



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

***ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΚΑΙ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΙΛΤΡΩΝ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ
ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ***

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΑΤΟΥ ΜΑΡΙΑ-ANNA

Γεωλόγος ΕΚΠΑ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε.Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ

Φεβρουάριος 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΚΑΙ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΙΛΤΡΩΝ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΑΤΟΥ ΜΑΡΙΑ-ANNA

Γεωλόγος ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ευαγγελία Παυλάτου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π (Επιβλέπουσα)

Αναστασία Δέτση, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Απόστολος Κυρίτσης, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ

Φεβρουάριος 2019

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο : ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ – Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΣΤΟ ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	8
1. 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
1.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ	9
1.3 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ	11
1.3.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ.....	11
1.3.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ	14
1.4 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ	16
1.5 Ο ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ ΣΤΟ ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	19
1.5.1 ΤΟ ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	19
1.5.2 ΟΙ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΟ ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	21
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (1 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ).....	23
Ηλεκτρονική βιβλιογραφία (E)	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο : ΦΥΣΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ.....	24
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	24
2.2 ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ	24
2.2.1 ΝΗΣΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ	27
2.2.2 ΣΩΡΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ.....	28
2.2.3 ΙΝΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ.....	29
2.2.4 ΚΥΚΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ.....	30
2.2.5 ΦΥΛΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ.....	30
2.6 ΤΕΚΤΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ	30
2.3 ΖΕΟΛΙΘΟΣ	31
2.3.1 ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ (Ca,Mg,Na,K) ₆ (Al ₆ Si ₃₀ O ₂₇)20H ₂ O	39
2.4 ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ.....	42
2.4.1 ΔΟΜΗ	43
2.4.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ	44
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (2ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ)	45
Ηλεκτρονική βιβλιογραφία (E)	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο : ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	47
3.1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	47

3.1.1 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	47
3.1.2 ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗ.....	50
3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΥΚΛΩΝ	52
3.3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ	54
3.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ.....	55
3.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ.....	55
3.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ.....	55
3.6.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD).....	55
3.6.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRF).....	57
3.6.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ (SEM-EDAX)	58
3.6.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FT-IR)	60
3.6.5 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (ICP-MS)	60
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (3 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ).....	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	63
4.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΟΡΥΚΤΩΝ.....	63
4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ	63
4.2.1 ΠΡΩΤΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ.....	63
4.2.2 ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ	69
4.2.3 ΤΡΙΤΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ.....	73
4.2.4 ΤΕΤΑΡΤΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ	76
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (4 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ).....	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο : ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΩΝ.....	88
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	88
5.2 ΑΝΑΛΥΣΗ XRD	88
5.3 ΑΝΑΛΥΣΗ XRF.....	94
5.4 ΑΝΑΛΥΣΗ SEM-EDAX.....	95
5.5 ΑΝΑΛΥΣΗ FT-IR	101
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (5 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ).....	103
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο : ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	104
6.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	104
6.2 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ.....	105
6.3 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	106
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι (Κατάλογος Εικόνων)	108
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ (Κατάλογος Πινάκων).....	110

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας νιώθω την υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους αυτούς που συνέβαλαν στην ομαλή διεξαγωγή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Ευαγγελία Παυλάτου για την ανάθεση του θέματος, τις υποδείξεις και την καθοριστική συμβολή της σε οποιοδήποτε ζήτημα προέκυψε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Η επιστημονική της καθοδήγηση και αρωγή οφείλονται για την ποιότητα, καθώς και τη διεκπεραίωση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

Σημαντικό μέρος των ευχαριστιών θα ήθελα να εκφράσω στον υποψήφιο διδάκτορα Ε.Μ.Π Δημήτρη Τσούκληρη για τη συνεχή και πολύτιμη καθοδήγηση, τις συμβουλές, τη συμπαράσταση και την αμέριστη βοήθειά του σε όλη την πορεία εκπόνησης της εργασίας μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια Αριάδνη Αργυράκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ για την εκπόνηση των μετρήσεων χαρακτηρισμού της μορφολογίας των χρησιμοποιούμενων υλικών στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM του τμήματος, καθώς και τον κύριο Εμμανουήλ Βαμβούνη για την εκπόνηση των μετρήσεων φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) στα αναλυτικά εργαστήρια της IMERYS. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία NanoViis η οποία χρηματοδότησε τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία και την εταιρεία Geohellas η οποία παρείχε για τη συγκεκριμένη εργασία τις απαραίτητες ποσότητες ατταπουλγίτη.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας για την φιλική τους παρουσία και την συνδρομή τους στην αρμονική λειτουργία του εργαστηρίου.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη συμπαράστασή και την υπομονή τους κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης και συγγραφής της μεταπτυχιακής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο υδράργυρος αποτελεί φυσικό ρυπαντή των κοιτασμάτων πετρελαίου. Η χημική φύση του υδραργύρου στα κοιτάσματα αυτά παρουσιάζει ενδιαφέρον για ποικίλους λόγους, καθώς η παρουσία του στο πετρέλαιο επηρεάζει την ακεραιότητα του εξοπλισμού των βιομηχανιών πετρελαίου, την ποιότητα του τελικού προϊόντος, την υγεία και την ασφάλεια των εργαζομένων, καθώς επίσης και την προστασία του περιβάλλοντος. Με αφορμή τα ανωτέρω, η παρούσα μελέτη αξιολογεί την καταλληλότητα φυσικών ορυκτών, και συγκεκριμένα ζεολίθου και ατταπουλγίτη, ως προσροφητικών ουσιών υδραργύρου από τεχνητό υδατικό διάλυμα υδραργύρου και αργό πετρέλαιο. Τα εξεταζόμενα υλικά ήταν φυσικός ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος), θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος, ζεόλιθος τροποποιημένος με άργυρο και ατταπουλγίτη. Τα πειράματα προσρόφησης υδραργύρου διεξήχθησαν υπό σταθερές συνθήκες χρησιμοποιώντας τεχνητό υδατικό διάλυμα, χαρακτηριζόμενο από συγκέντρωση Hg της τάξης των $30 \pm 1 \text{ mg.dm}^{-3}$, προσομοιάζοντας τη μέγιστη συγκέντρωση υδραργύρου στο αργό πετρέλαιο. Στην περίπτωση του ατταπουλγίτη και του τροποποιημένου με άργυρο ζεόλιθου, η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης επιτεύχθηκε σε βαθμό μεγαλύτερο του 90%. Υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εμπορικά διαθέσιμων ρητινών, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για την περαιτέρω ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας των φυσικών ορυκτών, και συνεπώς να παρουσιάσουν συνολικά υψηλότερη επιλεκτικότητα στον υδράργυρο. Επιπλέον, διερευνήθηκε η απομάκρυνση υδραργύρου από σύνθετο διάλυμα αργού πετρελαίου και βιομηχανικών καθαριστικών, το οποίο προσομοιάζει τα απόβλητα των διαδικασιών επεξεργασίας και καθαρισμού του αργού πετρελαίου στις μονάδες εξόρυξης. Τα αποτελέσματα των δειγμάτων αυτών παρουσίασαν σημαντική αύξηση της αποτελεσματικότητας προσρόφησης. Βάσει των συνολικών αποτελεσμάτων της εργασίας αυτής προτείνεται ένα νέο, αποτελεσματικό και χαμηλού κόστους προσροφητικό υλικό υδραργύρου, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φίλτρο κατά τις διεργασίες παραγωγής και επεξεργασίας πετρελαίου, καθώς και κατά τις διεργασίες καθαρισμού των αποβλήτων που προκύπτουν από τις διεργασίες αυτές.

ABSTRACT

Mercury has been reported to be naturally occurring trace contaminant in the oil reservoirs. The chemical nature of mercury in those reservoirs is of interest for a variety of reasons, as its presence in oil affects the integrity of petroleum industry equipment, the quality of the final product, as well as the health and safety of workers. This study, evaluates the suitability of natural minerals (zeolite and attapulgite) as sorbents of mercury in artificial aqueous solution and crude oil. The tested materials were natural zeolite (clinoptilolite), thermally treated zeolite, silver-loaded zeolite and attapulgite. Mercury sorption experiments were carried out under stable conditions using an artificial aqueous solution, characterized by an Hg concentration of the order of $30 \pm 1 \text{ mg.dm}^{-3}$, simulating the maximum concentration of mercury in crude oil. In the case of attapulgite and silver-activated zeolite, the sorption efficiency was achieved at a level of above 90%. Under the same experimental conditions testing of commercially available resins took place, in order to be used for further enhancing the absorption capacity of the natural materials, and therefore to present overall higher selectivity in mercury. Additionally, the removal of mercury from a solution consisting of crude oil and industrial detergents was investigated. This solution simulated the waste originating from the processing and cleaning procedures of crude oil. The results for the tested samples indicate a significant increase of the sorption efficiency. Based on the results of this thesis, a novel, effective and low-cost mercury-selective adsorbent is proposed and therefore, it can be used as a filter during oil production and treatment processes, as well as during the purification from Hg of the cleaning wastes deriving from the aforementioned processes.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ – Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΣΤΟ ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο υδράργυρος (Hg) ανήκει στα βαρέα μέταλλα και είναι ιδιαίτερα τοξικός τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον, καθώς συσσωρεύεται αποτελεσματικά (βιοσυσσωρεύεται) στον υδάτινο φορέα, περνώντας έτσι στην τροφική αλυσίδα με τελικό αποδέκτη τον άνθρωπο^[1]. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις του στο περιβάλλον οφείλονται κυρίως σε φυσικά αίτια, όπως είναι για παράδειγμα οι εκρήξεις ηφαιστειών, όπου αποδεσμεύονται περίπου 1400 τόνοι υδραργύρου/χρόνο στην ατμόσφαιρα, αλλά και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως είναι για παράδειγμα η καύση υδρογονανθράκων, όπου απελευθερώνονται περίπου 2600 τόνοι υδράργυρου/χρόνο.

Η απελευθέρωση υδραργύρου στην ατμόσφαιρα κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων, οφείλεται στο γεγονός ότι ο υδράργυρος αποτελεί φυσικό ρυπαντή των ταμιευτήρων αργού πετρελαίου και φυσικού αερίου, ενώ ανευρίσκεται με ποικίλες χημικές μορφές και συγκεντρώσεις (κατά κύριο λόγο ppm) ανάλογα με τη γεωλογική θέση του εκάστοτε ταμιευτήρα.

Τα είδη του υδραργύρου που εντοπίζονται στους ταμιευτήρες αυτούς, και κυρίως στους ταμιευτήρες αργού πετρελαίου, διακρίνονται σε τρεις κύριες ομάδες, και πιο συγκεκριμένα, στον στοιχειακό υδράργυρο (Hg^0), στον οργανικό υδράργυρο (διμεθυλοϋδράργυρο DMM) και στον ανόργανο υδράργυρο (χλωριούχο υδράργυρο II $HgCl_2$ και θειούχο υδράργυρο II HgS).

Η παρουσία των τριών αυτών μορφών του υδραργύρου, ωστόσο, εκτός από τις επιπτώσεις στο περιβάλλον, επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις και στις μονάδες εξόρυξης και επεξεργασίας του αργού πετρελαίου. Αρχικά, τίθεται σε κίνδυνο η υγεία και η ασφάλεια των εργαζομένων σε αυτές, ενώ παράλληλα υποβαθμίζεται η ποιότητα του προϊόντος. Τέλος, ο υδράργυρος επιφέρει «μόλυνση» των διατάξεων εξόρυξης, με αποτέλεσμα αυτές να έχουν περιορισμένο προσδόκιμο ζωής, το οποίο μεταφράζεται σε τεράστιο χρηματικό κόστος για τις μονάδες εξόρυξης και επεξεργασίας.

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζονται αναλυτικά τα κύρια χαρακτηριστικά και θέματα που αφορούν στον υδράργυρο και στην παρουσία του στο αργό πετρέλαιο. Εξετάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά του υδραργύρου, η προέλευσή του, η μεταφορά και η τύχη του στο περιβάλλον (κύκλος του υδραργύρου) και η παρουσία του στο αργό πετρέλαιο.

1.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ

Ως στοιχείο, ο υδράργυρος είναι γνωστός εδώ και χιλιάδες χρόνια. Βρέθηκε σε Αιγυπτιακούς τάφους του 1500 π.Χ. Στην Κίνα και στο Θιβέτ θεωρούνταν ότι παρατείνει τη ζωή και διατηρεί την καλή υγεία. Οι αρχαίοι Έλληνες τον χρησιμοποιούσαν σε αλοιφές και οι αρχαίοι Αιγύπτιοι και Ρωμαίοι σε καλλυντικά. Μέχρι το 500 π.Χ. χρησιμοποιούνταν σε αμαλγάματα με άλλα μέταλλα. Οι αλχημιστές θεωρούσαν τον υδράργυρο ως το κυρίαρχο υλικό από το οποίο μπορούσαν να παραχθούν όλα τα άλλα μέταλλα. Πίστευαν ότι διαφορετικά μέταλλα μπορούσαν να δημιουργηθούν, αλλάζοντας απλώς την ποιότητα και την ποσότητα του θείου που περιέχεται στον υδράργυρο.

Το χημικό στοιχείο υδράργυρος είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 80 και ατομικό βάρος 200,59. Έχει θερμοκρασία τήξης $-38,87\text{ }^{\circ}\text{C}$ και θερμοκρασία βρασμού $356,58\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το σύμβολό του είναι Hg. Είναι ένα βαρύ, αργυρόλευκο μέταλλο και είναι μέλος της δωδέκατης ομάδας των στοιχείων μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα.

Ο υδράργυρος σε κανονικές συνθήκες (25°C και 1 atm) αποτελεί το μοναδικό μέταλλο που απαντάται σε υγρή μορφή και είναι ιδιαίτερα πτητικός. Το μόνο άλλο στοιχείο που είναι υγρό σε αυτές τις συνθήκες είναι το βρώμιο, παρ' όλο που μέταλλα όπως το καίσιο, το γάλλιο και το ρουβίδιο λιώνουν μόλις πιο πάνω από την θερμοκρασία δωματίου. Επίσης, σε σύγκριση με άλλα μέταλλα, ο υδράργυρος αποτελεί σχετικά καλό αγωγό της θερμότητας και αρκετά καλό αγωγό του ηλεκτρισμού, ενώ έχει εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία τήξης για στοιχείο μετάπτωσης.



Εικόνα 1: Στοιχειακός υδράργυρος σε κανονικές συνθήκες^[E1].

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1) περιλαμβάνονται συνοπτικά όλες τις ιδιότητες του στοιχειακού υδραργύρου:

Πίνακας 1: Ιδιότητες στοιχειακού υδραργύρου^[E1].

Γενικές		Φυσικές	
Όνομα	Υδράργυρος	Φάση	Υγρή
Σύμβολο	Hg	Πυκνότητα (υγρού μετάλλου)	13,534 g/cm ³
Ατομικός αριθμός (Z)	80	Σημείο τήξης	-38,83°C
Ταξινόμηση στοιχείου	Στοιχείο μετάπτωσης	Ατομική ακτίνα	151 pm
Ομάδα, Περίοδος, Τομέας	12, 6, d	Ομοιοπολική ακτίνα	132 ± 5 pm
Ατομικό Βάρος	200,59 g/mol	Ακτίνα van der Waals	155 pm
Ηλεκτρικές		Θερμικές	
Αριθμοί οξείδωσης	4, 2	Σημείο βρασμού	356,73°C
Ειδική ηλεκτρική αντίσταση (στους 25°C)	961 nΩ/m	Ειδική Θερμοχωρητικότητα (στους 25°C)	27,983 J/mol
Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	2,00	Ειδική θερμική αγωγιμότητα (στους 27°C)	8,30 W/m
Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s		
Ενέργειες Ιονισμού	1η: 1007,1 kJ/mol		

	2η: 1810 kJ/mol	
	3η: 3300 kJ/mol	

1.3 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

Ο υδράργυρος μπορεί να απελευθερωθεί στον αέρα, το νερό, το έδαφος αλλά και στην ατμόσφαιρα, η οποία και αποτελεί συνήθως την κύρια οδό εισόδου στο περιβάλλον, τόσο μέσω φυσικών, όσο και μέσω ανθρωπογενών διεργασιών. Εκτιμάται ότι η συνολική ετήσια παγκόσμια είσοδος στην ατμόσφαιρα από όλες τις πηγές (δηλαδή από φυσικές και ανθρωπογενείς εκπομπές) είναι περίπου 5.000-6.000 τόνοι^[2]. Παρότι, είναι πολύ δύσκολο να καθοριστούν οι πραγματικές φυσικές εκπομπές, εκτιμάται ότι είναι υπεύθυνες για το 45% περίπου των συνολικών εκπομπών.

1.3.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ

Ο υδράργυρος είναι ένα μέταλλο που απαντάται συχνά στο φυσικό περιβάλλον. Εισάγεται ως αποτέλεσμα της επαφής των μεταλλευμάτων, των βράχων και του εδάφους με τον αέρα και το νερό (διάβρωση), καθώς και από την ηφαιστειακή δραστηριότητα.

Ως παράδειγμα αναφέρεται αυτό του πετρώματος *κινναβαρίτη* (Εικόνα II). Πρόκειται για μη υδατο-διαλυτό άλας, δηλαδή η επαφή του κινναβαρίτη (HgS) με το καθαρό νερό δεν προκαλεί αντίδραση και διάλυση αυτού στο νερό. Κατά την υπεράντληση όμως του καθαρού νερού, για την κάλυψη των υδρευτικών αναγκών, το νερό της θάλασσας εισχωρεί στο έδαφος και αναμειγνύεται με αυτό, ενώ ποσότητες χλωριούχου νατρίου (NaCl) περνούν στο μέχρι πρότινος καθαρό νερό. Η διαδικασία είναι γνωστή ως *υφαλμύριση*. Το αδιάλυτο άλας θειούχου υδραργύρου αντιδρά με το θαλασσίνο αλάτι και παράγει χλωριούχο υδράργυρο και θειούχο νάτριο.



Το άλας του χλωριούχου υδραργύρου που παράγεται από τη αντίδραση είναι υδατοδιαλυτό, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ιόντων υδραργύρου που διαπιστώνονται

με χημικές αναλύσεις. Στον πίνακα II που ακολουθεί αναφέρονται τα ορυκτά που περιέχουν υδράργυρο.

Πίνακας II: Τα ορυκτά που περιέχουν υδράργυρο^[3].

Όνομα ορυκτού	Τύπος	Κρυσταλλική δομή	Περιοχή εντοπισμού
Arquerite	$\text{AgHg}_3, \text{Ag}_5\text{Hg}_3, \text{Ag}_6\text{Hg}, \text{Ag}_2\text{Hg}_5$	Κυβική	Χιλή
Barcenite	Αντιμονίου υδραργύρου	-	Μεξικό
Bordosite	$\text{AgHgI}, \text{AgCl} \cdot 2\text{HgCl}$	-	Χιλή
Calomel	HgCl	Τετραγωνική	ΗΠΑ, Γερμανία, Ιταλία
Cinnabar	HgS	Ρομβοειδής	Σε όλες τις ηπείρους
Coccinitite	Hg_2OCl	-	Μεξικό
Coccinitite	HgI_2	Τετραγωνική	Αυστραλία
Coloradoite	HgTe	Κυβική	ΗΠΑ
Corderoite	$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$	-	-
Eglestonite	$\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}$	Κυβική	ΗΠΑ
Gold Amalgum	$\text{Au}_2\text{Hg}_3, \text{Au}_2\text{Hg}_5$	-	ΗΠΑ
Guadalcazarite	Hg_5ZnSe	Κυβική	Μεξικό
Hermesite	Tetraedrite+Hg	-	Γερμανία
Idrialite	$\text{HgS} + \text{C}_3\text{H}_2$	-	Γιουγκοσλαβία
Iodargyrite	AgHgI	-	Γερμανία, Ισπανία, Γαλλία, Κονγκό κ.ά.
Kalgoorlite	$\text{Ag}_2\text{Au}_2\text{HgTe}_6$	-	Αυστραλία, ΗΠΑ
Kleinite	$\text{HgNH}_4\text{ClSO}_4$	Εξαγωνική	ΗΠΑ
Kongsbergite	AgHg	Κυβική	Νορβηγία
Lerhbachite	$\text{HgSe} + \text{PbSe}$	-	Γερμανία
Leviglianite	$\text{HgS} + \text{Zn}$	Κυβική	Ιταλία

Livingstonite	HgSb_4S_7	-	Μεξικό
Magnolite	Hg_2TeO_4	-	ΗΠΑ
Metacinnabarite	$\text{HgS}-(\text{HgS})_{80}(\text{HgSe})_{20}$	Κυβική	Μεξικό
Montroydite	HgO	Ορθορομβική	ΗΠΑ
Moschellandsbergite	Ag_2Hg_3	Κυβική	Σουηδία, Γαλλία, Γερμανία
Mosesite	$\text{Hg}_6(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$	Κυβική	ΗΠΑ
Onofrite	$\text{ZnS} \cdot 6\text{HgS}$	Κυβική	ΗΠΑ
Potarite	Pd_3Hg_2	Κυβική	Γουιάνα
Schwartzite	$(\text{Cu,Fe,Hg})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Κυβική	Τυρόλ
Schuetite	$\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-
Terlinguaite	Hg_2OCl	-	ΗΠΑ
Tiemannite	HgSe	Κυβική	Γερμανία, ΗΠΑ
Tocornalite	$(\text{AgHg})\text{I}$	-	Χιλή

Υπάρχει πληθώρα φυσικών διεργασιών που μπορούν να ελευθερώσουν υδράργυρο στην ατμόσφαιρα. Οι διαδικασίες αυτές μπορεί να περιλαμβάνουν γεωλογικές δραστηριότητες (κυρίως ηφαιστειακές και γεωθερμικές εκπομπές), εξάτμιση στο θαλάσσιο περιβάλλον, καθώς και εκπομπές στο χερσαίο περιβάλλον (συμπεριλαμβανομένων των εδαφών και υποστρωμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου)^[2]. Συνέπεια της ύπαρξής του στο έδαφος είναι να εισέρχεται και στη βλάστηση. Η εκπομπές από την καύση τις βιομάζας κατά την εκδήλωση πυρκαγιάς είναι σημαντικές, αλλά στην περίπτωση αυτή ενισχύεται και η απελευθέρωση υδραργύρου από το έδαφος, διότι οι υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν την ενεργοποίηση πολύπλοκων διεργασιών ροής του μετάλλου^[4]. Λόγω της έλλειψης των στοιχείων, αλλά και της πολυπλοκότητας των γεωλογικών διεργασιών (π.χ. μεγάλη μεταβλητότητα χωρικά και χρονικά) είναι μάλλον δύσκολο να εκτιμηθούν με ακρίβεια οι φυσικές εκπομπές, οδηγώντας σε υψηλούς βαθμούς αβεβαιότητας^[2].

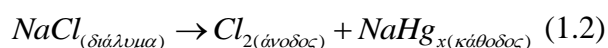
Οι ετήσιες παγκόσμιες εκπομπές υδραργύρου από φυσικές πηγές εκτιμάται ότι κυμαίνονται από 800 έως 5.800 τόνους, με ένα μέσο εύρος 1.800 με 3.000 τόνους. Μεταξύ των διαφόρων φυσικών διεργασιών, η παγκόσμια ηφαιστειακή δραστηριότητα εκτιμάται ότι εκπέμπει 1-700 τόνους Hg ανά έτος, η γεωθερμική έως

60 τόνους ανά έτος, η θαλάσσια 800-2.600 τόνους ανά έτος και η επίγεια 1.000-3.200 τόνους ανά έτος. Η επικρατούσα μορφή είναι του αέριου στοιχειακού υδραργύρου (GEM) (>99%), η οποία είναι διαφορετική από τις ανθρωπογενείς εκπομπές, που μπορεί όμως να περιέχουν ενεργό αέριο (RGM) ή σωματιδιακό υδράργυρο (PHG)^[2]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένες διεργασίες φυσικών εκπομπών περιλαμβάνουν την επανεκπομπή του υδραργύρου, αφού προηγουμένως εναποτίθεται από την ατμόσφαιρα με υγρή ή ξηρή διαδικασία, που προέρχεται είτε από ανθρωπογενείς είτε από φυσικές πηγές. Για παράδειγμα, η εκπομπή μικρών ποσοτήτων από υποστρώματα και εδάφη θεωρείται ότι είναι κυρίως η επανεκπομπή του υδραργύρου, αφού προηγουμένως έχει αποθεθεί^[2].

1.3.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ

Η εκτεταμένη χρήση του υδραργύρου σε παγκόσμιο επίπεδο έχει προκαλέσει την ρύπανση σε πολλά υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα. Αν και οι ανθρωπογενείς εκπομπές έχουν μειωθεί τις τελευταίες δεκαετίες, εξακολουθούν να είναι υπεύθυνες για ένα σημαντικό ποσοστό των παγκόσμιων εισροών υδραργύρου στο περιβάλλον. Σε αντίθεση με τις φυσικές πηγές, οι ανθρωπογενείς μπορούν να εκπέμπουν διαφορετικά είδη υδραργύρου, συμπεριλαμβανομένων αέριου στοιχειακού, αέριου ενεργού και σωματιδιακού, με τη διανομή περίπου 50-60%, 30% και 10% αντίστοιχα^[2]. Στη συνέχεια ακολουθεί παράθεση των σημαντικότερων περιπτώσεων που ανήκουν στην κατηγορία αυτή:

- **Ορυκτά καύσιμα:** Κατά την καύση του άνθρακα αποβάλλονται τεράστιες ποσότητες υδραργύρου στο περιβάλλον, όχι γιατί το ορυκτό περιέχει μεγάλες συγκεντρώσεις του μετάλλου, αλλά λόγω της ανάγκης για την καύση μεγάλων ποσοτήτων του (παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας). Για τις υπόλοιπες κατηγορίες, πετρέλαιο, φυσικό αέριο και βενζίνη, είναι πλέον διαπιστωμένο πως περιέχουν σημαντικές ποσότητες.
- **Παραγωγή χλωρίου και καυστικού νατρίου:** Σχεδόν όλη η παραγωγή γίνεται με την ηλεκτρόλυση της άλμης, όπου η κάθοδος αποτελείται από μια στρώση ρέοντος στοιχειακού υδραργύρου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



- **Παραγωγή χαρτιού:** Κατά την παρασκευή του πολτού γίνεται συχνά χρήση οργανικού υδραργύρου (κυρίως φαινυλο-υδραργύρου).
- **Εξόρυξη:** Είτε του ίδιου του μετάλλου είτε για την εξόρυξη άλλων μετάλλων, όπως ο χρυσός και ο άργυρος. Τα ορυκτά έρχονται ευκολότερα σε άμεση επαφή με το νερό και τον ατμοσφαιρικό αέρα, με αποτέλεσμα να καταλήγουν στο οικοσύστημα (όξινη απορροή).
- **Βιομηχανία χρωμάτων:** Οργανικά παράγωγα του υδραργύρου χρησιμοποιούνται ως βακτηριοκτόνα και μυκητοκτόνα.
- **Εργαστηριακά, Νοσοκομειακά και Οδοντιατρικά απόβλητα:** Περιέχεται σε μια μεγάλη πληθώρα οργάνων μέτρησης, όπως θερμομέτρα και μανόμετρα, αλλά επίσης σε φάρμακα, κατασταλτικά καθώς και στα σφραγίσματα των δοντιών.
- **Φυτοφάρμακα:** Η συνεισφορά τους στην περιβαλλοντική μόλυνση είναι σημαντική, καθώς διαμέσου του εδάφους ο υδράργυρος περνά με μεγάλη ευκολία στον υδροφόρο ορίζοντα, πόσο μάλλον και με τη βοήθεια της βροχής.
- **Παραγωγή τσιμέντου:** Οι υψηλές θερμοκρασίες πύρωσης (1.500°C) των συστατικών του τσιμέντου (ασβεστόλιθος, σχιστόλιθος, άνθρακας, γύψος και άμμος) προκαλούν την απελευθέρωση υδραργύρου^[3].
- **Βιομηχανικοί αποτεφρωτές:** Εκπέμπουν τις μεγαλύτερες ποσότητες υδραργύρου στην ατμόσφαιρα (σε ορισμένες χώρες) και οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε υδράργυρο των επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων.
- **Μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων:** Μερικές φορές ο υδράργυρος που περιέχεται σε οικιακά προϊόντα, σκόπιμα ή κατά λάθος, καταλήγουν σε μονάδες επεξεργασία υγρών ή στερεών αποβλήτων (μέσο αποτέφρωσης ή έκπλυσης) και καθώς δεν υπάρχει ειδική μέριμνα, φτάνουν στο τέλος της διαδικασίας, δηλαδή τον υδάτινο αποδέκτη. Τα πιο κρίσιμα προϊόντα που απορρίπτονται είναι λαμπτήρες, μπαταρίες, διουρητικά, το σφράγισμα των δοντιών, χρωστικές ουσίες, τα θερμομέτρα και τα πλαστικά^[4].

1.4 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

Μέσω των φυσικών και των ανθρωπογενών πηγών, όπως αναφέρθηκαν, ο υδράργυρος εισέρχεται στο περιβάλλον, όπου συμμετέχει σε μια σειρά πολύπλοκων βιο-γεωχημικών διεργασιών, που ρυθμίζουν την κατανομή του στοιχείου μεταξύ των διαφορετικών, ανόργανων-οργανικών και διαλυτών-αδιάλυτων, μορφών του. (Εικόνα II).



Εικόνα II: Ο κύκλος του υδραργύρου στη φύση^[11].

Στην ατμόσφαιρα, ο υδράργυρος εισέρχεται υπό στοιχειακή μορφή, που είναι και η επικρατούσα στον αέρα μορφή του με ποσοστό που φτάνει το 95% [Hg(0)], καθώς και υπό ανόργανη [Hg(II)] ή σωματιδιακή μορφή [Hg(P)]. Η χημική μορφή παίζει καθοριστικό ρόλο στην περαιτέρω «κίνηση» του υδραργύρου, όπως φαίνεται και από όσα παρατίθενται στη συνέχεια. Η ανόργανη και η σωματιδιακή μορφή είναι περισσότερο υδατο-διαλυτές, με αποτέλεσμα να παραμένουν στην ατμόσφαιρα για μικρό χρονικό διάστημα (ημέρες ή εβδομάδες) και να αποτίθενται, συνήθως, σχετικά κοντά στην περιοχή εκπομπής τους. Μέσω της υγρής (βροχόπτωση, χιόνι) και ξηρής απόθεσης, ο υδράργυρος καταλήγει είτε απευθείας στην επιφάνεια της θάλασσας είτε στα εδαφικά και υδατικά οικοσυστήματα, όπου και πάλι αργά ή γρήγορα καταλήγει στη θάλασσα μεταφερόμενος μέσω των ποταμών, της απόπλυσης του εδάφους, των

υπόγειων υδάτων και της παράκτιας διάβρωσης. Αντίθετα, ο Hg(0) παραμένει για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα στην ατμόσφαιρα (της τάξης του 0,5-1 χρόνου) πριν εισέλθει στα υπόλοιπα στάδια του κύκλου και διασπείρεται με μοριακή και τυρβώδη διάχυση, καθώς και με οριζόντια και κατακόρυφη μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η παρουσία υδραργύρου στην Αρκτική, σε μια περιοχή όπου δε θα περίμενε κανείς να υπάρχει τέτοιο πρόβλημα ρύπανσης.

Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και οι αντιδράσεις μετατροπής από τη μια μορφή στην άλλη, όπως είναι η οξειδωση του Hg⁰ σε Hg²⁺, που έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη απομάκρυνση του υδραργύρου εξαιτίας των όσων αναφέρθηκαν παραπάνω. Βέβαια, όπως όλες οι ατμοσφαιρικές διεργασίες, έτσι και η μετατροπή του στοιχειακού υδραργύρου σε ανόργανο, αποτελεί μια πολύπλοκη διαδικασία, το μεγαλύτερο μέρος της οποίας αποτελεί αντικείμενο μελέτης ακόμα για τους επιστήμονες. Ορισμένοι από τους παράγοντες που τη ρυθμίζουν είναι η παρουσία του όζοντος, του διοξειδίου του θείου, καθώς και των συσσωρευμένων ανθρακούχων σωματιδίων που σχηματίζονται από ατελή καύση και παραμένουν κοντά στο σημείο καύσης χωρίς να παρασυρθούν στα απαέρια.

Η συμβολή των ποταμών στην επιβάρυνση των θαλασσών (αλλά και των υδάτινων μαζών γενικότερα) θεωρείται καθοριστική και εξαρτάται τόσο από την παρουσία αποθέσεων στη λεκάνη απορροής, όσο και από τη διέλευση του ποταμού από αστικά ή βιομηχανικά κέντρα. Οι εκβολές δρουν ως φίλτρα του διερχόμενου νερού παγιδεύοντας μέρος του υδραργύρου μέσω της προσρόφησης αυτού στη σωματιδιακή ύλη, η οποία στη συνέχεια καθιζάνει στον πυθμένα. Από τη στιγμή που θα φτάσει ο υδράργυρος στη θάλασσα, η μετέπειτα τύχη του εξαρτάται από μια σειρά διεργασιών: τη διάλυση, τη διασπορά, την καταβύθιση, την προσρόφηση και την απορρόφηση.

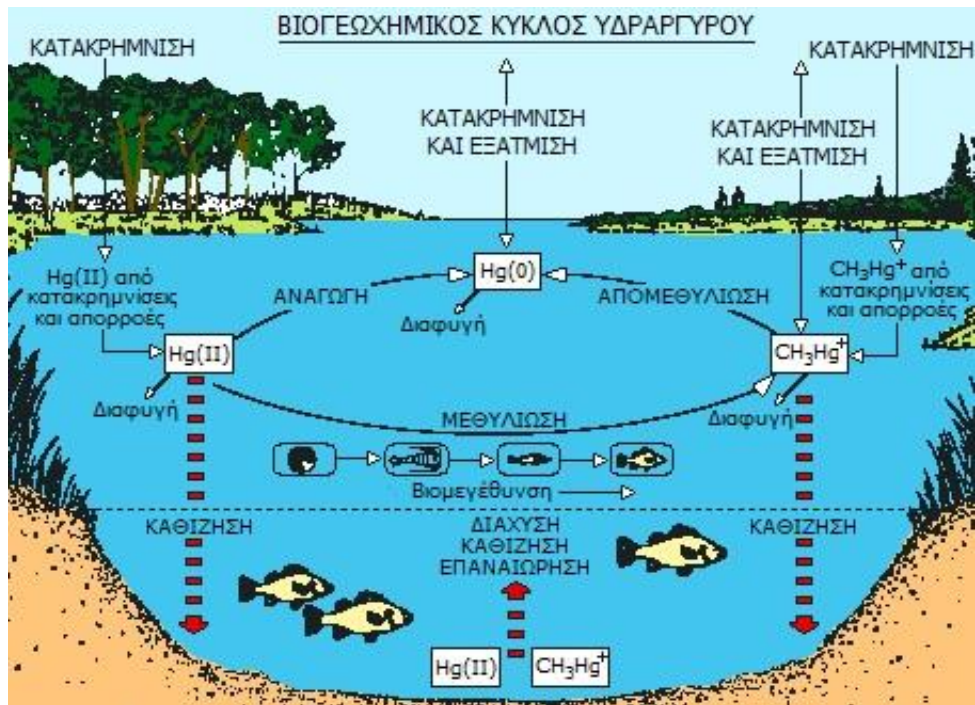
Η διάλυση και η διασπορά είναι φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα όταν τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στο θαλασσινό νερό και διαλύονται σε αυτό, ενώ ταυτόχρονα, λόγω των ρευμάτων και της διάχυσης, μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις. Σε σημαντικό ποσοστό, ο υδράργυρος προσροφάται στη σωματιδιακή ύλη, καθιζάνει και εναποτίθεται στο ίζημα. Με την πάροδο του χρόνου υφίσταται ανάμιξη ή επαναιώρηση από τα ρεύματα και τους βενθικούς οργανισμούς, μερική αποδόμηση της οργανικής ύλης από τους μικροοργανισμούς, διάλυση και επανακαθίζησή του.

