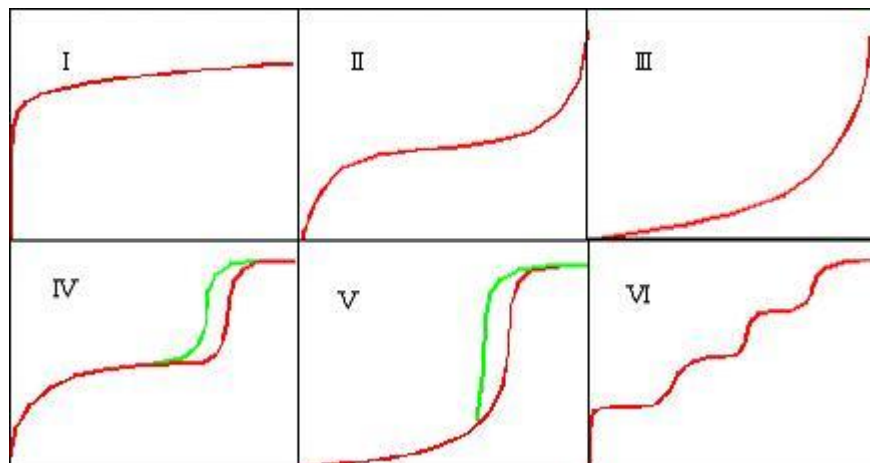




ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ ΕΜΠΟΡΙΟΥ ΚΑΙ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟ ΑΠΟ ΦΛΟΙΟ ΡΥΖΙΟΥ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ ΒΑΣΙΛΙΚΗ

ΚΟΛΛΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ

ΚΩΤΤΗ ΜΕΛΙΝΑ

ΧΑΝΙΑ2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά την υπεύθυνη καθηγήτριά μας κα. Μελίνα Κώττη για την εμπιστοσύνη που μας έδειξε παραχωρώντας μας το συγκεκριμένο θέμα καθώς και για την επίβλεψη της πτυχιακής μας εργασίας, τον απεριόριστο χρόνο που μας αφιέρωσε για την αμέριστη συμπαράστασή της, όπως επίσης και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή της, για την υλοποίηση διαφόρων θεμάτων, αλλά και για την υπομονή και επιμονή που έδειξε καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της πτυχιακής μας εργασίας.

Τέλος θα θέλαμε να απευθύνουμε τις ευχαριστίες μας στους γονείς μας, οι οποίοι μας στήριξαν στις σπουδές μας με οποιοδήποτε τρόπο, φροντίζοντας έτσι για την καλύτερη δυνατή μόρφωσή μας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ		2
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6	
ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ(ΣΤΑ ΑΓΓΛΙΚΑ)	7	
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1– ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>		8
1. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ		8
2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ	8	
3. ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	8	
<i>A. ΧΡΩΜΑ (COLOR)</i>		8
<i>B. ΘΟΛΟΤΗΤΑ (TURBIDITY)</i>		9
<i>Γ. ΟΣΜΗ – ΓΕΥΣΗ (ODOR - TASTE)</i>	9	
Δ. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (DENSITY)		9
<i>E. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (pH)</i>		9
<i>ΣΤ. ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (CONDUCTIVITY)</i>		9

H. ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ (HARDNESS)

9-10

4. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ10

5. ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ (ή ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΕΣ) ΟΥΣΙΕΣ10-14

6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΟΥ

14-15

7. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ15

7.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

15-17

7.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

17-18

7.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ18

7.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ18-19

7.5 ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΠΟΡΩΝ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ19

7.6 ΜΕΓΕΘΟΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ 19-20

7.7 ΣΤΑΔΙΑ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ20-21

7.8 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ21-24

7.9 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ24-25

8. ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ(BIOCHAR)26

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ(ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ, ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ)</u>	27-30
--	--------------

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</u>	31
--	-----------

<i>3.1 ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</i>	31
<i>3.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ</i>	32
<i>3.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ</i>	32
<i>3.4 ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΣΤΟΝ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ</i>	32-36
<i>3.5 ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΣΤΟ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ</i>	35-40
<i>3.6 ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ</i>	40-41
<i>3.7 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ</i>	42-43
<i>3.8 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΔΥΟ ΕΝΩΣΕΩΝ</i>	43

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4– ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	44
--	-----------

<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	45
----------------------------	-----------

ΕΛΛΗΝΙΚΗ45

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ 45-46

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην εποχή μας η ρύπανση του νερού ολοένα και αυξάνεται. Είναι λοιπόν επιτακτική η ανάγκη για νερό απαλλαγμένο από ρύπους. Η προσρόφηση είναι μία μέθοδος που συνεχώς κερδίζει έδαφος γιατί έχει δειχθεί ότι μπορεί να απομακρύνει οργανικές ενώσεις τοξικές από διαλύματα. Το πιο σύνηθες προσροφητικό μέσο είναι ο ενεργός άνθρακας λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας που έχει. Συνήθως παρασκευάζεται από κάρβουνο, κοκκοκάρυδο. Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται η τεχνολογία παραγωγής ενεργού άνθρακα από φθηνές πρώτες ύλες. Η διαδικασία που θα χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση του επίσης συνεχώς εξελίσσεται. Στην εργασία αυτή θα παρασκευασθεί άνθρακας από φλοιό ρυζιού, θα ενεργοποιηθεί με φυσικό τρόπο και θα δοκιμαστεί η αποτελεσματικότητά του στην απομάκρυνση τασιενεργών ενώσεων. Παράλληλα, γίνεται δοκιμή ενός ενεργού άνθρακα του εμπορίου για την αποτελεσματικότητά του στις ίδιες ενώσεις. Γίνεται σύγκριση των δύο προσροφητικών μέσων μεταξύ των και ακολουθεί μία συζήτηση βασιζόμενη σε προηγούμενες εργασίες στην ελληνική και διεθνή βιβλιογραφία.

Λέξεις-κλειδιά: προσρόφηση, ενεργός άνθρακας, τασιενεργές ενώσεις, βιοεξανθράκωμα, φλοιός ρυζιού

ABSTRACT

In the last decades water quality has been deteriorated by pollutants. There is a very intense need for clean water. A method that has become very popular for water and wastewater treatment is adsorption. Adsorption removes many of the toxic organic compounds from aqueous solutions. The most common adsorbent is activated carbon because of its high surface area. It is usually produced by charcoal, coconut by physical or chemical activation. The last years other carbonaceous materials have been tested for the production of activated carbon, such as biomass residues.

In this thesis activated carbon from rice husk has been produced by physical generation, and has been tested for its adsorption capacity for the removal of surfactants from water. At the same time, a commercial activated carbon has been tested with the same compounds. A comparison follows between them and a discussion about other studies from bibliography.

KEYWORDS: adsorption, activated carbon, biochar, rice husk, surfactants

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Το νερό αποτελεί το βασικότερο αγαθό στη ζωή του ανθρώπου. Δεν γίνεται να επιβιώσει χωρίς νερό. Οι ενήλικες χρειάζονται ημερησίως 35-50 g νερού για κάθε κιλό βάρους του σώματός τους, κάτω από κανονικές κλιματολογικές συνθήκες, ενώ τα νήπια κάτω από τις ίδιες συνθήκες χρειάζονται αντίστοιχα 100-150 g, δηλαδή 3 φορές περισσότερο. Το νερό εισέρχεται στο σώμα μας ως πόσιμο, ή σε συνδυασμό με άλλες τροφές ή ποτά, μεταφέροντας ανόργανα άλατα σε ποσότητες πολύ μικρές σε σχέση με την ποσότητά του, των οποίων όμως η ευνοϊκή ή δυσμενής επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό είναι σημαντική.

2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ

Το μόριο του ύδατος αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνου. Επομένως, ο χημικός του τύπος είναι (H_2O) και το μοριακό του βάρος 18.

Η μοριακή δομή του ύδατος, αν και απλή, οδηγεί σε μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες έχουν πρακτικό ενδιαφέρον για την ποιότητα, την επεξεργασία και τη διάθεσή του. Επίσης, εξηγούν την ικανότητα του νερού να διαλύει μεγάλο αριθμό ενώσεων, την αποτελεσματικότητά του ως υγρό για εναλλαγή θερμότητας, την υψηλή του πυκνότητα και την απαιτούμενη υψηλή ενέργεια άντλησης, καθώς και την αντίστροφη επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες του.

Φυσικά, στην καθημερινή ζωή λέγοντας νερό εννοούμε το νερό που περιέχει άλατα που είναι απαραίτητα για τον οργανισμό και όχι το καθαρό ύδωρ. Είναι επικίνδυνη η πόση του καθαρού ύδατος από τον άνθρωπο, καθώς προκαλείται διόγκωση των κυττάρων λόγω του φαινομένου της ώσμωσης.

3. ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

A. ΧΡΩΜΑ (COLOR) :

Το πόσιμο νερό πρέπει να είναι άχρωμο. Η παρουσία χρώματος οφείλεται σε διαλυμένες ή κolloειδείς οργανικές ύλες, ή σε ανόργανες ουσίες. και δε σημαίνει πάντοτε ότι είναι επικίνδυνο. Πρέπει όμως να εξεταστεί χημικά για να αναζητηθεί η προέλευση του χρώματος.

B.ΘΟΛΟΤΗΤΑ (TURBIDITY) :

Το πόσιμο νερό δεν πρέπει να είναι θολό. Η ύπαρξη θολότητας μπορεί να οφείλεται σε κολλοειδείς ανόργανες ή οργανικές ύλες που αιωρούνται. Νερό που είναι θολό πρέπει να ελεγχθεί για ρύπανση. Η κατανάλωση θολού νερού μπορεί να είναι επικίνδυνη για την υγεία, επειδή η απολύμανση του πόσιμου νερού δεν είναι αποτελεσματική αν υπάρχει θολότητα (οι παθογόνοι οργανισμοί εγκλωβίζονται στα σωματίδια που αιωρούνται και προστατεύονται από το απολυμαντικό). Ακόμη, τα σωματίδια μπορεί να απορροφήσουν επιβλαβείς οργανικές ή ανόργανες ουσίες.

Γ.ΟΣΜΗ – ΓΕΥΣΗ (ODOR - TASTE) :

Το πόσιμο νερό πρέπει να είναι άοσμο και άγευστο. Οσμή και γεύση που οφείλονται σε χημικές ουσίες, όπως φαινόλες, χλώριο, αμμωνία, υδρόθειο, κλπ., είτε σε μικροοργανισμούς, είναι ανεπιθύμητες. Νερό με έντονη οσμή πιθανόν να είναι ρυπασμένο, οπότε πρέπει να εξεταστεί για να βρεθεί η αιτία.

Δ.ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (DENSITY) :

Η πυκνότητα του νερού εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Στους 0 °C ο πάγος έχει πυκνότητα 0,91671 g/mL, ενώ το νερό στους 0°C έχει πυκνότητα 0,99867 g/mL. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι ο πάγος διογκώνεται κατά 8,3%, επιτρέποντας έτσι τη διατήρηση της ζωής κάτω από τις παγωμένες επιφάνειες υδάτινων οικοσυστημάτων, (η μέγιστη πυκνότητα του νερού είναι 1,00000 g/mL στους 3,98C). Από την άλλη όμως, απαιτεί τη λήψη μέτρων για την προστασία των συστημάτων επεξεργασίας και μεταφοράς του νερού από την ψύξη (Μανασσής, 2001).

Ε.ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (pH):

Είναι ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου. Το pH δείχνει αν το νερό είναι όξινο ή αλκαλικό. Τα περισσότερα νερά στη φύση έχουν pH = 6-9. Το pH δεν έχει άμεση επίπτωση στην υγεία, αλλά επηρεάζει τη διαβρωτικότητα του νερού.

ΣΤ.ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (CONDUCTIVITY):

Η αγωγιμότητα είναι η αριθμητική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτή η ικανότητα εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, την ολική τους συγκέντρωση, το σθένος, καθώς και τη θερμοκρασία μέτρησης. Το καθαρό νερό δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Η αγωγιμότητα στα νερά αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Μετράται σε microsiemens ανά εκατοστό (μS/cm). Η παραμετρική τιμή για την αγωγιμότητα του νερού είναι 2500 μS/cm στους 20°C.

Ζ.ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ (HARDNESS):

Η σκληρότητα εκφράζει το σύνολο των διαλυμένων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου. Διακρίνεται σε:

α) ανθρακική (ή παροδική) σκληρότητα, που οφείλεται στα ανθρακικά και στα όξινα ανθρακικά άλατα και,

β) μη ανθρακική (ή μόνιμη) σκληρότητα, που οφείλεται στα υπόλοιπα άλατα (χλωριούχα, θειικά).

Νερό με σκληρότητα μέχρι και 500mg/LCaCO₃ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πόσιμο, αλλά οι πιο καλές τιμές είναι μεταξύ 80-150. Νερά με σκληρότητα 0-100 mg/LCaCO₃ χαρακτηρίζονται ως “μαλακά”, από 100-200 mg/LCaCO₃ ως “μέσης σκληρότητας”, από 200-300 mg/LCaCO₃ ως “σκληρά”, και από 300 και πάνω ως “πολύ σκληρά”. Άλλες μονάδες έκφρασης της σκληρότητας είναι ο γαλλικός (°F) και ο γερμανικός (°G) βαθμός σκληρότητας.

4. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Οι περιεχόμενες οργανικές ενώσεις στο νερό είναι φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης. Οι ενώσεις που υπάρχουν φυσικά στο νερό προέρχονται από την αποικοδόμηση φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων. Είναι γνωστές ως χουμικές ενώσεις και χωρίζονται σε χουμικά οξέα, φουλβικά οξέα και χουμίνες. Η συγκέντρωσή τους στο νερό μπορεί να ποικίλλει από μηδενικές συγκεντρώσεις μέχρι 10-30 mg/L σε επιφανειακά νερά που έχουν χρώμα. Για τις ενώσεις αυτές δεν δίνεται κάποιο όριο τιμής συγκεκριμένο καθώς είναι πάρα πολλές και δεν έχουν ταυτοποιηθεί πολλές από αυτές. Μόνο αν μετρηθούν ως Ολικός Οργανικός Άνθρακας πρέπει να είναι κάτω από .

