



Σχολή Χημικών Μηχανικών



ΤΜ. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΩΝ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ-
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΙΟΝΥΣΙΑ ΜΠΟΥΛΟΥΜΠΑΣΗ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

Υπεύθυνη καθηγήτρια: ΕΛΕΝΗ ΓΡΗΓΟΡΟΠΟΥΛΟΥ

ΑΘΗΝΑ 2007

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο κλινοπτιλόλιθος, ένυδρο, αργιλοπυριτικό, ορυκτό με κρυσταλλική, μικροπορώδη δομή, αποτελεί μορφή φυσικού ζεόλιθου που βρίσκεται σε αφθονία. Προκαλεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητάς του να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες αγροτικές, περιβαλλοντικές, και βιομηχανικές εφαρμογές.

Η παρούσα εργασία εστιάζεται στην ανάπτυξη υψηλής εκλεκτικότητας και χαμηλού κόστους προσροφητικών υλικών αξιοποιώντας ένα φυσικό ορυκτό πόρο όπως είναι ο κλινοπτιλόλιθος. Ο τροποποιημένος κλινοπτιλόλιθος προορίζεται να χρησιμοποιηθεί ως μοριακό κόσκινο σε διεργασίες PSA για την επίτευξη του διαχωρισμού N_2/CH_4 και CO_2/CH_4 , με στόχο την οικονομικότερη κατεργασία και αναβάθμιση κοιτασμάτων φυσικού αερίου ή βιοαερίου. Είναι γνωστό ότι η τροποποίηση των προσροφητικών ιδιοτήτων των φυσικών κλινοπτιλόλιθων με ιοντοεναλλαγή μπορεί να βελτιώσει την διαχωριστική τους δυνατότητα σημαντικά. Η προσρόφηση μπορεί να παρέχει ένα πλεονέκτημα συγκριτικά με τις οικονομικά και ενεργειακά δαπανηρές εναλλακτικές διεργασίες διαχωρισμού όπως η κρυογενική τεχνολογία ή άλλες μέθοδοι.

Στο θεωρητικό τμήμα της εργασίας δίνονται πληροφορίες για την προέλευση και την γεωγραφική εντόπιση του κλινοπτιλόλιθου αλλά και σημαντικά στοιχεία για το δυναμικό της αγοράς του φυσικού αυτού ορυκτού πόρου, που αναπτύσσεται διαρκώς σε διάφορους τομείς μεταξύ των οποίων σε βιομηχανικές, γεωργικές, περιβαλλοντικές, πετρελαϊκές και εμπορικές αγορές. Στη συνέχεια γίνεται λεπτομερής περιγραφή της δομής και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ζεόλιθων γενικά και του κλινοπτιλόλιθου ειδικότερα για να αιτιολογηθεί το μεγάλο εμπορικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον που προκαλεί και η πληθώρα των εφαρμογών στις οποίες αξιοποιείται.

Ακολουθεί μία ενότητα που περιλαμβάνει τα σημαντικότερα πεδία εφαρμογών των ζεόλιθων με ιδιαίτερη έμφαση στους περιβαλλοντικούς τομείς. Η πλειονότητα των εφαρμογών αυτών αντιμετωπίζουν ευκαιρίες για περαιτέρω επέκταση λόγω των περιβαλλοντικών τους διαστάσεων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται η χρήση ζεόλιθου στην γεωργία σε λιπάσματα, η δυνατότητα αξιοποίησής του σε εδαφικά συστήματα, σε απορρυπαντικά, στον καθαρισμό αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, ως φίλτρο σε πόσιμο νερό, ως προσροφητικό υλικό για τον έλεγχο της ρύπανσης και των οσμών, στην επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων, σε διαρροές

πετρελαίου και καθαρισμό οργανικών, ως μέσο αποθήκευσης ηλιακής ενέργειας και θερμότητας αποβλήτων αλλά και ως άριστα προσροφητικά υλικά για τον διαχωρισμό και τον καθαρισμό αερίων. Μάλιστα μελέτη της τελευταίας εφαρμογής του ζεόλιθου ως προσροφητικό υλικό για τον καθαρισμό του φυσικού αερίου εστιάζεται η παρούσα εργασία.

Η πειραματική ενότητα της εργασίας περιλαμβάνει τον χαρακτηρισμό του ανεπεξέργαστου κλινοπτιλόλιθου, την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των ιοντοεναλλαγμένων παραγώγων, καθώς και την προκαταρκτική αξιολόγηση των τροποποιημένων δειγμάτων. Η παρασκευή των τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων περιλαμβάνει τον καθαρισμό του ορυκτού με όξινη κατεργασία και στη συνέχεια τροποποίησή του μέσω αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής με μονοσθενή (K^+ , Na^+ , NH_4^+) και δισθενή κατιόντα (Ca^{2+} , Mg^{2+}), έτσι ώστε τόσο οι θερμοδυναμικές όσο και οι διαχυτικές ιδιότητες του υλικού να ευνοούν την προσρόφηση του N_2 και CO_2 και όχι του CH_4 . Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιείται με μετρήσεις ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, με φθορισμό ακτίνων X (XRF) για προσδιορισμό της χημικής σύστασης των τροποποιημένων δειγμάτων, με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και υπέρυθη φασματοσκοπία (FTIR) για ταυτοποίηση και μελέτη της δομής των ιοντοεναλλαγμένων κλινοπτιλόλιθων, καθώς και με προσδιορισμό του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας των υλικών.

Στην ενότητα 12 παρουσιάζεται η οικονομική αξιολόγηση μίας μικρής βιομηχανικής μονάδας που παράγει τροποποιημένο κλινοπτιλόλιθο σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφηκε στην πειραματική ενότητα. Προσδιορίζεται το πάγιο κεφάλαιο της επένδυσης, το ετήσιο λειτουργικό κόστος και η αποδοτικότητα της μονάδας για μία μελετούμενη περίοδο δέκα ετών. Παράλληλα πραγματοποιείται ιδιωτικο-οικονομική ανάλυση και προσδιορίζονται οικονομικοί δείκτες (NPV, IRR) για τρεις διαφορετικές ετήσιες δυναμικότητες της μονάδας και διαπιστώνεται η επίδραση της οικονομίας κλίμακας στην κερδοφορία της μονάδας αλλά και στην τιμή του τελικού προϊόντος.

Στην ενότητα 13 επιχειρείται να διερευνηθεί με βάση βιβλιογραφικά κυρίως δεδομένα το κατά πόσο είναι σκόπιμη η χρήση του τροποποιημένου κλινοπτιλόλιθου ως προσροφητικό υλικό σε διεργασίες PSA από τεχνικοοικονομική άποψη σε σύγκριση με άλλα εμπορικά υλικά (ενεργός άνθρακας) που χρησιμοποιούνται ήδη για τους διαχωρισμούς N_2/CH_4 και CO_2/CH_4 .

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
2. ΣΚΟΠΟΣ	14
3. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΝΤΟΠΙΣΗ.....	15
4. ΑΓΟΡΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	17
5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	22
5.1 Δομή ζεόλιθων.....	22
5.2 Φυσικές ιδιότητες ζεόλιθων	26
5.3 Χημικές ιδιότητες ζεόλιθων	27
6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ.....	32
6.1 Οικοδομική.....	32
6.2 Πρόσθετα υλικά διατροφής ζώων.....	33
6.3 Οι ζεόλιθοι στη γεωργία-δυνατότητες αξιοποίησης σε εδαφικά συστήματα.....	35
6.3.1 Λιπάσματα.....	35
6.3.2 Υδροπονικές καλλιέργειες (άνευ υποστρώματος).....	37
6.4 Απορρυπαντικά.....	41
6.5 Αστικά και βιομηχανικά υδατικά απόβλητα	43
6.6 Πόσιμο νερό.....	45
6.7 Υδατοκαλλιέργειες.....	46
6.8 Αποθήκευση ηλιακής ενέργειας και θερμότητας αποβλήτων.....	47
6.9 Έλεγχος οσμών	49
6.10 Διαχωρισμός αερίων	50
6.11 Επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων.....	53
6.12 Χαρτοβιομηχανία.....	55
6.13 Έλεγχος ρύπανσης	55
6.14 Διαρροές πετρελαίου και καθαρισμός οργανικών.....	57
6.15 Μεταφορείς κolloειδών.....	57
6.16 Ξηραντικό υλικό	57
6.17 Απορρίματα κατοικίδιων ζώων	57
6.18 Ιατρικές εφαρμογές.....	58
6.19 Καταλύτες.....	58
7. ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ.....	60
8. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗΣ.....	64
9. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΩΝ.....	65
10. ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΖΕΟΛΙΘΟΥ.....	73
11. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	76
11.1 Χαρακτηρισμός ορυκτού.....	76
11.1.1 Προέλευση ορυκτού.....	76
11.1.2 Σύσταση ορυκτού.....	76
11.2 Σχεδιασμός πειραμάτων.....	77
11.3 Παρασκευή και ανάπτυξη ιοντοεναλλαγμένων κλινοπτιλόλιθων.....	79
11.3.1 Καθαρισμός κλινοπτιλόλιθου.....	79
11.3.2 Αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής-εφαρμογή παραγοντικού σχεδιασμού.....	80
11.4 Μέτρηση ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (Cation Exchange Capacity) κλινοπτιλόλιθου και των τροποποιημένων με ιοντοεναλλαγή δειγμάτων του.....	83
11.4.1 (Α) Προσδιορισμός κατιοντοεναλλακτικής ικανότητας NH_4^+	83
11.4.2 (Β) Προσδιορισμός επιμέρους εναλλακτικής ικανότητας εναλλάξιμων κατιόντων K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} κλινοπτιλόλιθου[106].....	86

11.5 Μελέτη φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence) για προσδιορισμό χημικής σύστασης του κλινοπτιλόλιθου και των τροποποιημένων με ιοντοεναλλαγή δειγμάτων του	92
11.6 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) κλινοπτιλόλιθου και των τροποποιημένων με ιοντοεναλλαγή δειγμάτων του	95
11.7 Μελέτη δομής με υπέρυθη φασματοσκοπία (FTIR) κλινοπτιλόλιθου και των τροποποιημένων με ιοντοεναλλαγή δειγμάτων του	98
11.8 Ποροσιμετρία-καθορισμός ειδικής επιφάνειας κλινοπτιλόλιθου και των τροποποιημένων με ιοντοεναλλαγή δειγμάτων του	103
11.9 Συμπεράσματα από την εφαρμογή παραγοντικού σχεδιασμού στις αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής	107
11.10 Μετρήσεις CEC κλινοπτιλόλιθου σε κατάσταση ισορροπίας ιοντοεναλλαγής με μονοθενή και δισθενή κατιόντα	116
11.10.1 Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα	116
11.10.2 Συμπεράσματα και σχόλια από τη μελέτη ισορροπίας των ιοντοεναλλαγών με μονοθενή και δισθενή κατιόντα	121
11.11 Προκαταρκτική αξιολόγηση τροποποιημένων δειγμάτων	124
12. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ-ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ	126
12.1 Προσδιορισμός παγίου κεφαλαίου επένδυσης	126
12.2 Προσδιορισμός λειτουργικού κόστους	128
12.2.1 Κόστος υλικών, πρώτων υλών	128
12.2.2 Κόστος εργατικών	129
12.2.3 Ενεργειακές καταναλώσεις	129
12.2.4 Συντήρηση-Εποπτεία	130
12.3 Ανάλυση αποδοτικότητας	131
13. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ N_2/CH_4 ..	136
13.1 Κριτήρια επιλογής προσροφητικού υλικού	136
13.2 Διαχωρισμός N_2/CH_4 : Προσροφητικά υλικά-βιβλιογραφική έρευνα	139
13.3 Υποψήφια υλικά (τροποποιημένος φυσικός ζεόλιθος/ενεργοποιημένος άνθρακας)- Σύγκριση	146
13.3.1 Χαρακτηριστικά κλινοπτιλόλιθου	146
13.3.2 Χαρακτηριστικά ενεργοποιημένου άνθρακα	147
13.3.3 Σύγκριση των δύο υλικών	150
14. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	155

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4.1 : Μέσες τιμές ζεόλιθων για διαφορετικές εφαρμογές (στοιχεία 2001).....	15
Πίνακας 4.2: Παγκόσμια παραγωγή (στοιχεία 2001).....	16
Πίνακας 5.3.1: Χημικοί τύποι και ιοντοεναλλακτικές ικανότητες κοινών ζεόλιθων.....	26
Πίνακας 6.10.1 Ευρεσιτεχνίες για την χρήση φυσικών ζεόλιθων σε διαχωρισμούς αερίων.....	48
Πίνακας 7.1: Διαστάσεις καναλιών και θέσεις κατιόντων κλινοπτιλόλιθου.....	60
Πίνακας 7.2. Ιδιότητες κλινοπτιλόλιθου.....	60
Πίνακας 9.1 : Συνθήκες αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής σε κλινοπτιλόλιθο βάσει ευρεσιτεχνιών.....	66
Πίνακας 11.1.2.1: Προσδιορισμός χημικής σύστασης ακατέργαστου κλινοπτιλόλιθου με φθορισμό ακτινών X	73
Πίνακας 11.2.1 : Κοκκομετρική ανάλυση κλινοπτιλόλιθου(2,5-5,0mm).....	74
Πίνακας 11.3.1.1 : Χημική ανάλυση (XRF) φυσικού κλινοπτιλόλιθου και των κατεργασμένων με HCl δειγμάτων του.....	76
Πίνακας 11.3.2.1: Παραγοντικός σχεδιασμός 2 ³	77
Πίνακας 11.3.2.2: Συνθήκες ιοντοεναλλαγής ασβεστίου σε κλινοπτιλόλιθο.....	77
Πίνακας 11.3.2.3: Συνθήκες ιοντοεναλλαγής νατρίου σε κλινοπτιλόλιθο.....	77
Πίνακας 11.3.2.4: Συνθήκες ιοντοεναλλαγής καλίου σε κλινοπτιλόλιθο.....	78
Πίνακας 11.3.2.5: Συνθήκες ιοντοεναλλαγής αμμωνίου σε κλινοπτιλόλιθο.....	79
Πίνακας 11.4.1.1 : Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (μέθοδος οξικού αμμωνίου) φυσικού κλινοπτιλόλιθου και των κατεργασμένων με HCl δειγμάτων του.....	81
Πίνακας 11.4.2.1: Επμέρους CEC ακατέργαστου κλινοπτιλόλιθου.....	85
Πίνακας 11.4.2.2: CEC κλινοπτιλόλιθου ιοντοεναλλαγμένου με Ca ²⁺ (μέθοδος Ag-Th).....	85
Πίνακας 11.4.2.3 : CEC κλινοπτιλόλιθου ιοντοεναλλαγμένου με Na ⁺ (μέθοδος Ag-Th).....	86
Πίνακας 11.4.2.4 : CEC κλινοπτιλόλιθου ιοντοεναλλαγμένου με K ⁺ (μέθοδος Ag-Th).....	86
Πίνακας 11.4.2.5 : CEC κλινοπτιλόλιθου ιοντοεναλλαγμένου με NH ₄ ⁺ (μέθοδος Ag-Th).....	87

Πίνακας 11.4.2.6 : CEC κλινοπτιλόλιθου ιοντοανταλλαγμένου με NH_4 (μέθοδος οξικού αμμωνίου).....	88
Πίνακας 11.5.1 : Χημική σύσταση Ca-κλινοπτιλόλιθων.....	89
Πίνακας 11.5.2 : Χημική σύσταση Na-κλινοπτιλόλιθων.....	90
Πίνακας 11.5.3 : Χημική σύσταση K-κλινοπτιλόλιθων.....	90
Πίνακας 11.5.4 : Χημική σύσταση NH_4 -κλινοπτιλόλιθων.....	91
Πίνακας 11.7.1 : Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR φυσικού ακατέργαστου ζεόλιθου.....	96
Πίνακας 11.8.1: Ποροσιμετρία και ειδική επιφάνεια ιοντοεναλλαγμένων κλινοπτιλόλιθων.....	99
Πίνακας 11.9.1: Προσδιορισμός βαθμού ιοντοεναλλαγής ασβεστίου στις οκτώ αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής (δείγματα Z-04208 Ca).....	103
Πίνακας 11.9.2: Προσδιορισμός βαθμού ιοντοεναλλαγής νατρίου στις οκτώ αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής (δείγματα Z-04208Na).....	103
Πίνακας 11.9.3: Προσδιορισμός βαθμού ιοντοεναλλαγής καλίου στις οκτώ αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής (δείγματα Z-04208K).....	104
Πίνακας 11.9.4: Προσδιορισμός βαθμού ιοντοεναλλαγής αμμωνίου στις οκτώ αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής (δείγματα Z-04208 NH_4).....	104
Πίνακας 11.9.5: Προφίλ αλληλεπιδράσεων των τριών παραμέτρων στην απόδοση ιοντοεναλλαγής με ασβέστιο.....	106
Πίνακας 11.9.6: Προφίλ αλληλεπιδράσεων των τριών παραμέτρων στην απόδοση ιοντοεναλλαγής με νάτριο.....	108
Πίνακας 11.9.7 : Προφίλ αλληλεπιδράσεων των τριών παραμέτρων στην απόδοση ιοντοεναλλαγής με κάλιο.....	109
Πίνακας 11.9.8: : Προφίλ αλληλεπιδράσεων των τριών παραμέτρων στην απόδοση ιοντοεναλλαγής με αμμώνιο.....	110
Πίνακας 11.10.1 ιοντοεναλλαγή με K^+	112
Πίνακας 11.10.2 ιοντοεναλλαγή με Ca^{2+}	112
Πίνακας 11.10.3 ιοντοεναλλαγή με Na^+	113
Πίνακας 11.10.4 ιοντοεναλλαγή με Mg^{2+}	113
Πίνακας 11.10.5 ιοντοεναλλαγή με NH_4^+	114
Πίνακας 11.10.2.1: Ιοντικές και ενυδατωμένες ακτίνες μονοσθενών και δισθενών κατιόντων.....	118

Πίνακας 11.11.1: Μετρήσεις ρόφησης αερίων (950mbar, 20°C) σε ιοντοεναλλαγμένους κλινοπιλόλιθους.....	119
Πίνακας 12.1.1: Κόστος εξοπλισμού.....	123
Πίνακας 12.1.2: Μετατροπή του κόστους εξοπλισμού σε πάγιο κεφάλαιο επένδυσης.....	123
Πίνακας 12.2.1.1: Κόστη πρώτων υλών.....	124
Πίνακας 12.2.2.1: Ώρες λειτουργίας μονάδας.....	125
Πίνακας 12.2.2.2: Προσδιορισμός κόστους εργασίας.....	125
Πίνακας 12.2.2.3:	
Πίνακας 12.2.3.1: Προσδιορισμός κόστους ενεργειακών καταναλώσεων.....	126
Πίνακας 12.2.4.1: Κόστη συντήρησης-επίβλεψης.....	126
Πίνακας 12.2.5: Ετήσιο λειτουργικό κόστος.....	127
Πίνακας 12.3.1: Ανάλυση κερδοφορίας.....	128
Πίνακας 12.3.2: Ανάλυση χρηματοροών.....	129
Πίνακας 12.3.3: Καθαρή παρούσα αξία και εσωτερικός βαθμός απόδοσης.....	129
Πίνακας 12.3.4: Ανάλυση κερδοφορίας συναρτήσει της δυναμικότητας της μονάδας.....	130
Πίνακας 12.3.5: Ανάλυση χρηματοροών(ετήσια δυναμικότητα 20t).....	130
Πίνακας 12.3.6: Ανάλυση χρηματοροών(ετήσια δυναμικότητα 600t).....	131
Πίνακας 12.3.7:Καθαρή παρούσα αξία και εσωτερικός βαθμός απόδοσης συναρτήσει ετήσιας παραγωγής της μονάδας.....	131
Πίνακας 13.1 1: Αντιπροσωπευτικές παράμετροι εμπορικών προσροφητών.....	134
Πίνακας 13.2.2: Προσροφητές για μεθάνιο και άζωτο σε χαμηλή πίεση.....	136
Πίνακας 13.2.3: Προσροφητές για μεθάνιο και άζωτο σε μέση πίεση (~100 psig).....	138
Πίνακας 13.2.4: Προσροφητές για μεθάνιο και άζωτο σε υψηλή πίεση (~300 psig).....	140
Πίνακας 13.2.5: Προσροφητές για διαχωρισμό N ₂ /CH ₄ –βιβλιογραφική έρευνα ευρεσιτεχνιών.....	141
Πίνακας 13.3.1.1: Αντίστροφες τιμές χρόνου διάχυσης N ₂ και CH ₄ σε ιοντοεναλλαγμένους κλινοπιλόλιθους.....	142
Πίνακας 13.3.2.1.:Ζήτηση ενεργοποιημένου άνθρακα(σε εκατ. lbs).....	144

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 5.1.1: Τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου, βασική δομή ζεόλιθου.....	19
Σχήμα 5.1. 2.....	20
Σχήμα 5.1.3. Δευτερογενείς δομικές μονάδες (SBU) στους ζεόλιθους.....	21
Σχήμα 5.1. 4: Νατριούχος ζεόλιθος Α, που χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό νερού σε σκόνες απορρυπαντικών.....	22
Σχήμα 5.1.5: Τρισδιάστατο πλέγμα των συνθετικών ζεόλιθων X και Y.....	23
Σχήμα 6.3.2.1: Σύνθεση συνθετικού χόματος με την εμπορική ονομασία ZeoPro™	36
Σχήμα 6.3.2.2: Αναπαράσταση του μηχανισμού μεταφοράς των θρεπτικών συστατικών στο φυτό μέσω της ζεοπονικής τεχνολογίας.....	37
Σχήμα 7.1: Πλέγμα κλινοπτιλόλιθου στα επίπεδα [0 0 1] (α), [1 0 0] (β), [0 1 0] (γ) αντίστοιχα.....	57
Σχήμα 7.2: Δεκαμελής δακτύλιος στο επίπεδο [0 0 1].....	58
Σχήμα 7.3: Οκταμελής δακτύλιος στο επίπεδο [0 0 1].....	59
Σχήμα 7.4: Οκταμελής δακτύλιος στο επίπεδο [1 0 0].....	59
Σχήμα 7.5: Θέσεις κατιόντων στους οκταμελείς και δεκαμελείς δακτυλίους του πλέγματος.....	55
Σχήμα 11.4.1.1: Μεταβολή της I.K.A. στον κλινοπτιλόλιθο συναρτήσει του χρόνου κορεσμού.....	81
Σχήμα 11.4.1.2: Ιοντοεναλλακτική ικανότητα δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου από διαφορετικά κοιτάσματα συναρτήσει του χρόνου κορεσμού.....	82
Σχήμα 11.6.1 : XRD ακατέργαστου κλινοπτιλόλιθου.....	92
Σχήμα 11.6.2 : Ακατέργαστος κλινοπτιλόλιθος και ιοντοεναλλαγμένα προϊόντα με ιόντα K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και NH_4^+	93
Σχήμα 11.6.3 : Ακατέργαστος κλινοπτιλόλιθος και κατεργασμένα με HCl δείγματα.....	93
Σχήμα 11.7.1 : φάσμα FT-IR ακατέργαστου κλινοπτιλόλιθου.....	96
Σχήμα 11.7.2 : φάσμα FT-IR φυσικού κλινοπτιλόλιθου και κατεργασμένων με HCl δειγμάτων του.....	97
Σχήμα 11.7.3 : φάσμα FT-IR NH_4^- κλινοπτιλόλιθου.....	98

Σχήμα 11.8.1: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης και εκρόφησης αζώτου σε ιοντοεναλλαγμένους κλινοπτιλόλιθους.....	100
Σχήμα 11.8.2: Κατανομή μικροπόρων σε ιοντοεναλλαγμένα δείγματα.....	101
Σχήμα 11.8.3: Κατανομή μεσοπόρων σε ιοντοεναλλαγμένα δείγματα.....	102
Σχήμα 11.9.1: Επίδραση των τριών παραμέτρων στην απόδοση της ιοντοεναλλαγής με ασβέστιο.....	106
Σχήμα 11.9.2: Επίδραση των τριών παραμέτρων στην απόδοση της ιοντοεναλλαγής με νάτριο.....	107
Σχήμα 11.9.3: Επίδραση των τριών παραμέτρων στην απόδοση (βαθμό) της ιοντοεναλλαγής με κάλιο.....	109
Σχήμα 11.9.4: Επίδραση των τριών παραμέτρων στην απόδοση της ιοντοεναλλαγής με αμμώνιο.....	110
Σχήμα 11.10.1: Μεταβολή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας τροποποιημένου κλινοπτιλόλιθου με κατιόντα K, Na, Ca, Mg συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης.....	115
Σχήμα 11.10.2 :Ποσοστό αύξησης ιοντοεναλλακτικής ικανότητας για τα επιμέρους εναλλάξιμα κατιόντα συναρτήσει του χρόνου ιοντοεναλλαγής.....	116

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο κλινοπτιλόλιθος, ένυδρο, αργιλοπυριτικό, ορυκτό με κρυσταλλική, μικροπορώδη δομή, αποτελεί μορφή φυσικού ζεόλιθου που βρίσκεται σε αφθονία. Προκαλεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητάς του να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες αγροτικές, περιβαλλοντικές, και βιομηχανικές εφαρμογές. Στην παρούσα εργασία θα εξεταστεί η δυνατότητα χρησιμοποίησης τροποποιημένου κλινοπτιλολιθικού υλικού ως προσροφητικό υλικό για τον καθαρισμό του φυσικού αερίου.

Περίπου το 35% των αποθεμάτων του φυσικού αερίου παγκοσμίως είναι μολυσμένα με άκαυστα συνθετικά όπως το άζωτο και το διοξείδιο του άνθρακα. Η παρουσία τέτοιων συστατικών σε σημαντικές συγκεντρώσεις (συνήθως πάνω από 4%_{mol}) μειώνει τη θερμογόνο δύναμη του αερίου και δεν πληρεί τις υπάρχουσες προδιαγραφές για τα συστήματα μεταφοράς και διανομής του φυσικού αερίου. Για την απομάκρυνση του CO₂ από το φυσικό αέριο χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι όπως η διεργασία Ryan-Holmes καθώς και στήλες προσρόφησης με αμίνες, με αρκετά χαμηλό κόστος. Ο διαχωρισμός N₂/CH₄ σε βιομηχανική κλίμακα όμως παρουσιάζει ιδιαίτερες δυσκολίες. Η κύρια διεργασία που χρησιμοποιείται σήμερα για την επίτευξη αυτού του διαχωρισμού είναι η κρυογενική απόσταξη που όμως είναι ιδιαίτερος ενεργοβόρος και επιπλέον χαρακτηρίζεται από υψηλό κόστος λειτουργίας. Εναλλακτικά οι παραγωγοί του φυσικού αερίου συχνά επιλέγουν «εγκλεισμό» αποθεμάτων αερίου υψηλής περιεκτικότητας σε άζωτο ή βασίζονται στην ανάμιξή του με αέριο χαμηλής περιεκτικότητας σε άζωτο λόγω του υψηλού κόστους της απόσταξης.

Θα πρέπει επομένως να αναπτυχθούν μέθοδοι που θα προσφέρουν μία ρεαλιστική και οικονομική λύση για την αναβάθμιση των φτωχών κοιτασμάτων φυσικού αερίου που έως τώρα έχουν παραμείνει ανεκμετάλλευτα. Μεγάλο βάρος της επιστημονικής έρευνας έχει δοθεί τα τελευταία χρόνια στον μη κρυογενικό διαχωρισμό N₂/CH₄ με σκοπό την αναβάθμιση κοιτασμάτων φυσικού αερίου ή βιοαερίου. Η μέθοδος που είναι γνωστή σαν προσρόφηση εναλλασσόμενης πίεσης ή ρόφηση με κυκλική διακύμανση της πίεσης (pressure swing adsorption, PSA) έχει δώσει τα πιο ελπιδοφόρα αποτελέσματα.

Ο διαχωρισμός και ο καθαρισμός των αερίων μιγμάτων με την προσρόφηση εναλλασσόμενης πίεσης (PSA) είναι ξεχωριστής σημασίας για τις βιομηχανίες κατεργασίας αερίων λόγω των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων και των πλεονεκτημάτων στο κόστος συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους διαχωρισμού. Ιδιαίτερα τα τελευταία 25 χρόνια έχει αποτελέσει σημαντική λειτουργική μονάδα για την χημική βιομηχανία. Μία μεγάλη ποικιλία δυαδικών και πολυσυστατικών αερίων μιγμάτων διαχωρίζονται εμπορικά χρησιμοποιώντας την τεχνολογία αυτή.

Η τεχνολογία PSA αποτελεί μία κυκλική διαδικασία διαλείποντος έργου, όπου η προσρόφηση διεξάγεται σε μία σχετικά μεγάλη πίεση και η εκρόφηση (αναγέννηση) πραγματοποιείται σε μία χαμηλότερη πίεση, χρησιμοποιώντας συνήθως ένα μέρος του προϊόντος από το στάδιο της προσρόφησης. Η αρχή του διαχωρισμού χρησιμοποιώντας την PSA είναι η παραγωγή αέριας φάσης εμπλουτισμένης στα λιγότερο επιλεκτικά προσροφημένα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας, όταν αυτό έρχεται σε επαφή με τον προσροφητή. Τα προσροφημένα συστατικά στη συνέχεια εκροφώνται μειώνοντας τις σχετικές πιέσεις τους για να παραχθεί αέριο εμπλουτισμένο στα πιο επιλεκτικά προσροφημένα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας. Η διαδικασία της εκρόφησης επίσης καθαρίζει τον προσροφητή έτσι ώστε να μπορέσει να ξαναχρησιμοποιηθεί.

Στην πράξη σε μία διεργασία PSA, το βήμα της προσρόφησης συνήθως διεξάγεται, φέροντας σε επαφή το μίγμα της τροφοδοσίας με το προσροφητικό υλικό σε μία ακίνητη, στερεωμένη, κλίνη, ή με εισαγωγή του αερίου μίγματος πάνω από την κλίνη του προσροφητή στο υψηλότερο επίπεδο πίεσης του κύκλου. Το περισσότερο επιλεκτικά προσροφημένο από τα συστατικά συγκρατείται στην κλίνη και το αέριο ρεύμα εμπλουτισμένο στα λιγότερο επιλεκτικά συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας παράγεται ως εκροή της κλίνης [1].

Συγκεκριμένα στην περίπτωση του φυσικού αερίου ή του βιοαερίου, το αέριο εισάγεται από τον πυθμένα της στήλης δια μέσου του προσροφητικού υλικού. Σε αυτή τη φάση το άζωτο και το διοξείδιο του άνθρακα προσροφούνται στο προσροφητικό μέσο, ενώ το μη προσροφημένο μεθάνιο (>97%) εξάγεται από την κορυφή της στήλης.

Δεδομένου ότι ο συγκεκριμένος διαχωρισμός είναι ιδιαίτερα δύσκολος λόγω της φύσεως των μορίων, η βασική παράμετρος που καθορίζει την απόδοση μιας τέτοιας διεργασίας είναι οι ιδιότητες του προσροφητικού υλικού. Παρά τα πλεονεκτήματα της προσρόφησης για την αναβάθμιση του μεθανίου, ο διαχωρισμός

αυτός παρουσιάζει δυσκολίες λόγω της έλλειψης ικανοποιητικού προσροφητικού υλικού. Ένα τέτοιο υλικό πρέπει να έχει υψηλή εκλεκτικότητα αζώτου/μεθανίου. Το μεθάνιο έχει μεγαλύτερη πολικότητα ($26 \cdot 10^{-25} \text{cm}^{-3}$ για το μεθάνιο έναντι $17,6 \cdot 10^{-25} \text{cm}^{-3}$ για το άζωτο). Και τα δύο μόρια είναι μη πολικά, παρόλο που το άζωτο έχει ένα μέτριο σύστημα δύο δίπολων. Μεταξύ των υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον συγκεκριμένο σκοπό, συγκαταλέγονται συνθετικοί ζεόλιθοι 4A, ενεργοποιημένη αλουμίνα, καθώς και μοριακοί ηθμοί άνθρακα (CMS) χωρίς όμως ιδιαίτερα αποτελέσματα.

Πρόσφατα μεγάλο μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας έχει στραφεί στη μελέτη ενός φυσικού ζεόλιθου, του κλινοπτιλόλιθου, ο οποίος εμφανίζει αρκετές δυνατότητες για την επίτευξη του παραπάνω διαχωρισμού, χρησιμοποιώντας την PSA τεχνολογία. Από τη διερεύνηση της υπάρχουσας βιβλιογραφίας, με βάση δεδομένα για πιέσεις έως 1 ατμόσφαιρα και για μεμονωμένα αέρια (N_2 , CH_4) προτείνεται ως το πλέον κατάλληλο υλικό ο κλινοπτιλόλιθος και μάλιστα διάφορες ιοντοεναλλαγμένες μορφές του. Ο διαχωρισμός που επιτυγχάνεται με τον κλινοπτιλόλιθο βασίζεται σε διαφορές στη διάχυση των δύο μορίων στους μικροπόρους του υλικού, καθώς υπάρχει μία μικρή λειτουργική διαφορά στις διαμέτρους των δύο μορίων ($3,8 \text{ \AA}$ για το μεθάνιο και $3,64 \text{ \AA}$ για το άζωτο). Πρόσφατες έρευνες έχουν συσχετίσει τις επιδράσεις διαφόρων κατιόντων όσον αφορά το «φράξιμο» των καναλιών του κλινοπτιλόλιθου με τα χαρακτηριστικά προσρόφησης/διάχυσης. Για παράδειγμα οι ρυθμοί προσρόφησης αζώτου και μεθανίου ποικίλλουν σημαντικά λόγω της επίδρασης των διαφορετικών κατιόντων στο μπλοκάρισμα των καναλιών. Γενικότερα ο διαχωρισμός αερίων με κρυσταλλικά, μικροπορώδη προσροφητικά υλικά όπως ο ζεόλιθος, εξαρτάται από τρεις παράγοντες: τη δομή και τη σύσταση του πλέγματος, το είδος των κατιόντων και την καθαρότητα του ζεόλιθου. Διαφορετικές μορφές κατιόντων σε ένα δεδομένο ζεόλιθο μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντικές διαφορές στην επιλεκτική προσρόφηση ενός δεδομένου αερίου, λόγω τόσο της θέσης όσο και του μεγέθους των εναλλασσόμενων κατιόντων, που επηρεάζουν το τοπικό ηλεκτροστατικό πεδίο και την πόλωση των προσροφούμενων υλικών.

Η αναβάθμιση και ο καθαρισμός του φυσικού αερίου αποτελεί μία υποσχόμενη εφαρμογή κινητικού διαχωρισμού για τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο. Λόγω της πορώδους δομής του επιτρέπει σε μικρότερα μόρια όπως το άζωτο και το διοξείδιο του άνθρακα να διαχέονται ταχέως, ενώ εμποδίζει την διάχυση ελαφρώς μεγαλύτερων μορίων όπως το μεθάνιο. Η δυνατότητα της διαμόρφωσης του μεγέθους

του πόρου μέσω αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής επεκτείνει το δυναμικό των εφαρμογών του ζεόλιθου-προσροφητή.

Ωστόσο η χρήση του κλινοπτιλόλιθου για διαχωρισμούς αερίων και καθαρισμό του φυσικού αερίου σε βιομηχανική κλίμακα μπορεί να συναντήσει εμπόδια λόγω των διακυμάνσεων στην σύσταση του ορυκτού από διαφορετικές τοποθεσίες. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με κατάλληλο καθαρισμό και τροποποίηση του υλικού με αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής [2].

Πιο συγκεκριμένα η κατεργασία του κλινοπτιλόλιθου με HCl απομακρύνει τα ανεπιθύμητα άλατα και τις άμορφες προσμίξεις που φράζουν τους πόρους του ζεόλιθου, επηρεάζοντας τη γεωμετρία των καναλιών, το άνοιγμα των πόρων και τον ολικό όγκο των πόρων του, κι έτσι διευρύνονται οι δυνατότητές του στον διαχωρισμό αερίων. Επιπλέον η τροποποίηση του υλικού, με την εισαγωγή στο πλέγμα εναλλάξιμων κατιόντων μέσω αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής, επηρεάζει σημαντικά τις προσροφητικές του ιδιότητες ανάλογα με τον τύπο, τον αριθμό αλλά και την τοποθεσία των κατιόντων μέσα στην πορώδη κρυσταλλική δομή.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται η χρήση φυσικών ζεόλιθων, κυρίως χαμπαζίτη και κλινοπτιλόλιθου εδώ και 25 χρόνια για τον καθαρισμό φυσικού αερίου με υψηλή περιεκτικότητα σε CO₂, H₂S και υγρασία [3]. Επίσης τα τελευταία 30 περίπου χρόνια έχει αναπτυχθεί ένα μεγάλο ενδιαφέρον για την χρήση ενεργειακών πόρων που παλιότερα δεν θεωρούνταν ιδιαίτερος κερδοφόροι. Για παράδειγμα, το 1975 μία πειραματική μονάδα μέτρησης στήθηκε στις ΗΠΑ με την προοπτική της ανάκτησης και του καθαρισμού αερίου ρεύματος (50% CH₄, 40% CO₂) που παραγόταν από αναερόβια αποσύνθεση οργανικών αποβλήτων. Το εν λόγω αέριο περνούσε μέσα από προσροφητές για την απομάκρυνση του νερού, του υδροθείου και των μερκαπτανών. Στη συνέχεια το εν μέρει καθαρισμένο αέριο κατεργαζόταν εκτενέστερα με προσρόφηση χρησιμοποιώντας μίγμα φυσικών ζεόλιθων (εριονίτη-χαμπαζίτη) για την απομάκρυνση του CO₂ [4]. Έχει ακόμη αναφερθεί ότι ο κλινοπτιλόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό μίγματος N₂-CH₄ χρησιμοποιώντας την μέθοδο PSA. Βρέθηκε ότι η αποδοτικότητα αυτού του διαχωρισμού μπορεί να ελεγχθεί από τον πληθυσμό των κατιόντων στην επιφάνεια και ότι ένας τέτοιος διαχωρισμός είναι οικονομικά εφικτός για μικρές εγκαταστάσεις [5].

2. ΣΚΟΠΟΣ

Το ζεολιθικό κοίτασμα από το Kardjali στο νοτιοανατολικό τμήμα της Βουλγαρίας που εξετάζεται στην παρούσα εργασία αποτελεί κλινοπιλόλιθο υψηλής καθαρότητας >90% με δυνατότητα χρήσης σε πολλές εφαρμογές.

Η μελέτη εστιάζεται στην ανάπτυξη υψηλής εκλεκτικότητας και χαμηλού κόστους προσροφητικών υλικών, χρησιμοποιώντας τροποποιημένο κλινοπιλόλιθο ως μοριακό κόσκινο σε διεργασίες PSA για την επίτευξη του διαχωρισμού N_2/CH_4 και CO_2/CH_4 , με στόχο την οικονομικότερη κατεργασία και αναβάθμιση κοιτασμάτων φυσικού αερίου ή βιοαερίου.

Δεδομένου ότι ο κλινοπιλόλιθος αποτελεί φυσικό ζεόλιθο επομένως παρουσιάζει κάποιες διακυμάνσεις στη σύστασή του, το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με κατάλληλο καθαρισμό και τροποποίηση του υλικού. Γι' αυτό το λόγο κρίθηκε σκόπιμο να γίνει αρχικά καθαρισμός του ορυκτού (όξινη κατεργασία), και στη συνέχεια τροποποίησή του μέσω αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής με διάφορα μονοσθενή (K^+ , Na^+ , NH_4^+) και δισθενή κατιόντα (Ca^{2+} , Mg^{2+}), έτσι ώστε τόσο οι θερμοδυναμικές όσο και οι διαχυτικές ιδιότητες του υλικού να ευνοούν την προσρόφιση του N_2 και CO_2 και όχι του CH_4 .

Επιπλέον στην παρούσα εργασία επιχειρείται να διερευνηθεί με βάση βιβλιογραφικά κυρίως δεδομένα το κατά πόσο είναι σκόπιμη η χρήση του τροποποιημένου κλινοπιλόλιθου ως προσροφητικό υλικό σε διεργασίες PSA από τεχνικοοικονομική άποψη σε σύγκριση με άλλα εμπορικά υλικά που χρησιμοποιούνται ήδη για τους διαχωρισμούς N_2/CH_4 και CO_2/CH_4 .

ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΙΑ

3. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΝΤΟΠΙΣΗ

Οι ζεόλιθοι αποτελούν μία μεγάλη ομάδα ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών με τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να αποβάλλουν και να προσλαμβάνουν το νερό και να ανταλλάσσουν τα συστατικά κατιόντα τους.

Ανακαλύφθηκαν το 1756 από τον Σουηδό ορυκτολόγο Freiherr Axel Fredrick Cronstedt, στον οποίο αποδίδεται και η ονομασία τους. Ετυμολογικά η λέξη «ζεόλιθος» («zeolite») προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος», λόγω της ιδιάζουσας αναβράζουσας εμφάνισης του ορυκτού κατά την αποβολή νερού, όταν υφίσταται θέρμανση [6], [7].

Οι ζεόλιθοι είναι δευτερογενή υλικά που προήλθαν από εξαλλοίωση διαφόρων αργιλο-πυριτικών ορυκτών, όπως αστρίων και αστριοειδών, κάτω από την επίδραση υδροθερμικών φαινομένων. Ο σχηματισμός τους ευνοείται σε αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} > 8$), αφού η διαλυτότητα των πυριτικών αλάτων αυξάνει σε υψηλές τιμές pH , ενώ παράλληλα απαιτείται η άφθονη παρουσία ασβεστίου, νατρίου και καλίου που αποτελούν βασικά στοιχεία της δομής τους. Μάλιστα η συγκέντρωση των ιόντων Ca^{2+} , Na^+ , και K^+ , καθώς και των ιόντων H^+ και του SiO_2 στα υδατικά διαλύματα είναι καθοριστικός παράγοντας του είδους του ζεόλιθου που θα σχηματιστεί.

Η εξόρυξη και η εκμετάλλευση των φυσικών ζεόλιθων εντατικοποιήθηκαν σε παγκόσμια κλίμακα από τα τέλη της δεκαετίας του '50. Μέχρι τότε είχαν καταγραφεί περισσότερες από 2000 ζεολιθοφόρες περιοχές σε περισσότερες από 40 χώρες. Σήμερα έχει διαπιστωθεί ότι οι ζεόλιθοι αποτελούν τα πιο διαδεδομένα πυριτικά ορυκτά στα ιζηματογενή πετρώματα. Η αφθονία τους, η υψηλή περιεκτικότητα των αποθέσεων σε ορυκτό και η ανεύρεση εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων σε μικρό βάθος, προσέδωσαν στους φυσικούς ζεόλιθους τεράστιο εμπορικό ενδιαφέρον, οδηγώντας στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών στον τομέα των εφαρμογών τους. Αν και έχουν αναγνωριστεί σχεδόν 50 διαφορετικά είδη φυσικών ζεόλιθων και έχουν δημιουργηθεί περισσότερα από 100 είδη συνθετικών ζεόλιθων, το κοιτασματολογικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στους ιζηματογενείς σχηματισμούς που περιέχουν τα είδη: κλινοπιλόλιθο, μορντενίτη, ανάλκιμο, χαμπαζίτη, νατρόλιθο και φιλλιψίτη [8].

Τα περισσότερα σχετικά καθαρά αποθέματα ζεόλιθου βρίσκονται κοντά σε ηφαιστειογενείς περιοχές. Οι περισσότεροι γεωλόγοι συμφωνούν ότι υπάρχουν ακόμη αρκετά αποθέματα για να ανακαλυφθούν σε λιγότερο εξερευνημένες ηφαιστειογενείς περιοχές του κόσμου. Προκαταρκτικές γεωλογικές εξερευνήσεις στην Αιθιοπία έχουν δείξει ότι εκτεταμένα αποθέματα (αρκετά εκατομύρια τόννοι) σχετικά καθαρού ζεόλιθου υπάρχουν στην Κοιλάδα Rift της Ανατολικής Αφρικής. Άλλα ζεολιθικά αποθέματα είναι γνωστά από την Κένυα και την Τανζανία.

Το 1927 ο Leonard περιέγραψε την πρώτη χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων X για την αναγνώριση στην σύνθεση ορυκτών. Οι πρώτες δομές ζεόλιθων προσδιορίστηκαν το 1930 από τους Taylor και Pauling. Το 1932 ο McBain καθιέρωσε τον όρο “μοριακό κόσκινο” για να καθορίσει πορώδη στερεά υλικά που δρουν ως κόσκινα σε μοριακή βάση.

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '30 οι R. Barrer και J. Sameshima έκαναν εκτενή δουλειά στη σύνθεση των ζεόλιθων. Το 1948 ο Richard Barrer πρώτος συνέθεσε ένα συνθετικό ζεόλιθο. Περίπου στον ίδιο χρόνο, ο Milton κατασκεύασε το συνθετικό ζεόλιθο A.

Νέοι φυσικοί ζεόλιθοι ανακαλύπτονται ακόμη και νέοι συνθετικοί ζεόλιθοι εφευρίσκονται σε πολλά εργαστήρια σε όλο τον κόσμο.

Υπάρχουν πολυάριθμοι φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι, ο καθένας με μία μοναδική δομή. Τα μεγέθη των πόρων που διατίθενται βιομηχανικά κυμαίνονται από 3 Å μέχρι περίπου 8Å. Κάποια από τα εμπορικά υλικά (φυσικά και συνθετικά) είναι: A, beta, μορντενίτης και ZSM-5 [9].

Η επιλογή των εφαρμογών για τις οποίες προορίζεται το κάθε είδος ζεόλιθου καθορίζεται από τις θεμελιώδεις φυσικο-χημικές του ιδιότητες, οι οποίες με τη σειρά τους σχετίζονται άμεσα με τη χαρακτηριστική κρυσταλλική του δομή και τη χημική του σύσταση.

4. ΑΓΟΡΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Οι ζεόλιθοι σχηματίστηκαν από τις αρχαίες ροές ηφαιστειακής τέφρας που εγκαθίστανται στις γειτονικές θάλασσες και λίμνες. Λόγω της αρνητικά φορτισμένης δομής τους έλκουν και συγκρατούν πολλά θετικά φορτισμένα ιόντα, απορροφούν πολλούς περιβαλλοντικούς ρύπους, ενώ παράλληλα λειτουργούν και ως καταλύτες σε διάφορες διεργασίες. Το ανοικτό κρυσταλλικό τους πλέγμα και η πορώδης δομή καθιστά τους ζεόλιθους ικανούς να προσροφούν πολλούς διαφορετικούς τύπους αερίων, υγρασία, ραδιοενεργά στοιχεία και πληθώρα άλλων υλικών. Τα κανάλια στη δομή των ζεόλιθων παρέχουν μία μεγάλη ειδική επιφάνεια, όπου μπορούν να λάβουν μέρος χημικές αντιδράσεις. Αυτή η μοναδική ομάδα φυσικών ορυκτών έχει σημαντικές βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες και αναφέρονται συχνά ως «μοριακά κόσκινα».

Αυτά τα μοναδικά χαρακτηριστικά παρέχουν σημαντικά οφέλη και πλεονεκτήματα στο δυναμικό της αγοράς (τεχνολογικά και οικονομικά) σε διάφορους τομείς μεταξύ των οποίων σε βιομηχανικές, γεωργικές, περιβαλλοντικές, πετρελαϊκές και εμπορικές αγορές. Η τρέχουσα αγορά των ζεόλιθων μπορεί να αναλυθεί σε τρεις ευδιάκριτες περιοχές: στους φυσικούς ζεόλιθους, στους συνθετικούς ζεόλιθους, και στα συνθετικά συστατικά απορρυπαντικών. Και οι τρεις αυτές αγορές αντιμετωπίζουν ευκαιρίες για επέκταση λόγω των περιβαλλοντικών εφαρμογών τους.

Η παγκόσμια κατανάλωση φυσικών ζεόλιθων εκτιμάται σε 3.98 εκατομμύρια τόνους ετησίως (2001) με βάση την αναφερόμενη παραγωγή από κάποιες χώρες αλλά και βάσει εκτιμήσεων της παραγωγής δημοσιευμένων σε εμπορικά περιοδικά. Από αυτή την ποσότητα 2,6 εκατ. τόνοι κατανέμονται στην κινέζικη αγορά για το κτίσιμο της υποδομής τους (βιομηχανία τσιμέντου). Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε πολλά μέρη στον κόσμο αλλά είναι σχετικά καινούργιοι στην Βόρεια Αμερική. Στις ΗΠΑ η κατανάλωση των φυσικών ζεόλιθων είναι μικρότερη της παραγόμενης ποσότητας. Ενδεικτικά αναφέρεται βάσει πηγών των Γεωλογικών Ερευνών των ΗΠΑ, ότι το 1998 πωλήθηκαν 31.200 μετρικοί τόνοι ζεόλιθου, ενώ η παραγωγή ανερχόταν σε 38.500 μετρικούς τόνους. Η Ανατολική Ευρώπη (παραγωγή 2001: 45.000-50.000 μετρικοί τόνοι), η Δυτική Ευρώπη (κατανάλωση 2001: 30.000 μετρικοί τόνοι), η Αυστραλία και η Ασία είναι οι παγκόσμιοι ηγέτες στον εφοδιασμό της διαρκώς αυξανόμενης παγκόσμιας ζήτησης σε ζεόλιθο [10], [11].

Η αγορά αυτή αυξάνεται σε 4.58 εκατ. μετρικούς τόνους ετησίως το 2005, ενώ αναμένεται να αυξηθεί σε 5.5 εκατ. μετρικούς τόνους το 2010. Η κατανάλωση συνθετικών ζεόλιθων εκτιμάται σε 1.36 εκατ. μετρικούς τόνους το 2001. Το 2005 αυξάνεται σε 1.61 εκατ. μετρικούς τόνους ετησίως, ενώ αναμένεται να αυξηθεί σε 1.86 εκατ. μετρικούς τόνους το 2010. Επομένως η ολική κατανάλωση ζεόλιθων φτάνει μέσα στο 2005 σε 6.19 εκατ. μετρικούς τόνους ετησίως και αναμένεται σε 7.36 εκατ. μετρικούς τόνους ετησίως το 2010. Η αξία αυτής της αγοράς υπολογίζεται σε \$2.52 δισεκατομμύρια για το 2005 και σε \$2.94 δισεκατομμύρια δολάρια το 2010 [12], [13].

Όσον αφορά τις τιμές των φυσικών ζεόλιθων, αυτές ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα με την περιεκτικότητα σε ζεόλιθο και την κατεργασία. Οι αναφερόμενες τιμές είναι μόνο ενδεικτικές, ενώ οι ακριβείς τιμές εξαρτώνται από τους όρους του συμβολαίου μεταξύ του πωλητή και του αγοραστή. Οι μέσες τιμές για φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους καθώς και για τις διάφορες εφαρμογές δίνονται στον πίνακα 4.1.