Η σημαντικότερη, από τοξικολογική άποψη, διεργασία που λαμβάνει χώρα στους υδάτινους αποδέκτες είναι η *μεθυλίωση* και η αντίστροφη της διαδικασία, η *απομεθυλίωση*. Υπό ανοξικές συνθήκες (έλλειψης οξυγόνου), ως επί το πλείστον, συγκεκριμένα είδη βακτηρίων που βρίσκονται κυρίως στο έδαφος και στα θαλάσσια-ποτάμια-λιμναία ιζήματα «αναλαμβάνουν» τη μετατροπή του ανόργανου υδραργύρου σε μεθυλο-υδράργυρο, μια ιδιαίτερος τοξική ένωση που, όντας λιποδιαλυτή, έχει την ικανότητα να διαπερνά τις βιολογικές μεμβράνες και να συσσωρεύεται στα κύτταρα συμπλεκόμενο με απαραίτητες πρωτεΐνες, ένζυμα και νουκλεϊκά οξέα. Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεθυλίωση: η διαθεσιμότητα ανόργανου υδραργύρου, η συγκέντρωση του οξυγόνου, το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η παρουσία θεικών και θειούχων αλάτων, ο τύπος και η συγκέντρωση των ανόργανων και οργανικών συμπλοκοποιητών και η αλκαλικότητα.

Εκτός από τη βιο-συσσώρευση, οι ποσότητες των τοξικών μορφών του υδραργύρου υπόκεινται σε βιο-μεγέθυνση καθώς διέρχονται μέσω της τροφικής αλυσίδας, με αποτέλεσμα οι ανώτεροι θηρευτές, μεταξύ των οποίων και ο άνθρωπος, να λαμβάνουν σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις υδραργύρου. Η τοξική δράση του υδραργύρου δεν εξαρτάται όμως μόνο από τη χημική μορφή, αλλά και από άλλες παραμέτρους, όπως:

- Τα χαρακτηριστικά του οργανισμού, όπως το είδος, τα στάδια εξέλιξης, την ηλικία, το μέγεθος, το φύλο, τη διατροφή.
- Τους φυσικοχημικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη φυσιολογία των οργανισμών και τη μορφή του μετάλλου, όπως η θερμοκρασία, το pH, το διαλυμένο οξυγόνο, η ένταση του φωτός.
- Την παρουσία άλλων μετάλλων που έχουν συνεργιστική ή ανταγωνιστική δράση.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί η ύπαρξη ασφαλιστικών δικλείδων για ορισμένα θαλάσσια είδη που εκτίθενται σε ρύπανση υδραργύρου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση των πτηνών, τα οποία αλλάζουν περιοδικά τα φτερά τους και η παρουσία του σεληνίου (Se) που προσφέρει στα θαλάσσια θηλαστικά ένα είδος μηχανισμού αποτοξίνωσης από τον υδράργυρο.



Εικόνα III: Ο βιο-γεωχημικός κύκλος του υδραργύρου^[11].

1.5 Ο ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ ΣΤΟ ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

1.5.1 ΤΟ ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

Το αργό πετρέλαιο αποτελεί ένα μίγμα υγρών και αέριων υδρογονανθράκων ποικίλων μοριακών βαρών, καθώς και άλλων συστατικών, όπως: αζώτου, θείου και άλλων μετάλλων. Η ακριβής σύσταση του αργού πετρελαίου αποτελεί συνάρτηση της τοποθεσίας, της πίεσης και της θερμοκρασίας, ωστόσο η αναλογία των χημικών στοιχείων κυμαίνεται μεταξύ περιορισμένων ορίων, όπως φαίνεται και στον Πίνακα III που ακολουθεί:

Πίνακας III: Ποσοστιαία συμμετοχή των συστατικών που συνθέτουν το αργό πετρέλαιο^[51].

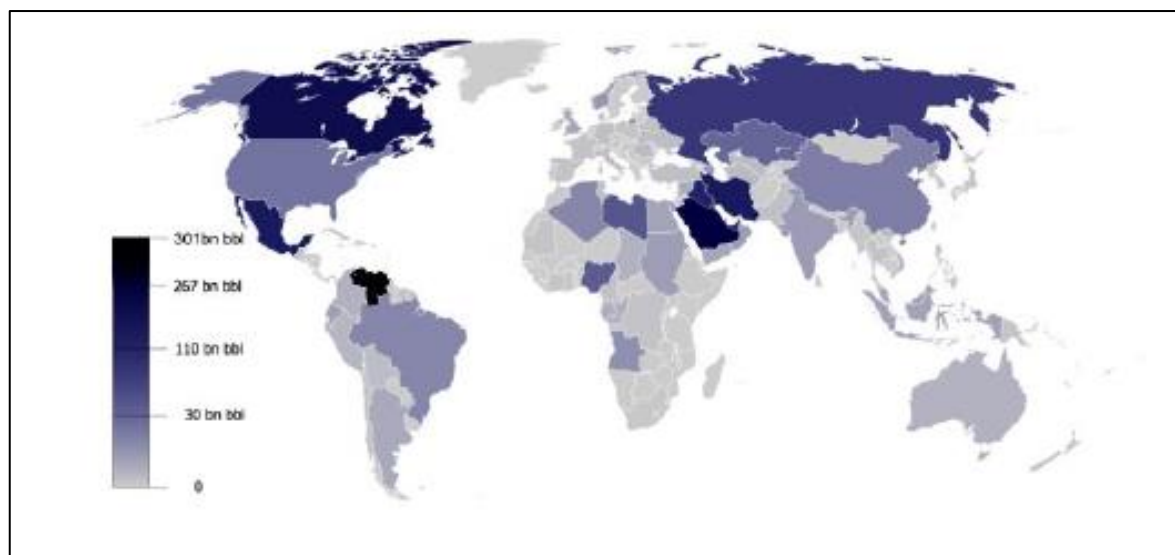
Στοιχείο	Ποσοστό
Ανθρακας	83 – 87 %
Υδρογόνο	10 – 14 %
Αζωτο	0,1 – 2 %
Οξυγόνο	0,05 – 1,5 %
Θείο	0,05 – 0,6 %
Μέταλλα	< 0,1 %

Σύμφωνα με τον Οργανισμό Εξαγωγών Πετρελαιοπαραγωγών Χωρών (Organization of the Petroleum Exporting Countries), η συνολική ποσότητα αργού πετρελαίου που παράγεται διεθνώς είναι 1.467,012 εκατομμύρια βαρέλια και οι 10 χώρες με τη μεγαλύτερη ετήσια παραγωγή είναι αυτές που παραθέτονται στον Πίνακα IV:

Πίνακας IV: Οι 10 χώρες με την υψηλότερη ετήσια παραγωγή αργού πετρελαίου για το 2016^[6].

Χώρα	Εκατομμύρια βαρέλια/χρόνο
Βενεζουέλα	296.501
Σαουδική Αραβία	264.561
Ιράν	151.170
Ιράκ	143.100
Κουβέιτ	101.500
Ενωμένα Αραβικά Εμιράτα	97.800
Ρωσία	79.342
Λιβύη	47.097
Καζακστάν	39.800
Νιγηρία	37.200

Γεωγραφικά, τα κοιτάσματα αργού πετρελαίου κατανέμονται παγκοσμίως όπως φαίνεται στην Εικόνα IV:



Εικόνα IV: Γεωγραφική κατανομή των κοιτασμάτων αργού πετρελαίου παγκοσμίως^[7].

1.5.2 ΟΙ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΟ ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

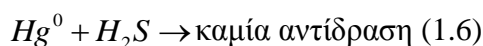
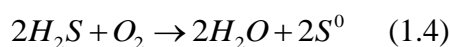
Όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω, ο υδράργυρος, σε πολλές από τις χημικές του μορφές, αποτελεί συστατικό (ιχνοστοιχείο) όλων των υδρογονανθράκων. Πιο συγκεκριμένα, σε ό,τι αφορά το αργό πετρέλαιο, ο υδράργυρος που εντοπίζεται, μπορεί να διακριθεί στις ακόλουθες κατηγορίες^[8]:

- Στην **κατηγορία 1**, η οποία περιλαμβάνει τον πτητικό υδράργυρο, που ορίζεται ως το κλάσμα που μπορεί να απομακρυνθεί από φρέσκα δείγματα αργού πετρελαίου μέσω της διοχέτευσης σε αυτό αδρανούς αερίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο πτητικός υδράργυρος ποσοτικοποιείται από τη διαφορά της μετρούμενης ολικής συγκέντρωσης του υδραργύρου (THg) πριν και μετά από τη διοχέτευση του αδρανούς αερίου.
- Στην **κατηγορία 2**, η οποία περιλαμβάνει τις αδιάλυτες μορφές, που ορίζονται ως εκείνο το κλάσμα που μπορεί να διαχωριστεί από τις διαλυμένες μορφές με απλή διήθηση (με χρήση φίλτρου διαμέτρου 0,45 μm). Ο εν αιωρήσει υδράργυρος προσδιορίζεται από τη διαφορά THg που προσδιορίστηκε πριν και μετά τη διήθηση.
- Στην **κατηγορία 3**, η οποία περιλαμβάνει τις καθαρά διαλυμένες μορφές, που ορίζονται ως η διαφορά μεταξύ του THg ενός ομογενοποιημένου δείγματος αργού πετρελαίου και του THg που λαμβάνεται μετά τη διήθηση. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει διαλυμένες πτητικές μορφές.
- Στην **κατηγορία 3a**, η οποία περιλαμβάνει τις υδατο-διαλυτές μορφές που ορίζονται ως η ποσότητα της κατηγορίας 3 που μπορεί να εκχυλιστεί από την ελαιώδη φάση με νερό ή άλμη. Η ποσότητα του υδραργύρου που προκύπτει από την εκχύλιση με νερό, προσδιορίζεται από τη διαφορά του μετρούμενου THg πριν και μετά την εκχύλιση.
- Τέλος, στην **κατηγορία 3b**, η οποία περιλαμβάνει τις μη πτητικές και μη υδατο-διαλυτές μορφές, που ορίζονται ως η διαφορά μεταξύ της συγκέντρωσης όλων των διαλυμένων μορφών (κατηγορία 3) και των πτητικών ειδών (κατηγορία 1) και των υδατο-διαλυτών μορφών που λαμβάνονται από την εκχύλιση με άλμη (κατηγορία 3a).

Ο πτητικός υδράργυρος, όπως ορίζεται στην κατηγορία 1, περιλαμβάνει το στοιχειακό υδράργυρο (Hg^0) και τον διακυκλο-υδράργυρο (DAHg, διμεθυλ-, διαιθυλ-

, αιθυλμεθυλ-, κτλ.), οι οποίοι εντοπίζονται στο πετρέλαιο ως διαλυμένα είδη. Ο στοιχειακός υδράργυρος είναι γνωστός ως ένα από τα πτητικά είδη υδραργύρου στο αργό πετρέλαιο, επειδή έχει φυσικά παρατηρηθεί ως συμπυκνωμένο υγρό στους αποστακτήρες των διυλιστηρίων και ως συμπυκνωμένο υγρό στον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του υγραερίου, το οποίο προέρχεται από το αργό πετρέλαιο. Τόσο ο στοιχειακός, όσο και ο διαλυτο-υδράργυρος έχουν ταυτοποιηθεί σε συμπυκνώματα αερίου χρησιμοποιώντας χρωματογραφικές τεχνικές^{[9],[10]}. Το κατά πόσον ο στοιχειακός υδράργυρος και ο διαλυτο-υδράργυρος αποτελούν τα μόνα είδη πτητικού υδραργύρου σε παραγόμενους υγρούς υδρογονάνθρακες είναι άγνωστο, αλλά μέχρι στιγμής δεν έχει εντοπιστεί άλλη κατηγορία πτητικών ειδών.

Η φυσική αφθονία του HgS στο αργό πετρέλαιο προξενεί προβληματισμό, ωστόσο, επειδή το H₂S αποτελεί συστατικό του αργού πετρελαίου και η οξείδωση του H₂S από τον αέρα κατά τη δειγματοληψία μπορεί να επιτρέψει στο HgS να σχηματιστεί τεχνητά μέσω της αντίδρασης με το στοιχειακό θείο. Ο στοιχειακός υδράργυρος δεν αντιδρά αυθόρμητα με το H₂S στο πετρέλαιο, αλλά θα αντιδράσει με το στοιχειακό θείο, που αποτελεί το προϊόν οξείδωσης του O₂ με το H₂S.



Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του υδραργύρου στο αργό πετρέλαιο έχει επιχειρηθεί χρησιμοποιώντας ποικίλες μεθόδους.

Συνοπτικά, τα είδη του υδραργύρου που έχουν εντοπιστεί στο αργό πετρέλαιο είναι: διαλυμένος στοιχειακός υδράργυρος, διαλυμένος διαλυτο-υδράργυρος, διαλυμένος μονοαλυτο-υδράργυρος, διαλυμένος ιοντικός υδράργυρος και, τέλος, ένα εν αιωρήσει κλάσμα, το οποίο είναι χημικώς διαφορετικό από τις αναγνωρισμένες διαλυμένες μορφές^[8].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ)

1. Jacobs, A.J., Johnson, S., 2005. Groundwater and mercury: Chemical behavior and treatment. Water Encyclopedia – Water quality and resource development. John Wiles and Sons Inc, New Jersey.
2. Guangliang, L., Yong, C., Nelson, D., Xinbin, F., Guibin, J., 2011. Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury. First Edition, Published by John Wiley & Sons Inc., Chapter 1: Overview of mercury in the environment.
3. Mitra, S., 1986. Mercury in the ecosystem. Trans Tech Publications Ltd., Switzerland.
4. Pirrone, N., Sergio, C., Xinbin, F., Robert, F.B., Hans, F.R., Joy, L., Rob, M., Arun, M.B., Glenn, S., Streets, G. D., Telmer, K., 2009. Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models. In: Robert, M., Pirrone N. (Eds.), Global Mercury Emissions to the Atmosphere from Natural and Anthropogenic Sources.
5. Sanchez, G.S., 2013. Mercury in extraction and refining process of crude oil and natural gas. University of Aberdeen.
6. OPEC, 2016. Annual statistical bulletin.
7. CIA, 2009. The world factbook: Oil proved reserves. CIA publications.
8. Wilhelm, S.M., Liang, L., Kirchgessner, D. 2006. Identification and Properties of Mercury Species in Crude Oil. Energy and Fuels, 20, 180-186.
9. Schickling, C., Broekaert, J., 1995. Determination of Mercury Species in Gas Condensates by On-line Coupled HPLC and CVAA Spectrometry. Applied Organometallic Chemistry, 9, 29.
10. Tao, H., Murakami, T., Tominaga, M., Miyazaki, A., 1998. Mercury Speciation in Natural Gas Condensate by Gas Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13, 1085.
11. Κόκκινος, Ε., 2013. Απομάκρυνση υδραργύρου από το πόσιμο νερό με προσρόφηση σε υδροξυ-οξειδία σιδήρου και σιδήρου-μαγγανίου. Μεταπτυχιακή διατριβή, Α.Π.Θ.

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία (E)

1. <https://el.wikipedia.org/wiki/υδράργυρος>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΦΥΣΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο επιχειρείται η παρουσίαση των φυσικών ορυκτών που μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να απομακρύνουν ιόντα Hg^{2+} από υδατικό διάλυμα $HgCl_2$ δεδομένης συγκέντρωσης, καθώς και από σύνθετο διάλυμα αργού πετρελαίου και βιομηχανικών καθαριστικών, το οποίο προσομοιάζει τα απόβλητα των διαδικασιών επεξεργασίας και καθαρισμού του αργού πετρελαίου στις μονάδες εξόρυξης. Ειδικότερα, παρουσιάζεται η δομή, οι ιδιότητες και οι χρήσεις δύο αργιλοπυριτικών ορυκτών, του ζεολίθου και του ατταπουλγίτη.

2.2 ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

Τα πυριτικά ορυκτά (silicates) αποτελούν τη μεγαλύτερη ομάδα ορυκτών, καθώς αποτελούν το 25% των γνωστών μέχρι σήμερα ορυκτών, αλλά και το 90-95% της μάζας του φλοιού της Γης. Ως επακόλουθο, η μέση σύστασή τους, η οποία αναλύεται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας V), ταυτίζεται σε μεγάλο βαθμό με τη μέση σύσταση του γήινου φλοιού^{[1],[2],[3]}.

Πίνακας V: Μέση σύσταση του γήινου φλοιού^[3].

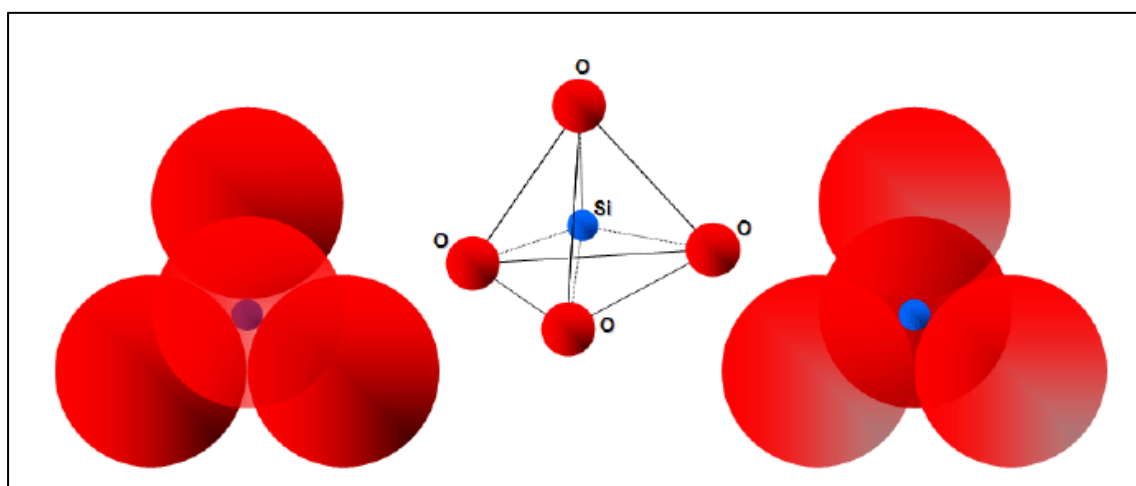
Στοιχεία	O	Si	Al	Ca, Na, K, Mg, Fe
Περιεκτικότητα (% w/w)	62,5	21,5	6,2	2-3

Από οικονομική άποψη, τα πυριτικά ορυκτά παρουσιάζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον για ποικίλους λόγους. Αρχικά, αποτελούν πρώτη ύλη στη μεταλλουργία για την παραγωγή σπάνιων και άλλων πολύτιμων στοιχείων, όπως είναι για παράδειγμα το κάλιο (K), το θόριο (Th), το ζirkόνιο (Zr), το ρουβίδιο (Rb), το λίθιο (Li), και το βηρύλλιο (Be). Ακόμη, αποτελούν τη βάση για την παραγωγή οικοδομικών υλικών, ενώ τέλος κρύσταλλοί τους χρησιμοποιούνται στην κοσμηματοποιία ως ημι-πολύτιμοι και πολύτιμοι λίθοι.

Ωστόσο, πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και λόγω της υψηλής ικανότητας ιοντοεναλλαγής που διαθέτουν, ιδιότητα που τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων κατά τη διαδικασία επεξεργασίας υγρών

αποβλήτων. Τα βαρέα μέταλλα που εντοπίζονται στα υγρά απόβλητα (κυρίως βιομηχανικά), συνιστούν επικίνδυνο ρυπαντικό φορτίο, και κατά συνέπεια, η απομάκρυνσή τους κρίνεται αναγκαία πριν την τελική διάθεση των αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες ή τη χρήση τους σε άλλες εφαρμογές. Η ιοντοεναλλαγή, όπως επίσης και η προσρόφηση, αποτελούν φυσικές διεργασίες, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρύτατα για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

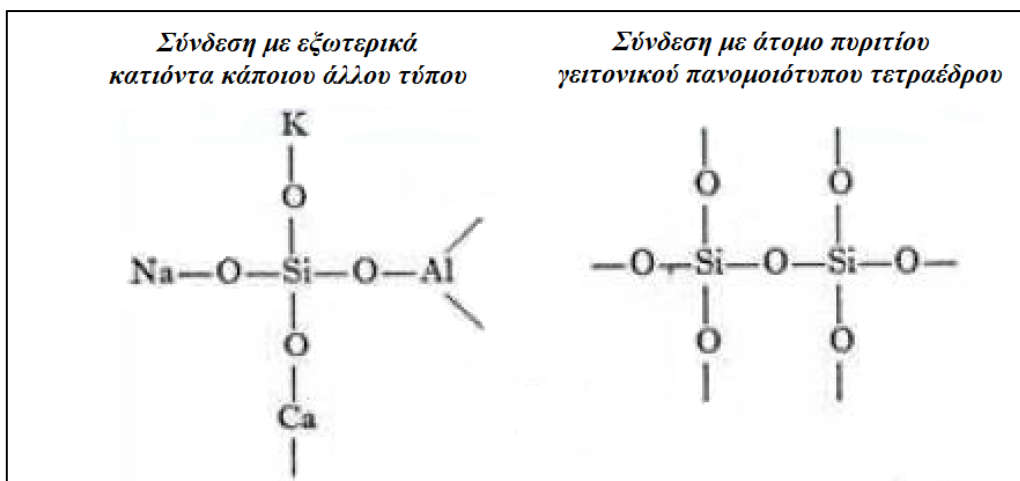
Η δομική μονάδα όλων των πυριτικών ορυκτών είναι ένα τετράεδρο, το οποίο αποτελείται από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα ως προς το τετράεδρο άτομα οξυγόνου^[3]. Η μονάδα αυτή παριστάνεται ως $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (Εικόνα V).



Εικόνα V: Η τετραεδρική μορφή του πυριτίου^[4].

Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές, δηλαδή, διαθέτει 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, το καθένα από αυτά μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με το πυριτικό ιόν. Ωστόσο, το οξυγόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια σθένους, ούτως ώστε να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο, και έτσι κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μια ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή.

Η ικανοποίηση των ηλεκτρονιακών απαιτήσεων σθένους των ατόμων οξυγόνου εξασφαλίζεται μέσω της σύνδεσής τους με εξωτερικά κατιόντα κάποιου άλλου τύπου, όπως για παράδειγμα ιόντα K^+ , Ca^{2+} και Al^{3+} , καθώς και μέσω της σύνδεσής τους με το κεντρικό άτομο πυριτίου ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετραέδρου (Εικόνα VI).

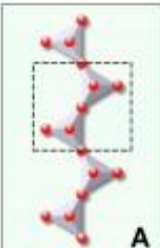
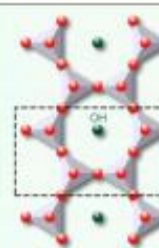
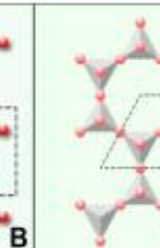
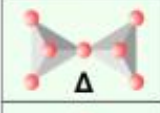







Εικόνα VI: Η απεικόνιση της σύνδεσης των ατόμων οξυγόνου του πυριτικού τετραέδρου^[4].

Η ομάδα των πυριτικών ορυκτών (silicate group), ανάλογα με τον τρόπο που συνδέονται μεταξύ τους τα τετράεδρα (SiO₄)⁴⁻, διαίρεείται στις ακόλουθες υποομάδες (Εικόνα VII):

- Στην υποομάδα των απομονωμένων δομών (island structures) ή υποομάδα των *νησοπυριτικών (nesosilicates)*.
- Στην υποομάδα των απομονωμένων ομαδικών δομών ή *σωροπυριτικών (sorosilicates)*.
- Στην υποομάδα των αλυσιδωτών δομών ή υποομάδα των *ινοπυριτικών (inosilicates)*.
- Στην υποομάδα των κυκλικών δομών ή υποομάδα των *κυκλοπυριτικών (syclosilicates)*.
- Στην υποομάδα των φυλλοειδών δομών ή υποομάδα των *φυλλοπυριτικών (phyllosilicates)*, και τέλος,
- Στην υποομάδα των σκελετικών δομών (framework structures) ή *τεκτοπυριτικών (tectosilicates)*.

Κάθε μια από τις ανωτέρω υποκατηγορίες περιλαμβάνει διάφορες επιμέρους ομάδες ορυκτών, οι οποίες παρουσιάζουν επιπλέον κοινές ιδιότητες και χαρακτηριστικά^[5].

			Ινοπηριτικά απλής αλυσίδας Si:O=1:3	A
			Ινοπηριτικά διπλής αλυσίδας Si:O=4:11	B
			Φυλλοπηριτικά Si:O=2:5	Γ
			Σωροπηριτικά Si:O=2:7	Δ
			Νησοπηριτικά Si:O=1:4	E
			Κυκλοπηριτικά Si:O=6:18	Z
			Τεκτοπηριτικά Si:O=1:2	H

Εικόνα VII: Οι δομές των πυριτικών ορυκτών^[4].

Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων βασίζεται στην ύπαρξη εναλλάξιμων κατιόντων στη δομή των ορυκτών, τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα (κατιόντα βαρέων μετάλλων) με ιοντοεναλλαγή. Τα πυριτικά ορυκτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη ενεργή επιφάνεια και πορώδες με επακόλουθο την εύκολη προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων.

Τα πυριτικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία για την απομάκρυνση ιόντων υδραργύρου είναι ο ζεόλιθος (zeolite) και ο ατταπουλγίτης (attapulgitite), τα οποία και θα αναλυθούν εκτενέστερα παρακάτω.

2.2.1 ΝΗΣΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

Στην ομάδα αυτή των ορυκτών, τα τετράεδρα (SiO_4)⁴⁻ δε συνδέονται μεταξύ τους, αντιθέτως είναι απομονωμένα, σχηματίζοντας «νησίδες». Τα άτομα οξυγόνου αυτών των τετράεδρων συνδέονται κατά κύριο λόγο με τα δισθενή κατιόντα του σιδήρου, του μαγνησίου και του ασβεστίου, και πιο σπάνια με τα δισθενή κατιόντα του νικελίου, του κοβαλτίου, του μαγγανίου και του ψευδαργύρου, καθώς και τα τρισθενή κατιόντα του αργιλίου και του σιδήρου.

Το συγκεκριμένο είδος πλέγματος εμφανίζεται στις επιμέρους ομάδες των ολιβινών και των γρανατών, στο τοπάζιο, στο ζιρκόνιο, στον τιτανίτη, στον σιλλιμανίτη, στον ανδαλουσίτη, στον κυανίτη, στον σταυρόλιθο, και τέλος, στο χλωριτοειδές^[5].

Σε ότι αφορά την ομάδα των ολιβινών, τα ορυκτά που την απαρτίζουν, αποτελούν ισόμορφη σειρά μεταξύ των ακραίων μελών της ομάδας, δηλαδή του φορστερίτη (Mg_2SiO_4) και του φαυάλιτη (Fe_2SiO_4). Άλλη ισόμορφη σειρά παρατηρείται επίσης

μεταξύ του φαυαλίτη και του τεφροίτη (Mn_2SiO_4). Στην ομάδα των ολιβινών ανήκουν, ακόμη, ο γλαυκοχρωίτης ($CaMnSiO_4$) και ο μοντισελίτης ($CaMgSiO_4$). Αναφορικά με τη δομή των ολιβινών, τα ανεξάρτητα τετράεδρα $(SiO_4)^{4-}$ συνδέονται με δισθενή ιόντα, όπου το καθένα από τα οποία περιβάλλεται από έξι γειτονικά άτομα οξυγόνου.

Τα ορυκτά της ομάδας των γρανατών έχουν γενικό χημικό τύπο της μορφής $R_3^2R_2^3(SiO_4)_3$, όπου τα δισθενή κατιόντα είναι ασβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου, μαγγανίου και τα τρισθενή κατιόντα είναι αργιλίου, σιδήρου και χρωμίου. Χαρακτηριστικό της ομάδας αυτής είναι ότι όλα τα μέλη της κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα.

Το τοπάζιο $Al_2(SiO_4)(F,OH)$ είναι πυριτικό/φθοριούχο ορυκτό του αργιλίου και αποτελείται από τετράεδρα $(SiO_4)^{4-}$, τα οποία συνδέονται με ιόντα αργιλίου, τα οποία καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις. Το σύστημα κρυστάλλωσής του είναι το ρομβικό.

Το ζirkόνιο $Zr(SiO_4)$ αποτελεί ημι-πολύτιμο λίθο με μεγάλη ανθεκτικότητα στην αποσάθρωση. Τα ιόντα Zr^{4+} συνδέουν τα τετράεδρα $(SiO_4)^{4-}$ και περιβάλλονται από τέσσερα οξυγόνα.

Ο τιτανίτης χαρακτηρίζεται από γενικό χημικό τύπο της μορφής $CaTi(SiO_4)(O,OH,F)$. Αποτελείται από ανεξάρτητα τετράεδρα $(SiO_4)^{4-}$, τα οποία συνδέονται με ομάδες CaO_7 και TiO_6 , ενώ το σύστημα κρυστάλλωσής του είναι το μονοκλινές.

Ο σιλλιμανίτης, ο ανδαλουσίτης και ο κυανίτης έχουν γενικό τύπο Al_2SiO_5 και αποτελούνται από οκτάεδρα αργιλίου - οξυγόνου, τα οποία σχηματίζουν αλυσίδες. Οι δύο πρώτοι κρυσταλλώνονται στο ρομβικό, ενώ ο κυανίτης στο τρικλινές.

Ο σταυρόλιθος έχει γενικό τύπο της μορφής $(Fe^2, Mg)_2(Al, Fe^3)_9O_6(SiO_4)_4(O, OH)_2$ και σύστημα κρυστάλλωσης το μονοκλινές, και τέλος, το χλωριτοειδές έχει τύπο $(Fe^{2+}, Mg, Mn)_2(Al, Fe^{3+})Al_2O_3(SiO_4)_2(OH)_4$ και σύστημα κρυστάλλωσης μονοκλινές ή τρικλινές^{[3], [5]}.

2.2.2 ΣΩΡΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

Το κύριο χαρακτηριστικό των ορυκτών αυτής της ομάδας είναι τα δύο τετράεδρα $(SiO_4)^{4-}$, τα οποία έχουν μια κοινή κορυφή, δηλαδή ένα κοινό οξυγόνο, έτσι ώστε να

προκύπτει το ανιόν $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. Επιπροσθέτως, τα ιόντα αργιλίου καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις. Οι ομάδες των σωροπυριτικών ορυκτών είναι οι ακόλουθες: η ομάδα του επιδότου, ο ημιμορφίτης, ο πουμπελλυίτης και ο λωζονίτης.

Η ομάδα του επιδότου χαρακτηρίζεται από την παρουσία του ζοϊσίτη, του πιεμοντίτη και του αλλανίτη. Κρυσταλλώνονται στο ρομβικό και στο μονοκλινές σύστημα, ενώ η δομή τους αποτελείται από αλυσίδες οκταέδρων AlO_6 και $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$, οι οποίες συνδέονται με ανεξάρτητες ομάδες SiO_4 και Si_2O_7 .

Ο ημιμορφίτης έχει τύπο $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ και σύστημα κρυστάλλωσης το ρομβικό, ενώ η δομή του πουμπελλυίτη χαρακτηρίζεται από τον γενικό τύπο της μορφής $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Mg,Al,Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O}*\text{OH})$ και είναι μονοκλινές ορυκτό.

Τέλος, ο λωζονίτης περιγράφεται από τον γενικό τύπο της μορφής $\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ και είναι ορυκτό που κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα^{[3],[5]}.

2.2.3 ΙΝΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

Στα ορυκτά αυτής της κατηγορίας τα τετράεδρα $(\text{SiO}_4)^{4-}$ συνδέονται μεταξύ τους έτσι ώστε να δημιουργούν αλυσίδες μονές ή διπλές. Οι επιμέρους ομάδες των ινοπυριτικών ορυκτών είναι η ομάδα των πυροξένων, ο βολλαστονίτης, η ομάδα αμφιβόλων και ο αιγιματίτης.

Όσον αφορά τα ορυκτά της ομάδας των πυροξένων παρουσιάζουν ρομβική και μονοκλινή συμμετρία. Οι ρομβικοί πυρόξενοι (ορθοπυρόξενοι) περιγράφονται από τον χημικό τύπο $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, ενώ οι μονοκλινείς πυρόξενοι (κλινοπυρόξενοι) χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα πολύπλοκη χημεία.

Ο βολλαστονίτης περιγράφεται από τον τύπο CaSiO_3 . Η δομή του αποτελείται από δύο τετράεδρα $(\text{SiO}_4)^{4-}$, τα οποία ενώνονται με κοινή κορυφή (βλ. σωροπυριτικά ορυκτά), και ένα τρίτο τετράεδρο, το οποίο τοποθετείται με τέτοιο τρόπο, ώστε η μια ακμή του να είναι παράλληλη προς τη διεύθυνση επιμήκυνσης της αλυσίδας. Το σύστημα κρυστάλλωσης του βολλαστονίτη είναι το τρικλινές.

Τα ορυκτά που απαρτίζουν την ομάδα των αμφιβόλων συγκροτούνται από τετράεδρα $(\text{Si,Al})\text{O}_4$, τα οποία ενώνονται σε διπλές αλυσίδες και ταξινομούνται σε τέσσερις

κύριες κατηγορίες (Fe-Mg-Mn-ούχοι, Ca-ούχοι, Na-Ca-ούχοι και αλκαλικοί αμφίβολοι).

Τέλος, ο αιγιματίτης περιγράφεται από τον τύπο $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_5\text{TiSi}_6\text{O}_{20}$ και κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα^{[31],[51]}.

