruthven, 1991).

Ο Behrendsu έχει αναφέρει τις πρώτες ιδέες που προσφέρονται για να εξηγήσουν τη θερμότητα διαβροχής, όπως η συμπίεση του νερού στην επιφάνεια προσρόφησης, της τριχοειδούς συμπτύκνωσης, κ.λπ. Γενικά συμφωνείται ότι το φαινόμενο οφείλεται σε δύο παράγοντες:

1. μια αλλαγή στην κατάσταση του νερού στην επιφάνεια προσρόφησης, και
2. η πιθανή ενυδάτωση των προσροφημένων ιόντων.

Ο Baver και Winterkorn υπογράμμισαν τη σημασία της ανάπτυξης του προσανατολισμού των μορίων ύδατος στο προσροφημένο νερό ως αιτία της θερμότητας διαβροχής.

Η Janert έχει δείξει ότι η θερμότητα διαβροχής, είναι μόνο ένα μέρος των τιμών που ορίζονται συνήθως στη συνολική θερμότητα της ενυδάτωσης των διάφορων κατιόντων στα διαλύματα. Αυτό εξηγείται στο ότι το ιόν δεν είναι απολύτως ελεύθερο και είναι, επομένως, ικανό μόνο για μερική ενυδάτωση. Σύμφωνα με την Janert, οι αναλογίες της θερμότητας διαβροχής στη θερμότητα ενυδάτωσης για τα διάφορα ιόντα είναι οι ακόλουθες: για Η-αργιλικά ορυκτά 1:11.5, για Mg-ούχα 1:9, για Ca-ούχα 1:7, για K-ούχα 1:5.1, και για Na-ούχα 1:4.9. Η Janert υποστήριζε την άποψη ότι η ιοντική ενυδάτωση είναι μια σημαντική αιτία της θερμότητας διαβροχής.

Ο Siefert υπολόγισε τη θερμότητα που εξελίχθηκε ανά milliequivalent του κατιόντος και διαπίστωσε ότι ένα δεδομένο κατιόν που προσροφάται από каолинίτη εξελίσσει περισσότερη θερμότητα από όταν προσροφάται από μοντοριλλονίτη. Δεδομένου ότι, στο μοντοριλλονίτη, υπάρχει λίγη επιφάνεια εκτός από αυτήν που καταλαμβάνεται από το κατιόν, ο Siefert κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η θερμότητα διαβροχής σε σχέση με την επιφάνεια είναι μεγαλύτερη από αυτή σε σχέση με την ενυδάτωση κατιόντων.

Φαίνεται πιθανό ότι η ανάλογη σημασία της επιφάνειας και της ενυδάτωσης κατιόντων θα ποικίλει για τα διαφορετικά αργιλικά ορυκτά και για τα διάφορα προσροφημένα κατιόντα. Είναι πιθανώς ανακριβές να υποθεθεί ότι κάθε ένας παράγοντας είναι πάντα η σημαντικότερη αιτία (Grim, 1953).

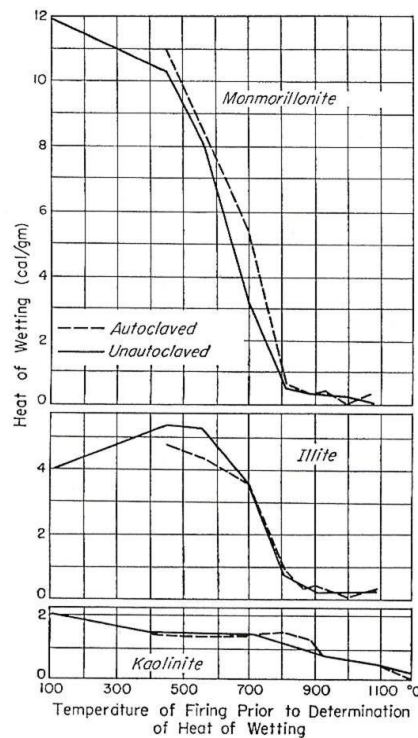
7.2.3. Θερμότητα διαβροχής σε διαλύματα ηλεκτρολυτών και οργανικών ουσιών.

Έχει υποδειχτεί ότι όταν βρέχεται υδρογονούχος каолинίτης σε 0,1N NaOH ή 0,015N Ca(OH)₂ διαλύματα, υπάρχει μια αύξηση στη θερμότητα που εξελίσσεται 0,2 cal/g πέρα από αυτό του καθαρού ύδατος, αυτό οφείλεται πιθανώς εν μέρει στην ουδετεροποίηση του αργιλικού οξέως από τη βάση. Εντούτοις, ο νατριούχος каолинίτης που διαβρέχτηκε σε NaOH και ο καλιούχος каолинίτης που διαβρέχτηκε σε KOH παρουσίασαν παρόμοια αύξηση στη θερμότητα που εξελίχθηκε σε σύγκριση με αυτήν που αναπτύχθηκε στο νερό. Τα κάπως παρόμοια αποτελέσματα επιτεύχθηκαν από Siefert για μοντοριλλονίτες. Η εξήγηση για αυτό το φαινόμενο δεν είναι σαφής, αλλά μπορεί να είναι μόνο το αποτέλεσμα της καλύτερης διασποράς του αργίλου στο αλκαλικό διάλυμα (Grim, 1953).

Η ιδιότητα αυτή των ζεολίθων να προσροφούν με ευκολία και εξώθερμα το νερό, τους έδωσε την ικανότητα να χρησιμοποιούνται στο διαχωρισμό μικρών ποσοτήτων νερού από οργανικά διαλύματα. Το μόριο του νερού, λόγω της μικρής του διαμέτρου, 28nm, μπορεί εύκολα να εισέρθει εντός ενός ζεολιθικού καναλιού, σε αντίθεση με πολλά οργανικά μόρια, όπως της αιθανόλης, 44nm, που αποκλείονται. Για το νερό εντός των ζεολίθων, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μπορούν να είναι πολύ υψηλές και μπορούν να δώσουν μεγάλες αυξήσεις στη θερμοκρασία συγκρίσιμες με αυτές των χημικών αντιδράσεων. Επιπρόσθετα, η εξώθερμη που εμφανίζεται όταν προσροφάτε το νερό, μπορεί να γίνει αξιοσημείωτη για μεγάλες συγκεντρώσεις στο αρχικό διάλυμα (Ben-Shebil, 1999).

7.2.4. Επίδραση της καύσης.

Οι Parmelee και Frechette, έδειξαν τη σχέση της θερμότητας διαβροχής με την καύση των ορυκτών μοντοριλλονίτη, каолинίτη και ιλλίτη σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες (Σχήμα 7.4.). Στην περίπτωση του μοντοριλλονίτη, υπάρχει μια απότομη πτώση στη θερμότητα διαβροχής μετά από καύση σε θερμοκρασία όπου τα υδροξύλια νερού χάνονται από το πλέγμα. Στην περίπτωση του ιλλίτη μια μικρή αύξηση στη θερμότητα διαβροχής σε θερμοκρασία μέχρι 450⁰C και μια μείωση στη θερμότητα διαβροχής πάνω από θερμοκρασίες που απαιτούνται για την απώλεια των υδροξυλίων νερού. Ο каолинίτης παρουσιάζει μικρή μείωση του ποσού θερμότητας που εξελίσσεται όταν θερμαίνεται στις θερμοκρασίες πάνω από αυτήν που απαιτείται για την απώλεια των υδροξυλίων (Grim, 1953).



Σχήμα 7.4. Θερμότητα διαβροχής σε δείγματα μοντοριλλονίτη και ιλλίτη

7.3. Πειραματική Διαδικασία

Για τη μελέτη της θερμότητας διαβροχής σε σταθεροποιημένες κλίνες, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ειδική κλίνη από plexiglas. Η στήλη σχεδιάστηκε με τα ίδια χαρακτηριστικά των στηλών ιοντοεναλλαγής που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα των διαλυμάτων μετάλλων. Το ύψος της στήλης είναι 70cm και η διάμετρος 2cm. Η στήλη σχεδιάστηκε με παχύτερα τοιχώματα (ίδιας εσωτερικής διαμέτρου) έτσι ώστε να μπορεί να τρυπηθεί και να στερεωθούν δακτύλιοι σε διάφορα ύψη για την εισαγωγή εντός της στήλης θερμοστοιχείων (Κ τύπου). Τοποθετήθηκαν 5 δακτύλιοι (T1-T2-T3-T4-T5), για την παρακολούθηση του ρεύματος της θερμοκρασίας, σε διάφορα ύψη (5-15-15-15-15cm αντίστοιχα - από το κάτω μέρος της στήλης) (Σχήμα 7.5.).

Τα θερμοστοιχεία εισέρχονται εντός της κλίνης μέσω ανοξειδωτής βίδας, που είναι στερεωμένη στους αντίστοιχους δακτυλίους. Πρέπει να σημειωθεί ότι η εισαγωγή της βίδας εντός της κλίνης, σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να μην επηρεάζεται η πλήρωση και η σωστή κατανομή του πληρωτικού υλικού.

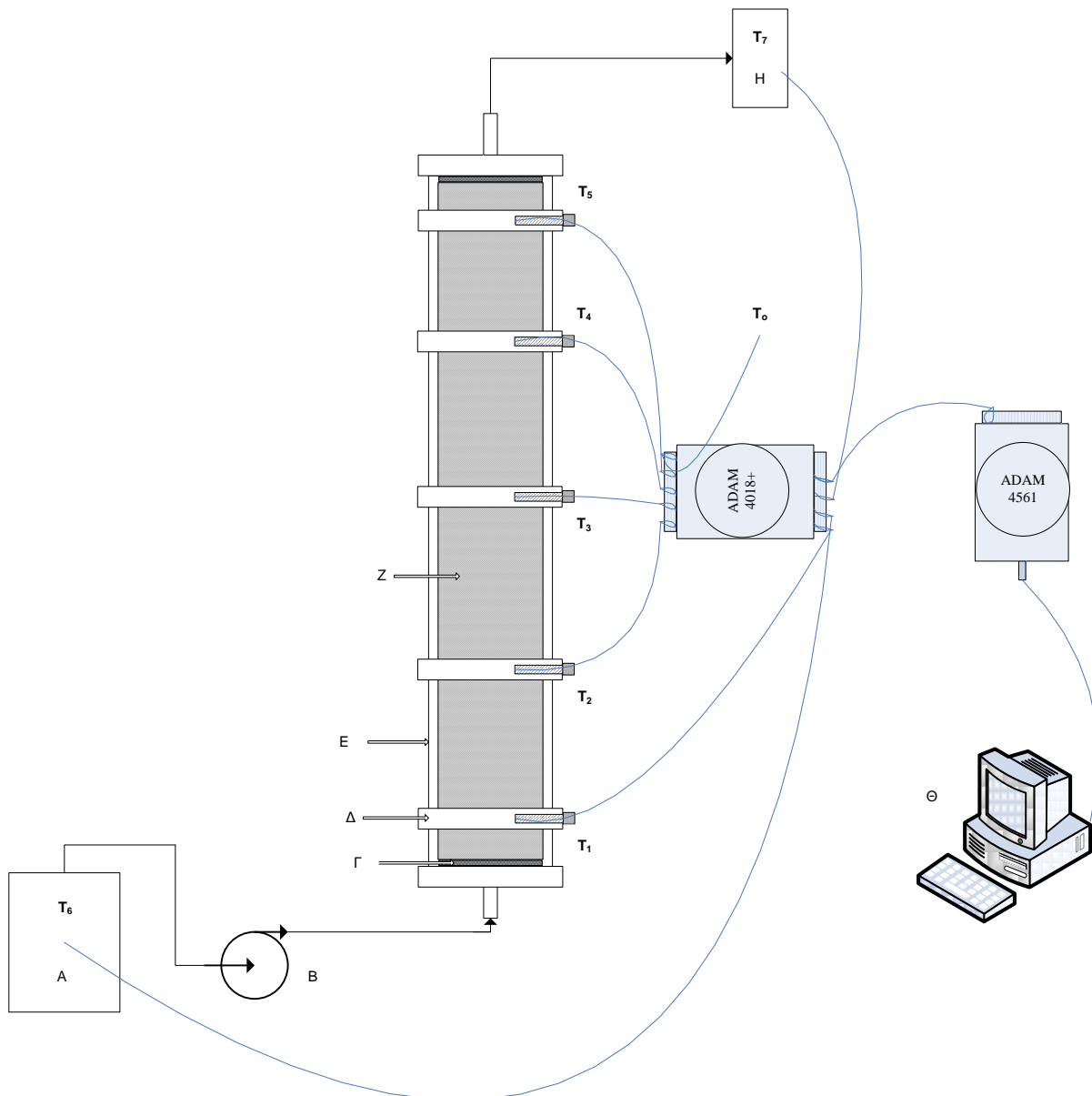
Το διάλυμα εισέρχεται εντός της κλίνης αναρροικά με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας. Τα πέντε σημεία της κλίνης είναι συνδεδεμένα με θερμοστοιχεία που καταλήγουν στον καταγραφέα ADAM 4018+ (Σχήμα 7.6.α). Σε σειρά είναι συνδεδεμένος ο μετατροπέας ADAM 4561 (Σχήμα 7.6.β) για τη μετατροπή του σήματος σε ψηφιακό, στέλνοντας το σε ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου σε κατάλληλο πρόγραμμα γίνεται καταγραφή της θερμοκρασίας (Σχήμα 7.7.). Η θερμοκρασία καταγράφεται ανά δευτερόλεπτο.

Παράλληλα με την καταγραφή της θερμοκρασίας στην κλίνη, γίνεται καταγραφή της θερμοκρασίας σε τρία ακόμη σημεία. Στο αρχικό διάλυμα εισόδου (T6), στο διάλυμα εξόδου (T7) και της θερμοκρασίας του δωματίου (T0).

Για τον έλεγχο των παραμέτρων που επηρεάζουν τη θερμότητα διαβροχής εξετάστηκαν διάφορες παραμετρικές συνθήκες. Σε όλες τις πειραματικές διαδικασίες εξετάστηκε μη ξηραμένο-μη πλυμένο ορυκτό ($27 \pm 2^\circ\text{C}$) και ξηραμένο-πλυμένο ορυκτό (80°C). Διαφορετικές παράμετροι εξετάστηκαν (πίνακας 7.4.) ώστε να ελεγχθεί η διακύμανση της θερμοκρασίας. Τα διαλύματα εισέρχονταν ανωροικά εντός της κλίνης και σε σταθερή ροή 10 BV/h (BV=bed volumes). Ένα BV ισούται με το κενό όγκο της κλίνης = 223 ml. Η ροή των 10 BV/h αντιστοιχεί σε 37 ml/min. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν H_2O σε $\text{pH}=4$, καθώς και διαλύματα Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} και Cr^{3+} ($\text{pH}=4$ και 0,01 N).

Πίνακας 7.4. Παράμετροι που εξετάστηκαν σε κλίνες για υπολογισμό μελέτη της θερμότητας διαβροχής

Εισερχόμενο διάλυμα	Πληρωτικό υλικό	Κοκκομετρία	Θερμοκρασία (ξήρασης ορυκτού)
H ₂ O	Ζεόλιθος	0,5-1,0mm	27°C
	Ζεόλιθος	1,0-1,4mm	27-80-200-400°C
	Περλίτης	1,0-1,4mm	27-80°C
	Βερμικουλίτης	1,0-1,4mm	27-80°C
	Διογκωμένος Βερμικουλίτης	1,0-1,4mm	27-80°C
	Μπεντονίτης	<180μm	27
	Ατταπουλγίτης	0,5-1,4mm	27
Pb-Cu-Zn-Cr-Mn	Ζεόλιθος	1,0-1,4mm	27-80°C



Σχήμα 7.5. Σχηματική διάταξη παρακολούθησης θερμοκρασίας σε στήλη ιοντοεναλλαγής: (A) Δοχείο αρχικού διαλύματος; (B) Περισταλτική αντλία; (Γ) Κόσκινο+φίλτρο (stainless steel sieve); (E) Στήλη από plexiglas; (Z) Πληρωτικό υλικό (ορυκτό); (H) Δοχείο δειγματοληψίας εξερχόμενου διαλύματος; (Θ) Ηλεκτρονικός Υπολογιστής; (To-T7) Θερμοστοιχεία (K-type); ADAM 4018+(8-ch. Thermocouple Input Module), (b) ADAM 4561(1-port Isolated USB to RS-232/422/485 Converter); (To) Θερμοκρασία δωματίου; (T1) Θερμοκρασία 5cm από το κατώτερο σημείο της στήλης; (T2) Θερμοκρασία 20cm από το κατώτερο σημείο της στήλης; (T3) Θερμοκρασία 35cm από το κατώτερο σημείο της στήλης; (T4) Θερμοκρασία 50cm από το κατώτερο σημείο της στήλης; (T5) Θερμοκρασία 65cm από το κατώτερο σημείο της στήλης; (T6) Θερμοκρασία αρχικού διαλύματος; (T7) Θερμοκρασία εξόδου