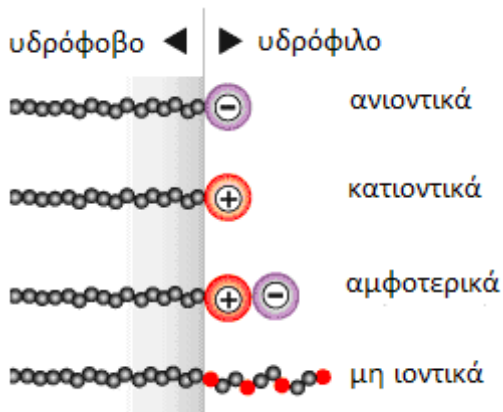
Οι οργανικές ενώσεις που ρυπαίνουν το νερό είναι ανθρωπογενούς προέλευσης και είναι συνθετικές. Η παρουσία τους στο νερό είναι ανεπιθύμητη, καθώς κάποιες από αυτές είναι καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των mg/L. Η μέτρησή τους στο νερό γίνεται με διάφορες αναλυτικές τεχνικές. Προηγείται συνήθως προσυγκέντρωση του δείγματος ώστε να συμπυκνωθεί και να μπορεί να μετρηθεί στη συνέχεια με κάποια τεχνική.

Παραδείγματα τέτοιων οργανικών ενώσεων καθώς και τα όριά τους στο νερό δίνονται στην Οδηγία της ΕΕ. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των απορρυπαντικών ενώσεων στο νερό καθώς και οι τεχνικές για την απομάκρυνσή τους από το νερό. Ακολουθεί περιγραφή των τασιενεργών ενώσεων.

5. ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ (ή ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΕΣ) ΟΥΣΙΕΣ

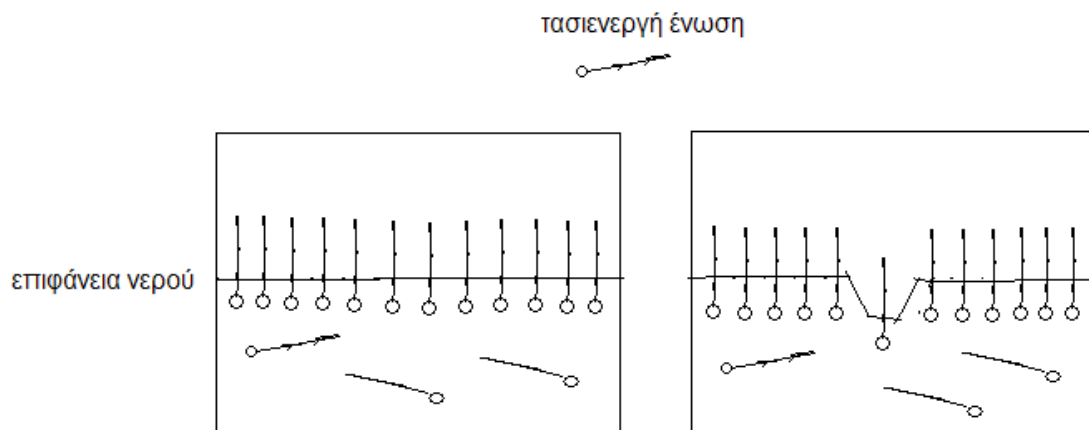
Επιφανειοδραστικές ή τασιενεργές είναι οι ουσίες εκείνες που μειώνουν την επιφανειακή τάση ενός υγρού, τη διεπιφανειακή τάση μεταξύ δύο υγρών ή ενός υγρού και ενός στερεού. Οι τασιενεργές ουσίες μπορούν να ενεργούν ως απορρυπαντικά, παράγοντες διαβροχής, γαλακτωματοποιητές, παράγοντες διασποράς και παράγοντες αφρισμού. Οι τασιενεργές ενώσεις (απορρυπαντικά) είναι συνήθως οργανικές ενώσεις που είναι αμφίφιλες, έχουν δηλαδή τόσο υδρόφιλες όσο και λιπόφιλες ιδιότητες. Περιέχουν ένα

αδιάλυτο (υδρόφοβο) συστατικό στο νερό ‘ουρά’, όσο και ένα υδατοδιαλυτό (υδρόφιλο) συστατικό ‘κεφαλή’, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1: Τα δύο τμήματα (υδρόφοβο και υδρόφιλο) των τασιενεργών ενώσεων

Ο τρόπος που δρουν οι ενώσεις αυτές στο νερό φαίνεται στο σχήμα 2. Όταν προστίθεται στο νερό η ουσία, τα μόριά της συσσωρεύονται στην επιφάνεια του νερού, καθώς το υδρόφοβο τμήμα της θέλει να αποφύγει το νερό. Αφού το μόριο αυτό ενοχλεί τους δεσμούς των μορίων του νερού, το νερό και έτσι τα περισσότερα μόρια της τασιενεργούς ουσίας συσσωρεύονται στην επιφάνεια. Επειδή το νερό έχει μειώσει την επιφανειακή του τάση, μπορούν να εισχωρήσουν επιφάνειες προηγουμένως ‘μη-βρεγμένες’.



Σχήμα 2: Μείωση της επιφανειακής τάσης του νερού με την προσθήκη τασιενεργών ενώσεων

Στην περίπτωση που το νερό αναμιγνύεται με το πετρέλαιο τα τασιενεργά διαχέονται στο νερό και προσροφούνται στις διαχωριστικές επιφάνειες μεταξύ αέρα και νερού ή στην διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ ελαίου και νερού.

Η υδρόφοβη ομάδα μπορεί να εκτείνεται έξω από το μεγαλύτερο μέρος υδατικής φάσης, στον αέρα ή μέσα στην ελαιώδη φάση, ενώ η υδατοδιαλυτή ομάδα παραμένει στην

υδατική φάση. Αυτή η ευθυγράμμιση των επιφανειοδραστικών στην επιφάνεια τροποποιεί τις ιδιότητες της επιφάνειας του νερού στην μεσεπιφάνεια νερού / αέρα ή νερού / ελαίου.

Στο μεγαλύτερο μέρος της υδατικής φάσης τους, τα τασιενεργά σχηματίζουν συσσωματώματα, όπως μικύλλια, όπου οι υδρόφοβες ουρές σχηματίζουν τον πυρήνα του συσσωματώματος και οι υδρόφιλες κεφαλές είναι σε επαφή με το υγρό περιβάλλον. Άλλοι τύποι των συσσωματωμάτων, όπως σφαιρικές ή κυλινδρικές μικκύλλια ή διπλοστιβάδες μπορούν να σχηματισθούν. Το σχήμα των συσσωματωμάτων εξαρτάται από τη χημική δομή των επιφανειοδραστικών, ανάλογα με την ισορροπία των μεγεθών της υδρόφοβης ουράς και της υδρόφιλης κεφαλής. Αυτό είναι γνωστό ως το HLB, Υδρόφιλη-λιπόφιλη ισορροπία. Τα τασιενεργά μειώνουν την επιφανειακή τάση του νερού με προσρόφηση στην διεπαφή υγρού-αερίου. Η σχέση που συνδέει την επιφανειακή τάση και την περίσσεια επιφάνειας είναι γνωστή ως ισόθερμη Gibbs.

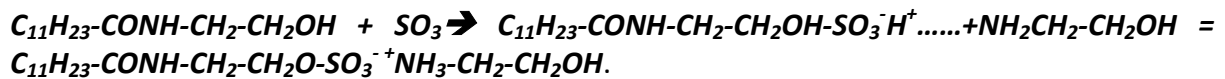
Οι επιφανειοδραστικές ουσίες από εμπορικά άποψη συχνά ταξινομούνται ανάλογα με τη χρησιμότητα. Ωστόσο, αυτή δεν είναι πολύ χρήσιμη διότι πολλά τασιενεργά έχουν πολλές χρήσεις, και συγχύσεις μπορεί να προκύψουν από αυτό. Η πιο αποδεκτή και επιστημονικά ορθή ταξινόμηση των επιφανειοδραστικών βασίζεται στο διαχωρισμό τους στο νερό. Παράγονται από πετροχημικά, από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη. Η ταξινόμησή τους λοιπόν είναι σε **ανιοντικά, κατιοντικά και μη ιοντικά**. Επίσης, μία κατηγορία που έχει αρχίσει τα τελευταία χρόνια είναι τα **αμφοτερικά**. Οι τύποι των τασιενεργών αυτών φαίνονται στο σχήμα 3. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή όλων των κατηγοριών.

α) Ανιοντικά τασιενεργά

Είναι η σπουδαιότερη ομάδα τασιενεργών για τα απορρυπαντικά και έχει αρνητική φόρτιση των μορίων της. Σπουδαιότεροι αντιπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι το **σαπούνι** και το **LAS** - LAS = γραμμικό θειωμένο αλκύλιο (πετροχημικό προϊόν). Η αρνητική του φόρτιση ισορροπείται με την προσθήκη θετικών φορτισμένων ιόντων όπως νάτριο ή κάλιο. Το LAS σε αντίθεση με το σαπούνι, βιοαποικοδομείται πολύ αργά και όχι πλήρως. Κατά κανόνα συνοδεύεται με φωσφορικές ουσίες για την αποσκλήρυνση του νερού. Περικτικότητα του στο υδάτινο περιβάλλον κατά 0,25 mg/l σημαίνει χρόνια καταστροφή των οργανισμών, σύμφωνα όμως με πιο ευαισθητοποιημένες πηγές είναι αρκετή και η δόση των 0,01 mg/l. Στα μεγάλα ποτάμια της Ευρώπης οι μετρήσεις δείχνουν ήδη περιεκτικότητα από 0,01 mg/l - 0,05 mg/l. Η κατανάλωσή του σήμερα στη Δυτική Ευρώπη ξεπερνά τους 500.000 τόνους το χρόνο. Μερικά παραδείγματα ανιοντικών ενώσεων αναφέρονται παρακάτω:



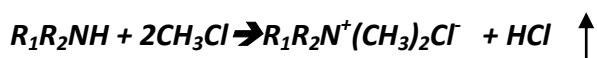
Ένα τριγλυκερίδιο που περιέχει 3 μονάδες στεατικού οξέος (C18: 0) αντιδρά με υδροξείδιο του νατρίου και παράγει 3 moles στεατικού νατρίου και 1 mole γλυκερόλης. Αυτός ο τύπος της αντίδρασης έχει χρησιμοποιηθεί αιώνες τώρα στην παραγωγή σαπουνιού από φοινικέλαιο, ελαιόλαδο και κυρίως από ζωικό λίπος.



Το δωδεκυλο-αμίδιοθεικού οξέος εξουδετερώνεται με αμίνη μονοαιθανόλης, καταλήγοντας σε ένα ενισχυτικό αφρού που χρησιμοποιείται κυρίως σε σαμπουάν και προϊόντα μπάνιου.

β) Κατιοντικά τασιενεργά

Ομάδα τασιενεργών με θετική φόρτιση. Συνοδεύεται από ανιόντα π.χ. χλωρίδια. Σπουδαιότερος αντιπρόσωπος των τασιενεργών αυτών είναι το DSDMAC= Διστεαρυλοδιμεθυλο-αμμωνιοχλωρίδιο. Χρησιμοποιείται κυρίως ως μαλακτικό ρούχων και επίσης στα καλλυντικά φροντίδας. Παρακάτω αναφέρονται μερικά παραδείγματα κατιονικών ενώσεων:



Οι πρωταργεί και δευτεροταργεί αμίνες τεταρτοταγοποιούνται από μεθυλίωση με χλωριούχο μεθύλιο, με απομάκρυνση του παραγόμενου HCl ως στενα μετατοπίζει την αντίδραση.

$C_{16}H_{33}Br + N(CH_3)_3 \rightarrow C_{16}H_{33}-N^+(CH_3)_3Br^-$ Ένας άλλος τρόπος είναι να αντιδράσει ένα αλκυλοβρωμίδιο με μια τριτοταγή αμίνη. Αυτός είναι ο συνήθης τρόπος για την προετοιμασία του βρωμιούχου κετυλτριμεθυλαμμωνίου.

$R_1R_2CH_3 + (CH_3)_2SO_4 \rightarrow R_1R_2N^+(CH_3)_2 + CH_3SO_4^-$. Εάν ένα μεθυλιωμένο θειικό οξύ απαιτείται, η τεταρτοταγοποίησης τριτοταγούς αμίνης διεξάγεται με διμεθυλο και διαιθυλοθειικό.

γ) Μη ιοντικά τασιενεργά

Ομάδα τασιενεργών που τα μόρια τους δεν έχουν κάποια συγκεκριμένη φόρτιση. Η εφαρμογή τους γίνεται όλο και πιο διαδεδομένη. Αυτό οφείλεται στη περιορισμένη ευαισθησία τους από τη σκληρότητα του νερού και έτσι μπορούν να δρουν και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μέχρι τώρα κυριαρχεί το ιδιαίτερα ρυπογόνο και επικίνδυνο (APEO) (Alkylphenoethoxylate). Τα τασιενεργά υπόλοιπα του ακόμη και των νεότερων εφευρέσεων μετά τη πρωτογενή αποικοδόμηση είναι πιο επικίνδυνα και από τα αρχικά τασιενεργά. Παραδείγματα μη ιονικών τασιενεργών αναφέρονται παρακάτω:

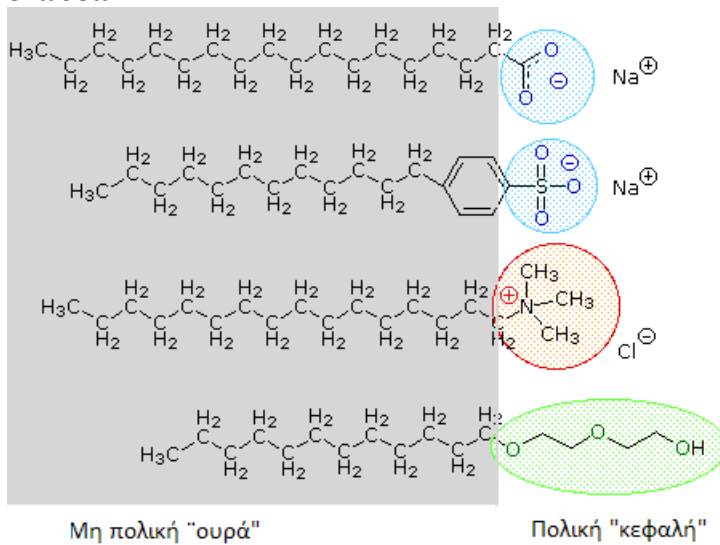
$R-COOH + H_2 \rightarrow R-CH_2-OH + H_2O$ Πρωτοταργεί αλκοόλες με ομάδα -OH στο τέλος της αλυσίδας. Αυτές γενικά παρασκευάζονται με μέτρια υδρογόνωση των λιπαρών οξέων, την λεγόμενη καταλυτική υδρογόνωση (150°C, 50 atm H₂, χρωμιούχου χαλκού).