2.2.4 ΚΥΚΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

Τα μέλη της ομάδας των κυκλοπυριτικών ορυκτών αποτελούνται από τρία, τέσσερα ή έξι τετράεδρα (SiO_4)⁴⁻, τα οποία διαθέτουν δύο κοινά οξυγόνα. Αυτό σημαίνει ότι συνδέονται με δύο κορυφές, οι οποίες δημιουργούν κλειστούς δακτυλίους, με αντίστοιχους χημικούς τύπους (Si_3O_9)⁶⁻, (Si_4O_{12})⁸⁻ και (Si_6O_{18})¹²⁻. Το σχήμα των δακτυλίων είναι τριγωνικό, τετραγωνικό ή εξαγωνικό.

Τα μέλη της ομάδας των κυκλοπυριτικών ορυκτών είναι ο βήρυλλος [$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$], ο κορδιερίτης [$\text{Al}_3(\text{Mg,Fe}_2)_2(\text{Si}_5\text{AlO}_{18})$] και ο τουρμαλίνης [$\text{NaR}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH,F})_4$, όπου R=Fe, Mg, Al, Li]^{[31],[51]}.

2.2.5 ΦΥΛΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

Στην ομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών, τα τετράεδρα SiO_4 , συνδέονται μεταξύ τους μέσω τριών κοινών οξυγόνων, σχηματίζοντας ένα επίπεδο δικτυοτετραέδρων με τη μορφή φύλλου.

Σε αυτή την ομάδα ορυκτών ανήκει η ομάδα των μαρμαρυγιών [$\text{X}_2\text{Y}_4\text{Z}_8\text{O}_{20}(\text{OH,F})_4$, όπου X=K, Na, Ca, Ba, Rb, Cs, Y=Al, Mg, Fe, Mn, Cr, Ti, Li και Z=Si, Al, Fe^{3+} , Ti], ο πυροφυλλίτης [$\text{Al}_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4$], ο τάλκης [$\text{Mg}_6(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4$], ο στυλπνομέλας [$(\text{K,Na,Ca})_{0-1,4}(\text{Fe}^3, \text{Fe}^2, \text{Mg, Al, Mn})_{5,9-8,2}(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{O,OH,H}_2\text{O})_{3,6-8,5}$], ο χλωρίτης [$(\text{Mg,Al,Fe})_{12}(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$], η ομάδα των σερπεντινών [$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], καθώς και η ομάδα των αργλικών ορυκτών (ένυδρα πυριτικά ορυκτά του αργιλίου και του μαγνησίου)^[51].

2.6 ΤΕΚΤΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

Σε αυτή την κατηγορία των ορυκτών, τα τετράεδρα SiO_4 συνδέονται μεταξύ τους και με τις τέσσερις κορυφές, με αποτέλεσμα να δημιουργούν ένα τρισδιάστατο πλέγμα, όπου όλα τα οξυγόνα ανήκουν ταυτόχρονα σε δύο γειτονικά τετράεδρα.

Οι κυριότερες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών είναι οι ακόλουθες: η ομάδα των αστρίων (αλκαλικοί άστριοι και πλαγιόκλαστα), η ομάδα των αστριοειδών

(νεφελίτης, λευκίτης και σοδάλιθος), τα ορυκτά του SiO₂ (χαλαζίας, τριδυμίτης και χριστοβαλίτης) και η οικογένεια των ζεολίθων.

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά κυρίως του Na και του Ca και στα κενά του πλέγματός τους παρεμβάλλονται μόρια νερού σε διάφορες αναλογίες. Στους ζεολίθους η αναλογία O/(Al+Si) ισούται με 2 και ο γενικός τύπος τους είναι (Na₂,K₂,Ca,Ba)[(Al, Si)O₂]_n* XH₂O. Υπάρχουν διάφορες ομάδες ζεολίθων ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε κάλιο, νάτριο, ασβέστιο, με αποτέλεσμα οι ζεόλιθοι να διακρίνονται σε K-Na-ούχους, σε Na-ούχους, σε Na-Ca-ούχους, και τέλος, σε Ca-ούχους^[5]. Η δομή, οι ιδιότητες, τα χαρακτηριστικά και οι χρήσεις των ζεολίθων αναπτύσσονται εκτενώς σε επόμενη παράγραφο (βλ. παράγραφο 2.3).

2.3 ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Με τον όρο «φυσικός ζεόλιθος» χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει ορυκτά της ομάδας των ζεολίθων. Είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά του Na και του Ca . Σε κενά του πλέγματος των ζεολίθων φιλοξενούνται διάφορα ποσά μορίων H₂O.

Οι ζεόλιθοι, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο (παράγραφος 2.2.6) είναι τεκτοπυριτικά ορυκτά, επομένως αναπτύσσονται τρισδιάστατα στο χώρο, στα οποία η αναλογία O:(Al+Si) είναι ίση με 2.

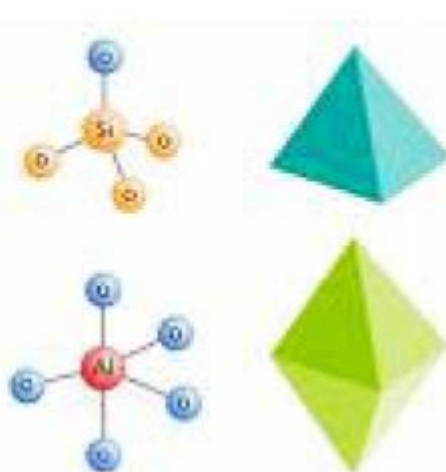


Εικόνα VIII: Ορυκτό ζεόλιθος^[E1].

Οι ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν το 1756, όταν ο Cronstedt ανακάλυψε πως κάποια ορυκτά χάνουν νερό όταν θερμαίνονται, χωρίς όμως να αλλάζει η δομή τους. Το όνομά τους προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» (που σημαίνει βράζω) και

«λίθος» (που σημαίνει πέτρα), λόγω της τάσης που έχουν να αφρίζουν με τη θέρμανση.

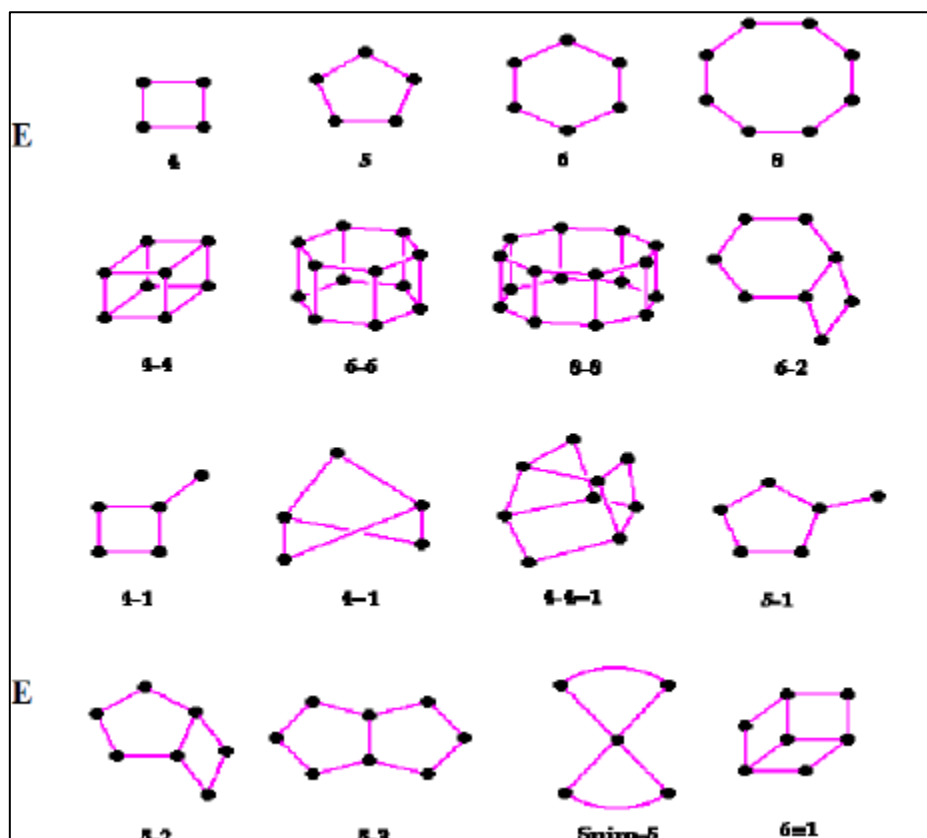
Είναι ιζηματογενούς προέλευσης, αλλά απαντώνται και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα, με ποικίλους χρωματισμούς, από ελαφρώς κόκκινοι έως λευκοί ή εντελώς άχρωμοι και διαφανείς^[6]. Εμφανίζουν τρισδιάστατη δομή η οποία αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου (Εικόνα IX), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς (130 διαφορετικοί σχηματισμοί δομών είναι μέχρι τώρα γνωστοί), ορισμένοι από τους οποίους παρουσιάζονται στην Εικόνα X. Είναι αρνητικά φορτισμένοι με αποτέλεσμα να έλκουν κατιόντα τα οποία και δεσμεύουν στο εσωτερικό τους^[7]. Σε αντίθεση με άλλα τεκτοπυριτικά ορυκτά, οι ζεόλιθοι στη δομή τους φέρουν κενούς χώρους (κοιλότητες ή κανάλια) τα οποία έχουν μέγεθος από 0,3 έως 0,8 nm. Οι μεγάλοι κενοί χώροι στη δομή των ζεόλιθων επιτρέπουν την είσοδο (αλλά και την εύκολη έξοδο και ανταλλαγή) κατιόντων μεγάλων διαστάσεων (Εικόνα XI), όπως για παράδειγμα νατρίου, καλίου, βαρίου, ασβεστίου, καθώς και μορίων, όπως νερού, αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων.



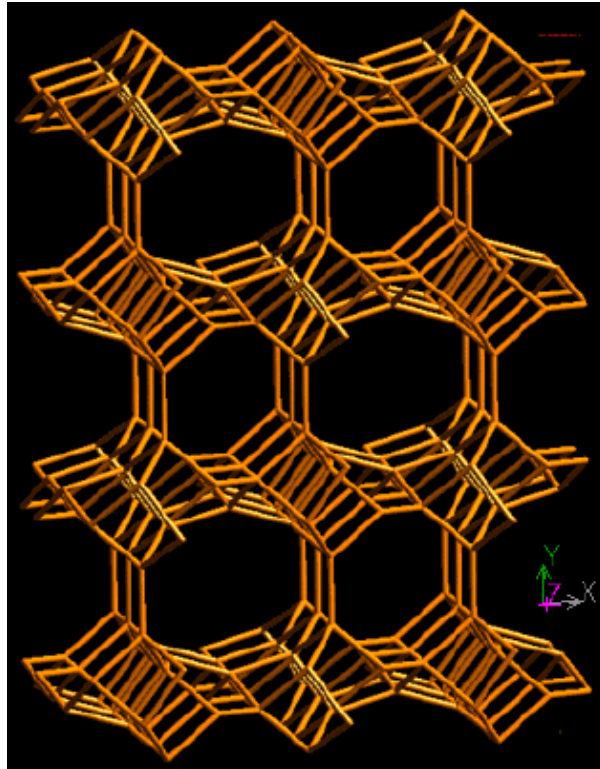
Εικόνα IX: Τα τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου της δομής των ζεόλιθων^[8].

Λόγω της δομής τους έχουν σχετικά μικρό ειδικό βάρος. Ο όγκος των πόρων στην κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων φτάνει έως και το 50% του αφυδατωμένου ορυκτού. Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να απορροφούν και να αποβάλουν νερό χωρίς να καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή τους. Διαφέρουν από

τα ορυκτά της αργίλου, παρόλο που η σύνθεση τους είναι παρόμοια αφού τόσο οι ζεόλιθοι όσο και τα ορυκτά της αργίλου είναι αργιλοπυριτικές ενώσεις. Η διαφορά τους έγκειται στην *κρυσταλλική τους δομή*. Τα περισσότερα ορυκτά της αργίλου έχουν *φυλλώδη* κρυσταλλική δομή και κάποια από αυτά υπόκεινται σε συρρίκνωση και διόγκωση όταν υγραίνονται. Αντίθετα, οι ζεόλιθοι έχουν σταθερή *τριδιάστατη*, κρυσταλλική δομή (κυψελοειδή) η οποία αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου καθώς και από πόρους και κανάλια που συνδέονται μεταξύ τους. Το νερό διέρχεται ελεύθερα σε αυτά τα κανάλια, χωρίς όμως να αλλάζει η δομή και ο σχηματισμός του ζεόλιθου.



Εικόνα X: Οι βασικές δομές ζεόλιθου^[9].



Εικόνα XI: Η κυψελωτή δομή του ζεόλιθου^[4].

Η κατανομή των ζεολίθων στη φύση είναι ανομοιογενής. Ωστόσο, υπάρχει συσχέτιση ανάμεσα στη χημική σύσταση των ζεολίθων και στον τύπο του πετρώματος στο οποίο εντοπίζονται. Πιο συγκεκριμένα, σε βασικά και υπερβασικά πετρώματα οι ζεόλιθοι που εντοπίζονται χαρακτηρίζονται από χαμηλό λόγο Si/Al. Τέτοιες περιπτώσεις είναι ο γισμοντίνης, ο θομσονίτης, ο σκολεσίτης, ο γμελινίτης, ο lewyne, ο faujasite, ο αρμοτόμος, ο mazzite κ.ά. Αντίθετα, σε όξινα πετρώματα εντοπίζονται ζεόλιθοι που χαρακτηρίζονται από υψηλά ποσοστά πυριτίου, όπως είναι για παράδειγμα ο μορδενίτης, ο κλινοπτιλόλιθος και ο ferrierite. Ωστόσο, παρατηρούνται και περιπτώσεις ζεολίθων, όπως ο φιλλιπίτης, ο χαβαζίτης και το ανάλκιμο, οι οποίοι μπορούν να εντοπιστούν σε όλους τους τύπους πετρωμάτων, από τα όξινα έως τα υπερβασικά. Ακόμη και στην περίπτωση αυτών των ζεολίθων, η σύστασή τους μέχρι ένα βαθμό, αντικατοπτρίζει τη χημική σύσταση του πετρώματος στο οποίο εντοπίζονται^[10]. Μέσω της ανάλυσης τόσο γεωλογικών στοιχείων, όσο και πειραματικών αποτελεσμάτων, προέκυψε ότι όλοι οι ζεόλιθοι, με εξαίρεση το ανάλκιμο, σχηματίζονται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος που κυμαίνεται από τους 25°C έως και τους 250-300°C^[11]. Ακόμη, το pH των διαλυμάτων στα οποία σχηματίζονται οι ζεόλιθοι ποικίλλει, λαμβάνοντας τιμές από 7 έως 10. Ορισμένοι, επιπλέον,

παράγοντες που καθορίζουν τον τύπο του ζεόλιθου που θα σχηματισθεί είναι η θερμοκρασία, η πίεση, καθώς και η διάρκεια του σχηματισμού^[7].

Ζεόλιθοι έχουν εντοπιστεί και στα τρία είδη πετρωμάτων, δηλαδή στα μαγματικά, στα μεταμορφωμένα και στα ιζηματογενή πετρώματα, ενώ οι συνηθέστερες εμφανίσεις ζεολίθων παρατηρούνται στα μαγματικά πετρώματα, και ιδιαίτερα στα ηφαιστειογενή. Επιπλέον, ζεόλιθοι απαντώνται σε μεταλλοφόρα κοιτάσματα, αλλά και σε τοποθεσίες θερμών πηγών, όπως για παράδειγμα στην Ισλανδία, στη Kamchatka της Ρωσίας, στο Wairaki της Νέας Ζηλανδίας, στην Katayama της Ιαπωνίας και στο Εθνικό Πάρκο Yellowstone στην Αμερική^[12]. Στην πλειοψηφία τους οι ζεόλιθοι εντοπίζονται στο υλικό που πληρώνει κοιλάτητες και ρωγμές βασαλτικών πετρωμάτων, ενώ αποτελούν προϊόντα εξαλλοίωσης πυροκλαστικών πετρωμάτων, όπως τόφφων και τοφφιδίων^{[5],[12]}. Τις τελευταίες δεκαετίες, οι ζεόλιθοι έχουν αναγνωρισθεί ως σημαντικά πετρογενετικά συστατικά μεταμορφωμένων σε χαμηλές θερμοκρασίες πετρωμάτων. Σε ό,τι αφορά την παρουσία τους στα ιζηματογενή πετρώματα, οι ζεόλιθοι συγκαταλέγονται στα συνηθέστερα δευτερογενή πυριτικά ορυκτά τους και περιορίζονται σε επτά είδη, και πιο συγκεκριμένα, στο ανάλκιμο, στο χαβαζίτη, στον ευλανδίτη, στον κλινοπτιλόλιθο, στον εριονίτη, στον μορδενίτη και στον φιλλιψίτη. Έπειτα από την πρώτη ανακάλυψη φιλλιψίτη σε ιζήματα κατά τη διάρκεια γεωτρήσεων σε βαθιές θάλασσες, έχουν εντοπισθεί ζεόλιθοι σε διάφορα ιζηματογενή πετρώματα και περιβάλλοντα απόθεσης. Οι ζεόλιθοι βρίσκονται σε αφθονία ιδιαίτερα σε αποθέσεις αλκαλικών και αλατούχων λιμνών (salt lakes) ως στρωματοειδή αποθέματα, τα οποία αποτελούνται κυρίως από δύο ή και περισσότερα είδη ζεολίθων. Στρώματα που αποτελούνται αποκλειστικά από ένα είδος ζεόλιθου, έχουν εντοπισθεί στις ηπειρωτικές αποθέσεις του Καινοζωικού στις δυτικές ακτές των Η.Π.Α, ενώ διάφοροι ζεόλιθοι (ανάλκιμο, κλινοπτιλόλιθος, ευλανδίτης, λωμοντίτης, φιλλιψίτης, χαβαζίτης, εριονίτης, μορδενίτης, νατρόλιθος, γαιρακίτης) έχουν εντοπισθεί και σε ιζηματογενή πετρώματα των τεκτονικών τάφρων της Ανατολικής Αφρικής^[12].

Σήμερα, εκτός από τους φυσικούς ζεόλιθους, που είναι περίπου 50, (κλινοπτιλόλιθος, χαβασίτης, χεϋλανδίτης κ.α.) έχουν παρασκευαστεί περισσότερα από 150 είδη συνθετικών ζεόλιθων, κάθε ένας από αυτούς με διαφορετική δομή. Οι πλέον συχνά απαντώμενοι συνθετικοί ζεόλιθοι είναι οι ζεόλιθοι τύπου A, X, B, Y και SZM-5^[13].

Οι διαφορές μεταξύ φυσικών και συνθετικών ζεόλιθων είναι οι ακόλουθες:

- Οι συνθετικοί ζεόλιθοι κατασκευάζονται από χημικές ενώσεις με κατανάλωση ενέργειας, ενώ οι φυσικοί είναι αποτέλεσμα πολύχρονων φυσικών διεργασιών.
- Στους συνθετικούς ζεόλιθους ο λόγος πυρίτιο / αργίλιο είναι 1 / 1, ενώ στους φυσικούς κυμαίνεται από 5 / 1 έως 2 / 1.
- Η δομή των φυσικών ζεόλιθων είναι σταθερότερη σε όξινο περιβάλλον.

Στη συνέχεια αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά των ζεόλιθων, τα οποία τους κάνουν να αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον (Πίνακας VI):

- Μέσα στους πόρους τους εγκλωβίζονται μόρια και ιόντα, ανάλογα με το μέγεθός τους, παρουσιάζουν δηλαδή το φαινόμενο της εκλεκτικής προσρόφησης.
- Έχουν μεγάλη Εναλλακτική Ικανότητα Κατιόντων (C.E.C.).
- Έχουν μικρό ειδικό βάρος και πυκνότητα, λόγω της ύπαρξης καναλιών.
- Λειτουργούν ως καλοί καταλύτες.
- Είναι θερμικά πολύ σταθεροί, κάποια είδη αντέχουν σε αρκετά αλκαλικό και κάποια άλλα σε αρκετά όξινο περιβάλλον, ενώ κάποια άλλα είδη είναι ανθεκτικά στη ραδιενέργεια.

Πίνακας VI: Βασικά χαρακτηριστικά ζεολίθων^[4].

Ιδιότητα	Τιμή
Κανάλια	0,22 – 0,80 nm
Κοιλότητες	0,66 – 1,18 nm
Θερμική σταθερότητα	500 – 1000°C
Εναλλακτική ικανότητα κατιόντων	Μέχρι και 400 cmol·kg ⁻¹

Κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων βρίσκονται σε όλο τον κόσμο και κυρίως στις Η.Π.Α., στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια, στη Νεβάδα, στο Νέο Μεξικό, στο Τέξας^[13]. Στην Ελλάδα οικονομικής σημασίας κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων έχουν εντοπιστεί στους Νομούς Έβρου και Ροδόπης, καθώς και σε νησιά του Αιγαίου Πελάγους, όπως η Σαντορίνη, η Σάμος και η Μήλος.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν βρεθεί στον ελληνικό χώρο είναι κατά κύριο λόγο, ο κλινοπιλόλιθος και ο μορντενίτης με αξιοσημείωτα ποσοστά καθαρότητας που κυμαίνονται από 23 έως 79 %. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα (C.E.C.) των ζεόλιθων

είναι συνήθως της τάξης των 200-300 cmol·kg⁻¹, ενώ για τους ελληνικούς φυσικούς ζεολίθους κυμαίνεται από 96 έως 216 cmol·kg⁻¹[14].

ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Οι εφαρμογές των ζεολίθων ταξινομούνται σε τρεις κύριες κατηγορίες, οι οποίες παρουσιάζουν ερευνητικό, περιβαλλοντικό, αλλά και βιομηχανικό ενδιαφέρον, και είναι οι ακόλουθες:

- η προσρόφηση,
- η κατάλυση, και
- η ιοντοεναλλαγή.

Σε ό,τι αφορά τις εφαρμογές που σχετίζονται με την προσρόφηση, οι ζεολίθοι χρησιμοποιούνται σε ποικίλες διεργασίες, όπως είναι για παράδειγμα η απομάκρυνση πολικών οργανικών μορίων και ο διαχωρισμός ουσιών εξαιτίας της δράσης τους ως «μοριακά κόσκινα» (molecular sieves). Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας VII), παρουσιάζονται οι πλέον σημαντικές προσροφητικές εφαρμογές των ζεολίθων^[3]:

Πίνακας VII: Οι συνήθεις εμπορικές εφαρμογές των ζεολίθων ως προσροφητικά υλικά^[3].

<i>Εφαρμογές απομάκρυνσης/καθαρισμού</i>	<i>Εφαρμογές Διαχωρισμού</i>
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Εφαρμογές ξήρανσης: <ul style="list-style-type: none"> – αιθυλενίου – φυσικού αερίου ▪ Δέσμευση ενώσεων του θείου ▪ Διεργασίες γλύκανσης του φυσικού αερίου και ρευστοποίησης των αερίων πετρελαίου. ▪ Δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από: <ul style="list-style-type: none"> – φυσικό αέριο – καυσαέρια καπνοδόχων (CO₂+N₂) – μονάδες κρυογονικού διαχωρισμού αέρα ▪ Απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ενώσεων του ιωδίου από ροές τροφοδοσίας οξικού οξέος. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Παραφινών ▪ Ξυλενίου ▪ Ολεφινών ▪ Οργανικών διαλυτών ▪ O₂ από τον αέρα ▪ CO₂, SO₂, NH₃ ▪ Ζάχαρης ▪ Αμινοξέων ▪ n-νιτροδοαμινών

Μια ακόμη εφαρμογή των ζεολίθων είναι στη σύνθεση οργανικών μέσων και χημικών υψηλής ποιότητας. Διαδικασίες, όπως είναι η ετερογενοποίηση και η αναγέννηση των καταλυτών, αποτελούν επιπλέον πλεονεκτήματα των ζεολίθων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Στον πίνακα VIII που ακολουθεί, παραθέτονται εκτενώς οι εφαρμογές των ζεολίθων στην κατάλυση.

Πίνακας VIII: Οι εφαρμογές των ζεολίθων στην κατάλυση^[3].

Εφαρμογές στην κατάλυση	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Οξείδωση γλωρανθράκων ▪ Αποσύνθεση γλωροφθορανθράκων ▪ Υδρογόνωση κινναμωμάλδεϋδης ▪ Σύνθεση κινναμωμικών εστέρων ▪ Αρωματοποίηση, ισομερισμός και οξείδωση του κυκλοεξανίου ▪ Αλκυλίωση, υδρογονοπυρόλυση και ισομερισμός υδρογονανθράκων ▪ Αφυδάτωση ▪ Εποξείδωση ▪ Αντίδραση Friedel -Craft αρωματικών ενώσεων ▪ Αντίδραση Fischer-Tropsch ▪ Μετατροπή μεθανόλης σε βενζίνη ▪ Υδρογόνωση και αφυδρογόνωση 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ανόργανες αντιδράσεις ▪ Οργανικές αντιδράσεις ▪ Ενεργοποίηση και φωτοκαταλυτική οξείδωση του CH₄ ▪ Αποχλωρίωση γλωροαρωματικών ▪ Χλωρίωση του διφαινυλομεθανίου ▪ Αλδολική συμπίκνωση ▪ Αλκυλίωση ▪ Αναδιάταξη Beckman ▪ Χειρόμορφη υδρογόνωση ▪ Μεθανίωση ▪ Αναγωγή MPV (Meerwin - Ponndorf - Verley) ▪ Οξυαλογόνωση αρωματικών ▪ Αντίδραση Heck

Ευρεία είναι η χρήση των ζεολίθων και στη γεωργία και την κτηνοτροφία, όπου χρησιμοποιούνται ως φορείς θρεπτικών για τα φυτά, και τα κτηνοτροφικά ζώα. Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται ως καταλύτες. Η προσθήκη ζεολίθων σε ζωοτροφές συμβάλλει επίσης στην απορρόφηση τοξικών ουσιών, που θεωρούνται βλαβερές για τα ζώα, ενώ η βασική δομή των ζεολίθων είναι βιολογικά ουδέτερη.

Χρησιμοποίηση ζεολίθων σε ενυδρεία επίσης, συμβάλλει στην απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων και τοξινών, που είναι επιβλαβείς για τους ιχθύες και συμβάλλει στη βελτίωση της ποιότητας του νερού στα ενυδρεία. Λόγω της ορυκτολογικής τους σύστασης αλλά και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους έχουν χρησιμοποιηθεί για την

απορρόφηση αερίων, απομάκρυνση οσμών και χημικών ενώσεων, για τη βελτίωση υδροτοπικών συστημάτων, την αποσκλήρυνση υδάτων, για τη βελτίωση και τον καθαρισμό του πόσιμου νερού και του νερού άρδευσης, για την απομάκρυνση κατιόντων, βαρέων μετάλλων, αμμωνιακών ιόντων, και ραδιενεργών στοιχείων (Cs^+ , Sr^{2+}) από υγρά απόβλητα^[9].

Χρησιμοποιούνται, επίσης, για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από ραδιενεργά στοιχεία. Επιπλέον, οι φυσικοί ζεόλιθοι δεσμεύουν μέταλλα, και οργανικές ενώσεις από τα υδατικά τους διαλύματα. Το ποσοστό απομάκρυνσης μετάλλων και ραδιονουκλιδίων κυμαίνεται από 20 έως 99 %, ενώ αυτό των οργανικών ενώσεων από 30 έως 53 %. Επίσης, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^{[14],[15]} οι φυσικοί ζεόλιθοι ρυθμίζουν το pH των υδάτων προς το ουδέτερο και με τη χρήση τους ως φυσικά φίλτρα επιτυγχάνεται ικανοποιητική μείωση των τιμών της αλατότητας, της συγκέντρωσης ολικών διαλυμένων στερεών και κατά συνέπεια και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε νερά άρδευσης^[16].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η προσθήκη των φυσικών ζεόλιθων σε τεχνητούς υδροτόπους, σε μονάδες διαχείρισης υδάτων και σε αγροτικές καλλιέργειες, μπορεί να συμβάλλει θετικά στη βελτίωση της ποιότητας των υδάτων, στη μείωση της έκπλυσης ιχνοστοιχείων και μετακίνησης αυτών από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, στη μερική επίλυση του προβλήματος του ευτροφισμού των υδάτων, καθώς επίσης στην εξοικονόμηση, έως και 50%, του ύδατος άρδευσης στις αγροτικές καλλιέργειες. Όσον αφορά τα ανιόντα, ο φυσικός ζεόλιθος παρουσιάζει αμελητέα προσροφητική ικανότητα.

2.3.1 ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ $(\text{Ca,Mg,Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{27})20\text{H}_2\text{O}$

Υπάρχουν περίπου 50 είδη φυσικών ζεόλιθων. Ο πιο συνηθισμένος από αυτούς είναι ο κλινοπτιλόλιθος με χημικό τύπο $(\text{Ca,Mg,Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{27})20\text{H}_2\text{O}$. Ο κλινοπτιλόλιθος μαζί με τον μορντενίτη αποτελούν τα πιο συχνά είδη ζεόλιθων που συναντά κανείς στην Ελλάδα, με ποσοστό που κυμαίνεται από 23 έως 79%^[14].

Διεθνώς απαντάται στην περιοχή των Νοτιοανατολικών Βαλκανίων (στα σύνορα μεταξύ Βουλγαρίας και Σερβίας), στη Ρωσία, στη Γαλλία, στις Η.Π.Α., στην περιοχή της Οκλαχόμα και της Καλιφόρνια καθώς και στην Κούβα.

Ο κλινοπτιλόλιθος ανήκει στην οικογένεια του χεϋλανδίτη. Υπάρχουν ερευνητές οι οποίοι θεωρούν ότι τα δύο ορυκτά δεν θα έπρεπε να θεωρούνται ως διαφορετικά ορυκτά. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι ο κλινοπτιλόλιθος είναι περισσότερο εμπλουτισμένος με κάλιο και ελαφρώς πιο πλούσιος σε πυρίτιο. Παρουσιάζει 16% περισσότερο κενό όγκο και οι πόροι του είναι 0,2nm μεγαλύτεροι από τον αναλκίμη, έναν άλλο συχνά απαντούμενο ζεόλιθο.

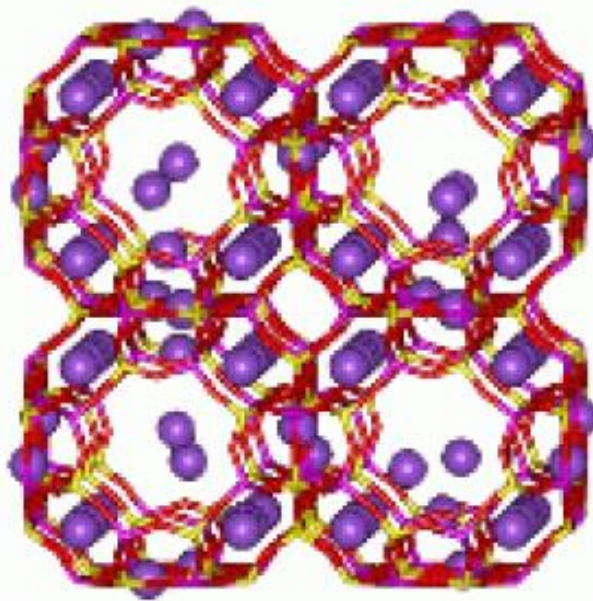
Μακροσκοπικά, το ορυκτό περιγράφεται ως μικρή, κοκκώδης, ομοιογενής, ελαφρώς πράσινη μάζα. Οι κρύσταλλοί του έχουν αιχμηρές ακμές και είναι τελείως καθαροί χωρίς ορατές προσμίξεις (Εικόνα XII). Οι κρύσταλλοί του αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα, σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς, με μικρούς και μεγάλους κενούς χώρους (κανάλια), χαρακτηριστικό της δομής των ζεόλιθων (Εικόνα XIII).

Η αναλογία Si/Al στον κλινοπτιλόλιθο ποικίλει από 4 έως 5,3. Οι κενοί χώροι καταλαμβάνονται από μόρια νερού αλλά και από εναλλακτικά κατιόντα, κυρίως Na^+ , Ca^+ , K^+ , τα οποία εναλλάσσονται εύκολα με κατιόντα του εξωτερικού διαλύματος.

Τα κύρια εναλλακτικά κατιόντα του κλινοπτιλόλιθου είναι το Na^+ και το K^+ . Τα κανάλια του κλινοπτιλόλιθου έχουν μέγεθος από 0.44 έως 0.72 nm. Παρουσιάζει επίσης χημική σταθερότητα στους 600 με 800°C και η C.E.C. του είναι της τάξης των 200 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Η εκλεκτικότητα την οποία παρουσιάζει σε ορισμένα ιόντα είναι η ακόλουθη^[8]:



Εικόνα XII: Κλινοπτιλόλιθος^[4].



Εικόνα XIII: Η κυψελωτή δομή του κλινοπτιλόλιθου^[4].

ΧΡΗΣΕΙΣ

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι τελείως ακίνδυνος, σύμφωνα με τοξικολογικές μελέτες, και έχει πολλές εφαρμογές. Όσον αφορά τις εφαρμογές του στη γεωργία και την κτηνοτροφία, έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων από γεωργικά και αστικά απόβλητα, αλλά και από το νερό άρδευσης και ύδρευσης, λόγω της δομής του, η οποία επιτρέπει στα αμμωνιακά ιόντα να εισέρχονται στα εσωτερικά του κανάλια.

Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από νερά άρδευσης και ύδρευσης, αλλά και από τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Χρησιμοποιείται επίσης σαν προσθετικό αζώτου σε εδάφη που είναι φτωχά σε άζωτο ταυτόχρονα με αζωτούχα λιπάσματα. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως εδαφοβελτιωτικό, εφόσον εκτός από N ελευθερώνει με αργό ρυθμό και τα κατιόντα που είναι δεσμευμένα στη δομή του, αλλά και για τη δέσμευση τοξικών στοιχείων και βαρέων μετάλλων, όπως στρόντιο, κάισιο, βάριο, χαλκός, ψευδάργυρος, νικέλιο.

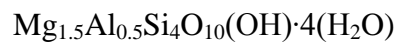
Στην κτηνοτροφία έχει χρησιμοποιηθεί ως συμπλήρωμα διατροφής ζώων, ως μέσο απομάκρυνσης της αμμωνίας από απόβλητα ζώων και ως μέσο περιορισμού των οσμών από κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις^[8].

Έχει αποδειχθεί ότι ο κλινοπιλόλιθος, μετά από χημική μετατροπή του, μπορεί να προσροφήσει ανιόντα από υδατικά διαλύματα, όπως χρωμικά, νιτρικά, θειικά και ιόντα σεληνίου και αρσενικού, αλλά και οργανικές ενώσεις

2.4 ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ

Ο ατταπουλγίτης (Εικόνα XIV) είναι ένα μαγνησιούχο πυριτικό ορυκτό. Χαρακτηρίζεται από μια σύνθετη σύσταση πλούσια σε πυριτικά άλατα μαγνησίου και αργιλίου με ιδιαίτερα ανοικτή δομή και επιμήκεις κρυστάλλους και εμφανίζεται συνήθως με ινώδη επιμήκη μορφή.