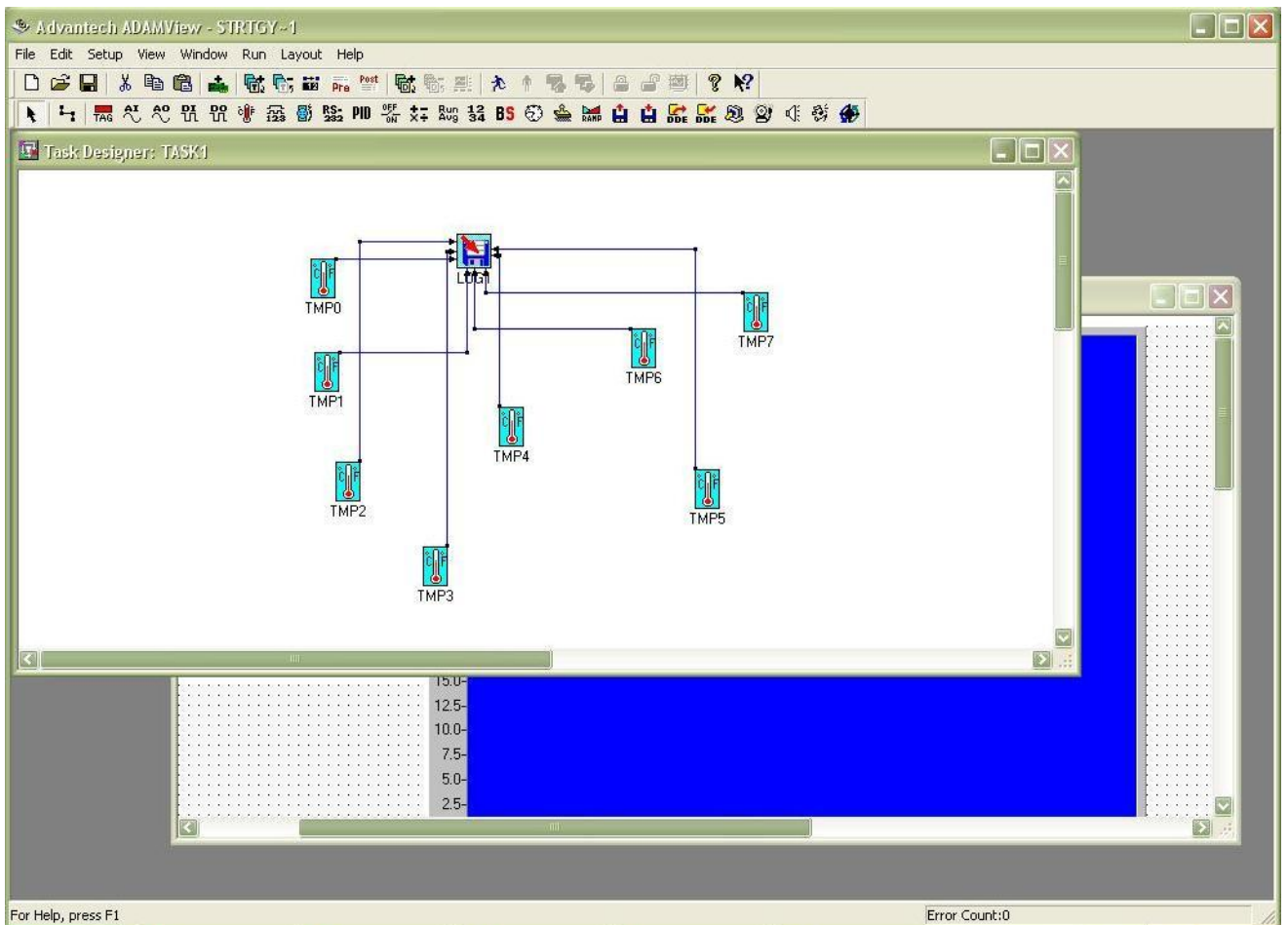


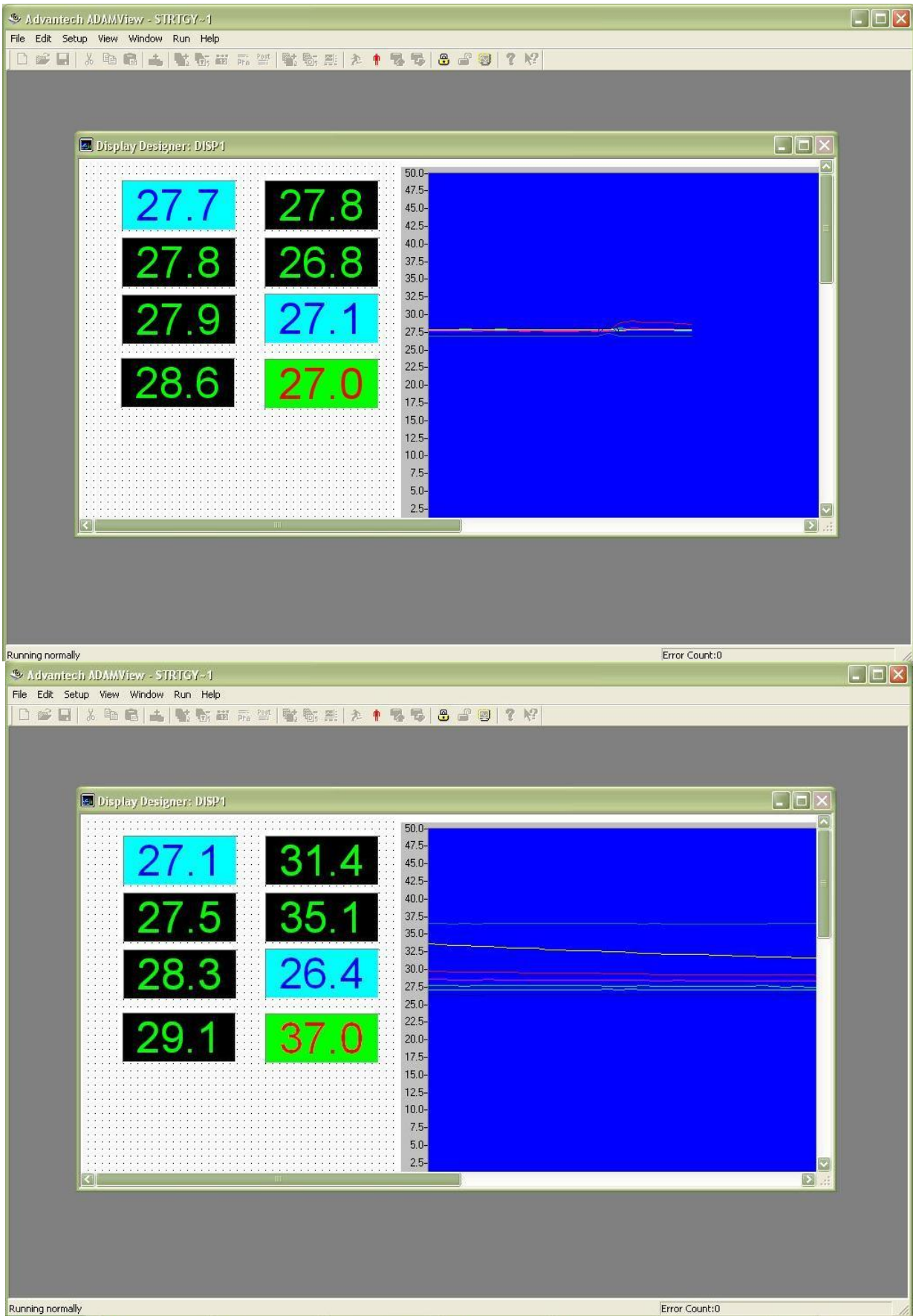
(α)



(β)

Σχήμα 7.6. (α) ADAM 4018+(8-ch. Thermocouple Input Module), (β) ADAM 4561(1-port Isolated USB to RS-232/422/485 Converter)





Σχήμα 7.7. Απεικόνιση του προγράμματος στον ηλεκτρονικό υπολογιστή για καταγραφή της θερμοκρασίας

7.4. Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση

7.4.1. Επίδραση της προκατεργασίας των ορυκτών και του αρχικού διαλύματος

Όπως είναι τυπικό στη σχετική βιβλιογραφία για πειράματα ιοντοεναλλαγής με χρήση πυριτικών ορυκτών, τα δείγματα πριν από οποιαδήποτε πείραμα "πλένονται" ώστε να απομακρυνθούν οι άμορφες ουσίες, όπως είναι η σκόνη. Στη συνέχεια, ξηραίνονται στους 80°C, και ακολούθως τοποθετούνται σε ξηραντήρες για να παραμείνουν με μια σταθερή θερμοκρασία και υγρασία. Σε πολλές μελέτες η διαδικασία αυτή δεν αναφέρεται, και είναι ένα ερώτημα αν αυτή η διαδικασία ακολουθήθηκε στον πειραματικό σχεδιασμό. Αυτή είναι μια κοινή πρακτική, η οποία όμως, μπορεί να έχει επίδραση στα πειραματικά αποτελέσματα.

Για τον έλεγχο της επίδρασης της πιο πάνω προετοιμασίας των δειγμάτων, διερευνήθηκε η επίδραση της χρήσης του ορυκτού ζεόλιθου σε κλίνες, με χρήση (α) πλυμένου και ξηραμένου στους 80°C, και (β) ανεπεξέργαστου. Για τον έλεγχο της παραμέτρου αυτής στην ιοντοεναλλαγή, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά αρχικά διαλύματα, σταθερής θερμοκρασίας (δωματίου) και pH (4).

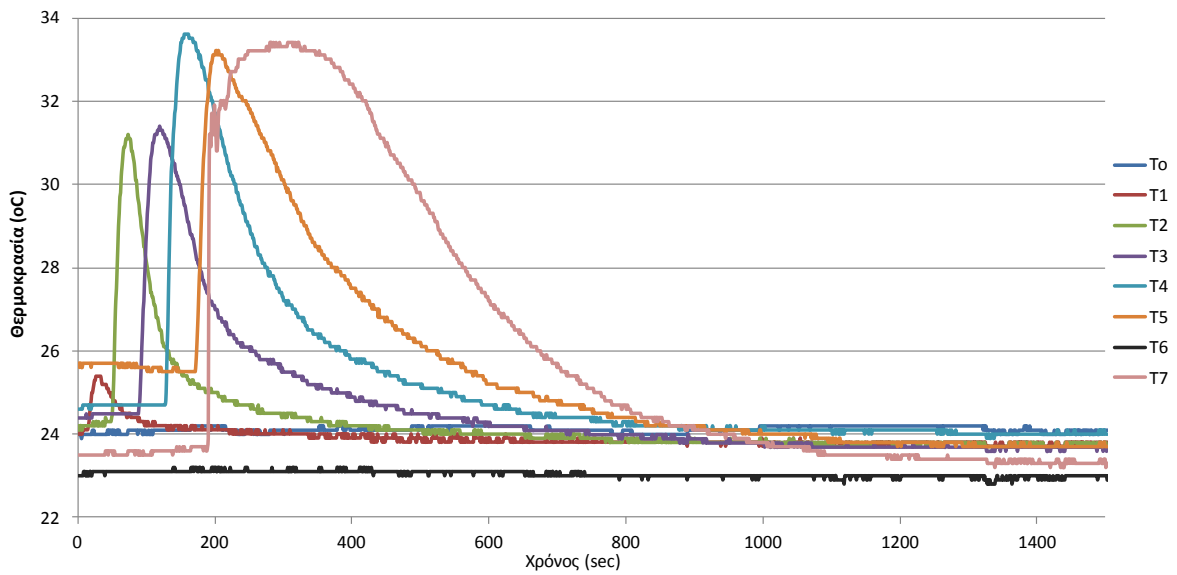
Ενδεικτικά πειραματικά αποτελέσματα φαίνονται στα σχήματα 7.8-7.14. Όπως είναι προφανές, η αύξηση της θερμοκρασίας είναι έντονη και αυξάνεται μέχρι και >10°C. Το φαινόμενο εξαλείφεται μόνο μετά από την πάροδο 800-1200 sec, ή αντιστοίχως μετά την έλευση 2.22-3.32 BV διαλύματος από την κλίνη. Τα προφίλ θερμοκρασιών είναι για όλα τα διαλύματα μετάλλων αλλά και για το υδατικό διάλυμα, παρόμοια (Πίνακας 7.5.). Στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος (απουσία μετάλλων), η θερμοκρασία του διαλύματος φθάνει σε μια μέγιστη τιμή 34.3°C ή 9.9°C διαφορά από την αρχική τιμή, ενώ στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος μολύβδου και ψευδαργύρου, φθάνει σε μέγιστη τιμή 36.8°C ή 11.4°C, και 38.7°C ή 12.8°C αντιστοίχως, διαφορά από την αρχική τιμή. Αυτή η μεταξύ τους διαφορά των 1.5°C και 1,9 °C υποδεικνύει ότι ενώ η κύρια αιτία αύξησης της θερμοκρασίας οφείλεται στη ρόφηση H₂O από το ορυκτό, η διαφορά οφείλεται στην ιοντοεναλλαγή των ιόντων μετάλλων. Αυτό με τη σειρά του, υποδεικνύει ένα εξώθερμο φαινόμενο.

Πίνακας 7.5. Σειρά Αυξανόμενης Θερμοκρασίας

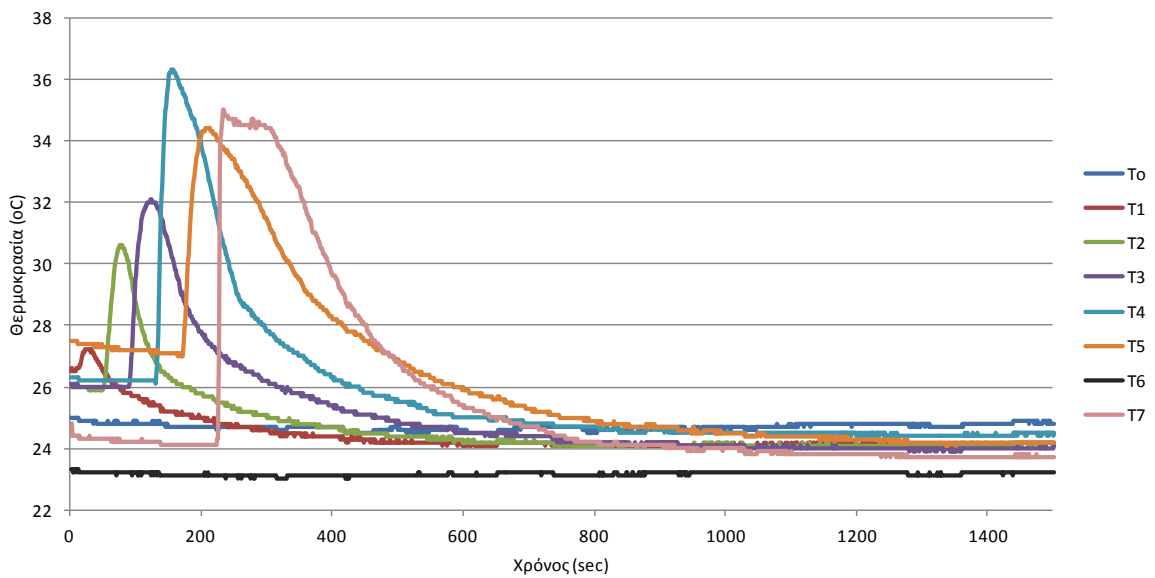
Διάλυμα	Σειρά Αυξανόμενης Θερμοκρασίας	Μέγιστη Θερμοκρασία (max T ₄)	Διαφορά Θερμοκρασίας (ΔT ₄)
H ₂ O	T ₄ >T _{εξ} >T ₅ >T ₃ >T ₂ >>T ₁	34,3	9,9
Pb	T ₄ > T _{εξ} >T ₅ >T ₃ >T ₂ >>T ₁	36,8	11,4
Cu	T ₄ >T _{εξ} >T ₃ >T ₅ >T ₂ >>T ₁	36,5	12,9
Mn	T ₄ >T ₅ > T _{εξ} >T ₂ >T ₃ >>T ₁	36,5	11,8
Cr	T ₄ >T _{εξ} ≥ T ₃ ≥ T ₅ >T ₂ >>T ₁	38,0	11,6
Zn	T ₄ >T ₅ >T _{εξ} >T ₃ >T ₂ >>T ₁	38,7	12,8

Ακολούθως, ελέγχοντας το προφίλ θερμοκρασίας μετά από τις περιόδους μέγιστων τιμών, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία παραμένει υψηλότερη από την αρχική κατά ≈1°C για H₂O και για τα μέταλλα, όπως π.χ. κατά 1.3°C για Pb²⁺, τουλάχιστον μέχρι τα 1500sec ή 4.15 BV (Σχήμα 7.9.-T5). Ξανά, αυτό μπορεί να οφείλεται στην ιοντοεναλλαγή των ιόντων των μετάλλων και των υδρογονοκατιόντων, το οποίο είναι ένα εξώθερμο φαινόμενο.

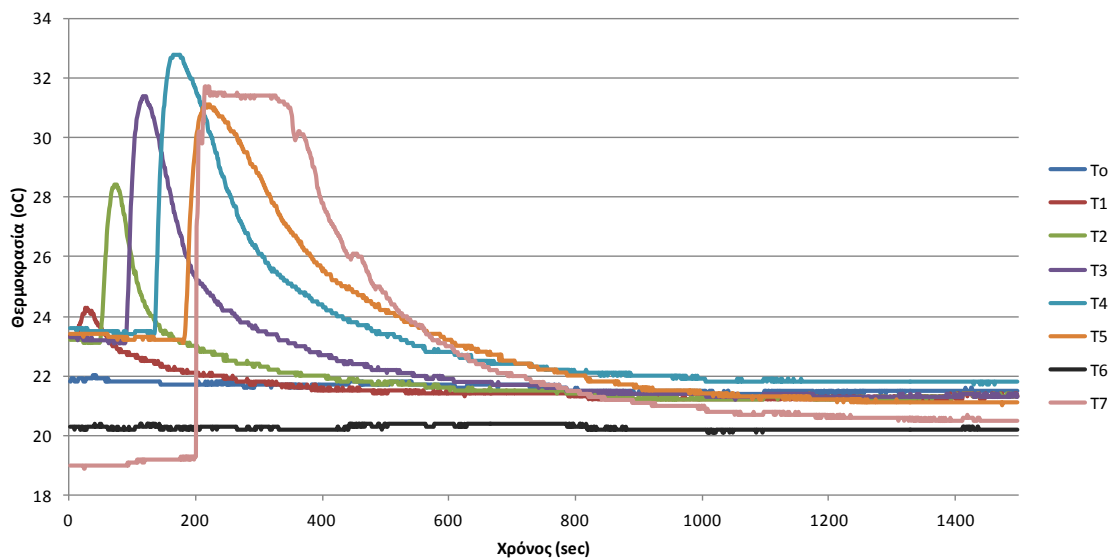
Βιβλιογραφικές αναφορές, όπως αυτές του Grim et al., ανέφεραν ότι η θερμότητα διαβροχής κυμαίνεται σε σχέση με το ροφηθέν κατιόν, και ότι είναι γενικότερα υψηλότερη για δισθενή παρά για μονοσθενή κατιόντα. Αναφέρθηκε ακόμη η σειρά εκλεκτικότητας Ca²⁺>Mg²⁺>H⁺>Na⁺>K⁺ (Grim, 1953).



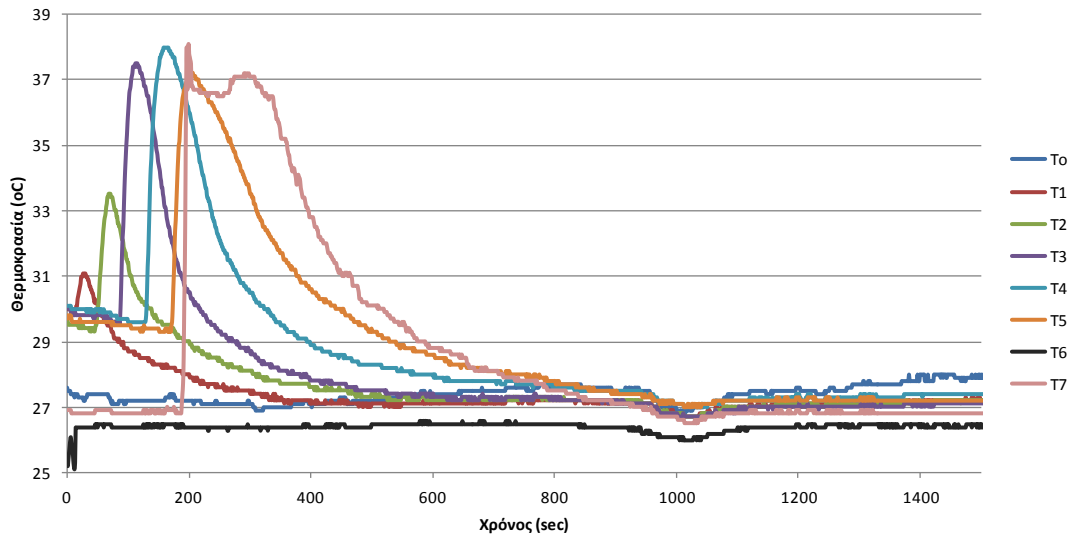
Σχήμα 7.8. Προφίλ Θερμοκρασιών για υδατικό διάλυμα (H₂O) σε pH=4 (ξήρανση ζεόλιθου στους 80°C)



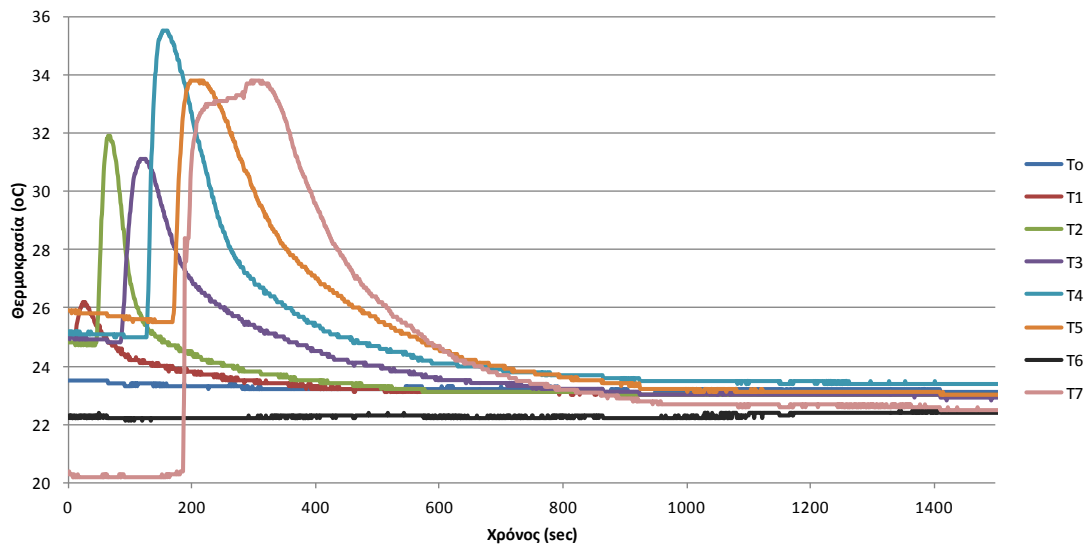
Σχήμα 7.9. Προφίλ Θερμοκρασιών για διάλυμα μολύβδου (Pb) σε pH=4 (ξήρανση ζεόλιθου στους 80°C)