Σχήμα
ενώσεων

3

Τύποι

τασιενεργών



σάπωνας
στεατικό νάτριο

ανιοντικό απορρυπαντικό
π-δωδεκυλοβενζοσουλφονικό νάτριο

κατιοντικό απορρυπαντικό
δεκαεξυλοτριμεθυλαμμωνιακό χλωρίδιο

μη ιοντικό απορρυπαντικό
δι (αθυλενογλυκολ) δωδεκυλαιθέρας

CH₂-OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO **CH₂OH-CH₂OH-CHOH-CHOH-CHOH-**

CH₂OHΕξιτόλεςείναιεξα-υδροξυ-εξάνιαπου λαμβάνονται από τηναναγωγήτωνεξοζώνη μονοσακχαριτών. Η πιο συνήθηςείναι η σορβιτόλη πουεπιτυγχάνεται μετη μείωση τηςD – γλυκόζης.

δ) Αμφότερικάτασιενεργά.

Τα αμφότερικάτασιενεργά έχουν άκρα που είναι κατιοντικά και ανιοντικά ταυτόχρονα. Τέτοιες ενώσεις είναι οι βεταΐνες, ή θειοβεταΐνες αλλά και φυσικές ενώσεις όπως αμινοξέα και φωσφολιπίδια. Μερικά αμφότερικά δεν επηρεάζονται από το pH, ενώ άλλα είναι κατιοντικά σε χαμηλά pH και ανιοντικά σε υψηλά pH με επεμφτερίζουσα συμπεριφορά σε ενδιάμεσα pH. Τα αμφότερικάτασιενεργάείναι γενικά ακριβά και συνεπώς η χρήση τους περιορίζεται σε συγκεκριμένες εφαρμογές όπως καλλυντικά όπου απαιτείται χαμηλή τοξικότητα και υψηλή βιολογική συμβατότητα.

6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΟΥ

Το νερό που προορίζεται για πόσιμο προέρχεται είτε από επιφανειακούς αποδέκτες (λίμνες, ποτάμια) είτε από υπόγειους υδροφορείς. Ανάλογα με την αρχική ποιότητά του κρίνεται και η μέθοδος ή οι μέθοδοι που θα εφαρμοστούν. Όσο καλύτερη είναι η αρχική ποιότητα, τόσο λιγότερη επεξεργασία θα χρειαστεί.

Ανάλογα με την ποιότητα τους τα επιφανειακά νερά που προορίζονται για πόσιμα κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες (Κοινοτική Οδηγία 75/440/ΕΟΚ)

A1 Τα νερά που ανήκουν στην κατηγορία αυτή γίνονται πόσιμα αφού υποστούν μία απλή φυσική επεξεργασία και απολύμανση.

A2 Τα νερά της κατηγορίας αυτής υπόκεινται σε φυσική-χημική επεξεργασία και απολύμανση.

A3 Τα νερά της κατηγορίας αυτής για να γίνουν πόσιμα πρέπει να υποβληθούν σε προχωρημένη φυσική-χημική επεξεργασία και στη συνέχεια σε απολύμανση.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας είναι μηχανικές, φυσικές και χημικές. Η καθίζηση και η διήθηση είναι φυσικές μέθοδοι που αποσκοπούν στην απομάκρυνση των αιωρούμενων και κolloειδών σωματιδίων, Προχωρημένες μέθοδοι θεωρούνται η ιοντοεναλλαγή, η απολύμανση και η προσρόφηση με την οποία θα ασχοληθούμε στην εργασία αυτή. Συγκεκριμένα, θα μελετήσουμε την προσρόφηση των τασιενεργών ενώσεων που εναλλακτικά μπορεί να απομακρυνθούν από το νερό με ηλεκτροοξειδωση (Zor, 1998), με βιολογική αποικοδόμηση (Weber, 1968).

7. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η προσρόφηση αποτελεί ένα επιφανειακό φαινόμενο κατά το οποίο λαμβάνει χώρα συσσώρευση ή συγκέντρωση μιας ουσίας στην επιφάνεια ή διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Οι φάσεις αυτές μπορεί να ακολουθούν κάποιον από τους παρακάτω συνδυασμούς: υγρού-υγρού, υγρού-στερεού, αερίου-υγρού και αερίου-στερεού. Πιο πολύπλοκη διαδικασία θεωρείται η προσρόφηση υγρού-στερεού από την προσρόφηση αερίου-στερεού. Η φάση στην επιφάνεια της οποίας συμβαίνει η προσρόφηση ονομάζεται **“προσροφητικό μέσο”** ή **“προσροφητής”**, ενώ η ουσία που προσροφάται χαρακτηρίζεται **“προσροφημένη ουσία”** ή αλλιώς **“προσρόφημα”**. Η προσρόφηση στην επιφάνεια στερεών υλικών έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία, κυρίως για την αποτελεσματική απομάκρυνση ρύπων από υδάτινα και αέρια διαλύματα. Οφείλεται δε στην παρουσία ατόμων στην επιφάνεια του στερεού υλικού, τα οποία είναι ακόρεστα δεδομένου ότι συνορεύουν μονόπλευρα με άλλα άτομα στο εσωτερικό του στερεού πλέγματος. Έτσι, αναπτύσσονται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια των στερεών με τις οποίες μπορούν να συγκρατηθούν ξένα άτομα, μόρια ή ιόντα. Η διεργασία της προσρόφησης δεν έχει χρησιμοποιηθεί ακόμη σε μεγάλο βαθμό στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, αλλά οι απαιτήσεις για καλύτερη ποιότητα εκρών από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένης και της μείωσης της τοξικότητας, έχουν οδηγήσει στην ολοένα και πιο εντατική χρήση της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα. Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ενεργό άνθρακα, συνήθως θεωρείται ως στάδιο τριτοβάθμιας επεξεργασίας για νερό που έχει ήδη υποστεί βιολογική επεξεργασία. Ο άνθρακας στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ενός τμήματος της διαλυτής οργανικής ύλης που έχει απομείνει (Μανασσής, 2001).

7.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής:

A.Φυσική προσρόφηση: Η προσρόφηση αυτή που ονομάζεται αλλιώς και **φυσιορόφηση**, οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις VanderWaals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης. Στη φυσική προσρόφηση η δύναμη της έλξης μεταξύ της προσρόφησης και προσροφητικού είναι πολύ ασθενής, επομένως αυτός ο τύπος προσρόφησης μπορεί εύκολα να αντιστραφεί με θέρμανση ή με μείωση της πίεσης .

B.Χημική προσρόφηση: Η προσρόφηση αυτού του τύπου που αλλιώς ονομάζεται και **χημειορόφηση**, οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας. Είναι επίσης γνωστή και ως Langmuir προσρόφηση. Στην χημειορόφηση, η δύναμη της έλξης είναι πολύ ισχυρή, επομένως η προσρόφηση δεν μπορεί εύκολα να αντιστραφεί.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης.

Πίνακας 1:Διαφορές φυσικής και χημικής προσρόφησης

Παράμετρος	Φυσική προσρόφηση	Χημική προσρόφηση
Θερμότητα ρόφησης (ΔH)	χαμηλή, < 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης(συνήθως στην περιοχή των 20-40 kJmol ⁻¹)	υψηλή, > 2ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης(στην περιοχή από 40 έως 400 kJmol ⁻¹)
Φύση της προσροφούμενης φάσης	μονοστρωματική ή πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	αποκλειστικά μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό
Εύρος Θερμοκρασίας	σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
Δυνάμεις Προσρόφησης	μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
Αντιστρεψιμότητα	ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

Γ.Ηλεκτροστατική προσρόφηση: Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονανταλλακτών όπου το

διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

7.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η προσρόφηση ουσιών από υδατικά διαλύματα στην επιφάνεια ενός στερεού εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες που έχουν σχέση με τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού μέσου και της προσροφημένης ουσίας, καθώς επίσης και από τις ιδιότητες του διαλύματος (pH, θερμοκρασία, παρουσία άλλων ουσιών). Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τόσο την έκταση όσο και την ταχύτητα προσρόφησης της ουσίας στη στερεή επιφάνεια.

Αναλυτικά για το προσροφητικό μέσο, τα χαρακτηριστικά του που επιδρούν στην προσρόφηση είναι τα εξής:

A) Φύση του Προσροφητικού Μέσου. Οι βασικοί τύποι των προσροφητικών μέσων περιλαμβάνουν τον ενεργό άνθρακα, τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο. Συνήθως, τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο χρησιμοποιούνται σπάνια για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, λόγω του υψηλού τους κόστους. Μεγάλο ενδιαφέρον συγκεντρώνεται σε προσροφητικά μέσα που παρουσιάζουν πορώδη δομή, λόγω της μεγάλης εσωτερικής τους επιφάνειας, όπως ο ενεργός άνθρακας.

i) **Η ειδική επιφάνεια.** Ορίζεται ως η επιφάνεια του στερεού προσροφητικού μέσου ανά μονάδα μάζας του. Εφόσον η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο, η έκτασή της είναι ανάλογη της ειδικής επιφάνειας και αυξάνεται με αύξηση της ειδικής επιφάνειας.

Η ολική επιφάνεια (S_t) δίνεται από τον τύπο: $S_t = N_A V_m A_{cs} / M_v$, όπου

N_A = αριθμός Avogadro (6.023×10^{23})

V_m = όγκος μονομοριακού στρώματος της προσροφούμενης ουσίας (cm^3/g)

A_{cs} = Επιφάνεια ενός προσροφούμενου μορίου (16.2 \AA^2 για N_2)

M_v = κανονικός γραμμομοριακός όγκος (22400 cm^3)

ii) **Μέγεθος κόκκων προσροφητικού.** Μικρότερα μεγέθη σωματιδίων μειώνουν την εσωτερική διάχυση και μεταφορά μάζας (πετυχαίνεται έτσι πιο εύκολα η ισορροπία και αξιοποιείται όλη η προσροφητική ικανότητα)

iii) **Χρόνος επαφής.** Όσο αυξάνει ο χρόνος επαφής προσροφητικού-προσροφητή, τόσο πιο πλήρης είναι η προσρόφηση.

iv) **Πορώδες.** Πορώδες (ϵ) ονομάζεται το ηλικό του όγκου των διακένων που υπάρχουν σε ένα υλικό που δεν καταλαμβάνεται (νεκρός όγκος) δια του συνολικού όγκου του υλικού. Δίνεται από τον τύπο: $\epsilon = V_o / V_t$

ϵ = πορώδες

V_o = νεκρός όγκος

V_t = συνολικός όγκος

Για την προσροφούμενη ουσία τα χαρακτηριστικά που παίζουν ρόλο είναι τα ακόλουθα:

- i) **Διαλυτότητα της ουσίας.** Ουσίες με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό προτιμώνται έναντι εκείνων με υψηλή διαλυτότητα.
- ii) **Συγγένεια της ένωσης με το προσροφητικό.** Η επιφάνεια του άνθρακα είναι μόνο ελαφρώς πολική. Έτσι, οι μη πολικές ενώσεις θα προσροφηθούν πιο εύκολα έναντι των πολικών.
- iii) **Αριθμός των ατόμων άνθρακα.** Για την ίδια ομόλογη σειρά ενώσεων όσο αυξάνει ο αριθμός των ατόμων άνθρακα αυξάνει η πιθανότητα προσρόφησής των. □
- iv) **Μέγεθος της ένωσης.** Μεγάλες ενώσεις μπορεί να μην εισέλθουν στους πόρους,
- vi) **Βαθμός ιονισμού ένωσης.** Οι υψηλά ιοντιζόμενες ενώσεις προσροφώνται λιγότερο σε σχέση με τις ουδέτερες ενώσεις.
- v) **pH.** Ο βαθμός ιονισμού εξαρτάται από το pH (π.χ., ένα ασθενές οξύ ή μία ασθενής βάση)

7.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

Τα πιο γνωστά προσροφητικά μέσα είναι τα εξής:

A) Ο ενεργός άνθρακας, προέρχεται από οποιοδήποτε υλικό που περιέχει άνθρακα. Έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται από 500 έως 1500 m²/g.

B) Το γελπυριτίας, σκληρό υλικό, σφαιρικό, με πόρους, που παρασκευάζεται από την αντίδραση πυριτικού νατρίου με οξέα. Το μίγμα παίρνει τη μορφή γέλης (gel) κατά την διάρκεια της πήξης.

Γ) Η ενεργός αλούμινα, που είναι οξείδιο του αργιλίου που έχει ενεργοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες και χρησιμοποιείται εκτενώς για απομάκρυνση της υγρασίας.

Δ) Ζεόλιθοι (αργιλιοπυριτικά άλατα). Εμφανίζουν κρυσταλλική δομή και συγκεκριμένα στο κέντρο του τετραέδρου βρίσκεται ένα άτομο πυριτίου ή αργιλίου που περιβάλλεται από άτομα οξυγόνου. Υπάρχουν φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι. Έχουν μικρότερη ειδική επιφάνεια από τον ενεργό άνθρακα που κυμαίνεται από 200-500 m²/g.

7.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο ενεργός άνθρακας παράγεται συνήθως από πρώτη ύλη κάρβουνο, ξύλο, κοκκοφοίνικα. Τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα υλικά για την παραγωγή του, όπως για παράδειγμα κατάλοιπα βιομάζας. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου που χαρακτηρίζει τον ενεργό άνθρακα, προκύπτει μετά από επεξεργασία του αρχικού υλικού με φυσικό ή χημικό τρόπο. Αυτό γίνεται σε δύο στάδια ανθρακοποίηση και ενεργοποίηση.

A) Φυσικός τρόπος

1) Στο φυσικό τρόπο η **ανθρακοποίηση** είναι μία θερμική κατεργασία σε αδρανή ατμόσφαιρα για να μετατραπεί το αρχικό ανθρακούχο υλικό σε στερεό κάρβουνο και να

απομακρυνθούν τα ελαφρύτερα συστατικά ως παραπροϊόντα. Αυτό γίνεται απουσία αέρα σε θερμοκρασίες 600 - 800 °C.