Είναι ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό υλικό με θεωρητικό χημικό τύπο:



όπου το μαγνήσιο έχει μερικώς αντικατασταθεί από μαγνήσιο ή και από σίδηρο. Εμφανίζεται στη φύση μαζί με τον σεπιόλιθος και ανήκει στην ομάδα των χορμιτών, ενώ πολλές φορές για τον ατταπουλγίτη χρησιμοποιείται και ο όρος παλιγορσκήτης.

Απαντάται σε έναν τύπο αργιλικού εδάφους και σχηματίζεται κάτω από ειδικές συνθήκες με παρουσία διαλυμάτων πλούσιων σε Mg, όπως είναι οι πυθμένες των αλμυρών λιμνών ή από την αποσάθρωση σερπεντινικών πετρωμάτων.

Σε μικρές ποσότητες βρίσκονται σε σύγχρονους θαλάσσιους πηλόλιθους που συνδέονται με ηφαιστειακή δραστηριότητα. Τα παγκόσμια αποθέματα για τον ατταπουλγίτη είναι περίπου 3 εκατ. τόνοι^[17].



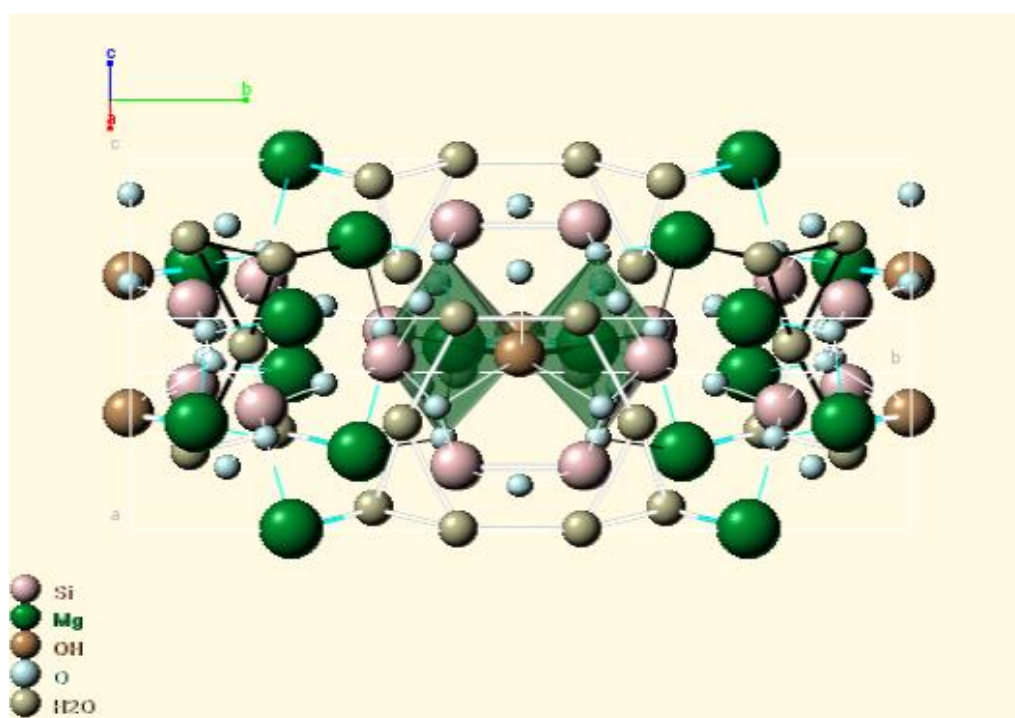
Εικόνα XIV: Ατταπουλγίτης^[E2].

2.4.1 ΔΟΜΗ

Το ορυκτό ατταπουλγίτης (ή παλιγορσικήτης) αποτελεί σημαντικό βιομηχανικό, αργλικό ορυκτό λόγω της ιδιαίτερης κρυσταλλικής του δομής (Εικόνα XV). Πρόκειται για φυλλοπυριτικό ορυκτό (2:1), που παρουσιάζει ενδιάμεση διοκταεδρική και τριοκταεδρική δομή.

Το πλέγμα του αποτελείται από συνεχείς, αλυσίδες τετραέδρων SiO_4 , που εκτείνονται παράλληλα στον x-άξονα (ινώδης δομή) και ενώνονται με ανεστραμμένους δεσμούς Si-O-Si, δημιουργώντας ένα συνεχές τετραεδρικό και ένα ασυνεχές οκταεδρικό φύλλο. Οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται κύρια από ιόντα Mg^{2+} με μερική αντικατάσταση από Al^{3+} ή Fe^{3+} . Η ασυνεχής οκταεδρική δομή, δημιουργεί ελεύθερα κανάλια (free channels), που πληρώνονται με μόρια ζεολιθικού νερού.

Ο συνδυασμός ινώδους δομής, καναλιών, μικροπόρων (διαμέτρου 200 Å) και χαμηλής κοκκομετρίας εξασφαλίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια στο ορυκτό, καθιστώντας τον ισχυρά προσροφητικό υλικό ακόμα και στη φυσική του μορφή. Στην ιδιότητά του αυτή βασίστηκε και η επιλογή του ως προσροφητικό μέσω του υδραργύρου στην παρούσα εργασία.



Εικόνα XV: Η δομή του ατταπουλγίτη^[4].

2.4.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ

Ο ατταπουλγίτης είναι αργλικό ορυκτό με δομή τύπου *αλυσίδας* (σχηματίζοντας βελονοειδείς ή ελασματοειδείς κρυστάλλους) μάλλον παρά λεπιδοειδείς (όπως για παράδειγμα σχηματίζει ο μπεντονίτης) ή πλακώδεις (όπως αυτούς που σχηματίζει ο καολίνης). Έτσι, όταν διασπείρεται, οι βελονοειδείς, ελασματοειδείς κρύσταλλοι (1μm μήκος, 0,01μm πλάτος) είναι αδρανείς και δεν διογκώνονται, αλλά σχηματίζουν ένα τυχαίας διάταξης δικτυωτό πλέγμα παγιδευόμενα υγρά και παρέχοντας πυκνωτικές, ανασταλτικές και θιξοτροπικές (κολλοειδείς) ιδιότητες. Αυτή η ιδιότητά τους έχει εφαρμογή σε χρώματα, καλλυντικά, υγρά καθαριστικά/απορρυπαντικά και σαμπουάν, καλαφατιστικά και σφραγιστικά υλικά, ειδικές (flexographic) μελάνες, στιλβωτικά και συγκολλητικά.

Αντίθετα προς το Na-μπεντονίτη, ο ατταπουλγίτης δεν κροκιδώνεται από ηλεκτρολύτες και είναι σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλος για χρήση ως πολφοί γεώτρησης όταν το νερό είναι πλούσιο σε άλατα ή ακόμη και σε γεωτρήσεις γεωθερμικών πηγών.

Ο ατταπουλγίτης έχει μια εξαιρετική πορώδη δομή και το χαλαρά συγκροτημένο νερό του μπορεί να απομακρυνθεί διαμέσου θέρμανσης, κατά συνέπεια αυξάνονται οι προσροφητικές ιδιότητες του με άμεση εφαρμογή στην προσρόφηση ακαθαρσιών ζώων (cat litters), ως υλικό καθαρισμού χυμένου λαδιού, ως φορέας υγρών και ως συνεκτικό μέσο ζωοτροφών.

Υπάρχει μία γενική σειρά για την ικανότητα προσρόφησης του ατταπουλγίτη που είναι: νερό > αλκοόλες > οξέα > αλδεΐδες > κετόνες > ολιφίνες > φυσικοί εστέρες > αρωματικές ενώσεις > κυκλοπαραφίνες > παραφίνες (αποχρωματιστικά λάδια)^[17].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (2ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ)

1. Monroe, J.S., Wicander, R., Hazlett, R., 2007. Physical Geology: Exploring the Earth (6th edition). Thomson Brooks/Cole, Belmont CA, USA.
2. Αλεξούδη-Λειβαδίτη, Α., 2008. Στοιχεία δυναμικής και τεκτονικής γεωλογίας. Εκδόσεις Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα, Ελλάδα.
3. Θάνος, Α., 2013. Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Τροποποιημένων Φυσικών Ορυκτών. Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π.
4. Ψαρράς, Κ., 2011. Απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση τροποποιημένων με οργανικές ουσίες φυσικών ορυκτών. Διπλωματική Διατριβή, ΕΜΠ.
5. Κατερινόπουλος, Α., Μαγγανάς, Α., 2003. Συστηματική Ορυκτολογία. Εκδόσεις Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα.
6. Gottardi and Galli, 1985. Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin.
7. Marcus, B.K., Cornier, W.E., 1999. Going green with zeolites. Chemical Engineering Progress.
8. Mumpton, F.A., 1999. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. Proceedings of the Natural Academy of Sciences of the USA, 96, 3463-3470.
9. Mercer, B.W., Ames, L.L., 1978. Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. In Sand, L.B., Mumpton, F.A. (Eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties. Pergamon Press, Oxford, pp. 451-462.
10. Tsitsishvilli, G.V., Andronikashvilli, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D., 1992. Natural zeolites. Ellis Horwood Limited, Chichester, England.
11. Senderov, E.E., Kitharov, N.I., 1970. Zeolites: their synthesis and condition of formation in nature. Nawka, Moscow.
12. Κατερινόπουλος, Α., Σταματάκης, Μ., 2005. Εφαρμοσμένη Πετρολογία: Βιομηχανικά Ορυκτά. Εκδόσεις Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα.
13. Vitra, R.L., 1998. Zeolites. Zeolites-1998: 1-3.
14. Φιλιππίδης, Α., Φουρναράκη-Κασώλη, Α., 2000. Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας Αμυνταίου, σελ., 506-515. Πρακτικά 1ου Συνεδρίου Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Ε.Γ.Ε., 12-13 Φεβρουαρίου, Κοζάνη.

15. Misaelides, P., Godelitsas, A., Filippidis, A., 1995. The use of zeoliferous rocks from Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 4, 227-231.
16. Μαρκόπουλος, Θ., Τριανταφύλλου, Γ., 2003. Αξιολόγηση ζεολιθικών τόφων με στόχο την αποσκλήρυνση νερών. Πρακτικά 4ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, 29-31 Μαΐου, Πάτρα..
17. Lagaly, G., 1995. Surface and interlayer reactions: bentonites as adsorbents. P 137-144.

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία (E)

1. <https://el.wikipedia.org/wiki/ζεόλιθος>
2. <http://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

3.1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

3.1.1 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Στη Χημική Μηχανική, η προσρόφηση θεωρείται μέθοδος διαχωρισμού συγκεκριμένων συστατικών μίας φάσης ρευστού, μέσω μεταφοράς τους στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού μέσου. Γενικότερα, ο όρος *προσρόφηση* περιγράφει τη συγκράτηση αερίων ή υγρών συστατικών μιγμάτων από την επιφάνεια ή/και την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους^[1]. Η διεργασία της προσρόφησης ενισχύεται από ενεργές θέσεις ή ενεργά κέντρα που περιέχονται στις επιφάνειες των προσροφητών, οι οποίες σε κάθε περίπτωση είναι μη λείες και αποτελούνται από κοιλάδες και κορυφές. Η ανωμαλία δε αυτή των επιφανειών, τις καθιστά επιδεκτικές σε υπολειπόμενα πεδία δυνάμεων και επαγωγικά πραγματοποιείται προσέλκυση ατόμων αερίου ή υγρού της γύρω περιοχής^[2]. Η προσρόφηση κατηγοριοποιείται σε τρεις κατηγορίες: φυσική, χημειορόφηση και ηλεκτροστατική, ανάλογα με το είδος των δεσμών που λαμβάνουν χώρα^[3]. Στη *φυσική* προσρόφηση, οι δυνάμεις με τις οποίες συγκρατούνται τα μόρια του ρευστού στη στερεά επιφάνεια του προσροφητή, είναι σχετικά ασθενείς. Στη βιβλιογραφία οι εν λόγω δυνάμεις χαρακτηρίζονται ως ελκτικές Van der Waals και ηλεκτροστατικής φύσεως^[4]. Οι πρώτες συνδέονται με κάθε μορφής φυσικής προσρόφησης, ενώ οι δεύτερες αξιολογούνται στην περίπτωση των προσροφητών με ιοντική δομή (π.χ. ζεόλιθος). Λόγω των ασθενών δυνάμεων της φυσικής προσρόφησης, επικρατούν μικρές ενεργειακές απαιτήσεις (ενέργεια ενεργοποίησης περίπου 1 kcal/g-mol) και κατά συνέπεια η ισορροπία που επιτυγχάνεται είναι ταχεία και αναστρέψιμη. Η φυσική προσρόφηση θεωρείται αρκετά ισχυρή ώστε να συγκεντρώσει αποτελεσματικά τα μόρια μιας ουσίας κοντά και επί της στερεάς επιφάνειας, αυξάνει ανάλογα με την έκταση αυτής, μπορεί να είναι μονοστρωματική ή πολυστρωματική, ενώ δεν εξαρτάται από την παρουσία ανωμαλιών στην επιφάνεια του στερεού. Τέλος, η φυσική προσρόφηση είναι εξώθερμη διαδικασία με ποσά έκλυσης θερμότητας τάξεως αντίστοιχης με τη θερμότητα συμπύκνωσης (περίπου 0.5-5 kcal/g-mol) και μειώνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας^[2]. Στην περίπτωση όπου λαμβάνει χώρα η *χημική*

προσρόφηση ή χημειορόφηση, μεταξύ των προσροφώμενων μορίων της ουσίας και της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου αναπτύσσονται δυνάμεις πολύ ισχυρότερες από εκείνες της φυσικής προσρόφησης. Ειδικότερα, σημειώνεται ανταλλαγή ηλεκτρονίων και δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των μορίων των δύο φάσεων. Σύμφωνα με τον Langmuir (1916), τα χημειοροφημένα μόρια συγκρατούνται πάνω στη στερεά επιφάνεια με δυνάμεις σθένους αντίστοιχες με εκείνες που συγκρατούν τα άτομα εντός των μορίων. Η άποψη αυτή ενισχύεται, με το γεγονός ότι κατά τη διεξαγωγή της χημειορόφησης εκλύονται μεγάλα ποσά θερμότητας τα οποία είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτά των χημικών αντιδράσεων (5-100 kcal/g-mol)^[5]. Σε αντίθεση με τη φυσική προσρόφηση που είναι αντιστρεπτή, πιθανώς πολυστρωματική και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, η χημειορόφηση αποτελεί μη αντιστρεπτή μονοστρωματική διεργασία και επιδεικνύει μεγαλύτερη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες^{[2].[4].[6]}. Ο κύριος λόγος όπου η χημειορόφηση περιορίζεται στο σχηματισμό μονομοριακού στρώματος, είναι το ότι οι δυνάμεις με τις οποίες τα ροφημένα μόρια μίας ουσίας συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή εξασθενούν ραγδαία σε συνάρτηση με την απόσταση και γίνονται αμελητέες όταν αυτή ξεπεράσει τις αποστάσεις των συνηθισμένων δεσμών, γεγονός που καθιστά και τη χημειορόφηση αδύνατη^[2]. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται δύο είδη χημειορόφησης: 1) η ενεργοποιημένη χημειορόφηση και 2) η μη-ενεργοποιημένη. Στην ενεργοποιημένη χημειορόφηση ο βαθμός ρόφησης μεταβάλλεται συναρτησίως της θερμοκρασίας σύμφωνα με μία συγκεκριμένη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης ακολουθώντας την εξίσωση του Arrhenius. Ο όρος μη-ενεργοποιημένη χημειορόφηση, χρησιμοποιείται για τα συστήματα εκείνα στα οποία η χημειορόφηση εξελίσσεται με ταχύ ρυθμό, υποδηλώνοντας ότι η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης τείνει στο μηδέν. Σε χαμηλές θερμοκρασίας φαίνεται να ευνοείται η μη-ενεργοποιημένη προσρόφηση, λόγω της ταχύτητας της ρόφησης. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίας ο ρυθμός ρόφησης είναι σχετικά αργός και εξαρτώμενος από αυτήν, οπότε το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως *ενεργοποιημένη χημειορόφηση*. Στην περίπτωση όπου τα προσροφητικά μέσα διαθέτουν ιοντική δομή, όπως είναι ο ζεόλιθος, τότε αναπτύσσουν ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή της επιφάνειάς τους και η ρόφηση των μορίων μίας ουσίας σε αυτά πραγματοποιείται μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων και το φαινόμενο ονομάζεται *ηλεκτροστατική προσρόφηση*. Η εν λόγω

διεργασία ολοκληρώνεται μέσω των έλξεων μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου^[3].

Υπάρχει το ενδεχόμενο σε ένα σύστημα προσρόφησης, η προσρόφηση των μορίων μιας ουσίας να οφείλεται τόσο στη φυσική όσο και στη χημική μορφή προσρόφησης. Στην πλειοψηφία όμως των συστημάτων η φυσική προσρόφηση κυριαρχεί^[7]. Στον Πίνακα ΙΧ επιχειρείται μια σύγκριση μεταξύ της φυσικής και της χημικής προσρόφησης, μέσω της συμπεριφοράς που παρουσιάζουν σε διάφορες σημαντικές παραμέτρους. Η διαμόρφωση και η δομή του πορώδους αποτελεί τη σημαντικότερη ιδιότητα του προσροφητή. Καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της προσρόφησης και την καταλληλότητα της εφαρμογής του. Η γρήγορη κινητική και η υψηλή προσροφητική ικανότητα, θεωρούνται σημαντικά στοιχεία που οφείλει να παρέχει ένα προσροφητικό υλικό υψηλών προδιαγραφών. Επομένως, ένα υλικό πρέπει να διαθέτει εκτεταμένο μικροπορώδες όγκο και σημαντικό δίκτυο πόρων, ώστε να ευνοείται η μεταφορά των ροφούμενων μορίων στο εσωτερικό του^{[7],[8]}. Σε προσροφητικά υλικά όπως είναι τα φυσικά ορυκτά (π.χ. ζεόλιθος), η διεξαγωγή της προσρόφησης καθορίζεται κυρίως από τους μικρόπορους και τους μεσόπορους, ενώ οι μακρόποροι λειτουργούν ως «οδική αρτηρία» προς τα σημεία προσρόφησης του μέσου^[7].

Η κατανομή του μεγέθους των πόρων, το σχήμα τους, η επιφάνεια (εκφράζεται ως ειδική επιφάνεια σε m^2g^{-1}), η μηχανική αντοχή και η πυκνότητά τους, αποτελούν τις κυριότερες ιδιότητες ενός υλικού που καθορίζουν τη συμπεριφορά του ως προσροφητικό μέσο σε μία διεργασία προσρόφησης.

Πίνακας ΙΧ: Σύγκριση φυσικής και χημικής προσρόφησης^[9].

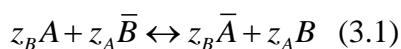
Παράμετροι	Φυσική προσρόφηση	Χημειορόφηση
Προσροφητικό μέσο	Όλα τα στερεά	Συγκεκριμένα στερεά
Προσροφημένη ουσία	Όλα τα ρευστά κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία	Ορισμένα ρευστά χημικώς ενεργά
Θερμοκρασιακό εύρος	Χαμηλές θερμοκρασίες	Γενικά υψηλές θερμοκρασίες χωρίς ιδιαίτερο περιορισμό. Εξαρτάται από το ροφούμενο μόριο.
Θερμότητα προσρόφησης	Χαμηλή	Υψηλή, της τάξης της θερμότητας αντίδρασης.

Κάλυψη επιφάνειας	Πολυστρωματική	Μονομοριακή
Κινητική (ρυθμός)	Ταχεία	<i>Μη-ενεργοποιημένη:</i> Ταχεία <i>Ενεργοποιημένη:</i> Σχετικά αργή
Ενέργεια ενεργοποίησης	Χαμηλή	<i>Μη-ενεργοποιημένη:</i> χαμηλή <i>Ενεργοποιημένη:</i> υψηλή
Αντιστρεψιμότητα	Εξαιρετικά αντιστρεπτή	Συχνά μη-αντιστρεπτή
Ενθαλπία	Συνήθως περίπου 5-40 kJ.mol ⁻¹ . Εξαρτάται από την πολικότητα και τη μοριακή μάζα.	Εξαρτάται από την ισχύ του ιοντικού δεσμού. Συνήθως περίπου 40-800 kJ.mol ⁻¹ .
Χρησιμότητα	Προσδιορισμός της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων	Προσδιορισμός της επιφάνειας των ενεργών κέντρων και τη διευκρίνιση των μηχανισμών κινητικής.

3.1.2 ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗ

Ιοντοεναλλαγή ονομάζεται η φυσικοχημική διεργασία, μέσω της οποίας τα ιόντα του διαλύματος (υγρή φάση) μεταφέρονται στη στερεά φάση ενός ηλεκτρολύτη, ο οποίος έχει την ιδιότητα να απελευθερώνει ιόντα διαφορετικού τύπου, αλλά του ίδιου φορτίου. Ειδικότερα, λαμβάνει μέρος μία εναλλαγή μεταξύ των ιόντων του διαλύματος με τα αντίστοιχα της στερεάς φάσης, δηλαδή του προσροφητικού μέσου.

Για να πραγματοποιηθεί η παρούσα διεργασία, απαιτείται από το υλικό που βρίσκεται στη στερεά φάση να έχει τη δυνατότητα, λόγω των ιδιοτήτων της δομής του, να ανταλλάσσει ιόντα, στοιχειομετρικά. Αυτού του είδους τα προσροφητικά υλικά καλούνται **ιοντοεναλλάκτες**. Τα λειτουργικά πολυμερή (functional polymers), οι ιοντοεναλλακτικές ρητίνες (chelating resins) και τα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά, αποτελούν τους ευρύτερα γνωστούς ιοντοεναλλάκτες^[10]. Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί αντιστρεπτή, μη χημική διεργασία, η οποία περιλαμβάνει *χημικά ισοδύναμες ποσότητες*. Η εξίσωση που περιγράφει τη γενική ισορροπία εναλλαγής πλήρως ιονισμένων συστημάτων, είναι η εξής^[11]:



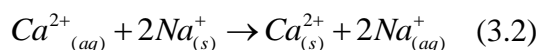
όπου οι άνω μπάρες υποδεικνύουν τα ιοντικά είδη στη φάση του ιοντοεναλλάκτη και τα z_A , z_B , αντιστοιχούν στα σθένη των ιόντων A και B.

Ο χαρακτηρισμός της ιοντοεναλλαγής ως μη χημικής διεργασίας, μπορεί να πιστοποιηθεί και από την εξαιρετικά χαμηλή εκλυόμενη θερμότητα κατά τη διεξαγωγή της (<2 kcal/mol)^[12].

Προϋπόθεση πραγματοποίησης της ιοντοεναλλαγής, αποτελεί η μεγαλύτερη προδιάθεση των ιόντων του διαλύματος για ρόφηση και επίσης, η εντονότερη συγκράτησή τους από το μοριακό συγκρότημα του ιοντοεναλλάκτη σε σχέση με τα υπόλοιπα ιόντα του^[13]. Τα εν δυνάμει εναλλασσόμενα ιόντα του ιοντοεναλλάκτη, ανεξαρτήτως του είδους φορτίου τους (θετικού ή αρνητικού), λειτουργούν αρχικά ως εξισορροπητές του αντίθετου ως προς αυτά φορτίου που τον χαρακτηρίζει. Για αυτόν τον λόγο, ονομάζονται *ιόντα αντιστάθμισης* (counter ions)^{[3],[12]}. Υπάρχει η δυνατότητα της αύξησης της περιεκτικότητας των ιόντων αντιστάθμισης, στην περίπτωση όπου ο ιοντοεναλλάκτης έλθει σε διαρκή επαφή με κάποιον διαλύτη. Τότε, τα μόρια του διαλύτη δύνανται να εισχωρήσουν στο εσωτερικό του στερεού και να προκαλέσουν διόγκωσή του (*swelling*) σε βαθμό εξαρτώμενο από το είδος των ιόντων αντιστάθμισης (*counterions*). Τα ροφημένα μόρια του ηλεκτρολύτη συνοδεύονται από ένα ισοδύναμο ποσό νέων ιόντων αντιστάθμισης, τα οποία καλούνται co-ions^[3].

Η ιοντοεναλλαγή χρησιμοποιείται ευρέως και θεωρείται μία εκ των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών διαχείρισης των υδάτων και των υγρών αποβλήτων κατά την έξοδό τους από κάθε είδους συστήματα βιομηχανικής δραστηριότητας (end-of-pipe technique), αντικαθιστώντας τους επικίνδυνους ιοντικούς μολυντές με άλλες ιοντικές ουσίες μη (ή λιγότερο) ρυπογόνες για το περιβάλλον. Σε κάθε περίπτωση, για την επιτυχή εξέλιξη της διαδικασίας, τα δύο είδη ιόντων ή ιοντικών ενώσεων που εναλλάσσονται, πρέπει να έχουν ίδιου τύπου ηλεκτρικό φορτίο (θετικό ή αρνητικό)^[3].

Η πιο απλή εφαρμογή της ιοντοεναλλαγής θεωρείται η αποσκλήρυνση του νερού (water softening), η οποία σκοπεύει στη μείωση του περιεχόμενου ασβεστίου και μαγνησίου και μπορεί να περιγραφεί με την ακόλουθη χημική εξίσωση:



Ωστόσο, η πλέον σημαντική εφαρμογή της, είναι η απομάκρυνση των βαρέων τοξικών μετάλλων από τα ύδατα, προς βελτίωση της ποιότητάς τους.

Ως φαινόμενο, η ιοντοεναλλαγή, έχει κοινά στοιχεία με τη προσρόφηση (ρόφηση) από την άποψη του ότι αποτελούν διεργασίες *διάχυσης*, στις οποίες τελικά

πραγματοποιείται δέσμευση μίας ουσίας από μία στερεά φάση. Εντούτοις, η χαρακτηριστική τους διαφορά έγκειται στο ότι η ιοντοεναλλαγή αποτελεί *στοιχειομετρική* διαδικασία, γεγονός που δεν ισχύει και για την προσρόφηση. Ειδικότερα, ενώ στην ιοντοεναλλαγή λαμβάνει μέρος αντικατάσταση ενός ιόντος με αντίστοιχο όμοιου φορτίου και σθένους (π.χ. μονοσθενές με μονοσθενές ή δισθενές με δισθενές), στην προσρόφηση δεν πραγματοποιείται όμοια αντικατάσταση του ροφημένου μορίου^[12]. Επίσης, στην προσρόφηση υπάρχει η δυνατότητα της δέσμευσης και ενός ηλεκτρικά ουδέτερου μορίου^[14]. Επίσης, η ιοντοεναλλαγή εξελίσσεται γρήγορα, εφόσον ελέγχεται από τη διάχυση, και αποτελεί προσρόφηση ηλεκτροστατικής φύσεως^[15].

Συμπερασματικά, λόγω του ότι οι συνθήκες διεξαγωγής μίας διεργασίας ιοντοεναλλαγής θέτουν περιορισμούς σε σχέση με τις αντίστοιχες τις προσρόφησης, η ιοντοεναλλαγή θεωρείται ευρέως στη βιβλιογραφία ως ειδική περίπτωση προσρόφησης.

3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΥΚΛΩΝ

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για την παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, διήρκεσαν 6 μήνες και ακολουθήθηκαν τέσσερις πειραματικοί κύκλοι.

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο, παρασκευάστηκε αρχικά πρότυπο υδατικό διάλυμα HgCl_2 συγκέντρωσης $30 \pm 1 \text{ mg.dm}^{-3}$ (ppm), προκειμένου να προσομοιάζει τη μέγιστη συγκέντρωση υδραργύρου, που μπορεί να εντοπιστεί σε απόβλητα καθαρισμού και επεξεργασίας του αργού πετρελαίου σε πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου. Στη συνέχεια, προκειμένου να μελετηθεί η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας των χρησιμοποιούμενων φυσικών ορυκτών, πραγματοποιήθηκε τροποποίηση αυτών με διαφορετικές μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε θερμική τροποποίηση, μέσω της έψησης σε δεδομένη θερμοκρασία (350°C) για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (6h) σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[16], αλλά και τροποποίηση με άργυρο (Ag), χρησιμοποιώντας την ιοντοεναλλακτική μέθοδο^[17]. Λόγω του αυξημένου κόστους της τεχνικής, η τροποποίηση με άργυρο επιλέχθηκε να δοκιμαστεί μόνο στην περίπτωση του ζεολίθου. Τέλος, παρασκευάστηκε ειδική διάταξη (βλ. παράγραφο 4.2.1), όπου

μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα των τροποποιημένων και μη ορυκτών ως προς τον υδράργυρο και επιλέχθηκε αυτό με τη μεγαλύτερη απόδοση.

Στον δεύτερο πειραματικό κύκλο, παρασκευάστηκε αρχικά νέο υδατικό διάλυμα HgCl_2 της ίδιας συγκέντρωσης ($30 \pm 1 \text{ mg.dm}^{-3}$). Σε αυτό τον κύκλο μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα εμπορικά διαθέσιμων ιοντοεναλλακτικών χηλικών ρητινών, προκειμένου σε επόμενο πειραματικό κύκλο να ενταχθούν για να βελτιώσουν την απόδοση των δοκιμαζόμενων ορυκτών ως προς την προσρόφηση του υδραργύρου. Ακόμη, πραγματοποιήθηκε σύνθεση ρητίνης σε εργαστηριακό επίπεδο^[18]. Τέλος, χρησιμοποιώντας την ίδια διάταξη όπως και ανωτέρω (βλ. παράγραφο 4.2.2), μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα αυτών των ρητινών ως προς τον υδράργυρο και επιλέχθηκε αυτή με τη μεγαλύτερη απόδοση.

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο, χρησιμοποιήθηκε το ορυκτό με τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα, που επιλέχθηκε μετά το πέρας του πρώτου πειραματικού κύκλου, καθώς και η ρητίνη με τη βέλτιστη απόδοση ως προς την προσρόφηση του υδραργύρου, που επιλέχθηκε μετά το πέρας του δεύτερου πειραματικού κύκλου. Κατά τη διάρκεια αυτού του πειραματικού κύκλου, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές περιεκτικότητες (10 και 15 %) ρητίνης ως προς το επιλεγμένο ορυκτό. Τέλος, χρησιμοποιώντας ανάλογη διάταξη όπως και ανωτέρω (βλ. παράγραφο 4.2.3), μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα αυτών των σύνθετων υλικών - φίλτρων ως προς τον υδράργυρο και επιλέχθηκε αυτό με τη μεγαλύτερη απόδοση.

Τέλος, **στον τέταρτο πειραματικό κύκλο**, πραγματοποιήθηκε δοκιμή του τελικού σύνθετου υλικού – φίλτρου (δηλαδή του μίγματος του ορυκτού και της ρητίνης με την επιλεγμένη περιεκτικότητα) σε διάλυμα που περιείχε υδράργυρο δεδομένης συγκέντρωσης, αλλά και αργό πετρέλαιο (crude oil) μαζί με ειδικό καθαριστικό, προσομοιάζοντας τα διαλύματα - απόβλητα που προκύπτουν κατά τον καθαρισμό και την επεξεργασία του αργού πετρελαίου, που ακολουθεί μετά την εξόρυξή του. Χρησιμοποιώντας διάταξη αντίστοιχη με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν και στους προηγούμενους πειραματικούς κύκλους (βλ. παράγραφο 4.2.4), μελετήθηκε, τέλος, η προσροφητική του ικανότητα ως προς τον υδράργυρο και εκτιμήθηκε η καταλληλότητά του για τη χρήση του ως φίλτρο καθαρισμού από τις πετρελαιοβιομηχανίες, κατά την επεξεργασία και τον καθαρισμό του αργού πετρελαίου.

3.3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αναλώσιμα υλικά, σκεύη και ηλεκτρικές συσκευές προετοιμασίας και επεξεργασίας δειγμάτων:

Ορυκτά

Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι ο ζεόλιθος και ο ατταπουλγίτης. Ο φυσικός ζεόλιθος, ο οποίος αποτελείται κατά 85% από κλινοπτιλόλιθο, προμηθεύτηκε από την εταιρεία IMERYS Industrial Minerals S.A. και ο ατταπουλγίτης ή παλιγορσκίτης από την GEOHELLAS S.A.

Αντιδραστήρια

- Νιτρικός άργυρος AgNO_3 της Sigma-Aldrich ($\geq 99.0\%$)
- Νιτρικό οξύ HNO_3 46% της Sigma-Aldrich ($\geq 90.0\%$)
- Υδροξείδιο του νατρίου NaOH της Sigma-Aldrich ($\geq 99.0\%$)
- Υδροχλωρικό οξύ HCl της Fischer Scientific (37%)
- Θειικό οξύ H_2SO_4 της Fischer Scientific ($>95\%$)
- Θειουρία $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ της Alfa Aesar (99%)
- Παραφορμαλδεύδη $(\text{CH}_2\text{O})_n$ της Alfa Aesar (97%)
- 4-Υδροβενζοϊκό οξύ $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ της Acros Organics (99+%)

Εργαστηριακά σκεύη

- Ποτήρια ζέσεως
- Ογκομετρικοί κύλινδροι και φιάλες
- Ύαλοι ωρολογίου, κάψες
- Χωνιά
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Μαγνήτες
- Ξηραντήρας
- Πιπέτα
- Γυάλινα μπουκαλάκια αποθήκευσης
- Γυάλινοι σωλήνες διαμέτρου 2,5 cm

Όργανα

- Φούρνος Thermawatt, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα ορυκτά και για τη θερμική τροποποίηση.
- Εργαστηριακός ζυγός Mettler Toledo (AB204-S) τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων για την ακριβή ζύγιση των ορυκτών και των αντιδραστηρίων.
- Συσκευή μαγνητικής ανάδευσης

3.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Όπως προαναφέρθηκε, τα φυσικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο ζεόλιθος και ο ατταπουλγίτης. Η κοκκομετρία του ζεόλιθου κατά την παραλαβή του ήταν περίπου 0,8-2,5 mm και του ατταπουλγίτη 1-2.5 mm. Η καθαρότητα των ορυκτών κυμαίνεται από 75-85%, ενώ τα ειδικά τους βάρη (specific gravity) είναι 2.01-2.26 g/cm³ για το ζεόλιθο και 1.47 g/cm³ για τον ατταπουλγίτη.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε έκπλυση των ορυκτών με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των τυχόν ανεπιθύμητων προσμίξεων που περιέχουν, ενώ, τέλος, ακολούθησε ξήρανσή τους σε ειδικό κλίβανο, στους 80-100°C για περίπου 24h.