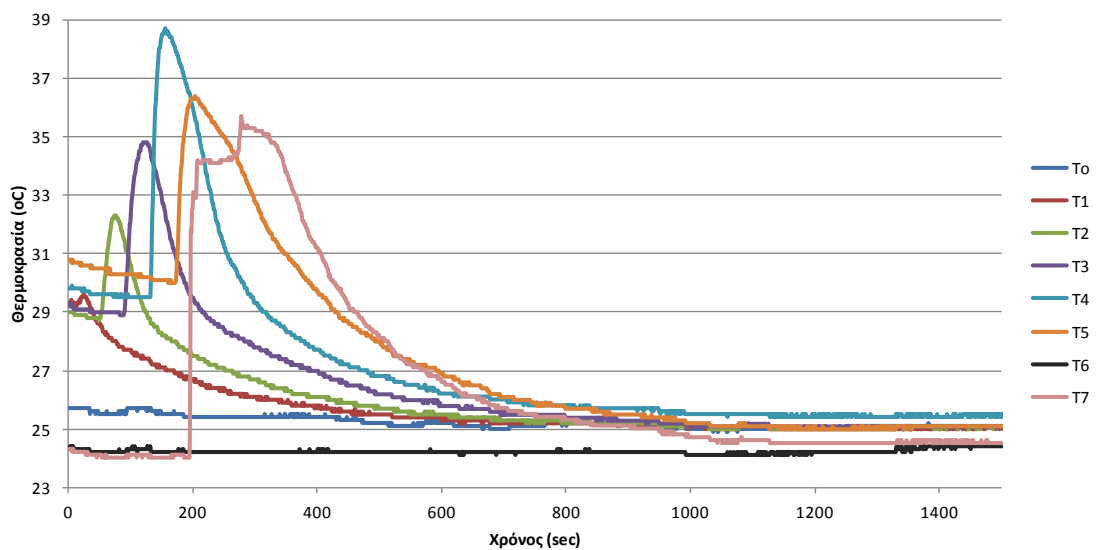
Σχήμα 7.10. Προφίλ Θερμοκρασιών για διάλυμα χαλκού (Cu) σε pH=4 (ξήρανση ζεόλιθου στους 80°C)



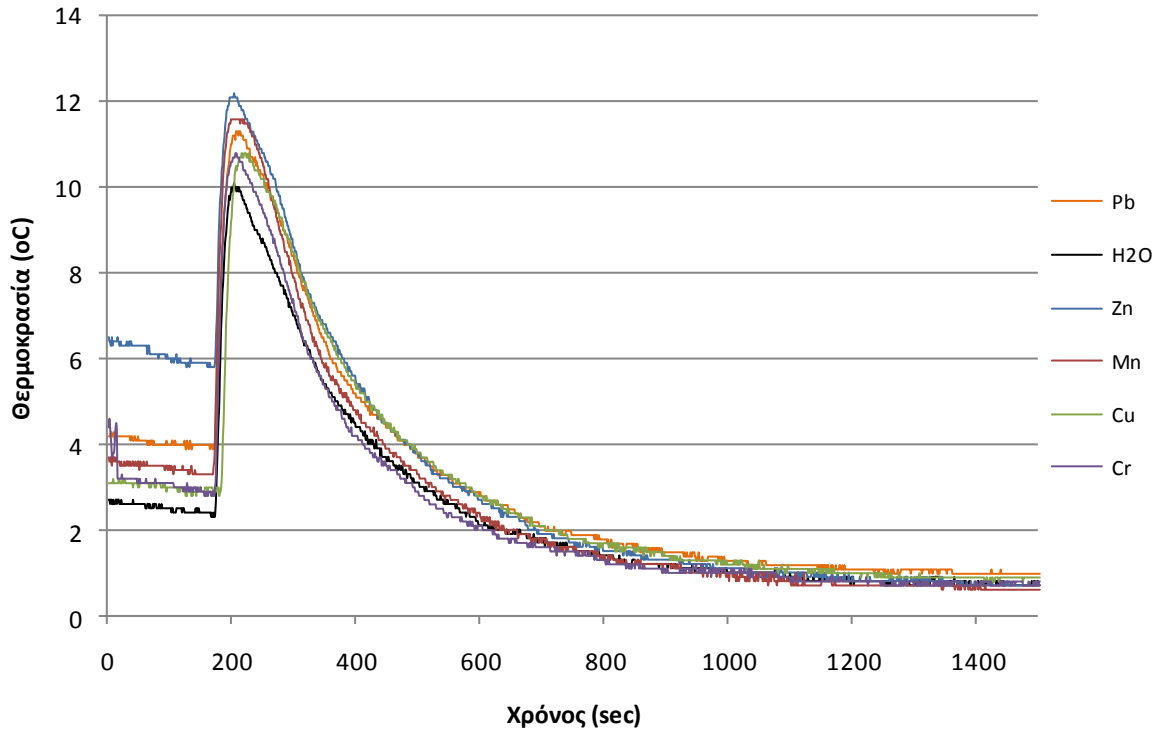
Σχήμα 7.11. Προφίλ Θερμοκρασιών για διάλυμα χρωμίου (Cr) σε pH=4 (ξήρανση ζεόλιθου στους 80°C)



Σχήμα 7.12. Προφίλ Θερμοκρασιών για διάλυμα μαγγανίου (Mn) σε pH=4 (ξήρανση ζεόλιθου στους 80°C)



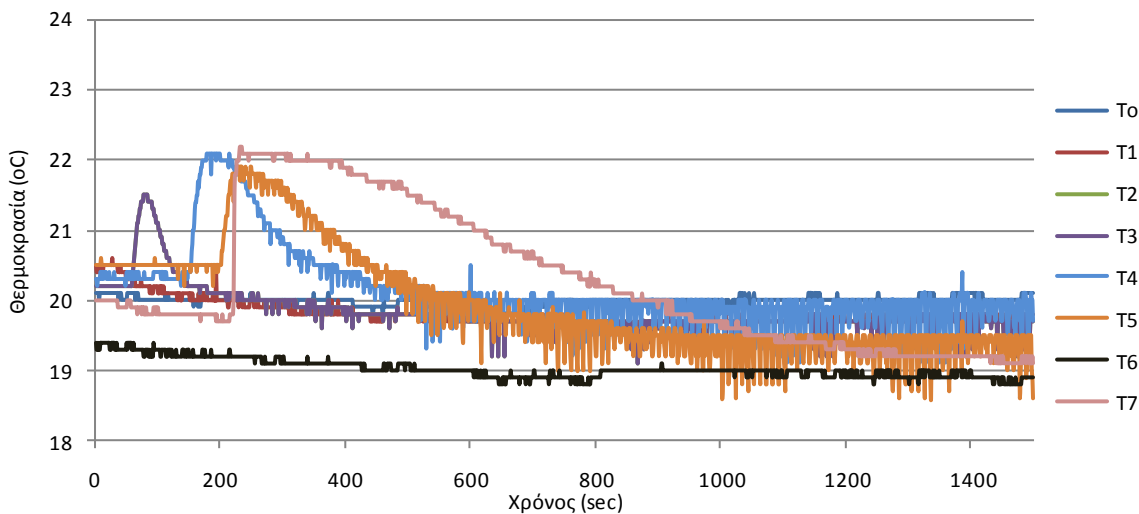
Σχήμα 7.13. Προφίλ Θερμοκρασιών για διάλυμα ψευδαργύρου (Zn) σε pH=4 (ξήρανση ζεόλιθου στους 80°C)



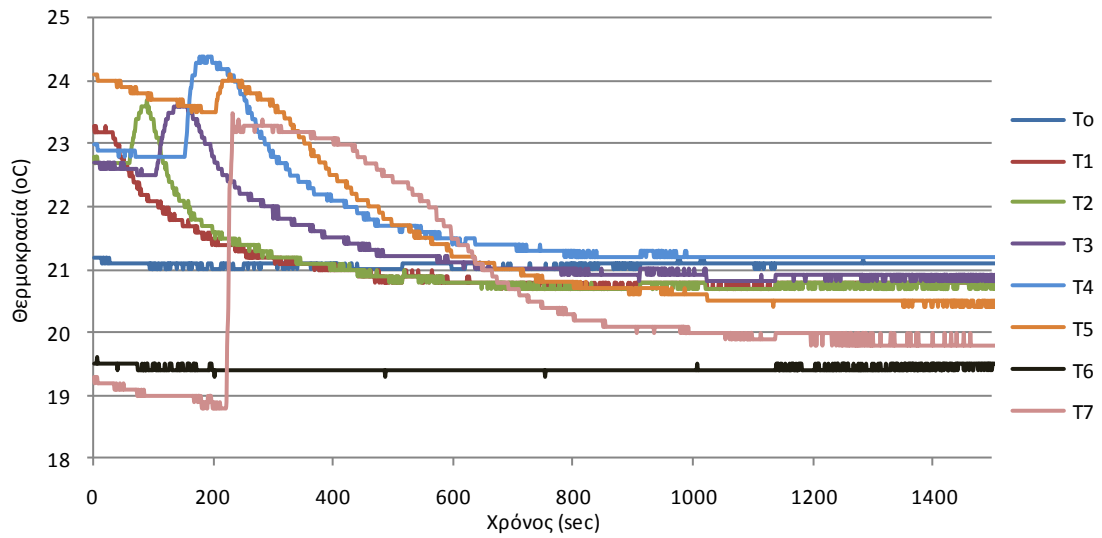
Σχήμα 7.14. Διαφορά Θερμοκρασίας στο σημείο T5 σε σχέση με τη θερμοκρασία εισερχόμενου διαλύματος (ξηρανση ζεόλιθου στους 80°C)

Σε συνέχεια της ερευνητικής μελέτης, εφαρμόστηκε η ίδια πειραματική διαδικασία σε μη πλυμένο και μη ξηραμένο ζεόλιθο για σκοπούς σύγκρισης. Τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν απευθείας στις κλίνες ιοντοεναλλαγής, και έγινε η καταγραφή των θερμοκρασιών, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Στα σχήματα που ακολουθούν φαίνεται ξεκάθαρα ότι η αύξηση της θερμοκρασίας είναι εμφανώς χαμηλότερη από τα πειράματα που προηγήθηκαν. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους. Πρώτο, η παρουσία της σκόνης που φράζει τους πόρους και τα κανάλια του ζεόλιθου δυσχεραίνει την ιοντοεναλλαγή και τη ρόφηση. Δεύτερο, η παρουσία του ζεολιθικού νερού, το οποίο ένα μεγάλο μέρος του δεν έχει διαφύγει, αφού δεν έχει ξηρανθεί, αποκλείει την απότομη εισαγωγή νερού εντός των πόρων και έτσι την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας.

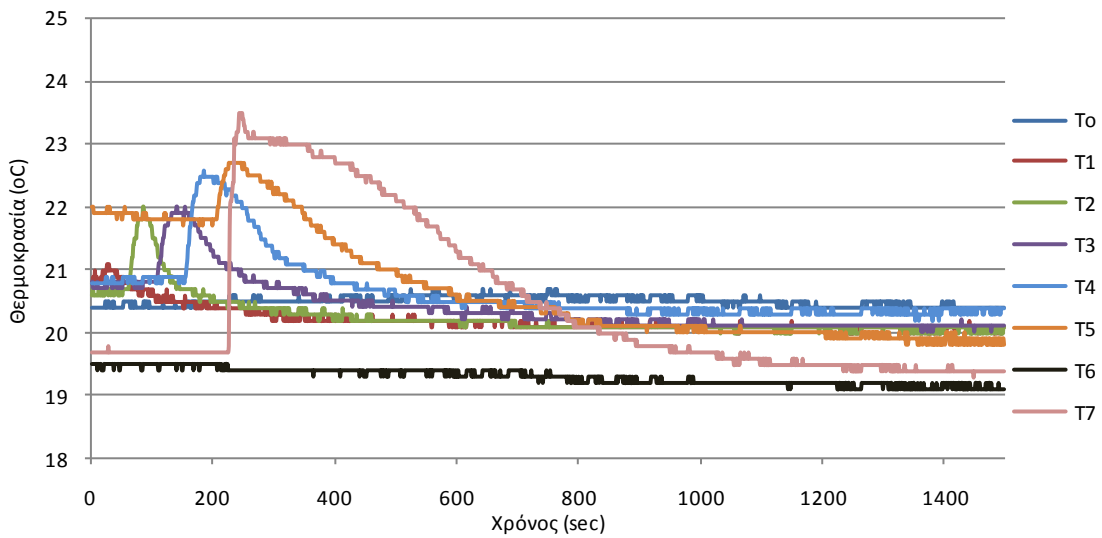
Ωστόσο, η μικρή αύξηση στη θερμοκρασία που παρατηρείται (2-5°C), μπορεί να αποδοθεί στην ιοντοεναλλαγή και τη ρόφηση νερού.



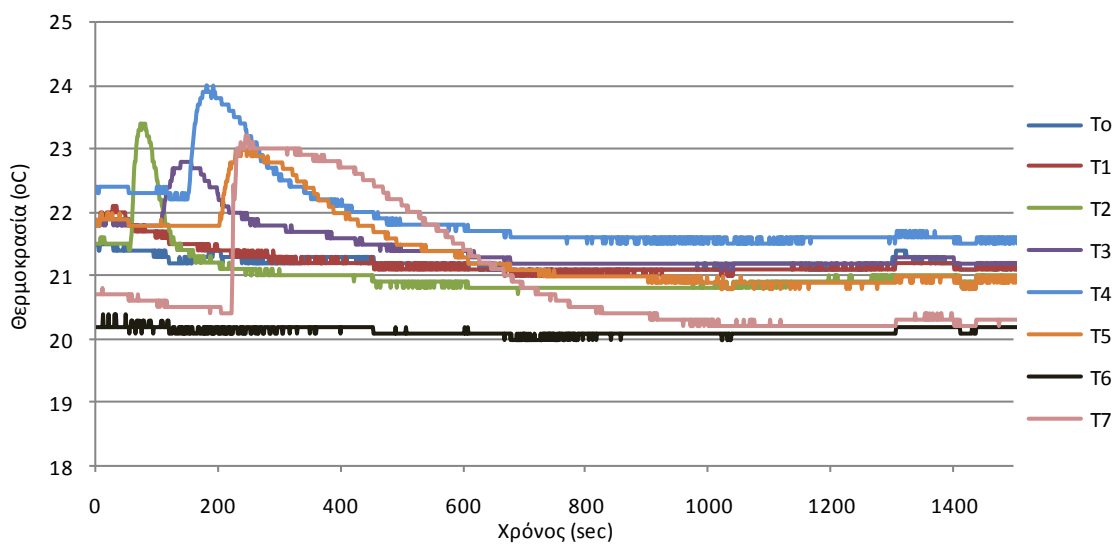
Σχήμα 7.15. Προφίλ θερμοκρασιών για διάλυμα H₂O (μη πλυμένο-μη ξηραμένο 27°C).



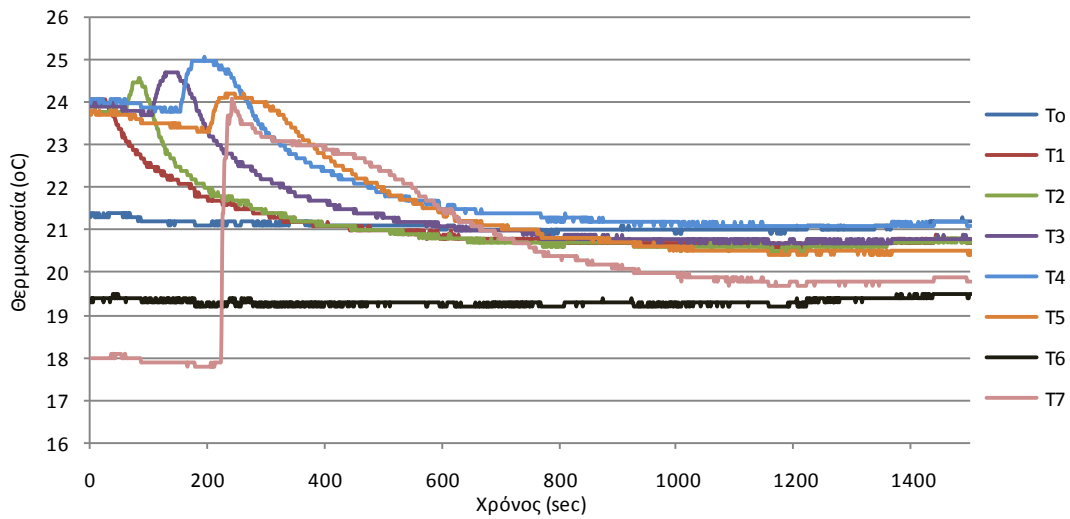
Σχήμα 7.16. Προφίλ θερμοκρασιών για διάλυμα Pb (μη πλυμένο-μη ξηραμένο 27°C).



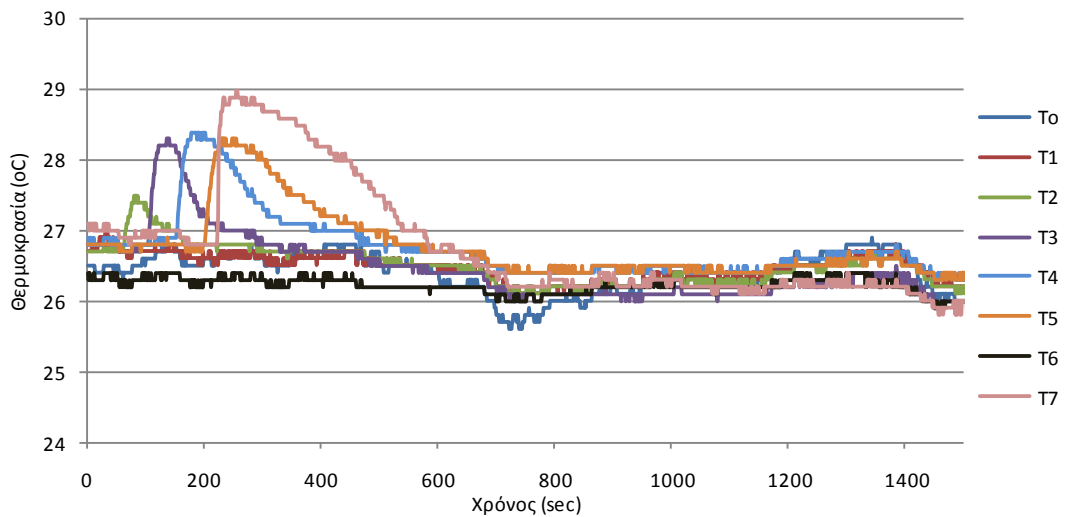
Σχήμα 7.17. Προφίλ θερμοκρασιών για διάλυμα Cu (μη πλυμένο-μη ξηραμένο 27°C).