II) **Η ενεργοποίηση του στερεού υπολείμματος γίνεται** με CO₂ με αέρα ή ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες 800–1000 °C ώστε να ανοίξουν οι πόροι. Ο πιο συνήθης τρόπος είναι ο ατμός γιατί σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, ο ενεργός άνθρακας που παράγεται έχει καλύτερη προσροφητική ικανότητα και μεγαλύτερη κατανομή μεγέθους πόρων.

B) Χημικός τρόπος

Στο χημικό τρόπο τα δύο στάδια ανθρακοποίηση και ενεργοποίηση γίνονται ταυτόχρονα. Το αρχικό υλικό κατεργάζεται με μία χημική ένωση, όπως φωσφορικό οξύ (Haimourand Emeish, 2006), θειικό οξύ (Martinet al., 2003), υδροξείδιο του καλίου (Fierro et al., 2006) ή χλωριούχο ψευδάργυρο (Tay et al., 2001) σε αδρανή ατμόσφαιρα. Το προϊόν θερμαίνεται είτε σε ενδιάμεσες ή σε υψηλές θερμοκρασίες (500-800 °C) με ροή αέρα και η τελική θερμοκρασία διατηρείται για λίγο χρόνο υπό ροή αέρα ενώ στη συνέχεια ξεπλένεται το προϊόν.

Ο χημικός τρόπος χρησιμοποιείται συνήθως όταν το αρχικό υλικό είναι ξύλο ή τύρφη. Δείχνει υψηλότερες αποδόσεις σε σχέση με τον φυσικό τρόπο. Άλλα πλεονεκτήματα που έχει είναι ότι είναι απλούστερος (παραλείπεται η ανθρακοποίηση) και ότι χρησιμοποιούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα τελευταία χρόνια πολλοί ερευνητές μελετούν συνδυασμένες τεχνικές με τους δύο αυτούς τρόπους (Hu et al., 2001; Guo and Lua, 2000).

7.5 ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΠΟΡΩΝ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι πόροι έχουν συνήθως διάμετρο που κυμαίνεται από 10 μέχρι 10000 Å. Σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC οι πόροι με μέγεθος μεγαλύτερο από 500 Å κατατάσσονται στους μακροπόρους, με διάμετρο 500-20 Å στους μεσοπόρους και με διάμετρο μικρότερη των 20 Å στους μικροπόρους. Οι μικροπόροι είναι υπεύθυνοι για την προσρόφηση.

7.6 ΜΕΓΕΘΟΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Αν το αρχικό υλικό αποτελείται από μικρά σωματίδια, όπως το πριονίδι ξύλου, προκύπτει ο κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας (PAC, powdered activated carbon) με σωματίδια μικρότερα από 1mm. Αν το αρχικό υλικό είναι σκληρό για να αλεστεί, όπως είναι τα κελύφη καρύδας, προκύπτει ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC, granular activated carbon) με σωματίδια που έχουν μεγέθη από 1mm και περισσότερο (τυπικό εύρος 0,4-2,5 mm). Ο κοκκώδης θεωρείται πιο εύκολος στη χρήση και είναι πιο ακριβός. Ο κονιοποιημένος μπορεί με δυνατούς δεσμούς να συσσωματωθεί και να προκύψει μορφή πελλέτας, κόκκων, ή τούβλων, ενισχύοντας έτσι το πεδίο εφαρμογής του προϊόντος.

Η ολική ειδική επιφάνεια δεν επηρεάζεται συνήθως από το μέγεθος των σωματιδίων του ενεργού άνθρακα, αφού οι μικροπόροι που ευθύνονται για την προσρόφηση δεν αλλάζουν με το μέγεθος των σωματιδίων.

Ο κοκκώδης άνθρακας χρησιμοποιείται σε στήλες και μπορεί να αναγεννηθεί μετά τη χρήση του, ενώ ο κονιοποιημένος προστίθεται απευθείας στο υγρό και πρέπει να απομακρυνθεί οπωσδήποτε μετά την χρήση του με φιλτράρισμα.

Πυκνότητα ενεργού άνθρακα

Για τον κοκκώδη η φαινομενική πυκνότητα είναι από 0.22-0.5 kg/L και για τον κονιοποιημένο από 0.34-0.74 kg/L. Η αληθής είναι 2-2.1 kg/L.

7.7 ΣΤΑΔΙΑ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η διεργασία της προσρόφησης, λαμβάνει χώρα σε τέσσερα περίπου διακριτά στάδια:

(1) μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού. Η μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού αφορά τη μετακίνηση του οργανικού υλικού που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού, στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή, και διασπορά μέσα στις μονάδες επαφής ενεργού άνθρακα.

(2) διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας, Η διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας αφορά τη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού, διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ από τον κύριο όγκο του υγρού, στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου.

(3) μεταφορά μέσα στους πόρους. Η μεταφορά μέσα στους πόρους αφορά τη μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί διαμέσου των πόρων, με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων, και/ή με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου.

(4) προσρόφηση (ή ρόφηση). Η προσρόφηση αφορά την προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης. Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους, αλλά η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσοπόρων είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων, και το ποσοστό του υλικού που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους συνήθως θεωρείται αμελητέο.

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν:

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων coulomb
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και δίπολου
- Αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου
- Δυνάμεις London ή vanderWaals

- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

7.8 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Ισόθερμη προσρόφησης ονομάζεται η σχέση μεταξύ της ποσότητας της ουσίας που προσροφάται (q_e) και της ποσότητας της ουσίας που παραμένει στο διάλυμα (C_e) σε συνθήκες ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία. Οι ισόθερμες προσρόφησης αναπτύσσονται με δύο διαφορετικούς τρόπους:

A) Προσθέτοντας τις ίδιες ποσότητες προσροφητικού σε διαλύματα με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις,

B) Προσθέτοντας στην ίδια αρχική συγκέντρωση ροφήματος (C_0 =σταθερό) διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητικού.

Και οι δύο μέθοδοι έχουν ως αποτέλεσμα την ίδια ισόθερμη.

Τυπικά χρειάζονται αρκετές μετρήσεις και ο ελάχιστος χρόνος που απαιτείται μπορεί να είναι κάποιες φορές μέχρι και 7 ημέρες ώστε τα δείγματα να φθάσουν σε ισορροπία ιδίως στην περίπτωση του κονιοποιημένου ενεργού άνθρακα, ο οποίος χρησιμοποιείται συνήθως για την ελαχιστοποίηση του χρόνου προσρόφησης. Στο τέλος της περιόδου δοκιμής προσδιορίζεται η προσροφούμενη ουσία που παρέμεινε στο υδατικό διάλυμα με την παρακάτω εξίσωση.

$$q_e = (C_0 - C_e) V/m$$

Όπου,

q_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στον προσροφητή μετά από την ισορροπία (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητή),

C_0 : η αρχική συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα (mg/L),

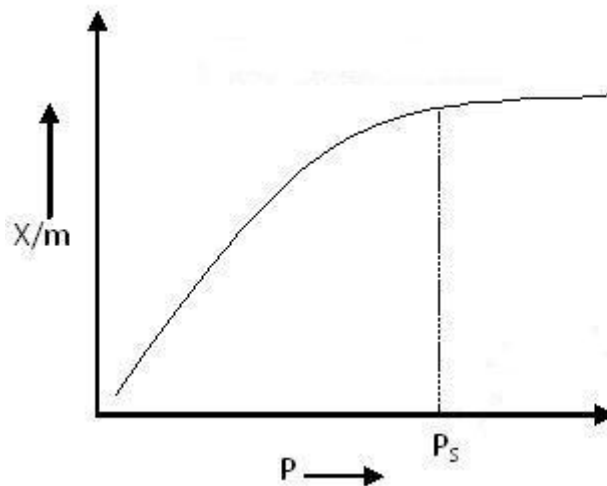
C_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας (mg/L),

V: ο όγκος του διαλύματος (L),

m: η μάζα του προσροφητή (g).

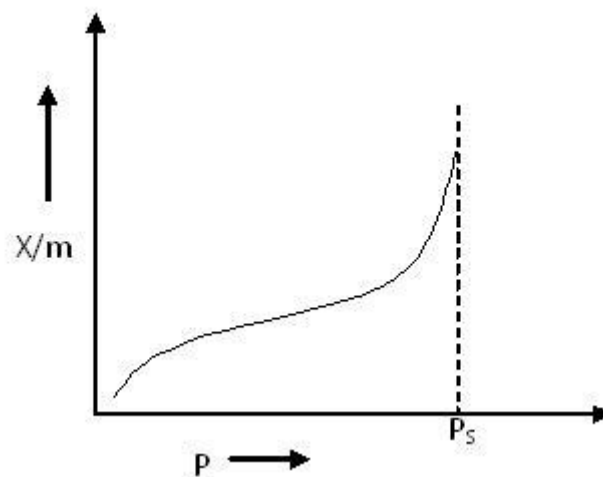
Οι ισόθερμες της προσρόφησης γενικά κατατάχθηκαν με βάση το πλήθος των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων σε διάφορες κατηγορίες. Η προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με 5 γενικούς τύπους ισόθερμων (I, II, III, IV και V) όπως φαίνεται και στα παρακάτω σχήματα. Γενικά, το σχήμα των ισόθερμων είναι η πρώτη παρατήρηση για τον τύπο της προσρόφησης που λαβαίνει χώρα σε μία διαδικασία.

Τύπου I ισόθερμη:



Οι τύπος αυτός ισχύει για την προσρόφηση σε μικροπορώδεις επιφάνειες. Είναι τύπου Langmuir και χρησιμοποιείται για να περιγράψει το σχηματισμό μονοστρώματος.

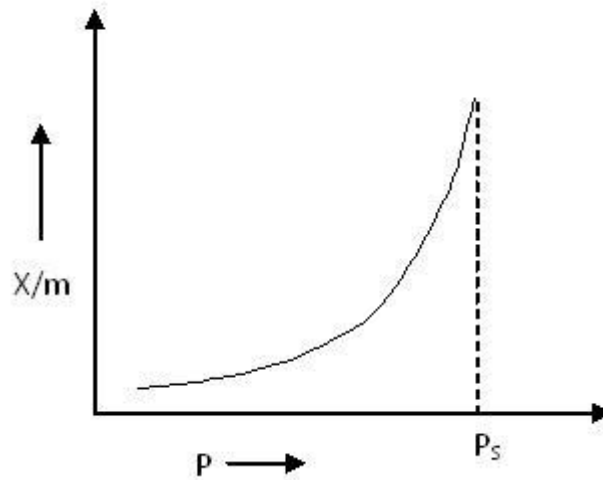
Τύπου II ισόθερμη:



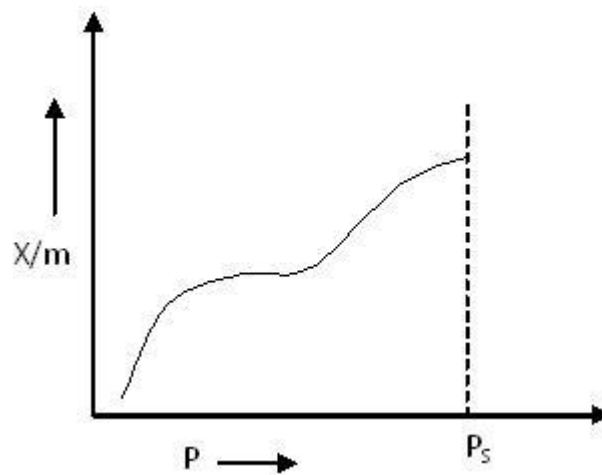
Παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση από το μοντέλο Langmuir της προσρόφησης. Περιγράφει το σχηματισμό πολυστρωμάτων μέσω φυσικής προσρόφησης σε μακροπορώδεις επιφάνειες. Ονομάζεται επίσης και σιγμοειδής ισόθερμη. Στερεά που έχουν ανάμικτο μικρο- και μεσοπορώδες παρουσιάζουν την ισόθερμη αυτή.

Η ενδιάμεση επίπεδη περιοχή στην ισόθερμη αντιστοιχεί στο σχηματισμό μονοστιβάδας.

Τύπου III ισόθερμη:

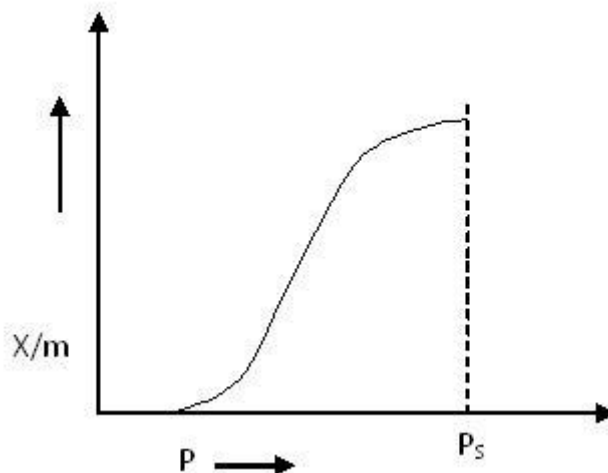


Τύπου IV ισόθερμη:



Οι τύποι III και IV συναντώνται σε μικρο- και μεσοπορώδη υλικά και είναι σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση. Αυτό οφείλεται σε ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφητή-προσροφήματος και υψηλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του προσροφήματος που καταλήγουν στο σχηματισμό πολυστρωμάτων.

Τύπου V ισόθερμη:



Παρουσιάζονται κυρίως σε μεσοπορώδη υλικά. Μετά το σχηματισμό του μονοστρώματος, αρχίζει η κάλυψη πολυστρωματικά. Ο ολικός όγκος των πόρων συγκεντρώνει το ανώτατο όριο της προσρόφησης.

7.9 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Για την περιγραφή των διάφορων τύπων ισόθερμων έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα (εξισώσεις). Οι πιο γνωστές και ευρύτατα χρησιμοποιούμενες εξισώσεις προσρόφησης είναι κατά Langmuir, Freundlich και Brunauer, EmmetandTeller (ισόθερμηΒΕΤ). Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι δύο πρώτες.