3.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Ο χαρακτηρισμός των φυσικών, των τροποποιημένων, καθώς και των ορυκτών μετά την επαφή με τα διαλύματα του Hg²⁺, πραγματοποιήθηκε, ανά περίπτωση, με διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού, προς αναγνώριση και κατανόηση της δομής τους, της μορφολογίας τους, της στοιχειακής και της αντίστοιχης σύστασης των οξειδίων τους, καθώς και διάφορων ιδιοτήτων τους. Ειδικότερα, τα αποτελέσματα των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται εκτενώς στο κεφάλαιο 5, ενώ η θεωρία και η οργανολογία αυτών περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.6, που ακολουθεί.

3.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

3.6.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

Η ανάλυση των υλικών με τη μέθοδο XRD (x-ray diffraction), η οποία πραγματοποιείται με περίθλαση των ακτίνων X, παρέχει σημαντικές πληροφορίες

σχετικά με την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και επιπλέον συντελεί στην ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων της δομής τους και στον χαρακτηρισμό των δομικών χαρακτηριστικών τους. Η αναγνώριση της κρυσταλλικής δομής των υλικών, αποτελεί πολύτιμο εργαλείο ως προς τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους και απαντά σε πολυάριθμα ερωτήματα σχετικά με τους μηχανισμούς δέσμωσης διάφορων ρυπαντών, όπως βαρέα μέταλλα και οργανικές ουσίες. Για τους λόγους αυτούς, η ανάλυση XRD βρίσκει ευρεία εφαρμογή τόσο στην έρευνα όσο και στη βιομηχανία, όπου βοηθά στη ταυτοποίηση της δομής διαφόρων φυσικών προϊόντων, όπως στεροειδών, βιταμινών και φαρμάκων.

Η ανάλυση XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, μήκους κύματος λ , στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων υλικών. Μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, υπολογίζονται τα διαστήματα $d_{(hkl)}$ των κρυσταλλικών επιπέδων σύμφωνα με τον νόμο του Bragg (1912), η εξίσωση του οποίου δίδεται από τη σχέση που ακολουθεί:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta \quad (3.3)$$

Ο υπολογισμός αυτός των d-διαστημάτων (d-spacings) σχετίζεται με την ποιοτική ανάλυση ενός δείγματος, ενώ η ένταση της ακτινοβολίας που περιθλάται υπό συγκεκριμένη γωνία (θ) συμβάλλει στην ποσοτική ανάλυση αυτού. Η μονοχρωματική ακτινοβολία (Cu-K α) προκύπτει από έναν καθοδικό σωλήνα (πηγή), με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα από κρυσταλλικό γραφίτη, ενώ πριν καταλήξει στο κονιοποιημένο δείγμα (<25 μ m) διέρχεται από ειδικές διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης. Ο δε υποδοχέας του δείγματος έχει τη δυνατότητα περιστροφής για την ανάλυση του υλικού υπό διάφορους τυχαίους προσανατολισμούς^[19]. Η θερμοκρασία λειτουργίας του οργάνου δεν πρέπει να υπερβαίνει τη θερμοκρασία δωματίου, διότι ενδέχεται να προκληθούν διάφορα προβλήματα, όπως πτώση του βραχίονα, τα οποία διακόπτουν την ανάλυση.

Για τον χαρακτηρισμό όλων των δειγμάτων των φυσικών και επεξεργασμένων ορυκτών της παρούσας μελέτης, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο BRÜCKER D8 ADVANCE, με συνθήκες λειτουργίας τα 30mA και τα 40kV. Η περιοχή σάρωσης των δειγμάτων βρίσκεται ανά περίπτωση εντός του εύρους $0^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ και η ταχύτητα σάρωσης ήταν 0.025°/sec και χρόνο ανά βήμα σάρωσης 0.75sec.

Τα δείγματα πριν την ανάλυσή τους υπόκεινται σε έκπλυση με απιονισμένο νερό προς απομάκρυνση των τυχόν προσμίξεων και ακαθαρσιών της επιφάνειάς τους, σε ξήρανση γύρω στους 100°C σε ειδικούς φούρνους, σε κοσκίνιση και κονιοποίηση προκαθορισμένων κλασμάτων σε γουδί από αχάτη, έως παραλαβής τους στην επιθυμητή κοκκομετρία, και τέλος τοποθέτησή τους στον υποδοχέα του οργάνου σε μορφή επαρκώς λεπτής και ομοιογενούς πούδρας.

Ο χρόνος ανάλυσης του δείγματος εξαρτάται από τις επιθυμητές συνθήκες, η ρύθμιση των οποίων πραγματοποιείται πριν την έναρξη της ανάλυσης. Στην παρούσα μελέτη ο εν λόγω χρόνος κυμαινόταν από 45min έως 1.5h.

Η ταυτοποίηση πραγματοποιείται με δοκιμές των στοιχείων της βάσης δεδομένων της JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Εν τέλει εξάγονται διαγράμματα σάρωσης και πίνακες δεδομένων, με τις χαρακτηριστικές κορυφές που προκύπτουν από την ταυτοποίηση, τη σχετική τους ένταση καθώς και οι τιμές των διαστημάτων d-spacings για την κάθε περιθλώμενη κορυφή.

3.6.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRF)

Η ανάλυση μέσω φθορισμού ακτίνων X, χρησιμοποιείται ευρέως για την ποσοτική στοιχειακή ταυτοποίηση της σύστασης στερεών και υγρών υλικών δειγμάτων, κρυσταλλικών ή μη και για την ποσοτική ανάλυση των οξειδίων τους. Ένα από τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης ανάλυσης είναι ότι δεν καταστρέφει τα δείγματα κατά τη διάρκεια ανάλυσής τους, με αποτέλεσμα να βρίσκει εφαρμογή σε δείγματα μεγάλης αξίας (αρχαιολογικά ευρήματα, αυθεντικοί πίνακες ζωγραφικής), αλλά και σε δείγματα του εγκληματολογικού τμήματος έρευνας. Επίσης, παρέχει τη δυνατότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης (multielement analysis).

Η μονάδα αποτελείται από μία πηγή παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων X, η οποία μπορεί να είναι λυχνία ακτίνων X ή κάποιο ραδιενεργό ισότοπο. Η πρωτογενής αυτή ακτινοβολία δημιουργεί μία δευτερογενή ακτινοβολία ακτίνων X ανάλογα με τα στοιχεία που ανιχνεύονται στο δείγμα, κατά τη διάρκεια πρόσπτωσης σε αυτό. Επίσης, η μονάδα διαθέτει έναν ειδικό ημιαγωγό ανιχνευτή Si (Li), ένα δοχείο με υγρό άζωτο, έναν πολυδιαλυτικό αναλυτή ύψους παλμών με ενισχυτή για την καταγραφή του φάσματος, διάφορα ηλεκτρονικά τμήματα για τη διάκριση των ενεργειών και τέλος έναν συνδεδεμένο ηλεκτρονικό υπολογιστή που λειτουργεί ως

μικροεπεξεργαστής και βοηθά στην καταγραφή των δεδομένων της ανάλυσης. Η ποιοτική ανάλυση των στοιχείων του δείγματος πραγματοποιείται με τη βοήθεια κατάλληλων ενσωματωμένων στη μονάδα λογισμικών, τα οποία περιέχουν τις φασματικές γραμμές των ακτίνων X των στοιχείων.

Η μέθοδος XRF βρίσκει εφαρμογή σε ερευνητικά και βιομηχανικά πεδία. Ενδείκνυται για την ανάλυση κραμάτων, μεταλλευμάτων, πλαστικών, κεραμικών, πετρελαιοειδών και πολυάριθμων ακόμα χρωστικών ουσιών και βιολογικών προϊόντων. Επίσης, χρησιμοποιείται σε αυτοματοποιημένη μορφή σε μεγάλες βιομηχανικές μονάδες, όπως στη χαλυβουργία, στη μεταλλουργία, σε εγκαταστάσεις διυλιστηρίων, στην παραγωγή και επεξεργασία κραμάτων, στην τσιμεντοβιομηχανία και στην παραγωγή λιπασμάτων και ζωικών τροφών. Τέλος, θεωρείται απαραίτητη μέθοδος σε αναλύσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος.

Στη συγκεκριμένη μελέτη, για τη ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων των φυσικών και των επεξεργασμένων ορυκτών, χρησιμοποιήθηκε όργανο XRF διασποράς μήκους κύματος, μοντέλου PHILIPS/PANALYTICAL PW2400/00, ενώ οι συνθήκες λειτουργίας ήταν 40kV, 30mA, 3.6kW και το υλικό της ανόδου της λυχνίας ήταν βολφράμιο (W). Τέλος, πριν την ανάλυση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε έκπλυση αυτών με απιονισμένο ύδωρ προς απομάκρυνση προσμίξεων και ακαθαρσιών, ξήρανσή τους γύρω στους 1000C σε ειδικούς φούρνους και τέλος σε κοσκίνιση και κονιοποίησή τους έως την επιθυμητή κοκκομετρία που κυμαίνεται γύρω στα 40 μm ^[19].

3.6.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ (SEM-EDAX)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι μια τεχνική προσδιορισμού των δομικών χαρακτηριστικών των υλικών, μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειάς τους και της μικροδομής τους, εξάγοντας εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης. Επιπλέον, παρέχει και ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων, μέσω ενός συστήματος ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη. Η εκπομπή της δέσμης ηλεκτρονίων πραγματοποιείται από πηγή νήματος βολφραμίου με εξαιρετικά χαμηλό μήκος κύματος ($\lambda < 1\text{\AA}$). Λόγω αυτού προσδίδεται στην τεχνική διακριτική ικανότητα των ατόμων του μεταλλικού κρυσταλλικού πλέγματος και μελέτη αυτών σε λεπτομερή κλίμακα. Οι μεγεθύνσεις που επιτυγχάνονται με την τεχνική SEM (scanning electron

microscopy) φθάνουν υπό προϋποθέσεις έως την τάξη του 150.000x. Επίσης, πρέπει τα υπό εξέταση δείγματα να είναι αγωγιμα, γεγονός που επιτυγχάνεται με επιχρυσώσή τους και έπειτα τοποθέτησή τους σε ειδικό δειγματοφορέα με αυτοκόλλητη ταινία άνθρακα.

Η λειτουργία του SEM βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την εκπεμπόμενη και προσπίπτουσα σε αυτή ακτινοβολία ακτίνων X. Συγκεκριμένα, η δέσμη ηλεκτρονίων πραγματοποιεί εστίαση σε μία συγκεκριμένη περιοχή του υλικού και σάρωση αυτής, με απώτερο σκοπό την ανίχνευση και καταγραφή των στοιχείων που την απαρτίζουν.

Επίσης, οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος μετατρέπονται σε εικόνα έπειτα από καταγραφή τους από ανιχνευτές. Με αυτόν τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα της διαπίστωσης και της επικύρωσης της δέσμησης διάφορων στοιχείων στο εξεταζόμενο υλικό (π.χ. βαρέα μέταλλα και οργανικές ενώσεις σε φυσικά ορυκτά). Άλλη μία δυνατότητα που παρέχει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, είναι η χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων στο εξεταζόμενο ορυκτό (element mapping).

Η βασική οργανολογία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, απαρτίζεται από το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και το σύστημα κενού.

Στη συγκεκριμένη μελέτη για τη ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων των φυσικών και των επεξεργασμένων ορυκτών, χρησιμοποιήθηκε όργανο SEM, μοντέλου JEOL JSM-5600, εφοδιασμένο με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDAX), μοντέλου OXFORD LINK ISIS 300. Οι συνθήκες λειτουργίας και τα κύρια χαρακτηριστικά των μετρήσεων, ήταν τα εξής: 20kV, 0.5nA και 50 sec χρόνος ανάλυσης.

Η προετοιμασία των δειγμάτων πριν την ανάλυσή τους, συμπεριλαμβάνει την έκπλυση αυτών με απιονισμένο νερό προς απομάκρυνση προσμίξεων και ακαθαρσιών, ξήρανσή τους γύρω στους 100°C σε ειδικούς φούρνους, κοσκίνιση και κονιοποίησή τους έως την επιθυμητή κοκκομετρία που κυμαίνεται γύρω στα 180μm, επιχρυσώσή τους και τέλος τοποθέτησή τους στον ειδικό δειγματοφορέα πάνω σε ειδική ταινία άνθρακα.

3.6.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (Fourier Transform InfraRed spectroscopy-FTIR) βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρου ακτινοβολίας ($\lambda=1-100\mu\text{m}$) από τα μόρια του υπό εξέταση υλικού ή κάποιας ένωσης αυτού, με επακόλουθη διέγερση αυτών σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Έτσι, πραγματοποιείται ο προσδιορισμός των λειτουργικών ομάδων της συγκεκριμένης ενεργής υπέρυθρης ένωσης. Ως ενεργά υπέρυθρες ενώσεις θεωρούνται αυτές που τα άτομά τους υπόκεινται σε διαδικασία δονήσεων και περιστροφών με συνεχόμενη διπολική ροπή (CO, HCl, NO) ή με διπολική ροπή που αλλάζει κατά την εξέλιξη της ίδιας διαδικασίας (ομοιοπολικές ενώσεις με απλούς ή πολλαπλούς δεσμούς). Αντίθετα, μόρια τα οποία δεν έχουν διπολική ροπή (H_2 , Cl_2 , N_2) είναι αδρανή στην υπέρυθρη φασματομετρία (IR-inactive), λόγω μη διέγερσης της δόνησής τους ή της περιστροφής τους με απορρόφηση ακτινοβολίας.

Η ανάλυση FTIR χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση, δηλαδή για την ταυτοποίηση ενώσεων και της διαλεύκανσης της δομής τους, παρέχοντας και πληροφορίες της συγκέντρωσής τους σε ένα δείγμα. Το τελευταίο πραγματοποιείται με σύγκριση του βάθους μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης με το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος το οποίο περιέχει την προς εξέταση ουσία σε γνωστή συγκέντρωση^[19].

Στη συγκεκριμένη μελέτη, για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των εξεταζόμενων εμπορικών ρητινών, χρησιμοποιήθηκε όργανο FTIR μοντέλου Jasco 4200.

3.6.5 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (ICP-MS)

Όλες οι μετρήσεις Hg έγιναν με φασματομετρία Μάζας (ICP-MS) σε διαπιστευμένο εργαστήριο στα ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ Α.Ε.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ)

1. McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P., 1993. Unit Operations Of Chemical Engineering, 5th Ed. Mc Graw Hill, International Edition.
2. Smith, J.M., 1997. Μηχανική Χημικών Διεργασιών, 3η έκδοση. Εκδόσεις Α. Τζιόλα.
3. Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, UK.
4. Ruthven, D.M., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, New York.
5. Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids (Part I. Solids). Journal of the American Chemical Society, 38(2), 2221-2295.
6. McKay, G., 1996. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater. CRC Press, Tokyo.
7. Κάτσου, Ε., 2011. Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Χρήση Μεμβρανών. Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα.
8. Do, D.D., 1998. Adsorption analysis, equilibria and kinetics. Series on Chemical Engineering, Vol. 2, Imperial College Co, London.
9. Θάνος, Α., 2013. Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Τροποποιημένων Φυσικών Ορυκτών. Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π.
10. Zgorodni, A.A., 2007. Ion exchange materials: Properties and applications. Elsevier.
11. Perry, R.H., Green, D.W., 1997. Chemical Engineers' Handbook, 7th Edit. Mc Graw Hill, USA.
12. Helfferich, F., 1995. Ion Exchange, Dover Publications, New York.
13. Στυλιανού, Μ., 2012. Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών. Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα.
14. Noble, R.D., Terry, P.A., 2004. Principles of Chemical Separations with Environmental Applications. Cambridge University Press, UK.
15. Bradl, H.B., 2014. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science, 277, 1-18.

16. Wdowin, M., Wiatros-Motyka, M.M., Panek, R., Stevens, L.A., Franus, W., Snape, C.E., 2014. Experimental study of mercury removal from exhaust gases. *Fuel*, 128, 451-457.
17. Wdowin, M., Franus, M., Panek, R., Badura, L., Franus, W., 2015. The conversion of fly ash into zeolites. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16, 1217-1223.
18. Sangu, V., Kannan, K., Srinivasan, K., 2015. Removal of mercury (II) ion from the aqueous solution using a synthetic terpolymer. *Indian Journal of Chemical Technology*, 22, 219-226.
19. Ώξενκιουν-Πετροπούλου, Μ., 2006. Φασματομετρικές Μέθοδοι. Εκδ. Συμμετρία, Αθήνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΟΡΥΚΤΩΝ

Τα εξεταζόμενα ορυκτά (ζεόλιθος και ατταπουλγίτης) πριν τη χρήση τους εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό, ώστε να απομακρυνθεί η σκόνη από την επιφάνειά τους. Στη συνέχεια, αεροξηράθηκαν σε φούρνο στους 105°C, και στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα με silica gel μέχρι την τελική χρήση τους για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ

4.2.1 ΠΡΩΤΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Παρασκευή διαλυμάτων HgCl₂

Παρασκευή διαλύματος HgCl₂ c = 0,27M:

Αρχικά, για την διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκε 1L διαλύματος HgCl₂ συγκέντρωσης $c = 0,27M = 0,27mol / L$ (μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση – molar concentration). Πιο συγκεκριμένα, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- Αρχικά, ζυγίστηκαν 74,0032g HgCl₂, δεδομένου ότι η διαλυτότητα του χλωριούχου υδραργύρου στο νερό είναι 7,4g στα 100mL σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Κατόπιν, η ποσότητα HgCl₂ που ζυγίστηκε προστέθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 2000mL.
- Με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου των 500mL ογκομετρήθηκαν 1000mL απιονισμένου νερού, τα οποία προστέθηκαν στο ποτήρι ζέσεως με συνεχή ανάδευση, ενώ χρησιμοποιήθηκε θέρμανση (περίπου στους 50°C), προκειμένου να υποβοηθηθεί η διαλυτοποίηση.
- Τέλος, αφότου επιτεύχθηκε η πλήρης διαλυτοποίηση του χλωριούχου υδραργύρου, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε γυάλινο μπουκάλι του 1 L.

Παρασκευή διαλύματος HgCl_2 $c = 30\text{ppm}$

Ακολούθως, παρασκευάστηκαν 2L διαλύματος χλωριούχου υδραργύρου συγκέντρωσης $c = 30\text{ppm} = 0,03\text{g/L} = 0,00011\text{mol/L}$. Πιο συγκεκριμένα, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- Από το διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης $c = 0,27\text{M}$ θα πρέπει να ληφθούν 800μL, με τη βοήθεια της πιπέτας των 1000μL και να αραιωθούν με απιονισμένο νερό μέχρι τα 2000mL, δηλαδή προσθέτουμε 1999,2mL απιονισμένου νερού.
- Το απιονισμένο νερό που πρέπει να προστεθεί ογκομετρείται με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου των 500mL και προστίθεται σε ποτήρι ζέσεως των 2000mL και της πιπέτας των 1000μL.
- Αφού προστεθούν σε αυτό και τα 0,8mL του διαλύματος HgCl_2 , το νέο διάλυμα της επιθυμητής πλέον συγκέντρωσης (30ppm), αναδεύεται καλά με τη βοήθεια γυάλινης ράβδου και στη συνέχεια προστίθεται σε δύο γυάλινα μπουκάλια των 1000mL.

Διαδικασίες τροποποίησης ζεόλιθου

Θερμική τροποποίηση ζεόλιθου

Ο ζεόλιθος που υπέστη θερμική τροποποίηση ξηράνθηκε στους 350°C για 6h. Δεδομένου ότι το τελικό σύνθετο υλικό – φίλτρο προορίζεται για χρήση σε βιομηχανικό επίπεδο, δεν δοκιμάστηκε θερμική τροποποίηση του ορυκτού σε υψηλότερη θερμοκρασία για αποφυγή αύξησης του κόστους παραγωγής.

Τροποποίηση ζεόλιθου με νιτρικό άργυρο (AgNO_3)

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[1], η προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου ως προς τον υδράργυρο μπορεί να βελτιωθεί μέσω της τροποποίησής του με Ag, και πιο συγκεκριμένα μέσω της ιοντοεναλλακτικής μεθόδου. Έτσι, η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

- Αρχικά, παρασκευάστηκαν 500mL υδατικού διαλύματος νιτρικού αργύρου συγκέντρωσης $c = 0,5\text{M}$. Ζυγίστηκαν (απουσία φωτός) 42,47g AgNO_3 και η ποσότητα αυτή του νιτρικού αργύρου προστέθηκε, στη συνέχεια, σε ποτήρι

ζέσεως των 1000mL. Στο ποτήρι προστέθηκαν επίσης 500mL απιονισμένου νερού, τα οποία υπολογίστηκαν με ογκομετρικό κύλινδρο των 500mL. Έπειτα το διάλυμα αναδεύτηκε καλά με τη βοήθεια γυάλινης ράβδου μέχρι να ομογενοποιηθεί πλήρως. Τέλος, τοποθετήθηκε σε γυάλινο μπουκάλι των 500mL, το οποίο και τοποθετήθηκε σε σκιερό μέρος.

- Εν συνεχεία, ζυγίστηκαν 100g ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθου) και τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως των 1000mL.
- Στο ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν επίσης τα 500mL του διαλύματος νιτρικού αργύρου συγκέντρωσης 0,5M και το μίγμα αναδεύτηκε με τη βοήθεια ενός μαγνητικού αναδευτήρα με μέτρια ταχύτητα για 24h σε σκιερό μέρος (dark room) και θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Τέλος, μετά το πέρας των 24h ο ζεόλιθος απομακρύνθηκε από το διάλυμα μέσω διήθησης υπό κενό και αφέθηκε να αεροξηρανθεί σε σκιερό μέρος (dark room).

Διάταξη στηλών batch δοκιμών – προσδιορισμός προσροφητικής ικανότητας ορυκτών

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο σχεδιάστηκε η διάταξη που απεικονίζεται στην Εικόνα XVI που ακολουθεί:



Εικόνα XVI: Πειραματική διάταξη για τη δοκιμή των ορυκτών ως προς την ικανότητα προσρόφησης του Hg από το διερχόμενο διάλυμα HgCl₂ 30ppm. Από τα αριστερά προς τα δεξιά η σειρά των ορυκτών είναι η ακόλουθη: φυσικός ζεόλιθος (raw), θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος και ζεόλιθος τροποποιημένος με AgNO₃.

Αναλυτικότερα, η διαδικασία που ακολουθήθηκε σε αυτό το στάδιο της πειραματικής διαδικασίας είναι η ακόλουθη:

- Αρχικά στήθηκε η διάταξη που απεικονίζεται στην παραπάνω εικόνα, η οποία αποτελείται από:
 - Γυάλινους σωλήνες διαμέτρου (εσωτερικής) 2,5cm.
 - Φίλτρα διαμέτρου παραθύρου 1μm, τα οποία τοποθετήθηκαν στη βάση των γυάλινων σωλήνων.
- Στη συνέχεια, στο εσωτερικό των σωλήνων τοποθετήθηκαν περίπου 50g από το κάθε δοκιμαζόμενο ορυκτό. Στην περίπτωση του σωλήνα που περιέχει τον τροποποιημένο με άργυρο ζεόλιθο (δεξιά), παρατηρείται πως παρότι ζυγίστηκαν 50g η στάθμη του είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή των δύο άλλων σωλήνων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[2], αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μετά την «προσβολή» του ζεόλιθου με το διάλυμα του νιτρικού αργύρου και το πέρας της 24ωρης ανάδευσης, το αρχικό ορυκτό συνίσταται πλέον από 60% κατά βάρος ζεόλιθο, με το υπόλοιπο ποσοστό να αποτελεί υπολειμματικές μορφές (χαλαζία, μουλίτη και ανθρακικά).

- Ακολουθώς, από κάθε σωλήνα διέρχεται συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος (500mL) $HgCl_2$ συγκέντρωσης $c = 30ppm$.
- Σε κάθε περίπτωση λήφθηκε δείγμα διαλύματος της τάξης των 25mL, προκειμένου να πραγματοποιηθεί μέτρηση της περιεκτικότητας σε υδράργυρο, μέσω της τεχνικής ICP-MS, και κατ' επέκταση να υπολογιστεί η προσροφητική ικανότητα των εξεταζόμενων ορυκτών και να επιλεγθούν αυτά με τη μέγιστη.

Αποτελέσματα πρώτου πειραματικού κύκλου

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά τη μέτρηση του υδραργύρου μέσω της φασματομετρίας μάζας (ICP-MS) στα συλλεχθέντα διαλύματα, τα οποία προέκυψαν από τη διαδικασία που περιγράφηκε ανωτέρω, συνοψίζονται στον Πίνακα X που ακολουθεί:

Πίνακας X: Αποτελέσματα πρώτου πειραματικού κύκλου.

ΔΕΙΓΜΑ	C_i (σε mg/l)	C_f (σε mg/l)	ΣΦΑΛΜΑ	$C_i - C_f$	$(C_i - C_f)/C_i$	$[(C_i - C_f)/C_i] * 100$
ATP	31	2,9	0,2	28,1	0,906452	90,65
z-AgNO ₃		0,1	0,04	30,9	0,996323	99,63
z-350		6,3	0,4	24,7	0,796774	79,68
z-blank		29	1,0	2	0,069516	6,45
blank						

*όπου: ATP=ατταπουλγίτης, z-AgNO₃=ο τροποποιημένος με άργυρο ζεόλιθος, z-350=ο θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος, z-blank = ο φυσικός ζεόλιθος, blank=το αρχικό διάλυμα $HgCl_2$, C_i =η αρχική συγκέντρωση Hg^{2+} , και C_f =η τελική συγκέντρωση.

Ερμηνεία αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας VII), τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα την παρουσιάζουν ο τροποποιημένος με άργυρο ζεόλιθος και ο ατταπουλγίτης, με τιμές μεγαλύτερες του 90% (περίπου 99,7% και 91% αντίστοιχα). Ο θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος παρουσίασε μέτρια προσροφητική ικανότητα της τάξης σχεδόν του 80% (79,68%), ενώ ο φυσικός ζεόλιθος παρουσίασε πολύ μικρή έως ασήμαντη προσροφητική ικανότητα της τάξης περίπου του 6,5%.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το τελικό υλικό που θα προκύψει μετά το πέρας του συνόλου των πειραματικών κύκλων προορίζεται για χρήση σε βιομηχανικό επίπεδο, η τροποποίηση με άργυρο παρά τα άριστα αποτελέσματα που έδειξε σε εργαστηριακό επίπεδο θα απορριφθεί λόγω του αρκετά αυξημένου κόστους της. Έτσι, επιλέγεται ο ατταπουλγίτης ως το υλικό με την καλύτερη προσροφητική απόδοση ως προς τα ιόντα υδραργύρου (Hg^{2+}) και θα χρησιμοποιηθεί στους επόμενους πειραματικούς κύκλους.

4.2.2 ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

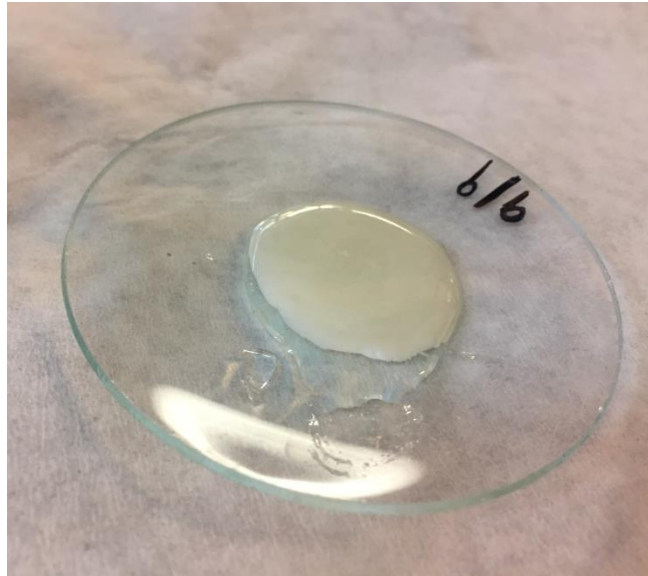
Σύνθεση πολυμερικής ρητίνης

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[3], η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση της πολυμερικής ρητίνης είναι η ακόλουθη:

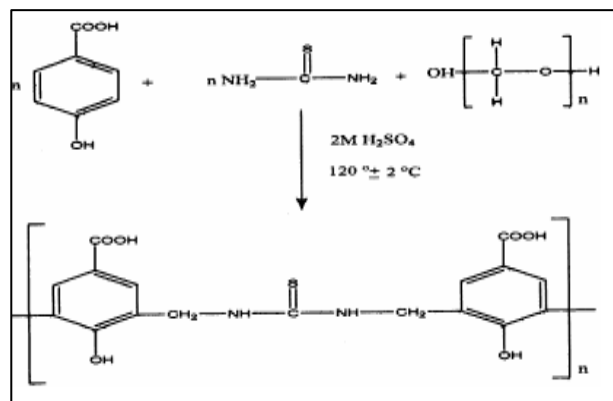
- Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν τα μονομερή: 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ, θειουρία και παραφορμαλδεΰδη σε αναλογία 2:3:5 και παρουσία 100mL καταλύτη (υδατικό διάλυμα H₂SO₄ συγκέντρωσης 2M).
- Εν συνεχεία, τα μονομερή μαζί με τον καταλύτη τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως των 250mL παρέμειναν στον κλίβανο για 4h σε σταθερή θερμοκρασία 120 ± 2°C.
- Μετά το πέρας των 4h, το ποτήρι ζέσεως απομακρύνθηκε από τον κλίβανο και τοποθετήθηκε σε ψυχρό λουτρό (4°C), όπου και παρέμεινε για 24h υπό συνεχή ανάδευση σε μέτρια ταχύτητα (400rpm).
- Μετά την απομάκρυνση από το ψυχρό λουτρό, η υποκίτρινη ρητίνη που προέκυψε (Εικόνα XVII) ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και αιθέρα και αφέθηκε να αεροξηρανθεί.
- Η ξηραμένη πλέον ρητίνη «καθαρίστηκε» περαιτέρω με διάλυση σε 10% NaOH και ανάκτηση σε 1:1 (v/v) HCl. Το στάδιο αυτό πραγματοποιήθηκε 2 φορές, προκειμένου να απομονωθεί η «καθαρή» ρητίνη (Εικόνα XVIII). Η συνολική πορεία των αντιδράσεων παραγωγής της ρητίνης φαίνεται στην Εικόνα XIX.



Εικόνα XVII: Η υποκίτρινη ρητίνη που προέκυψε μετά την παραμονή για 24h στο ψυχρό λουτρό.



Εικόνα XVIII: Η απομόνωση της «καθαρής» ρητίνης.



Εικόνα XIX: Η συνολική πορεία των αντιδράσεων παραγωγής της ρητίνης^[18].

Διάταξη στηλών batch δοκιμών – προσδιορισμός προσροφητικής ικανότητας ορυκτών

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο σχεδιάστηκε η διάταξη που απεικονίζεται στην Εικόνα XX που ακολουθεί:



Εικόνα XX: Πειραματική διάταξη για τη δοκιμή των εμπορικά διαθέσιμων ρητινών ως προς την ικανότητα προσρόφησης του Hg από το διερχόμενο διάλυμα HgCl₂ 30ppm.

Αναλυτικότερα, η διαδικασία που ακολουθήθηκε σε αυτό το στάδιο της πειραματικής διαδικασίας είναι η ακόλουθη:

- Αρχικά στήθηκε η διάταξη που απεικονίζεται στην παραπάνω εικόνα, η οποία αποτελείται από:
 - Γυάλινους σωλήνες διαμέτρου (εσωτερικής) 2,5cm.
 - Φίλτρα διαμέτρου 1μm, τα οποία τοποθετήθηκαν στη βάση των γυάλινων σωλήνων.
- Στη συνέχεια, στο εσωτερικό των σωλήνων τοποθετήθηκαν περίπου 50g από την κάθε εξεταζόμενη εμπορική ρητίνη.
- Ακολούθως, από κάθε σωλήνα διέρχεται συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος (500mL) HgCl₂ συγκέντρωσης $c = 30\text{ppm}$. Για κάθε περίπτωση η διαδικασία επαναλαμβάνεται 3 φορές.
- Σε κάθε περίπτωση λήφθηκε δείγμα διαλύματος της τάξης των 25mL, προκειμένου να πραγματοποιηθεί μέτρηση της περιεκτικότητας σε υδράργυρο, μέσω της τεχνικής ICP-MS, και κατ' επέκταση να υπολογιστεί η

προσοφορική ικανότητα των εξεταζόμενων ρητινών και να επιλεγθεί αυτή με τη μέγιστη.

Αποτελέσματα δεύτερου πειραματικού κύκλου

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά τη μέτρηση του υδραργύρου μέσω της φασματομετρίας μάζας (ICP-MS) στα συλλεχθέντα διαλύματα, τα οποία προέκυψαν από τη διαδικασία που περιγράφηκε ανωτέρω, συνοψίζονται στον Πίνακα XI που ακολουθεί:

Πίνακας XI: Αποτελέσματα δεύτερου πειραματικού κύκλου.

ΔΕΙΓΜΑ	C_i (σε mg/l)	C_f (σε mg/l)	ΣΦΑΛΜΑ	$C_i - C_f$	$(C_i - C_f)/C_i$	$[(C_i - C_f)/C_i] * 100$
TP-resin	31	0,4	0,2	30,6	0,9878	98,78
DOW-resin		8,9	0,5	22,1	0,7143	71,43
LAB-resin		6,6	0,3	24,4	0,7858	78,58
blank						

*όπου: TP-resin και DOW-resin=οι εμπορικά διαθέσιμες ρητίνες, LAB-resin=η ρητίνη που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, blank=το αρχικό διάλυμα $HgCl_2$, C_i =η αρχική συγκέντρωση Hg^{2+} , και C_f =η τελική συγκέντρωση Hg^{2+} .

Ερμηνεία αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας VIII), τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, μεταξύ των τριών ρητινών που δοκιμάστηκαν, την παρουσιάζει η εμπορική TP ρητίνη με τιμή μεγαλύτερη του 90% (περίπου 99%). Η εμπορική DOW ρητίνη, καθώς και η ρητίνη που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο παρουσίασαν μέτρια προσροφητική ικανότητα, γύρω στο 75% (περίπου 72 και 73,7% αντίστοιχα).

Έτσι, επιλέγεται η εμπορική TP ρητίνη ως το υλικό με την καλύτερη προσροφητική απόδοση ως προς τα ιόντα υδραργύρου (Hg^{2+}) μετά την ολοκλήρωση του δεύτερου πειραματικού κύκλου και θα χρησιμοποιηθεί στους επόμενους πειραματικούς κύκλους σε συνδυασμό με τον ατταπουλγίτη, ο οποίος επιλέχθηκε ως το υλικό με την καλύτερη απόδοση όσον αφορά στην προσρόφηση των ιόντων υδραργύρου.