Τύπος ζεόλιθου/εφαρμογές	Τιμή σε δολάρια ανά μετρικό τόνο
Φυσικοί ζεόλιθοι	
<u>Βιομηχανική ή αγροτική χρήση</u>	
Κοκκώδη προϊόντα (κάτω των 40mesh)	30-70
Αλεσμένο υλικό (-40 έως -325mesh)	50-120
Άμμος κατοικιδίων, υδατοκαλιέργειες ή απομάκρυνση οσμών	500-4500
Συνθετικοί ζεόλιθοι	
<u>Καταλύτες</u>	
Καταλυτική πυροδιάσπαση	1500-3000
Διάσπαση H/C	20,000-25,000
Αναμόρφωση	12,000-15,000
Αλκυλίωση	1000-4000
Υδροκατεργασία	5500-8000
Απορρυπαντικά	1000-3000
Μοριακά κόσκινα	2000-3000

Πίνακας 4.1 : Μέσες τιμές ζεόλιθων για διαφορετικές εφαρμογές (στοιχεία 2001)[13]

Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι εκτιμήσεις της παραγωγής σε συγκεκριμένες χώρες που διαθέτουν υψηλά αποθέματα ζεόλιθου: Κίνα 2,6 εκατ. τόνοι, Κούβα 500.000-600.000 τόνοι, Ιαπωνία 140.000-160.000 τόνοι, ΗΠΑ 40.000 τόνοι, Ουγγαρία 10.000-20.000 τόνοι, Σλοβακία 12.000 τόνοι, Γεωργία 6.000 τόνοι, Νέα Ζηλανδία 5.000 τόνοι, Ελλάδα 4.750 τόνοι, Καναδάς, Ιταλία και άλλες δημοκρατίες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης από 4.000 τόνους, Αυστραλία 3.880 τόνοι, Βουλγαρία 2000 τόνοι και Νότια Αφρική 1.000-2.000 τόνοι. Μικρά ποσά φυσικών ζεόλιθων παράγονται επίσης στην Αργεντινή, την Γερμανία και την Ινδονησία (Πίν. 4.2) [11].

ΧΩΡΑ	ΕΤΗΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
Κίνα	2.5 εκατ. Τον
Κούβα	500-600 χιλ. τον.
Ιαπωνία	140-160 χιλ. τον.
Η.Π.Α.	36 χιλ. τον.
Ουγγαρία	10-20 χιλ. τον.
Σλοβακία	9 χιλ. τον.
Γεωργία	6 χιλ. τον
Ελλάδα	4-5 χιλ. τον.
Ν. Ζηλανδία	5 χιλ. τον.
Βουλγαρία	2 χιλ. τον.
Β. Αφρική	1-2 χιλ. τον.
Άλλες χώρες*	4 χιλ. τον.

Πίνακας 4.2: Παγκόσμια παραγωγή(στοιχεία 2001)[11]

* Αυστραλία, Καναδάς και Δημοκρατίες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης

Η αγορά των ζεόλιθων στις ΗΠΑ - η μεγαλύτερη εκ των οποίων αφορά την κατεργασία υδατικών αποβλήτων, συστατικά απορρυπαντικών και παραγωγή καταλυτών - διευρύνεται διαρκώς καθώς νέες εφαρμογές αναπτύσσονται. Πεδία αυξανόμενου ενδιαφέροντος αποτελούν οι περιβαλλοντικοί καθαρισμοί βαρέων μετάλλων και ραδιοενεργών υλικών αλλά και το υψηλής τεχνολογίας πεδίο της κατάλυσης σε πετροχημικές και διωλιστικές διεργασίες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι φυσικοί ζεόλιθοι δεν έχουν κερδίσει - τουλάχιστον ακόμη - την εμπορική σημαντικότητα των συνθετικών ζεόλιθων εξαιτίας των περιορισμών στην διαθεσιμότητα, των μεγάλων διακυμάνσεων στην ορυκτολογική σύσταση, το μέγεθος των κρυστάλλων, το πορώδες και τη διάμετρο των πόρων. Παρά τη μεγάλη παγκόσμια κατανάλωση των 4 εκατ. μετρικών τόνων χρησιμοποιούνται σε ένα αριθμό εφαρμογών χαμηλής τεχνολογίας περιορισμένης αγοραστικής αξίας. Τα πεδία εφαρμογής των φυσικών ζεόλιθων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε χρήση οικοδομικών υλικών, στη γεωργία και σε άλλες εφαρμογές. Η κατανάλωση σε αυτούς τους τομείς είναι σε αναλογία 6:2:1. Οι ιδιότητες προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής των φυσικών ζεόλιθων βρίσκουν διάφορες εφαρμογές όπως σε άμμο κατοικιδίων, απομάκρυνση οσμών, λιπάσματα, εδαφοβελτιωτικό, πρόσθετο ζωοτροφών, κατεργασία νερού, υδατοκαλλιεργείες, δέσμευση ραδιενεργών υλικών και βαρέων μετάλλων από ρεύματα υδατικών αποβλήτων, αποθήκευση ενέργειας, ηλιακή ψύξη, παραγωγή χαρτιού, διαχωρισμό αερίων, έλεγχο ρύπανσης και διάφορες άλλες χρήσεις.

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι κατέχουν μεγάλο όγκο αγορών ως δομικά υλικά απορρυπαντικών (85%), ως καταλύτες δύλισης πετρελαίου και πετροχημικών διεργασιών (8-9%) και μία ποικιλία χρήσεων ως προσροφητές, ξηραντικά υλικά και μοριακά κόσκινα (6-7%) [13].

Η ταχέως αναπτυσσόμενη αγορά υψηλής τεχνολογίας καταλυτών από συνθετικό ζεόλιθο κρατά το μέλλον της βιομηχανίας όσον αφορά τη μετατροπή μεθανόλης σε βενζίνη υψηλής ποιότητας, απαλλαγμένη από θείο και άζωτο, ή σε προϊόντα που βελτιώνουν τον αριθμό οκτανίου της βενζίνης χωρίς τη χρήση μολύβδου. Η Mobil παρήγαγε τον πρώτο καταλύτη από ζεόλιθο για την πυροδιάσπαση του πετρελαίου το 1962, ανατρέποντας την βιομηχανία πετρελαίου παγκοσμίως αυξάνοντας την απόδοση βενζίνης από ακατέργαστο πετρέλαιο. Στη χημική βιομηχανία οι καταλύτες αυτοί έχουν γίνει απολύτως αναγκαίοι σε πολλές διεργασίες, περιλαμβάνοντας τις διεργασίες παραγωγής πολυεστέρα και πλαστικών [14].

Στην Ελλάδα, μικρής αλλά ανοδικής πορείας εκμεταλλεύσεις ζεολίθων για χρήση τους στις ζωοτροφές, πραγματοποιούνται από το κοιτάσμα της περιοχής Πενταλόφου νομού Έβρου. Γενικά, στην Ελλάδα αναφέρονται ζεολιθικοί τόφοι στο σύμπλεγμα των νησιών Μήλου-Κιμώλου-Πολύαιγου, στην Σαντορίνη, την Μυτιλήνη,

την δυτική Σάμο, την Κομοτινή, τις Σάπες, την Αλεξανδρούπολη, το Διδυμότειχο και την Ορεστιάδα. Η ετήσια παραγωγή ανέρχεται στις 4 με 5 χιλιάδες τόνους και με την εκμετάλλευσή τους ασχολείται η εταιρία S&B Industrial Minerals S.A. (πρώην Αργυρομεταλλευμάτων και Βαρυτίνης).

Η παγκόσμια αγορά των ζεόλιθων θεωρείται ιδιαίτερα σταθερή με όχι πολύ σημαντική ανάπτυξη σύμφωνα με αναφορές [13] από την PQ Corporation, την μεγαλύτερη στον κόσμο παραγωγό ζεόλιθων που χρησιμοποιούνται στα απορρυπαντικά με μερίδιο αγοράς 14%. Ωστόσο, η ανάλυση των τρεχουσών τάσεων όσον αφορά τόσο τους φυσικούς όσο και τους συνθετικούς ζεόλιθους είναι απαραίτητη για την προβολή των μελλοντικών τάσεων της συνολικής αγοράς των ζεόλιθων την επόμενη δεκαετία.

5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

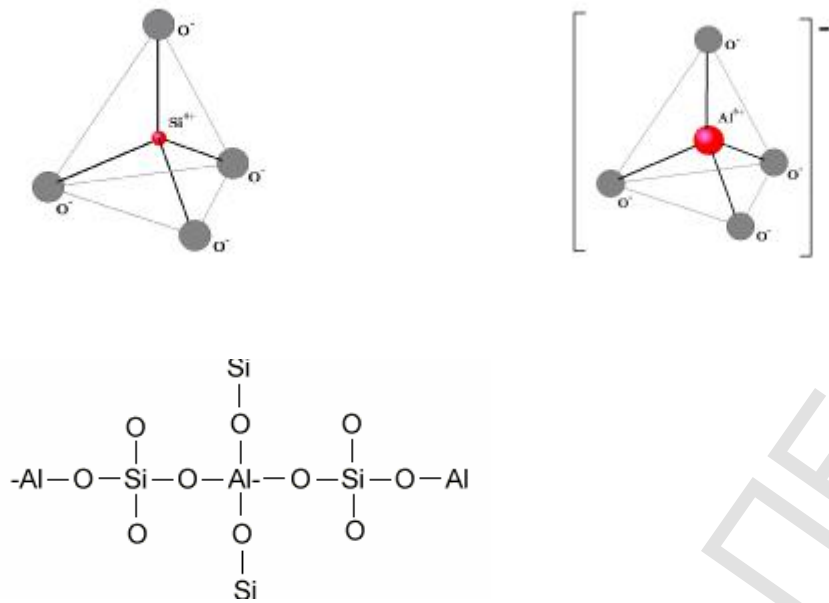
5.1 Δομή ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη κρυσταλλικά στερεά με καλά καθορισμένη δομή. Η θεμελιώδης δομική μονάδα των ζεόλιθων είναι το τετράεδρο πυριτίου ή αργιλίου. Το κάθε οξυγόνο ανήκει σε δύο τετράεδρα.

Κατατάσσονται στην κατηγορία των τεκτοπυριτικών ορυκτών γιατί αποτελούνται από ένα απεριόριστα εκτεταμένο στο χώρο τρισδιάστατο πλέγμα που τα επιμέρους τμήματά του είναι τετράεδρα αργιλίου-πυριτίου τύπου $(\text{Si}+\text{Al})\text{O}_4$ (Σχ. 5.1.1 και 5.1.2). Κάθε τρισδιάστατη κατανομή στο χώρο των τετραέδρων αυτών σε μία απλή γεωμετρική μορφή συνιστά ένα πολύεδρο ή αλλιώς όπως συχνά αναφέρεται μία «δευτερογενή δομική μονάδα» (σχ. 5.1.3). Παραδείγματα αυτών των δομικών μονάδων αποτελούν οι μονοί δακτύλιοι 4 ή 6 κυβικών σειρών και σειρές εξαγωνικών πρισμάτων ή διπλών εξαμελών δακτυλίων (Σχ.5.1.1).

Οι συνδυασμοί των συνδεδεμένων δακτυλίων στους ζεόλιθους δημιουργούν συστήματα καναλιών και σχετικά μεγάλων κοιλοτήτων. Στο εσωτερικό των συστημάτων αυτών βρίσκονται ασθενώς συνδεδεμένα κατιόντα και μόρια νερού. Η παρουσία των κατιόντων, που στην πλειοψηφία τους ανήκουν στην ομάδα των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), εξισορροπεί την ύπαρξη αρνητικού φορτίου, που προκύπτει από την υποκατάσταση του τετρασθενούς πυριτίου από το τρισθενές αργίλιο στο πλέγμα των ορυκτών. Κάθε ιόν K^+ ή Na^+ μπορεί να εξουδετερώσει ηλεκτρικά το φορτίο ενός τετραέδρου αργιλίου ενώ κάθε ιόν Ca^{2+} ή Mg^{2+} δύο.

Ο γενικός χημικός τύπος που περιγράφει έναν ζεόλιθο είναι: $\text{M}_{2/n}\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ όπου M μονοσθενές ή δισθενές εναλλάξιμο κατιόν, n το σθένος του κατιόντος, x αριθμός μεταξύ 2 και 10 και y αριθμός μεταξύ 2 και 7. Ο λόγος $\text{M}_{2/n}\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ είναι ίσος με 1, ενώ ο λόγος $(\text{Si}+\text{Al}) / \text{O}$ είναι πάντοτε ίσος με 2.



Σχήμα 5.1.1: Τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου, βασική δομή ζεόλιθου[15]

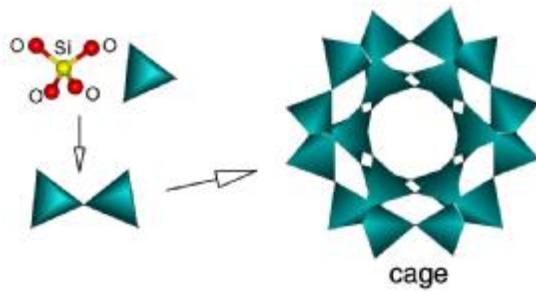
Τα κρυσταλλικά πλέγματα των ζεόλιθων μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες βάσει του τρόπου σύνδεσης των τετραέδρων:

- ∅ Περισσότεροι δεσμοί προς μία κρυσταλλογραφική διεύθυνση
- ∅ Περισσότεροι δεσμοί σε ένα επίπεδο
- ∅ Παρόμοιο πλήθος δεσμών σε όλες τις διευθύνσεις

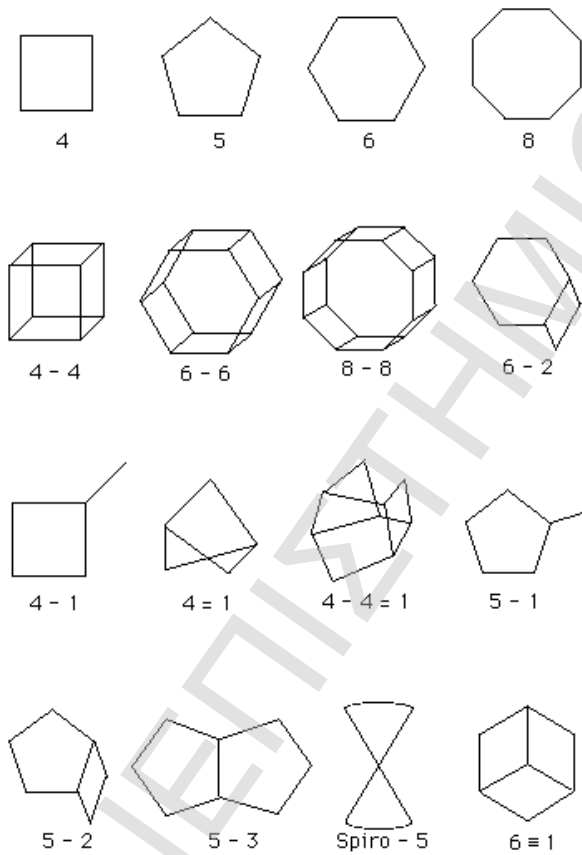
Η ποσότητα του νερού που μπορούν να απορροφήσουν κυμαίνεται από 10 μέχρι 20% της μάζας του άνυδρου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται συνεχώς με θέρμανση από τους 100 έως τους 350°C και επαναπροσλαμβάνεται με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία δωματίου.

Η κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων είναι αξιοσημείωτα «ανοικτή», με όγκους κενών που φτάνουν το 50% του άνυδρου μέλους. Αγωγοί ή κανάλια διαστάσεων από 2 μέχρι 8Å στη διάμετρο οδηγούν σε μεγάλες τρισδιάστατες κοιλότητες όπου είναι δυνατό να απορροφηθούν μεγαλομοριακές ενώσεις αλλά και κατιόντα. Το σύστημα των αγωγών και κοιλοτήτων είναι διαφορετικό σε κάθε ζεολιθική δομή, όπως είναι και τα μεγέθη των ανοιγμάτων εισόδου, επιτρέποντας έτσι σε μεγάλη ποικιλία μορίων να δεσμεύονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των ζεόλιθων [16]. Όσο πιο ανοικτά είναι

τα κανάλια στα στενότερα σημεία τους, τόσο μεγαλύτερα είναι τα κατιόντα που μπορούν να εισέλθουν στη δομή των ορυκτών. Ως εκ τούτου οι ζεόλιθοι μπορούν να δράσουν ως μοριακά κόσκινα, ενώ καθένας από αυτούς έχει ένα χαρακτηριστικό ανώτατο όριο για το μέγεθος του μορίου ή ιόντος που μπορεί να δεσμεύσει.



Σχήμα 5.1. 2[17]



Σχήμα 5.1.3. Δευτερογενείς δομικές μονάδες (SBU) στους ζεόλιθους

Στα περισσότερα ορυκτά της ομάδας τα κατίοντα και τα μόρια νερού μπορούν να μετακινηθούν άμεσα ή να αντικατασταθούν από άλλα χωρίς να λάβει χώρα διατάραξη του πλέγματος, ενώ παράλληλα οι θέσεις και η χαλαρή δέσμευση αυτών καθιστά εφικτές και ως ένα βαθμό αντιστρέψιμες τις διαδικασίες αφυδάτωσης και ιοντοεναλλαγής.

Οι ζεόλιθοι διαιρούνται σε τρεις κύριες ομάδες βάσει της δομής και της μορφολογίας τους:

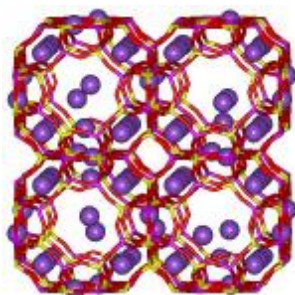
- Ø Ομάδα νατρώλιθου: περιλαμβάνει τα ορυκτά νατρώλιθος, τομσονίτης, γισμοδίνης και γοναρδίτης. Σε αυτή την ομάδα οι δεσμοί είναι περισσότεροι κατά μήκος μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης από όσο εκατέρωθεν αυτής πράγμα που οδηγεί σε ινώδη μορφολογία και σχιστότητα
- Ø Ομάδα χιουλανδίτη: σε αυτήν ανήκουν οι ζεόλιθοι χιουλανδίτης, κλινοπιλόλιθος, στιλβίτης και επιστιλβίτης. Οι δεσμοί είναι περισσότεροι κατά μήκος ενός επιπέδου από ό,τι σε διευθύνσεις εκατέρωθεν αυτού πράγμα που δημιουργεί φυλλώδη σχιστότητα
- Ø Ομάδα αρμοτόμου: περιλαμβάνει τους ζεόλιθους αρμοτόμο, φιλλιψίτη, χαμπαζίτη. Οι δεσμοί έχουν την ίδια ένταση σε όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Η μορφή του ερμιονίτη αν και παρόμοια με τα ορυκτά αυτής της ομάδας, έχει χαρακτήρα που πλησιάζει περισσότερο την μορφή αλυσίδας [18].

Όσον αφορά τους συνθετικούς ζεόλιθους είναι ανόργανα υλικά αργιλοπυριτικής σύστασης, τα οποία αποτελούν υποκατάστατα των φυσικών ζεόλιθων γιατί έχουν ανάλογες ιδιότητες. Από τη δεκαετία του '50 έχει αρχίσει η παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων υψηλής χημικής καθαρότητας και καθορισμένης κρυσταλλικής δομής. Διακρίνουμε δύο τύπους συνθετικών ζεόλιθων.

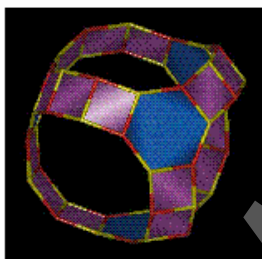
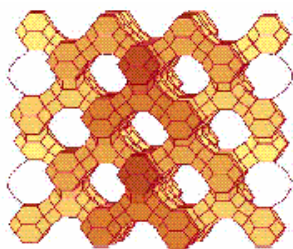
Ζεόλιθος Α: αποτελείται από μονάδες διπλών δακτυλίων ή κύβων. Αυτή η διάταξη δημιουργεί ένα πολύεδρο γνωστό σαν ελλιπές οκτάεδρο. Ο ζεόλιθος Α έχει χημικό τύπο: $(\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (σχήμα 5.1.4).

Ζεόλιθοι X και Y: έχουν πλέγμα με διάταξη παραπλήσια του ζεόλιθου Α, στην οποία οφείλουν τις ιδιαίτερες ικανότητες προσρόφησης και τις καταλυτικές ιδιότητές τους, που είναι αποτέλεσμα αυξημένης ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων. Τόσο ο ζεόλιθος Α όσο και οι X, Y έχουν τρισδιάστατα συστήματα διαύλων (σχήμα 5.1.5).

Η κυψελίδα τους αποτελείται από τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους και έξι τετραμελείς. Ο ζεόλιθος Y ($\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$) συγκριτικά με τον ζεόλιθο X ($(\text{Na}_{86})(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}) \cdot 264\text{H}_2\text{O}$) έχει μεγαλύτερη αναλογία Si/Al.



Σχήμα 5.1. 4: Νατριούχος ζεόλιθος A, που χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό νερού σε σκόνες απορρυπαντικών



Σχήμα 5.1.5: Τρισδιάστατο πλέγμα των συνθετικών ζεόλιθων X και Y.

5.2 Φυσικές ιδιότητες ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί αλλά μερικά είδη έχουν χρώμα φαιό ή πρασινωπό, που προέρχεται από ασήμαντες ποσότητες προσμίξεων οξειδίων του σιδήρου, αργλικών ορυκτών ή άλλων ουσιών.

Έχουν ιδιαίτερα χαμηλό ειδικό βάρος λόγω της πορώδους δομής τους που κυμαίνεται από 1.9 μέχρι 2.4gr/cm³. Η σκληρότητά τους κυμαίνεται από 3.5 μέχρι 5.5 της κλίμακας Mohs. Η θερμική τους σταθερότητα είναι περίπου μέχρι τους 700°C.

Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1.47 και 1.52. Οι δείκτες διάθλασης είναι ευαίσθητοι σε αλλαγές της περιεκτικότητας σε νερό και σε κατιόντα, καθώς και σε μεταβολές της αναλογίας Si/Al. Οι δείκτες

διάθλασης μειώνονται σημαντικά όταν αυξηθεί η αναλογία Si/Al. Αυτή η συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και για τον ανάλκιμο, το χαμπαζίτη, το φιλιπσίτη και τον θομσονίτη [18], [19].

Ιδιαίτερη σημαντική φυσική ιδιότητα των ζεόλιθων είναι η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα, η οποία είναι ιοντικής μορφής και δημιουργείται λόγω της μετακίνησης των κατιόντων στο ζεολιθικό πλέγμα.

5.3 Χημικές ιδιότητες ζεόλιθων

Οι χαρακτηριστικότερες χημικές ιδιότητες των ζεόλιθων που βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών στον εμπορικό και βιομηχανικό τομέα είναι οι ακόλουθες:

Προσρόφηση: Μεγάλο ενδιαφέρον προκαλεί η παρουσία μεγάλων κενών χώρων, καναλιών και συγκοινωνούντων κοιλοτήτων στο πλέγμα των ζεόλιθων. Όταν ο ζεόλιθος αφυδατωθεί, το κρυσταλλικό υλικό που παραμένει διαθέτει κενά με συγκεκριμένο μέγεθος και εκτεταμένη εσωτερική επιφάνεια. Από το 1909 ήταν ήδη γνωστό ότι οι άνυδροι ζεόλιθοι μπορούσαν αμφίδρομα να απορροφήσουν διάφορες αέριες ουσίες όπως αμμωνία, ατμούς ιωδίου ή ατμούς υδραργύρου. Παρατηρήθηκε ότι ο άνυδρος ζεόλιθος απορροφούσε μεθυλική και αιθυλική αλκοόλη αλλά όχι και τα μόρια της ακετόνης, του αιθέρα και του βενζολίου. Η διεργασία αυτή εξαρτάται από το είδος του εκάστοτε ζεόλιθου αλλά και από το μέγεθος και το σχήμα των δεδομένων μορίων. Πιο συγκεκριμένα μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δεν μπορούν να μπουν σε όλα τα κοιλώματα της δομής των ζεόλιθων κι έτσι είναι αδύνατον να προσροφηθούν, ενώ μόρια με μικρότερη διάμετρο από αυτή των καναλιών μπορούν να προσροφηθούν. Στην αρχή αυτής της εκλεκτικής συμπεριφοράς βασίζεται ο γνωστός για τους ζεόλιθους όρος ως «μοριακά κόσκινα» (molecular sieves) που βρίσκει ευρεία εφαρμογή στον διαχωρισμό αερίων.

Πέρα από το μέγεθος των καναλιών, οι ιδιότητες του μοριακού κόσκινου εξαρτώνται και από την παρουσία κατιόντων που μπορούν να φράξουν τα κανάλια. Το μέγεθος ενός ανοίγματος μπορεί να αυξηθεί, μειώνοντας τον αριθμό ή το μέγεθος των κατιόντων μέσω ιοντοεναλλαγών. Αναφέρεται χαρακτηριστικά το παρακάτω παράδειγμα.. Η Na^+ μορφή του ζεόλιθου A έχει μικρότερες διαστάσεις πόρων από ό,τι αναμένεται για το άνοιγμα του οκταμελούς του δακτυλίου. Αυτό οφείλεται στη κατάληψη θέσεων από τα ιόντα νατρίου, που μπλοκάρουν μερικώς το άνοιγμα του οκταμελούς δακτυλίου. Όταν τα ιόντα νατρίου εναλλάσσονται, για το μεγαλύτερο ιόν

του καλίου, η διάμετρος του πόρου ελαττώνεται τόσο ώστε μόνο τα πολύ μικρά πολικά μόρια να μπορούν να απορροφηθούν. Εάν το δισθενές Ca^{2+} χρησιμοποιηθεί για να εξισορροπήσει το φορτίο του πλέγματος, το ωφέλιμο άνοιγμα των πορών διευρύνεται καθώς απαιτείται μόνο ο μισός αριθμός των ιόντων. Τα ιόντα αυτά καταλαμβάνουν θέσεις στους κενούς χώρους του ζεόλιθου και δεν μειώνουν την ενεργή διάμετρο των πόρων στον οκταμελή δακτύλιο.

Στους περισσότερους ζεόλιθους τα ιόντα K και Na τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από τα δισθενή ιόντα Ca και Mg λόγω του ότι είναι μονοσθενή και έτσι συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο [18], [19].

Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων

Ιοντοεναλλαγή ορίζεται ως η αντιστρέψιμη διαδικασία κατά την οποία δύο φάσεις που βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους ανταλλάσσουν ιόντα, έως ότου αποκατασταθεί ισορροπία. Οι δύο φάσεις μπορεί να είναι:

- 1) διάλυμα ιόντων σε κατάλληλο διαλύτη.
- 2) ένα στερεό υλικό με ελάχιστη διαλυτότητα στον παραπάνω διαλύτη που φέρει ιονισμένες ομάδες χημικά προσδεμένες στο υλικό, γνωστές ως ιονογενείς ομάδες. Το υλικό αυτό είναι γνωστό ως ιοντοεναλλάκτης (ion exchanger).

Οι ζεόλιθοι αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα φυσικών ορυκτών ιοντοεναλλακτών. Για να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα στον ιοντοεναλλάκτη, θα πρέπει να υπάρχει αριθμός ιόντων αντίθετου φορτίου προς τις ιονογενείς ομάδες. Τα ιόντα αυτά λέγονται αντισταθμιστικά και δεν προσδένονται ισχυρά στον ιοντοεναλλάκτη, έτσι ώστε όταν αυτός έρθει σε επαφή με ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη τα ανταλλάξιμα ιόντα του ιοντοεναλλάκτη να είναι σε θέση να ανταλλάγουν αντιστρεπτά με ένα στοιχειομετρικό ισοδύναμο ποσό άλλων ιόντων του ίδιου φορτίου που περιέχονται στο διάλυμα μέχρι να αποκατασταθεί ισορροπία. Έτσι και στο ζεόλιθο που έχει όπως προαναφέρθηκε αρνητικά φορτισμένο πλέγμα, η εξισορρόπηση του φορτίου γίνεται παρουσία κατιόντων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, τα οποία δεν καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις αλλά κινούνται ελεύθερα στους κενούς χώρους του πλέγματος.

Ιοντοεναλλάκτες που φέρουν θετικά φορτία λέγονται ιοντοεναλλάκτες κατιόντων, ενώ αυτοί που φέρουν αρνητικά, ιοντοεναλλάκτες ανιόντων. Δεδομένου ότι η ιοντοεναλλαγή είναι μία αντιστρεπτή διαδικασία, ένας ιοντοεναλλάκτης που

έχει αποδώσει όλα τα ιόντα του και έχει πλέον εξαντληθεί μπορεί να αναγεννηθεί με ένα διάλυμα του κατιόντος αυτού. Στη διαδικασία αναγέννησης η πρώτη διαδικασία αντιστρέφεται και το στερεό μετατρέπεται πάλι στην αρχική του μορφή.

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange Capacity, CEC) ενός ιοντοεναλλάκτη αποτελεί την ποσοτική έκφραση του αριθμού των θέσεων ανά μονάδα βάρους αυτού, που μπορούν να συγκρατήσουν κατιόντα μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων.

Είναι πιθανόν ο ιοντοεναλλάκτης να περιέχει και διαλυμένα άλατα. Ο όγκος των κατιόντων που περιέχονται υπό μορφή αλάτων, ως ελεύθερα κατιόντα, συνοδεύει ισάριθμων ανιόντων (δηλαδή των προσροφημένων ιόντων), δεν αποτελεί ποσοστό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και κατά την μέτρηση αυτής θα πρέπει να αφαιρείται από το τελικό αποτέλεσμα. Ως εκ τούτου η ιοντοεναλλακτική ικανότητα ισούται με το πλεόνασμα των κατιόντων έναντι των ανιόντων ανά μονάδα βάρους του ιοντοεναλλάκτη.

Η συνηθέστερη μονάδα μέτρησης της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας είναι σε γραμμοϊσοδύναμα (meq) ανά 100gr στερεού.

Στον πίνακα 5.3.2 δίνονται οι ιοντοεναλλακτικές ικανότητες και οι χημικοί τύποι των πιο κοινών φυσικών και συνθετικών ζεόλιθων.

Ζεόλιθος	Χημικός τύπος	C.E.C. (meq/g)
Κλινοπτιλόλιθος	$(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	[2.16 meq/g]
Μορντενίτης	$(\text{Na}_8)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	[2.29 meq/g]
Εριονίτης	$(\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{K}_2)(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	[3.14 meq/g]
Χαμπαζίτης	$(\text{Na}_6\text{K}_6)(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	[3.70 meq/g]
Φίλιπσίτης	$(\text{Na}_5\text{K}_5)(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	[3.87 meq/g]
Ανάλκιμο	$(\text{Na}_{16})(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	[4.54 meq/g]
Λωμονίτης	$(\text{Ca}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	[4.25 meq/g]
Νατρόλιθος	$(\text{Na}_{16})(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	[5.25 meq/g]
Φαγιασίτης	$(\text{Na}_{58})(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 240\text{H}_2\text{O}$	[3.39 meq/g]
Συνθετικός ζεόλιθος Α	$(\text{Na}_{12})(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	[5.48 meq/g]
Συνθετικός ζεόλιθος Χ	$(\text{Na}_{86})(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}) \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	[4.73 meq/g]

Πίνακας 5.3.1: Χημικοί τύποι και ιοντοεναλλακτικές ικανότητες κοινών ζεόλιθων[18],[20]

Η ιοντοεναλλαγή στο ζεόλιθο συνοδεύεται από αλλαγή της σταθερότητας, της προσροφητικής ικανότητας, της εκλεκτικότητας, της καταλυτικής δραστηριότητας και άλλων ιδιοτήτων.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ζεόλιθου ελέγχεται, όπως ειπώθηκε, από την αναγκαιότητα για την τήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας αλλά εξαρτάται μεταξύ άλλων από την θερμοκρασία, το pH, τη φύση του διαλύτη, την συγκέντρωση του ιόντος και στις δύο φάσεις και την επιλεκτικότητα του ζεόλιθου προς τα ιόντα που συμμετέχουν στην ιοντοεναλλαγή.

Επίσης ο βαθμός ιοντοεναλλακτικής ικανότητας εξαρτάται και από την αναλογία των δομικών κατιόντων του πλέγματος (Si/Al) και από τη φύση των ανταλλάξιμων κατιόντων (μέγεθος κατιόντος άνυδρου και ενυδατωμένου, φορτίο κατιόντος) [21].

Ακόμη και μεταξύ δειγμάτων του ίδιου ζεολιθικού είδους από διαφορετικές αποθέσεις, προσδιορίζονται μεγάλες διαφορές στο βαθμό της ιοντοεναλλακτικής

ικανότητας. Η γνώση της σύστασης του ζεολιθικού υλικού, η οποία εξαρτάται από τις γεωλογικές συνθήκες γένεσής του, είναι απαραίτητη διότι καθορίζει την επιδεκτικότητα που παρουσιάζεται κατά την ιοντοεναλλαγή.

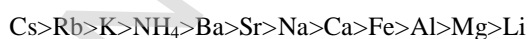
Ιοντικός αποκλεισμός

Ιοντικός αποκλεισμός καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο ένα κατιόν λόγω του μεγάλου μεγέθους του αδυνατεί να εισέλθει στο πλέγμα ενός ιοντοεναλλάκτη. Ο ιοντικός αποκλεισμός αποτελεί σημαντική παράμετρο σε αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής που περιλαμβάνουν ζεόλιθους, επηρεάζοντας τον τρόπο με τον οποίο τα κατιόντα δεσμεύονται από αυτούς είτε αποκλείοντας την είσοδο κάποιων κατιόντων με μεγάλη ακτίνα ενυδάτωσης στα μικρότερα κανάλια και κοιλότητες του πλέγματός τους, είτε καθυστερώντας την δέσμευση ενός ενυδατωμένου κατιόντος λόγω του μεγάλου μεγέθους του.

Ο ιοντικός αποκλεισμός γενικά λαμβάνει χώρα σε ιοντοεναλλάκτες με ανοίγματα μικρής διαμέτρου και αφορά μικρής ακτίνας κατιόντα με μεγάλη ακτίνα ενυδάτωσης. Στα φαινόμενα ιοντικού αποκλεισμού που περιλαμβάνουν ζεόλιθους, μεγαλύτερο ρόλο παίζει η διάμετρος του άνυδρου κατιόντος, το μέγεθος της οποίας ελέγχει την είσοδο ή μη αυτού στα κανάλια και τα κενά του ιστού του ορυκτού.

Εκλεκτικότητα

Όταν κάποιος ιοντοεναλλάκτης έλθει σε επαφή με ένα ιοντικό διάλυμα, κάποια από τα ανταλλάξιμα κατιόντα του θα εγκαταλείψουν το πλέγμα του και θα κινηθούν προς το διάλυμα. Παράλληλα ίσος γραμμοϊσοδυναμικά αριθμός κατιόντων με αυτόν που άφησαν το πλέγμα, θα μετατοπιστεί από το διάλυμα προς το στερεό. Όταν επέλθει χημική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων η αναλογία των συγκεντρώσεων ενός ζεύγους ιόντων στις δύο φάσεις δεν θα είναι η ίδια. Συνήθως ο ιοντοεναλλάκτης επιδεικνύει προτίμηση σε ένα ιόν σε σχέση με κάποιο άλλο, με αποτέλεσμα η αναλογία των κατιόντων στο πλέγμα του να είναι διαφορετική από ό,τι είναι στο περιβάλλον σε αυτό διάλυμα. Η τάση του αυτή να κάνει διάκριση μεταξύ των ιόντων όσον αφορά την πρόσληψή τους, υπό την έννοια πως τείνει να δεσμεύει κάποια κατιόντα πιο έντονα σε σχέση με κάποια άλλα, εκφράζεται με τον όρο εκλεκτικότητα. Ο κλινοπιτλόλιθος εμφανίζει εκλεκτικότητα στα ιόντα μεγάλου μεγέθους και σύμφωνα με τον Ames (1960) η σειρά με την οποία εκφράζεται αυτή η εκλεκτικότητα είναι η ακόλουθη:



6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

6.1 Οικοδομική

- Σαν δομικοί λίθοι.

Οι ζεολιθικοί τόφοι διαθέτουν φυσικές ιδιότητες που τους καθιστούν ιδανικούς για την κατασκευή οικοδομικών λίθων. Χαρακτηρίζονται συνήθως από χαμηλή πυκνότητα, μεγάλο πορώδες και ομοιογενή υφή. Επιπλέον ο πριονισμός και τεμαχισμός τους είναι διαδικασίες που γίνονται με σχετική ευκολία. Σημειώνεται πως η εφαρμογή τους αυτή ξεκίνησε εδώ και δύο χιλιάδες χρόνια. Κτίσματα του πολιτισμού των Μάγιας στο Νέο Μεξικό αποτελούνται από 85-90% μορντενίτη και κλινοπιτλόλιθο. Πολυάριθμοι καθεδρικοί ναοί και δημόσια κτήρια στην Κεντρική Ευρώπη χτίστηκαν από ζεολιθική ηφαιστειακή τέφρα που εξορύχθηκε από την περιοχή Laacher See της Γερμανίας. Οι πρώτες αγροικίες στην Αμερικανική Δύση χτίστηκαν με τεμάχια τοπικά εξορυγμένου εριονίτη, ήταν δροσερές και δεν θρυμματιζόνταν από το άνυδρο, ξηρό κλίμα. Παρόμοιες δομές φτιαγμένες από τεμάχια ζεολιθικών τόφων έχουν εντοπιστεί κοντά σχεδόν σε κάθε κοίτασμα ζεολιθικών τόφων στην Ευρώπη και την Ιαπωνία. [22].

- Στην παραγωγή τσιμέντων ως υποκατάστατα του περλίτη και της κίσηρης.

Τα αφρώδη ζεολιθικά προϊόντα είναι πολύ ισχυρά και ανθεκτικά στην τριβή και απόξεση. Ζεολιθικά ορυκτά χρησιμοποιούνται σε πολλά μέρη του κόσμου (π.χ. ΗΠΑ, πρώην Γιουγκοσλαβία) ως πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντων. Ιδιαίτερα χρήσιμα αποδεικνύονται στην κατασκευή υδραυλικών τσιμέντων όπου το σκυρόδεμα υποβάλλεται σε συνεχή υποβρύχια διάβρωση. Ο ιδιαίτερος ρόλος των ζεολιθών ως συνθετικά των υδραυλικών τσιμέντων συνδέεται με το υψηλό τους περιεχόμενο σε πυρίτιο που τους επιτρέπει να συνδυαστούν και να εξουδετερώσουν το πλεόνασμα του ανθρακικού ασβεστίου που παράγεται κατά την εφαρμογή του σκυροδέματος. Ο ρόλος τους είναι αντίστοιχος με αυτόν της κονιοποιημένης τύρφης ή της ιπτάμενης τέφρας. Στις ΗΠΑ, σχεδόν 1 εκατομμύριο \$ εξοικονομήθηκαν το 1912 κατά τη διάρκεια της κατασκευής του 240 μιλίων μήκους υδραγωγείου του Λος Άντζελες με την αντικατάσταση <25% του απαραίτητου ποζολανικού τσιμέντου με ένα φθινό κλινοπιτλολιθικό τόφο που εξήχθη κοντά στο Tehachapi, στον Καναδά.

- Στην κατασκευή συμπιεσμένων σανίδων σαν υλικό πλήρωσης.

- Στην κατασκευή ελαφρών τούβλων μεγάλης φυσικοχημικής αντοχής [18].

6.2 Πρόσθετα υλικά διατροφής ζώων

Οι πρώτες αναφορές σχετικά με τη χρήση των ζεόλιθων ως προσθετικών στις ζωοτροφές εντοπίζονται στα μέσα της δεκαετίας του '60 και ανήκουν σε Ιάπωνες ερευνητές (Quisenberry 1968). Έκτοτε έχει διεξαχθεί μεγάλος αριθμός πειραμάτων προκειμένου να αποσαφηνιστεί ο ρόλος των φυσικών και συνθετικών ζεόλιθων στη διατροφή των παραγωγικών ζώων και να διευκρινιστεί ο ακριβής τρόπος δράσης που οδηγεί σε αύξηση των αποδόσεων (βάρος ζώου, ποσότητα γάλακτος) και σε αντιμετώπιση ή περιορισμό ορισμένων παθολογικών καταστάσεων. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών ήταν πολλές φορές αντικρουόμενα και οδήγησαν σε αντιφατικά συμπεράσματα σχετικά με την ευεργετική ή μη επίδραση των χρησιμοποιούμενων ζεόλιθων. Ωστόσο ο κλινοπτιλόλιθος έχει επίσημα εγκριθεί, στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης, για χρήση ως συνδετική και αντισυσσωματική πρόσθετη ύλη στην τροφή των χοίρων και των πτηνών στη μέγιστη επιτρεπόμενη δόση των 20g/kg τελικού μίγματος τροφής, σύμφωνα με την Οδηγία 70/524/ΕΟΚ και τις μετέπειτα τροποποιήσεις της (Κανονισμός ΕΚ Νο. 2200/2001 (17.10.2001 L299/1,2&9) [8].

Λόγω της εκλεκτικότητας των φυσικών ζεόλιθων για το NH_4^+ δεσμεύουν το κατιόν και το αποδεσμεύουν βαθμιαία προσλαμβάνοντας παράλληλα Na^+ και K^+ στο στομάχι του ζώου. Ως εκ τούτου η τροφή αφομοιώνεται καλύτερα και το βάρος του ζώου αυξάνεται [18].

Από εκτεταμένες επιστημονικές δοκιμές αποδεικνύεται ότι ο ζεόλιθος και συγκεκριμένα ο κλινοπτιλόλιθος έχει ευεργετικές επιπτώσεις στο πεπτικό σύστημα των ζώων, παρέχοντας στους παραγωγούς ένα φτηνό, φυσικό και, κυρίως ασφαλή τρόπο για τη:

1. Μείωση των εκπομπών αμμωνίας στους χώρους όπου βρίσκονται τα ζώα, βελτιώνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις περιβαλλοντικές συνθήκες
2. Βελτίωση της πεπτικής λειτουργίας και της υγείας των ζώων, λόγω δέσμευσης της περίσσειας αμμωνίου στο έντερο (βέλτιστη διαχείριση μικροχλωρίδας)

3. Βελτιστοποίηση της απόδοσης των ζώων (βάρος ζώου, ποσότητα γάλακτος) [23].

Πέρα από τα παραπάνω έχει επιπλέον παρατηρηθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις τα θετικά αποτελέσματα που συνεπάγεται η χρήση των ζεολίθων είναι πιο έντονα, όσο πιο επιβαρυνμένη είναι η κατάσταση της υγείας των ζώων στα οποία χορηγούνται. Ο κλινοπτιλόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την αντιμετώπιση και την πρόληψη παθολογικών καταστάσεων.

1) Πιο συγκεκριμένα από βιβλιογραφικά δεδομένα συνάγεται ότι ο κλινοπτιλόλιθος περιορίζει την διάρκεια και την σοβαρότητα των συμπτωμάτων του διαρροϊκού συνδρόμου των χοιριδίων μετά τον απογαλακτισμό. Δεσμεύει τα χολικά οξέα στον εντερικό αυλό, τα οποία αποτελούν μία από τις ενδογενείς αιτίες πρόκλησης των διαρροιών [8].

2) Προσροφά εντεροτοξίνες. Η *E. coli* κατέχει προεξέχουσα θέση ανάμεσα στα λοιμώδη αίτια πρόκλησης του διαρροϊκού συνδρόμου των χοιριδίων μετά τον απογαλακτισμό. Σε πρόσφατους πειραματισμούς αποδείχτηκε η ικανότητα των φυσικών ζεολίθων (κλινοπτιλόλιθος, μορντενίτης) να δεσμεύουν και να αδρανοποιούν μερικώς, το θερμοευαίσθητο (*LT*) της εντεροτοξίνης της *E. coli*, παρεμποδίζοντας με τον τρόπο αυτό την προσκόλληση της τελευταίας στο εντερικό επιθήλιο, την ενεργοποίηση του και την πρόκληση εντερικής υπερέκκρισης [24].

3) Προστατεύει τους ανοσολογικούς μηχανισμούς του εντερικού βλεννογόνου από την αρνητική επίδραση της παραγόμενης στο γαστρεντερικό σωλήνα αμμωνίας [25].

4) Αντιμετωπίζει τις μυκοτοξινώσεις. Μεταξύ των μεθόδων που έχουν προταθεί για την αντιμετώπιση των μυκοτοξινώσεων συμπεριλαμβάνεται η χρήση στη διατροφή των ζώων διαφόρων ορυκτών που δρουν δεσμεύοντας τις μυκοτοξίνες, όπως ο μπεντονίτης, τα φιλοπυριτικά ορυκτά και οι ζεόλιθοι. Η κρυσταλλική δομή των εν λόγω ορυκτών επιτρέπει την προσρόφιση και την παγίδευση των μορίων των μυκοτοξινών, περιορίζοντας έτσι την απορρόφησή τους από τον εντερικό βλεννογόνο και την είσοδό τους στην κυκλοφορία του αίματος [8], [26].

6.3 Οι ζεόλιθοι στη γεωργία-δυνατότητες αξιοποίησης σε εδαφικά συστήματα

Μερικοί από τους τρόπους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ζεόλιθοι σε εδαφικά συστήματα είναι οι εξής: α) σαν εδαφοβελτιωτικό, β) για την αύξηση της συγκέντρωσης αμμωνιακών ιόντων σε εδάφη, γ) σαν υποστρώματα σε καλλιέργειες δ) για την προώθηση της διάλυσης φωσφορικών πετρωμάτων

Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι συνήθεις χρήσεις των ζεολιθών στα λιπάσματα και τις υδροπονικές καλλιέργειες.

6.3.1 Λιπάσματα

Η γενική χρήση των λιπασμάτων, των άλλων χημικών και των παρασκευασμάτων τους στην γεωργία και η διάλυσή τους στο χώμα προκαλεί ρύπανση του περιβάλλοντος και διατήρηση των χημικών στα φυτά και το χώμα. Πιο συγκεκριμένα από τη στιγμή που τα αμμωνιακά ιόντα εισάγονται με την αζωτούχο λίπανση σε ένα εδαφικό διάλυμα, ένα μέρος τους θα προσληφθεί από τους φυτικούς ιστούς, ενώ ένα άλλο μέρος τους θα μετατραπεί σε νιτρικά ιόντα μέσω της διαδικασίας της νιτροποίησης. Μέρος των νιτρικών ιόντων εκπλένονται από τα επιφανειακά προς τα βαθύτερα στρώματα και είναι πιθανόν να συναντήσουν τον υδάτινο ορίζοντα και να ρυπάνουν τα υπόγεια νερά και ίσως το νερό άρδευσης και ύδρευσης. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα έντονο σε αμμώδη εδάφη με μικρή ικανότητα εναλλαγής κατιόντων, έτσι παραμένει αναξιοποίητο ένα μεγάλο ποσοστό της λίπανσης. Οι παραγωγοί προκειμένου να αντιμετωπίσουν τις απώλειες αυτές αναγκάζονται να προσθέτουν όλο και μεγαλύτερες ποσότητες λιπασμάτων με αποτέλεσμα την απώλεια χρημάτων και τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Πρέπει επομένως να επιλυθούν και οι δύο διαστάσεις του προβλήματος: η οικονομική και η περιβαλλοντική.

Από αυτήν την άποψη ένα σημαντικό ρόλο παίζουν οι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν υψηλή ικανότητα ιοντικής εναλλαγής και ικανότητα κατακράτησης. Χάρη στην υψηλή C.E.C. του κλινοπτιλόλιθου, στην επιλεκτικότητά του για το κατιόν του αμμωνίου και την πορώδη δομή του, ο κλινοπτιλόλιθος απορροφά NH_4^+ στις κοιλότητές του, προστατεύοντας το υλικό από τη νιτροποίηση καθώς, λόγω του μικρού μοριακού μεγέθους των κρυσταλλικών διαύλων του, τα βακτήρια του εδάφους

δεν αποκτούν φυσική πρόσβαση σε αυτόν [27], [28], [29]. Η δέσμευση αυτή θα εξαρτάται μεταξύ των άλλων και από την ποσότητα της εφαρμοζόμενης λίπανσης, την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του εδάφους, τη σύσταση του εδαφικού διαλύματος, καθώς και από την σύσταση του ίδιου του κλινοπτιλόλιθου. Μέσω της ίδιας διαδικασίας, εμποδίζει τη βροχή να παρασύρει τις θρεπτικές ουσίες, προστατεύοντας τα υπόγεια ύδατα από ρύπανση.

Κατά τον Breck (1974) οι διαστάσεις των καναλιών στον κλινοπτιλόλιθο είναι μεταξύ 3 και 10 Å, ενώ η *Nitrosomonas europae*, βακτηρίδιο υπεύθυνο για την μετατροπή των αμμωνιακών σε νιτρώδη είναι 10-10000 φορές μεγαλύτερο από τις εισόδους στα ζεολιθικά κανάλια. Συνεπώς, τα αμμωνιακά ιόντα που βρίσκονται στις εσωτερικές θέσεις ιοντοεναλλαγής του κλινοπτιλόλιθου είναι δυσπρόσιτα στα βακτηρίδια της νιτρικοποίησης [30].

Εν συνεχεία, οι θρεπτικές ουσίες παρέχονται στο φυτό "όποτε ζητείται" με έναν οσμωτικό μηχανισμό "βραδείας αποδέσμευσης" που ελέγχεται από το ίδιο το φυτό. Οι ζεόλιθοι μπορούν να προσροφούν περισσότερο από 1mg/gr αμμώνιο και κάλιο και μετά τα απελευθερώνουν βαθμιαία στο εδαφικό διάλυμα. Κατά συνέπεια οι ζεόλιθοι στο έδαφος μπορούν να παρατείνουν τα αποτελέσματα των ορυκτών λιπασμάτων.

Παράλληλα η μεγάλη έλξη των ζεόλιθων για το νερό και η ικανότητά τους να το διατηρήσουν μπορεί επίσης να έχει επίδραση στο εδαφικό σύστημα. Αναφέρονται στη συνέχεια χαρακτηριστικά παραδείγματα που αφορούν την ευεργετική επίδραση του κλινοπτιλόλιθου και γενικότερα των ζεόλιθων στη γεωργία.