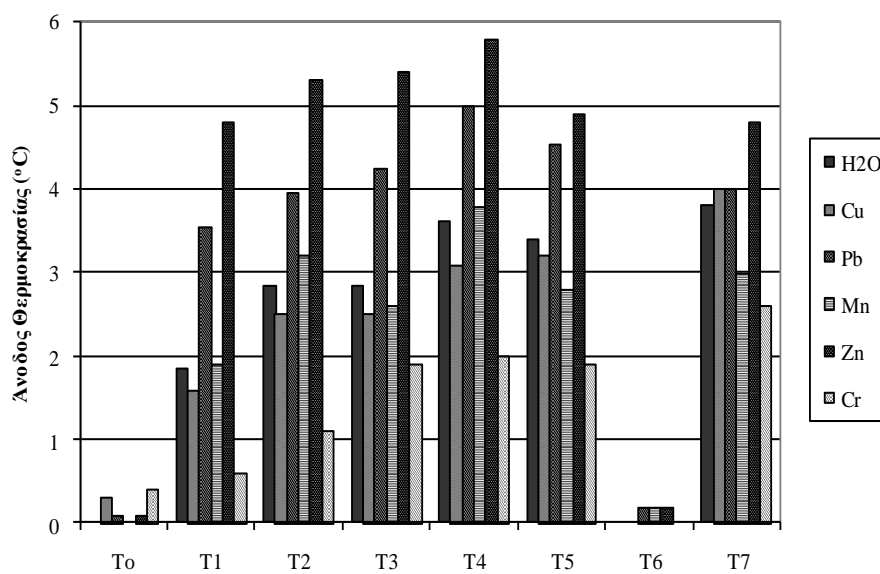
Σχήμα 7.18. Προφίλ θερμοκρασιών για διάλυμα Mn (μη πλυμένο-μη ξηραμένο 27°C).



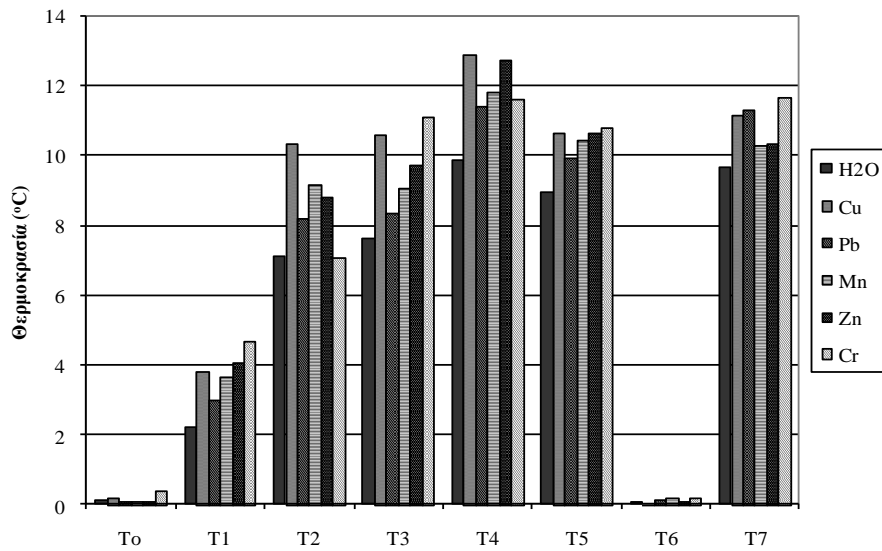
Σχήμα 7.19. Προφίλ θερμοκρασιών για διάλυμα Zn (μη πλυμένο-μη ξηραμένο 27°C).



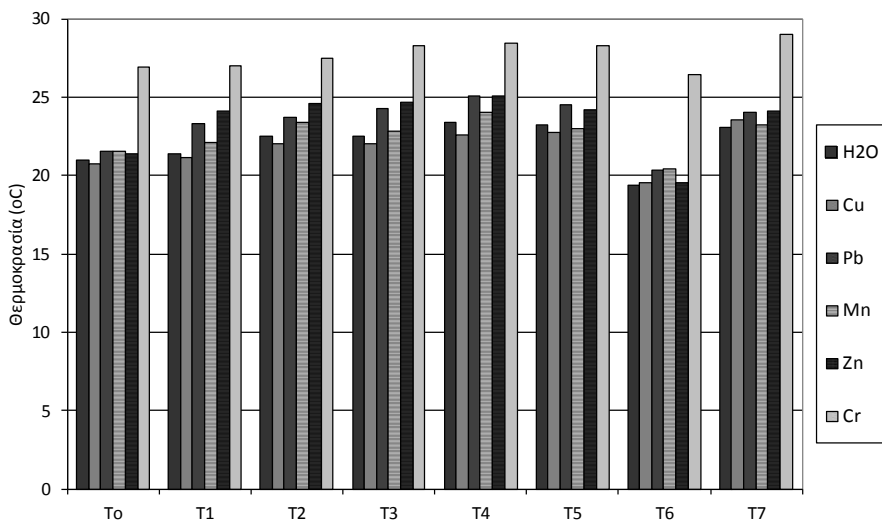
Σχήμα 7.20. Προφίλ θερμοκρασιών για διάλυμα Cr (μη πλυμένο-μη ξηραμένο 27°C).



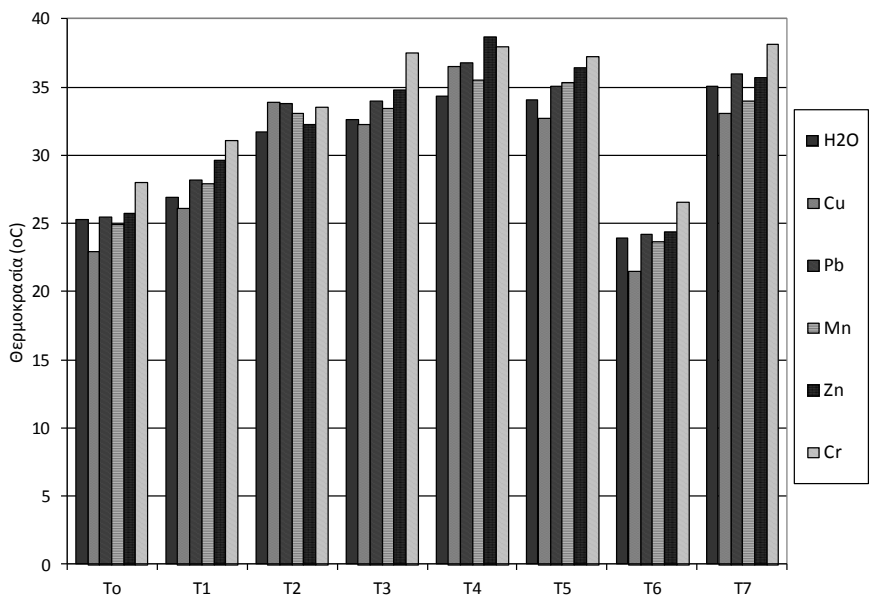
Σχήμα 7.21. Διαφορά μέγιστης και εισερχόμενης θερμοκρασίας για διάφορα διαλύματα, με υλικό στους 27°C



Σχήμα 7.22. Διαφορά μέγιστης και εισερχόμενης θερμοκρασίας για διάφορα διαλύματα, με υλικό στους 80°C



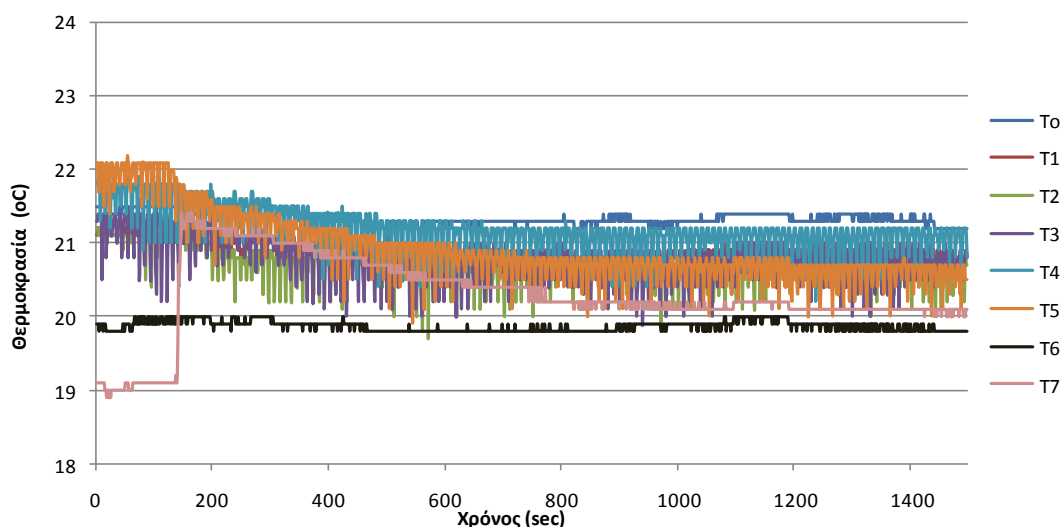
Σχήμα 7.23. Μέγιστες θερμοκρασίες για τα διάφορα εισερχόμενα διαλύματα (ορυκτά προεπεξεργασία 27°C)



Σχήμα 7.24. Μέγιστες θερμοκρασίες για τα διάφορα εισερχόμενα διαλύματα (ορυκτά προεπεξεργασία 80°C)

Τα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρθηκαν πιο πάνω, υποδεικνύουν ότι στην περίπτωση μελετών που στοχεύουν στη μοντελοποίηση διεργασιών, τα δείγματα ορυκτών που θα χρησιμοποιηθούν πρέπει να διαβρέχονται καλά πριν από την έναρξη οποιοδήποτε πειράματος, αφού τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να επηρεαστούν άμεσα από τις αρχικές θερμοκρασίες. Εκτός από αυτό, μια άλλη πρακτική πληροφορία δίδεται στο ότι το υλικό που είναι συνήθως κατασκευασμένες οι κλίνες, το plexiglas, πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή, αφού μπορεί να υποβαθμιστούν-καταστραφούν σε θερμοκρασίες πέραν των 50-60°C.

Για το λόγο αυτό, διενεργήθηκε πείραμα με προβρεγμένο ζεόλιθο σε κλίνη ιοντοεναλλαγής. Τα αποτελέσματα έδειξαν καμία αξιολογή μεταβολή της θερμοκρασίας.



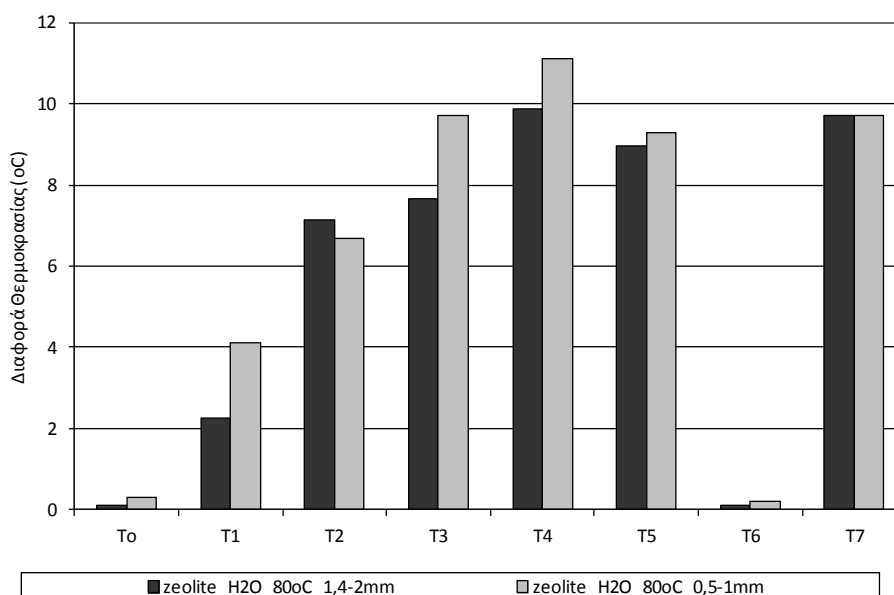
Σχήμα 7.25. Προφίλ θερμοκρασιών για υδατικό διάλυμα σε pH=4 (80°C) – προβρεγμένο ορυκτό

7.4.2. Επίδραση του μεγέθους κοκκομετρίας του ορυκτού

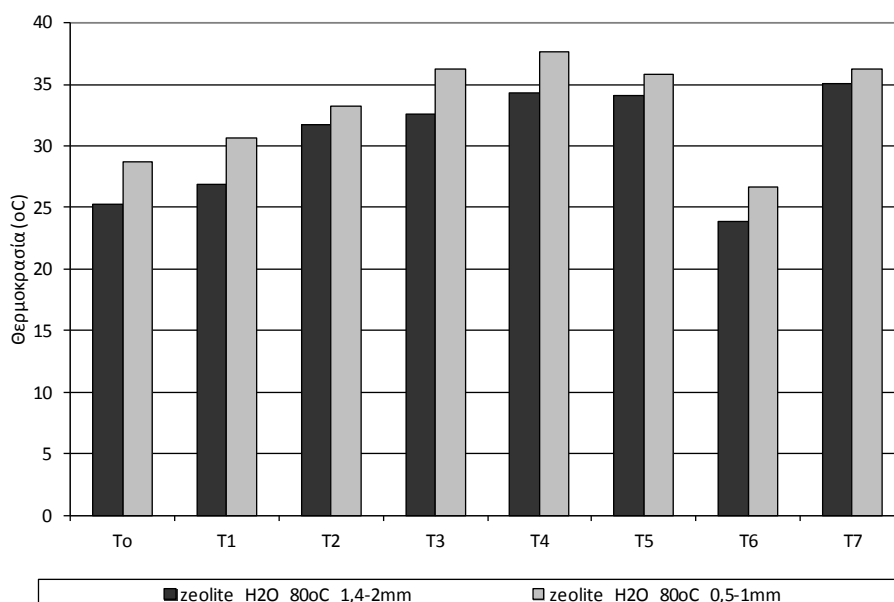
Για τη διερεύνηση της επίδρασης του μεγέθους κοκκομετρίας του χρησιμοποιούμενου υλικού, σε κλίνες ιοντοεναλλαγής, σε σχέση με τη θερμοκρασία διαβροχής, έγιναν δύο πειράματα: (α) χρησιμοποιήθηκε κλινοπτιλόλιθος προπλυμένος και ξηραμένος στους 80°C, κοκκομετρίας 1-1,4mm, και (β) κλινοπτιλόλιθος προπλυμένος και ξηραμένος στους 80°C, κοκκομετρίας 0,5-1mm.

Τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνονται στα σχήματα 7.26-7.27. Είναι φανερό ότι με τη μείωση της κοκκομετρίας του υλικού, η θερμότητα διαβροχής αυξάνεται, τόσο στις μέγιστες τιμές θερμοκρασίας στην κλίνη, όσο και στη διαφορά της μέγιστης και της θερμοκρασίας εισόδου στα σημεία μελέτης.

Τα πειραματικά αυτά αποτελέσματα συμφωνούν με αυτά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Σε μελέτη που έγινε από τον Grim, παρουσιάστηκαν αποτελέσματα που επιδεικνύουν αύξηση της θερμότητας διαβροχής με τη μείωση της κοκκομετρίας του χρησιμοποιούμενου υλικού (δείγματα καολινίτη). Αυτή είναι μια αναμενόμενη συσχέτιση, αφού η θερμότητα διαβροχής πρέπει να αυξάνεται, αφού η ελεύθερη επιφάνεια ενός υλικού αναμένεται να αυξηθεί με τη μείωση της κοκκομετρίας του. Η συσχέτιση αυτή είναι εφαρμόσιμη και σε άλλα μη διογκωμένα αργιλικά ορυκτά. Όπως λέγχθηκε και προηγουμένως, στην περίπτωση των διογκωμένων ορυκτών, όπως είναι ο μοντμοριλλονίτης και ο βερμικουλίτης, δεν πρέπει να υπάρχει αυστηρή συνάρτηση με το μέγεθος των σωματιδίων, δεδομένου ότι η συνολική επιφάνεια είναι θεωρητικά διαθέσιμη στη ρόφηση του νερού ανεξάρτητα από το μέγεθος των σωματιδίων. Ωστόσο, στην περίπτωση των μεγάλων μονάδων, όπως στο βερμικουλίτη, θα υπάρξει πιθανόν κάποια διακύμανση της ευκολίας ύγρανσης της επιφάνειας των σωματιδίων, έτσι ώστε κάποια παραλλαγή της θερμότητας διαβροχής με το μέγεθος των σωματιδίων κατά πάσα πιθανότητα θα υπάρχει. Επίσης, οι επιφάνειες των μοντμοριλλονιτών μεταφέρουν ορισμένα προσροφημένα ιόντα, π.χ. K^+ , δεν είναι πλήρως διαθέσιμες για προσρόφηση νερού, και κάποια συσχέτιση με το μέγεθος των σωματιδίων θα πρέπει να αναμένεται για τα εν λόγω υλικά (Grim, 1953).



Σχήμα 7.26. Διαφορά της μέγιστης και θερμοκρασίας εισόδου για δυο διαφορετικές κοκκομετρίες (προξήρανση στους 80°C)



Σχήμα 7.27. Μέγιστες θερμοκρασίες στην κλίνη για δυο διαφορετικές κοκκομετρίες (προξήρανση στους 80°C)

7.4.3. Χρήση διαφορετικών πυριτικών ορυκτών

Στη συνέχεια, της ερευνητικής εργασίας διερευνήθηκε η χρήση διάφορων πυριτικών ορυκτών και οι διαφορές που δίδουν στη θερμότητα διαβροχής. Στην πειραματική διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω, χρησιμοποιήθηκαν έξι υλικά: ζεόλιθος, περλίτης, βερμικουλίτης και διογκωμένος βερμικουλίτης, ίδιας κοκκομετρίας 1,4-2mm, και ατταπουλγίτης κοκκομετρίας 0,5-1,4mm και μπεντονίτης κοκκομετρίας <180mm.

Τα δείγματα του μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, έδειξαν ότι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κλίνες ιοντοεναλλαγής, γιατί λόγω της διόγκωσης των υλικών, δεν αφήνουν τη ροή των διαλυμάτων μέσα από την κλίνη. Έτσι τα πειράματα έγιναν για τα υπόλοιπα τέσσερα υλικά, σε δύο στάδια, προξηραμένα στους 80°C και μη ξηραμένα (27°C). Τα πειραματικά αποτελέσματα δίδονται στα σχήματα 7.28-7.29.