4.2.3 ΤΡΙΤΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Περιγραφή

Σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο χρησιμοποιήθηκε το ορυκτό (ατταπουλγίτης) με τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα, που επιλέχθηκε μετά το πέρας του πρώτου πειραματικού κύκλου, καθώς και η ρητίνη (εμπορική ρητίνη TP) με τη βέλτιστη απόδοση ως προς την προσρόφηση του υδραργύρου, που επιλέχθηκε μετά το πέρας του δεύτερου πειραματικού κύκλου. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές περιεκτικότητες (10 και 15 %) ρητίνης ως προς το επιλεγμένο ορυκτό, ενώ η διαδικασία που ακολουθήθηκε αναφέρεται εκτενώς στην παράγραφο που ακολουθεί.

Διάταξη στηλών batch δοκιμών – προσδιορισμός προσροφητικής ικανότητας ορυκτών

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο σχεδιάστηκε η διάταξη που απεικονίζεται στην Εικόνα XXI που ακολουθεί:



Εικόνα XXI: Πειραματική διάταξη για τη δοκιμή του σύνθετου υλικού (ορυκτού με ρητίνη) ως προς την ικανότητα προσρόφησης του Hg από το διερχόμενο διάλυμα HgCl₂ 30ppm.

Αναλυτικότερα, η διαδικασία που ακολουθήθηκε σε αυτό το στάδιο της πειραματικής διαδικασίας είναι η ακόλουθη:

- Αρχικά στήθηκε η διάταξη που απεικονίζεται στην παραπάνω εικόνα, η οποία αποτελείται από:
 - Γυάλινους σωλήνες διαμέτρου (εσωτερικής) 2,5cm.
 - Φίλτρα διαμέτρου παραθύρου 1μm, τα οποία τοποθετήθηκαν στη βάση των γυάλινων σωλήνων.
- Στη συνέχεια, για την πλήρωση των σωλήνων έχουμε:
 - Στην περίπτωση του ορυκτού με 10% ρητίνη στο εσωτερικό του σωλήνα τοποθετήθηκαν 45g ορυκτού και 5g ρητίνης, ενώ
 - Στην περίπτωση του ορυκτού με 15% ρητίνη στο εσωτερικό του σωλήνα τοποθετήθηκαν 42,5g ορυκτού και 7,5g ρητίνης.
- Ακολούθως, από κάθε σωλήνα διέρχεται συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος (500mL) HgCl_2 συγκέντρωσης $c = 30\text{ppm}$. Για κάθε περίπτωση η διαδικασία επαναλαμβάνεται 3 φορές και στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακα XII) σημειώνεται η μέση τιμή των μετρήσεων.
- Σε κάθε περίπτωση λήφθηκε δείγμα διαλύματος της τάξης των 25mL, προκειμένου να πραγματοποιηθεί μέτρηση της περιεκτικότητας σε υδράργυρο, μέσω της τεχνικής ICP-MS, και κατ' επέκταση να υπολογιστεί η προσροφητική ικανότητα των εξεταζόμενων υλικών και να επιλεγθούν αυτά με τη μέγιστη.

Αποτελέσματα τρίτου πειραματικού κύκλου

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά τη μέτρηση του υδραργύρου μέσω της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) στα συλλεχθέντα διαλύματα, τα οποία προέκυψαν από τη διαδικασία που περιγράφηκε ανωτέρω, συνοψίζονται στον Πίνακα XII που ακολουθεί:

Πίνακας XII: Αποτελέσματα τρίτου πειραματικού κύκλου.

ΔΕΙΓΜΑ	C _i (σε mg/l)	C _f (σε mg/l)	ΣΦΑΛΜΑ	C _i -C _f	(C _i -C _f)/C _i	[(C _i -C _f)/C _i]*100
ATP-10	30	2,5	0,15	27,5	0,9168	91,68
ATP-15		0,6	0,08	29,4	0,9811	98,11
blank						

*όπου: ATP-10=ατταπουλγίτης με 10% περιεκτικότητα σε ρητίνη, ATP-15=ατταπουλγίτης με 15% περιεκτικότητα σε ρητίνη, blank=το αρχικό διάλυμα HgCl₂, C_i=η αρχική συγκέντρωση Hg²⁺, και C_f=η τελική συγκέντρωση Hg²⁺.

Ερμηνεία αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας XII), τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, μεταξύ των δύο σύνθετων υλικών που δοκιμάστηκαν, την παρουσιάζει ο ατταπουλγίτης με 15% περιεκτικότητα σε TP εμπορική ρητίνη, με τιμή μεγαλύτερη του 90% (περίπου 98%). Πρέπει να σημειωθεί πως και ο ατταπουλγίτης με 10% περιεκτικότητα σε TP εμπορική ρητίνη παρουσίασε πολύ υψηλή τιμή προσροφητικής ικανότητας, της τάξης περίπου του 92%.

Ωστόσο, επιλέγεται η περιεκτικότητα σε εμπορική ρητίνη της τάξης του 15%, που σε συνδυασμό με τον ατταπουλγίτη, αποτελούν το υλικό με τη βέλτιστη προσροφητική απόδοση ως προς τα ιόντα υδραργύρου (Hg²⁺) μετά την ολοκλήρωση του τρίτου πειραματικού κύκλου, και ως αποτέλεσμα, στον τέταρτο και τελευταίο πειραματικό κύκλο, θα αποτελεί το σύνθετο υλικό – φίλτρο που θα χρησιμοποιηθεί.

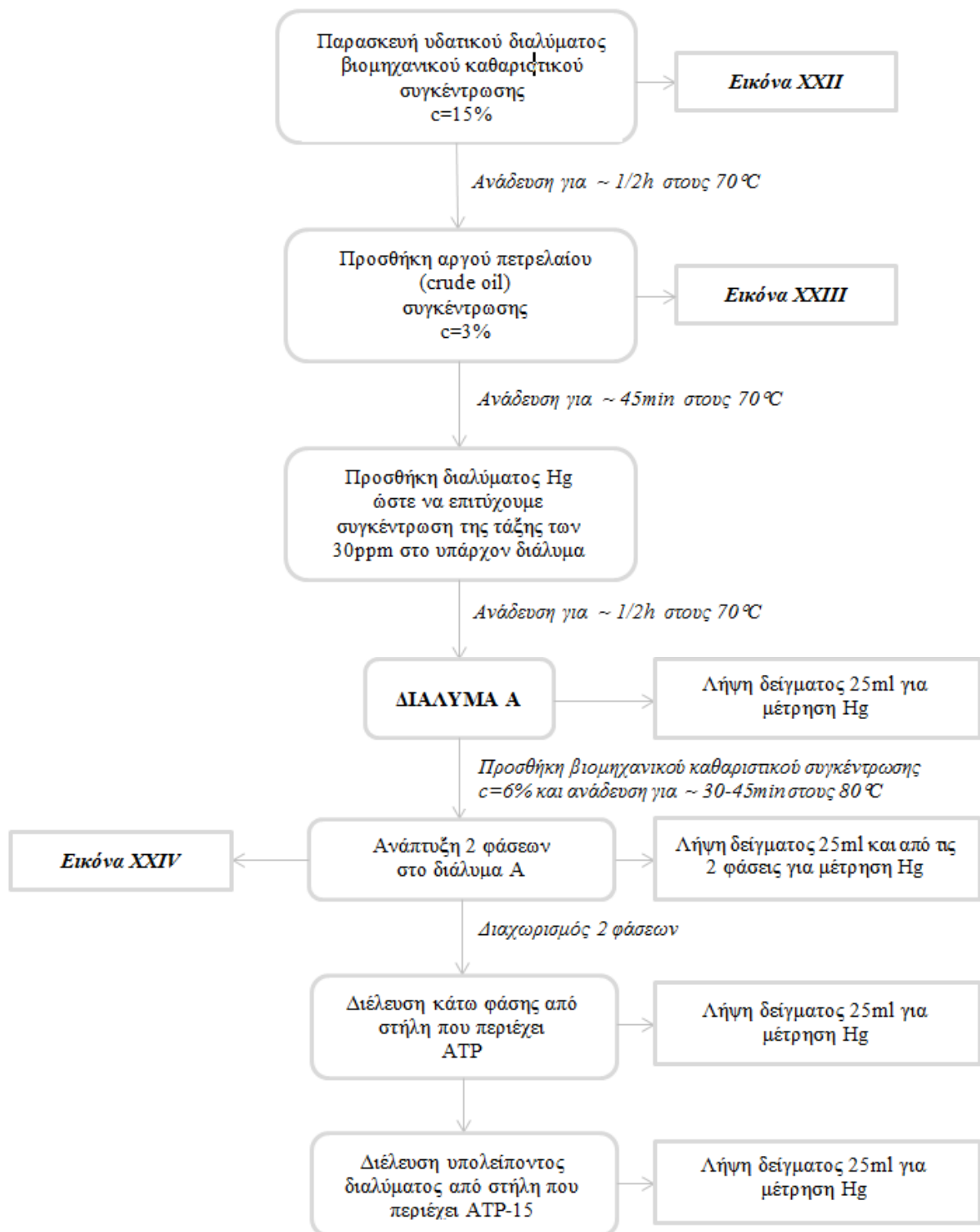
4.2.4 ΤΕΤΑΡΤΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Περιγραφή

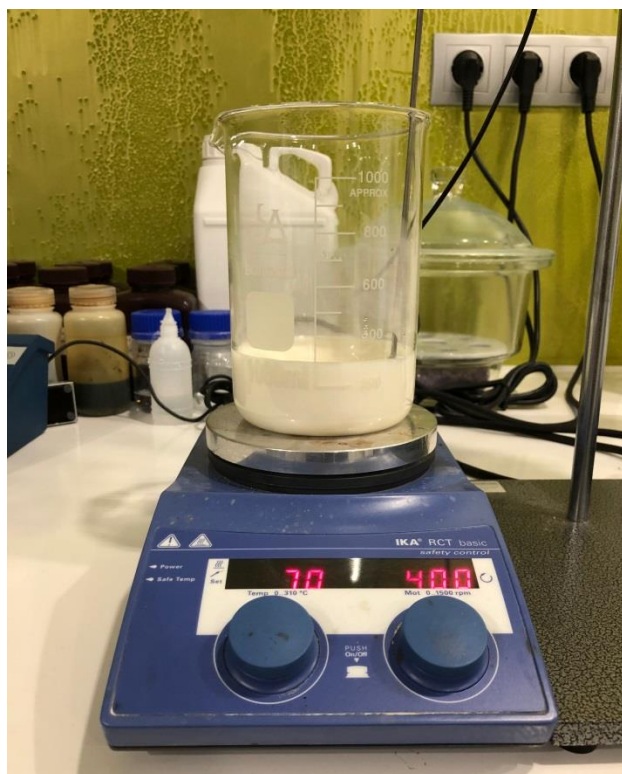
Σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα δοκιμής του τελικού σύνθετου υλικού – φίλτρου (δηλαδή του ατταπουλγίτη με περιεκτικότητα σε ρητίνη της τάξης του 15%) σε διάλυμα που περιέχει υδράργυρο δεδομένης συγκέντρωσης, αλλά και αργό πετρέλαιο (crude oil), προσομοιάζοντας τα διαλύματα - απόβλητα που προκύπτουν κατά τον καθαρισμό και την επεξεργασία του αργού πετρελαίου, μετά την εξόρυξή του. Μέσω της πειραματικής διαδικασίας που θα περιγραφεί αναλυτικά παρακάτω, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του φίλτρου αυτού ως προς τον υδράργυρο όχι σε πρότυπο διάλυμα ιόντων Hg^{2+} πλέον, αλλά σε ρεαλιστικό διάλυμα, και εκτιμήθηκε η καταλληλότητά του για τη χρήση του ως φίλτρο καθαρισμού από τις πετρελαιοβιομηχανίες, κατά την επεξεργασία και τον καθαρισμό του αργού πετρελαίου.

Πρώτη περίπτωση διαλύματος προσομοίωσης βιομηχανικού αποβλήτου

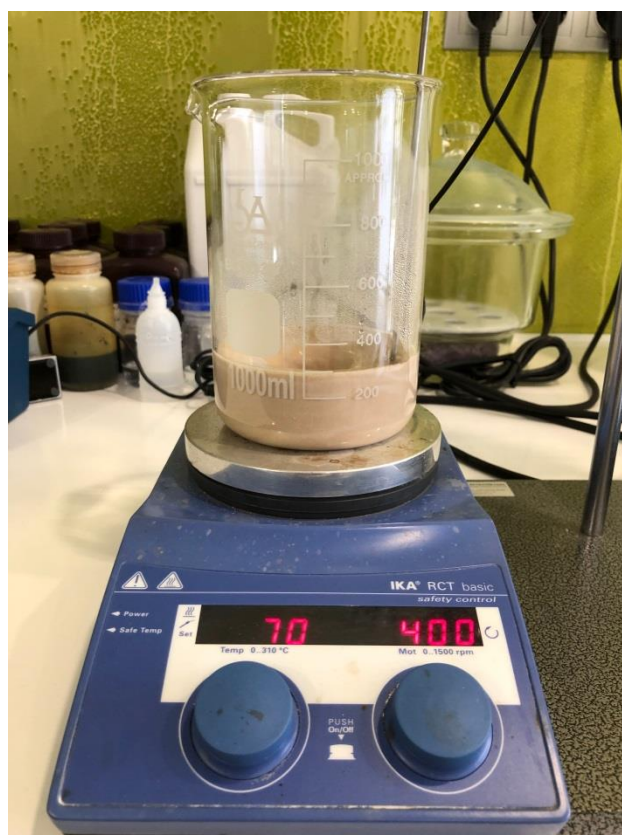
Η πορεία που ακολουθήθηκε κατά τη διάρκεια της πρώτης πειραματικής διαδικασίας περιγράφεται αναλυτικά στο παρακάτω σχεδιάγραμμα (Σχεδιάγραμμα 1):



Σχεδιάγραμμα 1: Η πορεία που ακολουθήθηκε κατά την πρώτη φάση πειραμάτων του τέταρτου πειραματικού κύκλου.



Εικόνα XXII: Υδατικό διάλυμα βιομηχανικού καθαριστικού συγκέντρωσης 15%.



Εικόνα XXIII: Προσθήκη αργού πετρελαίου (crude oil) 3% στο υδατικό διάλυμα του βιομηχανικού καθαριστικού.



Εικόνα XXIV: Προσθήκη του βιομηχανικού καθαριστικού στο διάλυμα Α (αριστερά) και ανάπτυξη των 2 φάσεων μετά από ανάδευση για περίπου 30-45min (δεξιά).

Αναλυτική περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Να σημειωθεί πως το *διάλυμα Α*, όπως προκύπτει από το σχεδιάγραμμα Ι που παρατίθεται ανωτέρω, είναι συνολικού όγκου 500mL. Έτσι, η πειραματική διαδικασία διαμορφώθηκε ως εξής:

- Αρχικά, παρασκευάστηκε σε ποτήρι ζέσεως των 1000mL, υδατικό διάλυμα το οποίο περιείχε:
 - Βιομηχανικό καθαριστικό σε συγκέντρωση $c=15\%$ v/v, το οποίο αντιστοιχεί σε όγκο ίσο με 75mL και το οποίο προστέθηκε στο ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου των 100mL.
 - Απιονισμένο νερό συνολικού όγκου 100mL¹, το οποίο προστέθηκε στο ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου των 100mL.
- Στη συνέχεια, το ανωτέρω διάλυμα αναδεύτηκε για 1/2h στους 70°C υπό ήπια ανάδευση (περίπου 400rpm).
- Μετά το πέρας της 1/2h, στο διάλυμα προστέθηκε αργό πετρέλαιο (crude oil) σε συγκέντρωση $c=3\%$ v/v, το οποίο αντιστοιχεί σε όγκο ίσο με 15mL.

¹ Θα πρέπει ο τελικός όγκος του διαλύματος, μετά την προσθήκη όλων των συστατικών, να ισούται με 500mL.

- Το διάλυμα που προέκυψε μετά την προσθήκη και του αργού πετρελαίου, αναδεύτηκε για επιπλέον 45min στους 70°C υπό ήπια ανάδευση.
- Μετά το πέρας των 45min, στο υδατικό διάλυμα του βιομηχανικού καθαριστικού και του αργού πετρελαίου προστέθηκαν 310mL υδατικού διαλύματος Hg^{2+} , αρχικής συγκέντρωσης 50ppm, προκειμένου στο διάλυμα η συγκέντρωση του Hg^{2+} να είναι περίπου της τάξης των 30ppm, δηλαδή ίση με τη μέγιστη συγκέντρωση υδραργύρου που εντοπίζεται στα απόβλητα της διεργασίας καθαρισμού και επεξεργασίας του αργού πετρελαίου.
- Το διάλυμα που προέκυψε μετά την προσθήκη και του διαλύματος υδραργύρου αναδεύτηκε για επιπλέον 1/2h στους 70°C και υπό ήπια ανάδευση.
- Έτσι, προέκυψε το Διάλυμα Α. Πριν τη συνέχιση της πειραματικής διαδικασίας, λήφθηκε δείγμα (*δείγμα A1*), προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Hg^{2+} .
- Ακολούθως, στο διάλυμα Α προστέθηκε ένα ακόμη βιομηχανικό καθαριστικό σε συγκέντρωση $c=6\%$ w/v, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσότητα ίση με 30g, και ακολούθησε ανάδευση για περίπου 45min στους 80°C.
- Μετά το πέρας των 45min, παρατηρήθηκε η ανάπτυξη δύο φάσεων στο διάλυμα. Πραγματοποιήθηκε λήψη δείγματος από την άνω φάση (*δείγμα A2 upper*) και από την κάτω φάση (*δείγμα A2 lower*), προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Hg^{2+} .
- Πραγματοποιήθηκε, έπειτα, διαχωρισμός των δύο φάσεων, και διέλευση της κάτω φάσης από στήλη που περιείχε ατταπουλγίτη (βλ. διάταξη προηγούμενων πειραματικών κύκλων). Πραγματοποιήθηκε λήψη δείγματος (*δείγμα A3a*), προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Hg^{2+} .
- Τέλος, το εναπομείναν διάλυμα, δηλαδή το διάλυμα που προέκυψε μετά τη διέλευση από τη στήλη του ατταπουλγίτη, πέρασε από στήλη που περιείχε ατταπουλγίτη και ρητίνη σε συγκέντρωση 15% w/w. Πραγματοποιήθηκε λήψη δείγματος (*δείγμα A3b*), προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Hg^{2+} .

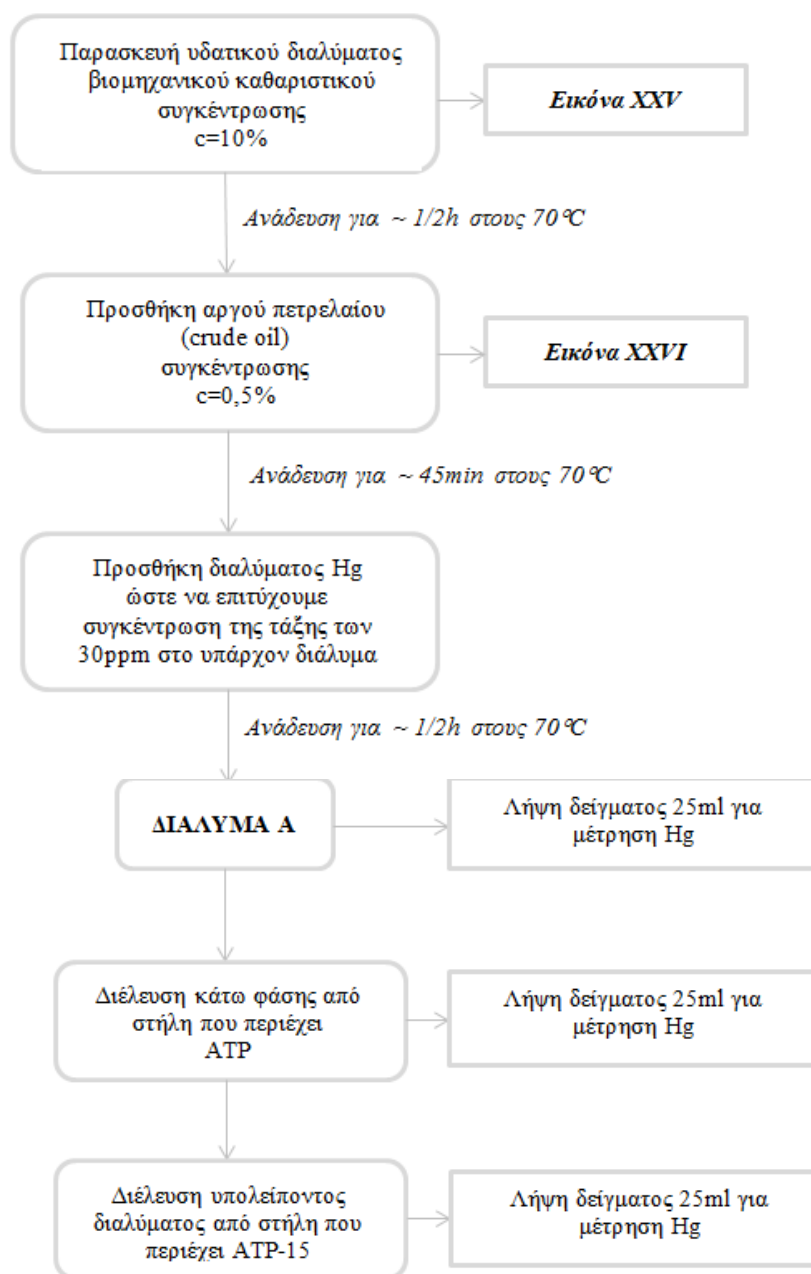
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται συγκεντρωτικά στον πίνακα XIII που ακολουθεί.

Πίνακας XIII: Αποτελέσματα πρώτης περίπτωσης τέταρτου πειραματικού κύκλου.

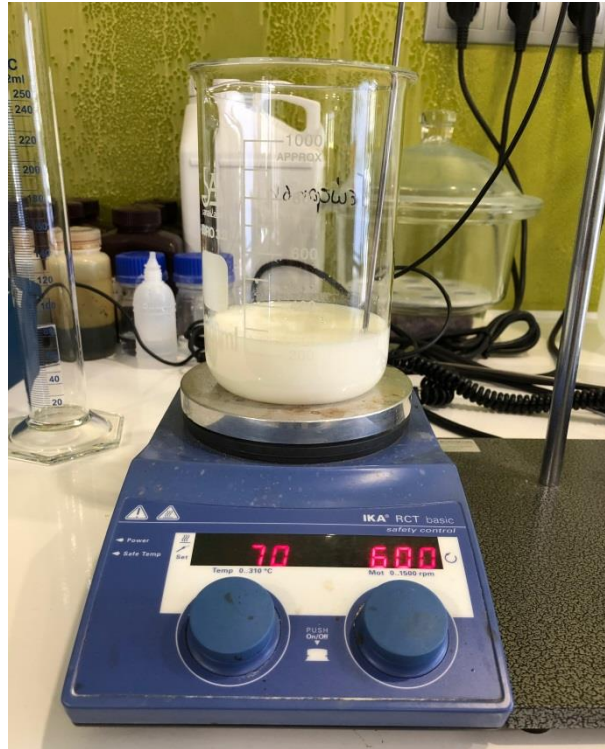
ΠΡΩΤΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ		
ΔΕΙΓΜΑ	C_f (σε mg/l)	ΣΦΑΛΜΑ
A1	38	0,2
A2 (upper)	131	0,09
A2 (lower)	12	0,16
A3a	9,1	0,12
A3b	1,5	0,21

Δεύτερη περίπτωση διαλύματος προσομοίωσης βιομηχανικού αποβλήτου

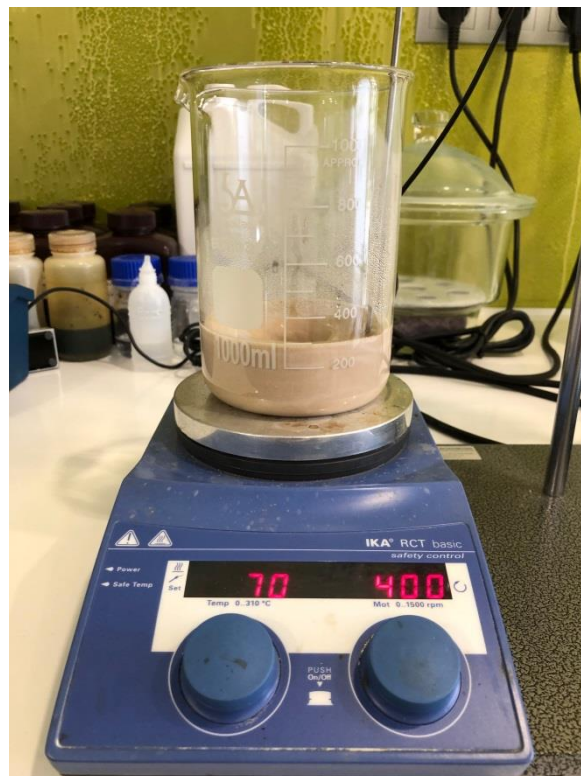
Η πορεία που ακολουθήθηκε κατά τη διάρκεια της πρώτης πειραματικής διαδικασίας περιγράφεται αναλυτικά στο παρακάτω σχεδιάγραμμα (Σχεδιάγραμμα 2):



Σχεδιάγραμμα 1: Η πορεία που ακολουθήθηκε κατά τη δεύτερη φάση πειραμάτων του τέταρτου πειραματικού κύκλου.



Εικόνα XXV: Υδατικό διάλυμα βιομηχανικού καθαριστικού συγκέντρωσης 10%.



Εικόνα XXVI: Προσθήκη αργού πετρελαίου (crude oil) 0,5% στο υδατικό διάλυμα του βιομηχανικού καθαριστικού.

Αναλυτική περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Να σημειωθεί πως το *διάλυμα Α*, όπως προκύπτει από το σχεδιάγραμμα ΙΙ που παρατίθεται ανωτέρω, θα είναι συνολικού όγκου 500mL. Έτσι, η πειραματική διαδικασία διαμορφώθηκε ως εξής:

- Αρχικά, παρασκευάστηκε σε ποτήρι ζέσεως των 1000mL, υδατικό διάλυμα το οποίο περιείχε:
 - Βιομηχανικό καθαριστικό σε συγκέντρωση $c=10\%$ v/v, το οποίο αντιστοιχεί σε όγκο ίσο με 50mL και το οποίο προστέθηκε στο ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου των 50mL.
 - Απιονισμένο νερό συνολικού όγκου 137,5mL², το οποίο προστέθηκε στο ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου των 100mL.
- Στη συνέχεια, το ανωτέρω διάλυμα αναδεύτηκε για 1/2h στους 70°C υπό ήπια ανάδευση (περίπου 400rpm).
- Μετά το πέρας της 1/2h, στο διάλυμα προστέθηκε αργό πετρέλαιο (crude oil) σε συγκέντρωση $c=0,5\%$ v/v, το οποίο αντιστοιχεί σε όγκο ίσο με 2,5mL.
- Το διάλυμα που προέκυψε μετά την προσθήκη και του αργού πετρελαίου, αναδεύτηκε για επιπλέον 45min στους 70°C υπό ήπια ανάδευση.
- Μετά το πέρας των 45min, στο υδατικό διάλυμα του βιομηχανικού καθαριστικού και του αργού πετρελαίου προστέθηκαν 310mL υδατικού διαλύματος Hg²⁺, αρχικής συγκέντρωσης 50ppm, προκειμένου στο διάλυμα η συγκέντρωση του Hg²⁺ να είναι περίπου της τάξης των 30ppm, όπως και ανωτέρω.
- Το διάλυμα που προέκυψε μετά την προσθήκη και του διαλύματος υδραργύρου αναδεύτηκε για επιπλέον 1/2h στους 70°C και υπό ήπια ανάδευση.
- Έτσι, προέκυψε το Διάλυμα Α. Πριν τη συνέχιση της πειραματικής διαδικασίας, λήφθηκε δείγμα (*δείγμα ΒΙ*), προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Hg²⁺.
- Πραγματοποιήθηκε, έπειτα, διέλευση του διαλύματος αυτού (διάλυμα Α) από στήλη που περιείχε ατταπουλγίτη (βλ. διάταξη προηγούμενων πειραματικών

² Θα πρέπει ο τελικός όγκος του διαλύματος, μετά την προσθήκη όλων των συστατικών, να ισούται με 500mL.

κύκλων) και λήψη δείγματος (δείγμα B2), προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Hg²⁺.

- Τέλος, το εναπομείναν διάλυμα, δηλαδή το διάλυμα που προέκυψε μετά τη διέλευση από τη στήλη του ατταπουλγίτη, πέρασε από στήλη που περιείχε ατταπουλγίτη και ρητίνη σε συγκέντρωση 15% w/w. Πραγματοποιήθηκε λήψη δείγματος (δείγμα B3), προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Hg²⁺.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται συγκεντρωτικά στον πίνακα XIII που ακολουθεί.

Αποτελέσματα τέταρτου πειραματικού κύκλου

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά τη μέτρηση του υδραργύρου μέσω της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) στα συλλεχθέντα διαλύματα, τα οποία προέκυψαν από τις διαδικασίες που περιγράφηκαν ανωτέρω, συνοψίζονται στον Πίνακα XIV που ακολουθεί:

Πίνακας XIV: Αποτελέσματα δεύτερης περίπτωσης τέταρτου πειραματικού κύκλου.

ΔΕΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ		
ΔΕΙΓΜΑ	C _f (σε mg/l)	ΣΦΑΛΜΑ
B1	37	1,1
B2	8,4	0,7
B3	1,2	0,15

Ερμηνεία αποτελεσμάτων

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα που παρατίθενται στους ανωτέρω πίνακες (Πίνακας XIII, XIV), η χρήση του ατταπουλγίτη υπήρξε εξαιρετικά αποτελεσματική ως προς την ελάττωση της συγκέντρωσης του υδραργύρου στο τελικά παραγόμενο διάλυμα, και στην περίπτωση του πρώτου διαλύματος προσομοίωσης βιομηχανικού αποβλήτου. Πιο συγκεκριμένα, παρουσίασε μια απόδοση της τάξης του 96%:

$$\frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% = \frac{38 - 1,5}{38} \times 100\% = \frac{36,5}{38} \times 100\% = 0,96 \times 100 = 96\%$$

Ανάλογα, αποτελέσματα σημείωσε η χρήση του ατταπουλγίτη και στην περίπτωση του δεύτερου διαλύματος προσομοίωσης βιομηχανικού αποβλήτου, παρουσιάζοντας απόδοση της τάξης του 97%:

$$\frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% = \frac{37 - 1,2}{37} \times 100\% = \frac{35,8}{37} \times 100\% = 0,97 \times 100 = 97\%$$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ)

1. Wdowin, M., Wiatros-Motyka, M.M., Panek, R., Stevens, L.A., Franus, W., Snape, C.E., 2014. Experimental study of mercury removal from exhaust gases. *Fuel*, 128, 451-457.
2. Wdowin, M., Franus, M., Panek, R., Badura, L., Franus, W., 2015. The conversion of fly ash into zeolites. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16, 1217-1223.
3. Sangu, V., Kannan, K., Srinivasan, K., 2015. Removal of mercury (II) ion from the aqueous solution using a synthetic terpolymer. *Indian Journal of Chemical Technology*, 22, 219-226.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΩΝ

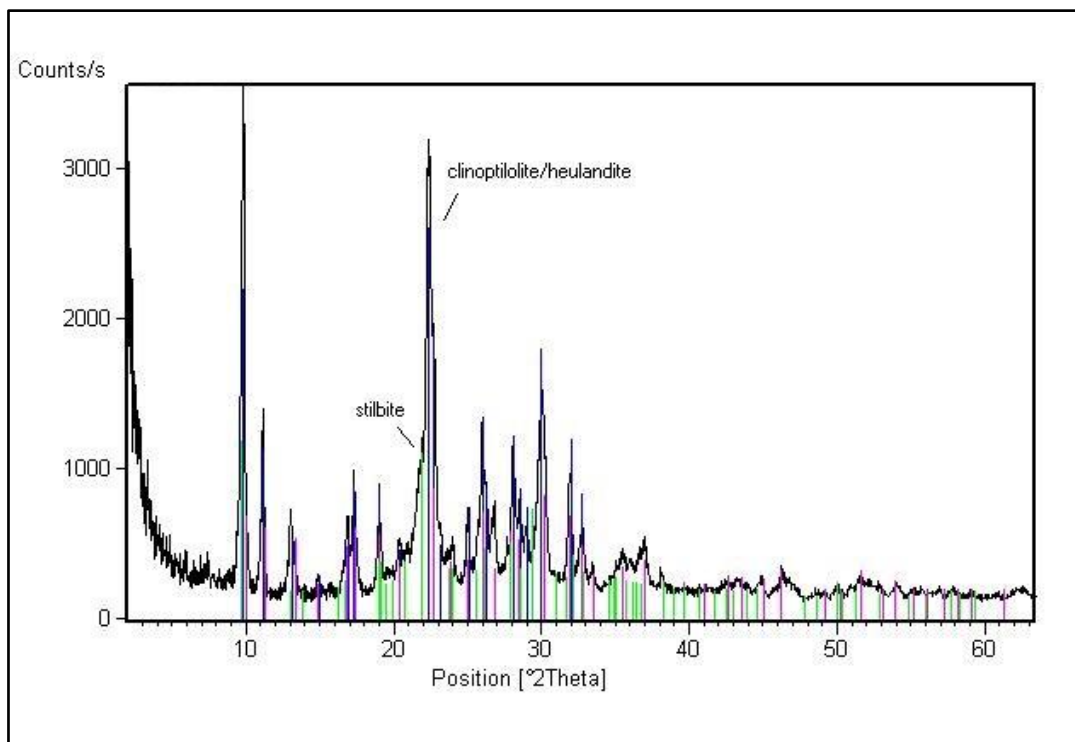
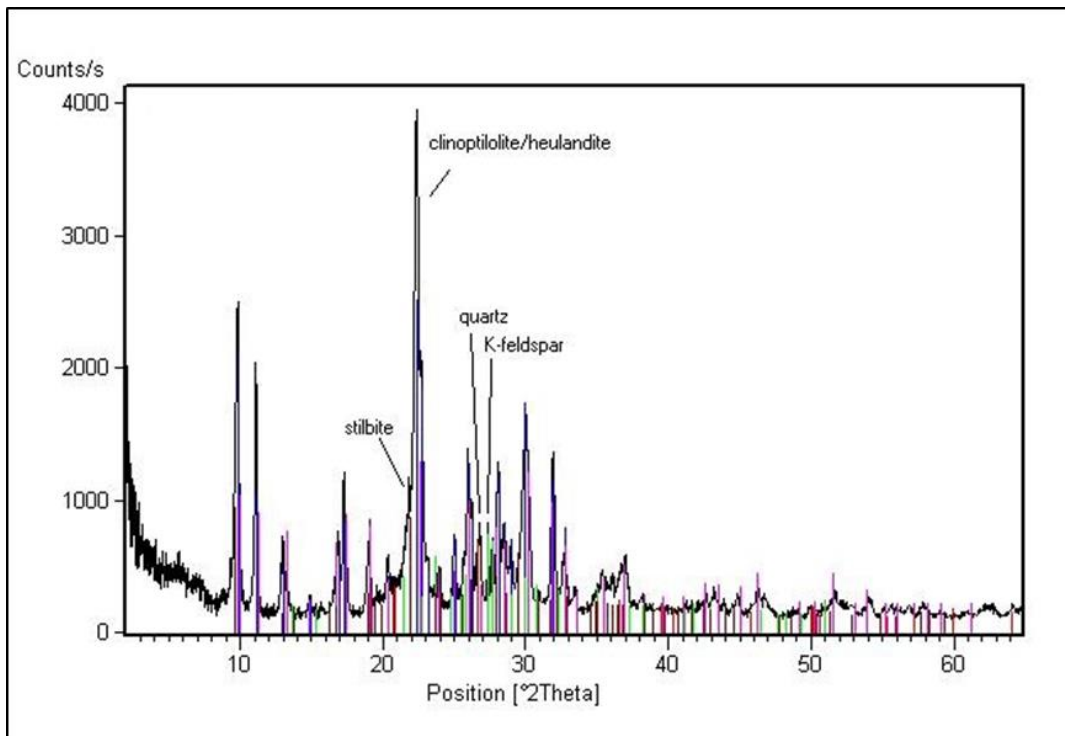
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό επιχειρείται ο χαρακτηρισμός των ορυκτών πριν και μετά τη διέλευση του διαλύματος του χλωριούχου υδραργύρου, με διάφορες μεθόδους ανάλυσης, όπως είναι η περίθλαση ακτίνων X (XRD), ο φθορισμός ακτίνων X (XRF), η ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM-EDAX), η υπέρυθη φασματομετρία μετασχηματισμού Fourier (FT-IR). Η μέθοδος XRD συνέβαλε στην ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής των εξεταζόμενων ορυκτών μετά την επίδραση των ιόντων υδραργύρου κατά τη διάρκεια των πειραματικών κύκλων, και κατά συνέπεια στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους και την μελέτη των πιθανών μηχανισμών που λαμβάνουν μέρος. Η μέθοδος XRF συνέβαλε στον ποιοτικό και ημι-ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης των οξειδίων των ορυκτών. Με αυτόν τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα ταυτοποίησης της επίδρασης των ιόντων υδραργύρου, μέσω σύγκρισης της χημικής σύστασης των ορυκτών πριν και μετά την επίδραση των ιόντων Hg^{2+} . Η χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) συνεισέφερε στη μελέτη της δομής και της μορφολογίας των ορυκτών. Έτσι, δόθηκε η δυνατότητα συγκριτικής ανάλυσης της δομής των εξεταζόμενων ορυκτών πριν και μετά την επίδραση των κατιόντων υδραργύρου. Με τη μέθοδο FT-IR, επιχειρήθηκε η επιβεβαίωση της δέσμευσης του υδραργύρου από τις εξεταζόμενες ρητίνες μέσω της μελέτης χαρακτηριστικών κορυφών, οι οποίες σχετίζονται με την προσροφούμενη ουσία.