- Ø Ο Lewis M.D. (1981) έδειξε πως ο NH_4^+ -κλινοπτιλόλιθος δρα σαν λίπασμα βραδείας απελευθέρωσης αζώτου σε έδαφος μέσης υφής και μειώνει τις απώλειες των νιτρικών ιόντων σε ένα χονδρόκοκκο πορώδες έδαφος. Επίσης έδειξε πως το ορυκτό μπορεί να μειώσει την έκλυση αμμωνίας, όταν προστίθεται σε ουρία σε ένα αλκαλικό χονδρόκοκκο έδαφος [31]
- Ø Επιπλέον ο Lewis ανέφερε αύξηση στην παραγωγή των ρεπανιών και μείωση στις απώλειες από έκλυση $\text{NO}_3\text{-N}$, όταν ο κλινοπτιλόλιθος προστεθεί σε ένα έδαφος μέσης κοκκομετρίας.
- Ø Οι Caslin και Boyle (1980) διαπίστωσαν πως το απαραίτητο άζωτο στους φυτικούς οργανισμούς μπορεί να αποδοθεί μέσω της εφαρμογής κλινοπτιλόλιθου στην αμμωνιακή του μορφή

- Ø Σύμφωνα με Ιάπωνες ερευνητές η ικανότητα του εδάφους για καλλιέργεια καρότων, μήλων, μελιτζανών και σίτου αυξάνεται με την εισαγωγή κλινοπτιλόλιθου (15-63%) [32].
- Ø Η εισαγωγή κλινοπτιλόλιθου αύξησε την παραγωγή κριθαριού, των πατατών, του τριφυλλιού, και του σίτου μετά την προσθήκη 15 τόνων ανά εκτάριο στα ουκρανικά αργιλώδη εδάφη [33].
- Ø Η προσθήκη NH_4^+ -κλινοπτιλόλιθου σε θερμοκήπια οδήγησε στην αύξηση κατά 59% και 53% κατά βάρος της ρίζας των ραδικιών σε μέσης και χαμηλής περιεκτικότητας αργιλώδη εδάφη αντιστοίχως [33].
- Ø Έχουν επιτευχθεί καλά αποτελέσματα για σίτο, τριφύλλι και ραδίκι όταν εισάγονται κλινοπτιλολιθικοί τόφοι στο χώμα. Το έδαφος διατηρεί το νερό καλύτερα όταν προστίθενται 5 έως 20 τόνοι ανά εκτάριο [34].
- Ø Για τους Valente et al (1982, 1984) η βελτίωση της αποτελεσματικότητας της λίπανσης, που επιφέρει η εφαρμογή των ζεόλιθων στα εδάφη αποδεικνύεται από τους κύκλους παραγωγής καλλιεργειών τομάτας, σπανακιού, φρούτων και λουλουδιών [35], [36].
- Ø Σε μία άλλη έρευνα αναφέρεται αύξηση κατά 63% του διαθέσιμου αζώτου σε καλλιέργεια ρυζιού, όταν σε αμμώδες έδαφος προστέθηκε μαζί με αμμωνιακό λίπασμα και ζεόλιθος [37].
- Ø Η χρήση ζεόλιθου βελτιώνει σημαντικά την ανάπτυξη γρασιδιού, όταν η άμμος αναμειγνύεται με κλινοπτιλόλιθο, γεγονός που βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή γηπέδων. Οι Ferguson et al διαπίστωσαν πως η ανάμιξη κλινοπτιλολιθικού τόφου σε αναλογία 5 και 10% με άμμο, είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση των απωλειών $\text{NH}_4\text{-N}$ και $\text{NO}_3\text{-N}$ από εκπλύσεις, την αύξηση της παραγωγής βιομάζας γρασιδιού και την αποτελεσματικότερη πρόσληψη του N από τους φυτικούς οργανισμούς [38].

6.3.2 Υδροπονικές καλλιέργειες (άνευ υποστρώματος)

Το ενδιαφέρον για καλλιέργειες άνευ υποστρώματος στις μεσογειακές χώρες έχει αυξηθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια λόγω της μειωμένης γονιμότητας των φυσικών εδαφών αλλά και της ανάγκης για βελτιωμένη αποδοτικότητα στα φυτώρια

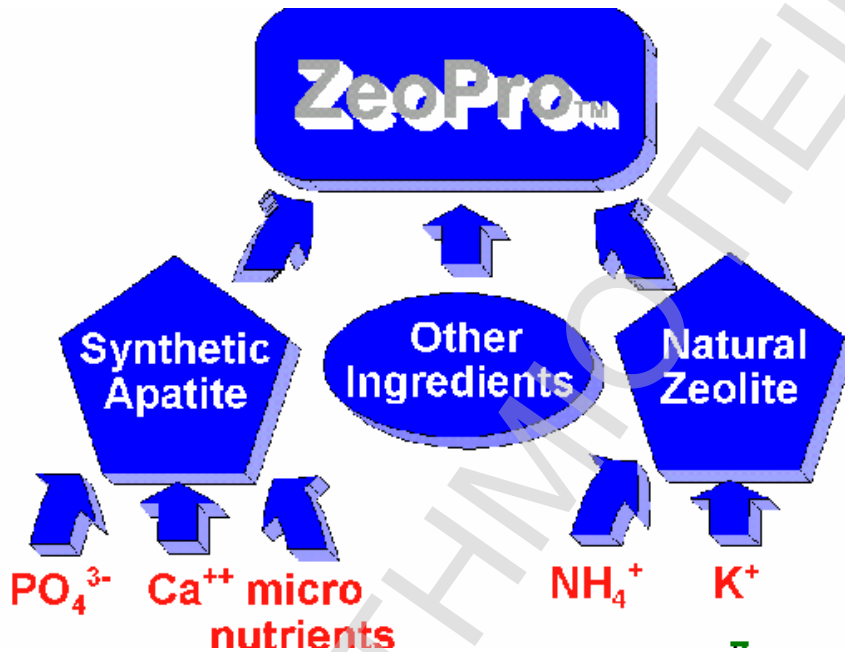
και βελτιωμένη ποιότητα προϊόντων μέσω καλύτερου ελέγχου της παραγωγής με τεχνολογικές καινοτομίες. Χάρη στις φυσικοχημικές ιδιότητές του, ο ζεόλιθος λειτουργεί ως μια πολύ αποτελεσματική αποθήκη θρεπτικών ουσιών, τις οποίες αποδίδει στο φυτό μέσω του μηχανισμού ώσμωσης "βραδείας αποδέσμευσης", όπως προαναφέρθηκε, που ελέγχεται από τα φυτά.

Έτσι, η χρήση του ζεόλιθου στις καλλιέργειες άνευ υποστρώματος - ιδίως σε μείγματα υποστρώματος με περλίτη - συνεισφέρει στην ελαχιστοποίηση των απωλειών και στη βελτίωση της διαθεσιμότητας των θρεπτικών ουσιών στα φυτά, πλεονεκτήματα που μεταφράζονται άμεσα σε:

- Ø Μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης
- Ø Μεγαλύτερη παραγωγικότητα
- Ø Καλύτερη ποιότητα [23]

Η χρήση του κλινοπιλόλιθου ως κύριο συστατικό του τεχνητού χώματος αναπτύχθηκε στη Βουλγαρία προς το τέλος της δεκαετίας του '70. Η ανάπτυξη των φυτών στα συνθετικά χώματα που αποτελούνται από ζεόλιθους με ή χωρίς τύρφη και βερμικουλίτη και ομοίους έχει κληθεί "zeorponics" συνδυάζοντας το ζεόλιθο με τις υδροπονικές καλλιέργειες. Ένα κατεργασμένο με θρεπτικά ζεοπονικό υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των συγκομιδών και τη ριζοβολία μοσχευμάτων στα θερμοκήπια παρήγαγε μεγαλύτερες αποδόσεις σε φράουλες, ντομάτες, και πιπεριές χωρίς περαιτέρω λίπανση. Οι ντομάτες και τα αγγούρια αναπτύσσονται εμπορικά, υπαίθρια στην Κούβα με τη χρησιμοποίηση ζεοπονικού υποστρώματος, και λαχανικά παρέχονται στη Μόσχα το χειμώνα από θερμοκήπια που χρησιμοποιούν ζεοπονικά συνθετικά χώματα. Με τη χρησιμοποίηση ενός κατεργασμένου βουλγαρικού κλινοπιλολιθικού προϊόντος, λάχανο και ραδίκια έχουν αναπτυχθεί στο ρωσικό διαστημικό σταθμό Mir. Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στα ζεοπονικά μίγματα NH_4 - ή K- φυσικών ζεόλιθων με φωσφορικά μεταλλεύματα (π.χ. του απατίτη). Το μικρό ποσό του ασβεστίου στο διάλυμα του εδάφους σε ισορροπία με τον απατίτη ανταλλάσσεται στον ζεόλιθο, ανατρέποντας με αυτόν τον τρόπο την ισορροπία και αναγκάζοντας περισσότερο ασβέστιο να μεταφερθεί στο εδαφικό διάλυμα. Ο απατίτης καταστρέφεται τελικά, απελευθερώνοντας το φώσφορο στο διάλυμα, και ο ζεόλιθος απελευθερώνει τα ανταλλαγμένα κατιόντα του (K^+ ή NH_4^+).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα που εκμεταλλεύεται την παραπάνω αλληλεπίδραση ζεόλιθου-απατίτη στο εδαφολογικό διάλυμα αποτελεί η ευρεσιτεχνία της ZeoProX (εταιρία που προωθεί υποστρώματα για υδροπονικές καλλιέργειες), με την δημιουργία του επονομαζόμενου «δραστικού συνθετικού χόματος» (εμπορική ονομασία ZeoPro™, Σχήμα 6.3.2.1), βασισμένη σε τεχνολογία που αναπτύχθηκε από την NASA για την ανάπτυξη φυτών στο διάστημα. Η συγκεκριμένη ευρεσιτεχνία συνδυάζει κλινοπιλόλιθο ιοντοεναλλαγμένο με ιόντα $\text{NH}_4\text{-N}$ και ιόντα K , με συνθετικό απατίτη που παρέχει φώσφορο και άλλα θρεπτικά με τη μορφή ιχνοστοιχείων τα οποία αποδεσμεύονται βραδέως και προσλαμβάνονται από το φυτό όταν αυτό τα χρειαστεί [39], [40].

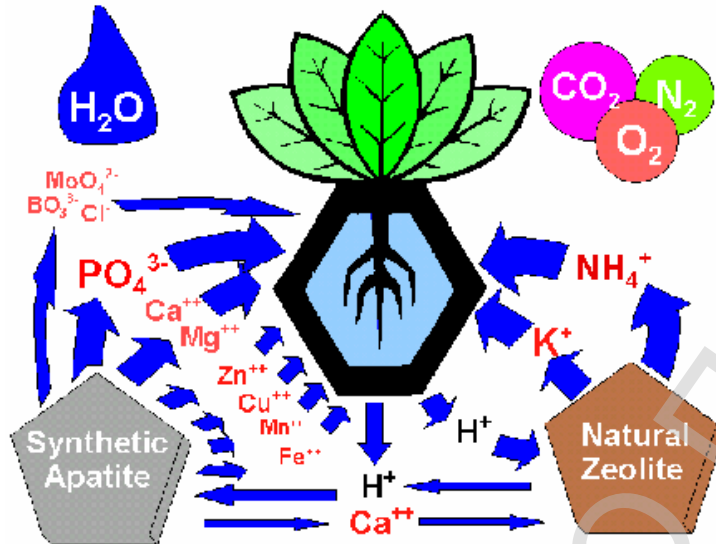


Σχήμα 6.3.2.1: Σύνθεση συνθετικού χόματος με την εμπορική ονομασία ZeoPro™ [39]

Το ZeoPro™ είναι ένας συνδυασμός μέσου ανάπτυξης, λιπάσματος και εδαφοβελτιωτικού που μπορεί να προστεθεί σε άλλα υποστρώματα σε μικρές σχετικές ποσότητες, συνήθως 5%-10% κατά όγκο.

Ένας προτεινόμενος πιθανός μηχανισμός της μεταφοράς θρεπτικών συστατικών στο φυτό απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 6.3.2.2. Η ζήτηση από το φυτό εκδηλώνεται με την αποβολή H^+ , ενώ η αποδεύσμεση ιόντων αμμονίου και

καλίου από τον NK-κλινοπιλόλιθο πραγματοποιείται με την διαδικασία της ιοντοεναλλαγής. Τα φωσφορικά και τα άλλα θρεπτικά συστατικά απελευθερώνονται με ελεγχόμενη διάλυση από το συνθετικό απατίτη. Το άζωτο, ο φώσφορος και το κάλιο μεταφέρονται στο φυτό όταν αυτό τα χρειαστεί [39].



Σχήμα 6.3.2.2: Αναπαράσταση του μηχανισμού μεταφοράς των θρεπτικών συστατικών στο φυτό μέσω της ζεοπονικής τεχνολογίας [39]

Κατά συνέπεια οι ζεόλιθοι είναι υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικά και γενικότερα στη γεωργία γιατί:

- Ø Συμβάλλουν στη μακροπρόθεσμη εδαφική βελτίωση αυξάνοντας την κατιοντοεναλλακτική ικανότητα και τη διατήρηση των θρεπτικών συστατικών στο χώμα
- Ø Προστατεύουν το εναπομείναν NH_4^+ από τη νιτρικοποίηση
- Ø Αυξάνουν την παραγωγή, χάρη στη βελτιωμένη αποτελεσματικότητα της πρόσληψης N από τα φυτά, μέσω μηχανισμών ώσμωσης (αποτέλεσμα "βραδείας αποδέσμευσης")
- Ø Μειώνουν τις απώλειες λιπάσματος από τα ξεπλύματα και του λιπάσματος από το ζεόλιθο και επιμηκύνουν τη διάρκεια ζωής του,

ενώ παράλληλα συνεισφέρουν σε καλλιέργειες περισσότερο φιλικές στο περιβάλλον

- Ø Μειώνουν τους κινδύνους απωλειών λόγω αεριοποίησης της αμμωνίας καθώς ο ζεόλιθος απορροφά την ελεύθερη αμμωνία
- Ø Το λίπασμα που είναι προσδεμένο στο ζεόλιθο παραμένει στη ζώνη της ρίζας του φυτού μέχρι να απαιτηθεί από το φυτό
- Ø Βελτιώνουν την ανάπτυξη του συστήματος ριζών των φυτών
- Ø Αυξάνουν την ανθεκτικότητα και την αντίσταση των φυτών
- Ø Κοστίζουν λιγότερο απ' ό,τι η ένυδρη άσβεστος, απαιτούν λιγότερη κατεργασία συνεπώς έχουν μειωμένες εργασιακές και οικονομικές απαιτήσεις. Ένα 100% φυσικό ζεολιθικό προϊόν δε χρειάζεται προσθετικά, ούτε χημικά και στερείται βλαβερών συστατικών
- Ø Παρέχουν μία ασφαλή, όχι επικίνδυνη, μη τοξική οικονομική λύση για την προστασία της ανθρώπινης υγείας
- Ø Παρέχουν μία παρατεταμένη ικανότητα διατήρησης υγρασίας στο έδαφος κατά τη διάρκεια ξηρών περιόδων και προάγουν την πλευρική διάχυση του νερού στην ζώνη της ρίζας κατά την άρδευση
- Ø Είναι πολύ καλύτεροι από τον περλίτη ως εδαφοβελτιωτικά γιατί διαθέτουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν ιόντα και να τα αποδίδουν βαθμιαία στο έδαφος και τα φυτά, κάτι που ο περλίτης δεν μπορεί να κάνει. Ωστόσο η χρήση στην υδροπονική μίγματος ζεόλιθου και περλίτη έχει καλά αποτελέσματα [18], [23], [41].

6.4 Απορρυπαντικά

Τα ζεολιθικά ορυκτά έχουν μια μοναδική θέση στον κόσμο σήμερα, επειδή μπορούν επίσης να κατασκευαστούν σε βιομηχανική κλίμακα, και τώρα χρησιμοποιούνται ευρέως στις σύγχρονες συνθέσεις καθαριστικών [42].

Οι ζεόλιθοι γίνονται όλο και περισσότερο κοινοί ως συνθετικά σκονών πλύσης, που αντικαθιστούν τις φωσφορικές ενώσεις. Μπορούν να αποτελέσουν μέχρι το 70% από ένα καθαριστικό προϊόν σκόνης πλυντηρίων. Χρησιμεύουν επίσης ως ένα αποσκληρυντικό νερού με τη δέσμευση ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου. Οι ζεόλιθοι

χρησιμοποιούνται κυρίως στις οικιακές σκόνες πλύσης. Δεν χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό δωματίων ή σε φαρμακευτικές βιομηχανίες και ηλεκτρονικών, επειδή παράγουν σκόνη [43].

Τα συνθετικά που χρησιμοποιούνται στα απορρυπαντικά σκόνης πλυντηρίων έχουν αλλάξει δραστικά τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Παραδοσιακά το τριπολυφωσφορικό νάτριο (STPP) ήταν το προτιμώμενο συστατικό. Οι ζεόλιθοι έχουν προτιμηθεί ως φιλικά προς το περιβάλλον δομικά συστατικά καθαριστικών λόγω της ολοένα αναπτυσσόμενης δημόσιας ευαισθησίας στα περιβαλλοντικά ζητήματα και της προκείμενης απαγόρευσης στη χρήση φωσφορικών.

Ο συνθετικός ζεόλιθος Α σαν δομικό συστατικό καθαριστικού αναπτύχθηκε συγκεκριμένα ως περιβαλλοντικά προτιμητέα εναλλακτική λύση έναντι των φωσφορικών, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν τον ευτροφισμό του γλυκού νερού με τη θρέψη υπερβολικών ποσοτήτων φυκιών. Αν και τα φωσφορικά απόβλητα προέρχονται από τη γεωργία και από ανθρώπινες πηγές αποβλήτων, οι οποίες είναι και οι σημαντικότερες, η χρήση τους έχει περιοριστεί στα απορρυπαντικά λόγω είτε της συνολικής απαγόρευσης που επιβάλλεται είτε της εθελοντικής σταδιακής κατάργησης σε πολλές περιοχές παγκοσμίως, έτσι πλέον οι ζεόλιθοι έχουν παγωθεί στην αγορά καθαριστικών.

Το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων συνθετικών ζεόλιθων χρησιμοποιείται ως συστατικό καθαριστικών για να μειώσει την επίδραση των ιόντων του σκληρού νερού. Δεδομένου ότι οι κανονισμοί της EPA (Environmental Protection Agency), οργανισμός που ασχολείται με την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας, σχετικά με τη ρύπανση των υδάτων έχουν αναγκάσει τα κράτη να απαγορεύσουν τη χρήση των φωσφορικών αλάτων στα απορρυπαντικά, ο συνθετικός ζεόλιθος Α έχει αντικαταστήσει το τριπολυφωσφορικό νάτριο (STPP) [13]. Κατά συνέπεια, η εμπορία του απαλλαγμένου από φωσφορικά απορρυπαντικού αυξάνεται, και η απαίτηση για τις εναλλακτικές αντί του φωσφορικού άλατος λύσεις, συμπεριλαμβανομένων των ζεόλιθων, θα συνεχίσει να αυξάνεται. Η δεύτερη μεγαλύτερη αγορά στις ΗΠΑ για τους συνθετικούς ζεόλιθους (~ 350.000 τόνοι/έτος) μετά από την αγορά καταλυτών είναι η βιομηχανία καθαριστικών σκονών, όπου οι ζεόλιθοι παρέχουν μια περιβαλλοντικά αποδεκτή εναλλακτική λύση των φωσφορικών [44].

6.5 Αστικά και βιομηχανικά υδατικά απόβλητα

Τα υδατικά απόβλητα βιομηχανιών, πόλεων και αγροτικών περιοχών περιέχουν υψηλά ποσοστά αμμωνιόντων τα οποία μπορούν να προκαλέσουν σοβαρή περιβαλλοντική καταστροφή εάν καταλήξουν σε λίμνες και ποτάμια, συμβάλλοντας αποφασιστικά μεταξύ των άλλων στο φαινόμενο του ευτροφισμού. Στις ΗΠΑ περιβαλλοντικές ρυθμίσεις καθορίζουν το επιτρεπόμενο ποσοστό της αμμωνίας στα επιφανειακά νερά, με όρια που κυμαίνονται από 0.25 σε 0.35 ppm. Παρόλο που η EPA δεν έχει θεσπίσει τυπικά όρια για την συγκέντρωση της αμμωνίας στο πόσιμο νερό για τις ΗΠΑ, πολλές Ευρωπαϊκές χώρες έχουν υιοθετήσει το όριο των 0.5 ppm. Σύμφωνα και με την νέα Οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα των νερών που προορίζονται για την ανθρώπινη κατανάλωση [Επίσημη Εφημερίδα L 330 της 5.12.1998] το όριο για την συγκέντρωση της αμμωνίας στο πόσιμο νερό είναι επίσης 0.5 ppm.

Τα επίπεδα των αμμωνιακών στα αστικά απόβλητα μπορούν να μειωθούν στα 10-15 ppm μέσω συμβατικών εγκαταστάσεων πρωτογενούς και δευτερογενούς κατεργασίας. Στο τελικό τρίτο στάδιο το νερό διέρχεται μέσω κλινών κλινοπτιλόλιθου. Ο ζεόλιθος μειώνει τη συγκέντρωση της αμμωνίας σε αποδεκτά επίπεδα. Στη συνέχεια οι κλίνες κλινοπτιλόλιθου αναγεννώνται κι έχουν μεγάλο χρόνο ζωής αν γίνεται σωστή συντήρησή τους.

Επιπλέον η προσθήκη σε τεχνητούς υγροβιότοπους, και σε αγροτικές καλλιέργειες συμβάλλει θετικά στη βελτίωση της ποιότητας των υδάτων, στην μείωση της έκλυσης ιχνοστοιχείων (τοξικά εδάφη και φυτοφάρμακα) και της μετακίνησής τους από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, στη μείωση του προβλήματος ευτροφισμού των νερών και στην εξοικονόμηση μέχρι και 50% του νερού άρδευσης στις αγροτικές καλλιέργειες.

Οι κατιοντοεναλλακτικές διεργασίες μεγάλης κλίμακας που χρησιμοποιούν φυσικούς ζεόλιθους αναπτύχθηκαν αρχικά από τον Ames και τους Mercer et al. που υπέδειξαν την αποτελεσματικότητα του κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση NH_4^+ από τα αστικά απόβλητα και τα ρεύματα αγροτικών αποβλήτων. Ένα από τα πρώτα ερευνητικά έργα που ενσωματώνουν τον φυσικό ζεόλιθο σε σύστημα τριτογενούς επεξεργασίας αστικών αποβλήτων πραγματοποιήθηκε στο Tahoe Truckee Sanitation Agency στη Νεβάδα των ΗΠΑ. Η διαδικασία εναλλαγής του κλινοπτιλόλιθου στις

εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στο Tahoe-Truckee αφαιρεί πάνω από 97% NH_4^+ από τα τριτογενή αποχετευτικά λύματα. Η αποδοτικότητα της αφαίρεσης των αμμωνιόντων εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την ποιότητα του νερού και το ρυθμό ροής. Η αναγέννηση της κλίνης του χρησιμοποιημένου φυσικού ζεόλιθου για επαναχρησιμοποίηση επιτυγχάνεται με πυκνό διάλυμα άλατος που διαπερνά το ζεόλιθο. Εν συνεχεία το διήθημα διέρχεται μέσω μονάδας απογύμνωσης και η αμμωνία συγκεντρώνεται ως θειικό αμμώνιο [47].

Εκατοντάδες εργασίες έχουν εξετάσει την επεξεργασία υδατικών αποβλήτων από φυσικούς ζεόλιθους. Η προσθήκη κονιοποιημένου κλινοπτιλόλιθου στα λύματα πριν από τον αερισμό αύξησε την κατανάλωση O_2 και την καθιζηματικότητα, δημιουργώντας μια λάσπη από την οποία μπορεί να απομακρυνθεί το νερό ευκολότερα και, ως εκ τούτου, να χρησιμοποιηθεί αυτή ως λίπασμα. Η νιτροποίηση της λάσπης επιταχύνεται με τη χρήση του κλινοπτιλόλιθου, ο οποίος ανταλλάσσει επιλεκτικά NH_4^+ από το απόβλητο και παρέχει ένα ιδανικό μέσο ανάπτυξης για τα νιτροβακτηρίδια, τα οποία οξειδώνουν έπειτα το NH_4^+ σε νιτρικό άλας. Οι Liberti *et al.* περιέγραψαν μια διαδικασία απομάκρυνσης θρεπτικών ονομαζόμενη RIM-NUT που χρησιμοποιεί την εκλεκτική εναλλαγή από τον κλινοπτιλόλιθο και μια οργανική ρητίνη για να αφαιρέσει το άζωτο και το φώσφορο από τα λύματα. [45-48].

Σύμφωνα με τον Pansini (1996) ο χαμπαζίτης, ο κλινοπτιλόλιθος, ο μορντενίτης και ο εριονίτης έχουν δοκιμαστεί σε στατικά και δυναμικά πειράματα ως προς την ικανότητά τους για κατεργασία όξινης απορροής μεταλλείου με pH μεταξύ 2 και 3, παρουσία των Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb και Zn σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 1 έως μερικές εκατοντάδες ppm. Από τις μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί προκύπτει ότι μία γενική τάση εκλεκτικότητας είναι: $\text{Pb} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Al} > \text{Ni}$ [49],[50]. Εξάλλου στη βιβλιογραφία υπάρχει πλήθος ανάλογων εργασιών που μελετούν την ρόφηση βαρέων μετάλλων σε υδατικά απόβλητα από φυσικούς ζεόλιθους.

Συνοπτικά ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δραστικό προσροφητικό μέσο και πρόσθετο κροκίδωσης για:

- Ø Δέσμευση NH_4^+ και βαρέων μετάλλων
 - Ø Κατεργασία αποβλήτων
1. Κροκίδωση

2. Μείωση C.O.D. (Chemical Oxygen Demand) και M.I.S. (Matter in Suspension)

Ø Βιολογικές Διαδικασίες:

1. Ελάχιστο όγκο ιλύος
- 2 Σημαντική μείωση C.O.D.
3. Αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας ζωντανής "λάσπης"
- 4 Σημαντική αύξηση του ρυθμού καθίζησης των στερεών που αιωρούνται
- 5 Εξάλειψη οσμών
- 6 Αποχρωματισμό νερού
7. Ευκολότερη αφαίρεση νερού και μετατροπή της ιλύος σε χρήσιμο λίπασμα [23]

6.6 Πόσιμο νερό

Προς το τέλος της δεκαετίας του '70, μια εγκατάσταση (ενός εκατομμυρίου γαλονιών ανά ημέρα) επαναχρησιμοποίησης ύδατος που χρησιμοποιούσε στήλες κατιοντοεναλλαγής κλινοπτιλόλιθου στο Ντένβερ, έφερε το περιεχόμενο των NH_4^+ των λυμάτων αποχέτευσης στα πόσιμα πρότυπα ($< 1 \text{ ppm}$). Βάσει των ευρημάτων του Sims και των συνεργατών του που διαπίστωσαν ότι η νιτρικοποίηση της ιλύος λυμάτων των υπονόμων ενισχύθηκε από την παρουσία κλινοπτιλόλιθου, πραγματοποιήθηκε μία διεργασία διήθησης για το πόσιμο νερό στην πόλη Logan, UT χρησιμοποιώντας ως διηθητικό μέσο μίγμα τροποποιημένου κλινοπτιλόλιθου και άμμου. Με την προσθήκη ενός στρώματος λειοτριβημένου ζεόλιθου το ποσοστό καθαρισμού του νερού τριπλασιάστηκε, χωρίς επιβλαβή αποτελέσματα. Στο νησί Bukí, η διήθηση με κλινοπτιλόλιθο μείωσε την περιεκτικότητα της αμμωνίας του πόσιμου νερού από 15-22ppm σε $< 2 \text{ ppm}$. Κλίνες κλινοπτιλόλιθου χρησιμοποιούνται συχνά για να αναβαθμίσουν το νερό ποταμών στα πόσιμα πρότυπα στο Ryazan και σε άλλες τοποθεσίες στη Ρωσία και στο Uzhorod στην Ουκρανία. Η εκλεκτικότητα διαφόρων φυσικών ζεόλιθων για Pb^{2+} αποτελεί ένα φθηνό τρόπο απομάκρυνσης του μολύβδου καθώς και άλλων βαρέων μετάλλων από το πόσιμο νερό [45-48].

6.7 Υδατοκαλλιέργειες

Οι ιδιότητες των φυσικών ζεόλιθων τους καθιστούν ευεργετικούς σε ποικίλες τελικές χρήσεις στην υδατοκαλλιέργεια. Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να διαδραματίσουν τρεις ρόλους στην υδατοκαλλιέργεια: (1) αφαιρούν το αμμώνιο από τα νερά εκκολαπτηρίου και των ενυδρείων (2) παράγουν αέρα εμπλουτισμένο σε οξυγόνο για τα συστήματα αερισμού στα ενυδρεία και τις μεταφορές ψαριών και (3) ως συμπλήρωμα διατροφής των ψαριών. Η φυσική παραγωγή τοξικών επιπέδων αμμωνίας από τον αυξανόμενο πληθυσμό των ψαριών και οστρακόδερμων μπορεί να είναι ένας περιοριστικός παράγοντας στην παραγωγή υδατοκαλλιεργειών. Τα NH_4^+ έχουν σοβαρές περιβαλλοντικές συνέπειες λόγω της τοξικότητάς τους στην υδρόβια ζωή, της συμβολής στον ευτροφισμό, της μείωσης του διαλυμένου οξυγόνου και των καταστρεπτικών αποτελεσμάτων στην απολύμανση του νερού. Επιπλέον η αμμωνία μπορεί να επηρεάσει τον ιστό ψαριών, τα ποσοστά αύξησης, την ανθεκτικότητα στις ασθένειες και να προκαλέσει μαζική θνησιμότητα.

Η υψηλή εκλεκτικότητα του ζεόλιθου για τα NH_4^+ συμβάλλει στην απομάκρυνσή τους από τα ανακυκλοφορούντα νερά των εκκολαπτηρίων που παράγονται από την αποσύνθεση περιττωμάτων ή/και των αχρησιμοποίητων τροφίμων, όπως ακριβώς τα NH_4^+ αφαιρούνται από τα αποχετευτικά λύματα. Όταν χρησιμοποιείται ως ιοντοεναλλακτικό μέσο διήθησης ο ζεόλιθος μπορεί να μειώσει την περιεκτικότητα των αμμωνιόντων του κυκλοφορούντος γλυκού νερού από τα συστήματα υδατοκαλλιέργειας κατά 97%. Παράλληλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα σε βιολογικά φίλτρα συμβάλλοντας στην βακτηριακή αποσύνθεση.

Ο ζεόλιθος μειώνει τη συγκέντρωση αμμωνίου κατά τη διάρκεια της μεταφοράς ψαριών και μπορεί να επιτρέψει τη μεταφορά μεγαλύτερης πυκνότητας ψαριών ανά λίτρο ύδατος. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η προσθήκη 40 γραμμαρίων κλινοπιλόλιθου ανά λίτρο ύδατος μειώνει την περιεκτικότητα σε αμμωνία κατά 93% σε σακούλες πολυαιθυλενίου με τις πυκνότητες ψαριών από 22 έως 44 γραμμαρίων ανά λίτρο. Επιπλέον η συγγένεια των ζεόλιθων για το άζωτο τους καθιστά ικανούς να παράγουν αέρα εμπλουτισμένο σε οξυγόνο για τον αερισμό συστημάτων νερού.

Στις ΗΠΑ, τουλάχιστον τέσσερα εμπορικά προϊόντα κοκκώδους κλινοπιλόλιθου είναι αυτήν την περίοδο στην αγορά για χρήση σε φίλτρα σε οικιακά

ενυδρεία, ενώ τεμάχια ζεολιθικών τόφφων έχουν πωληθεί ως διακοσμητικές (και αφαιρετικές αμμωνιώντων) προσθήκες σε δεξαμενές ψαριών [33], [52-54].

Επιπλέον η χρήση κλινοπτιλόλιθου προσφέρει ένα άλλο πολύ σημαντικό πλεονέκτημα. Μειώνει τη χρήση των χημικών ουσιών, ειδικά χλωρίου, που χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πισίνες. Ένα μεγάλο μέρος του χλωρίου σε μια πισίνα χρησιμοποιείται για να εξουδετερώσει τα αμμωνιακά υποπροϊόντα της ρύπανσης. Ο κλινοπτιλόλιθος συλλέγει επιλεκτικά στους μικροπόρους του τα ιόντα αμμωνίου. Η διάμετρος των μικροπόρων του κλινοπτιλόλιθου είναι παραπλήσια με αυτή του ιόντος του αμμωνίου, το οποίο επομένως μπορεί "να κοσκινιστεί" από το διάλυμα. Αυτή η ιδιότητα λειτουργεί και για άλλα αμμωνιακά προϊόντα ρύπανσης όπως οι χλωραμίνες που παράγονται μέσω αντιδράσεων ανάμεσα στα ιόντα αμμωνίου και χλωρίου. Δεδομένης της χρήσης κλινοπτιλόλιθου σε πισίνες, έχει μειωθεί σημαντικά η χρήση του χλωρίου που φτάνει σε ορισμένες περιπτώσεις μέχρι και το 50%. Μειωμένη χρήση χλωρίου συνεπάγεται και μειωμένη ανάγκη για προσθήκη βοηθητικών χημικών ουσιών. Επιπλέον, η εισαγωγή ζεόλιθου ως διηθητικό μέσο προσφέρει πολύ αποδοτική και οικονομικά αποδεκτή εναλλακτική λύση έναντι της παραδοσιακής άμμου. Λόγω της πορώδους δομής του ο ζεόλιθος είναι πολύ λιγότερο πυκνός από την άμμο κι επομένως λιγότερος ζεόλιθος απαιτείται κατά βάρος [54].

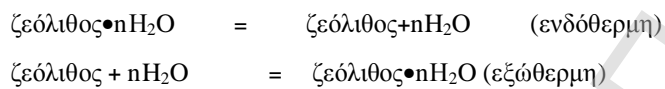
6.8 Αποθήκευση ηλιακής ενέργειας και θερμότητας αποβλήτων

Η υψηλή θερμότητα προσρόφησης νερού των ζεόλιθων και η δυνατότητα να ενυδατωθούν και να αφυδατωθούν διατηρώντας τη δομική σταθερότητά τους έχει αποδειχτεί χρήσιμη στην αποθήκευση θερμότητας και στα ηλιακά συστήματα ψύξης. Αυτή η υγροσκοπική ιδιότητα σε συνδυασμό με τη γρήγορη, έντονη εξώθερμη αντίδραση κατά τη μετατροπή από την αφυδατωμένη στην ενυδατωμένη μορφή (θερμότητα προσρόφησης), καθιστά τους φυσικούς ζεόλιθους ένα αποτελεσματικό μέσο χαμηλού κόστους στην αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας και της θερμότητας των αποβλήτων.

Η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα και ο χρόνος διαθεσιμότητας είναι βασικά προβλήματα στη χρήση της ηλιακής ενέργειας και της θερμότητας των αποβλήτων. Έχουν αναπτυχθεί εμπορικά συστήματα αποθήκευσης με την ενσωμάτωση ζεόλιθων

για να υπερνικήσουν αυτά τα προβλήματα. Αυτά τα συστήματα μπορούν να λειτουργήσουν με την ηλιακή ενέργεια, τη θερμότητα βιομηχανικών αποβλήτων και άλλες θερμικές πηγές, με μετατροπή σε χρήσιμη ενέργεια.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όταν ο ζεόλιθος θερμαίνεται, μόρια νερού εκροφούνται μερικώς ή εξ ολοκλήρου από τα ενδοκρυσταλλικά κενά της δομής του χωρίς να καταστραφεί η κατασκευή της δομής του. Το χαρακτηριστικό της ρόφησης και εκρόφησης νερού καθιστά τους ζεόλιθους ένα νέο τύπο υλικού για την αποθήκευση ηλιακής ενέργειας που πρέπει να αναδειχτεί. Όταν οι ζεόλιθοι θερμαίνονται, μόρια νερού διαφεύγουν και ταυτόχρονα θερμική ενέργεια αποθηκεύεται στο εσωτερικό τους. Όταν μόρια νερού προσροφηθούν και πάλι, η θερμική ενέργεια απελευθερώνεται. Αυτές οι δύο διεργασίες μπορούν να παρασταθούν με τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις:



Όταν οι ζεόλιθοι απορροφούν θερμότητα και εκροφούν μόρια κρυσταλλικού νερού, η θερμοκρασία δεν αλλάζει, επομένως αυτή η διεργασία ανήκει σε αποθήκευση λανθάνουσας θερμότητας. Όταν "φορτώνονται" με θερμότητα, οι ζεόλιθοι μπορούν να αποθηκεύσουν τη λανθάνουσα θερμική ενέργεια επ' αόριστο εάν διατηρούνται σε ένα ελεγχόμενο περιβάλλον και δεν εκτίθενται σε υδρατμό. Αυτή η αποθηκευμένη ενέργεια μπορεί να ελευθερωθεί από την απλή προσθήκη ελεγχόμενων ποσών υδρατμού που ξεκινούν την εξώθερμη αντίδραση. Τα περισσότερα άλλα μέσα αποθήκευσης στερούνται αυτής της βασικής ιδιότητας.

Οι μονάδες αποθήκευσης θερμότητας που χρησιμοποιούν φυσικούς ζεόλιθους μειώνουν την εξάρτηση από δευτεροβάθμια/εφεδρικά συστήματα θέρμανσης και επιτρέπουν την αποδοτική και ασφαλή χρήση της θερμότητας των αποβλήτων.

Τέλος η αρχή της προσρόφησης-εκρόφησης νερού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βασικό συστατικό στον κύκλο ψύξης. Σε αυτήν την περίπτωση, οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως μηχανισμός μεταφοράς κινούμενου νερού ως ψυκτικής ουσίας μέσω συμπυκνωτών και εξατμιστήρων. Η αποδοτικότητα του συστήματος είναι βασισμένη στη μη γραμμικότητα των ισόθερων προσρόφησης φυσικών ζεόλιθων σε σύγκριση με την πίεση. Οι ζεόλιθοι προσροφούν τον υδρατμό σε χαμηλή

μερική πίεση και εκροφούν το μεγαλύτερο μέρος αυτού σε υψηλή μερική πίεση. Αυτή η διαφορά στη μερική πίεση μπορεί να επιτευχθεί μέσω θερμοκρασιακών αλλαγών που θα μπορούσε να υποστεί ένα ηλιακό πλαίσιο κατά τη μετάβαση από τις υψηλές θερμοκρασίες της ημέρας στις χαμηλές θερμοκρασίες της νύχτας. Η αφυδάτωση του ζεόλιθου κατά τη διάρκεια της ημέρας και η ενυδάτωσή του κατά τη νύχτα συντελεί στην ανταλλαγή μερικών εκατοντάδων BTU ανά χιλιόγραμμο ζεόλιθου (1 BTU=0,25 χιλιοθερμίδες), αρκετών για τη δημιουργία δροσερής ατμόσφαιρας σε μικρά κτίρια [52].

6.9 Έλεγχος οσμών

Η αμμωνία και το υδρόθειο είναι δύο αεριώδη υποπροϊόντα από τη διάσπαση της οργανικής ουσίας είτε πρόκειται για προϊόντα υπολοίπων τροφίμων στο σπίτι ή σε περιοχές εκτροφής ζώων. Και τα δύο αέρια, όταν απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, είναι ερεθιστικά και ιδιαίτερα επιβλαβή για την υγεία ανθρώπων και ζώων σε παρατεταμένη έκθεση υψηλών επιπέδων.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν βρεθεί να είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι στον έλεγχο του υδρόθειου και της αμμωνίας σε περιορισμένες περιοχές ζωικής εκτροφής (στάβλοι), σε ζωολογικούς κήπους, σε κυνοτροφεία, σε καταστήματα κατοικίδιων ζώων, σε δημόσιες τουαλέτες και σε δοχεία απορριμμάτων κατοικίδιων ζώων. Έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης πολύ αποτελεσματικά στον έλεγχο της κακοσμίας που προέρχεται από τις περιοχές διάθεσης αποβλήτων, τις εγκαταστάσεις κατεργασίας ζωικών αποβλήτων για αποτροπή της απελευθέρωσης μυρωδιών στην ατμόσφαιρα, τους κάδους απορριμμάτων, τα ψυγεία, τα κελάρια και από μερικές βιομηχανικές διαδικασίες. Οι ζεόλιθοι είναι σε θέση να εκτελέσουν αυτήν την λειτουργία λόγω της δυνατότητάς τους να προσροφούν ορισμένες πτητικές οργανικές ενώσεις, κατιόντα και αέρια [52], [55].

Εάν ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται στη ζωοτροφή, μειώνει σημαντικά την περιεκτικότητα σε αμμωνία των ζωικών περιττωμάτων, αλλά μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί άμεσα στην κοπριά. Έχει υψηλή ικανότητα απορρόφησης της αμμωνίας και του υδρόθειου που προκαλούν ανεπιθύμητες οσμές, και ενισχύει τη διαδικασία αναερόβιας χώνευσης στην κοπριά. Η προκύπτουσα κοπριά γίνεται ένα φυσικό εμπλουτισμένο λίπασμα βραδείας αποδέσμευσης.

Το βέλτιστο ποσοστό ζεόλιθου που απαιτείται για να ελαχιστοποιήσει την εκπομπή οσμών εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε υγρασία και αζώτου των αποβλήτων, γενικότερα όμως επίπεδα 2-4g ζεόλιθου ανά λίτρο αποβλήτων παρουσιάζουν μέγιστη μείωση του χρόνου αναερόβιας χώνευσης. Η συνιστώμενη κοκκομετρία που χρησιμοποιείται συνήθως είναι <math><0.9\text{mm}</math>.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο φορτωμένος με αμμωνιόντα ζεόλιθος από εφαρμογές ελέγχου των οσμών αποτελεί ένα πολύ αποτελεσματικό εδαφοβελτιωτικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε γλάστρες, γκαζόν, κήπους και αγροτικές καλλιέργειες.

6.10 Διαχωρισμός αερίων

Οι κλινοπιλόλιθοι λόγω της έμφυτης δυνατότητάς τους να προσροφούν πολικές ενώσεις έχουν θεωρηθεί άριστα υπονήφια υλικά για τον διαχωρισμό και τον καθαρισμό των αερίων. Τα προϊόντα ιοντοεναλλαγής του κλινοπιλόλιθου προσφέρουν άριστη πολλαπλή χρησιμότητα για τους κινητικούς διαχωρισμούς αερίων. Είναι γνωστό ότι η τροποποίηση των προσροφητικών ιδιοτήτων των φυσικών κλινοπιλόλιθων με ιοντοεναλλαγή μπορεί να βελτιώσει την διαχωριστική τους δυνατότητα σημαντικά. Η προσρόφηση μπορεί να παρέχει ένα πλεονέκτημα συγκριτικά με τις οικονομικά και ενεργειακά δαπανηρές εναλλακτικές διεργασίες διαχωρισμού όπως η κρυογενική τεχνολογία ή άλλες μέθοδοι. Υπάρχουν αρκετά διπλώματα ευρεσιτεχνίας που αξιώνουν τους φυσικούς κλινοπιλόλιθους ως πρωταρχικά προσροφητικά υλικά για έναν συγκεκριμένο διαχωρισμό αερίου στη βιβλιογραφία. Στον Πίνακα 6.10.1 παρουσιάζονται συγκεντρωμένες ευρεσιτεχνίες που αφορούν στην χρήση φυσικών ζεόλιθων για μαζικό διαχωρισμό (bulk separation) και καθαρισμό αερίων.

Οι ζεόλιθοι προσροφούν κατά προτίμηση πολικά μόρια. Η δομή του ζεόλιθου διαμορφώνει ένα πολικό περιβάλλον στον πορώδη χώρο. Ως εκ τούτου τα πολικά μόρια θα αλληλεπιδράσουν ευνοϊκά με αυτό το πολικό περιβάλλον και θα παραμείνουν εκεί αντί να περάσουν κατευθείαν δια μέσου του στερεού.

Η δυνατότητα των ζεόλιθων να προσροφούν επιλεκτικά μόρια χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία σε διεργασίες διαχωρισμού και καθαρισμού αερίων.

Σημαντικοί βιομηχανικοί διαχωρισμοί αερίων περιλαμβάνουν:

- Ø Αναβάθμιση φυσικού αερίου
- Ø Διαχωρισμός υδρογονανθράκων
- Ø Καθαρισμός οξυγόνου/αργού
- Ø Προ-καθαρισμός του αέρα
- Ø Καθαρισμός αερίων καπνοδόχου και εξάτμισης
- Ø Καθαρισμός υδρογόνου και σπάνιων αερίων

<i>Εφαρμογή</i>	<i>Αέριο 1 (λιγότερο προσροφούμενο)</i>	<i>Αέριο 2 (περισσότερο προσροφούμενο)</i>	<i>Υλικά</i>	<i>Ευρεσιτεχνία</i>
(A) Μαζικός διαχωρισμός				
1 Διαχωρισμός αέρα	O ₂	N ₂	Li-CHA ¹	US 4,925,460
			Li,Sr,Ni-CHA, Ca,Ni-ERF ²	GB 1,443,197
			ERI, CHA (ιοντοεναλλαγμένοι)	JPA 49- 70,877
2 Αναβάθμιση φυσικού αερίου	CH ₄ , C ₂ 's, etc.	N ₂	CLI ³	JPA 61- 255,994
			Ca ²⁺ -CLI	JPA 62- 132,542
			Mg ²⁺ -CLI	EPA 90312177.0
			Na-CLI	US 5,993,516 and GB 2,296,712A
	CH ₄	CO ₂	Na-CLI	US 5,938,819
			Na-CLI	US 4,935,580
(B) Καθαρισμός				
3 Ar/ O ₂ εμπλουτισμός	Ar	O ₂	CLI	EPA 84850131.8
	O ₂	Ar	Ag-MOR ⁴	US

				5,226,933
4 Προκαθαρισμός αέρα	Air (N ₂ , O ₂)	CO ₂	Ca-CLI	US 5,587,003
		N ₂ O	CLI	Patent pending
5 Καθαρισμός H ₂ και σπάνιων αερίων	H ₂ , He, Ne, Kr, Xe	H ₂ O, CO, CO ₂ , CH ₄	MOR	US 4,425,143
	H ₂ , He, Ne, Kr, Xe	N ₂ , CH ₄	Li-CHA	US 4,925,460
	H ₂ , He, Ne, Kr, Xe	N ₂ , CO, CH ₄ , O ₂	CHA	US 4,732,584
	H ₂ , He, Ne, Kr, Xe	N ₂ , CO, CH ₄ , O ₂	Ca, Sr-CHA	US 4,943,304
	H ₂ , He, Ne, Kr, Xe	N ₂ , O ₂ , Ar, Kr	Ca, Na-CHA	US 4,713,362
6 Καθαρισμός φυσικού αερίου	CH ₄ , C ₂ ' _s , C ₃ ' _s	CO ₂	Na-CLI	US 4,935,580
	CH ₄ , C ₂ ' _s , C ₃ ' _s	NH ₃	Li, Na-CLI	US 5,019,667
	CH ₄ , C ₂ ' _s , C ₃ ' _s	NH ₃	Na-CLI	US 5,116,793
7 Αποθείωση υδρογονανθράκων	C ₆ -C ₁₀₀	H ₂ S	Ba-CLI	US 5,164,076
8 Καθαρισμός καυσαερίων	Auto exhaust	C ₂ H ₄	Ag-FER	US 6,309,616
	Exhaust gas	SO _x , NO _x	NH ₄ -CLI	US 4,059,543
	Exhaust gas	NO _x	CLI, MOR (κατεργ. με οξύ)	US 4,367,204

Πίνακας 6.10.1 Ευρεσιτεχνίες για την χρήση φυσικών ζεόλιθων σε διαχωρισμούς αερίων [56]

¹: χαμπαζίτης

²: εριονίτης

³: κλινοπιλόλιθος

⁴: μορντενίτης

Επιπλέον οι ζεόλιθοι μπορούν να αναγεννηθούν έτσι ώστε να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν επανειλημμένως. Μόλις χρησιμοποιηθεί ο ζεόλιθος για να διαχωρίσει κάποια ουσία από ένα ρεύμα ρευστού, γίνεται κεκορεσμένος και χάνει την αποτελεσματικότητά του. Εντούτοις, είτε με θέρμανση του ζεόλιθου, είτε με τη διαβίβαση ρευστού ρεύματος που έχει ένα πολύ μικρό ποσό της ουσίας που έχει διαποτίσει το ζεόλιθο, ο ζεόλιθος θα απελευθερώσει την ουσία από τους πόρους του και μπορεί να χρησιμοποιηθεί πάλι [57].

Ιδιαίτερη εμπορική σημασία έχει αποκτήσει η μελέτη μεταβολής των ροφητικών ιδιοτήτων των ζεόλιθων, παρεμβαίνοντας στο μέγεθος των διαύλων. Συγκεκριμένα η τροποποίηση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- Ø Η εισαγωγή κατάλληλα επιλεγμένων κατιόντων στη δομή του ζεόλιθου με ιοντοεναλλαγή προκαλεί μεταβολή στις διαστάσεις των κοιλοτήτων που παραμένουν διαθέσιμες για προσρόφηση.
- Ø Η αύξηση της θερμοκρασίας διευκολύνει την ρόφηση μεγαλύτερων μορίων πιθανότατα λόγω ενίσχυσης των πλεγματικών δονήσεων
- Ø Η φύση της ζεολιθικής επιφάνειας μπορεί να τροποποιηθεί μέσω της απομάκρυνσης αργιλίου, η οποία την καθιστά υδρόφοβη

Η πιο διαδεδομένη από τις παραπάνω μεθόδους τροποποίησης είναι η ιοντοεναλλαγή με διάφορα κατιόντα.[58].

6.11 Επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων

Απόβλητα διεργασιών που φέρουν ραδιενεργά ισότοπα μπορούν να κατεργαστούν μέσω στηλών με φυσικούς ζεόλιθους. Οι ζεόλιθοι μπορούν να απομακρύνουν επιλεκτικά τα ισότοπα κεσίου (Cs^{134} , Cs^{137}) και στροντίου (Sr^{90}) μέσω της διαδικασίας ιοντοεναλλαγής. Υγρά απόβλητα καθαρίζονται μέχρι τα επιτρεπτά όρια αποφόρτισης, καθώς τα ραδιενεργά ισότοπα κατακρατούνται εγκλωβισμένα στη ζεολιθική δομή. Η μόνιμη αποθήκευση ή εξουδετέρωση των αποβλήτων διευκολύνεται από την ανόργανη και σταθερή δομή του ζεόλιθου που μπορεί να ενσωματωθεί σε τσιμέντο ή γυαλί. Τρέχοντες χρήστες την περίοδο αυτή της συγκεκριμένης εφαρμογής είναι η British Nuclear Fuels Ltd. στη Μεγάλη

Βρετανία καθώς και οι West Valley Nuclear και Date Ridge National Laboratory στις ΗΠΑ.

Σημαντικά πλεονεκτήματα του ζεόλιθου σε αυτή την εφαρμογή είναι η υψηλή ιοντοεναλλακτική ικανότητα, η εκλεκτικότητα για καίσιο και στρόντιο, η σταθερότητα στην ακτινοβολία και η υψηλή αντοχή σε μηχανική φθορά [53], [59], [60].