A) ΙσόθερμηLangmuir

Η ισόθερμη αυτή αναπτύχθηκε με τις εξής παραδοχές:

- α) η επιφάνεια του μέσου έχει έναν σταθερό αριθμό θέσεων με την ίδια ενέργεια,
- β) η ένωση δεν προσροφάται μόνιμα
- γ) υπάρχει σχηματισμός μονοστρώματος
- δ) δεν έχουμε αλληλεπίδραση μεταξύ μορίων της ένωσης

Η ισόθερμη αυτή περιγράφει τα μικροπορώδη υλικά όπου η επιφάνεια αφού γεμίσει δεν απομένει παρά ελάχιστη επιφάνεια για περαιτέρω προσρόφηση.

Είναι της ακόλουθης μορφής:

$$q_e = b q_{\max} C_e / (1 + b C_e)$$

Όπου,

q_e : η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg/g),

C_e : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg/L),

b (ή K_L) : η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την

αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης (L/mg) και
 q_m : η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση C. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας (mg/g).

Η παραπάνω εξίσωση (1) συνήθως χρησιμοποιείται τροποποιημένη υπό τη γραμμική:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

B) Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη αυτή αναπτύχθηκε εμπειρικά με την παραδοχή ότι σχηματίζεται μία σειρά μονομοριακών στιβάδων προσροφημένων σε μία επιφάνεια που αποτελείται από ετερογενείς θέσεις. Είναι της ακόλουθης μορφής:

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

Όπου,

q_e : το ποσό της ουσίας που προσροφάται σε (mg/g).

K_F : η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού σε $(m^3/kg)^{1/n}$ ή $(mole)^{1-1/n} kg^{-1} (m^3)^{1/n} (L/mg)^{1/n}$

C_e : η συγκέντρωση της προσροφηθείσας ουσίας σε κατάσταση ισορροπίας σε (mg/L)

n_F : η σταθερά προσρόφησης

Χρησιμοποιείται πιο συχνά για να περιγράψει τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων. Χρησιμοποιείται κυρίως στην γραμμική της μορφή που είναι η παρακάτω:

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

Με βάση την τιμή του $1/n$ διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις:

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

8. ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ(BIOCHAR)

Το βιοξανθράκωμα είναι ένα όνομα για το κάρβουνο που χρησιμοποιείται για συγκεκριμένους σκοπούς, ιδίως όσον αφορά την τροποποίηση του εδάφους. Όπως όλα τα κάρβουνα, το βιοξανθράκωμα δημιουργείται από πυρόλυση της βιομάζας. Το βιοξανθράκωμα είναι υπό έρευνα ως μια προσέγγιση για την παγίωση του διοξειδίου του άνθρακα για την παραγωγή αρνητικών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Το βιοξανθράκωμα έχει τη δυνατότητα να συμβάλει στον περιορισμό της κλιματικής αλλαγής, μέσω της απομόνωσης του άνθρακα. Ανεξάρτητα, το βιοξανθράκωμα μπορεί να αυξήσει τη γονιμότητα του εδάφους, την αύξηση της παραγωγικότητας της γεωργίας και παρέχει προστασία σε ορισμένες ασθένειες φυλλώματος και εδάφους που μεταδίδονται ασθένειες. Επιπλέον, το βιοξανθράκωμα μειώνει την πίεση στα δάση, αν και ο βαθμός στον οποίο αποτελέσματα προσφέρουν μακροπρόθεσμη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, στην πράξη, έχει αμφισβητηθεί. Το βιοξανθράκωμα είναι ένα σταθερό, πλούσιο σε άνθρακα και μπορεί να αντέξει στο έδαφος για χιλιάδες χρόνια.

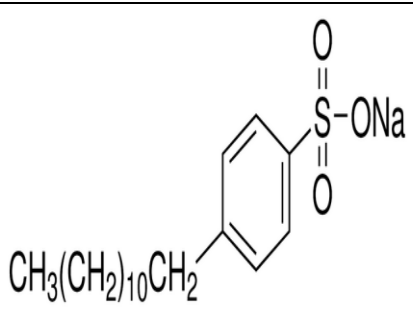
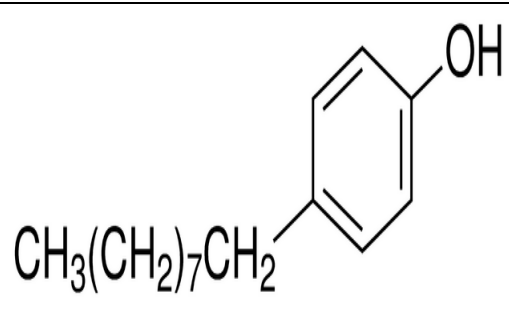
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αντιδραστήρια

Τα απορρυπαντικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το δωδεκυλοβενζοσουλφονικό νάτριο (DBS) από την εταιρία Aldrich, τεχνικής καθαρότητας, και η εννυλοφαινόλη (NP), εταιρίας Aldrich, τεχνικής καθαρότητας. Στον πίνακα 1 δίνονται οι κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών. Ο ενεργός άνθρακας του εμπορίου ήταν από την εταιρία Supelco.

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες των προς μελέτη ενώσεων

Όνομα	Δωδεκυλοβενζοσουλφονικό νάτριο	Εννυλοφαινόλη
Μοριακός Τύπος	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	$C_{15}H_{24}O$
Χημική δομή		
pKa	<1	10.37
pK_{ow}	0,45	5.76
MB	348,48	220,35
Pv (mm Hg)	-	9E-5 (25 C)
Διαλυτότητα στο νερό	20 g / 100 ml	Καμία

ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Ζυγός εταιρίας KERN

Μαγνητικός αναδευτήρας εταιρίας HeidolphMRHei-Standard

Φασματοφωτόμετρο εταιρίας HitachiU-2001

Παρασκευή διαλυμάτων

Αρχικά παρασκευάσθηκαν πρότυπα διαλύματα αποθήκευσης (stock) συγκέντρωσης 200 mg/L με απιονισμένο νερό. Για το NP απαιτήθηκε διαλύτης ακετονιτρίλιο γιατί δεν διαλύεται στο νερό. Τα διαλύματα αυτά φυλάσσονταν στο ψυγείο. Τα τελικά προέκυπταν με κατάλληλες αραιώσεις από τα αρχικά διαλύματα.

Παρασκευή βιοεξανθρακώματος

Φλοιός ρυζιού (μέγεθος σωματιδίων <0.5 mm) και απιονισμένο νερό τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως και θερμάνθηκαν στους 80-90°C σε θερμαντική πλάκα υπό ανάδευση, έως ότου ομογενοποιηθούν και παραχθεί μια ομοιογενής πάστα με υγρασία 60-70%. Μετέπειτα, περίπου 25 g της πάστας τοποθετήθηκε σε αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα (σχήμα 2.1), προσέχοντας ώστε να μείνουν μερικά ελεύθερα εκατοστά (headspace) στον αντιδραστήρα για την αποφυγή δημιουργίας υψηλών πιέσεων κατά τη πραγματοποίηση της υδροθερμικής πυρόλυσης. Η παραγωγή του βιο-εξανθρακώματος πραγματοποιήθηκε σε προθερμασμένο φούρνο χρωματογραφίας στους 200°C και ο χρόνος παραμονής ήταν 6 ώρες. Μετά το τέλος του πειράματος, ο αντιδραστήρας αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και ανοίγεται κάτω από απαγωγό εστία για την αποφυγή διαφυγής αερίων στο χώρο του εργαστηρίου.

Το βιο-εξανθράκωμα που παράγεται (σχήμα 2.2), εκπλένεται με ακετόνη για την απομάκρυνση όσο περισσότερων βιο-ελαίων είναι δυνατό και κατόπιν με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση της υπολειμματικής ακετόνης. Τέλος, τοποθετείται σε φούρνο ξήρανσης στους 105°C για 8 ώρες για την απομάκρυνση της υγρασίας.



Σχήμα 2.1: Αντιδραστήρες για την υδροθερμικής πυρόλυση βιομάζας



Σχήμα 2.2: Το βιο-εξανθράκωμα μετά το τέλος της υδροθερμικής πυρόλυσης και το άνοιγμα του αντιδραστήρα

Κινητική της προσρόφησης

Σε κωνικές φιάλες των 250 mL μεταφέρονταν ποσότητα 100 mL από το κάθε διάλυμα (NP, SDS). Στη συνέχεια προστίθεντο η κατάλληλη ποσότητα του προσροφητικού μέσου και αναδεύονταν για κατάλληλο χρόνο σε μαγνητικό αναδευτήρα στις 220 στροφές ανά λεπτό στους 25 °C.

Στο τέλος του χρόνου γίνονταν διήθηση του υγρού με διηθητικό χαρτί Whatman No.42. Καταγράφονταν τα φάσματα UV 200-400 nm και συγκεκριμένα η απορρόφηση στα nm για το SDS και στα nm για το NP ώστε να μην υπάρχουν σφάλματα στις μετρήσεις των τελικών συγκεντρώσεων.

Για την μελέτη της κινητικής οι δοκιμές έγιναν με αρχικές συγκεντρώσεις των δύο ουσιών 50 mg.L⁻¹.

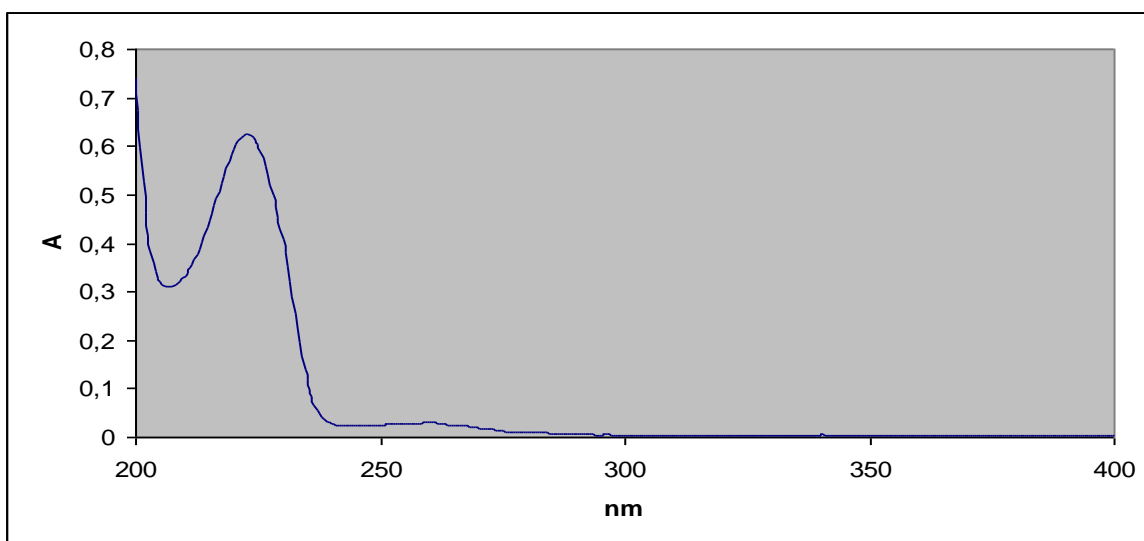
Για τις μελέτες ισορροπίας, οι αρχικές συγκεντρώσεις ήταν από και ο χρόνος 1 ώρα για το SDS και 2 ώρες για το NP.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

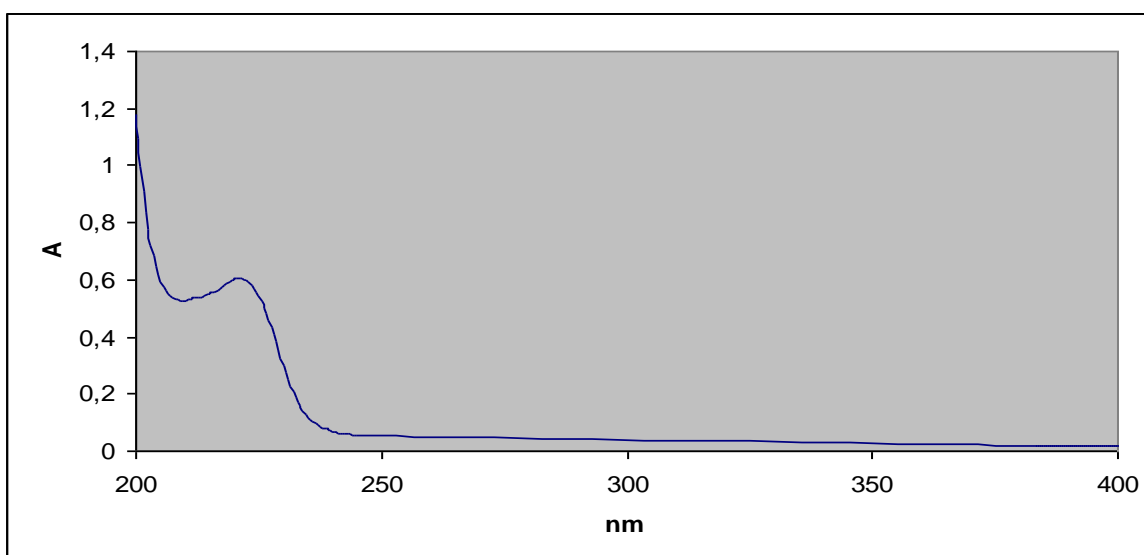
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Φάσματα των ενώσεων

Για τις δύο τασιενεργές ενώσεις ελήφθησαν τα φάσματά τους στην περιοχή του υπεριώδους (200-400 nm). Τα UVφάσματα σε συγκεντρώσεις 20 mg/L δίνονται στα σχήματα 1 και 2, αντίστοιχα.



Σχήμα 1: UVφάσμα του δωδεκυλοβενζοσουλφονικού νατρίου (DBS) συγκέντρωσης 20 mg/L



Σχήμα 2: UVφάσμα της εννυλοφαινόλης (NP) συγκέντρωσης 20 mg/L.