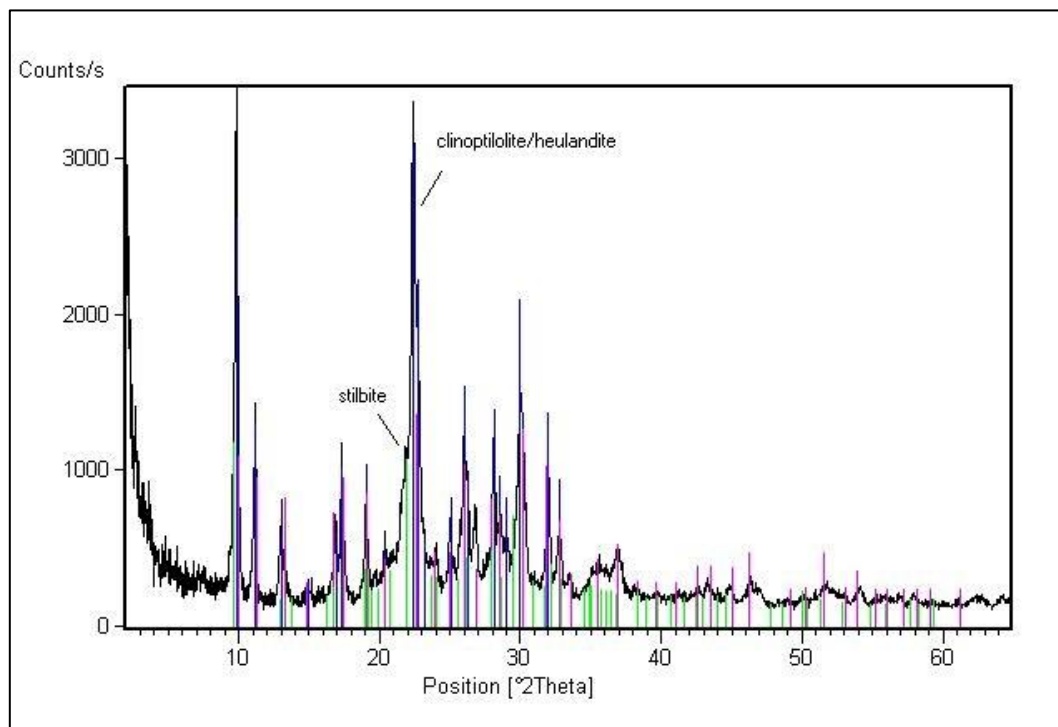
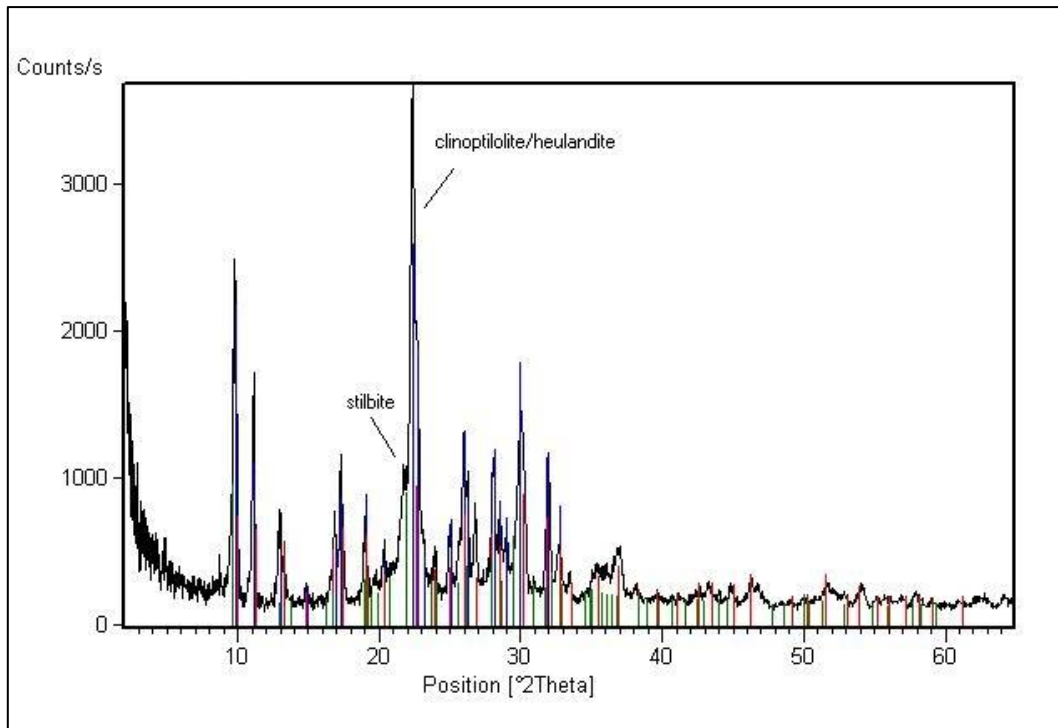
Η θεωρία, η αρχή λειτουργίας, η οργανολογία, η επιστημονική συμβολή των προαναφερόμενων μεθόδων ανάλυσης, καθώς και τα μοντέλα των συγκεκριμένων οργάνων που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, αναφέρονται αναλυτικά στην παράγραφο 3.6.

5.2 ΑΝΑΛΥΣΗ XRD

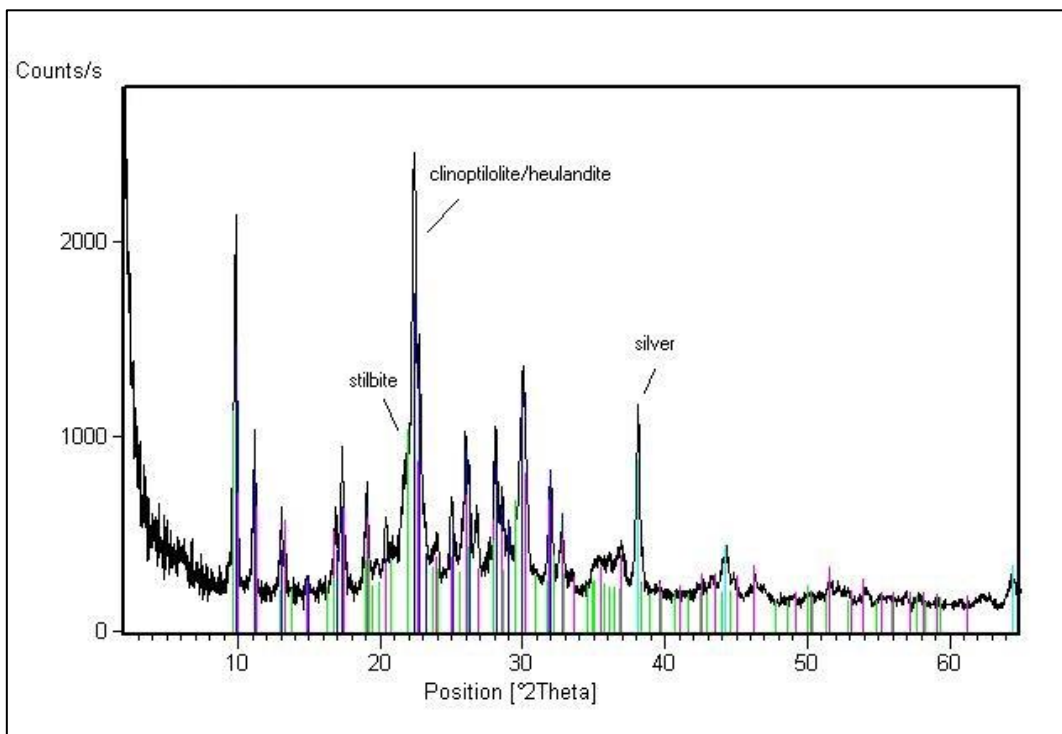
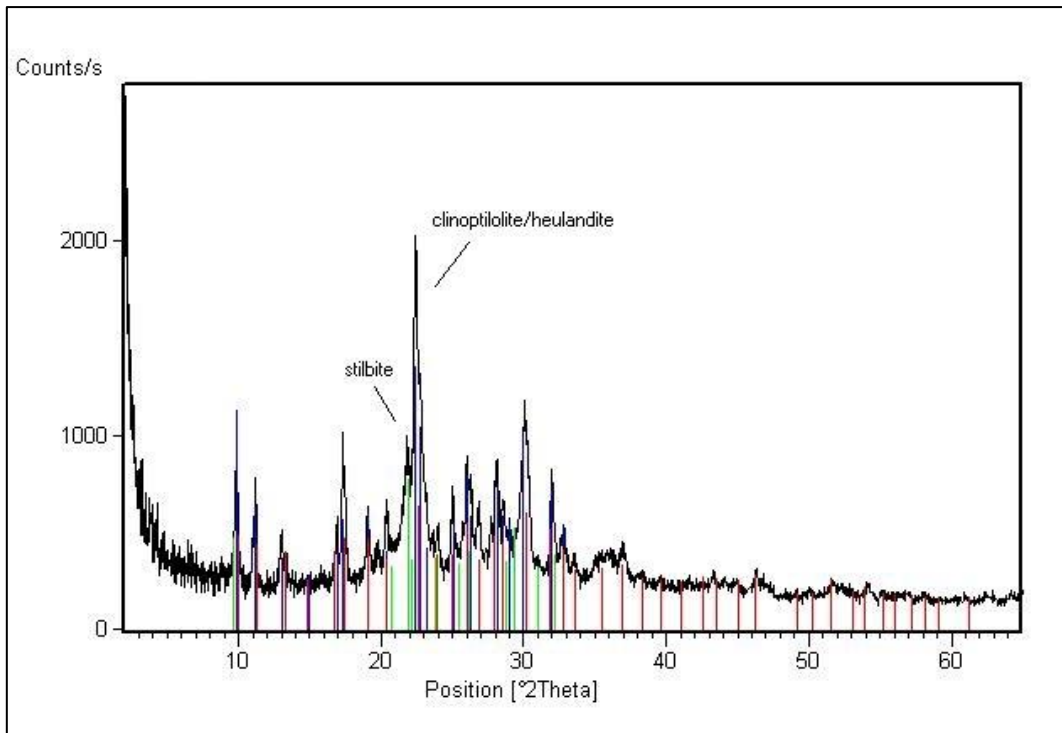
Στις εικόνες που ακολουθούν (Εικόνα XXVII-XXX) παρουσιάζονται τα XRD γραφήματα των ορυκτών πριν και μετά τη διέλευση του διαλύματος του χλωριούχου υδραργύρου, όπου διακρίνονται οι κρυσταλλικές φάσεις από τις οποίες αποτελούνται.



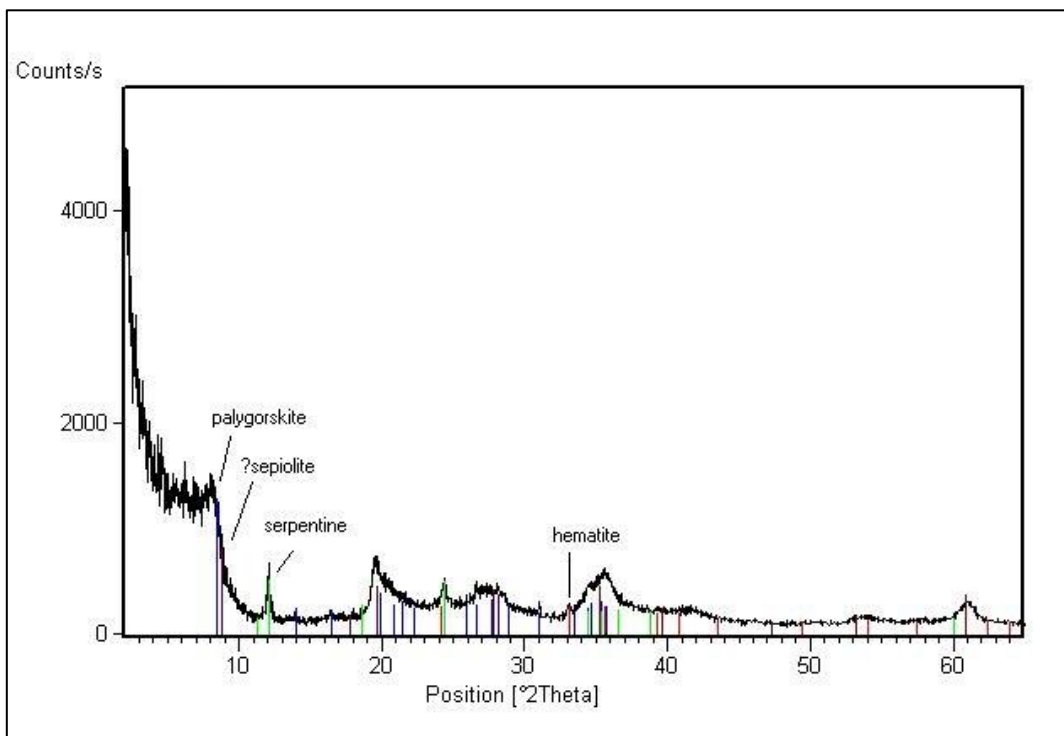
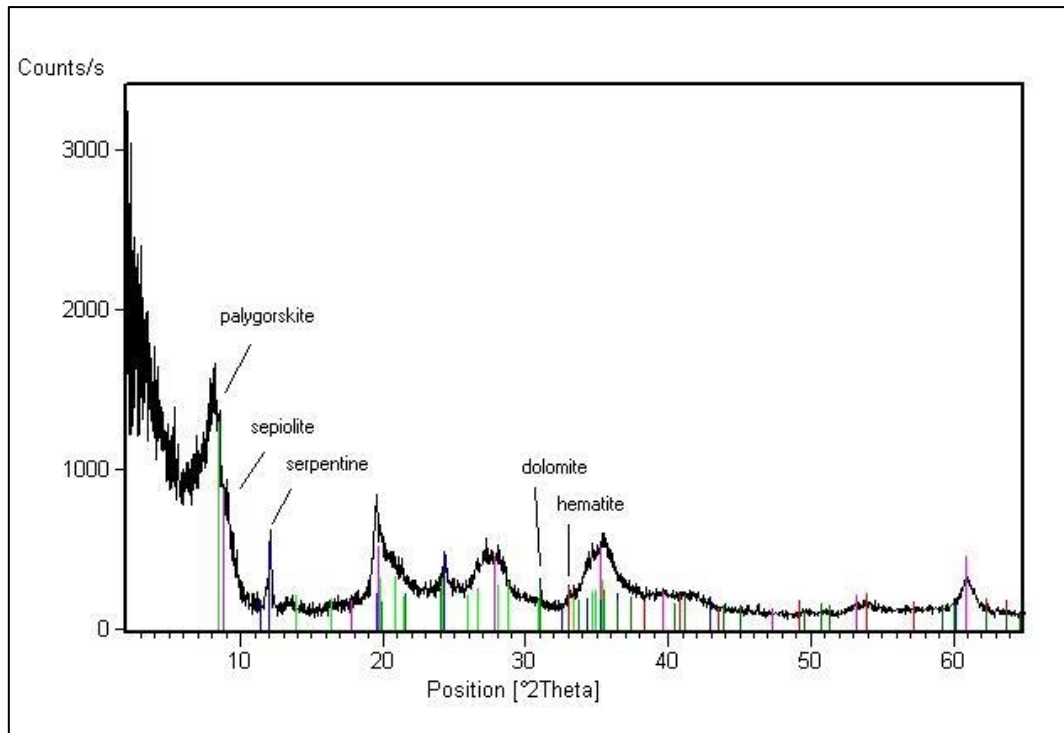
Εικόνα XXVII: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για τον μη τροποποιημένο ζεόλιθο πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του $HgCl_2$.



Εικόνα XXVIII: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για τον θερμικά τροποποιημένο στους 350 °C ζεόλιθο πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.



Εικόνα XXIX: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για τον τροποποιημένο με AgNO_3 ζεόλιθο πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl_2 .



Εικόνα XXX: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για τον ατταπουλγίτη πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.

Πριν τη διέλευση του διαλύματος του χλωριούχου υδραργύρου, παρατηρείται ότι ο φυσικός ζεόλιθος αποτελείται κατά κύριο λόγο από τέσσερις διαφορετικές φάσεις, και πιο συγκεκριμένα, από κλινοπτιλόλιθο μορφής νατρίου $(\text{Na,K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ και ασβεστίου $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, καλιούχο άστριο (K-feldspar) [σανίδινο $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})_4\text{O}_8$ / ορθόκλαστο KAlSi_3O_8], χαλαζία (quartz) SiO_2 και στιλβίτη $(\text{Na,K})\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Μετά τη διέλευση του διαλύματος, ο φυσικός ζεόλιθος αποτελείται από δύο κύριες φάσεις, και πιο συγκεκριμένα, από κλινοπτιλόλιθο μορφής νατρίου $(\text{Na,K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ και ασβεστίου $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και από στιλβίτη $(\text{Na,K})\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, ενώ φαίνεται να έχουν συρρικνωθεί αισθητά οι κορυφές του καλιούχου άστριου (K-feldspar) [σανίδινο $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})_4\text{O}_8$ / ορθόκλαστο KAlSi_3O_8] και του χαλαζία (quartz) SiO_2 . Ωστόσο, αισθητά μειωμένη σε ένταση παρουσιάζεται και η κύρια κορυφή του κλινοπτιλόλιθου.

Ο θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος, πριν τη διέλευση του διαλύματος, αποτελείται κυρίως από δύο κρυσταλλικές φάσεις διαφορετικού δομικού τύπου, και πιο συγκεκριμένα αποτελείται από κλινοπτιλόλιθο μορφής νατρίου $(\text{Na,K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ και ασβεστίου $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και από στιλβίτη $(\text{Na,K})\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Ακολούθως, μετά τη διέλευση του διαλύματος, αποτελείται ακόμη από τις δύο αυτές κρυσταλλικές φάσεις διαφορετικού δομικού τύπου, δηλαδή από τον κλινοπτιλόλιθο μορφής νατρίου $(\text{Na,K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ και ασβεστίου $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και από τον στιλβίτη $(\text{Na,K})\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, ωστόσο, ελαφρώς μειωμένη σε ένταση παρουσιάζεται και σε αυτή την περίπτωση η κύρια κορυφή του κλινοπτιλόλιθου.

Ο τροποποιημένος με άργυρο ζεόλιθος αποτελείται, όπως και ο θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος, κυρίως από τις κρυσταλλικές φάσεις του κλινοπτιλόλιθου μορφής νατρίου $(\text{Na,K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ και ασβεστίου $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, καθώς και από αυτή του στιλβίτη $(\text{Na,K})\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, πριν λάβει χώρα η διέλευση του διαλύματος HgCl_2 . Μετά τη διέλευση του διαλύματος, αποτελείται από τις ίδιες κρυσταλλικές φάσεις, με τη μόνη διαφορά ότι πλέον στο ακτινογράφημα εντοπίζεται και η κορυφή του αργύρου (Εικόνα XXIX).

Οι κυριότερες κρυσταλλικές φάσεις του ατταπουλγίτη, πριν τη διέλευση του διαλύματος, είναι αυτές του παλιγορσκήτη $\text{MgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, του σεπίόλιθου $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2$, του δολομίτη $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, του αιματίτη Fe_2O_3 και του σερπεντίνης

(Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄. Μετά τη διαδικασία διέλευσης του διαλύματος, οι κυριότερες κρυσταλλικές φάσεις του ατταπουλγίτη είναι αυτές του παλιγορσκήτη, του σεπιόλιθου, του αιματίτη και του σερπεντίνη. Δεν εντοπίζεται πλέον η κορυφή του δολομίτη CaMg(CO₃)₂. Συνολικά, όλες οι κορυφές εμφανίζονται αισθητά μειωμένες σε ένταση.

5.3 ΑΝΑΛΥΣΗ XRF

Στον πίνακα XIV που ακολουθεί, παρατίθενται τα δεδομένα της ανάλυσης οξειδίων των εξεταζόμενων ορυκτών, όπως προέκυψαν από την τεχνική το XRF, πριν τη διέλευση του διαλύματος του χλωριούχου υδραργύρου. Παρατηρείται ότι το οξείδιο του πυριτίου αποτελεί το σημαντικότερο οξείδιο και των τεσσάρων ορυκτών. Επίσης, υπολογίζεται ο λόγος SiO₂/Al₂O₃ (mol/mol). Ο ζεόλιθος, παρατηρείται ότι παρουσιάζει ισορροπημένη περιεκτικότητα σε K₂O και CaO, οπότε δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως ζεόλιθος καλίου ή ασβεστίου.

Πίνακας XIV: Χημική ανάλυση οξειδίων εξεταζόμενων ορυκτών πριν τη διέλευση του διαλύματος HgCl₂.

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (% w/w)			
	Φυσικός ζεόλιθος	Θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος	Ζεόλιθος τροποποιημένος με AgNO ₃	Ατταπουλγίτης
SiO ₂	71,16	71,48	66,21	54,14
Al ₂ O ₃	11,82	11,87	10,77	2,29
TiO ₂	0,13	0,13	0,11	0,11
Fe ₂ O ₃	0,84	0,81	0,69	14,83
MgO	0,81	0,81	0,73	17,28
CaO	3,14	3,17	1,93	0,49
Na ₂ O	0,57	0,56	0,23	0,00
K ₂ O	3,16	3,17	1,82	0,10
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6,02	6,02	6,15	23,64
LOI (%)	8,53	8,33	7,35	8,40
TOTAL	100,15	100,33	89,83	97,64

Στον πίνακα XV που ακολουθεί, παρατίθενται τα δεδομένα της ανάλυσης οξειδίων των εξεταζόμενων ορυκτών μετά τη διέλευση του διαλύματος $HgCl_2$ και την επίδραση των κατιόντων υδραργύρου.

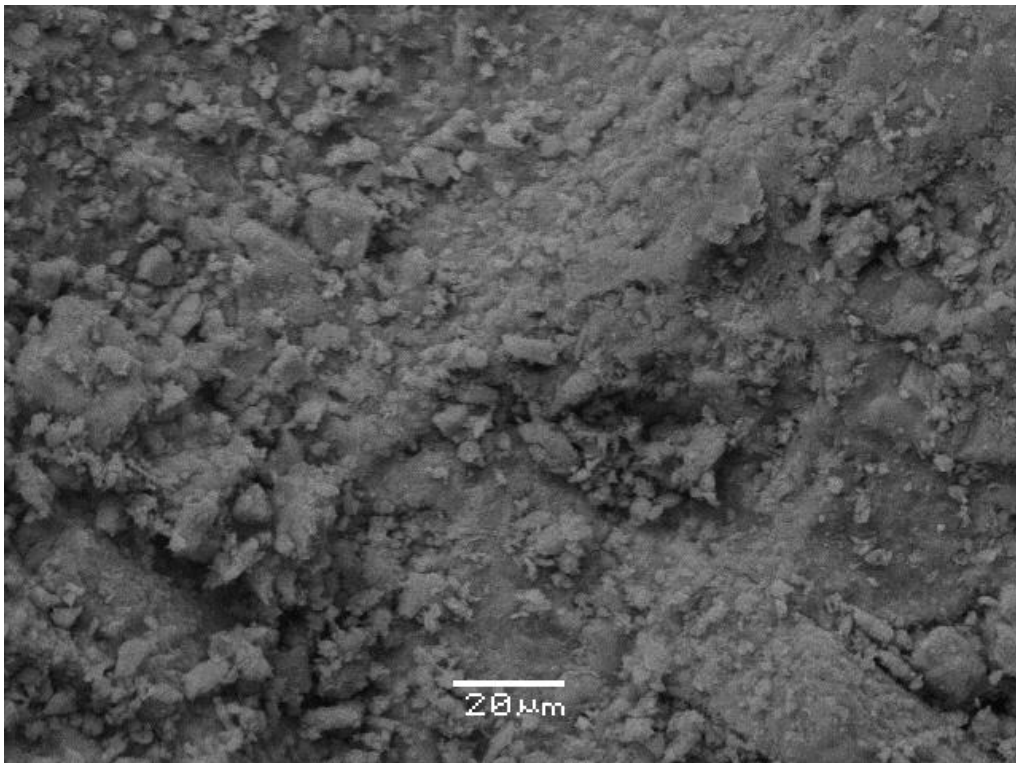
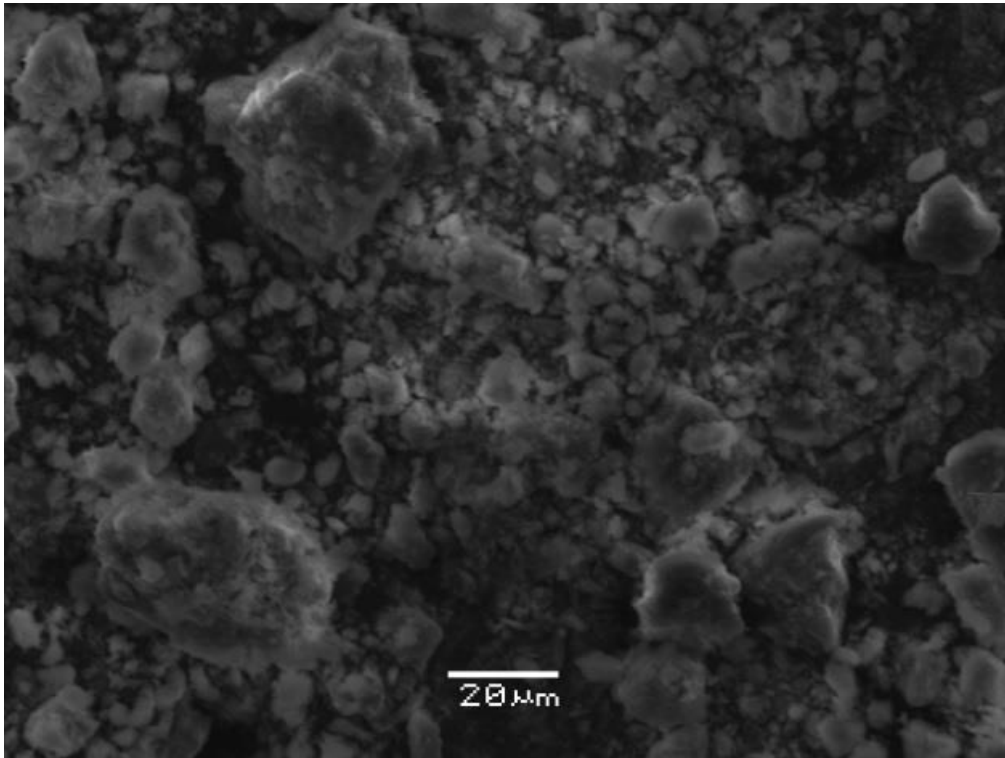
Πίνακας XV: Χημική ανάλυση οξειδίων εξεταζόμενων ορυκτών μετά τη διέλευση του διαλύματος $HgCl_2$.

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (% w/w)			
	Φυσικός ζεόλιθος	Θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος	Ζεόλιθος τροποποιημένος με $AgNO_3$	Ατταπουλίτης
SiO₂	71,43	71,52	65,81	54,62
Al₂O₃	11,83	11,88	12,52	2,46
TiO₂	0,13	0,13	0,11	0,12
Fe₂O₃	0,79	0,79	0,73	14,69
MgO	0,80	0,84	0,71	17,24
CaO	3,14	3,14	1,49	0,43
Na₂O	0,55	0,57	0,21	0,00
K₂O	3,14	3,13	2,33	0,12
SiO₂/Al₂O₃	6,04	6,02	5,26	22,20
LOI (%)	8,56	8,61	8,54	8,90
TOTAL	100,37	100,62	92,45	98,58

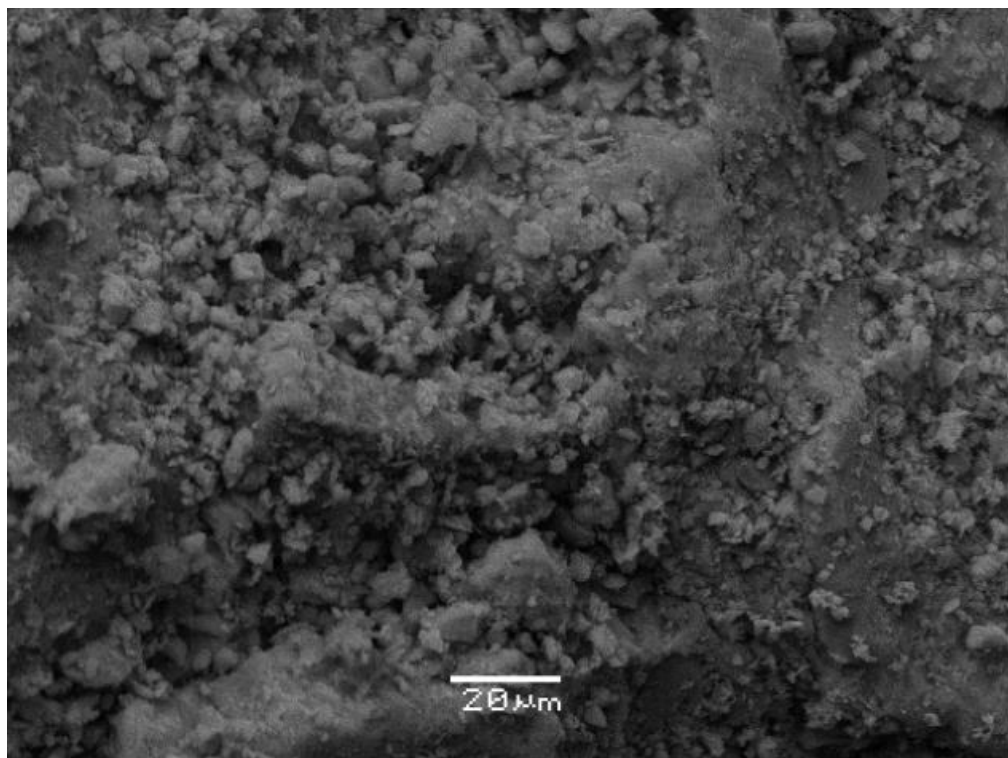
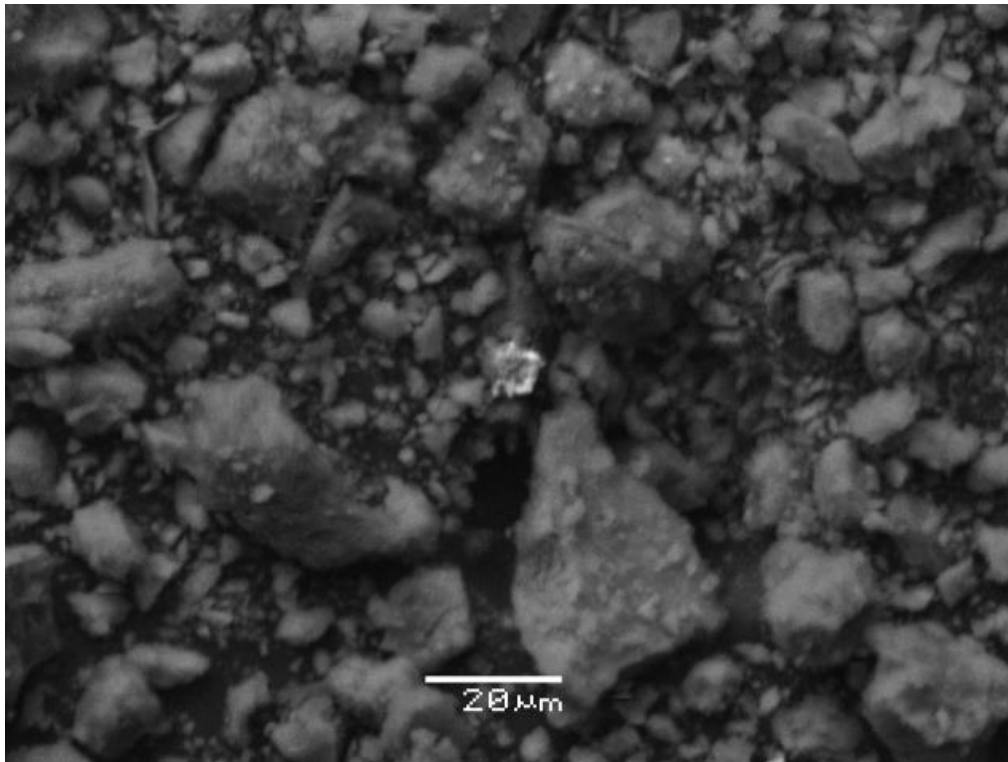
Παρατηρούνται μικρές διαφοροποιήσεις σε σχέση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χημική ανάλυση των οξειδίων των εξεταζόμενων ορυκτών πριν την επίδραση των κατιόντων υδραργύρου.