Η χρήση φυσικών ζεόλιθων για την επεξεργασία αποβλήτων από πυρηνικά εργοστάσια έχει μελετηθεί εκτενώς στις Ηνωμένες Πολιτείες από το 1960. Η έρευνα είχε επικεντρωθεί σε 3 βασικά σημεία: α) την απομάκρυνση του Cs-137 από υψηλής βαθμίδας πυρηνικά απόβλητα, β) τον καθαρισμό μέσης και χαμηλής βαθμίδας αποβλήτων και γ) την σταθεροποίηση των ραδιενεργών αποβλήτων για τη μακρόχρονη αποθήκευσή τους. Στις ΗΠΑ υπάρχουν πολλά παραδείγματα εφαρμογής ζεόλιθων για την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων σε εγκαταστάσεις ατομικής ενέργειας. Αξιοσημείωτη είναι επίσης η εκτενής χρήση φυσικών ζεόλιθων για τη μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης από πυρηνικά ατυχήματα, όπως στην περίπτωση του ατυχήματος στο Three Mile Island, όπου χρησιμοποιήθηκε στήλη με μίγμα χαμπαζίτη και συνθετικού ζεόλιθου A για την κατακράτηση Cs και Sr. Εξάλλου η συνεισφορά του κλινοπτιλόλιθου στην αντιμετώπιση των επιπτώσεων από το ατύχημα του Chernobyl αποδείχτηκε ιδιαίτερα σημαντική. Χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία περίπου 500.000 τόνοι κλινοπτιλόλιθου από Ουκρανία, Γεωργία και Ρωσία για α) τον καθαρισμό νερών χαμηλής ραδιενέργειας τα οποία απορρυπάνθηκαν κατά 1000 φορές, β) το φιλτράρισμα μολυσμένου γάλακτος στο οποίο η ραδιενέργεια μειώθηκε 100 φορές, γ) τη μείωση του Cs κατά 2-3 φορές και του Sr κατά 50-70% στα φυτά με προσθήκη κλινοπτιλόλιθου στο έδαφος, δ) τη μείωση ραδιενεργών στο κρέας (2-3 φορές) και το γάλα (5-7 φορές) των βοοειδών, με προσθήκη κλινοπτιλόλιθου στις ζωοτροφές και ε) την απομάκρυνση των ραδιοϊσοτόπων από τον ανθρώπινο οργανισμό 3-5 φορές, με φάρμακα τα οποία περιείχαν εκτός των άλλων και κλινοπτιλόλιθο.

Τέλος ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαχείριση και ο χαρακτηρισμός των κορεσμένων σε ραδιενεργά ισότοπα ζεόλιθων, όπου κυριαρχούν οι μέθοδοι της υαλοποίησης και της τσιμεντοποίησης [58].

6.12 Χαρτοβιομηχανία

Η εφαρμογή των ζεόλιθων σαν πληρωτικά υλικά (fillers) σε βιομηχανίες χαρτιού είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη σε χώρες όπως η Ιαπωνία όπου απουσιάζουν κοιτάσματα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων πληρωτικών, όπως ο καολίνης. Η προσθήκη τους αυξάνει το βάρος του χαρτιού, αυξάνει την αδιαφάνειά του και καθιστά το κόψιμο ευκολότερο.

Περισσότεροι από 3000 τόνοι ετησίως ζεόλιθων το μήνα χρησιμοποιούνται στην Ιαπωνία σαν πληρωτικά υλικά στη χαρτοβιομηχανία σε αντικατάσταση των αργίλων. Το χαρτί κραφτ πληρωμένο με κλινοπιλόλιθο είναι χοντρότερο, περισσότερο αδιαφανές, ευκολότερο στην κοπή και λιγότερο επιδεκτικό στην απορρόφηση μελάνης σε σχέση με χαρτί πληρωμένο με άργιλο.

Συνδυασμός κλινοπιλόλιθου και μορντενίτη με οργανικές βαφές δημιουργεί χρωστικά υλικά ανθεκτικά στη θέρμανση και στα οξέα που χρησιμοποιούνται στην κατεργασία χάρτου γραφής και στον χρωματισμό των πλαστικών [18].

6.13 Έλεγχος ρύπανσης

Οι φυσικοί ζεόλιθοι αποτελούν προσροφητές πρώτης επιλογής για πολλές οικονομικά αποδοτικές τεχνολογίες ελέγχου της αέριας ρύπανσης, κατεργασίας επικίνδυνων αέριων ρύπων και πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC). Η ανάγκη για τεχνολογικά προηγμένα συστήματα καθαρισμού του αέρα έχει απαιτηθεί από το ενδιαφέρον πελατών στη χρήση ζεόλιθων για τον έλεγχο αέριων ρύπων εσωτερικών χώρων ή το λεγόμενο «σύνδρομο του άρρωστου κτιρίου». Υπάρχοντα συστήματα φιλτραρίσματος συνήθως περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα ως το προσροφητικό μέσο. Επειδή ο ενεργοποιημένος άνθρακας που χρησιμοποιείται ως προσροφητικό υλικό αέριων ρύπων περιέχει συνήθως μεγάλους εσωτερικούς πόρους, τείνει να παγιδεύει επίσης ευρεία ποικιλία μεγαλύτερων μορίων. Αντίθετα, οι ζεόλιθοι περιέχουν μικρούς εσωτερικούς πόρους, σε όλες τις περιπτώσεις από 3 έως 8Å. Για το λόγο αυτό ο ζεόλιθος αποτελεί προσροφητή υψηλής εκλεκτικότητας συγκεκριμένων μορίων και στοιχείων αέριας φάσης. Πολλοί αναγνωρισμένοι εσωτερικοί αέριοι ρύποι μεταξύ των οποίων η φορμαλδεΐδη, το χλωροφόρμιο, η αμμωνία και το μονοξείδιο του άνθρακα έχουν μέγεθος της τάξης εκείνης που

κοσκινίζεται αποδοτικότερα από το ζεόλιθο. Ήδη αναπτύσσονται πολλά υποσχόμενα συστήματα καθαρισμού αέρα και ελέγχου των οσμών με ζεόλιθο ή ζεόλιθο/άνθρακα για να ικανοποιήσουν αυτές τις ανάγκες. Το συγκριτικό πλεονέκτημα του ζεόλιθου έναντι άλλων μοριακών κόσκινων είναι το χαμηλό του κόστος, η δυνατότητα χρησιμοποίησής του σε ένα μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών και η υψηλή εκλεκτικότητά του για τους ρύπους ενδιαφέροντος [60].

Στη συνέχεια αναφέρονται χαρακτηριστικές περιπτώσεις χρήσης ζεόλιθων για τον περιορισμό της αέριας ρύπανσης.

Ø Οι βενζινοκίνητες μηχανές εκλύουν πτητικές οργανικές ενώσεις στην εξάτμισή τους όταν είναι κρύες. Ζεόλιθοι που έχουν τροποποιηθεί με υδροφοβική κατεργασία χρησιμοποιούνται στους καταλυτικούς μετατροπείς για να προσροφήσουν τις ενώσεις αυτές από την εξάτμιση της κρύας μηχανής. Όταν η μηχανή θερμαίνεται και το ζεστό αέριο της εξάτμισης εκροφά τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) από το ζεόλιθο, ο ζεόλιθος στη συνέχεια καταλύει την οξειδωση των VOC. Αν και η θερμοκρασία φτάνει τους 1000 F η δομή του ζεόλιθου δεν διαφοροποιείται.

Ø Οι ντιζελοκίνητες μηχανές εμφανίζουν ένα εντελώς διαφορετικό πρόβλημα. Εκλύουν NOx που μπορεί να αναχθεί καταλυτικά σε άζωτο και οξυγόνο από ζεόλιθο ιοντοεναλλαγμένο με δημήτριο, χρησιμοποιώντας είτε ουρία είτε αμμωνία ως αναγωγικό μέσο.

Ø Στην Κορέα εξερευνήθηκε ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων [61]. Αποδείχτηκε ότι ο ζεόλιθος 13X ήταν ανώτερος από τον ενεργοποιημένο άνθρακα ως προσροφητικό υλικό σε σύστημα προσρόφησης εναλλασσόμενης πίεσης. Καθώς το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί αέριο που συνδέεται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η μείωση της έκλυσής του στο περιβάλλον αποτελεί σημαντικό επίτευγμα.

Ø Ο χαμπαζίτης έχει χρησιμοποιηθεί ως μοριακό κόσκινο για την απομάκρυνση του διοξειδίου του θείου από τα καυσαέρια. Καθώς τα οξείδια του θείου είναι συστατικά της όξινης βροχής, η μείωση των εκπομπών τους έχει προφανώς ευεργετική επίδραση για το περιβάλλον [62].

6.14 Διαρροές πετρελαίου και καθαρισμός οργανικών

Ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό πετρελαιοκηλίδων, χημικών κηλίδων, βενζίνης, MTBE (methyl tertiary butyl ether) που αποτελεί πρόσθετο στη βενζίνη και διαφόρων άλλων οργανικών τοξικών ουσιών.

Σύμφωνα με αναφορές ο ζεόλιθος δεν είναι εύφλεκτος μετά την απορρόφηση πετρελαίου ή αερίου. Ύστερα από συγκεκριμένη προετοιμασία και ενεργοποίηση ο ζεόλιθος μπορεί να επιπλεύσει σε νερό και να καθαρίσει κηλίδες πετρελαίου στη θάλασσα, σε κανάλια νερού και στην ενδοχώρα.[53], [61].

6.15 Μεταφορείς κολλοειδών

Λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής του ο ζεόλιθος επιδεικνύει εξαιρετικές προσροφητικές ικανότητες. Για το λόγο αυτό είναι ιδανικός ως μεταφορέας κολλοειδών για ζιζανιοκτόνα, φυτοφάρμακα και μικροβιακά προϊόντα. Μπορεί να φορτωθεί με θρεπτικά, γλυκόζη, πρωτεΐνες και αντιβιοτικά. Χρησιμοποιείται ως φυσικό συντηρητικό για πολλά αγροτικά και χημικά προϊόντα.[61].

6.16 Ξηραντικό υλικό

Ο ζεόλιθος έχει χαμηλή πυκνότητα και μεγάλη χωρητικότητα κενών χώρων. Ακόμη κι όταν αφυδατώνεται διατηρεί την σταθερότητά του και την κρυσταλλική δομή του. Λόγω της υψηλής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ο ζεόλιθος απορροφά αέρια, ατμούς και υγρά, ενώ μπορεί να συγκρατεί μέχρι και 70% του βάρους του σε νερό. Έχει χρησιμοποιηθεί ως ξηραντικό υλικό για την ξήρανση του φυσικού αερίου, του διοξειδίου του άνθρακα και του Freon, καθώς και οργανικών ρευμάτων όπως το ξυλόλιο [61].

6.17 Απορρίμματα κατοικίδιων ζώων

Χάρη στην υψηλή επιλεκτικότητα για την αμμωνία, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δραστικός προσροφητικός παράγοντας σε προϊόντα υγιεινής

κατοικίδιων ζώων. Επιπλέον ελέγχει την υγρασία και παράλληλα εμποδίζει την ανάπτυξη βακτηριδίων.

Έλεγχος που διεξήχθησαν για λογαριασμό της S&B Industrial Minerals αποδεικνύουν ότι η χρήση του ζεόλιθου που εμπορεύεται η εταιρία σε συνδυασμό με άλλα ορυκτά (π.χ. μπεντονίτης, σεπίόλιθος), που χρησιμοποιούνται σήμερα στην αγορά υγιεινής κατοικίδιων ζώων, περιορίζει στο μέγιστο βαθμό τις οσμές, χωρίς να επηρεάζει την δυνατότητα σχηματισμού καλής ποιότητας σβώλων, ή άλλες επιθυμητές ιδιότητες αυτών των προϊόντων [23], [59], [63].

6.18 Ιατρικές εφαρμογές

- Ø Οι ζεόλιθοι μελετώνται ως ρυθμιστική ουσία για να μειώνει την οξύτητα του στομαχιού και να θεραπεύει τα στομαχικά άλγη.
- Ø Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστήματα μεταφοράς φαρμάκων
- Ø Η ζεολιθική σκόνη έχει αποδειχτεί ιδιαίτερα αποτελεσματική στην φροντίδα των ποδιών των αθλητών
- Ø Επιπλέον η ζεολιθική σκόνη έχει αποδειχτεί ότι είναι αποτελεσματική στη μείωση του χρόνου επούλωσης τραυμάτων και χειρουργικών τομών [65].

6.19 Καταλύτες

Οι ζεόλιθοι (κυρίως οι συνθετικοί) χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικές χημικές διεργασίες ως καταλύτες. Τα κίνητρα για τη χρήση ζεολιθικών καταλυτών είναι πρωτίστως το κέρδος και η συμμόρφωση με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς. Με τους ζεόλιθους γίνεται εφικτή η παραγωγή προϊόντων σε ηπιότερες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης με αποτέλεσμα τη μείωση του λειτουργικού κόστους. Επιπλέον προτιμούνται για την επιλεκτικότητα που επιτυγχάνουν στις χημικές αντιδράσεις, γεγονός που οδηγεί σε εξοικονόμηση κόστων τροφοδοσίας ενώ με τη μείωση των ρευμάτων αποβλήτων μειώνονται τα κόστη κατεργασίας [66].

Η βιομηχανία πετρελαίου είναι ο σημαντικότερος καταναλωτής ζεολιθικών καταλυτών. Σε αντίθεση με τους περισσότερους επικίνδυνους, περιβαλλοντικά μη φιλικούς όξινους καταλύτες που χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν σε πετροχημικές

βιομηχανίες και διυλιστήρια, οι ζεόλιθοι είναι ακίνδυνοι για την υγεία, αναγεννήσιμοι και μη διαβρωτικοί καταλύτες. Χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε δύο συγκεκριμένες τεχνολογίες διύλισης πετρελαίου, στη διάσπαση υδρογονανθράκων και στην καταλυτική πυροδιάσπαση ρευστοποιημένης κλίνης (Fluid Catalytic Cracking FCC). Η εφαρμογή των δύο αυτών τεχνολογιών αναμένεται να αναπτυχθεί σημαντικά τα επρόχονα χρόνια. [67], [68].

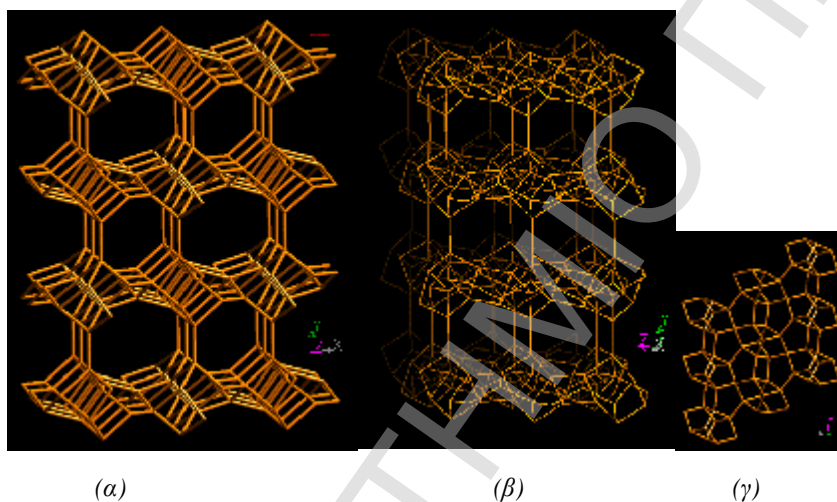
Η πληθώρα των εφαρμογών κάνει χρήση των όξινων ιδιοτήτων των ζεόλιθων. Όξινες περιοχές μπορούν να εισαχθούν στο ζεόλιθο με ιοντοεναλλαγή ιόντων αμμωνίου ακολουθούμενη από θερμική αποσύνθεση.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα κατάλυσης αποτελεί η επιλεκτική πυρολυτική διάσπαση υδρογονανθράκων ευθείας αλυσίδας παρουσία διακλαδισμένων υδρογονανθράκων χρησιμοποιώντας τον συνθετικό ζεόλιθο ZSM-5 ως καταλύτη. Με τον ίδιο καταλύτη μπορεί να επιτευχθεί ισομερίωση του ξυλενίου και εκλεκτική παραλαβή του p-ξυλενίου το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολυεστέρων. Η αφυδάτωση των αλκοολών σε αλκένια πραγματοποιείται παρουσία ζεολιθικού καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα βενζίνη υψηλού βαθμού παράγεται από την καταλυτική αφυδάτωση της μεθανόλης με χρήση καταλύτη ZSM-5.

Η τρέχουσα παγκόσμια κατανάλωση ζεολιθικών καταλυτών υπολογίζεται σε 117.000 μετρικούς τόνους ετησίως, λιγότερο κατά 10% του όγκου που καταναλώνεται στα απορυπαντικά. Ωστόσο οι ζεολιθικοί καταλύτες αποτελούν το 55% της παγκόσμιας αγοράς σε βάση αξίας.

7. ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ

Ο κλινοπτιλόλιθος ανακαλύφθηκε από τον Schaller το 1932. Με τον απλοποιημένο χημικό τύπο $(\text{Na,K})_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ αντιπροσωπεύει τον συνηθέστερο φυσικό ζεόλιθο που βρίσκεται κατά κύριο λόγο σε ιζηματογενή πετρώματα ηφαιστειακής προέλευσης. Τέτοια αποθέματα έχουν μεγάλο εμπορικό ενδιαφέρον καθώς οι κλινοπτιλολιθικοί τόφοι είναι συνήθως καθαροί και μπορούν να εξορυχθούν με απλές τεχνικές. Ωστόσο η σύσταση και η καθαρότητα ποικίλλει μεταξύ των πολλών αποθεμάτων που έχουν βρεθεί σε διάφορα μέρη του κόσμου. Η απαίτηση για φυσικούς ζεόλιθους έχει αυξηθεί ραγδαία την τελευταία κυρίως δεκαετία, ιδιαίτερα σε αγροτικές εφαρμογές. Προβλέπονται ρυθμοί αύξησης της τάξης του 10% ανά έτος.



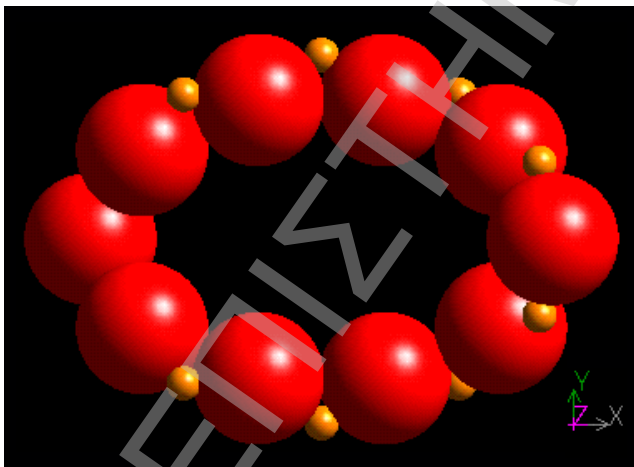
Σχήμα 7.1: Πλέγμα κλινοπτιλόλιθου στα επίπεδα $[0\ 0\ 1]$ (α), $[1\ 0\ 0]$ (β), $[0\ 1\ 0]$ (γ) αντίστοιχα

Χαρακτηριστικοί κλινοπτιλολιθικοί τόφοι αποτελούνται από 60-90% κλινοπτιλόλιθο, με επιπλέον ποσοστά από άστριους, αργιλώδη ορυκτά, γυαλί και χαλαζία. Στη Νότια Αμερική και την Ευρώπη ένα μεγάλο μέρος της παραγωγής πηγαίνει στον τομέα της υγιεινής των ζώων, περιλαμβάνοντας άμμο υγιεινής και άλλα πρόσθετα υλικά διατροφής των ζώων. Το υπόλοιπο μέρος οδηγείται σε άλλες εφαρμογές, οι σπουδαιότερες από τις οποίες είναι λιπάσματα, εδαφοβελτιωτικά, περιβαλλοντικές προσροφήσεις και οικοδομικά υλικά.[69].

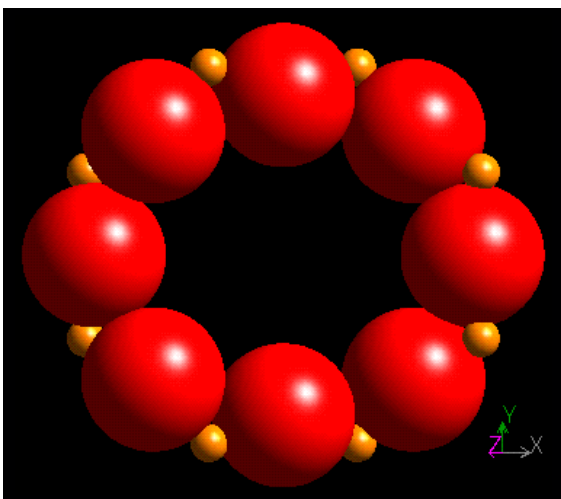
Όπως όλοι οι ζεόλιθοι ο κλινοπτιλόλιθος χαρακτηρίζεται από δομή που απαρτίζεται από τετράεδρα $(\text{Si}+\text{Al})\text{O}_4$ που συνδέονται με τέτοιο τρόπο, ώστε το οξυγόνο να μοιράζεται μεταξύ τετραέδρων. Ο λόγος πυριτίου προς αργίλιο στους ζεόλιθους του χιουλανδίτη της οποίας ομάδας είναι μέλος ο κλινοπτιλόλιθος κυμαίνεται από 2,7-5 και η σύστασή τους μπορεί να είναι από εντελώς ασβεστούχα ως και κυρίως αλκαλική. Με βάση κάποιους ερευνητές όταν η τιμή του παραπάνω λόγου κυμαίνεται από 2,75-3,25 ο ζεόλιθος πρέπει να ονομάζεται χιουλανδίτης, ενώ όταν είναι 4,25-5 κλινοπτιλόλιθος [18], [19].

Το κρυσταλλικό σύστημα του κλινοπτιλόλιθου είναι μονοκλινές και συνήθως η δομική του μονάδα χαρακτηρίζεται από 72 άτομα οξυγόνου με ιόντα Na, K, Ca και Mg ως τα πιο κοινά αντισταθμιστικά κατιόντα. Αντιπροσωπευτικές παράμετροι της κυψελίδας του είναι $a=1,762\text{nm}$, $b=1,791\text{nm}$, $c=0,739\text{nm}$ και ενδοαξονική γωνία $\beta=2,029\text{rad}$. Οι παράμετροι a , b , c αντιπροσωπεύουν κατά κάποιο τρόπο τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας.

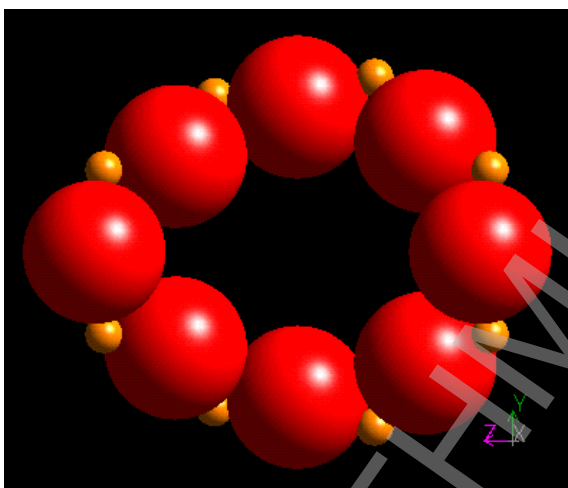
Στην κρυσταλλική δομή του κλινοπτιλόλιθου υπάρχουν δύο κύρια κανάλια A και B παράλληλα μεταξύ τους και παράλληλα στον άξονα c της κυψελίδας, ενώ ένα τρίτο κανάλι C εντοπίζεται παράλληλα στον άξονα a και διασταυρώνει τα κανάλια A και B. Το κανάλι A σχηματίζεται από δακτυλίους που αποτελούνται από δέκα τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου (δεκαμελείς δακτύλιοι, σχ.7.2), ενώ τα κανάλια B και C σχηματίζονται από οκταμελείς δακτυλίους (σχ. 7.3 και 7.4).



Σχήμα 7.2: Δεκαμελής δακτύλιος στο επίπεδο $[0\ 0\ 1]$ [70]



Σχήμα 7.3: Οκταμελής δακτύλιος στο επίπεδο [0 0 1][70]



Σχήμα 7.4: Οκταμελής δακτύλιος στο επίπεδο [1 0 0] [70]

Το μέγεθος των καναλιών ελέγχει το μέγεθος των μορίων ή ιόντων που περνούν δια μέσου αυτών και για το λόγο αυτό ο κλινοπιτλόλιθος μπορεί να δράσει σαν μοριακό κόσκινο. Από διάφορες μελέτες [71-73] και με πειράματα προσρόφησης αερίων όπως το N_2 και το CH_4 έχουν προσδιοριστεί κατά προσέγγιση οι διαστάσεις των καναλιών αλλά και οι θέσεις των κατιόντων K, Na, Ca, Mg στον κλινοπιτλόλιθο (Πίνακας 7.1). Κάθε μοναδιαία κυψελίδα του κλινοπιτλόλιθου περιέχει 4 M(1) και M(2) θέσεις, 4 θέσεις M(3) και 2 θέσεις M(4) [72], [73].

Στις θέσεις ιοντοανταλλαγής τα κατιόντα που εξισσοροπούν το αρνητικό πλέγμα εφάπτονται στα τοιχώματα των καναλιών από τη μία πλευρά, ενώ από την άλλη πλευρά καλύπτονται από μόρια νερού.

Κανάλι	Μέγεθος τετραεδρικού δακτυλίου/άξονας καναλιού	Θέση κατιόντος	Κατιόντα	Διαστάσεις καναλιού προσεγγιστικά (Å*Å)
A	10/c	M(1)	Na, Ca	7.2*4.4
B	8/c	M(2)	Ca, Na	4.7*4.1
C	8/a	M(3)	K	5.5*4.0
A	10/c	M(4)	Mg	7.2*4.4

Πίνακας 7.1: Διαστάσεις καναλιών και θέσεις κατιόντων κλινοπτιλόλιθου [71-73]

Ο Πίνακας 7.2 που ακολουθεί παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά του κλινοπτιλόλιθου που αφορούν τα ανοίγματα και τις κοιλότητες της δομής του.

Σύνθεση κυψελίδας (σε άνυδρη βάση)	$(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})$
Όγκος πόρων (cm^3 ανά cm^3 κρυστάλλου)	0.34
Όγκος πόρων ανά κατιόν	119\AA^3
Κοιλότητες στη δομή	Δισδιάστατο ικρίωμα καναλιών

Πίνακας 7.2. Ιδιότητες κλινοπτιλόλιθου [18]

8. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗΣ

Μεγάλος αριθμός θερμοδυναμικών μελετών απαντώνται στη βιβλιογραφία όπως επίσης αρκετές είναι και οι εργασίες που αφορούν στην κινητική θεώρηση της ιοντοεναλλαγής σε ζεόλιθους. Η σπουδαιότητα ωστόσο αυτών των μελετών είναι μεγάλη για πολλές εφαρμογές όπως η κατάλυση, η κατεργασία αποβλήτων, η αποσκλήρυνση του νερού κ.α.

Ιδιαίτερα σημαντικές είναι οι μελέτες του Helfferich (1962), ο οποίος πρότεινε κάποιες εξισώσεις περιγραφής της ταχύτητας ιοντοεναλλαγής και στη συνέχεια έλεγξε την ορθότητα του προτεινόμενου μοντέλου με πειραματικά δεδομένα [74]. Οι κινητικές μελέτες ιοντοεναλλαγής έδειξαν αρχικά ότι το φαινόμενο ελέγχεται από το στάδιο της ενδοκρυσταλλικής διάχυσης των εισερχόμενων κατιόντων προς τις θέσεις εναλλαγής (Breck, 1974) [74], [75]. Ωστόσο η ιοντοεναλλαγή στους ζεόλιθους παρουσιάζει μεγάλη πολυπλοκότητα αφού πρόκειται για συστήματα μη σταθερής κατάστασης παρουσία νερού και είναι πιθανόν να υπάρχουν περισσότερες από μία βασικές διεργασίες που ελέγχουν την ταχύτητά τους.

Ο ρυθμός μίας συγκεκριμένης αντίδρασης ιοντοεναλλαγής στο κρυσταλλικό πλέγμα του ζεόλιθου καθορίζεται από το ελέγχον, βραδύτερο στάδιο. Ακόμη και αν η διαδικασία που καθορίζει την ταχύτητα της ιοντοεναλλαγής είναι το στάδιο της διάχυσης, υπάρχει πιθανότητα αυτή η ελέγχουσα διαδικασία της διάχυσης να μην είναι μέσα στους μικροπόρους των κρυσταλλιτών καθαυτούς αλλά αντίθετα να περιορίζεται από τη μεταφορά διαμέσου ενός σχεδόν στατικού οριακού στρώματος (οριακή στοιβάδα) που μεσολαβεί μεταξύ του εξωτερικού διαλύματος και της επιφάνειας των κρυσταλλιτών. Η διεργασία αυτή περιγράφεται ως περιοριστική διάχυση οριακού στρώματος (film diffusion). Επιπλέον υπάρχουν και άλλες πιθανότητες: εάν οι μεμονωμένοι κρυσταλλίτες συσσωρευτούν και σχηματίσουν συσσωματώματα, το ελέγχον στάδιο του ρυθμού ιοντοεναλλαγής μπορεί να περιλαμβάνει άλλες διεργασίες διάχυσης μέσα στους μακροπόρους μεταξύ των μεμονωμένων κρυσταλλιτών μέσα στο κρυσταλλικό συσσωμάτωμα. Εναλλακτικά η διάχυση διαμέσου ενός αδρανούς οριακού στρώματος που παρεμβάλλεται ανάμεσα στο εξωτερικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα και στο ολικό συσσωμάτωμα των κρυσταλλιτών μπορεί να αποτελεί το ελέγχον στάδιο.

9. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Δεδομένου ότι στην παρούσα εργασία επιχειρείται η τροποποίηση του κλινοπτιλόλιθου με σκοπό την διαμόρφωση κατάλληλων προσροφητικών υλικών για συγκεκριμένους διαχωρισμούς αερίων, κρίνεται σκόπιμο να γίνει μία σύντομη αναφορά στις διάφορες μεθόδους τροποποίησης του υλικού καθώς και στις εφαρμογές για τις οποίες τροποποιούνται οι ζεόλιθοι.

Ιδιαίτερη εμπορική σημασία έχει αποκτήσει η μελέτη της μεταβολής των ροφητικών ιδιοτήτων των ζεόλιθων παρεμβαίνοντας στο μέγεθος των διαύλων. Συγκεκριμένα η τροποποίηση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

Ø Η μεταβολή του λόγου Si/Al έχει αποδειχθεί ότι μεταβάλλει τις προσροφητικές ιδιότητες του ζεόλιθου. Η φύση της ζεολιθικής επιφάνειας μπορεί να τροποποιηθεί μέσω της απομάκρυνσης αργιλίου, οπότε και την καθιστά υδρόφοβη. Αντίθετα ζεόλιθοι εμπλουτισμένοι σε αργίλιο είναι υδροφιλικό και δείχνουν μικρή επιλεκτικότητα για οργανικές ενώσεις [76]. Η συγκεκριμένη τροποποίηση πραγματοποιείται με κατεργασία του ζεόλιθου με ανόργανα οξέα (π.χ. HCl) οπότε παραλαμβάνονται Η-μορφές ζεόλιθου. Τα ιοντοεναλλάξιμα κατιόντα του πλέγματος αντικαθίστανται από H_3O^+ για συγκεντρώσεις οξέος από 10^{-3} έως $10^{-1}M$, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οξέος το τετραεδρικό πλέγμα αλλάζει με την απώλεια Al^{3+} αλλά και την μερική απώλεια της κρυσταλλικότητας [77],[78]. Η όξινη κατεργασία είναι απαραίτητη για την απόφραξη των πόρων του ζεόλιθου από ανεπιθύμητες προσμίξεις, ενώ παράλληλα αυξάνει την προσροφητική του ικανότητα για όξινα αέρια, βενζόλιο, n-εξάνιο και άζωτο [79]. Με βάση τους H. Akcaay και H. A. Atay η κατεργασία των φυσικών ζεόλιθων με HCl, NaOH, HNO₃ και H₂SO₄ σε διάφορες συγκεντρώσεις βελτιώνει σημαντικά τις ροφητικές τους ικανότητες σε ιόντα ουρανίου, χρωμίου και σιδήρου σε σχέση με τον ακατέργαστο ζεόλιθο [79-81].

Πετυχημένες μέθοδοι απόφραξης πόρων σε δείγματα κλινοπτιλόλιθου από το κοίτασμα του Πενταλόφου στον Έβρο περιλαμβάνουν διαδοχικές κατεργασίες με HCl 0.2N, ή εντατικές ιοντοεναλλαγές με διαλύματα 4M NH₄Cl ή συνδυασμένη κατεργασία με HCl 0.2N που ακολουθείται από ιοντοεναλλαγή με διαλύματα NH₄Cl [82].

Οι Xiao-wei Cheng et al., [83] τροποποίησαν τον φυσικό ζεόλιθο σιλιβίτη και παρασκεύασαν τέσσερις τύπους Η-ζεόλιθου με διαφορετικές αναλογίες Si/Al, για να μελετήσουν την ανθεκτικότητα σε οξέα, χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους τροποποίησης, οι συνθήκες των οποίων δίνονται παρακάτω:

1^η μέθοδος: ιοντοεναλλαγή (4 φορές) με διάλυμα $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ (368-373 K, 2h, αναλογία στερεού/διαλύματος 1:10, υπό ανάδευση), ακολουθεί κατεργασία (2 φορές) με 0.5 mol dm^{-3} διάλυμα οξικού οξέος (368-373 K, 2h), έκπλυση με νερό και ξήρανση στους 353 K.

2^η μέθοδος: ιοντοεναλλαγή (4 φορές) με διάλυμα NH_4Cl (368-373 K, 2h, αναλογία στερεού/διαλύματος 1:10, υπό ανάδευση), έκπλυση, ξήρανση στους 353 K, ακολουθεί θερμική κατεργασία στους 773 K (2h), ιοντοεναλλαγή με 1.0 mol dm^{-3} διάλυμα οξικού οξέος (368-373 K, 2h), έκπλυση και ξήρανση στους 353 K.

3^η μέθοδος: ιοντοεναλλαγή (4 φορές) με διάλυμα NH_4NO_3 1.0 mol dm^{-3} (368-373 K, 1h, αναλογία στερεού/διαλύματος 1:10, υπό ανάδευση), έκπλυση, ξήρανση στους 353K, θερμική κατεργασία στους 823 K (2h) σε χώρο ρευστού αέρα, παραλαβή του Η-ζεόλιθου

4^η μέθοδος: κατεργασία με διάλυμα HCl 1.0 mol dm^{-3} (368-373 K, 1h, αναλογία στερεού/διαλύματος 1:10, υπό ανάδευση), έκπλυση με απιονισμένο νερό, ξήρανση στους 353 K, ακολουθεί ιοντοεναλλαγή (4 φορές) με διάλυμα NH_4NO_3 1.0 mol dm^{-3} (368-373 K, 1h, αναλογία στερεού/διαλύματος 1:10, υπό ανάδευση), θερμική κατεργασία στους 823 K (2h) σε χώρο ρευστού αέρα, παραλαβή του Η-ζεόλιθου

- Ø Άλλες μέθοδοι απαλουμίνωσης περιλαμβάνουν την πύρωση του ζεόλιθου και υδροθερμικές κατεργασίες, ενώ η επαναπρόσληψη του αργιλίου επιτυγχάνεται με την μέθοδο της ιοντοεναλλαγής υπό την επίδραση διαλύματος θεικού αργιλίου [84] .
- Ø Με αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής, που αποτελεί και την πιο διαδεδομένη από τις μεθόδους τροποποίησης. Η εισαγωγή κατάλληλα επιλεγμένων κατιόντων στη δομή του ζεόλιθου με ιοντοεναλλαγή προκαλεί μεταβολή στις διαστάσεις των πόρων και των κοιλοτήτων που παραμένουν διαθέσιμες για προσρόφηση. Η ιοντοεναλλαγή στον κλινοπιτιλόλιθο αποτελεί αντικείμενο

εκτεταμένης έρευνας και μελέτης λόγω του πλήθους των περιβαλλοντικών και βιομηχανικών εφαρμογών που βρίσκουν τα ιοντοεναλλαγμένα ζεολιθικά παράγωγα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η δέσμευση ραδιοενεργών υλικών όπως το Cs^+ και το Sr^{2+} και βαρέων μετάλλων όπως τα Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} και Ba^{2+} ελέγχονται από μηχανισμούς αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής.

α) Τροποποίηση ζεόλιθου για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Η ιοντοεναλλαγή στους ζεόλιθους θεωρείται μία από τις κύριες διαδικασίες για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από διαλύματα. Οι ζεόλιθοι δείχνουν επιλεκτικότητα για τα ιόντα βαρέων μετάλλων, επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς για την απόσπαση συγκεκριμένων ιόντων βαρέων μετάλλων από διαλύματα και βιομηχανικές εκροές [85-90].

Μεγάλος αριθμός μελετών υποδεικνύει τη νατριούχο μορφή του ζεόλιθου ως την πλέον αποτελεσματική για την δέσμευση των μεταλλικών ιόντων. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη μία προκατεργασία του φυσικού ζεόλιθου, έτσι ώστε να μετατραπεί στη νατριούχο μορφή του μέσω αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής. Οι Semmens και Seyfarth χρησιμοποίησαν κλινοπτιλόλιθο ιοντοεναλλαγμένο με νάτριο για την κατακράτηση βαρίου και μολύβδου [91]. Οι Loisdou και Townsend μετέτρεψαν τον κλινοπτιλόλιθο στην αμμωνιακή μορφή του, μέσω αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής με ιόντα αμμωνίου, και παρατήρησαν πλήρη εναλλαγή του μολύβδου στη μορφή αυτή σε αντίθεση με τον αρχικό, ακατέργαστο κλινοπτιλόλιθο [92]. Οι Faghihian et al., Langella et al. και V.J. Inglezakis et al. διερεύνησαν και πρότειναν την χρήση Na-κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση Cs^+ , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} και Ba^{2+} [93-95].

β) Τροποποίηση ζεόλιθου για ρόφηση αερίων (παρασκευή μοριακών κοσκίνων)

Τα προσροφητικά χαρακτηριστικά των ζεόλιθων εξαρτώνται ισχυρά από την σύστασή τους σε κατιόντα. Οι κινητικές προσροφητικές τους ιδιότητες καθώς και οι ιδιότητές τους στην ισορροπία μπορούν να μεταβληθούν μέσω αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής. Το άνοιγμα των πόρων σε ιοντοεναλλαγμένες μορφές κλινοπτιλόλιθου δεν είναι αντιστρόφως ανάλογο με την ακτίνα των εναλλάξιμων κατιόντων όπως αναμένεται. Για

παράδειγμα το άνοιγμα των πόρων για ιοντοεναλλαγμένους κλινοπτιλόλιθους αυξάνει με την ακόλουθη σειρά σύμφωνα τους Chao και Rastelli [96]: $\text{Ca} < \text{Na} < \text{Li} < \text{Mg} < \text{Zn} < \text{K} < \text{Sr} < \text{Ba}$. Το είδος των κατιόντων, η τοποθεσία τους και ο αριθμός τους μπορούν να αλλάξουν εντελώς την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεόλιθων, όπως αποδεικνύεται από την αντιστροφή της εκλεκτικότητας σε CH_4/N_2 στους ιοντοεναλλαγμένους κλινοπτιλόλιθους με ιόντα Mg^{2+} και Ca^{2+} [72], [97]. Έτσι με την εισαγωγή κατάλληλα επιλεγμένων κατιόντων στη δομή του ζεόλιθου είναι δυνατή η τροποποίηση της δομής του που μπορεί να διαπιστωθεί ποιοτικά από τη γεωμετρία των καναλιών, το κινητικό άνοιγμα των πόρων και τον ολικό όγκο των πόρων.

Οι Mark W. Ackley και Ralph T. Yang τροποποίησαν κλινοπτιλόλιθο μέσω αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής για να πάρουν τις πλήρως εναλλαγμένες μορφές για τα μονοσθενή κατιόντα K^+ , Na^+ και H^+ και τις υψηλά εναλλαγμένες μορφές για τα δισθενή κατιόντα Ca^{2+} (89%) και Mg^{2+} (72%). Οι ιοντοεναλλαγές πραγματοποιήθηκαν με χλωριούχα διαλύματα συγκέντρωσης 1N για καθένα από τα κατιόντα K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} χρησιμοποιώντας κατά προσέγγιση 10 ml διαλύματος ανά g ζεόλιθου. Για την πλήρη ιοντοεναλλαγή των μονοσθενών ιόντων ήταν απαραίτητη η ανανέωση του διαλύματος ιοντοεναλλαγής εφτά φορές σε τακτά χρονικά διαστήματα 7-21 ημερών. Η ιοντοεναλλαγή για τα δισθενή κατιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} αποδείχτηκε πολύ περισσότερο δύσκολη και τα δείγματα τελικώς προετοιμάστηκαν υπό συνθήκες πίεσης 2 atm στους 121 °C για πολλές μέρες [72], [73].

Εκτεταμένες ιοντοεναλλαγές πραγματοποιήθηκαν από τον Ames (1960,1961) σε κλινοπτιλόλιθο, με διαλύματα αλκαλικών μετάλλων ή αλκαλικών μεταλλικών γαιών και ραδιενεργού καισίου (Cs^{137}). Ιοντοεναλλαγές με Ca^{2+} , Na^+ , και K^+ ερευνήθηκαν από τους Shepard και Starkey (1964) για πολλούς κλινοπτιλόλιθους. Οι περισσότερες από τις μελέτες αυτές χρησιμοποίησαν διαλύματα χλωριούχων ή νιτρικών αλάτων για συγκεντρώσεις κατιόντων από 0,05 μέχρι 1,0 N, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 25 έως 65°C. Πλήρης ιοντοεναλλαγή αναφέρθηκε ότι συνέβη μέσα σε λίγες μέρες κάτω από αυτές τις συνθήκες. Ωστόσο τα

αποτελέσματα του Starkey (1964) και Galabona (1979) σημειώνουν λιγότερη επιτυχία κάτω από παρόμοιες συνθήκες.

Εκτός από τις αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής η μέθοδος της αφυδάτωσης και της θερμικής κατεργασίας μπορεί να οδηγήσει σε μετακίνηση κατιόντων, επηρεάζοντας επομένως την τοποθεσία των κατιόντων και το άνοιγμα των πόρων. Τόσο οι κινητικές όσο και οι αντιδράσεις ισορροπίας μπορούν να επηρεαστούν. Οι O' Connor et al. πρότειναν τη δημιουργία μιας «ελεγχόμενης ενυδάτωσης με νανο-βαλβίδα» στον κλινοπτιλόλιθο χρησιμοποιώντας μία συστηματική διεργασία αφυδάτωσης για να αναγκάσει τα κατιόντα να μεταναστεύσουν σε προκαθορισμένες τοποθεσίες [98]. Ο ειδικά αφυδατωμένος ζεόλιθος που δημιουργήθηκε έχει βελτιωμένη κινητική επιλεκτικότητα για το διαχωρισμό αζώτου από μεθάνιο.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν ευρεσιτεχνίες που αναφέρονται στην παρασκευή ιοντοεναλλαγμένων ζεολιθών, φυσικών και συνθετικών. Στον Πίνακα 9.1 αναφέρονται οι συνθήκες των αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής βάσει ευρεσιτεχνιών για τη δημιουργία διαφόρων μορφών κλινοπτιλόλιθου, ιοντοεναλλαγμένου με τα κατιόντα K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ .

A/A	Τροποποιημένος ζεόλιθος	Συνθήκες αντίδρασης	Αριθμός ευρεσιτεχνίας
1	Na-κλινοπτιλόλιθος	1500 gr κλινοπτιλόλιθος, 30 l διάλυμα NaCl 1.86N, 80°C 16h, έκπλυση με απιονισμένο νερό, ξήρανση σε θερμοκρασία περιβ.	US5116793 US5019667 US4935580

2	K-κλινοπτιλόλιθος	50 gr κλινοπτιλόλιθος, 30 l διάλυμα KCl 0.4N, 80°C 50h, έκπλυση με απιονισμένο νερό, ξήρανση σε θερμοκρασία περιβ.	
3	NH ₄ -κλινοπτιλόλιθος	75 gr κλινοπτιλόλιθος, 1.5 l διάλυμα NH ₄ Cl, 90°C, 6h (2 φορές), έκπλυση με απιονισμένο νερό, ξήρανση στους 110°C	US5993516
4	Na-κλινοπτιλόλιθος	Ακατέργαστος ζεόλιθος, διάλυμα 1.9M NaCl, αναλογία στερεού/διαλύματος 1:20, 4-16h, 90°C, έκπλυση, ξήρανση	US4964889
5	Ca-κλινοπτιλόλιθος	Na-κλινοπτιλόλιθος (4) διάλυμα 0.25M CaCl ₂ , αναλογία στερεού/διαλύματος 1:10, 16h, 90°C, έκπλυση, ξήρανση	
6	K-κλινοπτιλόλιθος	Ακατέργαστος ζεόλιθος, διάλυμα 1.0M KCl, αναλογία στερεού/διαλύματος 1:10, 4h, 90°C, έκπλυση, ξήρανση	

7	Mg-κλινοπτιλόλιθος	Na-κλινοπτιλόλιθος (4) διάλυμα 0.3M MgCl ₂ , αναλογία στερεού/διαλύματος 1:4, 16h, 90°C, έκπλυση, ξήρανση	
---	--------------------	---	--

Πίνακας 9.1 : Συνθήκες αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής σε κλινοπτιλόλιθο βάσει ευρεσιτεχνιών

- Ø Κατεργασία των φυσικών ζεόλιθων με μεγάλες κατιονικές επιφανειακά ενεργές ενώσεις, όπως οι τεταρτογενείς αμίνες (π.χ. HDTMA) αλλάζει δραματικά τη χημεία της επιφάνειάς τους. Τέτοια μεγάλα οργανικά μόρια εναλλάσσονται επιλεκτικά με τα ανόργανα κατιόντα που βρίσκονται στο πλέγμα του ζεόλιθου για να σχηματιστεί ένα σταθερό, επικαλυπτικό, οργανικό στρώμα στις εξωτερικές επιφάνειες του ζεόλιθου. Η παρασκευή οργανοφιλών ζεολιθών πραγματοποιείται κατά κανόνα σε υδατικά αιωρήματα κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας, ταχύτητας ανάδευσης και χρόνου αντίδρασης. Μετά το τέλος της αντίδρασης τα αιωρήματα διηθούνται και το προϊόν εκπλένεται και ξηραίνεται. Μία διαφορετική διεργασία για την παρασκευή οργανοφιλών ζεόλιθων, η λεγόμενη ξηρή μέθοδος, περιλαμβάνει την απευθείας κατεργασία του ζεόλιθου με συγκεκριμένη ποσότητα οργανικού κατιόντος σε μηχανή άλεσης [99]. Η τροποποίηση με επιφανειακά ενεργές ενώσεις επιτρέπει στους ζεόλιθους να απορροφούν μη πολικές, οργανικές ενώσεις από υδατικά απόβλητα, καθώς και ανιόντα (πχ χρωμικά ανιόντα) για τα οποία οι μη κατεργασμένοι ζεόλιθοι έχουν πολύ μικρή επιλεκτικότητα. Οι προσροφητικές ιδιότητες των επιφανειακά ενεργών τροποποιημένων ζεόλιθων (surfactant-modified zeolites) μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με άλλες τεχνολογίες για να παρέχουν συνδυασμένη κατακράτηση και καταστροφή περιβαλλοντικών ρύπων [100], [101]. Εξάλλου υψηλού μοριακού βάρους τεταρτοταγείς αμίνες σε αργιλώδη ορυκτά έχουν βρει εφαρμογή στην απομάκρυνση πετροχημικών κηλίδων και στην προστασία των υπόγειων υδάτων από τη μετανάστευση μολυντών,

μέσω της κατασκευής αδιαπέραστου υπόγειου στρώματος, εδώ και πολλές δεκαετίες [102].

- Ø Οξειδία και άλατα μπορούν να διασκορπιστούν σε ζεόλιθους για χρήση σε διάφορες εφαρμογές. Έχει δειχτεί ότι μεταλλικά οξειδία και άλατα μπορούν να διασπαρούν στην επιφάνεια και τους πόρους των ζεόλιθων ως ατομικές διασπορές. Ο λόγος για την αυθόρμητη διασπορά είναι η μείωση της ελεύθερης ενθαλπίας των ολικών συστημάτων. Για μία ένωση με σχετικά χαμηλό σημείο τήξης, η διασπορά της σε ζεόλιθο μπορεί να πραγματοποιηθεί θερμαίνοντάς την με ζεόλιθο σε κατάλληλη θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης της. Για ένωση με υψηλό σημείο τήξης, η διασπορά της σε ζεόλιθο μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας το διάλυμά της για να κορεστεί ο ζεόλιθος και στη συνέχεια ακολουθεί ξήρανση ή θερμόλυση. Η διασπορά του άλατος ή του οξειδίου μπορεί να είναι τέτοια ώστε τόσο τα κατιόντα όσο και τα ανιόντα να διασπείρονται στην εξωτερική επιφάνεια και/ή στην εσωτερική επιφάνεια (μεγάλες κοιλότητες και κανάλια) του ζεόλιθου. Επιπλέον στερεή ιοντοεναλλαγή μπορεί να συμβεί ταυτοχρόνως. Η συγκεκριμένη τροποποίηση των ζεόλιθων βρίσκει ποικίλες εφαρμογές. Για παράδειγμα, ιδιαίτερα αποτελεσματικοί προσροφητές για το μονοξείδιο του άνθρακα και το αιθυλένιο έχουν παρασκευαστεί διασπείροντας γλωριούχο χαλκό σε ζεόλιθους. Υψηλά εκλεκτικοί καταλύτες για την παραγωγή του παρα-ξυλενίου μπορούν να παραληφθούν από τη διασπορά οξειδίων όπως MgO , Sb_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_3 κτλ σε HZSM-5-τύπο ζεόλιθου. Στερεοί ηλεκτρολύτες με υψηλή αγωγιμότητα μπορούν να παρασκευαστούν με τη διασπορά αλάτων όπως $NaCl$ ή $LiCl$ σε ζεόλιθους [13].

10. ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΖΕΟΛΙΘΟΥ

Προκειμένου να γίνουν κατανοητές οι μετρήσεις ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, που ακολουθούν στην πειραματική διαδικασία, τόσο για τον αρχικό κλινοπιλόλιθο όσο και για τα τροποποιημένα του δείγματα είναι σκόπιμο να διευκρινιστεί η έννοια της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας του ζεόλιθου. Συνήθως διακρίνονται τα παρακάτω είδη ιοντοεναλλακτικής ικανότητας:

Θεωρητική ιοντοαλλακτική ικανότητα (Theoretical Exchange Capacity, TEC): Το ολικό φορτίο των εναλλάξιμων κατιόντων είναι ίσο με το φορτίο του ζεολιθικού πλέγματος. Μια κοινή μέθοδος για τον προσδιορισμό της θεωρητικής ικανότητας εναλλαγής των ιοντικών εναλλακτών (συμπεριλαμβανομένων και των ζεόλιθων) είναι χημική ανάλυση του υλικού. Είναι ευρέως γνωστό ότι οι ζεόλιθοι βρίσκονται σπάνια στη φύση στην καθαρή μορφή τους. Θεωρώντας τους ζεολιθικούς τόφους, που περιέχουν διάφορες ακαθαρσίες που μπορούν να είναι ενεργές ή ανενεργές όσον αφορά την ιοντική εναλλαγή, η θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα εκφράζει το ποσό πιθανών εναλλάξιμων κατιόντων. Εντούτοις, στην περίπτωση καθαρών ζεόλιθων, η θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα αντιστοιχεί στο πραγματικό ποσό εναλλάξιμων κατιόντων.