3.2 Μέτρηση της συγκέντρωσης

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης ισορροπίας των διαλυμάτων, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα των τασιενεργών ενώσεων καθορισμένων συγκεντρώσεων. Στη συνέχεια καταγράφονταν οι τιμές της απορρόφησης Αστα 222 nmγια το ανιοντικό και στα 275 nmγια το μη ιοντικό. Από τα διαγράμματα $A = f(C)$ υπολογίστηκαν με την εξίσωση των ελαχίστων τετραγώνων η κλίση και η τεταγμένη επί την αρχή. Οι τελικές συγκεντρώσεις βρίσκονταν από την εξίσωση αυτή. Οι εξισώσεις των ελαχίστων τετραγώνων δίνονται στον ακόλουθο πίνακα

Πίνακας 1: Εξισώσεις ελαχίστων τετραγώνων για τις δύο ενώσεις

Ένωση	Εξίσωση	R^2	Εύρος τιμών (mg/L)
DBS	$y = 0,028x + 0,0134$	0,9975	1,25-50
NP	$y = 0,0083x + 0,0056$	0,9906	2-50

3.3 Κινητική

Για τη μελέτη της κινητικής χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα των τασιενεργών ενώσεων αρχικής συγκέντρωσης $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα σε ενεργό άνθρακα και σε βιοεξανθράκωμα και με ανάδευση για ώρες. Ανά μισή ώρα, λαμβάνονταν ποσότητα από το διάλυμα και ελέγχονταν το φάσμα για να βρεθεί ο χρόνος επίτευξης της ισορροπίας. Στα παρακάτω σχήματα δίνονται τα διαγράμματα της συγκέντρωσης του τασιενεργού με την πάροδο του χρόνου. Στην περίπτωση του βιοεξανθρακώματος η ποσότητα αυτή ήταν πάρα πολύ και έτσι δοκιμάστηκαν ολοένα και μικρότερες ποσότητες. Η βέλτιστη ποσότητα που έδειξε την μείωση της απορρόφησης και συνεπώς της συγκέντρωσης ήταν 0,002 για το ανιοντικό και 0,001 για το μη ιοντικό.

3.4 Ισόθερμη στον ενεργό άνθρακα

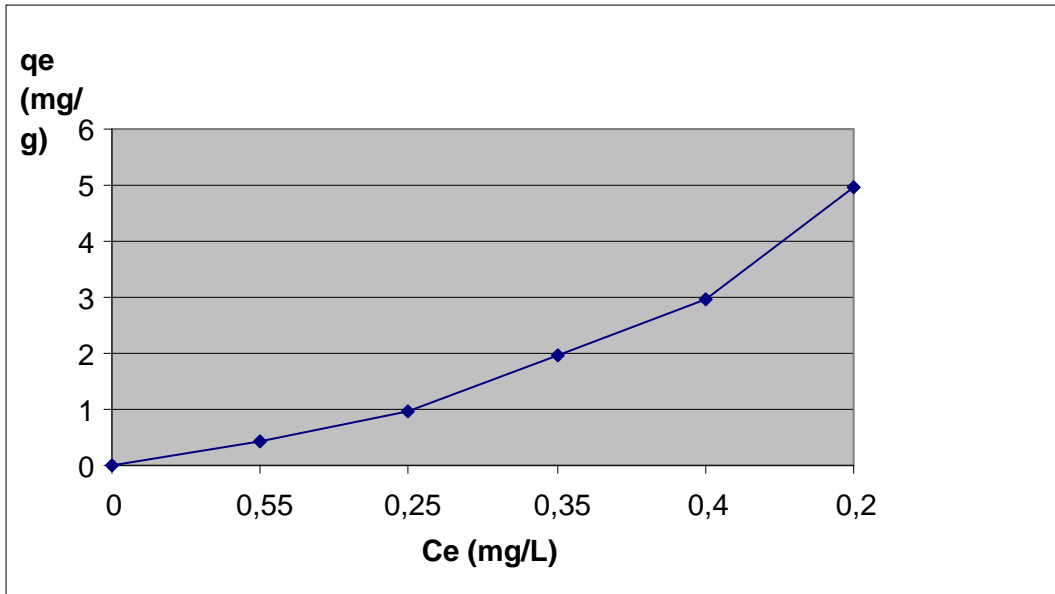
Τα αποτελέσματα για την προσρόφηση των ενώσεων DBS και NP στον ενεργό άνθρακα δίνονται στον πίνακα 3.1, όπου C_0 η αρχική συγκέντρωση της ένωσης, C_e η συγκέντρωση της ένωσης στην ισορροπία και q_e η συγκέντρωση της ένωσης στον προσροφητή.

Πίνακας 3.1:

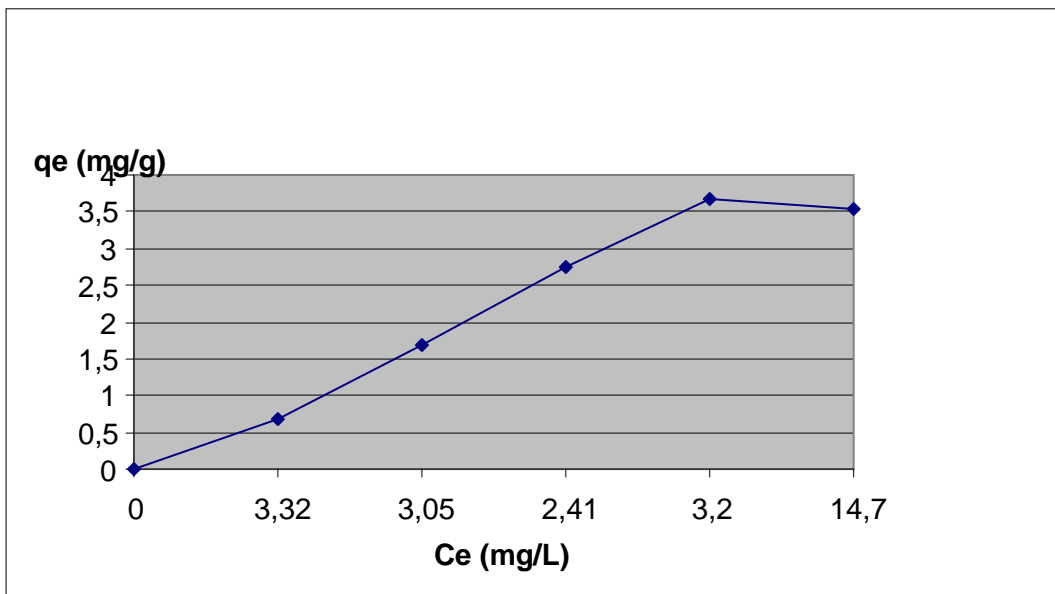
DBS				
$C_0 \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1})$	V (L)	(g) C	$C_e \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_e \text{ (mg/g)}$
5	0,1	1	0,55	0,44
10	0,1	1	0,25	0,97

20	0,1	1	0,35	1,96
30	0,1	1	0,40	2,96
50	0,1	1	0,20	4,98
NP				
Co (mg.L⁻¹)	V (L)	(g) C	Ce(mg.L⁻¹)	qe (mg/g)
10	0,1	0,25	3,32	0,67
20	0,1	0,25	3,05	1,69
30	0,1	0,25	2,41	2,76
40	0,1	0,25	3,20	3,68
50	0,1	0,25	14,7	3,53

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης. Στα σχήματα και δίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης του DBS και του NP αντίστοιχα.



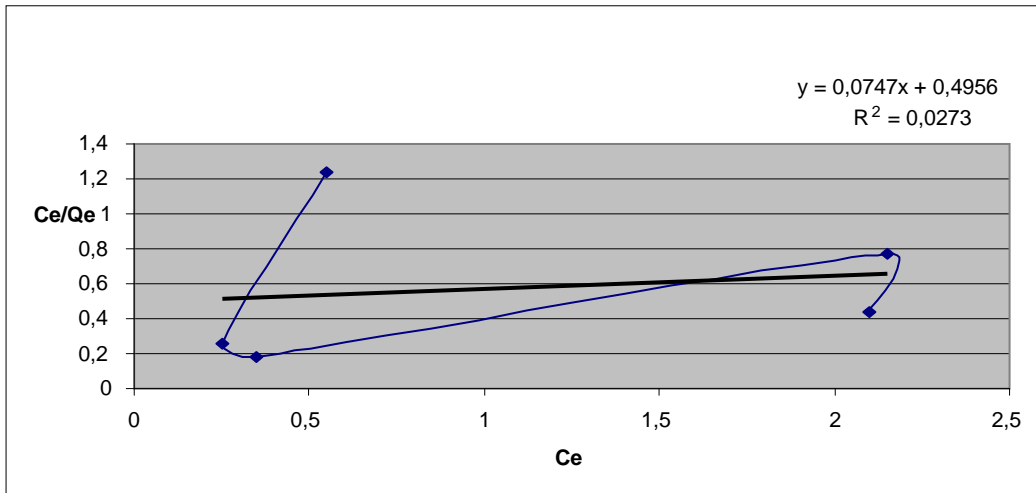
Σχήμα 1: Ισόθερμη προσρόφησης DBS σε ενεργό άνθρακαεμπορίου



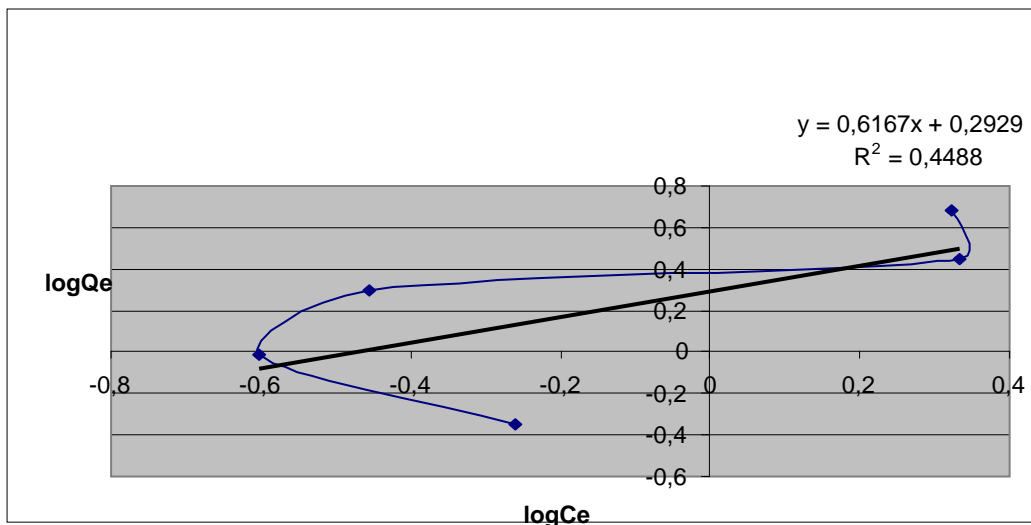
Σχήμα 2: Ισόθερμη προσρόφησης NP σε ενεργό άνθρακαεμπορίου

Αν δούμε προσεκτικά τις μορφές των ισόθερμων μπορούμε να πούμε ότι η πρώτη μοιάζει στον τύπο III, ενώ η δεύτερη στον τύπο V. Και οι δύο τύποι ισόθερμων παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από την ισόθερμη Langmuir. Δείχνει ότι υπάρχει σχηματισμός πολυστρωματικών στιβάδων. Δηλαδή, ότι η προσρόφηση προχωράει καθώς η αλληλεπίδραση της ένωσης με το στρώμα είναι μεγαλύτερο από την αλληλεπίδραση με την

επιφάνεια του προσροφητικού. Το προσροφητικό υλικό επίσης, δείχνει ότι δεν έχει ανεπτυγμένο μικροπορώδες αλλά μεσοπορώδες. Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich για τις δύο ενώσεις. Στο σχήμα 1α, β δίνονται οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich για το DBS ενώ στο σχήμα 2 α, β δίνονται οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich για το NP.

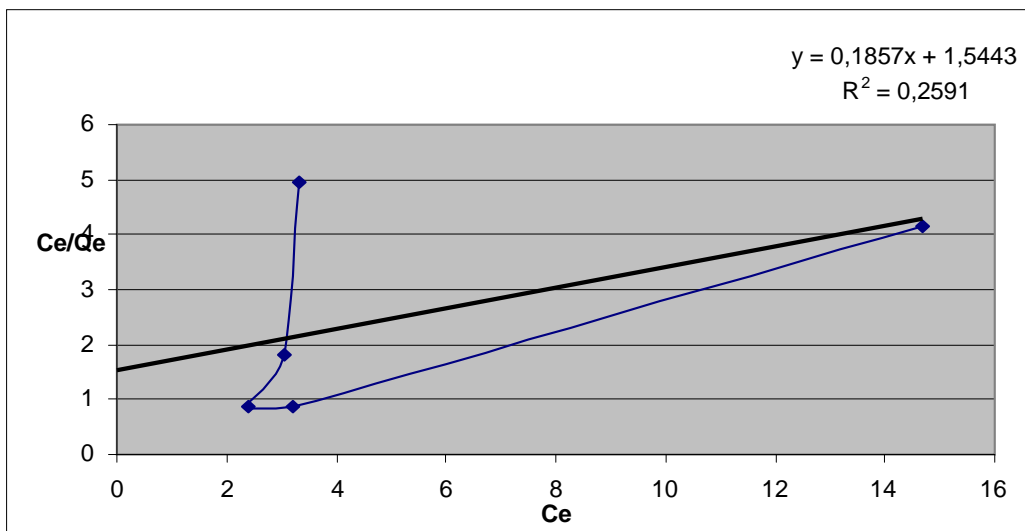


Σχήμα 1α: Ισόθερμη Langmuir του DBS στον ενεργό άνθρακα εμπορίου

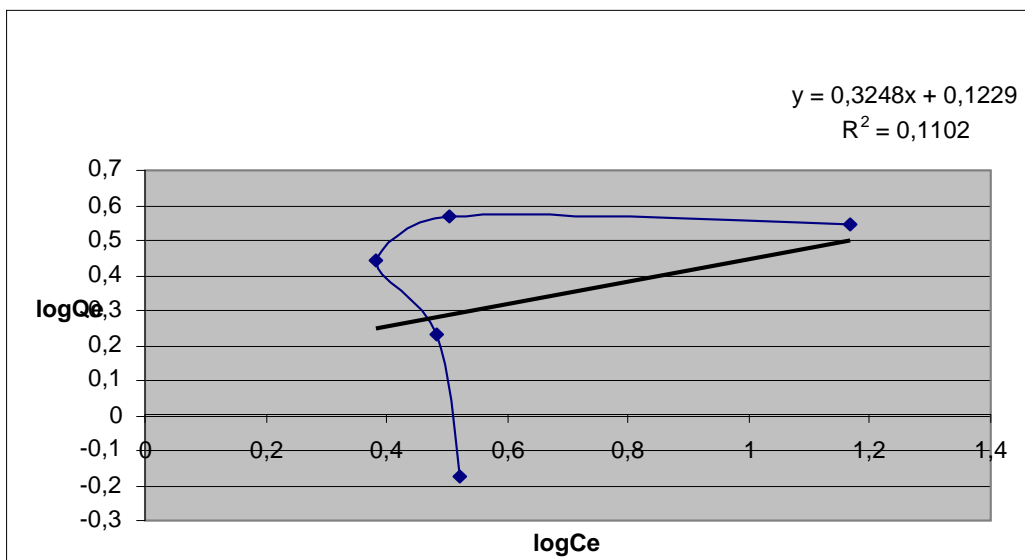


Σχήμα 1β: Ισόθερμη Freundlich του DBS στον ενεργό άνθρακα εμπορίου

Από τα R^2 βλέπουμε ότι από τις δύο εξισώσεις καλύτερα περιγράφει η εξίσωση Freundlich τα πειραματικά δεδομένα από ότι η Langmuir.