Είναι φανερό ότι η πλύση και προξήρανση των υλικών, επηρεάζει τη θερμότητα διαβροχής σε μεγάλο βαθμό. Οι μέγιστες διαφορές θερμοκρασίας στην κλίνη στα πειράματα που διεξήχθησαν για υλικά μη

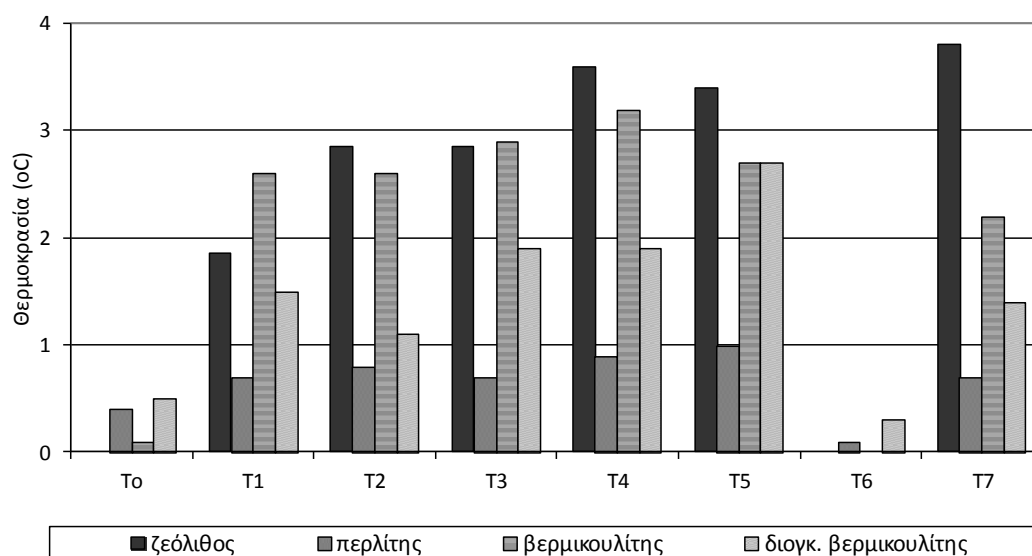
ξηραμένα, έδωσαν τιμές $<4^{\circ}\text{C}$, ενώ αντιθέτως στα πειράματα σε προξηραμένα υλικά οι τιμές αυτές φθάνουν μέχρι και τους 21°C . Επίσης, η σειρά αυξανόμενης θερμότητας διαβροχής αλλάζει για τα προξηραμένα υλικά:

27°C – Ζεόλιθος > Βερμικουλίτης > Διογκωμένος Βερμικουλίτης > Περλίτης

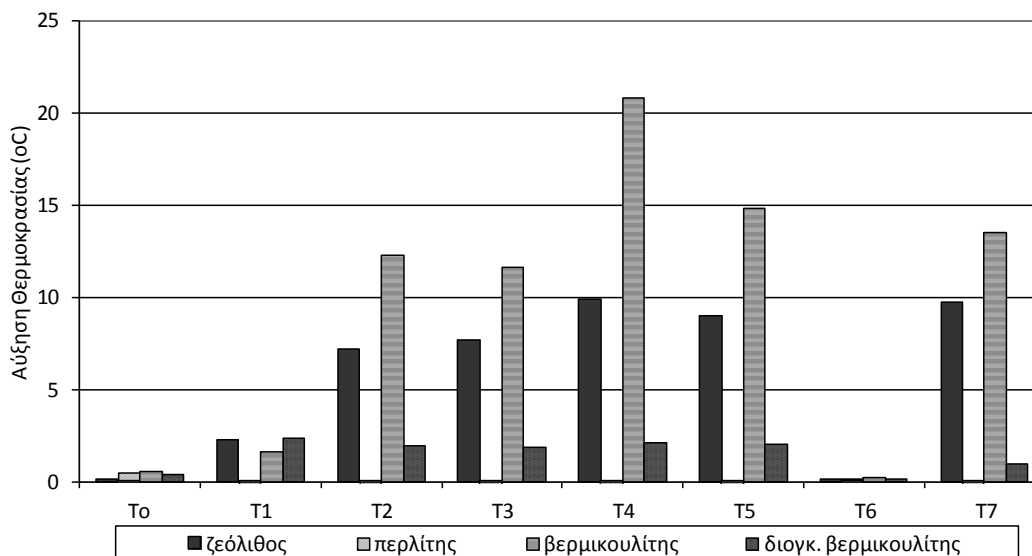
80°C – Βερμικουλίτης > Ζεόλιθος > Διογκωμένος Βερμικουλίτης > Περλίτης

Σημαντική παρατήρηση είναι η πολύ υψηλή μέγιστη θερμοκρασία που φτάνει ο μη διογκωμένος βερμικουλίτης, που είναι οι 46°C .

Ο Grim, έχει επισημάνει μια συσχέτιση μεταξύ της χωρητικότητας των ορυκτών και της θερμότητας διαβροχής που αποδίδεται για μια σειρά φυσικών εδαφών. Έδειξαν ότι μοντομοριλλονίτες με πολύ υψηλή χωρητικότητα αποδίδουν υψηλές τιμές θερμότητας διαβροχής· οι καοληνίτες με χαμηλή χωρητικότητα αποδίδουν χαμηλές τιμές θερμότητας διαβροχής, και τέλος, οι ιλίτες αποδίδουν ενδιάμεσες τιμές. Εδάφη που αποτελούνται από ένα ή συνδυασμό αυτών των κοινών αργλικών ορυκτών θα δείξουν κάποια συσχέτιση μεταξύ της χωρητικότητας και της θερμότητας διαβροχής. Είναι αμφίβολο αν μια στενή σχέση θα υπήρχε μεταξύ των δύο αυτών χαρακτηριστικών σε μια σειρά φυσικών εδαφών - σίγουρα δεν θα ήταν μια ευθεία γραμμή - διότι ορισμένοι άλλοι παράγοντες, όπως το μέγεθος των σωματιδίων και τη φύση των προσροφημένων κατιόντων, θα επηρεάσουν τη θερμότητα διαβροχής (Grim, 1953).



Σχήμα 7.28. Διαφορά μέγιστης και θερμοκρασίας εισόδου σε κλίνη για τέσσερα υλικά σε υδατικό διάλυμα (όχι ξήρανση υλικών - 27°C)



Σχήμα 7.29. Διαφορά μέγιστης και θερμοκρασίας εισόδου σε κλίνη για τέσσερα υλικά σε υδατικό διάλυμα (ξηρανση υλικών - 80°C)

7.4.4. Επίδραση της καύσης του ορυκτού στη θερμότητα διαβροχής

Δείγματα ζεόλιθου προξηράνθηκαν σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες (27, 80, 200, 400°C) ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της καύσης στη θερμότητα διαβροχής. Οι δύο πρώτες θερμοκρασίες είναι η θερμοκρασία του δείγματος, όπως παραλαμβάνεται, και η θερμοκρασία ξήρανσης μετά την πλύση, αντιστοίχως. Οι δύο τελευταίες είναι οι θερμοκρασίες όπου αποβάλλεται το ζεολιθικό νερό που είναι δεσμευμένο στα κανάλια του ζεόλιθου μετά την καύση, όπως φάνηκε από τις αναλύσεις TG/DTA.

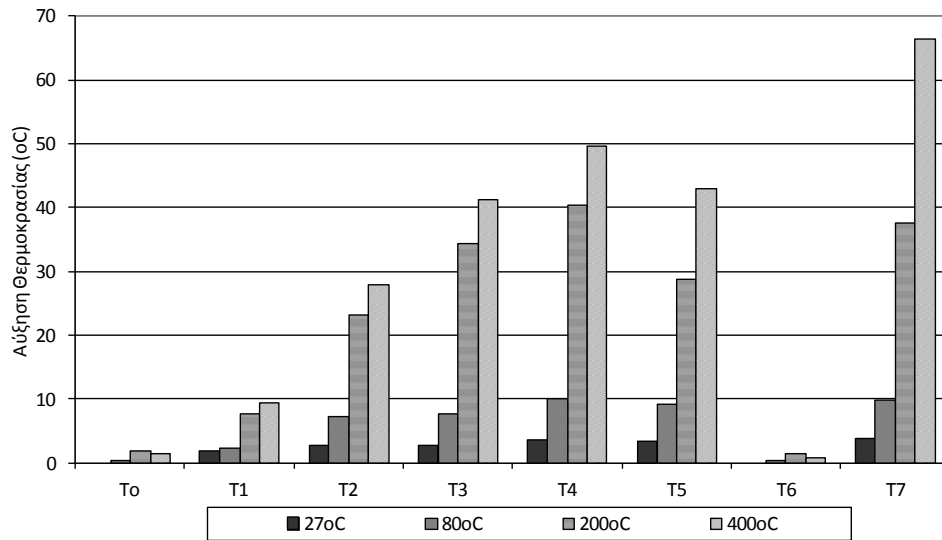
Τα πειραματικά αποτελέσματα δίδονται στα σχήματα 7.30-7.31. Είναι φανερό ότι όσο μεγαλύτερη θερμοκρασία καύσης τόσο μεγαλύτερη θερμότητα διαβροχής αποδίδεται. Αξιοπρόσεκτες όμως είναι οι πολύ μεγάλες θερμοκρασίες στην περίπτωση της καύσης σε 200°C και 400°C. Σε ξήρανση στους 80°C οι μέγιστες θερμοκρασίες φθάνουν σε μια μέγιστη τιμή κοντά στους 35°C, ενώ σε 200°C στους 68°C, και για την καύση στους 400°C στους 93,7°C. Στο σχήμα 7.32, φαίνεται η γραμμική σχέση της θερμότητας διαβροχής σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία καύσης.

Το φαινόμενο αυτό πρέπει να τύχει περαιτέρω έρευνας καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό χαμηλών ποσοτήτων νερού από οργανικά διαλύματα. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται η δυνατότητα χρήσης των ζεόλιθων ως μοριακά κόσκινα όχι μόνο στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων, αλλά και στη χρήση τους ως κατάλληλων προσροφητικών για το διαχωρισμό μικρών ποσοτήτων νερού από οργανικούς διαλύτες (Ivanova et al., 2009; Pruksathorn and Vitidsant, 2009; Tihmillioglu and Ulku, 1996; Koon and Ruthven, 1986; Lu et al., 2007; Saravanan et al., 2010; Carmo and Gubulin, 1997).

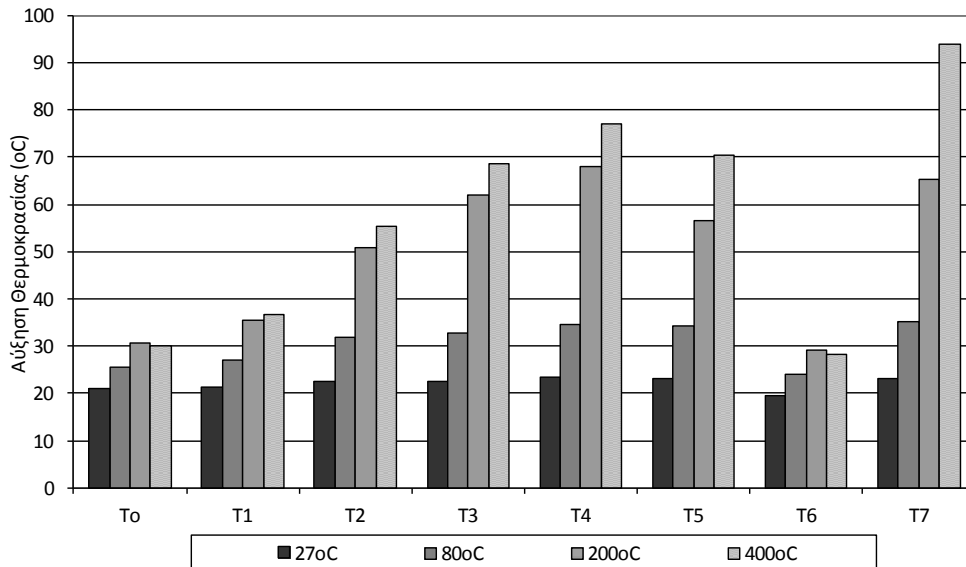
Το νερό, λόγω της μικρής του μοριακής διαμέτρου, 28nm , μπορεί εύκολα να εισέλθει στα κανάλια του ζεόλιθου , ενώ τα περισσότερα οργανικά μόρια, όπως η αιθανόλη, 44 nm, στην ουσία αποκλείονται (Ben-Shebil, 1999). Για το περιεχόμενο νερό στους ζεόλιθους, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μπορεί να είναι πολύ υψηλές και μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση της θερμότητας προσρόφησης, τιμές συγκρίσιμες με τη θερμότητα που εκλύεται από χημική αντίδραση. (Ruthven, 1991). Εξού και η εξώθερμος που λαμβάνει χώρα όταν το νερό προσροφείται μπορεί να γίνει αισθητή για υψηλές συγκεντρώσεις νερού στο αρχικό διάλυμα.

Ο Salem M. Ben-Shebil, σε πειράματα σε μια πακτωμένη κλίνη με 3Å ζεόλιθου χρησιμοποιείσαι για να στεγνώσει διάλυμα αιθανόλης αρχικά σε 24°C και που περιέχει μέχρι και 6,6% νερό. Με βάση τον ισχυρώς εξώθερμο χαρακτήρα της διεργασίας, την πρόοδο του θερμικού κύματος μέσω της κλίνης, ακολουθεί και η επίδρασή στην ξήρανση του προσδιορισμένου προϊόντος. Το θερμικό κύμα παρατηρείται να εγκαταλείπει την κλίνη κοντά στο σημείο διάσπασης του νερού. Για μια δεδομένη ταχύτητα ροής, η συγκέντρωση του νερού στην αρχική εκροή, και η μέγιστη τιμή ανόδου της θερμοκρασίας, έχουν βρεθεί να είναι ευθέως ανάλογη προς τη συγκέντρωση του νερού στο αρχικό διάλυμα. Για μια δεδομένη συγκέντρωση διαλύματος, τόσο η αρχική συγκέντρωση εκροής του διαλύματος, όσο και η μέγιστη αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να μειωθεί με τη μείωση της ροής του διαλύματος (Ben-Shebil, 1999).

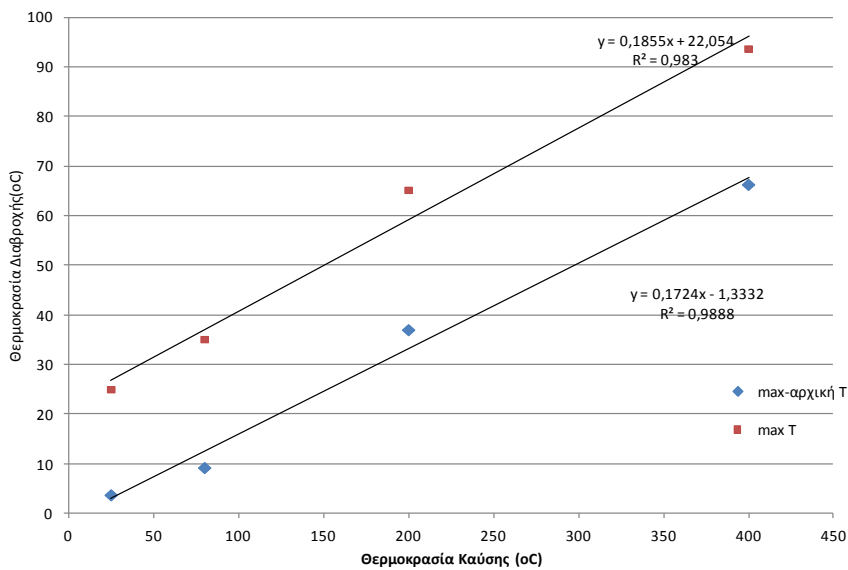
Οι θερμοκρασίες αυτές εκτός του ότι μπορεί να χρησιμοποιηθούν προς εκμετάλλευση σε διάφορες άλλες διεργασίες, εγκυμονούν και κάποιους κινδύνους που πρέπει να τυχάνουν προσοχής στο σχεδιασμό διεργασιών με στήλες κατασκευασμένες από plexiglas. Αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι το plexiglas πάνω από κάποιες θερμοκρασίες (>70-80°C) αρχίζει να καταστρέφεται (RPlastics, 2010; Evonik 2010). Στην παρούσα εργασία, παρατηρήθηκε μικρή φθορά της στήλης μετά την πειραματική διαδικασία, και αυτό οφείλεται στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες που επιτεύχθηκαν.



Σχήμα 7.30. Διαφορά μέγιστης και θερμοκρασίας εισόδου στην κλίνη για ζεόλιθο με διαφορετική αρχική θερμοκρασία καύσης



Σχήμα 7.31. Μέγιστες θερμοκρασίες στην κλίνη για ζεόλιθο με διαφορετική αρχική θερμοκρασία καύσης



Σχήμα 7.32. Γραμμική σχέση θερμοκρασίας καύσης με θερμότητα διαβροχής

7.5. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετήθηκε η μεταβολή της θερμοκρασίας σε κλίνες ιοντοεναλλαγής, με πληρωτικό υλικό φυσικά ορυκτά. Σκοπός της πειραματικής μελέτης ήταν να διερευνηθούν τα προφίλ θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην κλίνη και να ελεγχθεί η επίδραση της σύστασης του διαλύματος, της κοκκομετρίας του χρησιμοποιούμενου υλικού, των χρησιμοποιούμενων υλικών, αλλά και της προκατεργασίας τους, στην αύξηση της θερμοκρασίας στην κλίνη που μπορεί να προκληθεί.

Είναι σύνηθες υλικά, όπως είναι ο ζεόλιθος, για να χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικό υλικό σε ιοντοεναλλακτικές κλίνες, να εκπλένονται, για απομάκρυνση της επιφανειακής σκόνης και της υγρασίας τους. Η προετοιμασία αυτή διερευνήθηκε κατά πόσο επηρεάζει το θερμοκρασιακό προφίλ της κλίνης. Έτσι έγινε διερεύνηση σε κλίνες με πληρωτικό υλικό ζεόλιθο (α) πλυμένου και ξηραμένου στους 80°C, και (β) ανεπεξέργαστου. Για τον έλεγχο της παραμέτρου αυτής στην ιοντοεναλλαγή, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά αρχικά διαλύματα, σταθερής θερμοκρασίας (δωματίου) και pH (4).

Η αύξηση της θερμοκρασίας στις κλίνες για το πλυμένο και ξηραμένο υλικό είναι έντονη και αυξάνεται μέχρι και >10°C. Το φαινόμενο εξαλείφεται μόνο μετά από την πάροδο 800-1200 sec, ή αντιστοίχως μετά την έλευση 2,22-3,32 BV διαλύματος από την κλίνη. Τα προφίλ θερμοκρασιών είναι για όλα τα διαλύματα μετάλλων αλλά και για το υδατικό διάλυμα, παρόμοια. Η μεταξύ τους διαφορά, μεταλλικών διαλυμάτων και νερού, των 1,5°C και 1,9°C υποδεικνύει ότι ενώ η κύρια αιτία αύξησης της θερμοκρασίας οφείλεται στη ρόφηση H₂O από το ορυκτό, η διαφορά οφείλεται στην ιοντοεναλλαγή των ιόντων μετάλλων. Αυτό με τη σειρά του, υποδεικνύει ένα εξώθερμο φαινόμενο. Ακολουθώντας, ελέγχοντας το προφίλ θερμοκρασίας μετά από τις περιόδους μέγιστων τιμών, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία παραμένει υψηλότερη από την αρχική κατά ≈1°C για H₂O και για τα μέταλλα, π.χ. κατά 1.3°C για Pb²⁺, τουλάχιστον μέχρι τα 1500sec ή 4,15 BV.