Πραγματική ιοντοεναλλακτική ικανότητα (Real Exchange Capacity, REC): Η πραγματική ικανότητα εναλλαγής αναφέρεται στο ποσό των πραγματικών εναλλάξιμων κατιόντων ζεόλιθου, που μετριέται με της μεθόδους ιοντοεναλλαγής και είναι μία χαρακτηριστική σταθερά του ιοντοεναλλάκτη ανεξάρτητα των πειραματικών συνθηκών. Το ολικό φορτίο των εναλλάξιμων κατιόντων είναι ίσο με το ενεργό αρνητικό φορτίο της δομής ζεόλιθου.

Η πραγματική ικανότητα εναλλαγής αντιπροσωπεύει το (αρνητικό) φορτίο της ζεολιθικής δομής κατά συνέπεια, ο στόχος μιας μεθόδου προσδιορισμού του REC είναι να υπολογιστούν όλα τα κατιόντα του ζεόλιθου που θα μπορούσαν να εναλλαχθούν από τη στερεά φάση. Αυτό σημαίνει ότι τα κατιόντα του ζεόλιθου θα πρέπει εξαντλητικά (πλήρως) να εναλλαχθούν: με άλλα λόγια το αρνητικό φορτίο του ζεολιθικού πλέγματος πρέπει να ισορροπηθεί από ένα ισοδύναμο ποσό εισερχόμενων κατιόντων. Αυτή η συνολική (εξαντλητική) ιοντοεναλλαγή θα μπορούσε να επιτευχθεί με :

α) επαναλαμβανόμενες ισορροπίες σε συστήματα διαλείποντος έργου («batch») με περιοδικές ανανεώσεις του διαλύματος

β) μία ισορροπία σε σύστημα «batch» με υψηλό λόγο όγκου διαλύματος/μάζας ζεόλιθου

γ) κάτω από δυναμικές συνθήκες (σε στήλες)

Στην περίπτωση των ζεολιθικών τόφων, η TEC (Theoretical Exchange Capacity) είναι πάντα υψηλότερη από τη REC (Real Exchange Capacity). Αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι μερικά από τα κατιόντα του ζεόλιθου δεν μπορούν να αφαιρεθούν από τη ζεολιθική δομή λόγω των ισχυρών συνδετικών δυνάμεων μέσα στη δομή του υλικού, ή αποτελούν μέρος των ακαθαρσιών και έτσι δεν είναι εναλλάξιμα. Οι τιμές των TEC και REC εξαρτώνται από το ποσό και τη φύση των ακαθαρσιών. Επιπλέον η ύπαρξη μη προσβάσιμων θέσεων εναλλαγής στο ζεόλιθο λόγω μορφολογίας των θέσεων, αποκλείει την πλήρη αντικατάσταση των εναλλάξιμων κατιόντων.

Μέγιστο επίπεδο ιοντοεναλλαγής (Maximum Exchange Level, MEL): Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής είναι μια χαρακτηριστική ιδιότητα του συγκεκριμένου συστήματος ιοντοεναλλαγής. Συσχετίζεται απευθείας με τη συμπεριφορά ισορροπίας του συγκεκριμένου συστήματος ιοντοεναλλαγής και η ισόθερμη ισορροπίας εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και την κανονικότητα του διαλύματος.

Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (MEL) μετριέται από επαναλαμβανόμενες ισορροπίες ή από προσδιορισμούς χρησιμοποιώντας τα στοιχεία ισορροπίας (ισόθερμες ισορροπίας) και εκφράζεται σε όρους εναλλάξιμων ιόντων ανά μονάδα μάζας του υλικού εναλλαγής.

Εντούτοις, γενικά, το μέγιστο επίπεδο ιοντοεναλλαγής (MEL) αποτελεί ένα μέρος μόνο του REC (Real Exchange Capacity) και αυτό συμβαίνει λόγω της μερικής εναλλαγής. Η μερική εναλλαγή της ζεόλιθους είναι κυρίως ένα αποτέλεσμα του φαινομένου του ιονικού κοσκινίσματος στη μικροπορώδη του δομή και έτσι η φύση (μορφή, μέγεθος, και φορτίο) του εισερχόμενου κατιόντος είναι κρίσιμη

Επίσης, αυτή η διαφορά στην ικανότητα οφείλεται στο γεγονός ότι μερικά από τα ζεολιθικά κατιόντα δεν μπορούν να αφαιρεθούν εύκολα ή ακόμα και καθόλου της

συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, λόγω της χαμηλής κινητικότητας και των ισχυρών συνδετικών δυνάμεων μέσα στη δομή του υλικού.

Κατά συνέπεια, το μέγιστο επίπεδο ιοντοεναλλαγής εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των εξερχόμενων από το ζεόλιθο κατιόντων. Γι' αυτό, συχνά, οι ζεόλιθοι επεξεργάζονται εκ των προτέρων και μετατρέπονται της αποκαλούμενες ομοϊοντικές μορφές, κυρίως σε νατριούχο μορφή, αφού είναι ευρέως γνωστό ότι τα Na^+ είναι τα πιο αδύνατα προσδεμένα ιόντα στον κλινοπτιλόλιθο και εναλλάσσονται ευκολότερα με τα κατιόντα από τα διαλύματα. Δεδομένου ότι η τιμή του μέγιστου επιπέδου ιοντοεναλλαγής εξαρτάται από το κατιόν που χρησιμοποιείται, γι' αυτό το λόγο σε κάθε θερμοδυναμική μελέτη γίνεται μέτρηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας του ζεόλιθου για το συγκεκριμένο ιόν που εξετάζεται [103], [104].

ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

11. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

11.1 Χαρακτηρισμός ορυκτού

11.1.1 Προέλευση ορυκτού

Το πέτρωμα που εξετάστηκε προέρχεται από κοιτάσμα στην περιοχή Kardjali της Βουλγαρίας. Το Kardjali βρίσκεται στην καρδιά της περιοχής της ανατολικής Ροδόπης, στο νοτιοανατολικό τμήμα της Βουλγαρίας. Η περιοχή αυτή διαθέτει πολλά κοιτάσματα πολύτιμων μετάλλων αλλά και αξιόλογα κοιτάσματα μη μεταλλικών ορυκτών, μεγάλης βιομηχανικής χρησιμότητας (πχ μπεντονίτης, ζεόλιθος, περλίτης, άστριοι, χαλαζίας κ.α.). Το ορυκτό αυτό χρησιμοποιείται κυρίως στην κτηνοτροφία ως πρόσθετο στις ζωοτροφές, ενώ σε μικρότερο βαθμό χρησιμοποιείται στον πρωτογενή καθαρισμό αποβλήτων από βαρέα μέταλλα αλλά και ως λίπασμα αργής αποδέσμευσης (slow release fertilizer), καθώς επίσης και σε άλλες εφαρμογές.

Πρόκειται για ένα νέο κοιτάσμα κλινοπτιλόλιθου εξαιρετικά υψηλής καθαρότητας >90% με δυνατότητα χρήσης σε ποικίλες εφαρμογές όπου απαιτείται κλινοπτιλόλιθος υψηλής ποιότητας και καθαρότητας, όπως για παράδειγμα παρασκευή ζεολιθικών μεμβρανών για το διαχωρισμό αερίων.

Η ονομασία του ακατέργαστου υλικού και των τροποποιημένων δειγμάτων ακολουθεί την κωδικοποίηση που έχει δοθεί από την εταιρία S&B Industrial Minerals.

11.1.2 Σύσταση ορυκτού

Η χημική σύσταση του ακατέργαστου δείγματος προσδιορίστηκε με ανάλυση φθορισμού ακτίνων X (XRF) χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο PW2400 X-ray (Philips). Η % περιεκτικότητα σε κρυσταλλικό νερό (loss of ignition, LOI(%)) προσδιορίστηκε με πύρωση του υλικού στους 1500°C για 20min.

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Απώλεια πύρωσης (%)	Σύνολο
XRF	70.08	11.72	0.14	0.67	0.71	3.18	0.55	3.50	9.45	100.00

Μορφοποιήθηκε: Βασικό

Πίνακας 11.1.2.1: Προσδιορισμός χημικής σύστασης ακατέργαστου κλινοπτιλόλιθου με φθορισμό ακτίνων X

11.2 Σχεδιασμός πειραμάτων

Στάδιο 1^ο : Παρασκευή και ανάπτυξη ιοντοεναλλαγμένων κλινοπτιλόλιθων

Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει:

- (α) τον καθαρισμό του κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων αλάτων και άμορφων ουσιών που φράσσουν τους πόρους του υλικού και παράλληλα μειώνουν την ιοντοεναλλακτική του ικανότητα
- (β) αφού προηγηθεί ο καθαρισμός, ακολουθεί η τροποποίηση του υλικού μέσω αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής με χλωριούχα άλατα για την παρασκευή υψηλά εναλλαγμένων μορφών κλινοπτιλόλιθου με ιόντα K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ και NH₄⁺.

Στάδιο 2^ο: Χαρακτηρισμός του κλινοπτιλόλιθου και των τροποποιημένων δειγμάτων

Εξετάζονται οι χημικές και φυσικές ιδιότητες του ακατέργαστου κλινοπτιλόλιθου και των ιοντοεναλλαγμένων δειγμάτων του, που είναι απαραίτητες για τον πλήρη χαρακτηρισμό τους. Συγκεκριμένα πραγματοποιούνται οι εξής προσδιορισμοί:

1. Κοκκομετρική ανάλυση του ακατέργαστου υλικού (με κόσκινα)
 2. Ορυκτολογική ανάλυση (περιθλασιμετρία ακτίνων X, XRD)
 3. Χημική ανάλυση (φθορισμός ακτίνων X, XRF)
 4. Μελέτη δομής (υπέρυθρη φασματοσκοπία, FT-IR)
 5. Μέτρηση ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (Cation Exchange Capacity, CEC)
 6. Ποροσιμετρία N₂ για τον προσδιορισμό της πορώδους δομής και ειδικής επιφάνειας των ιοντοεναλλαγμένων δειγμάτων
1. Η κοκκομετρική ανάλυση του υλικού με χρήση κοσκίνων δίνεται στον Πίνακα 11.2.1. Η κοκκομετρία του ακατέργαστου κλινοπτιλόλιθου είναι 2,5-5,0 mm, όμως ήταν απαραίτητη η λειοτρίβηση του υλικού σε

κοκκομετρία 140mesh για τη χρησιμοποίησή του στις αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής και τις πειραματικές μετρήσεις.

	%
+4.75mm	0.17
+4.00mm	11.86
+3.36mm	29.04
+2.80mm	18.16
+2.36mm	20.32
-2.36mm	20.45
Σύνολο	100.00

Πίνακας 11.2.1 : Κοκκομετρική ανάλυση κλινοπτιλόλιθου(2,5-5,0mm)

2. Η ορυκτολογική ανάλυση του ορυκτού με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) παρουσιάζεται στην ενότητα 11.6 (Σχήμα 11.6.1). Παράλληλα δίνονται οι αναλύσεις καθαρισμένων και τροποποιημένων δειγμάτων.
3. Η χημική ανάλυση του ορυκτού με φθορισμό ακτίνων X δίνεται στην ενότητα 11.5 (Πίνακας 11.5.1). Επιπλέον δίνονται αναλυτικά οι χημικές αναλύσεις των τροποποιημένων δειγμάτων.
4. Η δομή του ζεολιθικού υλικού με χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) παρουσιάζεται αναλυτικά στην ενότητα 11.7 (Σχήμα 11.7.1, Πίνακας 11.7.1).
5. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ακατέργαστου κλινοπτιλόλιθου προσδιορίστηκε $194,75 \pm 1,50 \text{ meq}/(100\text{gr})$ επί ξηρού βάρους. Στην ενότητα 11.4.1 περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία μέτρησης. Επιπλέον προσδιορίζονται οι επιμέρους (για κάθε κατιόν χωριστά) ιοντοεναλλακτικές ικανότητες για όλα τα τροποποιημένα δείγματα.
6. Στην ενότητα 11.8 παρουσιάζονται οι μετρήσεις πορώδους και ειδικής επιφάνειας των τροποποιημένων δειγμάτων, οι κατανομές μικροπορώδους, μεσοπορώδους, καθώς και οι ισόθερμες ρόφησης και εκρόφησης αζώτου.

Στάδιο 3^ο: Εφαρμογή παραγοντικού σχεδιασμού για να μελετηθεί η επίδραση τριών παραγόντων – της χρονικής διάρκειας των ιοντοεναλλαγών, της συγκέντρωσης του χρησιμοποιούμενου διαλύματος και της θερμοκρασίας - στην απόδοση των αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής του κλινοπτιλόλιθου με τα διάφορα κατίοντα. Ο λόγος εφαρμογής του παραγοντικού σχεδιασμού είναι η ελαχιστοποίηση του αριθμού πειραμάτων που απαιτούνται για την απόκτηση συγκεκριμένων πληροφοριών όσον αφορά την ποσοτικοποίηση της επίδρασης των τριών παραμέτρων στον βαθμό ιοντοεναλλαγής αλλά και την αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Η εύρεση των σημαντικών παραμέτρων για κάθε αντίδραση ιοντοεναλλαγής μπορεί να οδηγήσει στη βελτιστοποίηση των αποδόσεων και τη σύνθεση ομοιοντικών μορφών κλινοπτιλόλιθου. Δεδομένου ότι ο κλινοπτιλόλιθος περιέχει πληθώρα εναλλάξιμων κατιόντων στη δομή του, γεγονός που καθιστά δύσκολη τη συσχέτιση δομής και προσροφητικών ιδιοτήτων, η σύνθεση ομοιοντικών μορφών κλινοπτιλόλιθου διευκολύνει τη μελέτη και οδηγεί σε πιο ξεκάθαρα συμπεράσματα όσον αφορά την επίδραση του τύπου των εναλλάξιμων κατιόντων με τη δράση του ως μοριακό κόσκινο. Η εφαρμογή του παραγοντικού σχεδιασμού παρουσιάζεται στην ενότητα 11.3.2 ενώ η ανάλυση των αποτελεσμάτων γίνεται στην ενότητα 11.9.

Στάδιο 4^ο: Μελέτη ισορροπίας αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής σε κλινοπτιλόλιθο με μονοσθενή και δισθενή κατίοντα (ενότητα 11.10)

Στάδιο 5^ο: Αξιολόγηση ιοντοεναλλαγμένων δειγμάτων (ενότητα 11.11)

11.3 Παρασκευή και ανάπτυξη ιοντοεναλλαγμένων κλινοπτιλόλιθων

11.3.1 Καθαρισμός κλινοπτιλόλιθου

Κλινοπτιλόλιθος κατεργάζεται με διάλυμα HCl 0,1N (ή 0,5N), με αναλογία στερεού:υγρού 1:20. Το μίγμα θερμαίνεται στους 65 ± 1 °C για 1h. Μετά το πέρας της αντίδρασης ακολουθεί διήθηση υπό κενό και διαδοχικές εκπλύσεις του στερεού με θερμό απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των χλωριόντων. Η έκπλυση συνεχίζεται μέχρι να επιβεβαιωθεί η απουσία χλωριόντων από το διήθημα με χρήση νιτρικού αργύρου. Το παραλαμβανόμενο στερεό ξηραίνεται σε θερμοκρασία 70 °C.

Στον Πίνακα 11.3.1.1 δίνεται η χημική σύσταση του ακατέργαστου δείγματος συγκριτικά με τη σύσταση των κατεργασμένων με HCl δειγμάτων του. Οι προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκαν με ανάλυση XRF όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο 11.1.2.

Κωδικός δείγματος	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	LOI (%)	Σύνολο
Z-04208	70.08	11.72	0.14	0.67	0.71	3.18	0.55	3.50	9.45	100.00
Z04208pure (0.1N HCl)	73.16	10.49	0.13	0.75	0.67	2.18	0.34	3.19	9.10	100.00
Z04208pure (0.5N HCl)	75.72	9.22	0.13	0.78	0.59	1.33	0.25	2.47	9.50	100.00

Πίνακας 11.3.1.1 : Χημική ανάλυση (XRF) φυσικού κλινοπιλόλιθου και των κατεργασμένων με HCl δειγμάτων του

Η όξινη κατεργασία του δείγματος συνοδεύεται από μερική απώλεια της κρυσταλλικής δομής, μερική απαλουμίνωση, όπως φαίνεται στον Πίνακα 11.3.1.1. Παρατηρείται πως όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του οξέος τόσο μεγαλύτερη είναι η απαλουμίνωση που υφίσταται το υλικό.

11.3.2 Αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής-εφαρμογή παραγοντικού σχεδιασμού

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση τριών παραγόντων, του χρόνου αντίδρασης, της συγκέντρωσης διαλύματος και της θερμοκρασίας στον βαθμό της ιοντοεναλλαγής του κλινοπιλόλιθου με διάφορα κατιόντα, πραγματοποιήθηκαν οκτώ αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής (3 μελετούμενες παράμετροι με δύο επίπεδα για τον καθένα $\Rightarrow 2^3$) υπό διαφορετικές συνθήκες η καθεμία, για κάθε κατιόν μαζί με τις επαναλήψεις τους προκειμένου να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Ο Πίνακας 11.3.2.1 παρουσιάζει τις ειδικές συνθήκες για καθεμία από τις οκτώ αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής. Το σύμβολο (+) αντιπροσωπεύει τον παράγοντα υψηλού επιπέδου ενώ το σύμβολο (-) αντιπροσωπεύει τον παράγοντα χαμηλού επιπέδου. Πιο συγκεκριμένες πληροφορίες για τις ακριβείς τιμές των τριών παραγόντων για κάθε κατιόν δίνονται στους Πίνακες 11.3.2.2-11.3.2.5. Η επιλογή

των τιμών έγινε ύστερα από προκαταρκτικές αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής για κάθε κατιόν χωριστά και με βάση το χρόνο που απαιτείται για το καθένα να ισορροπήσει

ΠΕΙΡΑΜΑ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ Α)	ΧΡΟΝΟΣ (ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ Β)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ C)
1	abc	+	+	+
2	ab	+	+	-
3	a	+	-	-
4	bc	-	+	+
5	b	-	+	-
6	1	-	-	-
7	c	-	-	+
8	ac	+	-	+

Πίνακας 11.3.2.1: Παραγοντικός σχεδιασμός 2³

Παράγοντας	Μεταβλητές	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες μέτρησης
A	Συγκέντρωση	1	2	N
B	Χρόνος αντίδρασης	5	15	Hours
C	Θερμοκρασία	60	90	°C

Πίνακας 11.3.2.2: Συνθήκες ιοντοεναλλαγής ασβεστίου σε κλινοπιτόλιθο

Παράγοντας	Μεταβλητές	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες μέτρησης
A	Συγκέντρωση	1	2	N
B	Χρόνος αντίδρασης	1	5	Hours
C	Θερμοκρασία	60	90	°C

Πίνακας 11.3.2.3: Συνθήκες ιοντοεναλλαγής νατρίου σε κλινοπιτόλιθο

Παράγοντας	Μεταβλητές	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες μέτρησης
A	Συγκέντρωση	1	2	N
B	Χρόνος αντίδρασης	0.5	1	Hour
C	Θερμοκρασία	60	90	°C

Πίνακας 11.3.2.4: Συνθήκες ιοντοεναλλαγής καλίου σε κλινοπτιλόλιθο

Παράγοντας	Μεταβλητές	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες μέτρησης
A	Συγκέντρωση	1	2	N
B	Χρόνος αντίδρασης	10	60	Min
C	Θερμοκρασία	60	90	°C

Πίνακας 11.3.2.5: Συνθήκες ιοντοεναλλαγής αμμωνίου σε κλινοπτιλόλιθο

Πειραματική διαδικασία ιοντοεναλλαγής: Ακατέργαστος κλινοπτιλόλιθος με αρχική κοκκομετρία 2,5-5,0 mm θρυμματίζεται όπως προαναφέρθηκε σε κοκκομετρία 140mesh πριν χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής.

Ποσότητα συγκεκριμένη κλινοπτιλόλιθου (10g) προστίθεται σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500ml που περιέχει 200ml κατάλληλου χλωριούχου διαλύματος (CaCl_2 , NH_4Cl , KCl , NaCl ή MgCl_2) συγκέντρωσης 1N ή 2N με αναλογία στερεού/υγρού ίση με 1:20. Η θέρμανση πραγματοποιείται με τη βοήθεια συσκευής θερμαινόμενου μαγνητικού αναδευτήρα και τη χρήση ελαιόλουτρου μέσα στο οποίο βυθίζεται η τρίλαιμη φιάλη. Στο στόμιο της φιάλης προσαρμόζεται συμπυκνωτήρας για την συμπύκνωση των υδρατμών. Η θερμοκρασία της ιοντοεναλλαγής διατηρείται σταθερή στους 60 ± 1 °C (ή 90 ± 1 °C) κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με ταχύτητα ανάδευσης 400rpm. Ο χρόνος της αντίδρασης ποικίλλει από 10min μέχρι 15h ανάλογα με το είδος του κατιοντικού διαλύματος και αποφασίστηκε ύστερα από σειρά προκαταρκτικών αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής για κάθε κατιόν χωριστά και με βάση το χρόνο που απαιτείται για το καθένα να ισορροπήσει. Μετά το πέρας της αντίδρασης ακολουθεί διήθηση υπό κενό και διαδοχικές εκπλύσεις του στερεού με θερμό απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος άλατος. Η έκπλυση συνεχίζεται μέχρι να επιβεβαιωθεί η απουσία χλωριόντων από το διήθημα με χρήση

νιτρικού αργύρου. Το παραλαμβανόμενο στερεό ξηραίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

11.4. Μέτρηση ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (Cation Exchange Capacity) κλινοπτιλόλιθου και των τροποποιημένων με ιοντοεναλλαγή δειγμάτων του

11.4.1 (A) Προσδιορισμός κατιοντοεναλλακτικής ικανότητας NH_4^+ (Μέθοδος οξικού αμμωνίου)

Η μέτρηση της πραγματικής ιοντοεναλλακτικής ικανότητας του ζεόλιθου πραγματοποιείται με κορεσμό του υλικού με διάλυμα $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Η επιλογή του κατιόντος στηρίζεται στο γεγονός ότι το ιόν του αμμωνίου είναι ένα αρκετά ευκίνητο κατιόν που «προτιμάται» από τους περισσότερους ζεόλιθους. Η ιδιαίτερα υψηλή επιλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου για τα αμμωνιόντα θα μπορούσε να αποδοθεί στις ασθενείς όξινες κατά Broensted περιοχές (τερματικές ομάδες OH). Επιπλέον τα διάχυτα, μη εντοπισμένα επιφανειακά ανιοντικά φορτία των άμορφων αργιλοπυριτικών μπορούν να συντονιστούν με κατιόντα υδρογόνου ή να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου [105].

Πειραματική διαδικασία

Αντιδραστήρια:

- Ø Οξικό αμμώνιο 1M
- Ø NaOH 5M
- Ø Βορικό οξύ (H_3BO_3) 0,001M
- Ø Δείκτης ερυθρού του μεθυλενίου
- Ø Δείκτης πράσινου της βρωμοκρεζόλης
- Ø Υδροχλωρικό οξύ (HCl) N/10

Μεθοδολογία:

0,5000g ζεόλιθου (ζυγός ευαισθησίας 0,0001g) τοποθετούνται σε πλαστικό φιαλίδιο φυγοκέντρου και προστίθενται 10ml διαλύματος οξικού αμμωνίου. Το μίγμα

ανακινείται για τουλάχιστον 5 λεπτά, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ώστε να επιτύχουμε τη συνολική διαβροχή και παραμένει στο διάλυμα οξικού αμμωνίου σε ηρεμία και σε θερμοκρασία 65-70°C για 5 ημέρες. Επιλέχθηκαν οι 5 μέρες καθώς έχει αποδειχτεί ύστερα από πολλούς πειραματισμούς με διάφορα δείγματα ζεόλιθων ότι επαρκούν για να επέλθει ισορροπία.

Μετά το πέρας των 5 ημερών η διασπορά φυγοκεντρείται, ακολουθεί απόχυση του υπερκείμενου υγρού και έκπλυση 5 φορές με αιθανόλη (περίπου 10ml σε κάθε δόση) για να αποβληθεί το επιπλέον διάλυμα οξικού αμμωνίου. Κάθε πλύση ακολουθείται από φυγοκέντρωση.

Το ίζημα μεταφέρεται με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού σε γυάλινο ογκομετρικό σωλήνα ο οποίος προσαρμόζεται σε συσκευή Kjeldahl. Το μίγμα θερμαίνεται για 7 περίπου λεπτά μέχρι βρασμού, ενώ παράλληλα προστίθενται διαδοχικά 7 δόσεις διαλύματος NaOH 5M των 10ml.

Το προϊόν της απόσταξης (αμμωνιακό) διοχετεύεται σε μία κωνική φιάλη που περιέχει 25ml διαλύματος βορικού οξέος 0,001M, 5 σταγόνες δείκτη πράσινο της βρωμοκρεσόλης και 2 σταγόνες ερυθρό του μεθυλενίου. Η προσθήκη της αμμωνίας αλλάζει αμέσως το χρώμα του διαλύματος από βυσσινί σε κίτρινο-πράσινο.

Η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 7 λεπτά και ακολουθεί τιτλοδότηση με υδροχλωρικό οξύ 0,1N. Το τελικό σημείο που σηματοδοτεί το τέλος της τιτλοδότησης προσδιορίζεται από την αλλαγή του χρώματος από κίτρινο-πράσινο σε ροζ του δείκτη. Από τον όγκο του οξέος που καταναλώθηκε υπολογίζεται η κατιοντοεναλλακτική ικανότητα του ζεόλιθου με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$\text{CEC (meq/100g)} = (A * V) * 100 / W$$

Όπου A= η μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση του οξέος

V= ο όγκος του οξέος σε ml και

W= το βάρος του ζεόλιθου σε g

Η μέτρηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας του δείγματος με κορεσμό 5 ημερών έδωσε τιμή $194,75 \pm 1,50$ meq/(100gr) επί ξηρού βάρους.

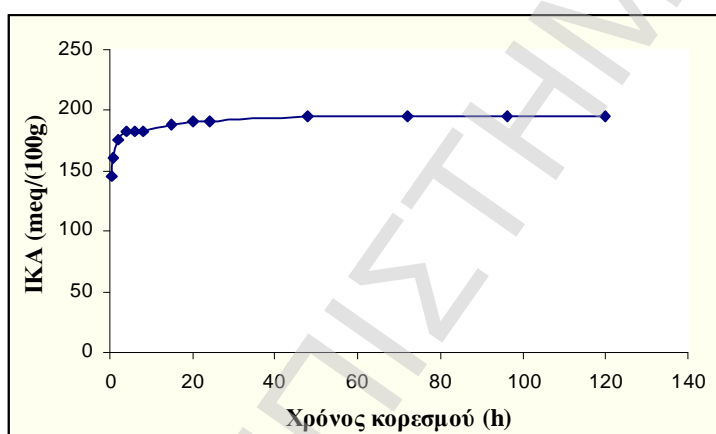
Στον Πίνακα 11.4.1.1 παρουσιάζεται η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ακατέργαστου κλινοπτιλόλιθου αλλά και κλινοπτιλόλιθου κατεργασμένου με διαφορετικών συγκεντρώσεων HCl. Η όξινη κατεργασία του δείγματος συνοδεύεται

με μερική απομάκρυνση των εναλλακτικών κατιόντων που εκδηλώνεται με μείωση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 11.4.1.1 και μάλιστα όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του οξέος τόσο μικρότερη η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κατεργασμένου ζεόλιθου.

Κωδικός δείγματος	CEC (meq/100g)
Z-04208	194.75
Z04208pure(0.1N HCl)	177.38
Z04208pure(0.5N HCl)	158.16

Πίνακας 11.4.1.1 : Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (μέθοδος οξικού αμμωνίου) φυσικού κλινοπτιλόλιθου και των κατεργασμένων με HCl δειγμάτων του

Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου επαφής στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ζεόλιθου με μετρήσεις όπου ο χρόνος κυμάνθηκε μεταξύ 30min και 5 ημερών. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται στο Σχήμα 11.4.1.1 με τη μορφή κινητικής καμπύλης. Είναι φανερό ότι αύξηση του χρόνου επαφής μέχρι τις 4 πρώτες ώρες προκαλεί αντίστοιχη αύξηση στην τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, ενώ στη συνέχεια δεν παρατηρείται σημαντική περαιτέρω αύξηση. Στο τέλος των 4 ωρών έχει επιτευχθεί το 93% περίπου της τελικής τιμής της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (I.K.A).

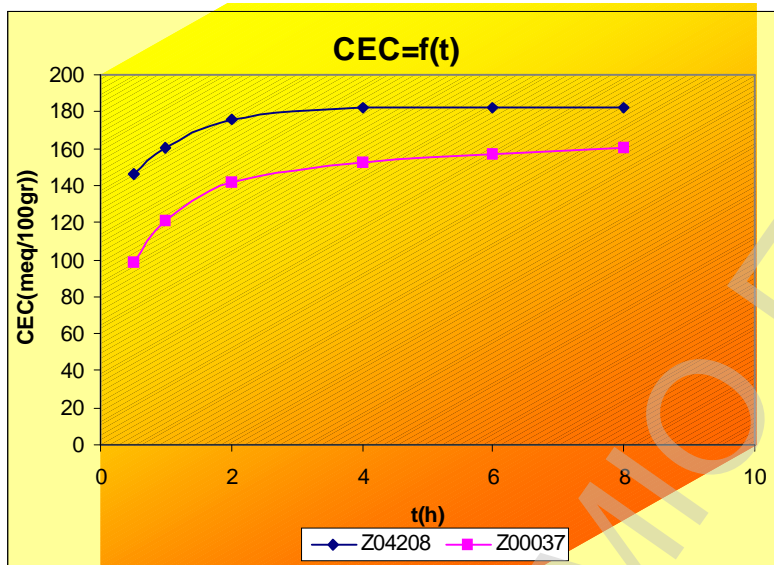


Σχήμα 11.4.1.1: Μεταβολή της I.K.A. στον κλινοπτιλόλιθο συναρτήσει του χρόνου κορεσμού

Ανάλογες μετρήσεις ιοντοεναλλακτικής ικανότητας πραγματοποιήθηκαν και στον φυσικό ζεόλιθο (κλινοπτιλόλιθο) που προέρχεται από το κοίτασμα του

Πενταλόφου, απλά για λόγους σύγκρισης των τιμών ιοντοεναλλακτικής ικανότητας δύο διαφορετικών ποιοτήτων κλινοπτιλόλιθου. Η σύγκριση παρουσιάζεται στο επόμενο διάγραμμα (Σχ. 11.4.1.2).

Οι τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας για το ζεόλιθο Βουλγαρίας (Z04208) είναι μεγαλύτερες δεδομένης της υψηλότερης καθαρότητάς του συγκριτικά με τον κλινοπτιλόλιθο Πενταλόφου (Z00037) κι επιπλέον επιτυγχάνει σε μικρότερο χρόνο την μέγιστη τιμή του, δηλ. φτάνει γρηγορότερα σε ισορροπία.



Σχήμα 11.4.1.2: Ιοντοεναλλακτική ικανότητα δειγμάτων κλινοπτιλόλιθου από διαφορετικά κοιτάσματα συναρτήσει του χρόνου κορεσμού

11.4.2 (B) Προσδιορισμός επιμέρους εναλλακτικής ικανότητας εναλλάξιμων κατιόντων K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} κλινοπτιλόλιθου[106]

Οι τιμές CEC (ΙΚΑ) των τροποποιημένων με ιόντα Na^+ , K^- , Ca^- , Mg^- και NH_4^- κλινοπτιλόλιθων μετρήθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Ag-θειουρίας που περιγράφεται στη συνέχεια. Οι μετρήσεις λήφθηκαν από φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer 2100. Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η επιμέρους ιοντοεναλλακτική ικανότητα (CEC) για το κάθε κατιόν χωριστά σε meq/(100gr). Το άθροισμα των επιμέρους CEC δίνει την ολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα (πειραματική) του κλινοπτιλόλιθου που είναι

ασφαλώς μικρότερη από την θεωρητική. Με τη μέθοδο Ag-θειουρίας ουσιαστικά προσδιορίζεται το μέγιστο επίπεδο ιοντοεναλλαγής (μέρος της πραγματικής ιοντοεναλλακτικής ικανότητας λόγω μερικής ανταλλαγής) που αναφέρθηκε προηγουμένως και αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα του συγκεκριμένου συστήματος ιοντοεναλλαγής.

Αντιδραστήρια:

HNO₃ 0,5N

Σύμπλοκο Ag-θειουρίας παρασκευασμένο ως εξής:

Παρασκευή συμπλόκου Ag-θειουρίας:

- 15g θειουρίας διαλύονται σε 500ml απιονισμένου νερού και τίθενται σε φιάλη 1L
- 3,4g AgNO₃ διαλύονται αργά (επί 2 min) σε 150ml απιονισμένου νερού και προστίθενται στο διάλυμα της θειουρίας
- Παρασκευή 100ml διαλύματος CH₃COONH₄ 0,1M (7,7g οξικού αμμωνίου διαλύονται σε 100ml απιονισμένου νερού)
- Προστίθενται τα 100ml διαλύματος CH₃COONH₄ 0,1M στη φιάλη Ag-θειουρίας και συμπληρώνεται η φιάλη μέχρι τη χαραγή.
- Προστίθενται 1g κονιοποιημένου CaCO₃ και αναμιγνύεται το διάλυμα επί 2h
- Μετά από 30min καθιζήσεως το διάλυμα διηθείται στη φιάλη όπου και φυλάσσεται το διάλυμα Ag-θειουρίας.

Μέθοδος:

1. Σε 0,3g ζεόλιθου προστίθενται 50ml συμπλόκου Ag-θειουρίας, το μίγμα ανακινείται επί 2h και ακολουθεί φυγοκέντρηση για 10min.
2. Λαμβάνονται 0,1ml διαυγούς διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη των 50ml, η οποία συμπληρώνεται με διάλυμα HNO₃ 0,5N μέχρι τη χαραγή και ακολουθεί προσδιορισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ιόντων Ca²⁺, Mg²⁺ στην ατομική απορρόφηση
3. Το υπόλοιπο διαυγές διάλυμα διηθείται σε ογκομετρική φιάλη των 250ml

4. Το στερεό που απομένει μετά τη φυγοκέντρηση πλένεται με 50ml απιονισμένου νερού, ακολουθεί ανακίνηση για την καλή ανάμιξη του μίγματος και ξανά φυγοκέντρηση για 10min
5. Αποχύνεται το διαυγές κατόπιν διηθήσεως στη φιάλη των 250ml και επαναλαμβάνεται δεύτερη έκπλυση με νερό και φυγοκέντρηση σύμφωνα με το βήμα 4
6. Αποχύνεται ξανά το διαυγές κατόπιν διηθήσεως στη φιάλη των 250ml και συμπληρώνεται στη συνέχεια με διάλυμα HNO_3 0,5N μέχρι τη χαραγή. Ακολουθεί προσδιορισμός των ιόντων K^+ , Na^+ στην ατομική απορρόφηση. Με αυτή την κατεργασία (πλύσιμο) ξεπλένεται η περίσσεια Ag-θειουρίας που υπερέβαινε το CEC. Ο λόγος που ο προσδιορισμός των ιόντων Ca^{2+} , Mg^{2+} γίνεται στα 0,1ml που λήφθηκαν αρχικά (βήμα 2) οφείλεται στη διάλυση μικρών ποσοτήτων ασβεστίτη (CaCO_3) και δολομίτη ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$) κατά την κατεργασία πλύσεως.

Στον Πίνακα 11.4.2.1 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε meq/(100gr) των εναλλάξιμων κατιόντων του ακατέργαστου κλινοπιλόλιθου που δεν έχει υποστεί καμία τροποποίηση. Οι περιεκτικότητες αυτές των εναλλάξιμων κατιόντων αποτελούν τις επιμέρους ιοντοεναλλακτικές ικανότητες του υλικού για κάθε κατιόν χωριστά, το άθροισμα των οποίων αντιπροσωπεύει την ολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπιλόλιθου. Η διαφορά της ολικής ιοντοεναλλακτικής ικανότητας του κλινοπιλόλιθου (129.71meq/(100gr)) που προσδιορίζεται από το άθροισμα των επιμέρους CEC στην τελευταία στήλη του πίνακα 11.4.2.1, σε σχέση με την τιμή που προσδιορίστηκε στην ενότητα 11.4.1 με την μέθοδο οξικού αμμωνίου (194.75 meq/(100gr)) μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το ιόν του αμμωνίου όπως ήδη προαναφέρθηκε είναι ιδιαίτερα ευκίνητο και προτιμάται από τους ζεόλιθους συγκριτικά με τα άλλα κατιόντα. Αυτό σημαίνει ότι το NH_4^+ μπορεί να εισαχθεί ευκολότερα στο πλέγμα του κλινοπιλόλιθου και να εντοπιστεί σε θέσεις μέσα στις κοιλότητες και τα κανάλια του υλικού που δεν μπορούν να προσεγγιστούν εύκολα από τα υπόλοιπα κατιόντα.

Κωδικός δείγματος	Ca ²⁺ (meq/100g)	Mg ²⁺ (meq/100g)	Na ⁺ (meq/100g)	K ⁺ (meq/100g)	Άθροισμα CECs (meq/100g)
Z-04208	66.46	2.9	16.24	44.11	129.71

Πίνακας 11.4.2.1: Επιμέρους CEC ακατέργαστου κλινοπτιλόλιθου

Στους Πίνακες 11.4.2.2-11.4.2.6 παρουσιάζονται οι επιμέρους ιοντοεναλλακτικές ικανότητες για κάθε κατιόν χωριστά, το άθροισμά τους που δίνει την ολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα (άθροισμα CEC) για κάθε τροποποιημένο κλινοπτιλόλιθο καθώς και τις αποκλίσεις των μετρήσεων. Η κάθε τιμή στους πίνακες αποτελεί τον μέσο όρο δύο μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των πειραμάτων.

Κωδικός δείγματος	Ca ²⁺ (meq/100g)	Mg ²⁺ (meq/100g)	Na ⁺ (meq/100g)	K ⁺ (meq/100g)	Άθροισμα CECs (meq/100g)
Z-04208 Ca1	100.12 ±1.03	2.51 ±0.69	1.79 ±0.12	23.21 ±0.56	127.62 ±1.31
Z-04208 Ca2	96.39 ±2.61	2.87 ±0.02	1.94 ±0.15	26.14 ±0.85	127.33 ±1.58
Z-04208 Ca3	78.76 ±11.07	2.88 ±0.06	2.25 ±0.17	25.25 ±0.43	109.13 ±10.43
Z-04208 Ca4	86.68 ±13.49	2.51 ±0.69	2.34 ±0.51	25.87 ±1.08	117.39 ±12.59
Z-04208 Ca5	93.32 ±6.58	2.50 ±0.74	2.66 ±0.15	28.74 ±1.27	127.21 ±4.72
Z-04208 Ca6	83.00 ±9.41	2.87 ±0.03	3.09 ±1.00	32.42 ±4.15	121.37 ±4.29
Z-04208 Ca7	92.73 ±16.01	2.15 ±0.02	2.80 ±1.24	30.77 ±1.03	128.44 ±13.76
Z-04208 Ca8	97.61 ±6.09	2.15 ±0.02	1.72 ±0.01	22.59 ±0.28	124.06 ±6.40

Πίνακας 11.4.2.2: CEC κλινοπτιλόλιθου ιοντοεναλλαγμένου με Ca²⁺ (μέθοδος Ag-Th)

Κωδικός δείγματος	Na ⁺ (meq/100g)	K ⁺ (meq/100g)	Ca ²⁺ (meq/100g)	Mg ²⁺ (meq/100g)	Άθροισμα CECs (meq/100g)
Z04208Na1	127.14 ±0.61	22.64 ±0.51	8.73 ±4.16	1.37 ±0.01	159.87 ±4.26
Z04208Na2	124.62 ±1.37	22.75 ±0.78	17.26 ±1.25	2.06 ±0.01	166.68 ±3.40
Z04208Na3	111.65 ±0.29	22.48 ±0.24	16.01 ±2.08	2.74 ±0.01	152.88 ±2.08
Z04208Na4	113.60 ±0.54	26.44 ±0.18	14.77 ±1.25	2.06 ±0.01	156.87 ±1.97
Z04208Na5	108.30 ±1.40	27.16 ±0.09	20.17 ±0.42	2.06 ±0.01	157.69 ±1.73
Z04208Na6	94.10 ±0.11	27.10 ±0.11	19.13 ±4.16	2.40 ±0.68	142.72 ±3.48
Z04208Na7	111.00 ±2.52	26.53 ±2.59	15.39 ±2.49	2.06 ±0.01	154.97 ±2.42
Z04208Na8	122.33 ±0.96	24.87 ±4.48	15.81 ±9.15	2.06 ±0.01	165.07 ±14.59

Πίνακας 11.4.2.3 : CEC κλινοπτιλόλιθου ιοντοεναλλαγμένου με Na⁺ (μέθοδος Ag-Th)

Κωδικός δείγματος	Ca ²⁺ (meq/100g)	Mg ²⁺ (meq/100g)	Na ⁺ (meq/100g)	K ⁺ (meq/100g)	Άθροισμα CECs (meq/100g)
Z04208K1	5.955 ±0.53	2.185 ±0.03	1.015 ±0.01	135.505 ±0.95	144.660 ±1.52
Z04208K2	8.410 ±0.94	2.920 ±0.02	1.255 ±0.19	122.510 ±1.48	135.095 ±0.33
Z04208K3	22.665 ±2.97	3.300 ±0.78	1.245 ±0.17	106.490 ±2.42	133.700 ±6.34
Z04208K4	7.240 ±3.36	2.530 ±0.82	1.335 ±0.03	130.825 ±5.89	141.930 ±10.10
Z04208K5	8.820 ±2.70	3.275 ±0.75	1.135 ±0.01	121.700 ±2.08	134.930 ±5.54
Z04208K6	25.970 ±1.52	3.630 ±0.04	1.595 ±0.05	103.990 ±0.22	135.185 ±1.31
Z04208K7	12.555 ±1.43	3.630 ±0.04	1.305 ±0.27	114.150 ±2.88	131.640 ±4.08
Z04208K8	9.720 ±0.92	3.645 ±0.01	1.295 ±0.31	121.400 ±1.78	136.060 ±2.40

Πίνακας 11.4.2.4 : CEC κλινοπτιλόλιθου ιοντοεναλλαγμένου με K⁺ (μέθοδος Ag-Th)

Λόγω της μεγάλης επιλεκτικότητας του κλινοπτιλόλιθου ιδιαίτερος για τα ιόντα αμμωνίου, μετά τις αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής με NH_4Cl παραμένουν ελάχιστα από τα υπόλοιπα εναλλάξιμα κατιόντα (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) στο κρυσταλλικό πλέγμα του κλινοπτιλόλιθου, τα οποία στην πλειονότητά τους έχουν εναλλαγεί με τα ιόντα NH_4^+ . Όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα 11.4.1 όλα τα εναλλάξιμα κατιόντα εκτός του NH_4^+ προσδιορίζονται στην ατομική απορρόφηση με τη μέθοδο αργύρου-θειουρίας. Έτσι στον Πίνακα 11.4.2.5 αναγράφονται οι επιμέρους ιοντοεναλλακτικές ικανότητες των ελάχιστων εναλλάξιμων κατιόντων Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ που έχουν απομείνει στο κρυσταλλικό πλέγμα του ζεόλιθου μετά την ιοντοεναλλαγή με NH_4^+ . Γι' αυτό και το άθροισμά τους (τελευταία στήλη) είναι πολύ μικρό και δεν αντιπροσωπεύει την ολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα των NH_4^+ -τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων. Αντίθετα η ολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δειγμάτων αυτών παρουσιάζεται στον Πίνακα 11.4.2.6, όπου προσδιορίζεται από την ποσότητα των NH_4^+ που έχει εισαχθεί στις κοιλότητες του κρυσταλλικού πλέγματος και έχει προσδιοριστεί με την μέθοδο οξικού αμμωνίου (ενότητα 11.4.1).

Κωδικός δείγματος	Ca^{2+} (meq/100g)	Mg^{2+} (meq/100g)	Na^+ (meq/100g)	K^+ (meq/100g)	Άθροισμα CECs (meq/100g)
Z04208NH ₄ 1	2.980 ±0.98	1.400 ±0.06	0.980 ±0.10	4.585 ±0.95	9.950 ±1.52
Z04208NH ₄ 2	3.405 ±0.99	1.755 ±0.77	1.035 ±0.05	5.090 ±1.48	11.290 ±0.33
Z04208NH ₄ 3	13.450 ±3.62	2.110 ±0.10	1.150 ±0.16	5.180 ±2.42	21.890 ±6.34
Z04208NH ₄ 4	5.530 ±0.24	1.400 ±0.06	1.205 ±0.1	8.405 ±5.89	16.540 ±10.10
Z04208NH ₄ 5	5.525 ±0.23	2.105 ±0.09	1.330 ±0.20	8.860 ±2.08	17.820 ±5.54
Z04208NH ₄ 6	14.625 ±11.83	2.515 ±0.71	1.220 ±0.32	8.630 ±0.22	26.995 ±1.31
Z04208NH ₄ 7	4.320 ±2.54	1.785 ±0.69	1.280 ±0.04	8.045 ±2.88	15.425 ±4.08
Z04208NH ₄ 8	3.490 ±1.74	2.160 ±0.01	1.180 ±0.06	4.550 ±0.02	11.370 ±1.66

Πίνακας 11.4.2.5 : CEC κλινοπτιλόλιθου ιοντοεναλλαγμένου με NH_4^+ (μέθοδος Ag-Th)

Κωδικός δείγματος	CEC (meq/100gr)
Z04208NH ₄ 1	191.055 ± 2.55
Z04208NH ₄ 2	172.345 ± 2.81
Z04208NH ₄ 3	154.935 ± 0.41
Z04208NH ₄ 4	178.655 ± 6.17
Z04208NH ₄ 5	166.935 ± 0.09
Z04208NH ₄ 6	129.055 ± 1.61
Z04208NH ₄ 7	168.605 ± 10.25
Z04208NH ₄ 8	172.965 ± 2.15

Πίνακας 11.4.2.6 : CEC κλινοπτιλόλιθου ιοντοανταλλαγμένου με NH₄ (μέθοδος οξικού αμμωνίου)

11.5 Μελέτη φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence) για προσδιορισμό χημικής σύστασης του κλινοπτιλόλιθου και των τροποποιημένων με ιοντοεναλλαγή δειγμάτων του

Η χημική σύσταση του ακατέργαστου δείγματος και των τροποποιημένων με ιοντοεναλλαγή προϊόντων του προσδιορίστηκε με ανάλυση φθορισμού ακτίνων X χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο PW2400 X-ray (Philips). Η % περιεκτικότητα σε κρυσταλλικό νερό (loss of ignition, LOI(%)) προσδιορίστηκε με πύρωση των δειγμάτων στους 1500°C για 20min.

Στους παρακάτω Πίνακες 11.5.1-11.5.4 δίνονται οι χημικές συστάσεις του φυσικού κλινοπτιλόλιθου και των τροποποιημένων προϊόντων του με τα ιόντα Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, NH₄⁺. Για κάθε κατιόν οκτώ αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής πραγματοποιήθηκαν μαζί με τις επαναλήψεις τους για να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Οι συγκεκριμένες συνθήκες (χρόνος αντίδρασης, συγκέντρωση διαλύματος, θερμοκρασία) για καθεμία από τις οκτώ αντιδράσεις και για κάθε κατιόν αναφέρονται στην ενότητα εφαρμογής του παραγοντικού σχεδιασμού 11.3.2.