Σχήμα 2α: Ισόθερμη Langmuir του DBS στον ενεργό άνθρακα εμπορίου



Σχήμα 2β: Ισόθερμη Freundlich του DBS στον ενεργό άνθρακα εμπορίου

Από τις δύο εξισώσεις βλέπουμε ότι και τα δύο R^2 είναι πολύ χαμηλά. Λίγο πιο υψηλό είναι το R^2 στην εξίσωση Langmuir από ότι στην Freundlich.

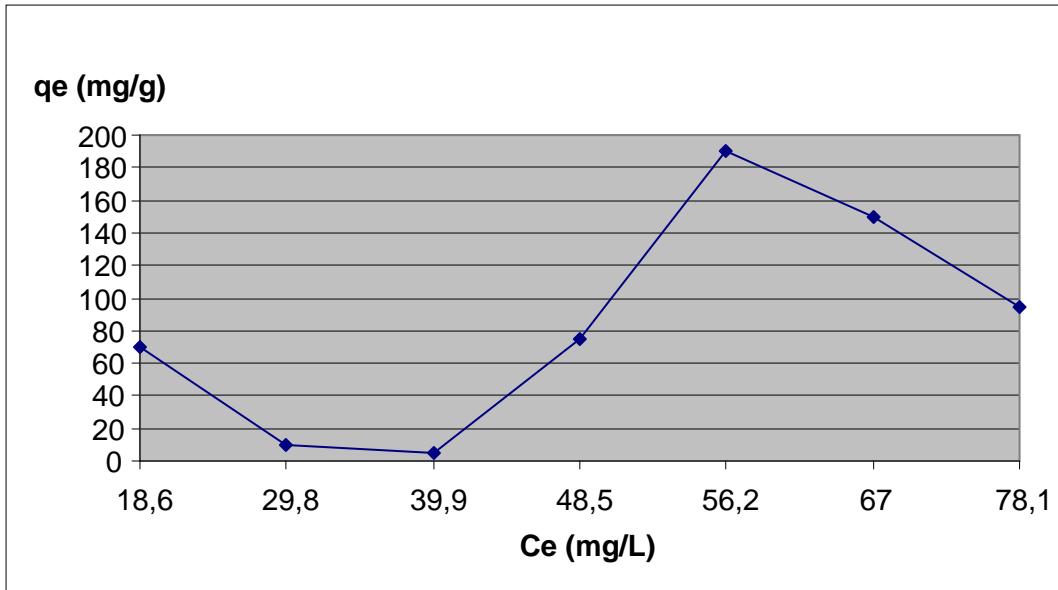
3.5 Ισόθερμη στο βιοεξανθράκωμα

Τα αποτελέσματα για την προσρόφηση των ενώσεων DBS και NP στο βιοεξανθράκωμα που παρασκευάστηκε από φλοιό ρυζιού δίνονται στον πίνακα 3.2, όπου C_{0i} αρχική συγκέντρωση της ένωσης, C_e συγκέντρωση της ένωσης στην ισορροπία και q_e η συγκέντρωση της ένωσης στον προσροφητή.

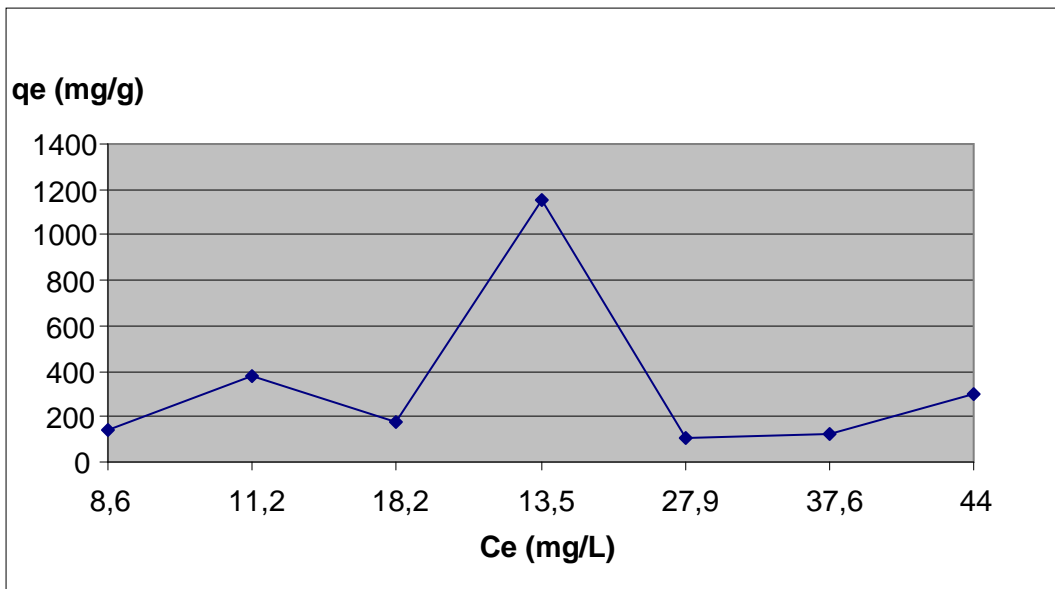
Πίνακας 3.2:

SDS				
Co (mg.L⁻¹)	V (L)	(g) C	Ce(mg.L⁻¹)	Qe (mg/g)
20	0,1	0,002	18,6	70
50	0,1	0,002	48,5	75
60	0,1	0,002	56,2	190
70	0,1	0,002	67	150
80	0,1	0,002	78,1	95
NP				
Co (mg.L⁻¹)	V (L)	(g) C	Ce(mg.L⁻¹)	Qe (mg/g)
10	0,1	0,001	8,6	140
15	0,1	0,001	11,2	380
20	0,1	0,001	18,2	180
30	0,1	0,001	27,9	105
50	0,1	0,001	44	300

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης. Στα σχήματα και δίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης του DBS και του NP στο βιοεξανθράκωμα αντίστοιχα.



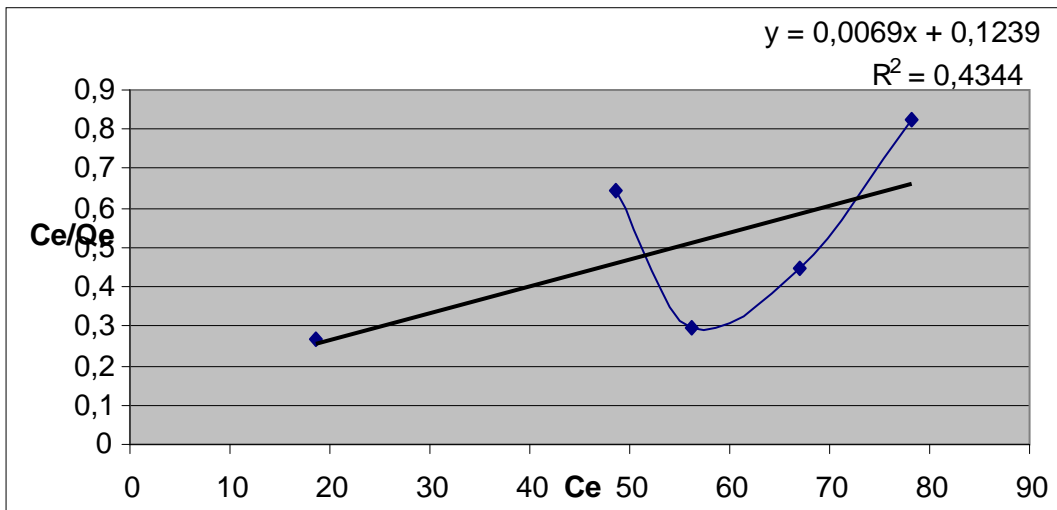
Σχήμα 3: Ισόθερμη προσρόφησης της ένωσης DBS στο βιοεξανθράκωμα



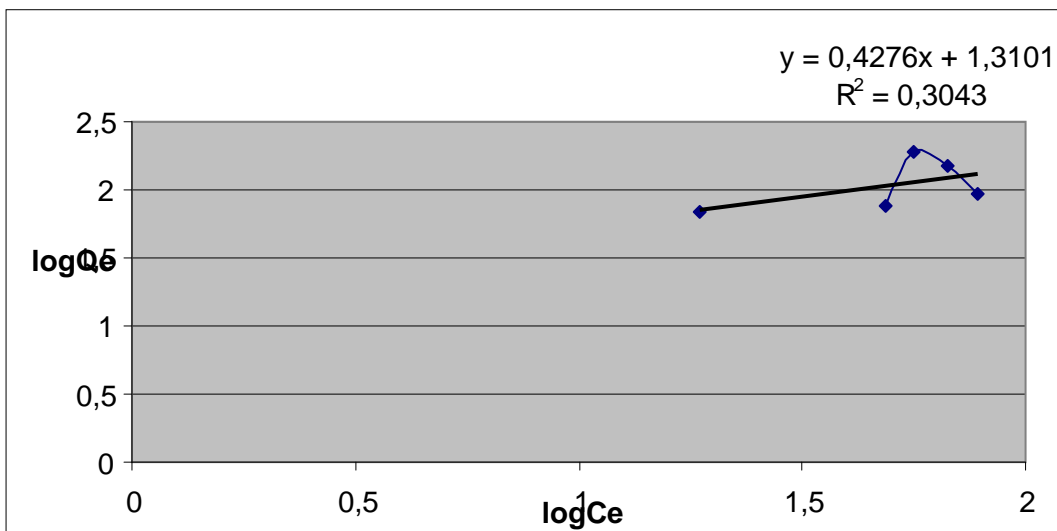
Σχήμα 4: Ισόθερμη προσρόφησης της ένωσης NP στο βιοεξανθράκωμα

Αν δούμε τις μορφές των ισόθερμων μπορούμε να πούμε ότι δεν ακολουθούν κάποιο συγκεκριμένο σχήμα, όπως ξέρουμε από τις γνωστές ισόθερμες. Είναι δηλαδή τυχαία η προσρόφηση παρουσιάζοντας κάποια μέγιστη τιμή. Φαίνεται ότι δεν έχουμε ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφητή-προσροφήματος και ότι η επιφάνεια του προσροφητή είναι μεσοπορώδης.

Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich για τις δύο ενώσεις. Στο σχήμα 1α, β δίνονται οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich για το DBS ενώ στο σχήμα 2 α, β δίνονται οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich για το NP.

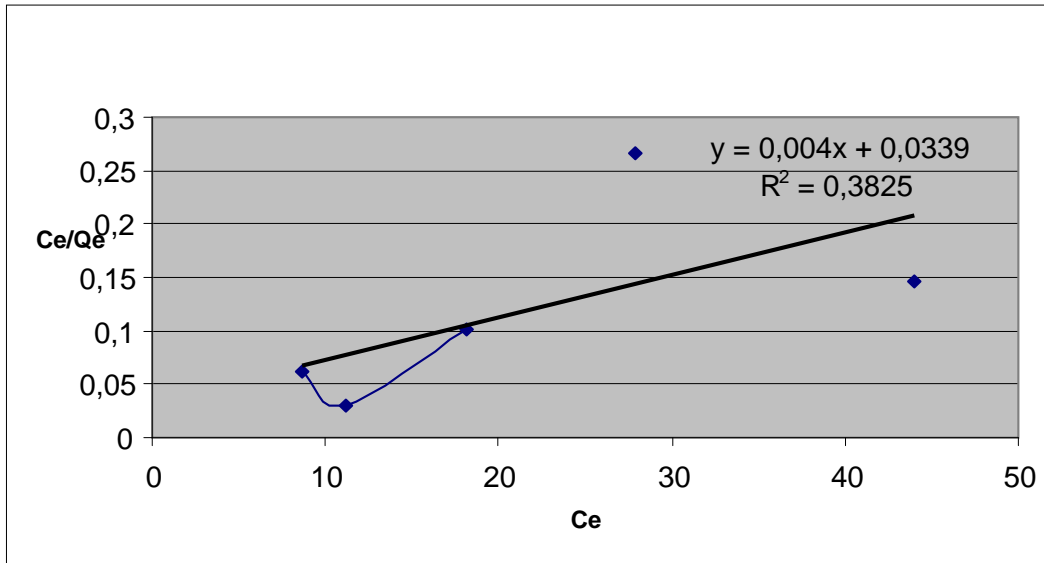


Σχήμα 3α: Ισόθερμη Langmuir για το DBS στο βιοεξανθράκωμα.

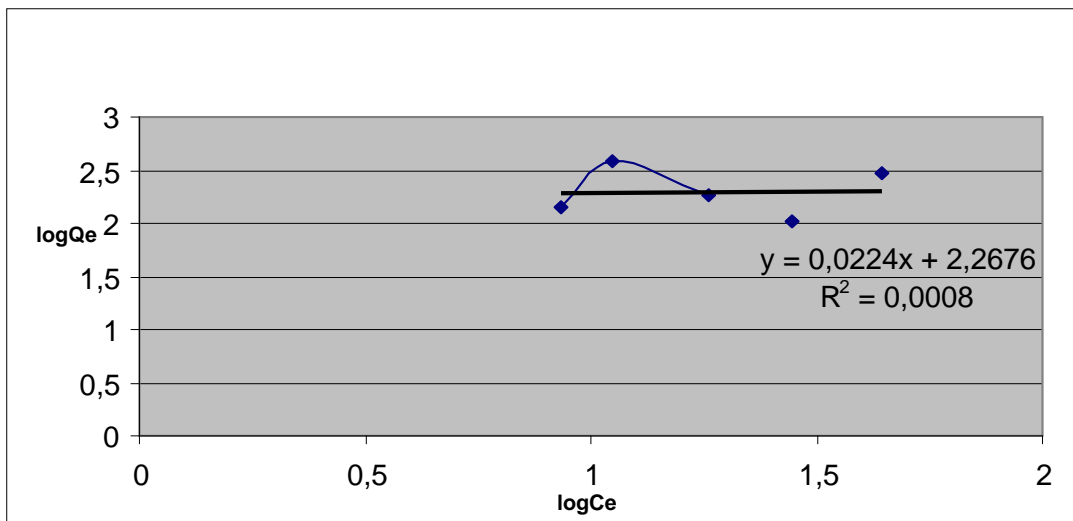


Σχήμα 3β: Ισόθερμη Freundlich για το DBS στο βιοεξανθράκωμα.