Σε συνέχεια της ερευνητικής μελέτης, εφαρμόστηκε η ίδια πειραματική διαδικασία σε μη πλυμένο και ξηραμένο ζεόλιθο για σκοπούς σύγκρισης. Η αύξηση της θερμοκρασίας είναι εμφανώς χαμηλότερη από τα πειράματα που προηγήθηκαν με προπλυμένο και ξηραμένο υλικό. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους. Πρώτο, η παρουσία της σκόνης που φράσει τους πόρους και τα κανάλια του ζεόλιθου δυσχεραίνει την ιοντοεναλλαγή. Δεύτερο, η παρουσία του ζεολιθικού νερού, το οποίο ένα μεγάλο μέρος του δεν έχει διαφύγει, αφού δεν έχει ξηρανθεί, αποκλείει την απότομη εισαγωγή νερού εντός των πόρων και έτσι την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρθηκαν πιο πάνω, υποδεικνύουν ότι στην περίπτωση μελετών που στοχεύουν στη μοντελοποίηση διεργασιών, τα δείγματα ορυκτών που θα χρησιμοποιηθούν πρέπει να διαβρέχονται καλά πριν από την έναρξη οποιοδήποτε πειράματος, αφού τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να επηρεαστούν άμεσα από τις αρχικές θερμοκρασίες. Εκτός από αυτό, μια άλλη πρακτική πληροφορία δίδεται, στο ότι το υλικό που είναι συνήθως κατασκευασμένες οι κλίνες (Plexiglas), πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή, αφού μπορεί να υποβαθμιστούν-καταστραφούν σε θερμοκρασίες πέραν των 50-60°C. Για το λόγο αυτό, διενεργήθηκε πείραμα με προβρεγμένο ζεόλιθο σε κλίνη ιοντοεναλλαγής. Τα αποτελέσματα έδειξαν καμία αξιόλογη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Για τη διερεύνηση της επίδρασης του μεγέθους κοκκομετρίας του χρησιμοποιούμενου υλικού, σε κλίνες ιοντοεναλλαγής, σε σχέση με τη θερμοκρασία διαβροχής, έγιναν δύο πειράματα: (α) χρησιμοποιήθηκε κλινοπιλόλιθος προπλυμένος και ξηραμένος στους 80°C, κοκκομετρίας 1-1,4mm, και (β) κλινοπιλόλιθος προπλυμένος και ξηραμένος στους 80°C, κοκκομετρίας 0,5-1mm. Έγινε φανερό ότι με τη μείωση της κοκκομετρίας του υλικού, η θερμότητα διαβροχής αυξάνεται, τόσο στις μέγιστες τιμές θερμοκρασίας στην κλίνη, όσο και στη διαφορά της μέγιστης και της θερμοκρασίας εισόδου στα σημεία μελέτης.

Στη συνέχεια, συγκριτική μελέτη που έγινε σε διαφορετικά υλικά έδωσε τις εξής σειρές αυξανόμενης θερμότητας διαβροχής: 25°C – Ζεόλιθος > Βερμικουλίτης > Διογκωμένος Βερμικουλίτης > Περγλίτης, 80°C – Βερμικουλίτης > Ζεόλιθος > Διογκωμένος Βερμικουλίτης > Περγλίτης.

Επιπλέον για τη μελέτη της επίδρασης της καύσης των υλικών στη θερμότητα διαβροχής, δείγματα ζεόλιθου προξηράθηκαν σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 80, 200, 400°C) ώστε να

διερευνηθεί η επίδραση της καύσης στη θερμότητα διαβροχής. Έγινε φανερό ότι όσο μεγαλύτερη θερμοκρασία καύσης τόσο μεγαλύτερη θερμότητα διαβροχής αποδίδεται. Αξιοπρόσεκτες είναι οι πολύ μεγάλες θερμοκρασίες στην περίπτωση της καύσης σε 200°C και 400°C. Σε ξήρανση στους 80°C οι μέγιστες θερμοκρασίες φθάνουν σε μια μέγιστη τιμή κοντά στους 35°C, ενώ σε 200°C στους 68°C, και για την καύση στους 400°C στους 93,7°C.

Το φαινόμενο αυτό πρέπει να τύχει περαιτέρω έρευνας καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό χαμηλών ποσοτήτων νερού από οργανικά διαλύματα. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται η δυνατότητα χρήσης των ζεόλιθων ως μοριακά κόσκινα όχι μόνο στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων, αλλά και στη χρήση τους ως κατάλληλων προσροφητικών για το διαχωρισμό μικρών ποσοτήτων νερού από οργανικούς διαλύτες. Το νερό, λόγω της μικρής του μοριακής διαμέτρου, 28 nm, μπορεί εύκολα να εισέλθει στα κανάλια του ζεόλιθου, ενώ τα περισσότερα οργανικά μόρια, όπως η αιθανόλη, 44 nm, στην ουσία αποκλείονται. Οι θερμοκρασίες αυτές εκτός του ότι μπορεί να χρησιμοποιηθούν προς εκμετάλλευση σε διάφορες άλλες διεργασίες, εγκυμονούν και κάποιους κινδύνους που πρέπει να τυγχάνουν προσοχής στο σχεδιασμό διεργασιών με στήλες κατασκευασμένες από Plexiglas. Αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι το Plexiglas πάνω από κάποιες θερμοκρασίες (>70-80°C) αρχίζει να καταστρέφεται. Στην παρούσα εργασία, παρατηρήθηκε μικρή φθορά της στήλης μετά την πειραματική διαδικασία, και αυτό οφείλεται στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες που επιτεύχθηκαν.

7.6. Βιβλιογραφία

Ben-Shebil Salem M., (1999) Effect of heat of adsorption on the adsorptive drying of solvents at equilibrium in a packed bed of zeolite, *Chemical Engineering Journal* **74**, 197±204.

Carmo M.J. and Gubulin J.C., Ethanol-Water (1997) Adsorption on commercial 3A zeolites: kinetic and thermodynamic, *Braz. J. Chem. Eng.* **14**(3). São Paulo. Available at: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66321997000300004&script=sci_arttext].

Culfaz Ali, Keisling Charles A. and Sand Leonard B., (1973) A Field Test for Molecular Sieve Zeolite, *American Mineralogist*, **58**, 1044-1047.

Culfaz, Charles A. Keisling, Leonard B. Sand, (1976) Test Method for Determining Zeolite, United States Patent, Sept. 28.

Evonik (2010) Evonik Industries, About Plexiglas, Properties of Plexiglas, Available at: <http://www.plexiglas.de/product/plexiglas/en/about/faq/Pages/properties.aspx>

Grim Ralph E., (1953) Clay Mineralogy, McGraw-Hill Book Company

Grimshaw Rex W., (1971) The Chemistry and Physics of Clays, Ernest Benn Limited, London

Helffferich F., (1995) Ion Exchange, Dover publications.

Inglezakis V.J., Grigoropoulou H.P., (2003) Modeling of ion exchange of Pb²⁺ in fixed beds of clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **61**(1-3), 273-282.

Inglezakis V.J., Loizidou M., Grigoropoulou H., (2004) Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**, 570–576.

Inglezakis V.J., Pouloupoulos S.G., (2006) Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, 1st edition.

Ivanova E., Damgaliev D., Kostova M., (2009) Adsorption separation of ethanol – water liquid mixtures by natural clinoptilolite, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, Bulgaria*, **44**(3), 267-274.

Jaycock, M.J., , Parfitt G.D., (1981) Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons, 242-243

Koon Teo Wah and Ruthven Douglas M., (1986) Adsorption of Water from Aqueous Ethanol Using 3-A Molecular Sieves, *Ind. Eng. Chem. Process Des.* **25**, 17-21

Lu Linghong, Shao Qing, Huang Liangliang, Lu Xiaohua, (2007) Simulation of adsorption and separation of ethanol–water mixture with zeolite and carbon nanotube, *Fluid Phase Equilibria* **261**, 191–198

Perry R.H., Green D., (1999) Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7th Edition McGraw-Hill, International Edition.

Pruksathorn P. and Vitidsant T., (2009) Production of Pure Ethanol from Azeotropic Solution by Pressure Swing Adsorption, *American J. of Engineering and Applied Sciences* **2**(1), 1-7

RPlastics, (2010) The Ridout Plastic Store, Plexiglas physical properties, Available at: <http://www.rplastics.com/phprofplac.html>

Saravanan V., Waijers D.A., Ziari M., Noordermeer M.A., (2010) Recovery of 1-butanol from aqueous solutions using zeolite ZSM-5 with a high Si/Al ratio; suitability of a column process for industrial applications, *Biochemical Engineering Journal*, **49**, 33–39

Suzuki M., (1990) Adsorption Engineering, Elsevier.

Tihmillioglu Funda, Ulku Semra, (1996) Use of Clinoptilolite in Ethanol Dehydration, *Separation science and technology*, **31**(20), pp. 2855-2865

Woinarski A.Z., Snape I., Stevens G.W., Stark S.C., (2003) *Cold Regions Science and Technology*, **37**(2), 159-168.

Συμπεράσματα

Η διδακτορική διατριβή αφορά την πειραματική διερεύνηση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών. Στη διατριβή επιλέγηκαν να μελετηθούν τρία ορυκτά, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης, τα οποία είναι φυλλοπηριτικά ορυκτά με την μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα σε σχέση με ορυκτά της ίδιας ομάδας, και ο κλινοπτιλόλιθος, ένα τεκτοπηριτικό ορυκτό που ανήκει στην ομάδα των ζεολίθων και χαρακτηρίζεται από την υψηλή ικανότητα εναλλαγής ιόντων. Σημειώνεται ότι, τα τρία αυτά ορυκτά έχουν χαμηλό κόστος, περίπου 200 ευρώ/τόνο, και είναι ορυκτά που βρίσκονται στον Ελληνικό χώρο σε αφθονία. Είναι ενδεικτικό ότι η Ελλάδα είναι η πρώτη παραγωγός χώρα στην Ευρώπη και η δεύτερη στον κόσμο σε σχέση με την παραγωγή ορυκτού μπεντονίτη.

Το πρώτο κεφάλαιο του πειραματικού μέρους της διατριβής, αφορούσε το χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση των πυριτικών ορυκτών (μπεντονίτης, βερμικουλίτης, κλινοπτιλόλιθος) με φυσικοχημικές αναλύσεις οι οποίες περιελάμβαναν:

- Περίθλαση ακτίνων-X (XRD analysis)
- Χημική ανάλυση (XRF)
- Διαφορική θερμική ανάλυση (TG-DTG-DTA)
- Υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR)
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- Ποροσιμετρία αζώτου (BET)
- Κοκκομετρική κατανομή
- Φαινόμενη πυκνότητα και πυκνότητα κλίνης
- Πορώδες

Τα υπό εξέταση υλικά ταυτοποιήθηκαν ως κλινοπτιλόλιθος, μπεντονίτης (75,92% μοντμοριλλονίτης) και βερμικουλίτης. Επίσης, έγινε μια εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση παρεμφερών αποτελεσμάτων για τα υπό μελέτη υλικά, τα οποία συμφωνούν με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής. Σημειώνεται ότι, η δυσκολία αναγνώρισης του κλινοπτιλόλιθου σε σχέση με τον Ευλανδίτη και του βερμικουλίτη σε σχέση με τον υδροβιοτίτη στη βιβλιογραφία, ξεπεράστηκε με συνδυασμό φυσικοχημικών αναλύσεων, οι οποίες έδωσαν τα παρακάτω:

Για Κλινοπτιλόλιθο:

- **Ανάλυση XRD:** Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι στους ευλανδίτες η μεγαλύτερη κορυφή δίδεται σε $d \sim 8.99 \text{ \AA}$, ενώ στους κλινοπτιλόλιθους σε $d \sim 3.98 \text{ \AA}$, όπου η δεύτερη τιμή είναι πολύ κοντινή με την τιμή που δόθηκε από την πειραματική ανάλυση
- **Σταδιακή θέρμανση μέχρι τους 940°C:** Το δείγμα παραμένει αδιάσπαστο μέχρι τους 740°C, το οποίο φανερώνει την παρουσία κλινοπτιλόλιθου, αφού ο κλινοπτιλόλιθος εμφανίζει υψηλή θερμική σταθερότητα, σε αντίθεση με τον ευλανδίτη που σε θερμοκρασία 500-550°C καταστρέφεται η δομή του. Ο Tsitsishvili et al., αναφέρουν ότι η διάσπαση των ορυκτών συμβαίνει για ευλανδίτη στους 350-400°C, ενώ για κλινοπτιλόλιθο στους 450-550°C ή και σε μερικές περιπτώσεις στους 750°C
- **Ανάλυση TG-DTA:** Από τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι η απομάκρυνση νερού γίνεται σε ένα στάδιο, πράγμα που ενισχύει τη θεώρηση του υλικού μας ως κλινοπτιλόλιθο, αφού η απομάκρυνση H₂O στο εύρος 25-400°C στους ευλανδίτες, λαμβάνει μέρος σε δύο στάδια.
- **Ανάλυση XRF:** Από τη χημική ανάλυση του ζεόλιθου, υπολογίζεται η αναλογία του συνολικού nSi/nAl (μη κρυσταλλικό λόγο προσμίξεων), η οποία ισούται με 5.25. Η αναλογία αυτή υποδεικνύει την παρουσία κλινοπτιλόλιθου και όχι ευλανδίτη. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ορυκτά με αναλογία Si/Al < 4 χαρακτηρίζονται ως ευλανδίτες, ενώ με αναλογία Si/Al > 4 χαρακτηρίζονται ως κλινοπτιλόλιθοι.

Για Βερμικουλίτη: Από τη χημική ανάλυση φαίνεται ότι η χαμηλή περιεκτικότητα σε K₂O και η υψηλή σε MgO, υποδεικνύει την παρουσία τυποικού μαγνησιούχου βερμικουλίτη και όχι υδροβιοτίτη.

Στη συνέχεια, τα υλικά κοσκινίστηκαν με αποτέλεσμα να προκύψουν οι εξής κοκκομετρίες ανά υλικό: 90-180μm, 180-250μm, 250-315μm, 315-500μm, 1,4-2mm και 2-5mm (κλινοπτιλόλιθος, βερμικουλίτης),

<180μm (μπεντονίτης). Για μικρές κοκκομετρικές ζεόλιθου (90-180μm και 180-250μm), πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική κατανομή του δείγματος και υπολογίστηκε η μέση τιμή διαμέτρου της εκάστοτε κοκκομετρίας. Πιο συγκεκριμένα για το κλάσμα 90-180μm υπολογίστηκε να είναι 135,38μm η οποία είναι πολύ κοντινή της θεωρητικής (αναμενόμενης) τιμής 135μm. Για το κλάσμα 180-250μm υπολογίστηκε να είναι ίση με 193,39μm, η οποία διαφέρει από την αναμενόμενη μέση τιμή (215μm). Η διαφορά αυτή δικαιολογήθηκε ότι οφείλεται σε θραύση του υλικού κατά την επεξεργασία και κατά τη διαδικασία της μέτρησης

Ο υπολογισμός της πυκνότητας σωματιδίων έγινε με χρήση κλινοπτιλόλιθου κοκκομετρίας 90-180μm, 180-250μm, 250-315μm, 315-500μm και 1,4-2mm με τη μέθοδο της λυκίθου και υπολογίστηκε να είναι ίση με $\rho_p=2,12\text{g/mL}$. Το πορώδες κλίνης κλινοπτιλόλιθου υπολογίστηκε έμμεσα, από τον υπολογισμό της φαινόμενης πυκνότητας πλέγματος και της πυκνότητας κλίνης του υλικού. Τα πειράματα διεξήχθησαν για όλες τις προαναφερόμενες κοκκομετρικές και υπολογίστηκε να είναι ίσο με $\varepsilon=0,585$.

Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής για τα πέντε υπό μελέτη μέταλλα (Pb, Cu, Cr, Zn, Mn), καθώς και η ενεργή τους χωρητικότητα εξήχθη μέσω πειραμάτων διαδοχικών ισορροπήσεων, όπου εξήχθησαν οι χωρητικότητες των ορυκτών. Όλα τα αποτελέσματα ακολουθούν τη σειρά Μπεντονίτης > Βερμικουλίτης > Κλινοπτιλόλιθος, σε σχέση με τη χωρητικότητα.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η ιοντοεναλλαγή μετάλλων - φυσικών ορυκτών σε συστήματα διαλείποντος έργου. Η μελέτη περιελάμβανε τόσο την κινητική όσο και την ισορροπία σε μονοσυστατικά διαλύματα πέντε μετάλλων: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} και Cr^{3+} . Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του pH, της θερμοκρασίας, της ταχύτητας ανάδευσης και της κοκκομετρίας του υλικού στην ιοντοεναλλαγή των μετάλλων.

Η μελέτη της κινητικής της ιοντοεναλλαγής σε συστήματα διαλείποντος έργου κατέληξε στα εξής συμπεράσματα: Η μελέτη επίδρασης του χρόνου στην ιοντοεναλλαγή των μετάλλων έδωσε την ίδια σειρά εκλεκτικότητας για όλα τα μέταλλα: μπεντονίτης > βερμικουλίτης > κλινοπτιλόλιθος. Ως γνωστό τα φυλλοπυριτικά ορυκτά επιτρέπουν την ταχύτερη διέλευση των μετάλλων μέσα από τα στρώματά τους παρά μέσα από τα κανάλια του πορώδους του κλινοπτιλόλιθου. Επίσης, από τα αποτελέσματα διαφάνηκε ότι η κοκκομετρία του υλικού είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής σε φυσικά ορυκτά: κοκκώδες κλινοπτιλόλιθος < κλινοπτιλόλιθος σκόνη. Σημειώνεται ότι, όσο μεγαλύτερη η κοκκομετρία του ορυκτού τόσο μικρότερος ο ρυθμός διάχυσης. Η σειρά εκλεκτικότητας των μετάλλων είναι διαφορετική για το κάθε ορυκτό και είναι για τον κλινοπτιλόλιθο (Pb>Cr>Zn>Cu>Mn), για τον μπεντονίτη (Pb> Zn>Cu>Cr>Mn) και για το βερμικουλίτη (Pb>Zn>Cr>Cu>Mn). Σημαντική παρατήρηση είναι ότι η εκλεκτικότητα των δύο μορφών κλινοπτιλόλιθου είναι ίδια (κοκκώδες και σκόνης), λόγω του ότι η λειοτριβία του ορυκτού αλλάζει μόνο την εξωτερική διάμετρο των κόκκων και όχι την εσωτερική δηλαδή το πορώδες του.

Το pH επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση των μετάλλων και η επίδραση είναι περισσότερο αρνητική όσο πιο όξινο είναι το αρχικό διάλυμα. Επίσης, επηρεάζεται και η σειρά εκλεκτικότητας, η οποία μπορεί να είναι διαφορετική αναλόγως με το αρχικό pH του διαλύματος, αφού επηρεάζεται η υδρόλυση των μετάλλων και άρα το ενεργό φορτίο των εναλλασσομένων μετάλλων. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των H^+ στο διάλυμα αυξάνεται η ανταγωνιστικότητα ως προς τα ιόντα μετάλλων που δύναται να εναλλαχθούν. Ακόμη ένας λόγος μείωσης της απομάκρυνσης με τη μείωση του pH είναι ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, δηλαδή του HNO_3 που χρησιμοποιείται για οξίνιση του διαλύματος, αυξάνεται η πυκνότητα του ιοντικού νέφους και έτσι ελαττώνεται η ευκινησία των ιόντων με αποτέλεσμα να μειώνεται η εναλλαγή.

Η αύξηση της θερμοκρασίας και της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος παίζουν ρυθμιστικό ρόλο στην ιοντοεναλλαγή των μετάλλων στα συστήματα διαλείποντος έργου, διατηρώντας τη σειρά εκλεκτικότητας των ορυκτών σε: μπεντονίτη>βερμικουλίτη>κλινοπτιλόλιθο. Σημειώνεται ότι με την αύξηση θερμοκρασίας αυξάνεται η ευκινησία και η ταχύτητα των ιόντων καθώς και με την αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης ελαττώνεται το πάχος του υγρού οριακού στρώματος μειώνοντας έτσι την αντίσταση κατά τη μεταφορά των κατιόντων και έτσι αυξάνεται ο ρυθμός μεταφοράς του μετάλλου εντός του οριακού στρώματος.

Η μελέτη της ισορροπίας της ιοντοεναλλαγής έδειξε ότι το μέγιστο επιτυγχανόμενο επίπεδο εναλλαγής είναι μεταξύ 0,58-1,67 meq/g για τον κλινοπτιλόλιθο, 2,34-3,4 meq/g για τον μπεντονίτη και 1,25-2,01 meq/g για το βερμικουλίτη, ανάλογα με το υπό εξέταση μέταλλο, γεγονός που σημαίνει ότι πρακτικά τα ιόντα των μετάλλων εκμεταλλεύονται το 25,4-73,6% για τον κλινοπτιλόλιθο, 54,2-78,8% για τον μπεντονίτη και 11,3-18,4% στην περίπτωση του βερμικουλίτη, της θεωρητικής χωρητικότητας των υλικών, κάτω από τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες, δηλ. κανονικότητα διαλύματος 0,01 meq/g και θερμοκρασία 27°C.