Κωδικός Δείγματος	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	LOI* (%)	Σύνολο
Z-04208Ca1	70.40 ±0.89	11.48 ±0.28	0.13 ±0.00	0.79 ±0.02	0.59 ±0.00	4.39 ±0.08	0.13 ±0.01	2.17 ±0.05	9.95 ±1.29	100.00
Z-04208Ca2	70.25 ±1.18	11.49 ±0.13	0.13 ±0.01	0.77 ±0.03	0.63 ±0.02	4.18 ±0.05	0.16 ±0.01	2.30 ±0.03	10.13 ±1.45	100.00
Z-04208Ca3	70.33 ±0.80	11.55 ±0.39	0.13 ±0.01	0.76 ±0.03	0.67 ±0.04	4.18 ±0.08	0.17 ±0.01	2.28 ±0.01	9.97 ±1.37	100.00
Z-04208Ca4	70.11 ±1.22	11.59 ±0.16	0.12 ±0.00	0.76 ±0.00	0.58 ±0.01	4.23 ±0.05	0.18 ±0.01	2.39 ±0.09	10.06 ±1.53	100.00
Z-04208Ca5	69.83 ±0.04	11.40 ±0.16	0.13 ±0.01	0.77 ±0.00	0.64 ±0.01	3.98 ±0.00	0.17 ±0.01	2.57 ±0.02	10.54 ±0.11	100.00
Z-04208Ca6	70.07 ±0.06	11.45 ±0.23	0.13 ±0.00	0.79 ±0.02	0.66 ±0.01	3.91 ±0.28	0.18 ±0.07	2.65 ±0.32	10.18 ±0.16	100.00
Z-04208Ca7	70.02 ±0.26	11.45 ±0.07	0.12 ±0.00	0.78 ±0.01	0.62 ±0.02	4.10 ±0.30	0.19 ±0.05	2.43 ±0.38	10.31 ±0.23	100.00
Z-04208Ca8	69.90 ±0.26	11.50 ±0.11	0.12 ±0.00	0.77 ±0.04	0.62 ±0.03	4.36 ±0.01	0.15 ±0.01	2.05 ±0.02	10.55 ±0.46	100.00

*LOI: απώλεια πύρωσης (loss of ignition)

Πίνακας 11.5.1 : Χημική σύσταση Ca-κλινοπτιλόλιθων

Κωδικός Δείγματος	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	LOI (%)	Σύνολο
Z-04208Na1	72.023 ±0.600	11.695 ±0.089	0.106 ±0.002	0.688 ±0.004	0.43 ±0.004	0.445 ±0.011	4.717 ±0.099	2.037 ±0.062	7.86 ±0.55	100.00
Z-04208Na2	71.619 ±0.413	11.733 ±0.065	0.096 ±0.006	0.656 ±0.063	0.524 ±0.046	0.568 ±0.061	4.552 ±0.237	2.081 ±0.081	8.17 ±0.33	100.00
Z-04208Na3	71.698 ±0.076	11.693 ±0.054	0.117 ±0.021	0.748 ±0.107	0.641 ±0.054	0.843 ±0.032	4.12 ±0.01	2.051 ±0.038	8.09 ±0.24	100.00
Z-04208Na4	71.662 ±0.080	11.62 ±0.002	0.122 ±0.020	0.839 ±0.205	0.494 ±0.037	0.631 ±0.055	4.27 ±0.048	2.461 ±0.012	7.9 ±0.25	100.00
Z-04208Na5	71.262 ±0.101	11.692 ±0.070	0.095 ±0.008	0.597 ±0.106	0.529 ±0.006	0.745 ±0.009	4.061 ±0.006	2.568 ±0.016	8.45 ±0.12	100.00
Z-04208Na6	71.625 ±0.017	11.669 ±0.124	0.121 ±0.016	0.812 ±0.083	0.67 ±0.051	1.065 ±0.127	3.604 ±0.113	2.404 ±0.003	8.03 ±0.28	100.00
Z-04208Na7	71.686 ±0.212	11.628 ±0.051	0.113 ±0.008	0.694 ±0.006	0.564 ±0.052	0.759 ±0.024	4.009 ±0.117	2.526 ±0.165	8.02 ±0.24	100.00
Z-04208Na8	71.743 ±0.133	11.635 ±0.048	0.057 ±0.052	0.322 ±0.374	0.427 ±0.120	0.696 ±0.087	4.602 ±0.025	1.947 ±0.076	8.57 ±0.33	100.00

Πίνακας 11.5.2 : Χημική σύσταση Na-κλινοπιττόλιθων

Κωδικός Δείγματος	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	LOI (%)	Σύνολο
Z-04208K1	72.828 ±0.442	10.214 ±0.127	0.125 ±0.006	0.803 ±0.066	0.487 ±0.016	0.356 ±0.021	0.127 ±0.036	9.590 ±0.154	5.470 ±0.620	100.00
Z-04208K2	72.875 ±0.164	10.219 ±0.491	0.124 ±0.002	0.809 ±0.056	0.610 ±0.022	0.677 ±0.037	0.121 ±0.012	8.751 ±0.015	5.815 ±0.630	100.00
Z-04208K3	73.019 ±0.035	10.357 ±0.622	0.127 ±0.003	0.820 ±0.126	0.677 ±0.015	1.275 ±0.078	0.106 ±0.005	7.567 ±0.027	6.055 ±0.590	100.00
Z-04208K4	72.907 ±0.115	10.592 ±0.101	0.125 ±0.001	0.752 ±0.025	0.512 ±0.009	0.413 ±0.009	0.118 ±0.003	9.423 ±0.138	5.485 ±0.790	100.00
Z-04208K5	72.665 ±0.011	10.079 ±0.010	0.126 ±0.001	0.819 ±0.062	0.606 ±0.011	0.719 ±0.046	0.120 ±0.004	8.714 ±0.039	6.100 ±0.140	100.00
Z-04208K6	72.766 ±0.193	10.152 ±0.430	0.125 ±0.001	0.813 ±0.069	0.635 ±0.073	0.972 ±0.651	0.113 ±0.034	8.156 ±1.326	6.270 ±0.400	100.00
Z-04208K7	72.703 ±0.345	10.212 ±0.311	0.127 ±0.001	0.808 ±0.106	0.645 ±0.064	1.057 ±0.646	0.098 ±0.010	7.992 ±1.278	6.360 ±0.440	100.00
Z-04208K8	72.718 ±0.300	10.185 ±0.368	0.126 ±0.002	0.773 ±0.069	0.585 ±0.022	0.626 ±0.109	0.104 ±0.007	8.864 ±0.220	6.020 ±0.100	100.00

Πίνακας 11.5.3 : Χημική σύσταση K-κλινοπιττόλιθων

Κωδικός Δείγματος	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	LOI (%)	Σύνολο
Z-04208NH ₄ 1	75.420 ±0.338	11.020 ±0.085	0.129 ±0.001	0.864 ±0.015	0.581 ±0.121	0.451 ±0.283	0.120 ±0.001	0.852 ±0.031	10.971 ±0.659	100.00
Z-04208NH ₄ 2	75.560 ±0.439	10.571 ±0.498	0.128 ±0.001	0.832 ±0.049	0.563 ±0.145	0.378 ±0.251	0.102 ±0.025	0.869 ±0.023	10.950 ±0.500	100.00
Z-04208NH ₄ 3	75.000 ±0.812	10.615 ±0.525	0.127 ±0.002	0.851 ±0.002	0.667 ±0.104	1.024 ±1.166	0.140 ±0.061	0.887 ±0.017	10.590 ±0.820	100.00
Z-04208NH ₄ 4	75.248 ±0.281	10.705 ±0.711	0.128 ±0.001	0.857 ±0.003	0.598 ±0.179	0.603 ±0.600	0.105 ±0.013	0.993 ±0.239	10.800 ±0.540	100.00
Z-04208NH ₄ 5	75.394 ±0.011	10.566 ±0.283	0.127 ±0.002	0.843 ±0.035	0.591 ±0.086	0.457 ±0.174	0.103 ±0.004	1.159 ±0.012	10.776 ±0.649	100.00
Z-04208NH ₄ 6	74.881 ±0.725	10.469 ±0.343	0.129 ±0.003	0.834 ±0.009	0.667 ±0.077	0.987 ±0.948	0.135 ±0.032	1.125 ±0.040	10.715 ±0.530	100.00
Z-04208NH ₄ 7	75.159 ±0.124	10.284 ±0.061	0.129 ±0.002	0.816 ±0.025	0.699 ±0.020	0.790 ±0.025	0.105 ±0.011	1.049 ±0.100	11.075 ±0.170	100.00
Z-04208NH ₄ 8	75.363 ±0.223	10.713 ±0.698	0.128 ±0.002	0.838 ±0.040	0.574 ±0.135	0.449 ±0.287	0.121 ±0.001	0.991 ±0.310	10.826 ±0.669	100.00

Πίνακας 11.5.4 : Χημική σύσταση NH₄-κλινοπτιλόλιθων

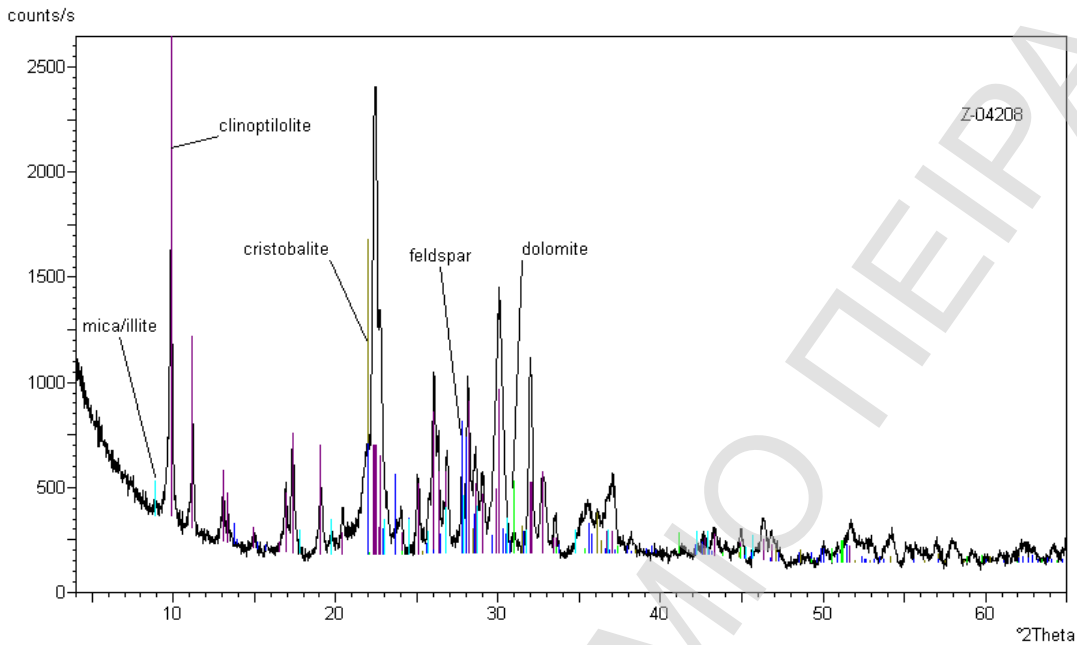
11.6 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) κλινοπτιλόλιθου και των τροποποιημένων με ιοντοεναλλαγή δειγμάτων του

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης του κλινοπτιλόλιθου αλλά και η διακρίβωση της κρυσταλλικότητας των τροποποιημένων προϊόντων πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X με το όργανο X' Pert (Philips).

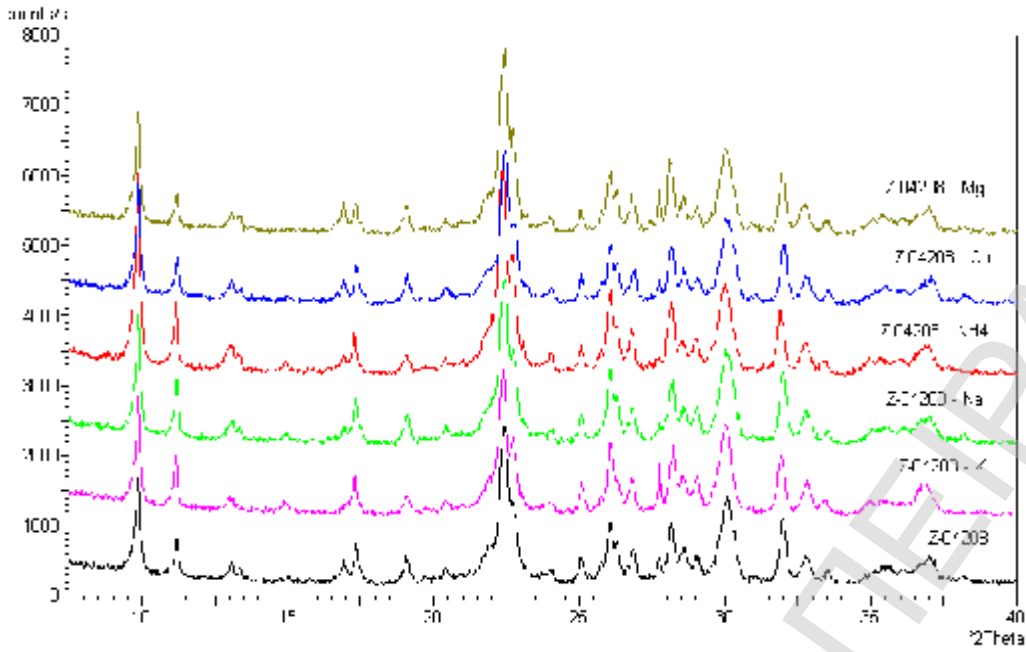
Οι μετρήσεις λήφθηκαν για την πρώτη ύλη (ακατέργαστος κλινοπτιλόλιθος), τον κατεργασμένο με HCl και για τα ιοντοεναλλαγμένα προϊόντα. Από την ανάλυση XRD, η σύνθεση του ορυκτού ήταν >90% ζεόλιθος, με δευτερεύοντα μίκα/ύλιτη, δολομίτη, χριστοβαλίτη και Ca,Na-άστριους. Το κύριο ζεολιθικό ορυκτό ανήκει στην ομάδα του κλινοπτιλόλιθου.

Στο Σχήμα 11.6.1 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση του αρχικού υλικού (Z-04208) που δεν έχει υποστεί επεξεργασία. Στο Σχήμα 11.6.2 δίνεται η ανάλυση αντιπροσωπευτικών τροποποιημένων κλινοπτιλόλιθων με τα κατιόντα Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ συγκριτικά με τον ακατέργαστο κλινοπτιλόλιθο (Z-04208).

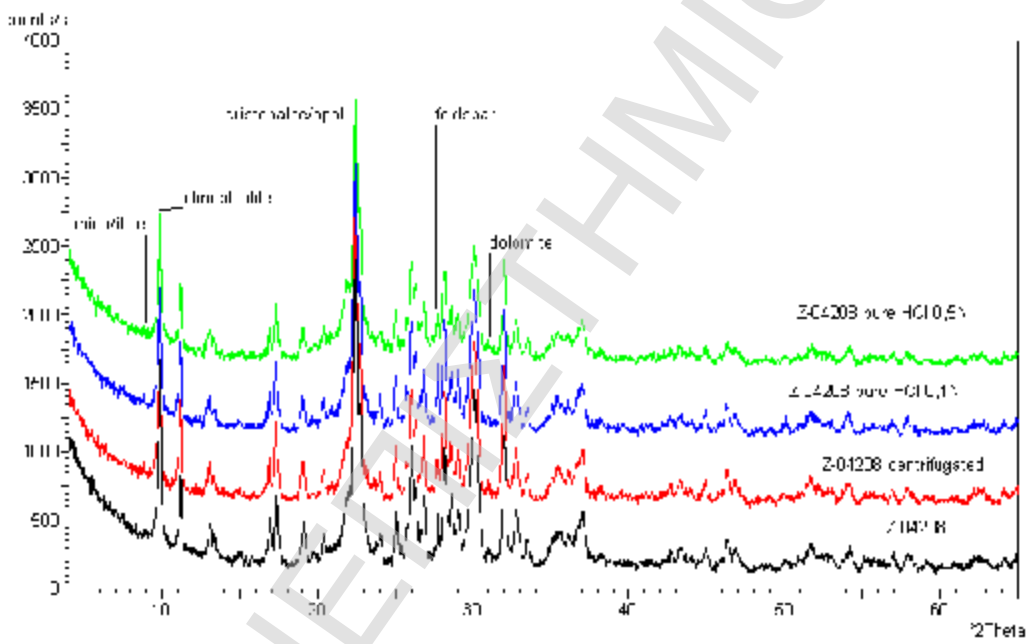
Μελετώντας τις μετρήσεις XRD φαίνεται ότι ο NH₄- κλινοπτιλόλιθος (σχήμα 11.6.2) παρουσιάζει καλύτερη κρυσταλλική δομή (υψηλότερες κορυφές) συγκριτικά με τους άλλους τροποποιημένους κλινοπτιλόλιθους. Επίσης οι παράμετροι της δομικής μονάδας του κλινοπτιλόλιθου δεν φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά από το είδος ή τον αριθμό κατιόντων στη δομή του πλέγματος (ασήμαντες δομικές αλλαγές πλέγματος).



Σχήμα 11.6.1 : XRD ακατέργαστου κλινοπτιλόλιθου



Σχήμα 11.6.2 : Ακατέργαστος κλινοπτιλόλιθος και ιοντοεναλλαγμένα προϊόντα με ιόντα K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και NH_4^+



Σχήμα 11.6.3 : Ακατέργαστος κλινοπτιλόλιθος και κατεργασμένα με HCl δείγματα

11.7 Μελέτη δομής με υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR) κλινοπιτλόλιθου και των τροποποιημένων με ιοντοεναλλαγή δειγμάτων του

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Fourier Transform IR Spectroscopy) βασίζεται στο γεγονός ότι όταν τα μόρια μιας ένωσης εκτεθούν σε υπέρυθρη ακτινοβολία θα απορροφήσουν από το φάσμα IR εκείνες τις συχνότητες, τις οποίες εκπέμπουν και τα ίδια δονούμενα και θα αφήσουν να περάσει η υπόλοιπη ακτινοβολία. Η απορροφούμενη (absorbed) ή η διερχόμενη (transmitted) ακτινοβολία είναι χαρακτηριστική του υλικού που την προκαλεί. Έτσι ένα διάγραμμα IR είναι δυνατόν να δώσει πληροφορίες αφενός μεν για το είδος ενός υλικού, αφετέρου για τη δομή αλλά και τους χαρακτηριστικούς δεσμούς των μορίων του. Τα φάσματα κυμαίνονται μεταξύ 600cm^{-1} και 4000cm^{-1} .

Οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα FTIR του κλινοπιτλόλιθου και των τροποποιημένων με ιοντοεναλλαγή παραγώγων του μπορούν να χαρακτηριστούν ως εξής:

1. Φάσματα που αποδίδονται στις τετραεδρικές δομικές μονάδες (TO_4 , όπου $\text{T} = {}^{\text{IV}}\text{Si}$ ή ${}^{\text{IV}}\text{Al}$) λόγω Si-O-Si και Si-O-Al δονήσεων κάμψης και εξαρτώνται από το λόγο Al/Si , στην περιοχή $1200\text{-}950\text{/cm}$. Αύξηση του λόγου συνεπάγεται μετατόπιση σε χαμηλότερα μήκη κύματος. Στην περιοχή αυτή εμφανίζεται το ισχυρότερο φάσμα λόγω δόνησης. Υπάρχει σε όλους τους κλινοπιτλόλιθους λόγω εσωτερικών τετραεδρικών δονήσεων. Τα φάσματα στο 1015 cm^{-1} αποδίδονται στην ασυμμετρική δόνηση του T-O ενώ τα φάσματα στο 792cm^{-1} αποδίδονται στη συμμετρική δόνηση του T-O. Τα φάσματα που οφείλονται σε εξωτερικές δονήσεις των δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al επηρεάζονται εύκολα όταν ο ζεόλιθος υφίσταται δομικές μεταβολές και αντιστοιχούν στις περιοχές του φάσματος $500\text{-}650\text{cm}^{-1}$, $750\text{-}820\text{cm}^{-1}$ και $1015\text{-}1150\text{cm}^{-1}$ [107-109].
2. Φάσματα λόγω της παρουσίας ζεολιθικού νερού. Τα τρία τυπικά φάσματα που παρατηρούνται είναι (α) μία ευρεία κορυφή, χαρακτηριστική του υδροξυλίου OH που συνδέεται με τα ιόντα οξυγόνου με δεσμό υδρογόνου περίπου στα 3414cm^{-1} και αποδίδεται σε δονήσεις του νερού που είτε έχει προσροφηθεί είτε έχει δεσμευτεί.

(β) μία αιχμηρή κορυφή τυπική της δόνησης (stretching) του απομονωμένου OH στο 3609 cm^{-1} και (γ) μια συνηθισμένη δόνηση (bending) του νερού στα 1627 cm^{-1} [107], [110].

3. Κορυφές λόγω των δονήσεων του ψευδοπλέγματος στην περιοχή $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Αυτές οι δονήσεις είναι ανεξάρτητες του είδους των κατιόντων που βρίσκονται στα κανάλια του κλινοπιλόλιθου αλλά και της αναλογίας Si/Al [107], [109].

Τα φάσματα FTIR μπορούν να είναι χρήσιμα στη λήψη των κρίσιμων πληροφοριών για τη δομή, το μέγεθος καναλιών και την αντικατάσταση κατιόντων (Si^{4+} από Al^{3+}), στα τετράεδρα του μη επεξεργασμένου κλινοπιλόλιθου και των ιοντοανταλλαγμένων προϊόντων του.

Όταν στο πλέγμα του κλινοπιλόλιθου εισάγονται κατιόντα μέσω ιοντοεναλλαγής, παρατηρούνται μεταβολές του φάσματος στις περιοχές $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, όπου εντοπίζονται οι ψευδοπλεγματικές δονήσεις και στην περιοχή κάτω από 400 cm^{-1} , όπου αντιστοιχούν οι πλεγματικές δονήσεις. Μόνο σε περίπτωση απώλειας δομικών ιόντων Al^{3+} , δηλαδή διατάραξη του πλέγματος, παρατηρούνται μεταβολές στην κύρια κορυφή των 1015 cm^{-1} [108].

Χρησιμοποιώντας την ακριβή θέση της συγκεκριμένης κορυφής είναι δυνατή η διάκριση μεταξύ κλινοπιλόλιθου και χιουλανδίτη, δεδομένου ότι ο χιουλανδίτης περιέχει περισσότερα Al στο πλέγμα του.

Στο Σχήμα 11.7.2 δίνονται τα φάσματα FT-IR του φυσικού ζεόλιθου και των κατεργασμένων με HCl δειγμάτων. Η εξασθένηση της κορυφής στο 1627 cm^{-1} που παρατηρείται για τα καθαρισμένα με HCl δείγματα οφείλεται στην υδροφοβικότητα που επιτεύχθηκε λόγω της όξινης κατεργασίας τους. Η ευρεία κορυφή στο 3414 cm^{-1} δείχνει την ποσότητα των όξινων υδροξυλικών ομάδων που μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος [109], [111].

Η κορυφή στα 1439 cm^{-1} (Σχήμα 11.7.3) δείχνει τις δονήσεις των ατόμων υδρογόνου και αζώτου της ομάδας NH_4^+ στον NH_4 - κλινοπιλόλιθο.

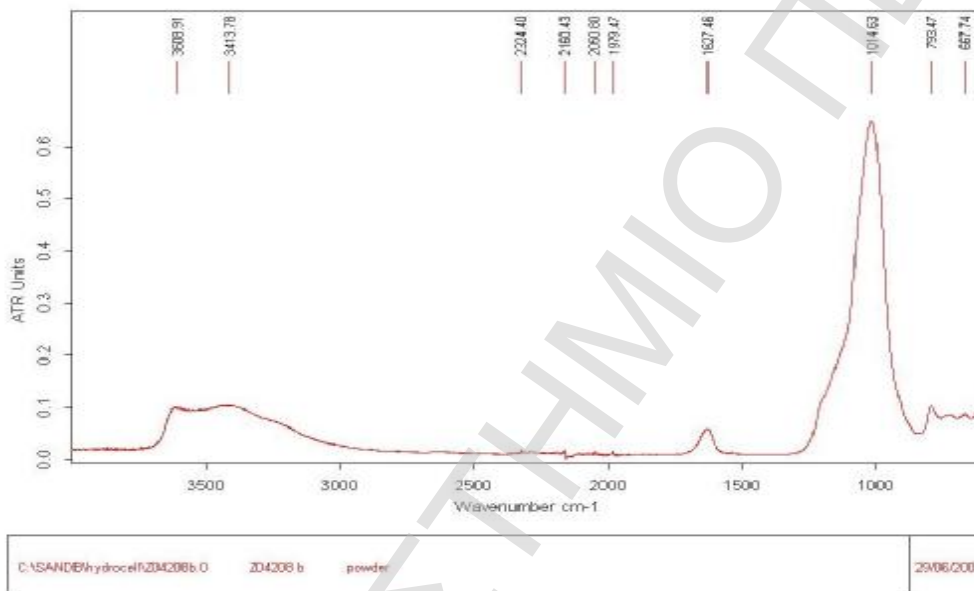
Συχνότητα cm ⁻¹	Ένταση	Δεσμός	Αντιστοίχιση δόνησης
3608,91	Ευρεία ισχυρή	H-OH	Ζεολιθικό νερό
1627,46	Μέση	Δόνηση κάμψης H ₂ O	Ζεολιθικό νερό
1014,63	Ισχυρή	Ασύμμετρη δόνηση τάσης	Εσωτερική δόνηση στα τετράεδρα TO ₄
793,47	Ασθενής	Συμμετρική δόνηση τάσης	Δόνηση μεταξύ τετραέδρων TO ₄
667,74	Ασθενής	Διπλοί δακτύλιοι	Δόνηση μεταξύ τετραέδρων

Μορφοποιήθηκε: Βασικό, Διάστιχο: μονό, Ρύθμιση διαστήματος μεταξύ κειμένου δυτικής γραφής και ασιατικού κειμένου, Ρύθμιση διαστήματος μεταξύ ασιατικού κειμένου και αριθμών

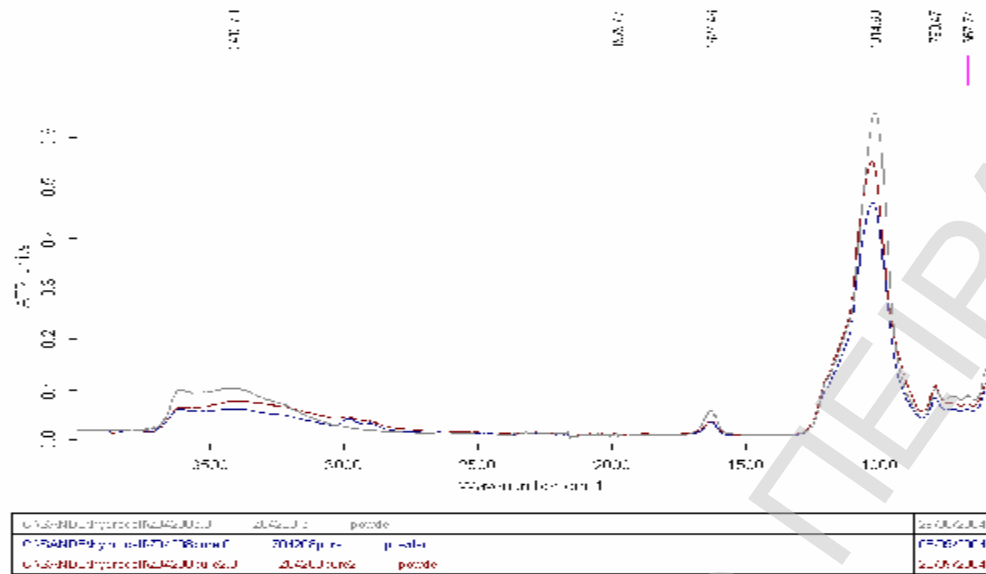
Μορφοποιήθηκε: Βασικό, Δεξιά: -1.23", Διάστιχο: μονό, Ρύθμιση διαστήματος μεταξύ κειμένου δυτικής γραφής και ασιατικού κειμένου, Ρύθμιση διαστήματος μεταξύ ασιατικού κειμένου και

Μορφοποιήθηκε: Πλήρης

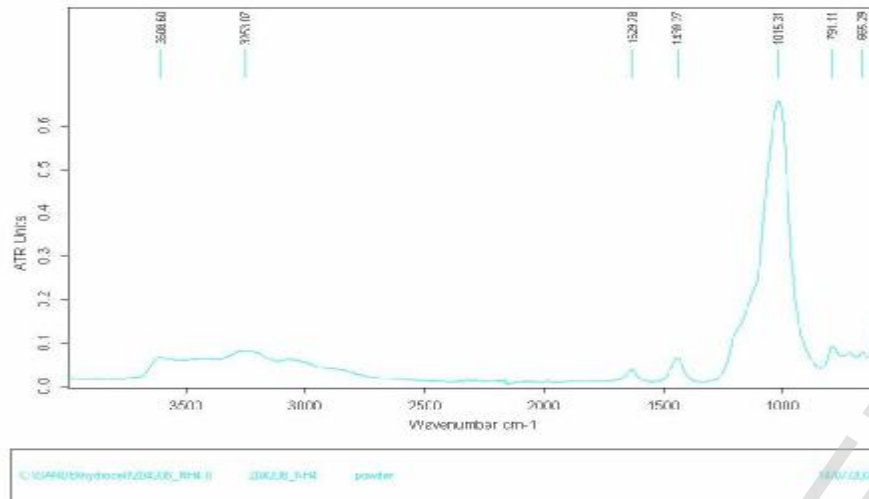
Πίνακας 11.7.1 : Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR φυσικού ακατέργαστου ζεόλιθου



Σχήμα 11.7.1 : Φάσμα FT-IR ακατέργαστου κλινοπιλόλιθου



Σχήμα 11.7.2 : Φάσμα FT-IR φυσικού κλινοπιτόλιθου και κατεργασμένων με HCl δειγμάτων του



Σχήμα 11.7.3 : Φάσμα FT-IR NH₄ κλινοπτιλόλιθου

11.8 Ποροσιμετρία-καθορισμός ειδικής επιφάνειας κλινοπτιλόλιθου και των τροποποιημένων με ιοντοεναλλαγή δειγμάτων του

Μετρήσεις μικροπορώδους, ολικού όγκου πόρων, όγκων μικροπόρων και ειδικής επιφάνειας (χρήση δύο μοντέλων: Langmuir and D.R) πραγματοποιήθηκαν στο Ερευνητικό Ινστιτούτο Δημόκριτος στο τμήμα Φυσικοχημείας. Οι μετρήσεις του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας στα ιοντοεναλλαγμένα δείγματα κρίθηκαν αναγκαίες για να αξιολογηθούν οι δομικές αλλαγές στην πορώδη δομή του κλινοπτιλόλιθου λόγω της εισαγωγής διαφορετικού τύπου και αριθμού εναλλάξιμων κατιόντων.

Στον Πίνακα 11.8.1 παρουσιάζονται οι μετρήσεις πορώδους για δείγματα ιοντοεναλλαγμένου κλινοπτιλόλιθου. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο NH_4 -κλινοπτιλόλιθος έχει δεκαπλάσια ειδική επιφάνεια από τα άλλα τροποποιημένα δείγματα. Αυτή η παρατήρηση είναι χρήσιμη για την περαιτέρω εξερεύνηση των καταλυτικών ιδιοτήτων του NH_4 -κλινοπτιλόλιθου. Επιπλέον το μικροπορώδες του NH_4 -κλινοπτιλόλιθου είναι δεκαπλάσιο των άλλων δειγμάτων, ενώ οι διακυμάνσεις όσον αφορά τον όγκο των μεσοπόρων είναι ομαλότερες.

Στο Σχήμα 11.8.1 δίνονται οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης αζώτου, που συνδέουν το ποσό του ροφούμενου αζώτου σε cm^3/g (σε κατάσταση ισορροπίας) με την σχετική πίεση του προς ρόφηση αερίου σε σταθερή θερμοκρασία. Το σχήμα των βρόχων υστέρησης υποδηλώνει ότι το υλικό είναι μικροπορώδες. Οι ισόθερμες ρόφησης και εκρόφησης αζώτου είναι τυπικές καμπύλες που δίνουν τα μικροπορώδη υλικά όπως είναι ο ζεόλιθος.

Στο Σχήμα 11.8.2 παρουσιάζεται η κατανομή των μικροπόρων σε δείγματα ιοντοεναλλαγμένου κλινοπτιλόλιθου με διάφορα κατιόντα. Το μεγαλύτερο ποσοστό μικροπόρων για όλα τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ 5 και 10 Å, που έρχεται σε συμφωνία με το μέσο μέγεθος μικροπόρων του κλινοπτιλόλιθου. Παρατηρείται επίσης ότι η κατανομή των μικροπόρων είναι ιδιαίτερα στενή, χαρακτηριστικό των κρυσταλλικών μικροπορώδων υλικών κι έτσι μπορούν να επιτρέπουν την εκλεκτική είσοδο ορισμένων μορίων στους πόρους τους και να απορρίπτουν τη δίοδο άλλων μορίων, που είτε έχουν μεγαλύτερο μέγεθος είτε έχουν σχήμα τέτοιο που δεν ταιριάζει με το σχήμα των πόρων του υλικού.

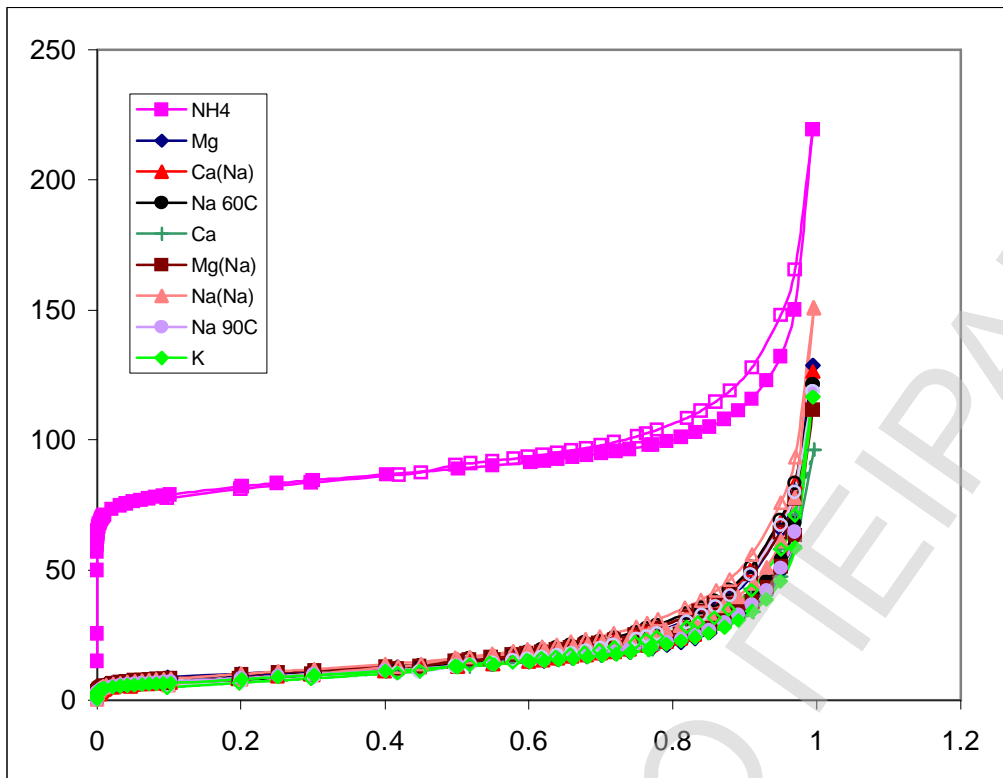
Κωδικός δείγματος	BET (m ² /g)	Langmuir					D.R.	
		Area (m ² /g)	Micro pore Vol. (ml)	micro porosity	TPV (ml)	porosity		Area (m ² /g)
Z04208NH ₄ (60°C, 1M, 16h)	318	336	0.119	0.215	0.232	0.348	315	0.112
Z04208Ca(Na) ¹	29	32	0.011	0.026	0.104	0.193	33	0.012
Z04208Mg(60°C, 1M, 16h)	34	35	0.013	0.028	0.101	0.188	31	0.012
Z04208Na(Na) ²	38	30	0.011	0.024	0.121	0.217	23	0.008
Z04208K(60°C, 1M, 16h)	28	27	0.010	0.021	0.091	0.173	21	0.007
Z04208Mg(Na) ³	36	34	0.012	0.027	0.098	0.184	28	0.010
Z04208Na(90°C, 1M, 16h)	31	27	0.010	0.022	0.100	0.187	20	0.007
Z04208Na(60°C, 1M, 16h)	29	30	0.011	0.024	0.105	0.195	22	0.008
Z04208Ca(60°C, 1M, 16h)	30	30	0.011	0.024	0.092	0.175	26	0.009
Z04208NH ₄ (2M, 8h, 90°C)	321	343	0.122	0.219	0.223	0.339	328	0.117
Z04208Mg(48h, 90°C, 2N)	38	42	0.015	0.033	0.097	0.181	32	0.0114
Z04208Mg (73h, 60°C, 1M)	40	38	0.014	0.030	0.095	0.179	37	0.0132
Z04208Ca (52h, 60°C, 1M)	32	33	0.012	0.027	0.106	0.196	29	0.0103
Z04208Na (29h, 60°C, 1M)	30	32	0.011	0.025	0.101	0.188	24	0.0086

¹Ca-κλινοπτιλόλιθος προερχόμενος από ιοντοεναλλαγή με Na-κλινοπτιλόλιθο

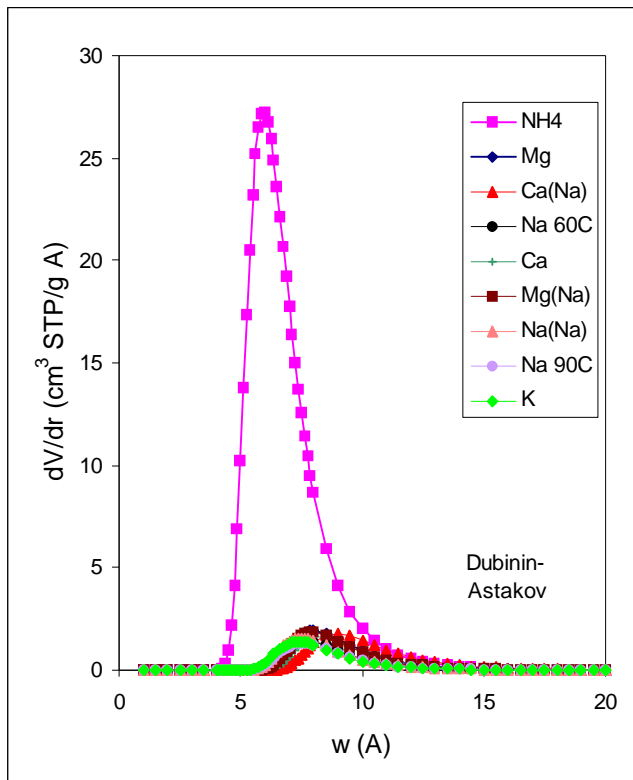
²Na-κλινοπτιλόλιθος προερχόμενος από ιοντοεναλλαγή με Na-κλινοπτιλόλιθο

³Mg-κλινοπτιλόλιθος προερχόμενος από ιοντοεναλλαγή με Na-κλινοπτιλόλιθο

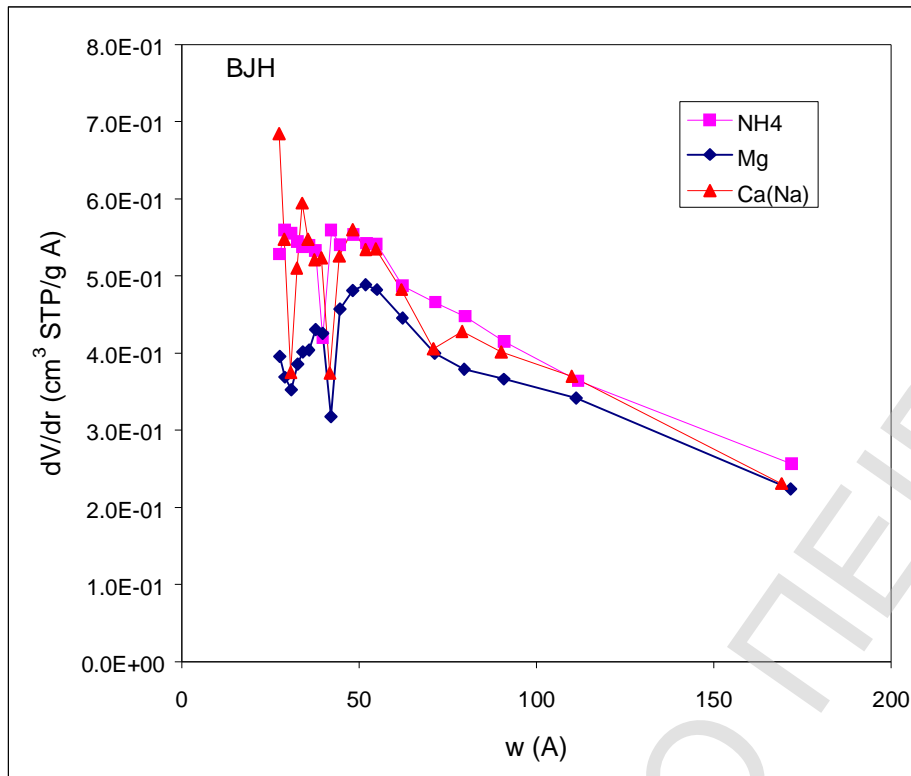
Πίνακας 11.8.1: Ποροσιμετρία και ειδική επιφάνεια ιοντοεναλλαγμένων κλινοπτιλόλιθων



Σχήμα 11.8.1: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης και εκρόφησης αζώτου σε ιοντοεναλλαγμένους κλινοπιλόλιθους. Οριζόντιος άξονας P/P_0 (σχετική πίεση), κατακόρυφος άξονας (cm^3/g)



Σχήμα 11.8.2: Κατανομή μικροπόρων σε ιοντοεναλλαγμένα δείγματα



Σχήμα 11.8.3: Κατανομή μεσοπόρων σε ιοντοεναλλαγμένα δείγματα.

11.9 Συμπεράσματα από την εφαρμογή παραγοντικού σχεδιασμού στις αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής

Στον Πίνακα 11.9.1 δίνεται το ποσοστό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας του κλινοπιλόλιθου σε ασβέστιο, πριν υποστεί τροποποίηση το υλικό, καθώς και το ίδιο ποσοστό μετά από τις οκτώ αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής. Στην τελευταία στήλη του πίνακα δίνεται ο βαθμός ιοντοεναλλαγής του ασβεστίου για καθεμία από τις οκτώ αντιδράσεις. Τα αντίστοιχα δεδομένα για τα ιόντα Na^+ , K^+ , NH_4^+ δίνονται στους Πίνακες 11.9.2, 11.9.3 και 11.9.4. και είναι τα απαραίτητα δεδομένα εισόδου στο λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή του παραγοντικού σχεδιασμού.

Το JMP [112] είναι ένα στατιστικό λογισμικό με επιφάνειες γραφικών για την ανάλυση, και εμφάνιση των προς επεξεργασία δεδομένων. Η συνήθης στατιστική ανάλυση και οι ξεχωριστές πλατφόρμες για τον σχεδιασμό πειραμάτων του

λογισμικού παρέχουν χρήσιμα εργαλεία για την ανάλυση των δεδομένων και την γρήγορη εμφάνιση των αποτελεσμάτων. Στην περίπτωση εφαρμογής του παραγοντικού σχεδιασμού, το λογισμικό παρέχει την δυνατότητα καθορισμού ομάδας παραγόντων με αυθαίρετο αριθμό επιπέδων. Το JMP δημιουργεί ένα σχέδιο που περιλαμβάνει όλους τους δυνατούς συνδυασμούς αυτών των παραγόντων.

Κωδικός πειράματος	CECCa/ολικό CEC				Βαθμός ιοντοεναλλαγής (%)
	Πριν την ιοντοεναλλαγή	Μετά την ιοντοεναλλαγή			
		I	II	Μέσος όρος	
I	0,51	0,66	0,71	0,68	33,50%
A	0,51	0,74	0,71	0,72	40,82%
B	0,51	0,72	0,75	0,73	43,26%
Ab	0,51	0,76	0,75	0,76	47,75%
C	0,51	0,70	0,74	0,72	40,72%
Ac	0,51	0,78	0,79	0,79	53,61%
Bc	0,51	0,76	0,72	0,74	44,04%
Abc	0,51	0,79	0,78	0,78	53,22%

Πίνακας 11.9.1: Προσδιορισμός βαθμού ιοντοεναλλαγής ασβεστίου στις οκτώ αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής (δείγματα Z-04208 Ca)

Κωδικός πειράματος	CECNa/ολικό CEC				Βαθμός ιοντοεναλλαγής (%)
	Πριν την ιοντοεναλλαγή	Μετά την ιοντοεναλλαγή			
		I	II	Μέσος όρος	
I	0,13	0,67	0,65	0,66	407,69%
A	0,13	0,74	0,73	0,735	465,38%
B	0,13	0,69	0,69	0,69	430,77%
Ab	0,13	0,74	0,75	0,745	473,08%
C	0,13	0,71	0,72	0,715	450,00%
Ac	0,13	0,71	0,77	0,74	469,23%
Bc	0,13	0,72	0,73	0,725	457,69%
Abc	0,13	0,8	0,79	0,795	511,54%

Πίνακας 11.9.2: Προσδιορισμός βαθμού ιοντοεναλλαγής νατρίου στις οκτώ αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής (δείγματα Z-04208Na)

Κωδικός πειράματος	CECK/ολικό CEC				Βαθμός ιοντοεναλλαγής (%)
	Πριν την ιοντοεναλλαγή	Μετά την ιοντοεναλλαγή			
		I	II	Μέσος όρος	
I	0,34	0,77	0,77	0,77	126,32%
A	0,34	0,79	0,81	0,80	134,41%
B	0,34	0,89	0,91	0,90	165,29%
Ab	0,34	0,90	0,91	0,91	166,62%
C	0,34	0,87	0,87	0,87	155,15%
Ac	0,34	0,89	0,89	0,89	162,50%
Bc	0,34	0,91	0,93	0,92	171,18%
Abc	0,34	0,94	0,94	0,94	175,44%

Πίνακας 11.9.3: Προσδιορισμός βαθμού ιοντοεναλλαγής καλίου στις οκτώ αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής (δείγματα Z-04208K)

Κωδικός πειράματος	CECNH ₄ /ολικό CEC				Βαθμός ιοντοεναλλαγής (%)
	Πριν την ιοντοεναλλαγή	Μετά την ιοντοεναλλαγή			
		I	II	Μέσος όρος	
I	-	0,68	0,69	0,69	69,00%
A	-	0,82	0,82	0,82	82,00%
B	-	0,89	0,89	0,89	89,00%
Ab	-	0,91	0,92	0,91	91,00%
C	-	0,87	0,92	0,89	89,00%
Ac	-	0,91	0,92	0,92	92,00%
Bc	-	0,96	0,93	0,95	95,00%
Abc	-	1,01	1,02	1,01	100,00%

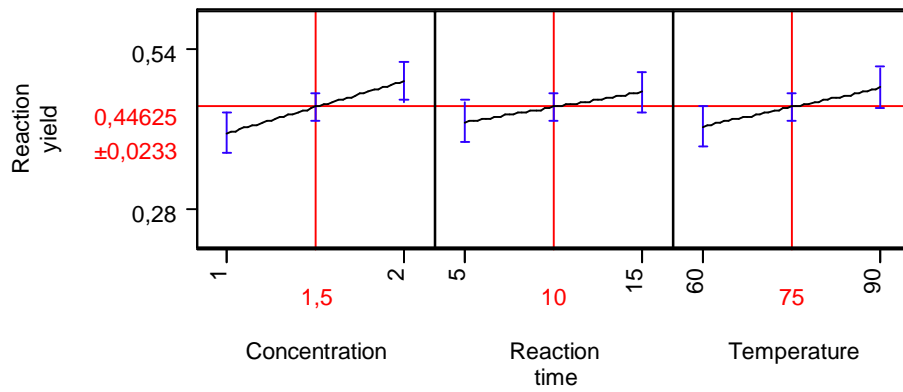
Πίνακας 11.9.4: Προσδιορισμός βαθμού ιοντοεναλλαγής αμμονίου στις οκτώ αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής (δείγματα Z-04208NH₄)

Εισάγοντας στο πρόγραμμα τα δεδομένα των Πινάκων 11.9.1-11.9.4 γίνεται παρακάτω η ανάλυση των αποτελεσμάτων, τα οποία παρουσιάζονται και γραφικά στα Σχήματα 11.9.1- 11.9.4 και τους Πίνακες 11.9.5-11.9.8. Πιο συγκεκριμένα στα Σχήματα 11.9.1-11.9.4 παρουσιάζεται γραφικά η επίδραση καθενός από τους τρεις παράγοντες χωριστά στον βαθμό ιοντοεναλλαγής. Όσο πιο μεγάλη η κλίση της ευθείας τόσο σημαντικότερη είναι η επίδραση της παραμέτρου. Σε κάθε τριάδα γραφημάτων το πρώτο από αριστερά γράφημα παριστά το βαθμό ιοντοεναλλαγής συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος με οριακές τιμές συγκέντρωσης 1 και 2 N, το μεσαίο γράφημα παριστά το βαθμό ιοντοεναλλαγής συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης με τιμές που ποικίλουν για κάθε κατιόν (έχουν προσδιοριστεί από

προκαταρκτικές αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής), το τελευταίο γράφημα παριστά το βαθμό ιοντοεναλλαγής συναρτήσει της θερμοκρασίας του διαλύματος με οριακές τιμές θερμοκρασίας 60°C και 90°C.

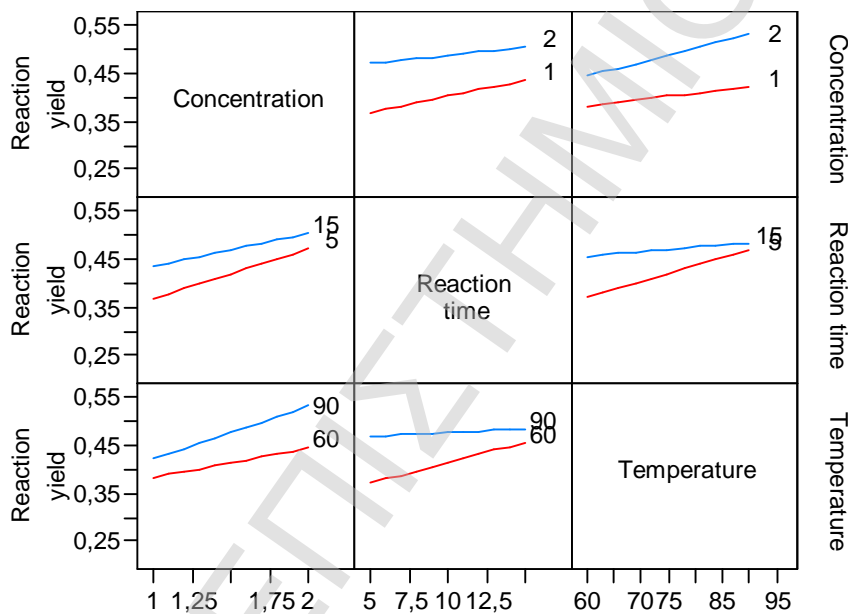
Στους Πίνακες 11.9.5-11.9.8 παρουσιάζεται η αλληλεπίδραση μεταξύ των τριών παραγόντων. Σε καθένα από τους πίνακες αυτούς υπάρχουν έξι γραφήματα που απεικονίζουν γραφικά την αλληλεπίδραση ανά δύο των μελετούμενων παραμέτρων. Ο κατακόρυφος άξονας σε όλα τα γραφήματα αντιπροσωπεύει τον βαθμό ιοντοεναλλαγής. Ο οριζόντιος άξονας για τα γραφήματα της πρώτης στήλης των πινάκων αντιπροσωπεύει τιμές συγκέντρωσης με οριακές τιμές 1N και 2N. Ο οριζόντιος άξονας για τα γραφήματα της δεύτερης στήλης των πινάκων αντιπροσωπεύει τιμές χρόνου με οριακές τιμές που είναι διαφορετικές για κάθε κατιόν, ενώ ο οριζόντιος άξονας για τα γραφήματα της τρίτης στήλης των πινάκων αντιπροσωπεύει τιμές θερμοκρασίας με οριακές τιμές 60°C και 90°C. Σε καθένα από τα γραφήματα απεικονίζονται δύο ευθείες με διαφορετικά χρώματα, με μπλε για τον παράγοντα υψηλού επιπέδου και με κόκκινο για τον παράγοντα χαμηλού επιπέδου. Από την σύγκλιση ή απόκλιση των δύο ευθειών διαπιστώνεται η αλληλεπίδραση των δύο παραμέτρων που μελετούνται σε κάθε γράφημα. Παραλληλία των ευθειών συνεπάγεται μη αλληλεπίδραση των παραμέτρων.

Τα αποτελέσματα του λογισμικού όσον αφορά την ιοντοεναλλαγή με ιόντα ασβεστίου συνοψίζονται στο Σχήμα. 11.9.1. Από την κλίση των ευθειών προκύπτει πως και οι τρεις παράμετροι, συγκέντρωση διαλύματος, θερμοκρασία και χρόνος ιοντοεναλλαγής είναι σημαντικές και η μεταβολή καθεμιάς εξ αυτών επιδρά καθοριστικά στον βαθμό της ιοντοεναλλαγής. Η σημαντικότητα των τριών παραμέτρων κατά σειρά προτεραιότητας είναι: συγκέντρωση διαλύματος > θερμοκρασία > χρόνος ιοντοεναλλαγής.