Από τα R^2 βλέπουμε ότι η πιο αντιπροσωπευτική εξίσωση από τις δύο είναι η εξίσωση Langmuir για την ένωση DBS.



Σχήμα 3α: Ισόθερμη Langmuir για το NP στο βιοεξανθράκωμα



Σχήμα 3β: Ισόθερμη Freundlich για το NP στο βιοεξανθράκωμα

Από τα R^2 βλέπουμε ότι η πιο αντιπροσωπευτική εξίσωση από τις δύο είναι η εξίσωση Langmuir για την ένωση NP.

3.6 ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Στον πίνακα δίνονται οι σταθερές ισορροπίας όπως υπολογίστηκαν από τις δύο εξισώσεις προσρόφησης, την Langmuir και την Freundlich.

Πίνακας 3: Σταθερές ισορροπίας από τις εξισώσεις Langmuir και Freudlich

Προσρο- φούμενη ένωση	Προσροφητικό μέσο	Langmuir			Freudlich		
		q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g). (L/mg) ^{1/n}	$1/n$	R^2
DBS	Εν. Άνθρακας εμπορίου	13,39	27,01	0,0273	1,96	0,6167	0,4488
NP	Εν. Άνθρακας εμπορίου	5,38	3,48	0,2591	1,33	0,3248	0,1102
DBS	Βιοεξανθράκωμα	144,9	0,05569	0,4344	185,18	0,4276	0,3043
NP	Βιοεξανθράκωμα	250	0,1179	0,0008	20,42	0,0224	0,3825

Από τον πίνακα αυτό βλέπουμε ότι η προσρόφηση του DBS στον ενεργό άνθρακα του εμπορίου περιγράφεται καλύτερα με την Freudlich, ενώ του NP με την Langmuir. Συγκρίνοντας τις σταθερές q_{max} και b βλέπουμε ότι είναι υψηλότερες στο DBS σε σχέση με το NP, δηλαδή υψηλότερες ενέργειες προσρόφησης και μέγιστες τιμές της προσροφούμενης ουσίας. Στο βιοεξανθράκωμα η προσρόφηση του DBS αλλά και του NP περιγράφεται καλύτερα με τη Langmuir. Συγκρίνοντας τις q_{max} και b βλέπουμε ότι είναι πολύ μεγαλύτερες για το NP σε σχέση με το sds. Οι K_F είναι μεγαλύτερες στο sds. Η προσρόφηση των ενώσεων στο βιοεξανθράκωμα σε σχέση με τον ενεργό άνθρακα του εμπορίου βλέπουμε ότι δίνει πολύ υψηλότερες μέγιστες τιμές προσροφούμενης ουσίας καθώς και ενέργειες προσρόφησης. Αυτό οφείλεται κατά ένα λόγο στο ότι ο ενεργός άνθρακας του εμπορίου είναι κοκκώδης, ενώ το βιοεξανθράκωμα είναι σε μορφή σκόνης.

3.7 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Έχουν γίνει μελέτες σχετικές με την προσρόφηση απορρυπαντικών σε ενεργό άνθρακα. Για να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα από τις μελέτες αυτές με τα αποτελέσματα της παρούσης εργασίας, χρειάστηκε να γίνει μετατροπή των συντελεστών q_{max} σε $mmol/g$ και n σε $L/mmol$.

A) Οι Narkis μελέτησαν την προσρόφηση σε διάφορους τύπους άνθρακα μη ιοντικών απορρυπαντικών εννυλο-φαινυλοαιθοξυλικών. Χρησιμοποιήθηκε η ισόθερμη Langmuir και προσδιορίστηκαν τιμές q_{max} σε $256-329 mg/g$ και b $1,0-7,9 L/mg$. Στην παρούσα εργασία με την ισόθερμη Langmuir υψηλά q_{max} βρέθηκαν στο βιοεξανθράκωμα, ενώ υψηλά b στον ενεργό άνθρακα.

B) Οι Dusart μελέτησαν την προσρόφηση σε κονιοποιημένο ενεργό άνθρακα με την ισόθερμη Langmuir. Βρήκαν τιμές όπως $0,76 mmol/g$ και $1,4 L/mmol$ στο ανιοντικό δωδεκυλοσουλφονικό νάτριο (sodium dodecyl sulfate), και στο μη ιοντικό εννυλοφαινοξυ-επτααιθοξυ-αιθανόλη nonylphenoxy... $0,60 mmol/g$ και $3 L/mmol$. Στην παρούσα εργασία τα Q_{max} βρέθηκαν $0,038$ στο ανιοντικό, $0,024$ στο μη ιοντικό b .

Γ) Οι Zor χρησιμοποίησαν την ισόθερμη Freundlich για την προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα του ίδιου ανιοντικού απορρυπαντικού σε k , n σε διάφορες τιμές pH και βρήκαν το k να κυμαίνεται από $3,55-12,02$ και το n από $1,5-3,33$ (μειώνεται καθώς μειώνεται το pH. Η παρούσα εργασία το k είναι $1,96$ και $185,18$ (βιοεξανθράκωμα) και το n είναι $1,621$ και $2,339$ (βιοεξανθράκωμα).

Όσον αφορά στη χρήση νέων μορφών άνθρακα, οι μελέτες που έχουν γίνει είναι οι ακόλουθες

A) Στην μελέτη του Παπαιωάννου Σ. (μεταπτυχιακή διατριβή) χρησιμοποιήθηκε ενεργός άνθρακας από φλοιό ρυζιού τον οποίο παρήγαγε με χημική ενεργοποίηση και με φυσική ενεργοποίηση. Χρησιμοποιήθηκε στην προσρόφηση φαινόλης και χουμικών ενώσεων και βρήκε σημαντική απομάκρυνση της φαινόλης σε ποσοστά 80% και 60% , ενώ στον φυσικά ενεργοποιημένο μη ικανοποιητική προσρόφηση της φαινόλης. Στο χουμικό βρήκε πιο καλή προσρόφηση στον φυσικά ενεργοποιημένο της τάξης του 45% , ενώ στον χημικά ενεργοποιημένο μέχρι και 80% .

Στην περίπτωση του φυσικά ενεργοποιημένου άνθρακα η προσρόφηση της φαινόλης δεν περιγράφεται με κανένα από τα δύο μοντέλα προσρόφησης. Οι τιμές του $1/n$ είναι 1 , ενώ στη Langmuir βρέθηκαν αρνητικά πρόσημα.

Στην περίπτωση του χουμικού οξέος το μοντέλο Freundlich ήταν καλύτερο ($R^2=0,89$) ($1/n=0,72$), και η $q_{max}=23,3 mg/g$ και το $b=0,05 L/mg$ ($R^2=0,50$).

B) Οι Κλάδου και Χαρίσης στην πτυχιακή τους εργασία χρησιμοποίησαν βιοπολυμερή όπως η χιτίνη και η χιτοζάνη για την απομάκρυνση ενώσεων από υδατικά διαλύματα. Η χιτίνη

είναι φυσικής προέλευσης και υπάρχει στους μύκητες, φύκια, οστρακοειδή. Η ισόθερμη Freundlich βρέθηκε να περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση της ένωσης μπλε του μεθυλενίου στα βιοπολυμερή αυτά.

Γ) Οι Γιαννοπούλου και Εταιρίδου στην μεταπτυχιακή τους διατριβή χρησιμοποίησαν ενεργό άνθρακα από φύκια και λιγνίτη για να απομακρύνουν τα μέταλλα κάδμιο και χαλκό. Παρατήρησαν πως η απομάκρυνση του καδμίου και του χαλκού από τα φύκια και το λιγνίτη φαίνεται να ακολουθεί τις ισόθερμες Freundlich. Αντίθετα, η απομάκρυνση των μετάλλων παρουσία πυρήνα δεν ακολουθούσε τη συγκεκριμένη ισόθερμη και πως ο λιγνίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα φύκια. Επίσης, σύγκριναν τα συγκεκριμένα υλικά με άλλα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και είδαν ότι ο λιγνίτης και τα φύκη παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης από μία σειρά άλλων φθηνών προσροφητικών.

3.8 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΔΥΟ ΕΝΩΣΕΩΝ

Από τα K_a της ενώσεων βλέπουμε ότι για την ένωση DBS είναι πολύ χαμηλό που σημαίνει ότι είναι στην μορφή του ανιόντος (τη δισταμένη δηλαδή). Η ένωση NP έχει πολύ υψηλό που σημαίνει ότι είναι πολύ ασθενές οξύ και βρίσκεται στην αδιάστατη μορφή.

Αν δούμε τα $\log K_{ow}$ μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η ένωση NP είναι πιο υδρόφοβη από την ένωση DBS. Επίσης, οι άνθρακες είναι κυρίως υδρόφοβοι και συνεπώς προτιμούν τις υδρόφοβες ενώσεις.

Οι αλληλεπιδράσεις προσροφητή-προσροφήματος γίνονται ο ενεργός άνθρακας είναι δότης ηλεκτρονίων, ενώ το προσρόφημα είναι δέκτης ηλεκτρονίων. Η φύση της αρωματικής ομάδας μπορεί να αυξήσει (φαινόμενο απελευθέρωσης ηλεκτρονίων) ή να μειώσει (φαινόμενο απομάκρυνσης ηλεκτρονίων) την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του αρωματικού δακτυλίου, επηρεάζοντας έτσι τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιφανειακών ομάδων του άνθρακα και του αρωματικού δακτυλίου.

Άρα, η επιφάνεια δεν εμφανίζει μεγάλο ποσοστό μικροπορώδους, με αποτέλεσμα να μην προσροφά τις ενώσεις αυτές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Το βιοεξανθράκωμα που παρασκευάστηκε από φλοιό ρυζιού και ενεργοποιήθηκε με φυσικό τρόπο δεν έδειξε μεγάλη ειδική επιφάνεια για να προσροφήσει τις τασιενεργές ενώσεις DBS και NP.
- Από τις δύο εξισώσεις προσρόφησης, η Langmuir έδειξε να προσεγγίζει καλύτερα την προσρόφηση των δύο ενώσεων DBS και NP στο βιοεξανθράκωμα και της ένωσης DBS στον ενεργό άνθρακα εμπορίου, ενώ η εξίσωση Freundlich περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση της NP στον ενεργό άνθρακα εμπορίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

Γιαννοπούλου Ε., Εταιρίδου, Κ., Μεταπτυχιακή διατριβή «Χρήση προσροφητικών υλικών μικρού κόστους για την απομάκρυνση Cd και Cu», Μυτιλήνη, Οκτώβριος 2005.

Κλάδου, Κ., Χαρίσης, Α., Πτυχιακή εργασία «Απομάκρυνση οργανικών ενώσεων από το νερό με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και εφαρμογή νέων υλικών με βάση τη χιτίνη για την επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων», Θεσσαλονίκη, 2012.

Μανασσής Μ. ' Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία του νερού', Εκδόσεις Τζιόλα, 2η έκδοση, Θεσσαλονίκη, 2001.

Παπαιωάννου, Σ.Ν., Μεταπτυχιακή διατριβή «Παραγωγή ενεργού άνθρακα από φλοιό ρυζιού με χημική ενεργοποίηση σε ένα στάδιο», Χανιά, 2010.

Τσώνης Σ., 'Καθαρισμός νερού', Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2003.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

Narkis, N., Ben-David, B., Adsorption of non-ionic surfactants on activated carbon and mineral clay, *Wat. Res.*, 19 (7), 1985, p.815-824.

Zor, S., Investigation of the adsorption of anionic surfactants at different pH values by means of active carbon and the kinetics of adsorption, *J. Serb. Chem. Soc.*, 69 (1), 2004, p.25-32.

Dusart, O., Souabi, S., Mazet, M., Elimination of surfactants in water treatment by adsorption onto activated carbon, *Environ. Techn.*, 11, 1990, p.721-730.

Xiao, J-X., Zhang, Y., Wang, C., Zhang, J., Wang C-M., Bao, Y-X., Zhao, Z-G., Adsorption of cationic-anionic surfactant mixtures on activated carbon, *Carbon*, 43, 2005, p.1032-1038.

Tancredi, N., Medero, N., Moller, F., Piriz, J., Plada, C., Cordero, T., Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood, *J. Coll. Interface Sci.*, 279 (2004), p. 357-363.

Ademiluyi, F.T., Amadi, S.A, Amakama, N.J., Adsorption and Treatment of Organic Contaminants using Activated Carbon from Waste Nigerian Bamboo, *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, 13 (3), 2009, 39-47.

Moreno-Castilla, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42, 2004, p.83-94.

Esposito, A., Raffaelli, J., Fassino, L., Odetti, H.S., Bottani, E.J., Some characteristics of phenol adsorption on activated carbon, *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 91 (4/6), 2003, p.73-83.

Zor, S., Yazici, B., Erbil, M., Galip, H., *Wat.Res.*, 32, 1998, p.579.

Weber, J. B., Coble, H. D., *J. Agric. Food Chem.*, 16, 1968, p.475.

Guo J., Lua A.C. (2000). Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation. *Carbon* 38: 1985–1993.

Hu Z.H., Srinivasan M.P., Ni Y.M. (2001). Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon* 39: 877–886.

Haimour N.M., Emeish S. (2006). Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Manage*, 26: 651– 660.

Martin M.J., Artola A., Balaguer M.D., Rigola M. (2003). Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 94: 231–239.

Fierro V., V. Torné-Fernández, Celzard A. (2006). Highly microporous carbons prepared by activation of kraft lignin with KOH, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160: 607–614.

Fierro V., Torne-Fernández V., Montane D., Celzard A. (2008). Microporous and Mesoporous Materials 111: 276–284.

Tay J.H., Chen X.G., Jeyaseelan S., Graham N. (2001). A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons. *Chemosphere* 44: 53–57.

Dabrowski A., Podkoscilny P., Hubicki Z., Barczak M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review. *Chemosphere* 58: 1049 - 1070.