Από τις ισόθερμες ισορροπίας για τα τρία υλικά, φαίνεται ότι γενικά η ιοντοεναλλαγή είναι ευνοϊκή για τα περισσότερα μέταλλα, εκτός των περιπτώσεων του ζεόλιθου για χαλκό και χρώμιο όπου είναι γραμμική και σιγμοειδής αντίστοιχα. Επίσης, γραμμική ισόθερμη δόθηκε στην περίπτωση του βερμικουλίτη για το μαγγάνιο. Η σειρά εκλεκτικότητας των ορυκτών είναι μπεντονίτης>βερμικουλίτης>κλινοπτιλόλιθος για Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , και μπεντονίτης>κλινοπτιλόλιθος>βερμικουλίτης για τις περιπτώσεις του Pb^{2+} και Mn^{2+} . Επιπρόσθετα, οι εξής σειρές εκλεκτικότητας προέκυψαν για το κάθε ορυκτό: Ζεόλιθος: $\text{Pb}>\text{Zn}>\text{Mn}>\text{Cu}>\text{Cr}$, Μπεντονίτης: $\text{Cr}>\text{Pb}>\text{Cu}>\text{Zn}>\text{Mn}$, Βερμικουλίτης: $\text{Cr}>\text{Zn}>\text{Cu}>\text{Pb}>\text{Mn}$. Στις ισόθερμες εναλλαγής εφαρμόστηκαν οι εξισώσεις Langmuir και Freundlich για τα πέντε μέταλλα και τα τρία ορυκτά και φαίνεται ότι στις περισσότερες περιπτώσεις ακολουθούν την κατά Freundlich εξίσωση.

Στη συνέχεια έγινε εφαρμογή του τροποποιημένου μοντέλου ισορροπίας Duninin-Astakhov στα συστήματα ιοντοεναλλαγής με τα 3 φυσικά ορυκτά (ζεόλιθος, βερμικουλίτης και μπεντονίτης) η οποία γίνεται για πρώτη φορά στη σχετική βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα υποδείξαν ότι η προτεινόμενη μορφή της εξίσωσης ισορροπίας αντιπροσωπεύει τα πειραματικά αποτελέσματα και δίνει 2 νέες παραμέτρους, την παράμετρος ετερογένειας (n) και την ενέργεια ρόφησης (E kJ/mol). Η παράμετρος ετερογένειας (n) υπολογίστηκε να είναι στο εύρος 1.7–9.5 και η ενέργεια ρόφησης (E) στο εύρος 11,56–24,97 kJ/mol. Σημειώνεται ότι, για $n>2 \rightarrow$ είναι μια ένδειξη της ομοιογένειας της δομής των πόρων των υλικών που χρησιμοποιούνται. Για την περίπτωση του Μπεντονίτη όπου παρουσιάζει υψηλή ενέργεια ρόφησης ($E=24,97\text{KJ/mol}$) πράγμα που υποδεικνύει ότι στη διεργασία παρουσιάστηκε επιφανειακή καταβύθιση εκτός από ιοντοεναλλαγή (ιοντοεναλλαγή 8-16 KJ/mol). Για την περίπτωση του βερμικουλίτη φαίνεται ότι υπάρχουν δύο γραμμικές περιοχές. Επίσης, η ανάλυση έδειξε ότι η απλοποιημένη εξίσωση Dubinin– Astakhov η οποία χρησιμοποιείται για συστήματα ιοντοεναλλαγής δεν είναι κατάλληλη για συστήματα που χαρακτηρίζονται από παράμετρο ετερογένειας διαφορετική από την τιμή 2.

Στο έκτο κεφάλαιο μελετήθηκε η ιοντοεναλλαγή σε κλίνες κλινοπτιλόλιθου και βερμικουλίτη. Περιλαμβάνεται η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στη διεργασία και πραγματοποιείται για τα δύο προαναφερθέντα δείγματα ορυκτού. Η πειραματική μελέτη στηλών ιοντοεναλλαγής έδειξε ότι η ογκομετρική παροχή, η κοκκομετρία και ο τύπος του ορυκτού που χρησιμοποιείται επηρεάζουν την απόδοση της κλίνης, η οποία εκφράζεται με τον όγκο του διαλύματος που υφίσταται κατεργασία έως το σημείο διάσπασης, το οποίο καθορίστηκε στο 10% της συγκέντρωσης εισόδου. Η έκταση της επίδρασης είναι ανάλογη για όλα τα υπό εξέταση μέταλλα. Η απόδοση της διεργασίας αυξήθηκε με τη μείωση της ογκομετρικής παροχής, και της κοκκομετρίας. Σημειώνεται ότι με μικρότερη ογκομετρική παροχή, υπάρχει μεγαλύτερος χρόνος παραμονής στην κλίνη, με αποτέλεσμα μεγαλύτερο χρόνο επαφής διαλύματος με τα σωματίδια του ορυκτού. Στα συστήματα σταθερών κλινών απομάκρυνσης μετάλλων, η απομάκρυνση του αντίστοιχου μετάλλου από κλίνη με βερμικουλίτη απαιτεί μεγαλύτερους όγκους κλίνης (300BV – 30h) σε σχέση με την αντίστοιχη κλίνη με κλινοπτιλόλιθο (70-100BV – 7-9h). Η επιτυγχανόμενη λειτουργική χωρητικότητα, για το εξεταζόμενο εύρος ογκομετρικών παροχών, είναι ένα μεγάλο ποσοστό αυτής που υπολογίστηκε στα συστήματα διαλείποντος έργου, ανάλογα με το μέταλλο και την ογκομετρική παροχή. Αυτό δείχνει ότι η κατάσταση ισορροπίας διαταράσσεται στο δυναμικό σύστημα της κλίνης, και μάλιστα φαίνεται ότι με τη μείωση της ογκομετρικής παροχής πλησιάζει όλο και περισσότερο την κατάσταση ισορρόπησης του συστήματος διαλείποντος έργου. Τέλος, η σύγκριση των συστημάτων διαλείποντος έργου και κλίνης, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξε ότι η κλίνη υπερτερεί όσον αφορά τον χρόνο κατεργασίας, αλλά υστερεί ως προς την ποσότητα ζεόλιθου, αφού απαιτεί περισσότερο υλικό.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και μια νέα συσχέτιση για τη χρήση ζεόλιθου σε ρευστοποιημένες κλίνες. Τέσσερις διαφορετικές κοκκομετρίες, 90-180 μm, 180-250 μm, 250-315 μm, 315-500 μm και 22 διαφορετικές ροές εξετάστηκαν σχετικά με Re_p ίσο με 0,012 μέχρι 1,452, για τη μελέτη ρευστοποίησης κλίνης σωματιδίων κλινοπιλόλιθου. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν καλή συμπεριφορά ρευστοποίησης με επιτυγχάνομενη διαστολή μήκους στο 23-107%, αναλόγως το μέγεθος των σωματιδίων, και έδωσαν χαμηλή μέση τιμή συντελεστή απόκλισης (2%), επιδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε. Ταυτόχρονα, όλες οι κοκκομετρίες έδειξαν ομαλή ροή σε σχέση με τις καμπύλες διογκωμένου ύψους κλίνης. Συμπεραίνεται ότι η εξίσωση Ergun είναι χρήσιμη για τον υπολογισμό της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης, και για τα μεγάλης κοκκομετρίας σωματίδια χρησιμοποιώντας μια σταθερή τιμή σφαιρικότητας ίση με 0,354. Για τη φάση ρευστοποίησης ($u_s > u_{fm}$) η εξίσωση Ergun αποτυγχάνει να αντιπροσωπεύσει τα δεδομένα, καθώς δίδει διάφορες κυμαινόμενες τιμές σφαιρικότητας, ενώ το μοντέλο Richardson-Zaki φαίνεται να συσχετίζει τα δεδομένα για τις μεγάλες κοκκομετρίες μόνο. Στην παρούσα μελέτη, μια νέα συσχέτιση παρουσιάζεται, η οποία ενσωματώνει τις κρίσιμες μεταβλητές του συστήματος (πορώδες, κοκκομετρία και ταχύτητα ρευστοποίησης). Η εξίσωση συνδέει το πορώδες κλίνης με τον Re_p και η εγκυρότητά της εξίσωσης επαληθεύεται για $135 \mu\text{m} < d_p < 408 \mu\text{m}$ και $Re_p < 0.145$ και είναι κατά προσέγγιση ασφαλής μέχρι $\varepsilon_f = 0,72$, η οποία αντιστοιχεί σε 47% διογκωμένης κλίνης.

Συγκριτικά πειράματα ιοντοεναλλαγής μετάλλων μεταξύ σταθεροποιημένης κλίνης και ρευστοποιημένης κλίνης στις ίδιες ακριβώς συνθήκες έδειξαν ότι η σταθεροποιημένη κλίση υπερτερεί έναντι της ρευστοποιημένης σε μονοσυστατικά διαλύματα. Σε πραγματικές συνθήκες (υγρά απόβλητα vs. "καθαρά" μονο-συστατικά διαλύματα μετάλλων) (άλλα μέταλλα ή ακόμη στερεά σωματίδια), αναμένεται η λειτουργία μιας ρευστοποιημένης κλίνης να επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα λόγω της ανάδευσης που επιτυγχάνεται με τη ρευστοποίηση και της αποφυγή προβλημάτων λόγω έμφραξης της κλίνης από στερεά σωματίδια.

Τόσο στη χρήση ρευστοποιημένης κλίνης, όσο και στη χρήση σταθερής κλίνης, παρουσιάστηκαν και αντιμετωπίστηκαν διάφορα προβλήματα κατά την πειραματική διαδικασία. Τα περισσότερα από αυτά ξεπεράστηκαν, ενώ κάποια άλλα βοήθησαν στην καλύτερη κατανόηση της λειτουργίας της διαδικασίας και κατ'επέκταση έπαιξαν το ρόλο τους στην εξέλιξη της πειραματικής διάταξης. Στη σταθερή κλίση, λόγω της μικρής κοκκομετρίας που χρησιμοποιήθηκε, παρουσιάστηκαν προβλήματα στη ροή λόγω έμφραξης της στήλης. Το συγκεκριμένο πρόβλημα επιλύθηκε με το συνεχή έλεγχο της ροής στην έξοδο της στήλης. Κάποια από τα αναπόφευκτα προβλήματα στη ρευστοποιημένη κλίση ήταν το φαινόμενο των σχάσεων, των καναλώσεων και των φυσαλίδων. Τα προβλήματα αυτά αντιμετωπίστηκαν με τη ρύθμιση της ροής στην είσοδο και καλύτερη προετοιμασία της πειραματικής διάταξης.

Στο τελευταίο κεφάλαιο, μελετήθηκε η μεταβολή της θερμοκρασίας σε κλίνες ιοντοεναλλαγής, με πληρωτικό υλικό φυσικά ορυκτά. Σκοπός της πειραματικής μελέτης ήταν να διερευνηθούν τα προφίλ θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην κλίση και να εξεταστούν παράμετροι όπως:

- διαφορετικά διαλύματα μετάλλων και νερού
- διαφορετικά πληρωτικά υλικά
- επίδραση κοκκομετρίας
- επίδραση θερμικής επεξεργασία υλικών

Σύνηθες πρακτική, υλικά όπως είναι ο ζεόλιθος για να χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικό υλικό σε ιοντοεναλλακτικές κλίνες, να εκπλένονται, για απομάκρυνση της επιφανειακής σκόνης και της υγρασίας τους. Η προετοιμασία αυτή διερευνήθηκε κατά πόσο επηρεάζει το θερμοκρασιακό προφίλ της κλίνης. Έτσι έγινε διερεύνηση σε κλίνες με πληρωτικό υλικό ζεόλιθο (α) πλυμένου και ξηραμένου στους 80°C , και (β) ανεπεξέργαστου. Για τον έλεγχο της παραμέτρου αυτής στην ιοντοεναλλαγή, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά αρχικά διαλύματα, σταθερής θερμοκρασίας (δωματίου) και pH (4).

Η αύξηση της θερμοκρασίας στις κλίνες για το πλυμένο και ξηραμένο υλικό είναι έντονη και αυξάνεται μέχρι και $>10^\circ\text{C}$. Το φαινόμενο εξαλείφεται μόνο μετά από την πάροδο 800-1200 sec, ή αντιστοίχως μετά την έλευση 2,22-3,32 BV διαλύματος από την κλίση. Τα προφίλ θερμοκρασιών είναι για όλα τα διαλύματα μετάλλων αλλά και για το υδατικό διάλυμα, παρόμοια. Η μεταξύ τους διαφορά, των μεταλλικών διαλυμάτων και νερού, των $1,5^\circ\text{C}$ και $1,9^\circ\text{C}$ υποδεικνύει ότι ενώ η κύρια αιτία αύξησης της

θερμοκρασίας οφείλεται στη ρόφηση H_2O από το ορυκτό, η διαφορά αυτή να οφείλεται στην ιοντοεναλλαγή των ιόντων μετάλλων. Αυτό με τη σειρά του, υποδεικνύει ένα εξώθερμο φαινόμενο. Ακολουθώς, ελέγχοντας το προφίλ θερμοκρασίας μετά από τις περιόδους μέγιστων τιμών, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία παραμένει υψηλότερη από την αρχική κατά $\approx 1^\circ C$ για H_2O και για τα μέταλλα, π.χ. κατά $1.3^\circ C$ για Pb^{2+} , τουλάχιστον μέχρι τα 1500sec ή 4,15 BV.

Στην περίπτωση μη πλυμένου και ξηραμένου ζεόλιθου, η αύξηση της θερμοκρασίας είναι εμφανώς χαμηλότερη ($<4^\circ C$) από τα πειράματα που προηγήθηκαν με προπλυμένο και ξηραμένο υλικό. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους. Πρώτο, η παρουσία της σκόνης που φράσει τους πόρους και τα κανάλια του ζεόλιθου δυσχεραίνει την ιοντοεναλλαγή. Δεύτερο, η παρουσία του ζεολιθικού νερού, το οποίο ένα μεγάλο μέρος του δεν έχει διαφύγει, αφού δεν έχει ξηραθεί, αποκλείει την απότομη εισαγωγή νερού εντός των πόρων και έτσι την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας.

Η επίδραση του μεγέθους κοκκομετρίας του χρησιμοποιούμενου υλικού, σε κλίμες ιοντοεναλλαγής, έδειξε ότι με τη μείωση της κοκκομετρίας του υλικού, η θερμότητα διαβροχής αυξάνεται, τόσο στις μέγιστες τιμές θερμοκρασίας στην κλίμη, όσο και στη διαφορά της μέγιστης και της θερμοκρασίας εισόδου στα σημεία μελέτης.

Επιπλέον για τη μελέτη της επίδρασης της θερμικής επεξεργασίας των υλικών στη θερμότητα διαβροχής, δείγματα ζεόλιθου προξηράθηκαν σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες ($25, 80, 200, 400^\circ C$). Από τα αποτελέσματα φαίνεται μια γραμμική σχέση της θερμότητας διαβροχής σε συνάρτηση με τη θερμική επεξεργασία. Αξιοπρόσεκτες είναι οι πολύ μεγάλες θερμοκρασίες στην περίπτωση της ξήρασης σε $200^\circ C$ και $400^\circ C$. Σε ξήραση στους $80^\circ C$ οι μέγιστες θερμοκρασίες φθάνουν σε μια μέγιστη τιμή κοντά στους $35^\circ C$, ενώ σε $200^\circ C$ στους $68^\circ C$, και για την καύση στους $400^\circ C$ στους $93,7^\circ C$.

Οι θερμοκρασίες αυτές εκτός του ότι μπορεί να χρησιμοποιηθούν προς εκμετάλλευση σε διάφορες άλλες διεργασίες, εγκυμονούν και κάποιους κινδύνους που πρέπει να τυγχάνουν προσοχής στο σχεδιασμό διεργασιών με στήλες κατασκευασμένες από Plexiglas. Αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι το Plexiglas πάνω από κάποιες θερμοκρασίες ($>70-80^\circ C$) αρχίζει να καταστρέφεται. Στην παρούσα εργασία, παρατηρήθηκε μικρή φθορά της στήλης μετά την πειραματική διαδικασία, και αυτό οφείλεται στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες που επιτεύχθηκαν.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρθηκαν πιο πάνω, υποδεικνύουν ότι στην περίπτωση μελετών που στοχεύουν στη μοντελοποίηση διεργασιών, όπου θεωρούνται ισοθερμοκρασιακές κλίμες, τα δείγματα ορυκτών που θα χρησιμοποιηθούν πρέπει να διαβρέχονται καλά πριν από την έναρξη οποιοδήποτε πειράματος, ώστε να αποφεύγεται η αρχική αύξηση της θερμοκρασίας όπου καθιστά τη διεργασία μη ισόθερμη.

Η διδακτορική αυτή διατριβή χαρακτηρίζεται από υψηλό βαθμό καινοτομίας, δεδομένου ότι βασίζεται στην πειραματική λειτουργία και μελέτη του φαινομένου της ιοντοεναλλαγής σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου αλλά και σε σταθερές και ρευστοποιημένες κλίμες. Ο προσδιορισμός των ισόθερμων εναλλαγής σε τρία διαφορετικά ορυκτά και για πέντε διαφορετικά μέταλλα. Η συμπεριφορά των τριών ορυκτών σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου για την απομάκρυνση μετάλλων κάτω από διάφορες συνθήκες pH, μεγέθους σωματιδίων, θερμοκρασίας και συνθηκών ανάδευσης. Η ιοντοεναλλαγή σε σταθερές κλίμες υπό διάφορες συνθήκες και η σύγκριση διαφορετικών ορυκτών ως πληρωτικά υλικά. Ο σχεδιασμός κλίμης ρευστοποίησης σωματιδίων κλινοπιλόλιθου. Η συστηματική υδροδυναμική μελέτη ρευστοποίησης κλιμών ζεόλιθων με νερό ως μέσο ρευστοποίησης και ακόμη η μελέτη της ιοντοεναλλαγής σε ρευστοποιημένες κλίμες σε σύγκριση με σταθερές κλίμες ιοντοεναλλαγής. Η μελέτη των προφίλ θερμοκρασίας που αναπτύσσονται σε κλίμες ιοντοεναλλαγής αλλά και των παραμέτρων και συνθηκών που την επηρεάζουν όπως είναι το μέγεθος σωματιδίων, η χρήση διαφορετικών πληρωτικών ορυκτών και η προεπεξεργασία τους όπως είναι η έκπλυση και ξήραση τους διερευνήθηκαν στη διατριβή. Από τις παραπάνω πειραματικές μελέτες προέκυψε η εφαρμογή της κανονικοποιημένης εξίσωσης Dubinin-Astakhov για τα τρία υλικά για πρώτη φορά στη σχετική βιβλιογραφία καθώς και η εξαγωγή μιας νέας εξίσωσης στη σχετική βιβλιογραφία των ρευστοποιημένων κλιμών, όπου συσχετίζει το πορώδες κλίμης με τον Re_p , παρουσιάζουν πρωτότυπο χαρακτήρα.