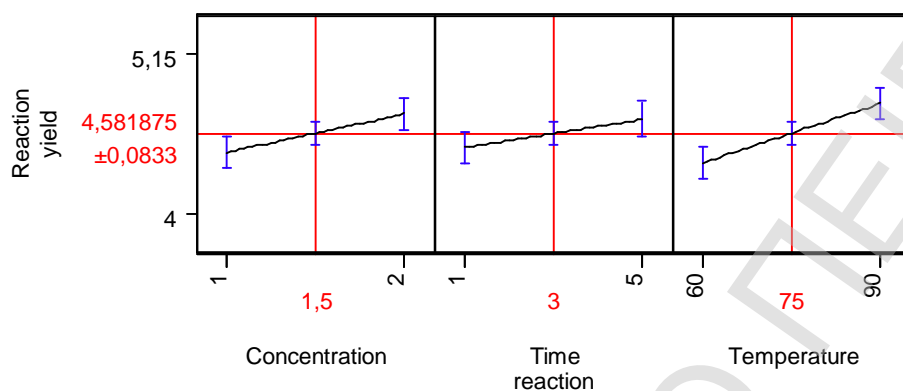
Σχήμα 11.9.1: Επίδραση των τριών παραμέτρων στην απόδοση της ιοντοεναλλαγής με ασβέστιο

Στον Πίνακα 11.9.5 παρουσιάζονται οι αλληλεπιδράσεις των τριών παραμέτρων στον βαθμό ιοντοεναλλαγής με ασβέστιο. Σημαντικές είναι οι αλληλεπιδράσεις συγκέντρωσης διαλύματος- θερμοκρασίας καθώς και χρονικής διάρκειας ιοντοεναλλαγής και θερμοκρασίας, ενώ το ζευγάρι συγκέντρωση διαλύματος-χρόνος αντίδρασης δεν φαίνεται να αλληλεπιδρά.



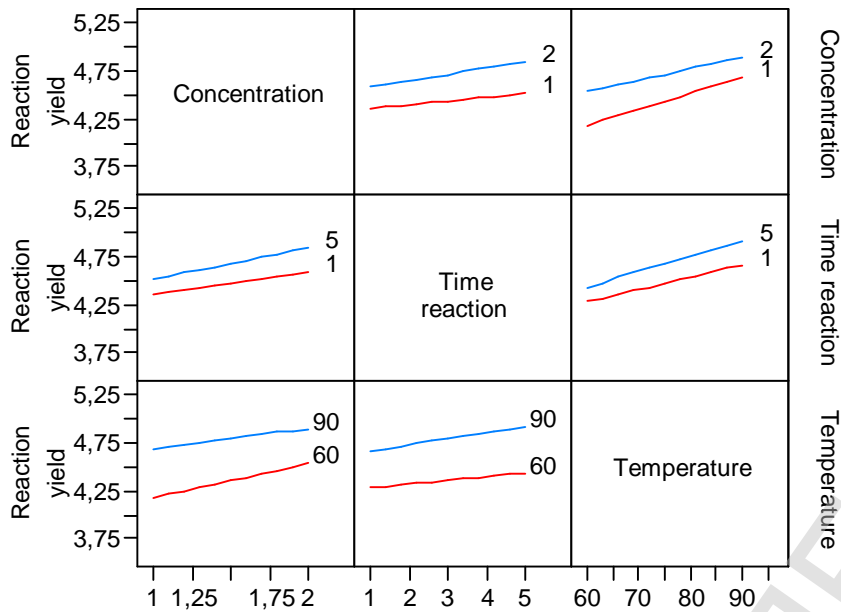
Πίνακας 11.9.5: Προφίλ αλληλεπιδράσεων των τριών παραμέτρων στην απόδοση ιοντοεναλλαγής με ασβέστιο

Στην περίπτωση της ιοντοεναλλαγής με ιόντα νατρίου ο σημαντικότερος παράγοντας που επιδρά περισσότερο στην απόδοση της αντίδρασης είναι η θερμοκρασία όπως φαίνεται και από το Σχήμα 11.9.2. Παράλληλα όμως σημαντική είναι με σειρά προτεραιότητας, η επίδραση και της συγκέντρωσης του διαλύματος και η χρονική διάρκεια της ιοντοεναλλαγής σε μικρότερο όμως βαθμό σε σχέση με την θερμοκρασία, κάτι που είναι φανερό και από τις κλίσεις των ευθειών (Σχήμα 11.9.2).



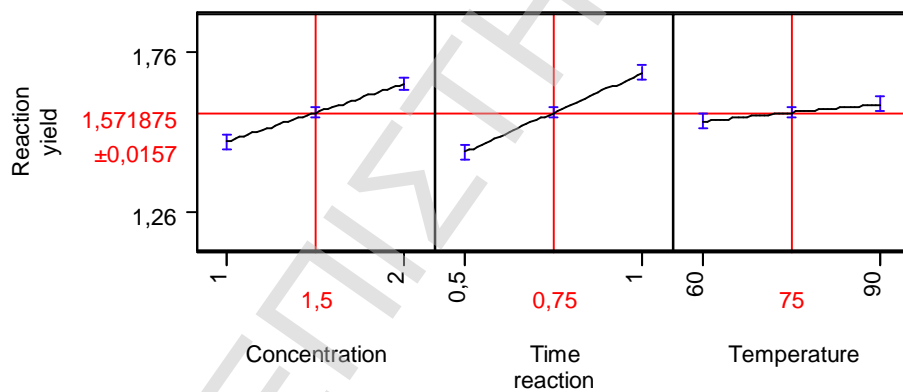
Σχήμα 11.9.2: Επίδραση των τριών παραμέτρων στην απόδοση της ιοντοεναλλαγής με νάτριο

Στον Πίνακα 11.9.6 παρουσιάζονται οι αλληλεπιδράσεις των τριών παραμέτρων στον βαθμό ιοντοεναλλαγής με νάτριο. Διαπιστώνεται ότι δεν υπάρχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τριών παραμέτρων.



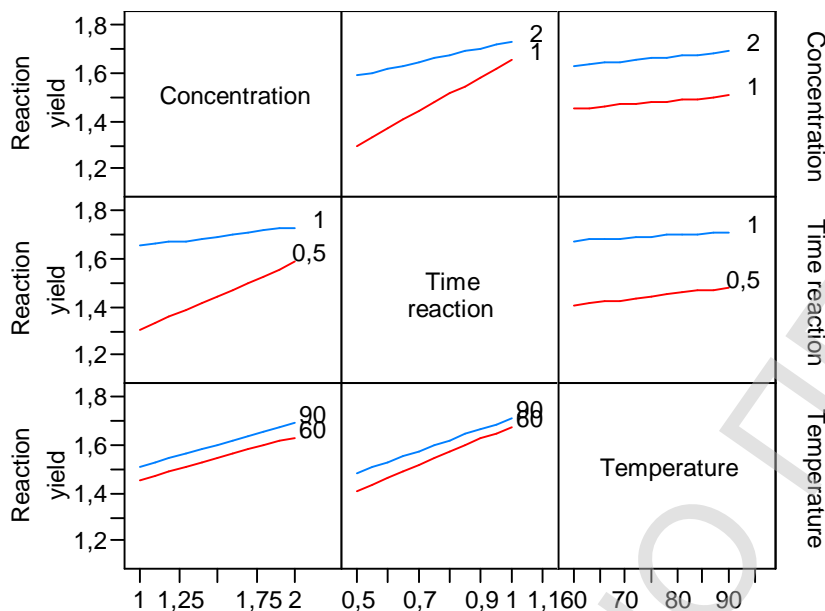
Πίνακας 11.9.6: Προφίλ αλληλεπιδράσεων των τριών παραμέτρων στην απόδοση ιοντοεναλλαγής με νάτριο

Με βάση τα αποτελέσματα του λογισμικού διαπιστώνεται ότι οι σημαντικοί παράμετροι στην περίπτωση της ιοντοεναλλαγής με ιόντα καλίου (Σχήμα. 11.9.3) είναι με σειρά προτεραιότητας η χρονική διάρκεια της ιοντοεναλλαγής και η συγκέντρωση του διαλύματος, ενώ η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της αντίδρασης φαίνεται αμελητέα.



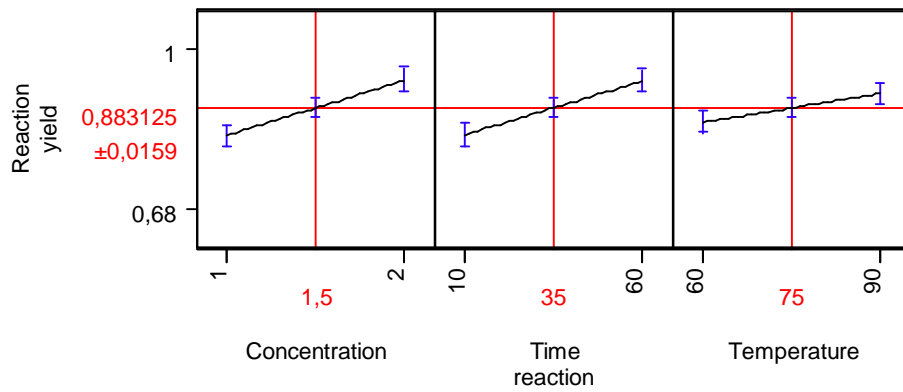
Σχήμα 11.9.3: Επίδραση των τριών παραμέτρων στην απόδοση (βαθμό) της ιοντοεναλλαγής με κάλιο

Στον Πίνακα 11.9.7 παρουσιάζονται οι αλληλεπιδράσεις των τριών παραμέτρων στον βαθμό ιοντοεναλλαγής με κάλιο. Από τα γραφήματα διαπιστώνεται πως η σημαντικότερη αλληλεπίδραση παρατηρείται μεταξύ συγκέντρωσης διαλύματος και χρόνου ιοντοεναλλαγής.



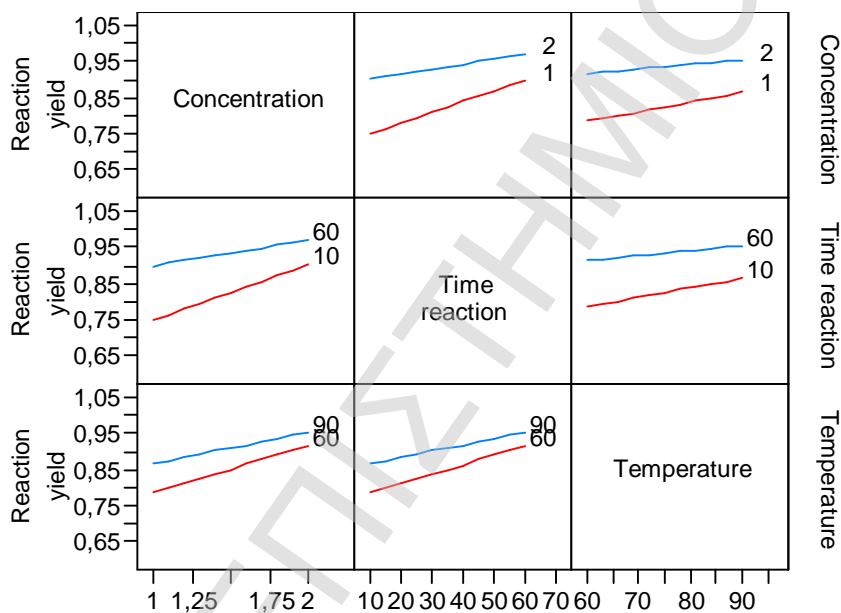
Πίνακας 11.9.7 : Προφίλ αλληλεπιδράσεων των τριών παραμέτρων στην απόδοση ιοντοεναλλαγής με κάλιο

Στο Σχήμα 11.9.4 παρουσιάζεται γραφικά η επίδραση των τριών μελετούμενων παραμέτρων στην απόδοση της ιοντοεναλλαγής του κλινοπιλόλιθου με ιόντα αμμωνίου. Η συγκέντρωση του διαλύματος και η χρονική διάρκεια της ιοντοεναλλαγής είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες, ενώ λιγότερη σημαντική φαίνεται πως είναι η επίδραση της θερμοκρασίας στον βαθμό της ιοντοεναλλαγής.



Σχήμα 11.9.4: Επίδραση των τριών παραμέτρων στην απόδοση της ιοντοεναλλαγής με αμμώνιο

Στον Πίνακα 11.9.8 παρουσιάζονται οι αλληλεπιδράσεις των τριών παραμέτρων στον βαθμό ιοντοεναλλαγής με αμμώνιο. Από τα γραφήματα διαπιστώνεται πως η σημαντικότερη αλληλεπίδραση παρατηρείται μεταξύ συγκέντρωσης διαλύματος και χρόνου ιοντοεναλλαγής.



Πίνακας 11.9.8: : Προφίλ αλληλεπιδράσεων των τριών παραμέτρων στην απόδοση ιοντοεναλλαγής με αμμώνιο

11.10 Μετρήσεις CEC κλινοπτιλόλιθου σε κατάσταση ισορροπίας ιοντοεναλλαγής με μονοσθενή και δισθενή κατιόντα

11.10.1 Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα

Μελετήθηκε η εξέλιξη των αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής με μονοσθενή (K^+ , Na^+) και δισθενή (Ca^{2+} , Mg^{2+}) κατιόντα μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία. Υψηλά εναλλαγμένες μορφές κλινοπτιλόλιθου επιτεύχθηκαν για το κάλιο, το νάτριο και το ασβέστιο, ενώ ιδιαίτερη δυσκολία παρουσίασε η ιοντοεναλλαγή με μαγνήσιο όπου έφτασε σε ισορροπία με βαθμό ιοντοεναλλαγής μόλις 35% .

Οι συνθήκες των αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής ήταν οι ίδιες για όλα τα κατιόντα (συγκέντρωση διαλύματος 1N, θερμοκρασία 60°C, σταθερός ρυθμός ανάδευσης στα 400rpm) προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της φύσης του κατιόντος στην εξέλιξη και την απόδοση της αντίδρασης. Ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνεται με σιφώνιο δείγμα από το μίγμα της αντίδρασης στη σφαιρική φιάλη και γίνεται προσδιορισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (επιμέρους για κάθε κατιόν χωριστά και ολικό CEC) στην ατομική απορρόφηση, όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενη ενότητα (11.4.2).

Στους πίνακες που ακολουθούν δίνεται η επιμέρους ιοντοεναλλακτική ικανότητα για κάθε κατιόν χωριστά (στήλες 2,3,4,5), η προτελευταία στήλη δίνει το άθροισμα των επιμέρους CEC του κάθε κατιόντος (άθροισμα 2^{ns},3^{ns},4^{ns} και 5^{ns} στήλης), ενώ η τελευταία στήλη δίνει το ποσοστό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας του κατιόντος που εξετάζεται κάθε φορά σε σχέση με την ολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα. (πχ στον αμέσως επόμενο πίνακα 11.10.1 προκύπτει διαιρώντας την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του καλίου, CECK, με το άθροισμα των επιμέρους CEC).

1) ιοντοεναλλαγή με K^+ :

Δείγμα	Χρόνος Αντιδρ. (h)	CECNa (meq/100gr)	CECK (meq/100gr)	CECCa (meq/100gr)	CECMg (meq/100gr)	Άθροισμα CECs (meq/100gr)	CEC(Ca)/ Άθροισμα CEC
Z04208	0h	16.24	44.11	66.46	2.9	129.71	0.340
Z04208K1h	1h	0.49	127.51	24.12	6.17	158.29	0.806
Z04208K2h	2h	0.49	127.43	19.54	2.74	150.20	0.848
Z04208K4h	4h	0.49	135.74	17.05	5.49	158.77	0.855
Z04208K5h	5h	0.47	135.66	16.63	5.49	158.25	0.857
Z04208K7h	7h	0.49	135.84	22.45	4.8	163.58	0.830
Z04208K23h	23h	0.47	140.83	17.88	4.11	163.29	0.862
Z04208K25h	25h	0.49	143.77	14.14	3.43	161.83	0.888
Z04208K28h	28h	0.49	145.56	14.55	3.43	164.03	0.887
Z04208K30h	30h	0.49	144.18	13.72	3.43	161.82	0.891
Z04208K4d	4days	0.49	144.02	19.54	2.06	166.11	0.867

Πίνακας 11.10.1

2) ιοντοεναλλαγή με Ca^{2+} :

Δείγμα	Χρόνος Αντιδρ. (h)	CECNa (meq/100gr)	CECK (meq/100gr)	CECCa (meq/100gr)	CECMg (meq/100gr)	Άθροισμα CECs (meq/100gr)	CEC(Ca)/ Άθροισμα CEC
Z04208	0h	16.24	44.11	66.46	2.9	129.71	0.512
Z04208Ca1h	1h	2.11	27.13	93.15	4.11	126.5	0.736
Z04208Ca2h	2h	2.19	27.09	98.14	4.11	131.53	0.746
Z04208Ca3h	3h	1.62	26.61	95.64	4.11	127.98	0.747
Z04208Ca5h	5h	1.34	25.63	102.29	4.11	133.37	0.767
Z04208Ca8h	8h	1.89	25.63	120.59	4.11	152.22	0.792
Z04208Ca23h	23h	1.62	25.32	124.75	4.11	155.8	0.801
Z04208Ca30h	30h	1.32	25.43	133.9	3.43	164.08	0.816
Z04208Ca52h	52h	2.55	26.71	186.29	4.11	219.66	0.848

Πίνακας 11.10.2

3) ιοντοεναλλαγή με Na⁺:

Δείγμα	Χρόνος Αντιδρ. (h)	CECNa (meq/100gr)	CECK (meq/100gr)	CECCa (meq/100gr)	CECMg (meq/100gr)	ΆθροισμαCECs (meq/100gr)	CEC(Na)/ ΆθροισμαCEC
Z04208	0h	16.24	44.11	66.46	2.9	129.71	0.125
Z04208Na30min	30min	97.76	28.93	15.8	2.06	144.55	0.676
Z04208Na1h	1h	108.39	28.95	15.39	2.06	154.79	0.700
Z04208Na2h	2h	114.15	28.7	15.8	1.37	160.02	0.713
Z04208Na4h	4h	121.38	28.59	14.97	2.06	167	0.727
Z04208Na6h	6h	123.33	28.32	15.8	1.37	168.82	0.731
Z04208Na7h	7h	123.49	29.13	14.97	1.37	168.96	0.731
Z04208Na26h	30h	125.63	29.17	14.97	2.06	171.83	0.731
Z04208Na29h	52h	125.49	27.85	15.8	1.37	170.51	0.736

Πίνακας 11.10.3

4) ιοντοεναλλαγή με Mg²⁺:

Δείγμα	Χρόνος αντ. (h)	CECNa (meq/100gr)	CECK (meq/100gr)	CECCa (meq/100gr)	CECMg (meq/100gr)	Άθροισμα CECs (meq/100gr)	CEC(Mg)/ Άθροισμα CEC
Z04208	0h	16.24	44.11	66.46	2.9	129.71	0.022
Z04208Mg1h	1h	7.75	39.98	40.75	9.6	98.08	0.098
Z04208Mg2h	2h	6.66	39.17	24.12	13.03	82.98	0.157
Z04208Mg4h	4h	7.01	36.48	31.6	14.4	89.49	0.161
Z04208Mg7h	7h	5.29	36.19	31.6	15.09	88.17	0.171
Z04208Mg23h	23h	4.93	34.26	29.94	19.89	89.02	0.223
Z04208Mg27h	27h	4.71	32.53	19.96	20.57	77.77	0.264
Z04208Mg30h	30h	4.66	32.27	14.97	20.57	72.47	0.284
Z04208Mg48h	48h	4.25	30.78	15.8	22.63	73.46	0.308
Z04208Mg54h	54h	4.9	31.52	7.9	23.31	67.63	0.345
Z04208Mg73h	73h	4.71	31.8	5.82	21.94	64.27	0.341

Πίνακας 11.10.4

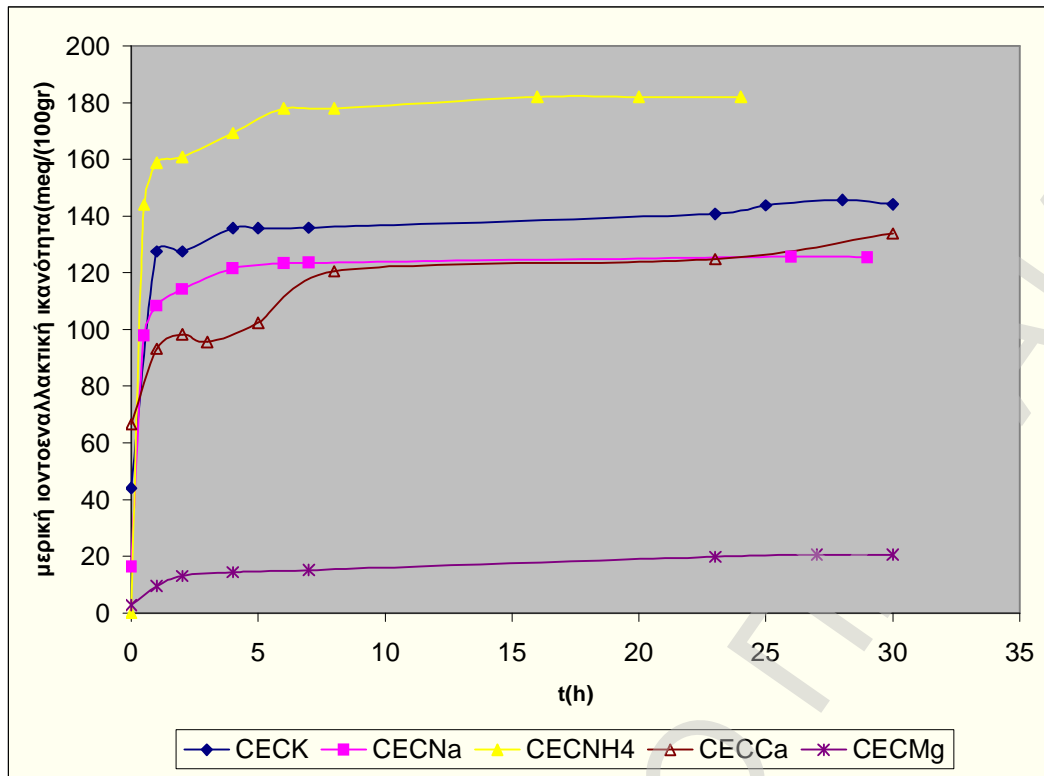
5) ιοντοεναλλαγή με NH_4^+ :

Κωδικός δείγματος	Χρόνος Αντίδρασης (h)	CEC NH_4^+ (meq/100gr)
Z04208NH4-0,5h	0,5	143.95
Z04208NH4-1h	1	158.76
Z04208NH4-2h	2	160.88
Z04208NH4-4h	4	169.35
Z04208NH4-6h	6	177.82
Z04208NH4-8h	8	177.82
Z04208NH4-16h	16	182.05
Z04208NH4-23h	23	182.05
Z04208NH4-30h	30	182.05

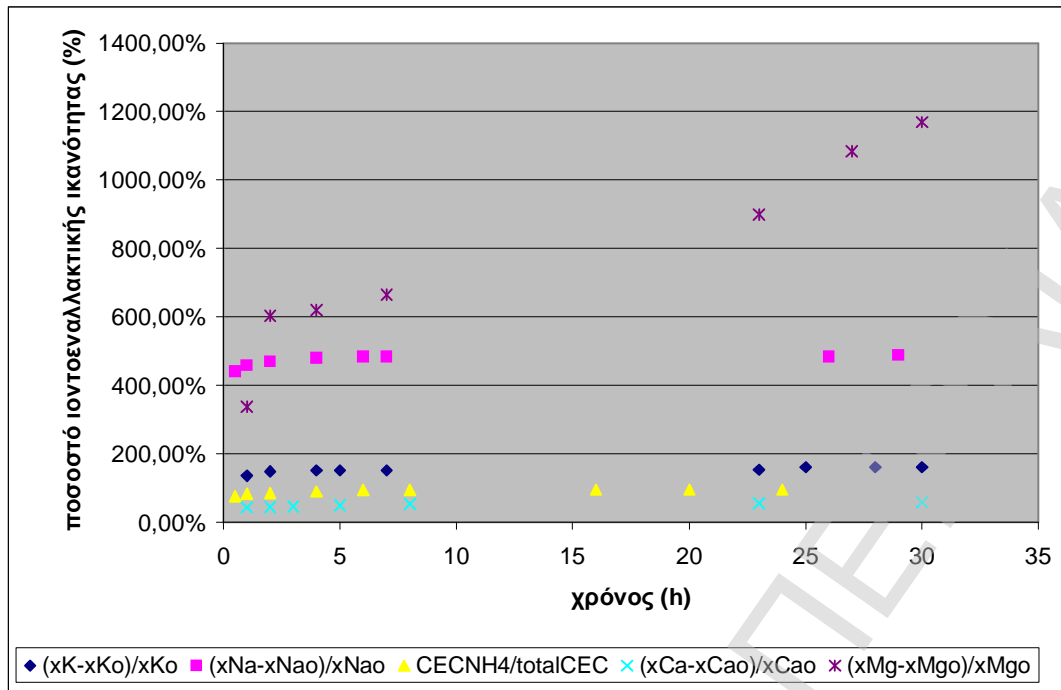
Πίνακας 11.10.5

Στο σχήμα 11.10.1 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα των πινάκων 11.10.1-11.10.5.

Στο σχήμα 11.10.2 παρουσιάζεται γραφικά το ποσοστό αύξησης της επιμέρους ιοντοεναλλακτικής ικανότητας για κάθε κατιόν χωριστά ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης ιοντοεναλλαγής. Στο διάγραμμα απεικονίζονται οι τιμές $(x_i - x_{i0})/x_{i0}$ όπου $x_i = \text{CEC}_i / \text{ολικό CEC}$, $x_{i0} = \text{CEC}_{i0} / \text{ολικό CEC}$ και $i = \text{K, Na, Ca, Mg}$, ενώ ο δείκτης i αναφέρεται στην αρχική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ανεπεξέργαστου υλικού σε χρόνο $t=0$.



Σχήμα 11.10.1: Μεταβολή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας τροποποιημένου κλινοπτιλόλιθου με κατιόντα K, Na, Ca, Mg συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης



Σχήμα 11.10.2 : Ποσοστό αύξησης ιοντοεναλλακτικής ικανότητας για τα επιμέρους αναλλάξιμα κατιόντα συναρτήσει του χρόνου ιοντοεναλλαγής

11.10.2 Συμπεράσματα και σχόλια από τη μελέτη ισορροπίας των ιοντοεναλλαγών με μονοσθενή και δισθενή κατιόντα

Μελετήθηκαν οι αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής με τα μονοσθενή ιόντα K^+ και Na^+ και τα δισθενή Ca^{2+} και Mg^{2+} . Υψηλά ποσοστά ιοντοεναλλαγής επιτεύχθηκαν για τον καλιούχο, νατριούχο και ασβεστούχο κλινοπτιλόλιθο, ενώ η ιοντοεναλλαγή με ιόντα Mg^{2+} πραγματοποιήθηκε σε χαμηλό ποσοστό μόλις 35% μέσα σε διάστημα 72 ωρών.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα η σειρά προτίμησης του κλινοπτιλόλιθου όσον αφορά την επιλεκτικότητά του για τα εξεταζόμενα κατιόντα είναι: $NH_4^+ > K^+ > Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+}$ που έρχεται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.[113]. Περισσότερος χρόνος και υψηλότερες θερμοκρασίες απαιτούνται για την ιοντοεναλλαγή με τα δισθενή ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου. Όσον αφορά την ιοντοεναλλαγή των μονοσθενών ιόντων καλίου αμμωνίου και νατρίου φαίνεται να φτάνουν σε ισορροπία πολύ γρήγορα, επομένως απαιτούν ηπιότερες πειραματικές

συνθήκες (μικρότερη συγκέντρωση διαλύματος, χαμηλότερη θερμοκρασία) για την επίτευξη προκαθορισμένου ποσοστού ιοντοεναλλαγής σε σύγκριση με το δισθενές Mg^{2+} .

Η υψηλά ιοντοεναλλαγμένη μορφή του καλιούχου κλινοπτιλόλιθου εκτόπισε περισσότερο από 97% ιόντων νατρίου και περισσότερο από 80% ιόντων ασβεστίου από το αρχικό φυσικό ζεολιθικό ορυκτό, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με την σειρά επιλεκτικότητας κατιόντων που έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές.

Ο νατριούχος κλινοπτιλόλιθος εκτόπισε μόνο 37% των ιόντων καλίου και περισσότερο από 76% των ιόντων ασβεστίου.

Ο Ca-κλινοπτιλόλιθος εκτόπισε περισσότερο από 92% των προϋπάρχοντων ιόντων νατρίου από το αρχικό ζεολιθικό υλικό αλλά και αξιόλογο ποσοστό ιόντων καλίου. Η αντίδραση ιοντοεναλλαγής με ιόντα Ca^{2+} απαιτεί χρονικό διάστημα τουλάχιστον 30h ($CEC\ Ca=133,9\ meq/100gr$), ύστερα από το οποίο η τιμή $CEC\ Ca$ ελάχιστα αυξάνεται.

Ο NH_4 -κλινοπτιλόλιθος, που είναι σχεδόν ομοϊοντικός εκτόπισε πάνω από 90% κάλιο, 95% νάτριο, 97% ασβέστιο και 53% μαγνήσιο. Η αντίδραση ιοντοεναλλαγής με ιόντα NH_4^+ φτάνει σε ισορροπία σε 16h ($CEC=182,05\ meq/100gr$)

Μία εξήγηση για την διαφορετική κινητική συμπεριφορά των κατιόντων στις αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής δόθηκε από τους Wüst et al. (1999), και αναφέρεται στα μεταβλητά μεγέθη των ενυδατωμένων σφαιρών των εισερχόμενων και εξερχόμενων κατιόντων. Σημαντικό ρόλο προς αυτήν την κατεύθυνση παίζει ο δεσμός των μορίων νερού με τα εναλλασσόμενα κατιόντα. Στον πίνακα 11.10.2.1 αναγράφονται οι ιοντικές ακτίνες, οι ενυδατωμένες ακτίνες και οι ενέργειες ενυδάτωσης των κατιόντων K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και NH_4^+ . Από τα δεδομένα του πίνακα προκύπτει ότι υπάρχει μία αντίστροφη σχέση μεταξύ ιοντικής και ενυδατωμένης ακτίνας. Είναι επίσης ξεκάθαρο από τον πίνακα ότι τα μονοσθενή ιόντα συνδέονται με τα μόρια νερού με πολύ μικρότερη ενέργεια από ό,τι τα δισθενή ιόντα.

Επιπλέον υπάρχει άμεση σχέση ανάμεσα στην ισχύ του δεσμού και την ακτίνα ενυδάτωσης σε μία καθορισμένη κατάσταση σθένους. Επομένως η ιοντοεναλλαγή στους ζεόλιθους πραγματοποιείται σε συσχετισμό με τα μόρια νερού που περιβάλλουν τα ιόντα, με περισσότερα μόρια νερού να προσδένονται πιο ισχυρά στα μικρότερα μεγάλου σθένους κατιόντα.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η πορεία της ιοντοεναλλαγής για τα εισερχόμενα και τα εξερχόμενα στο ζεόλιθο κατιόντα είναι μία περίπλοκη διαδικασία

βασισμένη στην επίδραση των ακτινών ενυδάτωσης. Μία καλή υπόθεση είναι ότι τα μεγάλα, μονοθενή κατιόντα μπορούν να εναλλάσσονται με ελάχιστα περιβάλλοντα μόρια νερού, άρα είναι πιο ευκίνητα, ενώ τα μικρά, δισθενή κατιόντα μπορούν να εμποδιστούν κατά την κίνησή τους μέσα κι έξω από τα κανάλια του ζεόλιθου βάσει του πορίσματος ότι πιο ισχυρά προσδεμένα σε αυτά μόρια νερού σχηματίζουν μεγαλύτερες σφαίρες ενυδάτωσης. Επιπλέον η ακτίνα της σφαίρας ενυδάτωσης μπορεί να αλλάξει με την θερμοκρασία λόγω των ασθενών ηλεκτροστατικών έλξεων των κατιόντων με τα μόρια νερού.

Έτσι τα μικρής ιονικής ακτίνας, μεγάλου σθένους κατιόντα είναι στην ουσία ‘μεγαλύτερα’ από τα μεγάλα, μικρού σθένους κατιόντα λόγω των περιβαλλόντων μορίων νερού.

Το κανάλι Α είναι το μεγαλύτερο κανάλι στον κλινοπιλόλιθο με άνοιγμα $3.0 \times 7.6 \text{ \AA}$. Το κανάλι Β έχει άνοιγμα περίπου $3.3 \times 4.6 \text{ \AA}$ και το κανάλι C έχει άνοιγμα $2.6 \times 4.7 \text{ \AA}$. Η ενυδατωμένες ακτίνες των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} είναι αντιστοίχως 4,1 και 4,3 \AA , που είναι πολύ μεγάλες για να μετακινηθούν τα ιόντα ελεύθερα σε οποιοδήποτε από τα κανάλια χωρίς την απομάκρυνση των περιβαλλόντων μορίων νερού.

Κατιόντα	Ιοντική ακτίνα (Å)	Ενυδατωμένη ακτίνα (Å)	Θερμότητα ενυδάτωσης (kcal/mol)
Cs	1.7	3.3	66
K	1.3	3.3	79
Na	1.0	3.6	97
Ca	1.0	4.1	373
Mg	0.7	4.3	450

Πίνακας 11.10.2.1: Ιοντικές και ενυδατωμένες ακτίνες μονοθενών και δισθενών κατιόντων.

Πολλοί ερευνητές έχουν δείξει ότι η προεπεξεργασία του κλινοπιλόλιθου με την πλήρη μετατροπή του σε ομοϊοντικό Na-κλινοπιλόλιθο αυξάνει την κατιοεναλλακτική του ικανότητα [114], μέτρησαν τους συντελεστές διάχυσης και ποσοτικοποίησαν τις παρατηρήσεις ότι το Na ανταλλάσσεται ταχύτατα στον κλινοπιλόλιθο. Δύο πιθανές εξηγήσεις υπάρχουν που δικαιολογούν την ταχύτερη

ιοντοεναλλαγή του νατρίου συγκριτικά με το ασβέστιο ή το μαγνήσιο. Η πρώτη σχετίζεται με την τοποθεσία του νατρίου και του ασβεστίου στο δομικό πλέγμα του δείγματος και η δεύτερη με τη διαφορά του μεγέθους των ενυδατωμένων σφαιρών του κάθε κατιόντος.

11.11 Προκαταρκτική αξιολόγηση τροποποιημένων δειγμάτων

Προκειμένου να αξιολογηθεί η καταλληλότητα των ιοντοεναλλαγμένων ζεολιθικών δειγμάτων όσον αφορά το διαχωρισμό N_2/CH_4 και CO_2/CH_4 θα έπρεπε κανονικά να προσδιοριστούν οι καμπύλες ρόφησης N_2 , CH_4 και CO_2 . Οι καμπύλες αυτές αποτελούν κριτήριο για το αν ένα δείγμα είναι κατάλληλο ή όχι για τους συγκεκριμένους διαχωρισμούς. Επειδή η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα, αντί της καμπύλης προσδιορίστηκε ένα μόνο σημείο στην καμπύλη, σε πίεση 950mbar και θερμοκρασία 20°C για τέσσερα ιοντοεναλλαγμένα δείγματα κλινοπιλόλιθου με ιόντα K, Na, Ca, Mg. Το σημείο αυτό είναι ενδεικτικό για την προσροφητική συμπεριφορά των δειγμάτων, δεδομένου ότι η μονάδα PSA θα λειτουργεί σε παραπλήσιες συνθήκες βάσει στοιχείων της υπάρχουσας βιβλιογραφίας. Επομένως θα βοηθήσει στην περαιτέρω βελτιστοποίηση των ιοντοεναλλαγμένων δειγμάτων που θα επιδείξουν την καλύτερη διαχωριστική ικανότητα. Στον πίνακα 11.11.1 δίνονται οι μετρήσεις.

Ζεόλιθος ιοντοεναλλαγμένος	N_2 mmol/g	CH_4 mmol/g	CO_2 mmol/g	CO mmol/g	CO_2/CH_4	N_2/CH_4
Ca 60C	0,221	0,174	0,970	0,776	5,575	1,270
Na 60C	0,162	0,174	1,180	0,826	6,782	0,931
Mg 60C	0,161	0,18	1,068	0,801	5,933	0,894
K 60C	0,369	0,649	1,680	1,092	2,589	0,569

Πίνακας 11.11.1: Μετρήσεις ρόφησης αερίων (950mbar, 20°C) σε

ιοντοεναλλαγμένους κλινοπιλόλιθους

Όπως φαίνεται από τα στοιχεία του πίνακα 11.11.1 όλα τα δείγματα εμφανίζουν αρκετά ικανοποιητική εκλεκτικότητα ως προς την ρόφηση CO_2 σε σχέση με το μεθάνιο, κάτι που είναι φανερό και από τους λόγους CO_2/CH_4 που είναι αρκετά υψηλοί. Όσον αφορά το διαχωρισμό N_2/CH_4 τα δείγματα δεν παρουσιάζουν ικανοποιητική διαχωριστική ικανότητα (μικροί λόγοι $N_2/CH_4 < 1$) με εξαίρεση ίσως την Ca-μορφή που εμφανίζει τα πιο ελπιδοφόρα αποτελέσματα. Από παλαιότερες

μετρήσεις έχει διαπιστωθεί ότι τα πιο ενδιαφέροντα αποτελέσματα έχουν επιτευχθεί με την ασβεστούχο μορφή συνθετικού κλινοπιλόλιθου, καθώς έχει επιδείξει άριστη εκλεκτικότητα ως προς τη ρόφηση αζώτου σε σχέση με το μεθάνιο. Ο αντίστοιχος φυσικός Ca-κλινοπιλόλιθος επιδεικνύει την ίδια συμπεριφορά αλλά σε μικρότερο βαθμό. Επομένως η παραπέρα μελέτη προτείνεται να στραφεί στην περαιτέρω βελτίωση των Ca-κλινοπιλόλιθων για την ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών προσροφητικών υλικών για τους προαναφερόμενους διαχωρισμούς. Εάν επιτευχθεί εκλεκτικότητα για τον φυσικό Ca-κλινοπιλόλιθο ανάλογη με την εκλεκτικότητα του συνθετικού, τότε η διαδικασία απόρριψης αζώτου από ένα ρεύμα πλούσιο σε μεθάνιο μέσω κλινοπιλολιθικών μεμβρανών θα μπορούσε να αποβεί ιδιαίτερος χρήσιμη.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΑ

12. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ-ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ

12.1 Προσδιορισμός παγίου κεφαλαίου επένδυσης

Για τον προσδιορισμό του πάγιου κεφαλαίου επένδυσης καθορίζεται αρχικά η ετήσια παραγωγή τροποποιημένου ζεόλιθου της μονάδας. Βάσει δεδομένων ετήσιας δυναμικότητας ήδη υπάρχοντων μικρών βιομηχανικών μονάδων παραγωγής ενεργοποιημένου άνθρακα για διαχωρισμό/καθαρισμό αερίων μιγμάτων, εκτιμάται η απαιτούμενη ποσότητα τροποποιημένου ζεόλιθου σε 200ΜΤΡΑ. Από αυτό το μέγεθος ξεκινά ο προσδιορισμός του κόστους του απαιτούμενου εξοπλισμού (αντιδραστήρες, εναλλάκτες θερμότητας) της μονάδας. Στον πίνακα 12.1.1 δίνονται τα κόστη αγοράς και οι προδιαγραφές του απαιτούμενου εξοπλισμού. Στον πίνακα 12.1.2 το συνολικό κόστος εξοπλισμού μετατρέπεται σε πάγιο κεφάλαιο επένδυσης με βάση την μέθοδο των πολλαπλών παραγόντων. Η μέθοδος πολλαπλών παραγόντων περιλαμβάνει την συμβολή στο κόστος για κάθε δεδομένη δραστηριότητα, τα οποία μπορούν να αθροιστούν για να δώσουν ένα συνολικό παράγοντα κόστους. Αυτός ο παράγοντας πολλαπλασιαζόμενος με το ολικό κόστος εξοπλισμού μπορεί να παράγει μία εκτίμηση για το ολικό πάγιο κεφάλαιο επένδυσης μιας εγκατάστασης [115]. Με βάση τον πίνακα 12.1.2 τα άμεσα κόστη του κεφαλαίου επένδυσης περιλαμβάνουν πέρα από το κόστος του εξοπλισμού, τα κόστη εγκατάστασης, τις σωληνώσεις, τον έλεγχο και χειρισμό των οργάνων, τα ηλεκτρικά, τον βοηθητικό εξοπλισμό και τις δαπάνες κτιρίων και οικοπέδων. Τα έμμεσα κόστη περιλαμβάνουν έξοδα τα οποία δεν σχετίζονται άμεσα με την γραμμή παραγωγής του προϊόντος όπως είναι τα διοικητικά κόστη, τα έξοδα μηχανικών και γενικά τρέχοντα έξοδα που έχουν να κάνουν με το ξεκίνημα της λειτουργίας της εγκατάστασης. Στα ολικά κόστη συνυπολογίζεται και ένας παράγοντας αβεβαιότητας (36%) που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και να εμπεριέχεται σε κάθε νέα εγκατάσταση.

ΚΟΣΤΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (τιμές 2005)				
Είδος εξοπλισμού	Τεμάχια	Περιγραφή	Μοναδιαίο Κόστος	Κόστος
			(ευρώ)	(ευρώ)
Αντιδραστήρας	2	Με μανδύα και αναδευτήρα Όγκος: 2113 gal Υλικό: ανοξείδωτο ατσάλι Εσωτερ. πίεση: ατμοσφαιρ. μέχρι 25 psi	95.900,00 [116]	191.800,00
Εναλλάκτης θερμότητας	2	Θερμαντής νερού Επιφάνεια: 100ft ² Υλικό: ανοξείδωτο ατσάλι 304 Εσωτερ. πίεση: 150 psi rating	6.300,00 [116]	12.600,00
Συνολικό κόστος εξοπλισμού:				204.400,00

Πίνακας 12.1.1: Κόστος εξοπλισμού[117]

Α. Ολικά άμεσα κόστη		
	Παράγοντας μετατροπής	Κόστος (ευρώ)
1. Κόστος εξοπλισμού	1,00	204.400,00
2. Κόστος εγκατάστασης	0,39	79.716,00
3. Σωληνώσεις	0,20	40.880,00
4. Έλεγχος/χειρισμός οργάνων	0,13	26.572,00
5. Ηλεκτρικά	0,10	20.440,00
6. Βοηθητικός εξοπλισμός	0,40	81.760,00
7. Δαπάνες κτιριακές	0,30	61.320,00
8. Δαπάνες οικοπέδου	0,39	79.716,00
Ολικά άμεσα κόστη		594.804,00
Β. Ολικά έμμεσα κόστη		
	Παράγοντας μετατροπής	Κόστος (ευρώ)
8. Έξοδα μηχανικών	0,32	65.408,00
9. Γενικά τρέχοντα έξοδα(overhead, start up costs)	0,18	36.792,00
Ολικά έμμεσα κόστη		102.200,00
10. Αβεβαιότητα	0,36	73.584,00
Ολικό πάγιο κεφάλαιο επένδυσης		770.588,00

Πίνακας 12.1.2[115,117]:Μετατροπή του κόστους εξοπλισμού σε πάγιο κεφάλαιο επένδυσης

12.2 Προσδιορισμός λειτουργικού κόστους

Το λειτουργικό κόστος περιλαμβάνει:

- Ø Υλικά
- Ø Εργατικά
- Ø Ενεργειακές καταναλώσεις
- Ø Κόστη συντήρησης-εποπτείας

12.2.1 Κόστος υλικών, πρώτων υλών

Στον πίνακα 12.2.1.1 δίνονται ενδεικτικά τα κόστη των πρώτων υλών που θα χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή τροποποιημένου ζεόλιθου στη νατριούχο μορφή του. Ανάλογα είναι και τα κόστη για την παρασκευή K-,Ca-, Mg- και NH₄-μορφών ζεόλιθου με μικρές μόνο τροποποιήσεις στα κόστη των KCl, CaCl₂, MgCl₂, NH₄Cl και την ποσότητα του καταναλισκόμενου νερού. Το κόστος κλινοπτιλόλιθου είναι 0,1 ευρώ/kg. Στο κόστος αυτό συμπεριλαμβάνεται το τρίψιμο του υλικού καθώς και τα έξοδα μεταφοράς [118]. Η αναλογία μαζών των πρώτων υλών που θα χρησιμοποιηθούν είναι κλινοπτιλόλιθος : NaCl : HCl : νερό ίση με 1 : 1 : 10 : 10. Θεωρώντας ότι η χωρητικότητα του αντιδραστήρα είναι 2113gal (8.000 l) και υποθέτοντας ότι λειτουργεί με πλήρες φορτίο προσδιορίζονται οι ετήσιες ποσότητες κλινοπτιλόλιθου, NaCl, HCl (0,1N) και νερού καθώς και τα αντίστοιχα ετήσια κόστη. Τα δεδομένα αυτά δίνονται στον πίνακα 12.2.1.1. Οι παραδοχές που έχουν γίνει όσον αφορά τις ώρες λειτουργίας της εγκατάστασης, βάσει των οποίων προσδιορίζονται τα απαιτούμενα ετήσια ποσά των υλικών, αναφέρονται στον πίνακα 12.2.2.1.

Πρώτη ύλη	Μοναδιαίο κόστος (Ευρώ/kg ή l)	Ετήσιο ποσοστό (kg ή l)	Ετήσιο Κόστος (Ευρώ/έτος)
Κλινοπτιλόλιθος	0,1	200.000,00	20.000,00
NaCl	3,00[119],[120]	200.000,00	600.000,00
HCl 0,1N	0,16[119],[120]	2.000.000,00	320.000,00
Νερό (ευρώ/l)	0,005[121],[122]	2.000.000,00	10.000,00
Σύνολο			950.000,00

Πίνακας 12.2.1.1: Κόστη πρώτων υλών

12.2.2 Κόστος εργατικών

Για να προσδιοριστεί το κόστος εργασίας έχει γίνει καταμερισμός της εργασίας σε τρεις κύριες κατηγορίες: καθαρισμός υλικού, τροποποίηση υλικού, διήθηση/έκπλυση/ξήρανση του υλικού. Η μονάδα θα λειτουργεί 250 ημέρες το έτος και για δύο οκτώωρες βάρδιες ημερησίως. Με βάση τους χρόνους που απαιτούνται για την παραγωγή των τροποποιημένων ζεόλιθων και που έχουν προσδιοριστεί στο πειραματικό κομμάτι της παρούσας εργασίας, υπολογίζεται η απαιτούμενη χρονική διάρκεια για καθεμία από τις τρεις κατηγορίες εργασίας ημερησίως. Οι παραδοχές που γίνονται για τις ώρες λειτουργίας της εγκατάστασης δίνονται στον πίνακα 12.2.2.1. Στον πίνακα 12.2.2.2 δίνονται οι εργατοώρες ανά έτος και ανά κατηγορία εργασίας, καθώς και το ετήσιο συνολικό κόστος εργατικών. Οι μισθοί έχουν προσδιοριστεί βάσει των σχετικών συλλογικών συμβάσεων εργασίας [123], θεωρώντας μία μέση τιμή 4,38 ευρώ/ώρα.

Ημέρες λειτουργίας ανά έτος	250	ημ/έτος
Ώρες λειτουργίας ανά ημέρα	16	ώρες/ημέρα
Ώρες λειτουργίας ανά έτος	4000	ώρες/έτος

Πίνακας 12.2.2.1: Ώρες λειτουργίας μονάδας

ΚΟΣΤΗ ΕΡΓΑΤΙΚΩΝ			
Κατηγορία εργασίας	Εργατοώρες ημερησίως	Εργατοώρες ανά έτος	Κόστος εργατικών Ευρώ/έτος
Καθαρισμός υλικού	3	750	3.281,25
Τροποποίηση υλικού (ιοντοεναλλαγή)	10	2.500	10.937,50
Διήθηση/Έκπλυση/Ξήρανση υλικού	3	750	3.281,25
Σύνολο	16 (δύο 8-ωρες βάρδιες)	4.000	17.500,00

Πίνακας 12.2.2.2: Προσδιορισμός κόστους εργασίας

12.2.3 Ενεργειακές καταναλώσεις

Το κόστος αυτό περιλαμβάνει την ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται κατά τη λειτουργία του μηχανολογικού εξοπλισμού στις διάφορες διεργασίες. Όπως προαναφέρθηκε (πίνακας 12.1.1) ο μηχανολογικός εξοπλισμός περιλαμβάνει δύο αντιδραστήρες κι δύο εναλλάκτες θερμότητας. Στον πίνακα 12.2.3.1 δίνονται η εγκατεστημένη ισχύς των συστημάτων, καθώς και οι ημερήσιες και ετήσιες ενεργειακές τους καταναλώσεις. Το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας θεωρείται ίσο με 0,07ευρώ/kWh. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 12.2.3.1 το ετήσιο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας είναι 24.500 ευρώ.

ΚΟΣΤΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΕΩΝ (κόστος ηλεκτρικής ενέργειας: 0,07ευρώ/kWh) [124]					
Συστήματα	Εγκατεστημένη ισχύς (Kw)	Ωρες/ημέρα	Ενεργειακή κατανάλωση (kWh/ημέρα)	kWh/έτος	Ετήσιο κόστος (ευρώ/έτος)
Αντιδραστήρας (2)	110	12	1.320	330.000	23.100
Εναλλάκτης θερμότητας (2)	20	4	80	20.000	1.400
Σύνολο				350.000	24.500

Πίνακας 12.2.3.1: Προσδιορισμός κόστους ενεργειακών καταναλώσεων

12.2.4 Συντήρηση-Εποπτεία

Κόστη συντήρησης: Γίνεται η παραδοχή ότι τα κόστη συντήρησης της μονάδας αποτελούν κατά προσέγγιση το 2% του κεφαλαίου της επένδυσης (770.588 ευρώ), όπως αυτό προσδιορίστηκε στον πίνακα 12.1.2 [115],[125]. Στα κόστη συντήρησης περιλαμβάνονται υλικά και εργατικά που απαιτούνται για την προστασία του εξοπλισμού όπως για παράδειγμα το βάνιμο, η λείανση, η προστασία επιφανειών, η αντικατάσταση φθαρμένων εξαρτημάτων κλπ.(Πίνακας 12.2.4.1) [115].

Κόστη επίβλεψης/εποπτείας (Πίν. 12.2.4.1): Γίνεται η παραδοχή ότι τα κόστη επίβλεψης αποτελούν περίπου το 10% του κόστους των εργατικών (17.500 ευρώ/έτος), όπως αυτά προσδιορίστηκαν στον πίνακα 12.2.2.2 [115],[126].

Κόστη συντήρησης (2% κεφαλαίου)	15.411,760 ευρώ/έτος
Κόστη επίβλεψης (10% κόστους εργατικών)	1.750,00 ευρώ/έτος

Πίνακας 12.2.4.1: Κόστη συντήρησης, επίβλεψης

Στον πίνακα 12.2.5 παρουσιάζεται το ετήσιο λειτουργικό κόστος ανά κατηγορία και ποσοστό συμμετοχής της κάθε κατηγορίας στο ολικό κόστος.