5.4 ΑΝΑΛΥΣΗ SEM-EDAX

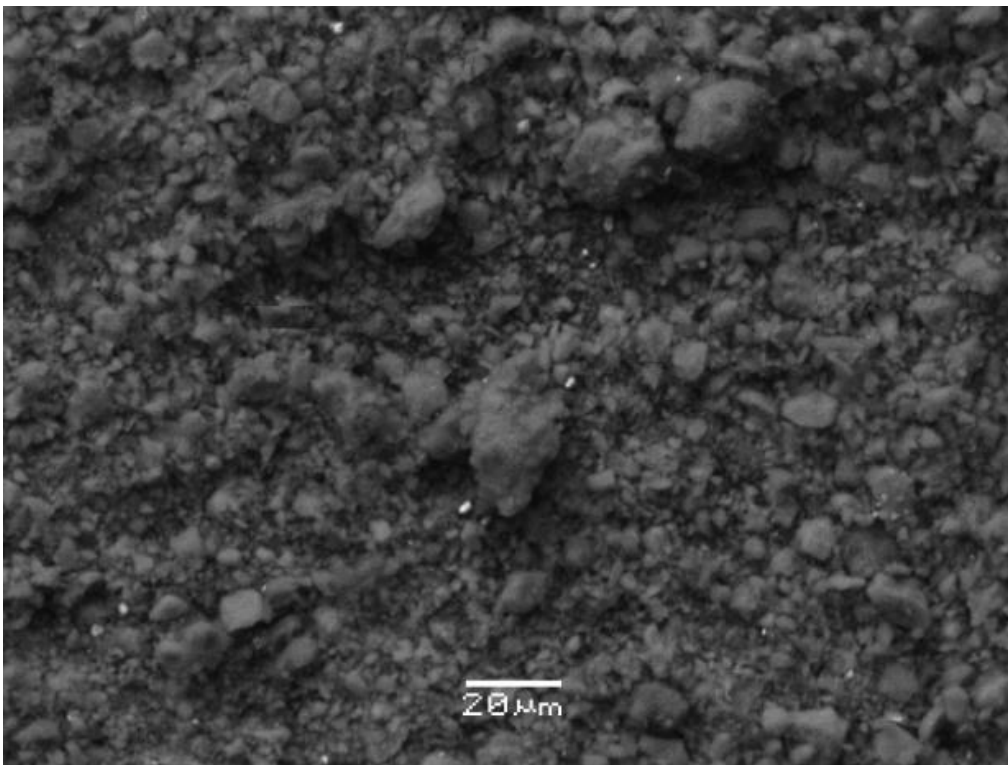
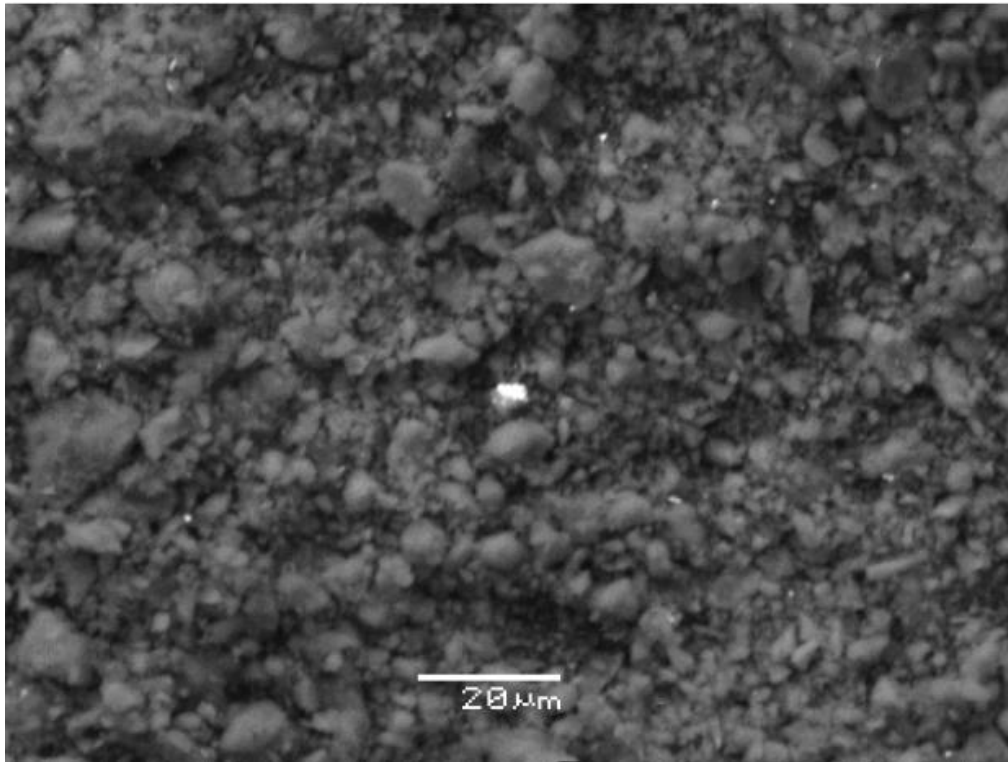
Η χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, δίνει τη δυνατότητα της παρατήρησης και της διερεύνησης της μορφολογίας των εξεταζόμενων ορυκτών. Στις εικόνες που ακολουθούν απεικονίζεται η επιφάνεια των ορυκτών, όπως φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, πριν και μετά την επίδραση των κατιόντων υδραργύρου.



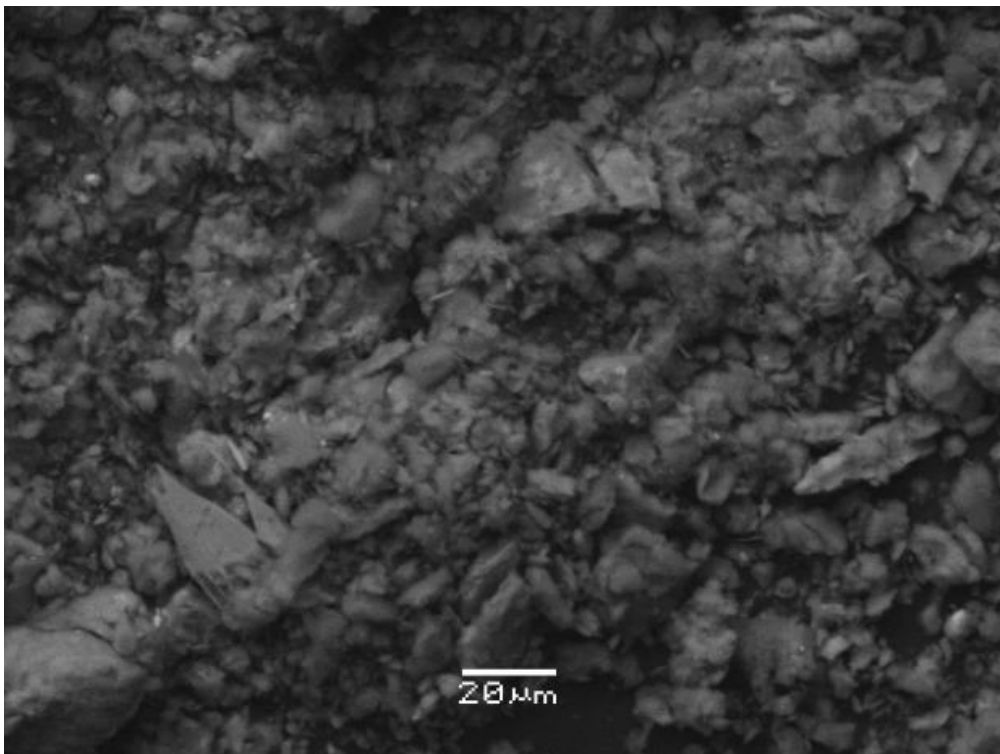
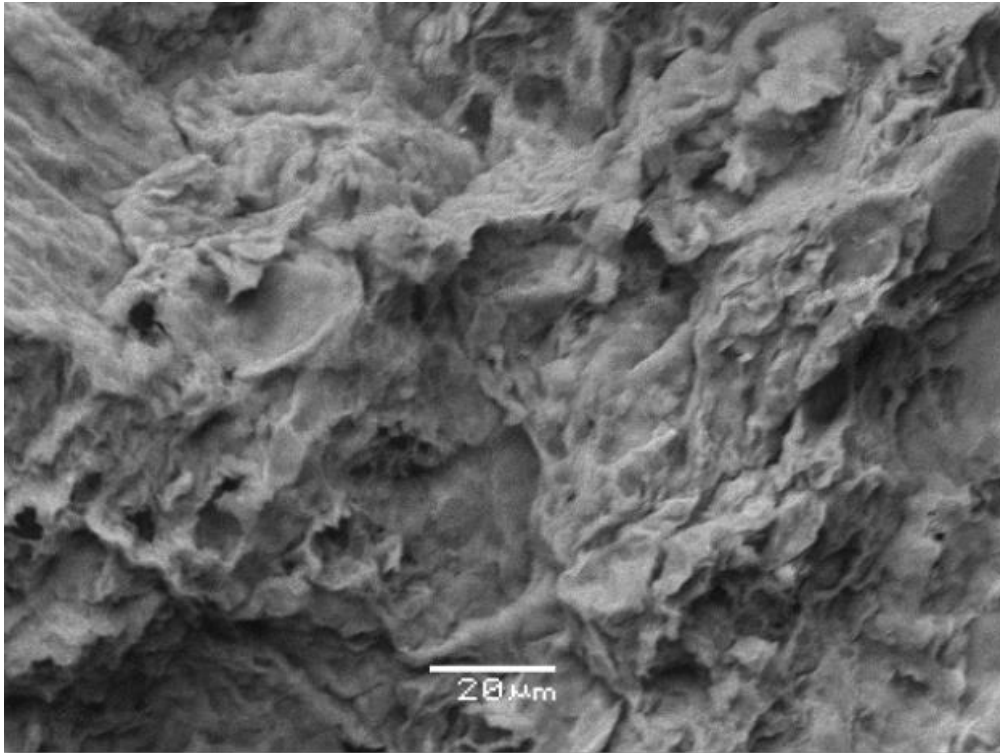
Εικόνα XXXI: Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του μη τροποποιημένου ζεόλιθου πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.



Εικόνα XXXII: Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του θερμικά τροποποιημένου ζεόλιθου πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.



Εικόνα XXXIII: Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του τροποποιημένου με άργυρο ζεόλιθου πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.



Εικόνα XXXIV: Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του ατταπουλγίτη πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του $HgCl_2$.

Αρχικά, όσον αφορά τον μη τροποποιημένο (φυσικό) ζεόλιθο (Εικόνα XXXI), παρατηρείται ότι εμφανίζει μεγάλη ετερογένεια λόγω της συνύπαρξης διαφορετικών

ζεολιθικών φάσεων σε συνδυασμό και με άλλα κρυσταλλικά και άμορφα υλικά^{[1],[2]}. Κρύσταλλοι διαφόρων σχημάτων και μεγεθών μαζί με άμορφες μάζες, ενσωματώνονται στους εύθραυστους κόκκους. Μετά την επίδραση του διαλύματος του χλωριούχου υδραργύρου, παρατηρείται ότι έχουν λάβει μέρος αλλαγές στη μορφολογία της επιφάνειας του ζεόλιθου για συγκεκριμένες περιοχές των κόκκων. Ακόμη, ορισμένες μορφές των κρυσταλλιτών διατηρούνται, ωστόσο, παρατηρείται μία μείωση του μεγέθους τους.

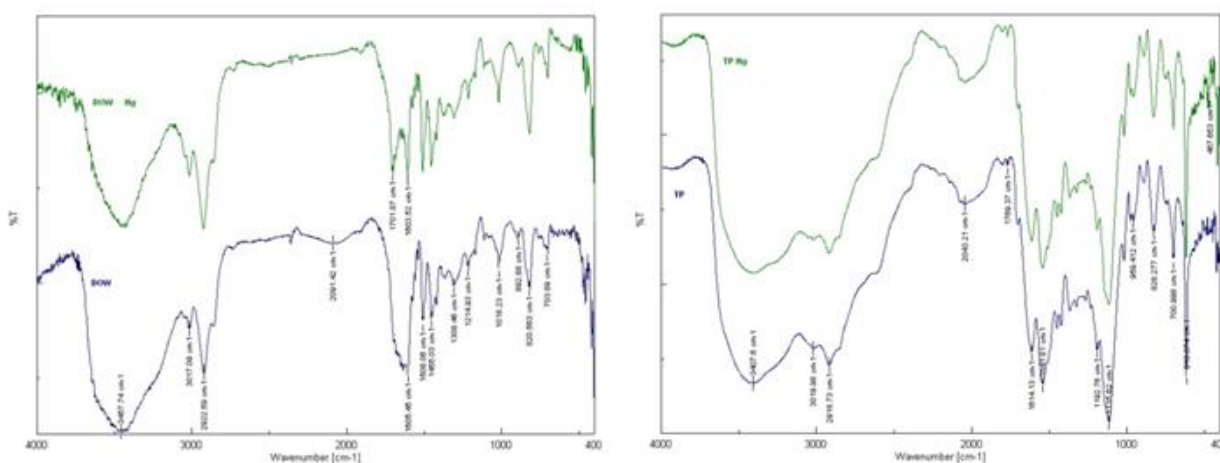
Σε ότι αφορά τη μορφολογία της επιφάνειας του θερμικά τροποποιημένου ζεόλιθου πριν την επίδραση του διαλύματος χλωριούχου υδραργύρου (Εικόνα XXXII), διακρίνονται συμπαγείς κόκκοι, το σχήμα των οποίων είναι μη ομοιόμορφο, όμως συμβαίνει και στην περίπτωση του μη τροποποιημένου ζεόλιθου. Εντούτοις, το δείγμα του μετά την επίδραση του διαλύματος, παρουσιάζει αρκετές μορφολογικές αλλαγές. Αρχικά, εμφανίζονται αρκετά μικρά σωματίδια τα οποία σχηματίζουν συσσωματώματα. Κατά δεύτερον, οι κόκκοι τείνουν να αποκτήσουν μία σχετικά πιο επίπεδη και ομοιόμορφη μορφή. Η δομή γίνεται πιο συμπαγής, ενώ αποκτά περισσότερα συσσωματώματα.

Στην περίπτωση του τροποποιημένου με άργυρο ζεόλιθου παρατηρείται (Εικόνα XXXIII), σε σχέση με τον μη τροποποιημένο (φυσικό) ζεόλιθο μια σημαντική μείωση των ζεολιθικών φάσεων, όπως προβλέπεται και από τη διεθνή βιβλιογραφία^[3], εξαιτίας της διαδικασίας τροποποίησης, ενώ είναι εμφανής και η παρουσία του αργύρου (πιο φωτεινά σημεία). Μετά την επίδραση του διαλύματος του χλωριούχου υδραργύρου, παρατηρούνται αλλαγές στη μορφολογία της επιφάνειας του ζεόλιθου, ενώ παρατηρείται και μια γενική μείωση του μεγέθους των κόκκων.

Τέλος, στην περίπτωση του ατταπουλγίτη (Εικόνα XXXIV) προ διέλευσης του διαλύματος, παρατηρείται ότι αποτελείται μορφολογικά από συμπαγή και ομοιογενή δομή, στην οποία δεν είναι ευδιάκριτες οι κρυσταλλικές της ίνες, εξαιτίας των ισχυρών μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων. Ωστόσο, στην αντίστοιχη απεικόνιση της δομής του ατταπουλγίτη μετά τη διέλευση του διαλύματος, η δομή του ορυκτού γίνεται λιγότερο συμπαγής, καθώς διακρίνονται πλέον κόκκοι.

5.5 ΑΝΑΛΥΣΗ FT-IR

Στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα XXXV), παρουσιάζονται τα φάσματα της ανάλυσης FTIR για τις δύο εξεταζόμενες εμπορικές ρητίνες, πριν και έπειτα από τη διαδικασία διέλευσης του διαλύματος του χλωριούχου υδραργύρου. Τα πράσινα φάσματα αντιπροσωπεύουν τις ρητίνες μετά τη διέλευση του διαλύματος, ενώ τα μπλε αντιπροσωπεύουν τις ρητίνες πριν τη διέλευση του διαλύματος.



Εικόνα XXXV: Τα φάσματα FT-IR για τις δύο εξεταζόμενες εμπορικές ρητίνες.

Από τα φάσματα που προέκυψαν δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή στην οποία να μπορεί να αποδοθεί η δέσμευση των κατιόντων υδραργύρου, η οποία θα αναμενόταν στην περιοχή πάνω από τα 3000 cm^{-1} . Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στην πτητικότητα του υδραργύρου, είτε στην πολύ μικρή συγκέντρωσή του.

Πίνακας XVI: Ανάλυση φάσματος εμπορικής ρητίνης DOW.

Συχνότητα (cm^{-1})	Είδος δεσμού	Χαρακτηρισμός
703,89	C-H	Δόνηση κάμψης
820,56	C-H	Δόνηση κάμψης
892,88	C-H	Δόνηση κάμψης
1018,23	C-O	Δόνηση κάμψης
1214,93	C-N	Δόνηση κάμψης
1308,46	NO ₂	Δόνηση κάμψης
1455,03	C-H	Δόνηση κάμψης

1508,06	C=C	Δόνηση κάμψης
1605,45	C=C	Δόνηση κάμψης
2091,42	C≡C	Ασύμμετρη δόνηση τάσης
2922,59	C-H	Συμμετρική δόνηση τάσης
3017,09	C-H	Δόνηση τάσης
3457,74	N-H	Δόνηση τάσης

Πίνακας XVII: Ανάλυση φάσματος εμπορικής ρητίνης TP.

Συχνότητα (cm ⁻¹)	Είδος δεσμού	Χαρακτηρισμός
700,98	C-H	Δόνηση κάμψης
828,28	C-H	Δόνηση κάμψης
959,41	C-H	Δόνηση κάμψης
1115,62	C-O	Δόνηση κάμψης
1192,76	C-N	Δόνηση κάμψης
1544,81	C=C	Δόνηση κάμψης
1614,13	C=C	Δόνηση κάμψης
2043,21	C-H	Ασύμμετρη δόνηση τάσης
2918,73	C-H	Συμμετρική δόνηση τάσης
3019,98	C-H	Δόνηση τάσης
3407,61	N-H	Δόνηση τάσης

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ)

1. Blanco-Varela, T., Martinez-Ramirez, S., Erena, I., Gener, M, Carmona, P., 2006. Characterisation and pozzolanicity of zeolitic rocks from two cuban deposits. *Applied Clay Science*, 33, 149-159.
2. Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., Diaz-Flores, P.E., Guerrero-Coronado, R.M., Medoza-Barron, J., Berber-Mendoza, M.S., 2008. Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces*, 330(1), 35-41.
3. Wdowin, M., Franus, M., Panek, R., Badura, L., Franus, W., 2015. The conversion of fly ash into zeolites. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16, 1217-1223.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση υδραργύρου με τη μορφή δισθενούς ιόντος (Hg^{2+}) από δύο περιπτώσεις διαλυμάτων με τη χρήση φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών, και συγκεκριμένα ζεόλιθου και ατταπουλίτη, αλλά και με τη χρήση εμπορικών και μη ρητινών. Συνολικά, διεξήχθησαν 4 πειραματικοί κύκλοι, με σκοπό την τελική παραγωγή ενός αποδοτικού, καινοτόμου, χαμηλού κόστους και φιλικού προς το περιβάλλον προϊόντος, το οποίο θα είναι κατάλληλο για χρήση σε βιομηχανική κλίμακα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το σύνολο των πειραματικών κύκλων, ο ατταπουλίτης σε συνδυασμό με συγκεκριμένη συγκέντρωση ($c=15\%$ w/w) της TP εμπορικής ρητίνης, οδηγεί σε σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση του υδραργύρου από τα εξεταζόμενα διαλύματα (πρότυπο υδατικό διάλυμα HgCl_2 και διάλυμα προσομοίωσης βιομηχανικού αποβλήτου), με απόδοση μεγαλύτερη του 95%.

Τα κυριότερα σημεία και συμπεράσματα που εξάγονται από το χαρακτηρισμό των φυσικών ορυκτών, από τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και από τη συνολική αξιολόγηση της εν λόγω τεχνολογίας, είναι τα παρακάτω:

- Η μέθοδος XRD συνέβαλε στην αναγνώριση, ερμηνεία και διαχωρισμό μεταξύ των μορφών των ορυκτών πριν και μετά την επίδραση του διαλύματος χλωριούχου υδραργύρου. Ειδικότερα, η επίδραση του διαλύματος επέφερε κυρίως μεταβολή στην ένταση της πλειονότητας των κορυφών των γραμμών περίθλασης, χωρίς περαιτέρω μετατόπιση αυτών και πιθανής αλλαγής του d-spacing. Το γενικό συμπέρασμα που προκύπτει κατ' επέκταση, είναι ότι τα κατιόντα υδραργύρου δεν εισχωρούν στον ενδοστρωματικό χώρο των ορυκτών, αλλά πιθανόν να παραμένουν αποκλειστικά στην επιφάνεια αυτών.
- Μέσω της χρήσης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, παρατηρείται ότι το ανάγλυφο της επιφάνειας των ορυκτών εμφανίζει χαρακτηριστικές αλλαγές, έπειτα από τη διεργασία διέλευσης του διαλύματος χλωριούχου υδραργύρου. Επιπλέον, σε ότι αφορά την περίπτωση του τροποποιημένου με άργυρο ζεόλιθου είναι εμφανής η παρουσία του αργύρου.

- Από τη χημική ανάλυση οξειδίων, μέσω της τεχνικής XRF, δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική μεταβολή στη χημική σύσταση των εξεταζόμενων ορυκτών μετά τη διέλευση του διαλύματος του χλωριούχου υδραργύρου, γεγονός που πιστοποιεί τη μη εισχώρηση των κατιόντων υδραργύρου στη δομή των ορυκτών. Αυτό ωστόσο που παρατηρείται είναι μείωση των οξειδίων των ανταλλάξιμων κατιόντων K^+ , Na^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} κατά ένα ποσοστό, στην περίπτωση του τροποποιημένου με άργυρο ζεόλιθου, γεγονός το οποίο οφείλεται στη μερική αντικατάστασή τους από τα ιόντα αργύρου, όπως επαληθεύεται και από τη βιβλιογραφία (Wdowin et al., 2015).
- Τα φάσματα που προέκυψαν μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT-IR) για τις εξεταζόμενες ρητίνες, πριν και μετά τη διέλευση του διαλύματος του χλωριούχου υδραργύρου, δεν παρουσιάζουν κάποια μεταβολή στην περιοχή πάνω από τα 3000cm^{-1} , όπου θα αναμενόταν η εμφάνιση του υδραργύρου. Το γεγονός αυτό πιθανά οφείλεται στην πτητικότητα του υδραργύρου

6.2 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Όπως προέκυψε από την παρούσα μελέτη, η χρήση φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών για την απομάκρυνση του υδραργύρου από τα απόβλητα των πετρελαιοβιομηχανιών αποτελεί μια μέθοδο, η οποία συνδυάζει την υψηλή αποδοτικότητα με το χαμηλό κόστος και την απλή εφαρμογή χωρίς να απαιτούνται περίπλοκες διατάξεις, ενώ ταυτόχρονα αποτελεί και μια μέθοδο φιλική προς το περιβάλλον. Συνεπώς, η επεξεργασία (φίλτραση) των υγρών αποβλήτων που προκύπτουν κατά τις διεργασίες επεξεργασίας και καθαρισμού του αργού πετρελαίου, δύναται να πραγματοποιηθεί σε ειδικές διατάξεις και το εκρέον ρεύμα να απορρίπτεται πλέον με ασφάλεια στη θάλασσα.

Επιπλέον, η υψηλή απόδοση των αργιλοπυριτικών ορυκτών ως προς τη δέσμευση του υδραργύρου, θα επιφέρει και σημαντική μείωση στο κόστος συντήρησης του εξοπλισμού των πετρελαιοβιομηχανιών. Ο υδράργυρος επιφέρει «μόλυνση» των διατάξεων εξόρυξης και επεξεργασίας του αργού πετρελαίου, με αποτέλεσμα αυτές να έχουν περιορισμένο προσδόκιμο ζωής, το οποίο μεταφράζεται σε τεράστιο χρηματικό κόστος για τις μονάδες εξόρυξης. Τέλος, θα διασφαλιστεί επίσης η ποιότητα του τελικού προϊόντος και η ασφάλεια και η υγεία των εργαζομένων.

6.3 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Οι κυριότερες προτάσεις για περαιτέρω έρευνα, όπως προκύπτει από την ανάλυση του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας, είναι οι εξής:

- Η μελέτη της κινητικής ρόφησης του υδραργύρου στα ανωτέρω δοκιμαζόμενα ορυκτά. Χρήση και άλλων τεχνικών π.χ. XPS, EXAFs για να μελετηθεί συστηματικότερα ο μηχανισμός απομάκρυνσης.
- Η μελέτη της χρήσης και άλλων φυσικών ορυκτών, όπως για παράδειγμα ο περλίτης, ο βερμικουλίτης και ο μπετονίτης, για τη δέσμευση του υδραργύρου και η αξιολόγηση της καταλληλότητάς τους για βιομηχανική εφαρμογή.
- Η μελέτη και άλλων μεθόδων τροποποίησης των φυσικών ορυκτών, όπως για παράδειγμα η τροποποίηση με κατιόντα μετάλλων και η οργανική τροποποίηση.
- Επίσης, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα της απόδοσης των τροποποιημένων και μη ορυκτών σε πραγματικές ροές υγρών αποβλήτων πετρελαιοβιομηχανιών.
- Επειδή η απομάκρυνση πραγματοποιήθηκε σε μονοστοιχειακά διαλύματα δεν υπήρχαν άλλα ιόντα προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά τους σε σχέση με τον υδράργυρο κατά τη διαδικασία της απομάκρυνσης, οπότε θα πρέπει να πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα σχετικά με την ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων για ενδεχόμενη παρεμπόδιση που μπορεί να υποστεί ο προσροφητής για τη δέσμευση του μετάλλου σε πολυστοιχειακό περιβάλλον.
- Τα ορυκτά μετά τη χρήση τους είναι επιβαρυνμένα με ορισμένη συγκέντρωση υδραργύρου. Θα πρέπει λοιπόν να πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα σχετικά με την πιθανή αναγέννηση του επιβαρυνμένου με υδράργυρο ορυκτού. Η μεθοδολογία αναγέννησης θα επιτρέψει τη μετέπειτα επαναχρησιμοποίηση τους, ενώ θα έχει και άμεσο αντίκτυπο στο περιβάλλον. Προς αυτή την κατεύθυνση ενδιαφέρον θα παρουσίαζε και η διερεύνηση της επαναχρησιμοποίησης των ορυκτών που έχουν ήδη επιβαρυνθεί με το συγκεκριμένο μέταλλο για την προσρόφηση και κάποιας άλλης ουσίας. Για παράδειγμα, σε άλλες μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι η τροποποίηση του ζεόλιθου με μόλυβδο είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απομάκρυνση

χρωμικών ιόντων από υγρά απόβλητα. Αυτό θα συμβάλλει σε αύξηση της οικονομικής βιωσιμότητας της διεργασίας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι (Κατάλογος Εικόνων)

<i>Εικόνα I: Στοιχειακός υδράργυρος σε κανονικές συνθήκες (πηγή: Wikipedia).</i>	10
<i>Εικόνα II: Ο κύκλος του υδραργύρου στη φύση.</i>	16
<i>Εικόνα III: Ο βιο-γεωχημικός κύκλος του υδραργύρου.</i>	19
<i>Εικόνα IV: Γεωγραφική κατανομή των κοιτασμάτων αργού πετρελαίου παγκοσμίως (βιβλιογραφία).</i>	20
<i>Εικόνα V: Η τετραεδρική μορφή του πυριτίου.</i>	25
<i>Εικόνα VI: Η απεικόνιση της σύνδεσης των ατόμων οξυγόνου του πυριτικού τετραέδρου.</i>	26
<i>Εικόνα VII: Οι δομές των πυριτικών ορυκτών.</i>	27
<i>Εικόνα VIII: Ορυκτό ζεόλιθος.</i>	31
<i>Εικόνα IX: Τα τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου της δομής των ζεόλιθων.</i>	32
<i>Εικόνα X: Οι βασικές δομές ζεόλιθου (Mercer and Ames, 1978).</i>	33
<i>Εικόνα XI: Η κυψελωτή δομή του ζεόλιθου (Misaelides et al., 1995).</i>	34
<i>Εικόνα XII: Κλινοπτιλόλιθος.</i>	40
<i>Εικόνα XIII: Η κυψελωτή δομή του κλινοπτιλόλιθου.</i>	41
<i>Εικόνα XIV: Ατταπουλγίτης.</i>	42
<i>Εικόνα XV: Η δομή του ατταπουλγίτη.</i>	43
<i>Εικόνα XVI: Πειραματική διάταξη για τη δοκιμή των ορυκτών ως προς την ικανότητα προσρόφησης του Hg από το διερχόμενο διάλυμα HgCl₂ 30ppm. Από τα αριστερά προς τα δεξιά η σειρά των ορυκτών είναι η ακόλουθη: φυσικός ζεόλιθος (raw), θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος και ζεόλιθος τροποποιημένος με AgNO₃.</i>	66
<i>Εικόνα XVII: Η υποκίτρινη ρητίνη που προέκυψε μετά την παραμονή για 24h στο ψυχρό λουτρό.</i>	69
<i>Εικόνα XVIII: Η απομόνωση της «καθαρής» ρητίνης.</i>	70
<i>Εικόνα XIX: Η συνολική πορεία των αντιδράσεων παραγωγής της ρητίνης (Sangu et al. 2014).</i>	70
<i>Εικόνα XX: Πειραματική διάταξη για τη δοκιμή των εμπορικά διαθέσιμων ρητινών ως προς την ικανότητα προσρόφησης του Hg από το διερχόμενο διάλυμα HgCl₂ 30ppm.</i>	71
<i>Εικόνα XXI: Πειραματική διάταξη για τη δοκιμή του σύνθετου υλικού (ορυκτού με ρητίνη) ως προς την ικανότητα προσρόφησης του Hg από το διερχόμενο διάλυμα HgCl₂ 30ppm.</i>	73
<i>Εικόνα XXII: Υδατικό διάλυμα βιομηχανικού καθαριστικού συγκέντρωσης 15%.</i>	78
<i>Εικόνα XXIII: Προσθήκη αργού πετρελαίου (crude oil) 3% στο υδατικό διάλυμα του βιομηχανικού καθαριστικού.</i>	78
<i>Εικόνα XXIV: Προσθήκη του βιομηχανικού καθαριστικού στο διάλυμα Α (αριστερά) και ανάπτυξη των 2 φάσεων μετά από ανάδευση για περίπου 30-45min (δεξιά).</i>	79
<i>Εικόνα XXV: Υδατικό διάλυμα βιομηχανικού καθαριστικού συγκέντρωσης 10%.</i>	83
<i>Εικόνα XXVI: Προσθήκη αργού πετρελαίου (crude oil) 0,5% στο υδατικό διάλυμα του βιομηχανικού καθαριστικού.</i>	83
<i>Εικόνα XXVII: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για τον μη τροποποιημένο ζεόλιθο πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.</i>	89
<i>Εικόνα XXVIII: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για τον θερμικά τροποποιημένο στους 350 °C ζεόλιθο πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.</i>	90
<i>Εικόνα XXIX: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για τον τροποποιημένο με AgNO₃ ζεόλιθο πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.</i>	91
<i>Εικόνα XXX: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για τον ατταπουλγίτη πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.</i>	92
<i>Εικόνα XXXI: Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του μη τροποποιημένου ζεόλιθου πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.</i>	96
<i>Εικόνα XXXII: Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του θερμικά τροποποιημένου ζεόλιθου πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.</i>	97

<i>Εικόνα XXXIII: Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του τροποποιημένου με άργυρο ζεόλιθου πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.</i>	98
<i>Εικόνα XXXIV: Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του ατταπουλγίτη πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τη διέλευση του HgCl₂.</i>	99
<i>Εικόνα XXXV: Τα φάσματα FT-IR για τις δύο εξεταζόμενες εμπορικές ρητίνες.</i>	101

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ (Κατάλογος Πινάκων)

<i>Πίνακας Ι: Ιδιότητες στοιχειακού υδραργύρου.</i>	10
<i>Πίνακας ΙΙ: Τα ορυκτά που περιέχουν υδράργυρο (Mitra 1986).</i>	12
<i>Πίνακας ΙΙΙ: Ποσοστιαία συμμετοχή των συστατικών που συνθέτουν το αργό πετρέλαιο.</i>	19
<i>Πίνακας ΙV: Οι 10 χώρες με την υψηλότερη ετήσια παραγωγή αργού πετρελαίου.</i>	20
<i>Πίνακας V: Μέση σύσταση του γήινου φλοιού.</i>	24
<i>Πίνακας VI: Βασικά χαρακτηριστικά ζεολίθων.</i>	36
<i>Πίνακας VII: Οι συνήθεις εμπορικές εφαρμογές των ζεολίθων ως προσροφητικά υλικά.</i>	37
<i>Πίνακας VIII: Οι εφαρμογές των ζεολίθων στην κατάλυση.</i>	38
<i>Πίνακας IX: Σύγκριση φυσικής και χημικής προσρόφησης.</i>	49
<i>Πίνακας X: Αποτελέσματα πρώτου πειραματικού κύκλου.</i>	67
<i>Πίνακας XI: Αποτελέσματα δεύτερου πειραματικού κύκλου.</i>	72
<i>Πίνακας XII: Αποτελέσματα τρίτου πειραματικού κύκλου.</i>	75
<i>Πίνακας XIII: Αποτελέσματα τέταρτου πειραματικού κύκλου.</i>	85
<i>Πίνακας XIV: Χημική ανάλυση οξειδίων εξεταζόμενων ορυκτών πριν τη διέλευση του διαλύματος $HgCl_2$.</i>	94
<i>Πίνακας XV: Χημική ανάλυση οξειδίων εξεταζόμενων ορυκτών μετά τη διέλευση του διαλύματος $HgCl_2$.</i>	95