Σύμβολα

A: εμβαδόν διατομής κλίνης
 \AA : ιοντικές ακτίνες σε Angstrom
 AD: Ρόφηση (Adsorption),
 Ar: αριθμός του Αρχιμήδη
 a_u : ειδική εξωτερική επιφάνεια κλίνης
 BV: φαινόμενος όγκος κλίνης
 C: συγκέντρωση του κατιόντος στην υγρή φάση
 $C_{e,i}$: συγκέντρωση του κατιόντος στη υγρή φάση
 C_e : είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του κατιόντος στο διάλυμα
 C_{K_0} : συντελεστής εξόδου ανοίγματος κατανομέα
 C_0 : είναι η αρχική συγκέντρωση του κατιόντος στο διάλυμα
 c_{ref} : τιμές αναφοράς στη στερεά φάση
 C_s : η διαλυτότητα του ιόντος
 D: διάμετρος της κλίνης
 DA: ισόθερμη Dubinin–Astakhov
 d_e : διάμετρος σφαίρας
 $D_i(\overline{D_i})$: συντελεστής διάχυσης ουσίας στη στερεή φάση
 D_L : συντελεστής αξονικής διασποράς
 d_p : διάμετρος σωματιδίου
 D_p : συντελεστής διάχυσης στους πόρους
 DR: ισόθερμη Dubinin–Radushkevich
 D_R : συντελεστής ακτινικής διασποράς.
 D_s : συντελεστής διάχυσης στερεάς φάσης
 D_0 : διάμετρος των ανοιγμάτων
 E.C.: ενεργή χωρητικότητα
 E: ενέργεια προσρόφησης
 E_0 : αδιάστατος αριθμός Eotvos
 f: συντελεστής τριβής Fanning,
 Fr: ο αριθμό Froude
 Fr: σταθερά εξίσωσης ισορροπίας Freundlich
 g: επιτάχυνση της βαρύτητας
 G: φαινόμενη μαζική ταχύτητα του ρευστού
 G_{fm} : φαινόμενη μαζική ταχύτητα του ρευστού βασιζόμενη στην ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης
 h: σταθερά ανάλογη με τη φύση του υγρού και της επιφάνειας
 H: το ύψος της σταθεροποιημένης κλίνης
 h_d : το δυναμικό παρακράτημα
 $h_{e,s}$: το στατικό παρακράτημα
 H_f : το ύψος της ρευστοποιημένης κλίνης
 h_s : το στατικό παρακράτημα
 h_t : το συνολικό παρακράτημα
 IE: Ιοντοεναλλαγή
 IEC: ιδανική χωρητικότητα
 J_i : ροή των moles ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας του είδους που διαχέεται
 k: αγωγιμότητα
 K: σταθερά ισορροπίας
 K: συντελεστής αντίστασης.
 k_f : ο συντελεστής συναγωγής
 L: το μήκος κύριου όγκου της κλίνης
 L: το μήκος του κατανομέα
 L_a : σταθερά εξίσωσης ισορροπίας Langmuir
 M.E.L.: Μέγιστο επίπεδο εναλλαγής - διαθέσιμη χωρητικότητα
 M.E.L.: Μέγιστο επίπεδο εναλλαγής ομοιοντικής μορφής - ολική διαθέσιμη χωρητικότητα
 M: η ολική μάζα του προσροφητή

M_k : μάζα του κόκκου σωματιδίου
 n : ολικό πορώδες
 n : παράμετρος ετερογένειας
 P/P_o : η σχετική πίεση
 ρ_b : πυκνότητα κύριου όγκου κλίνης
 Pe : αριθμός Peclet
 P_i : είναι το κλάσμα κάθε ορυκτού που περιέχεται στο δείγμα i και έχει ιδανική χωρητικότητα IEC_i .
 Q : η ογκομετρική παροχή
 q : συγκέντρωση του κατιόντος στη στερεά φάση – ενεργή χωρητικότητα
 $q_{e,i}$: συγκέντρωση του κατιόντος στη στερεά φάση
 q_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της στερεάς φάσης
 Q_e : το ποσό της ροφούμενης ουσίας
 Q_M : η τελική ροφωμένη χωρητικότητα
 q_{max} : μέγιστη συγκέντρωση εναλλάξιμων ιόντων ή προσροφημένης ουσίας στη στερεή φάση (λειτουργική χωρητικότητα)
 q_{ref} : τιμές αναφοράς στην υγρή φάση
 Q_{rel} : σχετική ογκομετρική παροχή – ταχύτητα χώρου
 q_o : αρχική συγκέντρωση ουσία στη στερεή φάση
 R : ακτινική συντεταγμένη
 r : η απόσταση από το κέντρο του σωματιδίου
 R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων
 Re_p : ο σωματιδιακός αριθμός Reynolds
 Re_t : ο σωματιδιακός αριθμός Reynolds βασισμένος στη φαινομενική ταχύτητα καταβύθισης
 r_o : η ακτίνα σωματιδίου
 T : θερμοκρασία
 t : χρόνος
 t_{avr} : μέσος χρόνος παραμονής
 TEC : μέγιστη θεωρητική χωρητικότητα
 t_{res} : είναι ο χρόνος επαφής (παραμονή)
 u : είναι η θερμότητα διαβροχής ανά μονάδα επιφάνειας,
 u : πραγματική ταχύτητα ροής
 u_{fm} : η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης
 u_I : η ταχύτητα εισαγωγής του ρευστού στον κατανομέα
 u_{max} : η μέγιστη επιτρεπτή ταχύτητα
 u_o : η μέση ταχύτητα ροής στην έξοδο του ανοίγματος κλίνης
 u_s : η ταχύτητα λειτουργίας της ρευστοποιημένης κλίνης
 u_s : η φαινόμενη ταχύτητα του υγρού
 u_t : η φαινομενική ταχύτητα καταβύθισης,
 u_o : τελική ταχύτητα κατακάθισης, των μεμονωμένων σωματιδίων.
 u_ϕ : φαινόμενη ταχύτητα ροής
 V : ο όγκος του σωματιδίου
 V : όγκος διαλύματος ο οποίος έχει περάσει από το χρόνο $t=0$
 V_o : ο ολικός όγκος κλίνης
 V_{BR} : όγκος διαλύματος που έχει διέλθει από κλίνη έως το σημείο διάσπασης
 $V_{eff,B}$: είναι ο όγκος εκροής μέχρι το σημείο διάσπασης (breakthrough)
 $V_{eff,O}$: είναι ο όγκος εκροής μέχρι την πρώτη εμφάνιση της διαλυτής ουσίας στο ρεύμα εξόδων
 $V_{eff,T}$: είναι ο όγκος εκροής μέχρι η συγκέντρωση της διαλυτής ουσίας να είναι ίση με τη συγκέντρωση εισόδου
 V_o : ο φαινόμενος όγκος της κλίνης
 V_s : όγκος διαλύματος ο οποίος περιέχει τόση διαλυμένη ουσία όση θα χρειαζόταν για να κορεστεί η κλίνη, εάν όλη αυτή μεταφερόταν εξολοκλήρου στη στερεά φάση
 V_{tot} : ο όγκος εξόδου του διαλύματος
 V_K : συνολικός όγκος διακένων
 $V_{κλ}$: ο όγκος της κλίνης
 $V_{oκ}$: συνολικό όγκο του πετρώματος /εδάφους
 W : το έργο που χρειάζεται για το διαχωρισμό των δύο επιφανειών

X: αδιάστατη συγκέντρωση ουσίας στην υγρή φάση
 Y: αδιάστατη συγκέντρωση ουσίας στη στερεή φάση
 Z: ύψος κλίνης
 Z_{fm} : είναι το ύψος κλίνης σε αρχική ρευστοποίηση
 z_i : σθένος του ιόντος i

Ελληνικά Σύμβολα

A: η επιφάνεια του σωματιδίου
 a' : η ειδική επιφάνεια
 A_0 : συνολική διατομή των ανοιγμάτων
 $\delta.σ.$: ο δείκτης σφαιρικότητας
 Δp : η πτώση πίεσης
 ϵ : πορώδες κλίνης
 ϵ_f : πορώδες ρευστοποιημένης κλίνης
 ϵ_{fm} : πορώδες ελάχιστης ρευστοποίησης
 ϵ_p : εσωτερικό πορώδες σωματιδίου
 Z είναι το μήκος της κλίνης,
 ζ : μηχανική παράμετρος
 Θ : σταθερά Thomas,
 Λ : ισοδύναμη αγωγιμότητα,
 $\lambda^+ - \lambda^-$: ευκινησίες διαφόρων ιόντων
 μ : το δυναμικό ιξώδες του υγρού
 N: αριθμός ανοιγμάτων
 v : το κινηματικό ιξώδες
 N_i : ο αριθμός των μονάδων μεταφοράς
 ρ : η πυκνότητα του ρευστού
 ρ_b : πυκνότητα κλίνης
 ρ_h : η υδραυλική πυκνότητα των σωματιδίων
 ρ_p : σωματιδιακή πυκνότητα
 ρ_s : σκελετική πυκνότητα
 ρ_i : πραγματική πυκνότητα
 σ_L : η επιφανειακή τάση
 T: θερμοκρασία
 τ : θεωρητικός χρόνος παραμονής
 τ_s : ο γεωμετρικός χρόνος χώρου αντιδραστήρα (δηλ. βάση του φαινόμενου όγκου κλίνης).
 τ_v : ταχύτητα χώρου
 Y: αδιάστατη συγκέντρωση στη στερεά φάση
 Φ_s ή Ψ : σφαιρικότητα σωματιδίου
 X: αδιάστατη συγκέντρωση στην υγρή φάση

Παράρτημα Ι. Δημοσιευμένο Έργο

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Επιστημονικά Συνέδρια

1. Removal of Pb(II) From Aqueous Solutions By Using Clinoptilolite and Bentonite as an Adsorbent, V.J.Inglezakis, M.A.Stylianou, D. Gkantzou, M.D.Loizidou, 9th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes Island, Greece, 1-3 September 2005.
2. Removal of Cu(II) in fixed bed column and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents”, M. Stylianou, V. Inglezakis, K. Moustakas, S. Malamis, M. Loizidou, MEDAWATER International Conference, Sustainable Water Management, Rational Water Use, Wastewater Treatment and Reuse, Marrakech, Morocco, 8-10 June, 2006.
3. Preliminary Studies on the Temperature Variation in Ion Exchange Fixed Beds, Vassilis J. Inglezakis, Marinos Stylianou and Maria Loizidou, International Conference of Applied Sciences. Chemistry and Chemical Engineering, CISA – 2010, Slanic Moldova, Romania, 8-11 April, 2010
4. Fluidization of irregular-shaped zeolite particles, Vassilis J. Inglezakis, Marinos Stylianou and Maria Loizidou, International Conference of Applied Sciences. Chemistry and Chemical Engineering, CISA – 2010, Slanic Moldova, Romania, 8-11 April, 2010

Δημοσιεύσεις σε Ελληνικά Επιστημονικά Συνέδρια

5. Διερεύνηση και Βελτιστοποίηση Συστημάτων Χρήσης Φυσικών Ζεόλιθων και Άλλων Ορυκτών Υλικών Σε Περιβαλλοντικές Εφαρμογές”, Πυθαγόρας, ΕΠΕΑΕΚ ΙΙ”, Στυλιανού Μαρίνος, Βασίλης Ιγγλεζάκης, Αχιλλέας Παπαδόπουλος, Κώστας Μουστάκας, Αικατερίνη Χαραλάμπους, Μαρία Λοϊζίδου, Συνέδριο για την επιστημονική έρευνα στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο 5-8 Ιουλίου 2007, Πλωμάρι Λέσβου
6. The use of the solubility-normalized Dubinin-Astakhov adsorption isotherm for ion exchange systems, V.J.Inglezakis, S.G. Pouloupoulos, M. Stylianou, M.D. Loizidou, 6th Pan Hellenic Conference of Chemical Engineering, Athens, Greece, 31 May– 2 June 2007

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά

7. Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. V.J. Inglezakis, M.A. Stylianou, D. Gkantzou, M.D. Loizidou, Desalination, 210, 248-256, 2007.
8. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column, M.A. Stylianou, M.P. Hadjiconstantinou, V.J. Inglezakis, K.G. Moustakas, M.D. Loizidou, Journal of Hazardous Materials, Volume 143, Issues 1-2, Pages 575-581, 8 May 2007.
9. Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. Marinos A. Stylianou, Vassilis J. Inglezakis, Konstantinos G. Moustakas, Simos Ph. Malamis, Maria D. Loizidou. Desalination 215, 133–142, 2007.
10. Ion exchange and adsorption equilibrium studies on clinoptilolite, bentonite and vermiculite, V.J.Inglezakis, M.Stylianou and M.Loizidou, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71, 279-284, 2010.
11. Hydrodynamic Studies on Zeolite Fluidized Beds. Inglezakis Vassilis J., Stylianou Marinos, Loizidou Maria, International journal of chemical reactor engineering. 8, A126, 2010.

Μελλοντικές Εργασίες για Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά

12. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} on natural clinoptilolite, bentonite and vermiculite Marinos Stylianou, *Vassilis Inglezakis, and Maria Loizidou*, *ΒΡΙΣΚΕΤΑΙ ΣΤΗ ΣΥΓΓΡΑΦΗ*
13. Characterization of natural silicate minerals for their use as adsorbents in ion exchange systems, Marinos Stylianou, Vassilis Inglezakis, and Maria Loizidou, *ΒΡΙΣΚΕΤΑΙ ΣΤΗ ΣΥΓΓΡΑΦΗ*
14. Heat of wetting in fixed bed columns of minerals, Marinos Stylianou, Vassilis Inglezakis, and Maria Loizidou, *ΒΡΙΣΚΕΤΑΙ ΣΤΗ ΣΥΓΓΡΑΦΗ*

Ευρετήριο

A

αγωγιμότητα	334, 384
άμορφοποίηση	248
ανάδευση	287
ανακρυστάλλωση	251
ανοιχτοί πόροι	221
ανωροή	176
απόβλητα	54
αποθέσεις	36
απορρόφησης	89
απορρυπαντικά	49
αποσκλήρυνση νερού	96
αργίλιο	6
άργιλοι	16
Αριστοτέλης	1
αφυδάτωση	40, 248

B

βαρέα μέταλλα	139
βερμικουλίτης	28, 33
βιομηχανικά ορυκτά	1

Δ

διαβροχή	180
διαθέσιμη χωρητικότητα	104
διαλείποντος	viii, 54, 109, 111, 134, 269, 270
διασπορά	21, 181
διατροφή	56
διαλύοι	36, 40
διαφορική θερμική ανάλυση	216, 263
διογκωμένη κλίση	191, 345
διογκωμένος	33
διόγκωση	27, 32, 97
δομική μονάδα	3, 36
δόνηση κάμψης	224
δόνηση τάσης	224
δυναμικό διάχυσης	129
δυσσομίες	58

E

εκλεκτικότητα	99, 274
ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης	198
εμβολικής ροή	177
εμφανίσεις	1
εναλλάξιμα κατιόντα	105
εναλλάξιμα ιόντα (counterions)	103
ενεργή χωρητικότητα	105, 108, 110
ενεργό πορώδες	131
Ενυδάτωση	38
εξαγωγές	65
εξισώσεις Langmuir	298
εξίσωση Dubinin-Astakhov	122
εξίσωση Dubinin-Radushkevich	309
εξίσωση Ergun	350
επιρρόφηση	89
εσωτερικό πορώδες	197, 386
ευλανδίτη	45, 46, 237, 238

ευλανδίτης	43
ευνοϊκή ισορροπία	327

Z

ζεολιθικό νερό	33, 45
ζεόλιθος	33

H

ηθμός	41
ηλεκτρονική μικροσκοπία σαρώσεως (SEM)	216, 263
ηφαιστειακά	2

Θ

Θεόφραστος	1
θερμική ανάλυση	247
θερμοστοιχεία (K τύπου)	365
θερμότητα διαβροχής	360, 361, 364, 379
θεωρητική χωρητικότητα	105, 109, 223
θιξοτροπία	19
θρόμβωση	21

I

ιατρική	59
ιδανική χωρητικότητα	105
ιζηματογενή	2
ινοπυριτικά	5, 11
ιξώδες	19
ιοντικός	4
Ιοντοανταλλακτική ικανότητα	18
ιοντογενείς ομάδες	104
ιοντογενείς κέντρα	105
ιοντοεναλλαγή	95, 103, 360
ιοντοεναλλάκτη	103
ιοντοεναλλάκτης	96
ισόθερμες	93, 94
ισόθερμες εναλλαγής	271
ισόθερμες ισορροπίας	293
ισόθερμο Freundlich	120
ισόθερμο Langmuir	119
ισορροπία	118, 293
ιστορία ιοντοεναλλαγής	100
ιχθυοκαλλιέργειες	57

K

καμπύλη ισορροπίας	107
καναλιών	44
κατανομή	186
κατωροή	176
κινητική	168, 271
κλίσεις	338, 344
κλινοπτιλόλιθος	45
κοιλότητες	36
κοιτάσματα	1, 26
κοκκομετρία	204
κοκκομετρική κατανομή	221, 262
κομποστοποίηση	57
κυκλοπυριτικά	5, 10

Λ	
λειτουργική χωρητικότητα.....	105, 118, 333, 334
λήκυθος	222

Μ	
μαγγάνιο	147
μαγματικά	2
μακροπόροι	89
μακροπορώδες	258
μέγεθος κλίνης.....	190
μέγιστο επίπεδο εναλλαγής	105, 106, 110, 270
μέθοδος BET	216, 264
μεσοπόροι.....	89
μεσοπορώδες.....	258
μικροπόροι.....	89
μικροπορώδες.....	258
μόλυβδος	150
μοντμοριλλονίτη	21
μοντμοριλλονίτης	17
μπεντονίτης.....	24

Ν	
Νεκρές ζώνες	178
νησοπυριτικά	5, 9

Ο	
ογκομετρική παροχή.....	345
οικοδομική.....	54
ολικό πορώδες.....	130, 385
ομοιοπολικός.....	4
οξύτητα	277
ορθοπυριτικά.....	5
ορυκτό.....	1

Π	
παραγωγή	62, 65, 69
παράμετρος ετερογένειας	310, 314
περίθλαση ακτινών-Χ.....	216, 263
πέτρωμα	1
πλαστικότητα.....	18
πλήρωση στήλης.....	186
πολυμερισμός.....	4
πόροι.....	221
ποροσιμετρία.....	258
πορώδες.....	1, 89, 130, 196
πορώδες κλίνης.....	185, 201
προσρόφηση του ύδατος.....	20
πραγματική χωρητικότητα.....	105, 111
πρακτική χωρητικότητα	103, 106
προσρόφηση.....	89
πυκνόμετρο.....	222
πυκνότητα.....	42, 196, 200, 221
πυκνότητα κλίνης.....	197

πυριτικά.....	3
πωλήσεις.....	79

Ρ	
ρευολογία	19
ρευστοποιημένη κλίνη.....	192, 341, 342
ρευστοποίηση.....	191, 194, 209, 339
ρητίνες	104
ρητινη	107
ρόφηση.....	89, 360

Σ	
σημείο διασπάσεως.....	163
σκελετική πυκνότητα	196
σταθερές κλίνες	318
σταθεροποιημένη κλίνη	162, 176, 320
Στάσιμες ζώνες.....	178
στήλη	343
συνθετικοί ζεόλιθοι	47
συντελεστής κατανομής	271
σφαιρικότητα.....	204, 206, 386
σωματιδιακή πυκνότητα.....	196
σωροπυριτικά.....	5, 10

Τ	
τεκτοπυριτικά	6, 15
τιμές.....	64, 67, 80

Υ	
υγρό παρακράτημα	183
υδατοπερατότητα.....	21
υτέρυθρη φασματοσκοπία	216, 263

Φ	
φαινομενική χωρητικότητα	106
φαρμακοβιομηχανία	51, 59
φυλλοπυριτικά.....	6, 13

Χ	
χαλκός.....	152
χημική ρόφηση	93
χρήσιμη χωρητικότητα	106
χρώμιο	142
Χωρητικότητα	292
χωρητικότητα.....	102, 103, 109, 235, 236
χωρητικότητα διάσπασης.....	105, 108

Ψ	
ψευδάργυρος	145
ψευδοδομή.....	225