Κατηγορία κόστους	Ευρώ/έτος	%
Πρώτες ύλες	950.000,000	94,389
Εργατικά	17.500,000	1,739
Ενεργειακές καταναλώσεις	24.500,000	2,434
Συντήρηση	15.411,760	1,527
Εποπτεία	1.750,000	0,173
Σύνολο	1.009.161,760	100,000

Πίνακας 12.2.5: Ετήσιο λειτουργικό κόστος

12.3 Ανάλυση αποδοτικότητας

Για τις οικονομικές αναλύσεις που ακολουθούν γίνονται οι εξής υποθέσεις/παραδοχές:

- Ø Συντελεστής φορολογίας 35% του μικτού κέρδους
- Ø Συντελεστής απόσβεσης μηχανολογικού εξοπλισμού 0,05
- Ø Μελετούμενη περίοδος: 10 έτη
- Ø Επιτόκιο προεξόφλησης : 7%
- Ø Υπολειμματική αξία στο τέλος των 10 ετών: 40% της αρχικής
- Ø Τιμή πώλησης τελικού προϊόντος 7,00 ευρώ/kg

Στον πίνακα 12.3.1 παρουσιάζεται συνοπτικά μία ανάλυση κερδοφορίας της εγκατάστασης παραγωγής τροποποιημένων ζεόλιθων. Η ετήσια παραγωγή του τελικού προϊόντος είναι 200.000kg. Προσδιορίζεται το μοναδιαίο κόστος παραγωγής βάσει του ετήσιου λειτουργικού κόστους (πίνακας 12.2.5) και της ετήσιας παραγωγής τελικού προϊόντος. Επίσης υπολογίζονται τα ετήσια έσοδα που θα προκύψουν από την πώληση του τελικού προϊόντος με βάση την τιμή πώλησής του. Η φορολογία θεωρείται ότι αποτελεί το 35% του μικτού κέρδους, ενώ οι ετήσιες αποσβέσεις του μηχανολογικού εξοπλισμού είναι 38.529,400 ευρώ με συντελεστή απόσβεσης 5%. Το καθαρό κέρδος υπολογίζεται σε 267.530,146 ευρώ και η χρονική περίοδος ανάκτησης του κεφαλαίου επένδυσης σε λιγότερο από τρία χρόνια. Ωστόσο η μέθοδος του χρόνου επιστροφής των επενδυμένων χρημάτων παρουσιάζει ένα σοβαρό μειονέκτημα. Δεν αξιολογείται το γεγονός ότι το ίδιο αριθμητικά ποσό δεν έχει την ίδια πραγματική αξία μέσα στο χρόνο. Στη συνέχεια λοιπόν γίνεται αναγωγή όλων των χρηματοροών από μία μελλοντική στιγμή, που προβλέπεται ότι θα πραγματοποιηθούν στην σημερινή χρονική στιγμή με τη βοήθεια οικονομικών δεικτών όπως είναι η καθαρή παρούσα αξία (Net Present Value, NPV).

1. Πάγιο κεφάλαιο επένδυσης	770.588,000
2. Ετήσια παραγωγή τελικού προϊόντος (kg/έτος)	200.000,000
3. Μοναδιαίο κόστος παραγωγής (Ευρώ/kg τελικού προϊόντος)	5,046
4. Τιμή πώλησης τελικού προϊόντος (Ευρώ/kg τελικού προϊόντος)	7,000
5. Έσοδα (ευρώ/έτος)	1.400.000,000
6. Ετήσιο λειτουργικό κόστος (ευρώ/έτος)	1.009.161,760
7. Αποσβέσεις	38.529,400
8. Κέρδος προ φόρων (5-6-7)	352.308,840
9. Φόροι (35%)	123.308,094
10. Καθαρό κέρδος (8-9+7)	267.530,146
Περίοδος αποπληρωμής	2,880

Πίνακας 12.3.1: Ανάλυση κερδοφορίας

Στον πίνακα 12.3.2 παρουσιάζονται οι ετήσιες χρηματοροές (εισροές και εκροές) για μία περίοδο 10 ετών. Για κάθε έτος χωριστά υπολογίζονται τα ετήσια μικτά κέρδη, όπου δεν λαμβάνεται υπόψη η φορολογία αλλά και τα καθαρά μετά φόρων κέρδη. Οι αποσβέσεις του εξοπλισμού αποτελούν ένα πλασματικό στην ουσία κόστος, καθαρά λογιστικό στοιχείο το οποίο χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η καθαρή χρηματοροή στο τέλος κάθε έτους, που δίνεται στην τελευταία στήλη του πίνακα. Η καθαρή χρηματοροή για κάθε έτος προκύπτει αθροίζοντας το ετήσιο καθαρό κέρδος με την ετήσια απόσβεση. Στο έτος μηδέν ως καθαρή χρηματοροή θεωρείται το πάγιο κεφάλαιο επένδυσης -770.588,000 ευρώ. Στο τελευταίο έτος ($t=10$) στην καθαρή χρηματοροή υπολογίζεται και η υπολειμματική αξία του μηχανολογικού εξοπλισμού, η οποία θεωρείται ίση με το 40% της αρχικής αξίας.

ΙΔΙΩΤΙΚΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (σε Ευρώ)						
Χρόνος	Έσοδα	Λειτουργ. Κόστος	Αποσβέσεις	Κέρδος προ φόρων	Καθ. Κέρδος μετά φόρων	Καθαρή Χρηματοροή
0						-770.588,000
1	1.400.000,000	1.009.161,760	38.529,400	352.308,840	229.000,746	267.530,146
2	1.400.000,000	1.009.161,760	38.529,400	352.308,840	229.000,746	267.530,146
3	1.400.000,000	1.009.161,760	38.529,400	352.308,840	229.000,746	267.530,146
4	1.400.000,000	1.009.161,760	38.529,400	352.308,840	229.000,746	267.530,146
5	1.400.000,000	1.009.161,760	38.529,400	352.308,840	229.000,746	267.530,146
6	1.400.000,000	1.009.161,760	38.529,400	352.308,840	229.000,746	267.530,146
7	1.400.000,000	1.009.161,760	38.529,400	352.308,840	229.000,746	267.530,146
8	1.400.000,000	1.009.161,760	38.529,400	352.308,840	229.000,746	267.530,146
9	1.400.000,000	1.009.161,760	38.529,400	352.308,840	229.000,746	267.530,146
10	1.400.000,000	1.009.161,760	38.529,400	352.308,840	229.000,746	575.765,346

Πίνακας 12.3.2: Ανάλυση χρηματοροών(ετήσια δυναμικότητα 200t)

Στον πίνακα 12.3.3 δίνεται η καθαρή παρούσα αξία (NPV) για επιτόκιο προεξόφλησης 7% και ο εσωτερικός βαθμός απόδοσης (IRR) του κεφαλαίου. Για επιτόκιο $i=34\%$ η καθαρή παρούσα αξία μηδενίζεται. Η καθαρή παρούσα αξία για το επιτόκιο που έχει επιλεγεί (7%) είναι θετική, όπως επίσης και ο εσωτερικός βαθμός απόδοσης 34% είναι μεγαλύτερος του επιτοκίου προεξόφλησης (7%), επομένως η επένδυση είναι συμφέρουσα για την μελετούμενη περίοδο των δέκα ετών που έχει ορισθεί από τις παραδοχές.

ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ	
NPV ($i=7\%$)	IRR
1.182.357,89	34%

Πίνακας 12.3.3: Καθαρή παρούσα αξία και εσωτερικός βαθμός απόδοσης

Στον πίνακα 12.3.4 παρουσιάζεται συγκριτικά η ανάλυση κερδοφορίας της εγκατάστασης παραγωγής τροποποιημένων ζεόλιθων συναρτήσει της ετήσιας παραγωγής της μονάδας. Πιο συγκεκριμένα δίνονται τα μεγέθη του παγίου κεφαλαίου επένδυσης, του μοναδιαίου κόστους παραγωγής, των εσόδων, του ετήσιου λειτουργικού κόστους και της περιόδου αποπληρωμής στην περίπτωση η ετήσια παραγωγή είναι 20t, 200t και 600t. Όσο μεγαλύτερη είναι η δυναμικότητα της μονάδας τόσο μικρότερη είναι η περίοδος αποπληρωμής της επένδυσης.

ΕΤΗΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ	20t	200t	600t
1. Πάγιο κεφάλαιο επένδυσης	234.494,000	770.588,000	1.346.644,000
2. Ετήσια παραγωγή τελικού προϊόντος (kg/έτος)	20.000,000	200.000,000	600.000,000
3. Μοναδιαίο κόστος παραγωγής (Ευρώ/kg τελικού προϊόντος)	6,083	5,046	4,903
4. Τιμή πώλησης τελικού προϊόντος (Ευρώ/kg τελικού προϊόντος)	8,439	7,000	6,802
5. Έσοδα (ευρώ/έτος)	168.785,010	1.399.946,952	4.081.298,090
6. Ετήσιο λειτουργικό κόστος (ευρώ/έτος)	121.669,880	1.009.161,760	2.942.032,880
7. Αποσβέσεις	11.724,700	38.529,400	67.332,200
8. Κέρδος προ φόρων (5-6-7)	35.390,430	352.255,792	1.071.933,010
9. Φόροι (35%)	12.386,650	123.289,527	375.176,554
10. Καθαρό κέρδος (8-9+7)	34.728,479	267.495,665	764.088,657
Περίοδος αποπληρωμής	6,752	2,881	1,762

Πίνακας 12.3.4: Ανάλυση κερδοφορίας συναρτήσει της δυναμικότητας της μονάδας.

Στους πίνακες 12.3.5 και 12.3.6 δίνονται οι αναλύσεις χρηματοροών για ετήσιες δυναμικότητες μονάδας 20t και 600t αντίστοιχως.

ΙΔΙΩΤΙΚΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (σε Ευρώ)						
Χρόνος	Έσοδα	Λειτουργ. Κόστος	Αποσβέσεις	Κέρδος προ φόρων	Καθ. Κέρδος μετά φόρων	Καθαρή Χρηματοροή
0						-234.494,000
1	168.785,010	121.669,880	11.724,700	35.390,430	23.003,779	34.728,479
2	168.785,010	121.669,880	11.724,700	35.390,430	23.003,779	34.728,479
3	168.785,010	121.669,880	11.724,700	35.390,430	23.003,779	34.728,479
4	168.785,010	121.669,880	11.724,700	35.390,430	23.003,779	34.728,479
5	168.785,010	121.669,880	11.724,700	35.390,430	23.003,779	34.728,479
6	168.785,010	121.669,880	11.724,700	35.390,430	23.003,779	34.728,479
7	168.785,010	121.669,880	11.724,700	35.390,430	23.003,779	34.728,479
8	168.785,010	121.669,880	11.724,700	35.390,430	23.003,779	34.728,479
9	168.785,010	121.669,880	11.724,700	35.390,430	23.003,779	34.728,479
10	168.785,010	121.669,880	11.724,700	35.390,430	23.003,779	128.526,079

Πίνακας 12.3.5: Ανάλυση χρηματοροών(ετήσια δυναμικότητα 20t)

ΙΔΙΩΤΙΚΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (σε Ευρώ)						
Χρόνος	Έσοδα	Λειτουργ. Κόστος	Αποσβέσεις	Κέρδος προ φόρων	Καθ. Κέρδος μετά φόρων	Καθαρή Χρηματοροή
0						-1.346.644,000
1	4.081.298,090	2.942.032,880	67.332,200	1.071.933,010	696.756,457	764.088,657
2	4.081.298,090	2.942.032,880	67.332,200	1.071.933,010	696.756,457	764.088,657
3	4.081.298,090	2.942.032,880	67.332,200	1.071.933,010	696.756,457	764.088,657
4	4.081.298,090	2.942.032,880	67.332,200	1.071.933,010	696.756,457	764.088,657
5	4.081.298,090	2.942.032,880	67.332,200	1.071.933,010	696.756,457	764.088,657
6	4.081.298,090	2.942.032,880	67.332,200	1.071.933,010	696.756,457	764.088,657
7	4.081.298,090	2.942.032,880	67.332,200	1.071.933,010	696.756,457	764.088,657
8	4.081.298,090	2.942.032,880	67.332,200	1.071.933,010	696.756,457	764.088,657
9	4.081.298,090	2.942.032,880	67.332,200	1.071.933,010	696.756,457	764.088,657
10	4.081.298,090	2.942.032,880	67.332,200	1.071.933,010	696.756,457	1.302.746,257

Πίνακας 12.3.6: Ανάλυση χρηματοροών(ετήσια δυναμικότητα 600t)

Στον πίνακα 12.3.7 δίνονται οι οικονομικοί δείκτες για τις διαφορετικές ετήσιες δυναμικότητες. Είναι φανερό πως όσο μεγαλύτερη είναι δυναμικότητα της μονάδας παραγωγής τροποποιημένου ζεόλιθου τόσο πιο συμφέρουσα είναι επένδυση.

ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ		
ΕΤΗΣΙΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΤΗΤΑ (ΜΤΡΑ)	NPV(i=7%)	IRR
20	53.370,33 €	11%
200	1.182.357,89€	34%
600	4.012.917,00 €	56%

Πίνακας 12.3.7:Καθαρή παρούσα αξία και εσωτερικός βαθμός απόδοσης συναρτήσει ετήσιας παραγωγής της μονάδας

13. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ N_2/CH_4

Στην ενότητα αυτή επιχειρείται να διερευνηθεί με βάση βιβλιογραφικά κυρίως δεδομένα το κατά πόσο είναι σκόπιμη η χρήση του τροποποιημένου κλινοπτιλόλιθου ως προσροφητικό υλικό σε διεργασίες PSA από τεχνικοοικονομική άποψη σε σύγκριση με τον ενεργοποιημένο άνθρακα, εμπορικό, ίσως το πιο ανταγωνιστικό υλικό που χρησιμοποιείται ήδη για τους διαχωρισμούς N_2/CH_4 και CO_2/CH_4

13.1 Κριτήρια επιλογής προσροφητικού υλικού

Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα προσροφητικό υλικό για να έχει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα έναντι άλλων υλικών και να επιλεγεί είναι τα ακόλουθα:

1. Υψηλή εκλεκτικότητα για να επιτυγχάνεται αποτελεσματικός διαχωρισμός ακόμη και μεταξύ ουσιών με παραπλήσιο μέγεθος. Συνήθως εκφράζεται με τον λόγο του ροφούμενου ποσού μιας ουσίας προς το ροφούμενο ποσό μιας άλλης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή, για δεδομένη θερμοκρασία. Η εκλεκτικότητα ενός υλικού εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των πόρων του, από την κατανομή του μεγέθους των πόρων του καθώς και από την φύση των υλικών που πρόκειται να προσροφηθούν.
2. Μεγάλη προσροφητική ικανότητα (high capacity) για να ελαχιστοποιείται το ποσό (ποσοστό) του προσροφητικού υλικού που απαιτείται για δεδομένο διαχωρισμό. Η προσροφητική ικανότητα καθορίζει το ποσό της προσροφώμενης ουσίας που προσλαμβάνεται από το προσροφητικό υλικό ανά μονάδα μάζας (ή όγκου) του προσροφητή. Αποτελεί ίσως το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό για ένα προσροφητικό υλικό. Η μεγάλη προσροφητική ικανότητα του προσροφητή μειώνει την ποσότητα του υλικού που απαιτείται για ένα δεδομένο διαχωρισμό, με συνεπακόλουθη μείωση του όγκου των δοχείων-στηλών που γεμίζονται με το πληρωτικό υλικό. Δεδομένου ότι οι διαστάσεις των δοχείων καθορίζουν το κόστος επένδυσης, μικρότερα δοχεία οδηγούν αναπόφευκτα σε μειωμένο κόστος εξοπλισμού. Θεμελιώδεις ιδιότητες του προσροφητικού υλικού που επηρεάζουν αυτήν την παράμετρο είναι η ειδική επιφάνεια, η χημική φύση της επιφάνειας και το μέγεθος των πόρων. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθορίζουν την ποσότητα του προσροφούμενου υλικού που μπορεί να συγκεντρωθεί ανά μονάδα μάζας του προσροφητή.

3. Ευνοϊκή συμπεριφορά στη μεταφορά μάζας και τις κινητικές για ταχεία προσρόφηση
4. Χημική και θερμική σταθερότητα. Οι προσροφητές συχνά υπόκεινται σε συνθήκες υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών, ή σε μη ευνοϊκό χημικό περιβάλλον. Η καλή σταθερότητα σε τέτοιες συνθήκες είναι απαραίτητη για να εξασφαλιστεί μεγάλη διάρκεια ζωής και συνεχής χρησιμοποίηση του υλικού.
5. Σκληρότητα και μηχανική αντοχή. Είναι προφανές ότι το υλικό πρέπει να έχει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες για την αποφυγή θρυμματισμού, φθοράς λόγω τριβής και διάβρωσης μέσα στις στήλες ή τα δοχεία προσρόφησης. Υψηλή σωρική (bulk) πυκνότητα, αντοχή είναι επιθυμητή και απαραίτητη για ένα καλό προσροφητικό υλικό.
6. Ευκολία αναγέννησης, μεγάλη διάρκεια ζωής
7. Σχετικά χαμηλό κόστος

Είναι προφανές πως η επιλογή του κατάλληλου προσροφητικού υλικού θα στηριχθεί στο κατά πόσο ικανοποιεί τα περισσότερα από τα παραπάνω κριτήρια [127-129].

Οι προσροφητές πρέπει να επιδεικνύουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, που επιτυγχάνεται συνήθως ανάλογα με την μέθοδο σύνθεσης του υλικού. Οι εμπορικοί προσροφητές παραλαμβάνονται σε διάφορες μορφές είτε ως πούδρα, κόκκο, νιφάδα, σφαιρίδιο, κυλινδρικό έκβολο είτε ως ίνα. Οι τέσσερις ευρύτερα χρησιμοποιούμενοι προσροφητές με σειρά μειωμένης εμπορικής χρησιμότητας είναι: ο άνθρακας, (ενεργοποιημένος και μοριακό κόσκινο), οι ζεόλιθοι (συνθετικοί κυρίως αλλά και φυσικοί), silica gel και ενεργοποιημένα αλούμινα. Πρόκειται για υλικά που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα ως προσροφητές σε διάφορες εφαρμογές. Στον πίνακα 13.1.1 αναφέρονται οι αντιπροσωπευτικές ιδιότητες των πιο εμπορικών πορωδών προσροφητικών υλικών.

Προσροφητής	Φύση	Διάμετρος πόρου d_p , nm	Πορώδες σωματιδίων, ϵ_p	Σωματιδιακή πυκνότητα ρ_p , g/cm ³	Ειδική επιφάνεια, S_g , m ² /g
Ενεργοποιημένη αλούμινα	Υδρόφιλη, άμορφη	1.0-7.5	0.50	1.25	320
Silica gel:	Υδρόφιλο-υδρόφοβο, άμορφο	2.2-2.6	0.47	1.09	750-850
Μικρό πορώδες		10.0-15.0	0.71	0.62	300-350
Ενεργοποιημένος άνθρακας	Υδρόφοβος, άμορφος	1.0-2.5	0.4-0.6	0.5-0.9	400-1600
Μικρό πορώδες		>3.0	-	0.6-0.8	200-600
Μοριακό κόσκινο άνθρακα (CMC)	υδρόφοβο	0.-1.0	-	0.98	400
Ζεόλιθος	Πολικός-υδρόφιλος, κρυσταλλικός	0.6-2.0	0.2-0.5	-	400-800
Πολυμερικοί προσροφητές	-	0.4-2.5	0.4-0.55	-	80-700

Πίνακας 13.1 1: Αντιπροσωπευτικές παράμετροι εμπορικών προσροφητών

Για την περίπτωση διαχωρισμού N_2/CH_4 και CO_2/CH_4 που αποτελεί αντικείμενο μελέτης στη συγκεκριμένη εργασία τα υποψήφια προσροφητικά υλικά είναι ο ενεργοποιημένος άνθρακας, και οι φυσικοί ζεόλιθοι. Η επιλογή των δύο αυτών υλικών έγινε βάσει δεδομένων βιομηχανικής και πιλοτικής κλίμακας. Για να αποφασιστεί πιο από τα υλικά αυτά είναι το πλέον ενδεδειγμένο θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ο βαθμός στον οποίο πληρούν τις προαναφερόμενες προϋποθέσεις-κριτήρια καθένα από τα υλικά αλλά και η σημαντικότητα των κριτηρίων αυτών για τον δεδομένο διαχωρισμό.

Δεδομένου ότι για τους διαχωρισμούς N_2/CH_4 και CO_2/CH_4 θα εφαρμοστεί η PSA διεργασία, θα πρέπει να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά εκείνα του προσροφητικού υλικού τα οποία είναι και τα πιο σημαντικά για τη συγκεκριμένη

τεχνολογία και στα οποία θα δοθεί ιδιαίτερη βαρύτητα, αφού θα καθορίσουν την τελική επιλογή του προσροφητή. Έτσι η εκλεκτικότητα αποτελεί πολύ πιο σημαντική ιδιότητα-κριτήριο για ένα υλικό σε σχέση με την προσροφητική ικανότητα στις διεργασίες PSA, καθώς καθιστά τον διαχωρισμό μεταξύ δύο ουσιών πολύ ευκολότερο. Το προσροφητικό υλικό συγκρατεί στους πόρους του την ουσία στην οποία είναι περισσότερο επιλεκτικό αφήνοντας την άλλη ουσία να περάσει ανεμπόδιστα, ή προσροφώντας την σε πολύ μικρότερο ποσοστό.

Το δεύτερο σημαντικό κριτήριο, ίσως και πιο ουσιαστικό από την εκλεκτικότητα για τους διαχωρισμούς σε PSA συστήματα, είναι η ευκολία αναγέννησης του προσροφητικού υλικού. Η ευκολία ή δυσκολία ενός υλικού να αναγεννηθεί επηρεάζει άμεσα το ποσοστό της αρχικής του προσροφητικής ικανότητας που διατηρείται, όπως επίσης τον χρόνο και την ενέργεια που απαιτούνται για την αναγέννηση. Εξάλλου όλες οι εφαρμογές κυκλικών προσροφητικών διεργασιών όπως είναι η PSA βασίζονται στην ευκολία αναγέννησης του προσροφητή, έτσι ώστε το υλικό να λειτουργεί σε διαδοχικούς κύκλους με σταθερή απόδοση.

13.2 Διαχωρισμός N_2/CH_4 : Προσροφητικά υλικά-βιβλιογραφική έρευνα

Ύστερα από βιβλιογραφική έρευνα αναζητήθηκαν και βρέθηκαν τα προσροφητικά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον διαχωρισμό N_2/CH_4 καθώς και η ποσότητα αζώτου και μεθανίου που μπορούν να προσροφήσουν σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Κάποια από τα συλλεγόμενα στοιχεία συγκεντρώθηκαν από ισόθερμες ρόφησης ενός συστατικού, ενώ άλλα από δεδομένα ρόφησης μίγματος N_2/CH_4 . Η συντριπτική πλειοψηφία των υλικών αυτών αναφέρεται σε προσροφητές με ιδιαίτερη προτίμηση, όσον αφορά την προσροφητική ικανότητα, στο μεθάνιο συγκριτικά με το άζωτο.

Στον πίνακα 13.2.2 παρουσιάζονται τα υποψήφια προσροφητικά υλικά βασισμένα στην προσροφητική ικανότητα μεθανίου για τον διαχωρισμό N_2/CH_4 σε χαμηλή πίεση (περίπου 1atm). Οι προσροφητές αυτοί σε χαμηλή πίεση έχουν την μικρότερη προσροφητική ικανότητα, όπως αναμένεται άλλωστε. Η προσροφητική ικανότητα των υλικών αυτών κυμαίνεται από 10-20mg/g μεθανίου σε χαμηλή πίεση.

Όνομα υλικού	Βιβλιογρ. αναφορά	Προσροφητική ικανότητα CH ₄ (mg/g)	Προσροφητική ικανότητα N ₂ (mg/g)	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (psig)
Ενεργοπ. άνθρακας (G2X7/12 από Takeda Industries)	27	12	3,936	0	1
Φύλλα Ενεργοπ. άνθρακα (carbonized foam)	25				1
AX-21 (ενεργ. άνθρακας), Anderson	24	14	3	25	1
Ενεργοπ. άνθρακας (Mega Carbon AX-21)	20			25	1
Ενεργοπ. άνθρακας (G2X7/12 από Takeda Industries)	19	10	3,325	25	1
Ενεργοπ. Άνθρακας	16			26	1
Άνθρακας, Calgon BPL	16	6	4,673	25	1
(A35/4)	16			20	1
NaX ζεόλιθος	15			0	1
Ενεργοπ. άνθρακας (Calgon Carbon BPL)	15			25	1

H-ZSM-5-30 ζεόλιθος	11	7	2,75	40	1
AX-21 (ενεργοπ. Άνθρακας)	10			23	1
BPL (ενεργοπ. Άνθρακας)	10			23	1
CVD τροποποιημένος Na-A ζεόλιθος	10			40	1
5A ζεόλιθος	10	10	1,751	23	1
K04 (ενεργοπ. άνθρακας), K04	8			25	1
Zeόλιθος 5A	8			25	1
Πυρολυμένο χλωρίδιο του πολυβυνιλιδενίου (άνθρακας)	8	6	2,336	25	1
Πυρολυμένη φουρφουραλδεΐδη (άνθρακας)	8	6	2,336	25	1
AlPO ₄ -11	6	1.7	6,178	23	1
AlPO ₄ -17	5.2	3.5	2,6	40	1
NaY ζεόλιθος	5			25	1
AlPO ₄ -11	4.6	1.1	7,316	40	1
AlPO ₄ -18	2.7	1.7	2,779	40	1
MCM-41	2			30	1
Fe- υποκατεστημένο ς καολινίτης	1.4	1.8	1,361	25	1
Ηφαιστειακός άνθρακας	0.5	0.25	3,5	20	1

Πίνακας 13.2.2: Προσροφητές για μεθάνιο και άζωτο σε χαμηλή πίεση

[130]

Στον πίνακα 13.2.3 παρουσιάζονται τα υπονήφια προσροφητικά υλικά βασισμένα στην προσροφητική ικανότητα μεθανίου για τον διαχωρισμό N₂/CH₄ σε μέση πίεση (περίπου 100psig). Αυτοί οι προσροφητές προσφέρουν υψηλότερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τους προσροφητές του πίνακα 1 και αντιπροσωπεύουν σύστημα που απαιτεί μέση συμπίεση της τροφοδοσίας πριν την διεργασία της PSA. Η προσροφητική ικανότητα κυμαίνεται από 50 με 80mg/g σε πίεση 100psig.

Όνομα υλικού	Βιβλιογρ. αναφορά	Προσροφητική ικανότητα CH ₄ (mg/g)	Προσροφητική ικανότητα N ₂ (mg/g)	Θερμοκρασία (C)	Πίεση (psig)
Ενεργοπ. άνθρακας, AX-21		85	69	25	100
Ενεργοποιημένος άνθρακας		80	50	25	100
Ενεργοπ. Άνθρακας (Mega Carbon AX-21)		70		25	100
Anderson AX-21		70	60	25	100
Πυρολυμένο χλωρίδιο του πολυβινυλιδενίου (άνθρακας)		65	55	25	100
Ενεργοπ. άνθρακας, AX-21		60		23	100
NaX ζεόλιθος		50		25	100
Ενεργοπ. άνθρακας, Calgon BPL		50	40	25	100
Ενεργοπ. άνθρακας (A35/4)		50		20	100
Ενεργοπ.		48		26	100

Άνθρακας					
Ενεργοπ. άνθρακας, K04		40		25	100
Ενεργοπ. άνθρακας, BPL		40		23	100
Ενεργοπ. άνθρακας (Calgon Carbon BPL)		40		25	100
Ενεργοπ. άνθρακας		40	34	45	100
5A ζεόλιθος		35	40	23	100
Ζεόλιθος (5A)		32		25	100
NaY ζεόλιθος		30		25	100
Πυρολυμένη φουρφουραλδεϋδη		30	28	25	100
Μοριακό κόσκινο άνθρακα 5A (Takeda)		30	28	20	100
13X Μοριακό κόσκινο		25		35	100
AS ενεργ. άνθρακας		25		35	100
MCM-41		12		30	100
Ηφαιστειακός άνθρακας		2	1	25	100

Πίνακας 13.2.3: Προσροφητές για μεθάνιο και άζωτο σε μέση πίεση (~100 psig) [130]

Στον πίνακα 13.2.4 παρουσιάζονται τα υπονήφια προσροφητικά υλικά βασισμένα στην προσροφητική ικανότητα μεθανίου για τον διαχωρισμό N_2/CH_4 σε υψηλότερη πίεση (περίπου 300psig). Οι προσροφητές αυτοί έχουν την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα, όμως παράλληλα απαιτούν μεγαλύτερη συμπίεση της

τροφοδοσίας (άρα μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας) πριν τον διαχωρισμό με την διεργασία PSA. Έχει αναφερθεί προσροφητική ικανότητα του μεθανίου σε πίεση περίπου 300psig που φτάνει τα 150mg/g.

Όνομα υλικού	Βιβλιογρ. αναφορά	Προσροφητική ικανότητα CH ₄ (mg/g)	Προσροφητική ικανότητα N ₂ (mg/g)	Θερμοκρασία (C)	Πίεση (psig)
Ενεργ. Άνθρακας (Mega Carbon AX-21)		150		25	300
Ενεργ. άνθρακας, AX-21		140		23	300
Anderson AX-21		140	115	25	300
Πυρολυμένο χλωρίδιο του πολυβινυλιδενίου		90	100	25	300
AS ενεργ. Άνθρακας		70		35	300
Ενεργ. άνθρακας, Calgon BPL		70	70	25	300
Ενεργ. Άνθρακας (Calgon Carbon BPL)		65		25	300
NaX ζεόλιθος		60		25	300
Ενεργ. άνθρακας, BPL		60		23	300
NaY ζεόλιθος		55		25	300
13X μοριακό κόσκινο		50		35	300
Πυρολυμένη φουρφουραλδεϋδη		40	50	25	300
MCM-41		24		30	300

Πίνακας 13.2.4: Προσροφητές για μεθάνιο και άζωτο σε υψηλή πίεση (~300 psig) [130]

Στον πίνακα 13.2.5 παρουσιάζονται προσροφητικά υλικά που αναπτύχθηκαν από ευρεσιτεχνίες και βασίζονται στην προσροφητική ικανότητα είτε του αζώτου είτε του μεθανίου. Από την έρευνα των ευρεσιτεχνιών προκύπτει πως ο άνθρακας αποτελεί το υλικό που προτιμάται για την εκλεκτική προσρόφηση του μεθανίου, ενώ ο ζεόλιθος επιλέγεται συνήθως για την εκλεκτική προσρόφηση του αζώτου.

Όνομα υλικού	Προσροφητική ικανότητα CH ₄ (mg/g)	Προσροφητική ικανότητα N ₂ (mg/g)	Θερμοκρασία (C)	Πίεση (atm)
Ιοντοεναλλαγμένος ζεόλιθος με Li		34	23	1
Ζεόλιθος-2		30	20	1
Ba-ETS-4* (σε 30sec), Engelhard	2	11	25	1
Ba-ETS-4* (σε 10min), Engelhard	7	11	25	1
Ενεργοπ. Άνθρακας (ασφαλτούχο και υποασφαλτούχο κάρβουνο)	8		25	1
CTS-1 ή Ba-ETS4*, Engelhard (υπολογιζόμενη πυκνότητα 0.5g/cc)	4	10	27	27
Nusorb-A14	178		25	34
SN20-A1, Westvaco	196		25	34
Μικροπορώδης άνθρακας	13		10	1

* συνθετικό, ιοντοεναλλαγμένο με βάριο τιτανοπυριτικό μοριακό κόσκινο με ειδικά διαμορφωμένο άνοιγμα πόρων 3,7Å

Πίνακας 13.2.5: Προσροφητές για διαχωρισμό N₂/CH₄—βιβλιογραφική έρευνα ευρεσιτεχνιών [130]

13.3 Υποψήφια υλικά (τροποποιημένος φυσικός ζεόλιθος/ενεργοποιημένος άνθρακας)- Σύγκριση

13.3.1 Χαρακτηριστικά κλινοπτιλόλιθου

Στις ενότητες 5 και 7 της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν διεξοδικά τόσο η δομή όσο και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του φυσικού αυτού ορυκτού πόρου.

Στην περίπτωση που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ο τροποποιημένος κλινοπτιλόλιθος ως προσροφητικό υλικό στις κλίνες της PSA μονάδας η αρχή λειτουργίας του διαχωρισμού βασίζεται στην κινητική εκλεκτικότητα δηλαδή στην διαφορά της διαχυτότητας των μορίων στους μικροπόρους του ζεόλιθου. Λόγω των διαφορετικών μοριακών διαστάσεων των μορίων του αζώτου, διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου με κινητικές διαμέτρους 3.64Å, 3.4Å, 3.8Å αντίστοιχως, το άζωτο και το διοξείδιο του άνθρακα διαχέονται γρηγορότερα στην πορώδη δομή του κλινοπτιλόλιθου, σε αντίθεση με το μεγαλύτερο μόριο του μεθανίου που διαχέεται με πολύ αργότερο ρυθμό. Επομένως στον διαχωρισμό που επιτυγχάνεται βάσει της κινητικής εκλεκτικότητας, τα μόρια που διαχέονται ταχύτερα (άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα), συγκρατούνται από το προσροφητικό υλικό, ενώ το μεθάνιο δεν προσροφάται και συλλέγεται ως προϊόν υψηλής πίεσης.

Η χρήση του κλινοπτιλόλιθου για διαχωρισμό αερίων σε βιομηχανική κλίμακα θα μπορούσε ίσως να περιοριστεί από τις διακυμάνσεις που παρουσιάζει η σύσταση του ορυκτού από διαφορετικές τοποθεσίες. Αλλά αυτή η αδυναμία θα μπορεί να ξεπεραστεί με κατάλληλο καθαρισμό του υλικού και τροποποίησή του με αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής [131].

Στον πίνακα 13.3.1.1 δίνεται η αντίστροφη τιμή του χρόνου διάχυσης για την πρόσληψη αζώτου και μεθανίου σε καθαρισμένους και ιοντοεναλλαγμένους κλινοπτιλόλιθους. Όπως φαίνεται ο χρόνος διάχυσης του αζώτου είναι πολύ μικρότερος από αυτόν του μεθανίου γεγονός που ευνοεί τον κινητικό διαχωρισμό των δύο αυτών μορίων χρησιμοποιώντας τροποποιημένο κλινοπτιλόλιθο ως προσροφητή.

Υλικό	(1/s)	
	Άζωτο	Μεθάνιο
Καθαρισμένος κλινοπτιλόλιθος	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Mg-κλινοπτιλόλιθος	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$
Ca- κλινοπτιλόλιθος	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
Na- κλινοπτιλόλιθος	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$
K- κλινοπτιλόλιθος	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$
H- κλινοπτιλόλιθος	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$
Li- κλινοπτιλόλιθος	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$
Mg/Ca (20/80) κλινοπτιλόλιθος	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$
Mg/Ca (50/50) κλινοπτιλόλιθος	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$
Mg/Ca (80/20) κλινοπτιλόλιθος	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-3}$
K/Na (20/80) κλινοπτιλόλιθος	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
K/Na (50/50) κλινοπτιλόλιθος	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$
K/Na (80/20) κλινοπτιλόλιθος	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$
Mg/Na (20/80) κλινοπτιλόλιθος	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$
Mg/Na (50/50) κλινοπτιλόλιθος	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$9.0 \cdot 10^{-5}$
Mg/Na (80/20) κλινοπτιλόλιθος	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$

Πίνακας 13.3.1.1: Αντίστροφες τιμές χρόνου διάχυσης N_2 και CH_4 σε ιοντοεναλλαγμένους κλινοπτιλόλιθους [131]

13.3.2 Χαρακτηριστικά ενεργοποιημένου άνθρακα

Πολλές φυσικές ουσίες χρησιμοποιούνται ως υλικά βάσης για την σύνθεση ενεργοποιημένου άνθρακα μεταξύ των οποίων ξύλο, κάρβουνο, τύρφη, λιγνίτης και κέλυφος καρύδας. Η βασική δομική μονάδα του ενεργοποιημένου άνθρακα είναι παραπλήσια της δομής του γραφίτη. Ο κρύσταλλος του γραφίτη αποτελείται από στρώματα συγχωνευμένων εξαγώνων που συγκρατούνται από ασθενείς δυνάμεις van de Waals. Ο ενεργοποιημένος άνθρακας έχει μία αποδιοργανωμένη μορφή γραφίτη λόγω προσμίξεων αλλά και της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του. Στους πόρους με γωνίες που υπάρχουν στη δομή του ανάμεσα στα στρώματα μοριακών διαστάσεων οφείλονται οι χρήσιμες προσροφητικές του ιδιότητες [132].

Ο καθαρισμός του αέρα, υδατικών αποβλήτων, οι διαχωρισμοί αερίων, η ανάκτηση μετάλλων και διαλυτών, ο αποχρωματισμός, η εξάλειψη οσμών, η χρήση του ως υπόστρωμα καταλύτη αποτελούν μερικές μόνο από τις εφαρμογές του υλικού. Στον πίνακα 13.3.2.1 παρουσιάζεται πως διαμορφώνεται η ζήτηση του ενεργοποιημένου άνθρακα την τελευταία εικοσαετία.

ΖΗΤΗΣΗ	1987	1992	1997	2002	2007
Ολική ζήτηση σε εκατ. \$	154	196	280	399	573
Ζήτηση ανά κατηγορία:					
Συνολική	224	247	339	440	570
Κοκκώδης	111	127	180	240	320
Σκόνη	113	120	159	200	250
Ζήτηση ανά εφαρμογή:					
Υγρή φάση	176	199	265	337	430
Αέρια φάση	48	48	74	103	140

Πίνακας 13.3.2.1.: Ζήτηση ενεργοποιημένου άνθρακα (σε εκατ. lbs)

Πηγή: Freedonia Group, Cleveland, OH

Στη συνέχεια αναφέρεται περιληπτικά όλα τα απαιτούμενα βήματα για την παραγωγή του ενεργοποιημένου άνθρακα. Η παρακάτω διαδικασία ισχύει σε γενικές γραμμές για την πλειονότητα των ανθράκων με μικρές μόνο διαφοροποιήσεις. Το αρχικό υλικό υπόκειται αρχικά σε μία επεξεργασία εξανθράκωσης (carbonization), μετατρέποντας την οργανική ύλη σε στοιχειακό άνθρακα και απομακρύνοντας την μη ανθρακούχο μορφή. Στο στάδιο αυτό εκτός από την μη ανθρακούχο μορφή εξατμίζεται και ένα μεγάλο μέρος άνθρακα μέσω της πυρόλυσης (500-750°C). Έπειτα ακολουθεί η διαδικασία της ενεργοποίησης που μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο μεθόδους: χημική ενεργοποίηση και ενεργοποίηση ατμού. Η ενεργοποίηση ατμού πραγματοποιείται μέσω μίας δεύτερης θερμικής επεξεργασίας του υλικού με κατεργασία ατμού (200-1600°C). Συνήθως χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό αέριο το CO₂ σε υψηλή θερμοκρασία για να διαβρώσει τους πόρους του υλικού. Η χημική ενεργοποίηση περιλαμβάνει την ανάμιξη ανόργανων χημικών ουσιών με το πλούσιο σε άνθρακα υλικό, σε υψηλή θερμοκρασία (συνήθως 800-1000°C). Οι συνηθέστεροι χημικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση είναι το φωσφορικό

οξύ, ο χλωριούχος ψευδάργυρος, το χλωριούχο ασβέστιο και το υδροξείδιο του καλίου [133]. Η χημική ενεργοποίηση διαμορφώνει την πορώδη δομή του άνθρακα και αλλάζει την επιφάνειά του [134]. Μετά την ενεργοποίηση οι χημικές ουσίες εκπλένονται για να επαναχρησιμοποιηθούν.

Ο ενεργός άνθρακας χαρακτηρίζεται από την ιδιαίτερα μεγάλη εσωτερική του επιφάνεια ($400-1600 \text{ m}^2/\text{g}$) και τον μεγάλο όγκο των πόρων του πάνω από $30 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$. Λόγω των υδρόφοβων επιφανειακών ιδιοτήτων του ο ενεργοποιημένος άνθρακας προσροφά εκλεκτικά κυρίως τις οργανικές ουσίες και άλλες μη πολικές ενώσεις από την αέρια φάση. Στην περίπτωση του διαχωρισμού N_2/CH_4 προσροφάται σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό το μεθάνιο σε σχέση με το άζωτο, ακριβώς το αντίθετο από ό,τι συμβαίνει στην περίπτωση του κλινοπτιλόλιθου [135-136].

Όλες οι ποιότητες ενεργοποιημένου άνθρακα σε αντίθεση με το ζεόλιθο χαρακτηρίζονται από μία ευρεία κατανομή μεγέθους πόρων που διακρίνονται σε μακροπόρους (διάμετρος πόρου $>25 \text{ nm}$), μεσοπόρους (διάμετρος πόρου $2-25 \text{ nm}$) και μικροπόρους (διάμετρος πόρου $<2 \text{ nm}$). Η κατανομή του όγκου των πόρων είναι σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την απόδοση του ενεργοποιημένου άνθρακα και καθορίζεται από την μέθοδο παρασκευής του. Οι μακροπόροι δεν αυξάνουν σημαντικά την ειδική επιφάνεια του άνθρακα αλλά παρέχουν την δίοδο για το εσωτερικό του υλικού και τους μικροπόρους. Οι μικροπόροι διαμορφώνονται πρωτίστως κατά την διαδικασία ενεργοποίησης του άνθρακα διαμορφώνοντας έτσι την μεγάλη ειδική επιφάνεια που απαιτείται για την προσρόφηση. Αντίθετα ο κλινοπτιλόλιθος έχει ιδιαίτερα στενή κατανομή μεγέθους πόρων, της τάξης μερικών \AA (συνήθως $5-10 \text{ \AA}$) γεγονός που του επιτρέπει να πραγματοποιεί ιδιαιτέρως δύσκολους κινητικούς διαχωρισμούς ακόμη και μεταξύ μορίων με παραπλήσιες κινητικές διαμέτρους όπως είναι το άζωτο και το μεθάνιο [135].

Στην περίπτωση που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ενεργοποιημένος άνθρακας ως προσροφητικό υλικό στις κλίνες της PSA μονάδας η αρχή λειτουργίας του διαχωρισμού βασίζεται στην εκλεκτικότητα ισορροπίας. Σε τέτοιου είδους διαχωρισμό το πιο ισχυρά προσροφημένο συστατικό του αερίου μίγματος συγκρατείται μέσα στη στήλη, ενώ το υψηλής πίεσης αέριο ρεύμα εξόδου περιέχει το συστατικό που προσροφάται ασθενέστερα από το προσροφητικό υλικό.

13.3.3 Σύγκριση των δύο υλικών

Ο κλινοπιλόλιθος έχοντας υποστεί όξινη καταργασία αποκτά υδροφοβικές ιδιότητες κι έτσι είναι λιγότερο ευαίσθητος στην υγρασία σε σχέση με τον άνθρακα. Επιπλέον είναι λιγότερο επιρρεπής στη φωτιά, τον θρυμματισμό και τον σχηματισμό πούδρας, επομένως απαιτεί πολύ λιγότερο συχνή αντικατάσταση σε σχέση με τον άνθρακα. Η ανάγκη για αντικατάσταση του ζεόλιθου είναι πολύ σπάνια σε βιομηχανική πρακτική, ενώ αντίθετα οι άνθρακες αντικαθίστανται κάθε έξι μήνες μέχρι πέντε χρόνια ή όταν υπάρξει φωτιά στην κλίνη.

Μία σημαντική παράμετρος που καθορίζει την ποσότητα του προσροφητικού υλικού που απαιτείται για δεδομένο διαχωρισμό άρα και το κόστος του υλικού είναι η μάζα των σωματιδίων του προσροφητή σε δοσμένο όγκο (σωρική πυκνότητα). Με βάση τα δεδομένα της βιβλιογραφίας μία μέση τιμή της σωρικής πυκνότητας για ενεργοποιημένο άνθρακα είναι περίπου $0,48 \pm 0,08 \text{ g/cm}^3$, ενώ η αντίστοιχη μέση τιμή για τον κλινοπιλόλιθο είναι $1,39 \pm 0,20 \text{ g/cm}^3$ [137]. Θεωρώντας ότι ο διαχωρισμός βασίζεται στη μάζα του προσροφητικού υλικού, για δεδομένη μάζα υλικού ο όγκος του δοχείου ή στήλης που απαιτείται για την εισαγωγή του προσροφητή είναι κατά πολύ μεγαλύτερος (σχεδόν τριπλάσιος) στην περίπτωση χρησιμοποίησης ενεργοποιημένου άνθρακα. Αυτό συνεπάγεται μεγαλύτερη επιβάρυνση στο κόστος του εξοπλισμού επομένως και στο πάγιο κεφάλαιο της επένδυσης, αφού απαιτείται η αγορά στηλών μεγαλύτερης χωρητικότητας, άρα μεγαλύτερων διαστάσεων.

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η λειτουργική προσροφητική ικανότητα (working capacity) των δύο υλικών. Υπάρχει ένας αριθμός κύκλων (“conditioning cycles”), συνήθως πέντε, στην λειτουργία της PSA μονάδας που απαιτείται για να επιτευχθεί σταθερό ποσοστό προσρόφησης και αναγέννησης. Ο ενεργός άνθρακας αφού υποστεί τους κύκλους αυτούς, έχει ικανότητα προσρόφησης περίπου 50% του ποσοστού που μπορούσε να προσροφήσει το παρθένο υλικό. Ο ζεόλιθος πλεονεκτεί στο σημείο αυτό καθώς διατηρεί το 90% περίπου της προσροφητικής ικανότητας που είχε το παρθένο υλικό πριν υποστεί τους προκαταρκτικούς κύκλους προσρόφησης. Το γεγονός ότι ο ενεργοποιημένος άνθρακας εκροφά μόνο το 50% του ποσοστού που εκροφά το παρθένο υλικό οφείλεται στη συνεχή επαναπρόσληψη μορίων στους μικροπόρους του υλικού. Οι

ουσίες αυτές μπορούν να απομακρυνθούν από τους μικροπόρους μόνο με πυρόλυση, που όμως θα άλλαζε τις ιδιότητες του άνθρακα.

Αντίθετα ο ζεόλιθος έχει συγκεκριμένο μέγεθος πόρων, με στενή κατανομή κι επομένως δεν εμφανίζει το φαινόμενο αυτό. Η λειτουργική προσροφητική ικανότητα ενός προσροφητικού υλικού καθορίζεται από την διαφορά μεταξύ της εκροφούμενης ποσότητας, αφού το υλικό έχει υποστεί τους προκαταρκτικούς κύκλους κατεργασίας, και της ποσότητας που μπορεί να προσροφήσει το παρθένο υλικό. Επομένως πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη η επίδραση των προκαταρκτικών κύκλων προσρόφησης στην μείωση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού αφού στην περίπτωση του άνθρακα η μείωση μπορεί να φτάσει το 50%, κι έτσι θα χρειαστεί έως και διπλάσια ποσότητα υλικού στην κλίνη [138].

Συγκρίνοντας την ικανότητα αναγέννησης των δύο υλικών, άνθρακα και κλινοπιτλόλιθου, μπορούν να ειπωθούν τα παρακάτω: Αν και υπάρχουν διάφορες μέθοδοι αναγέννησης και δεδομένου ότι πρόκειται να εφαρμοσθεί η διεργασία PSA για τους διαχωρισμούς των αερίων, η προσφορότερη μέθοδος είναι η αναγέννηση των υλικών με εναλλαγή πίεσης. Η αναγέννηση του κορεσμένου υλικού πραγματοποιείται με μία βηματική αποσυμπίεση της στήλης που περιέχει το προσροφητικό υλικό σε ατμοσφαιρική πίεση και τελικώς σχεδόν σε συνθήκες κενού. Με βάση τη μέθοδο αυτή αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της προσρόφησης, το αέριο που δεν προσροφήθηκε εξάγεται από την στήλη που περιέχει το πληρωτικό υλικό, φέρνοντας έτσι την πίεση σε χαμηλότερο επίπεδο. Στη συνέχεια η πίεση μέσα στη στήλη μειώνεται ακόμη περισσότερο αναγκάζοντας έτσι την εκρόφιση των προσροφημένων ουσιών. Όπως ήδη προαναφέρθηκε ο κλινοπιτλόλιθος πλεονεκτεί του άνθρακα καθώς μετά την αναγέννηση με τη μέθοδο της μείωσης της πίεσης διατηρεί το 90% σχεδόν της αρχικής του προσροφητικής ικανότητας σε σχέση με το μόλις 50% που διατηρεί ο αναγεννημένος άνθρακας. Για να ανακτήσει το μεγαλύτερο μέρος της προσροφητικής ικανότητας του παρθένου υλικού ο άνθρακας, θα πρέπει να υποστεί άλλη διεργασία αναγέννησης που περιλαμβάνει θερμική κατεργασία του υλικού στους 800-900°C σε ειδικά σχεδιασμένους φούρνους [139-140]. Η θερμική αναγέννηση του ενεργοποιημένου άνθρακα επιτυγχάνει ποσοστό ανάκτησης μέχρι και 90-95% της αρχικής προσροφητικής ικανότητας, αλλά σε καμία περίπτωση δεν πλεονεκτεί της μεθόδου μείωσης της πίεσης καθώς είναι ιδιαιτέρως ενεργοβόρα κι επομένως μη συμφέρουσα οικονομικά. Το κόστος επιβαρύνεται επιπλέον από κόστη μεταφοράς

και εγκατάστασης του υλικού στην περίπτωση που η μονάδα αναγέννησης βρίσκεται εκτός της μονάδας PSA.

Άλλη, εξίσου αποτελεσματική με τη θερμική αναγέννηση, μέθοδος αναγέννησης του άνθρακα είναι η διεργασία με ατμό χαμηλής πίεσης που διέρχεται μέσα από την κλίνη του άνθρακα και απομακρύνει τις ροφημένες ουσίες. Όμως και αυτή η μέθοδος δεν είναι οικονομικά αποδεκτή καθώς περιλαμβάνει επιπλέον κόστη ξήρανσης και ψύξης του υλικού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την χρησιμοποίησή του στον επόμενο κύκλο προσρόφησης.

Ένα πολύ σημαντικό, ίσως και καθοριστικό κριτήριο για την τελική επιλογή του υλικού είναι η πίεση του αερίου τροφοδοσίας, δηλαδή η πίεση με την οποία εισέρχεται το αέριο μίγμα στην κλίνη της PSA μονάδας που περιέχει το πληρωτικό υλικό, αλλά κυρίως η πίεση εξόδου των αερίων από την μονάδα. Δεδομένου ότι η ανάγκη για επιπλέον συμπίεση του αερίου μίγματος είτε στην είσοδο είτε στην έξοδο επιβαρύνει τα συνολικά κόστη των διεργασιών διαχωρισμού, καθώς συνεπάγεται επιπλέον κόστος εξοπλισμού (συμπιεστές) και κόστος λειτουργικό λόγω μεγαλύτερης ενεργειακής κατανάλωσης, η επιλογή του κατάλληλου υλικού θα καθορίσει την οικονομικότητα της διεργασίας. Όπως προαναφέρθηκε το συστατικό που δεν προσροφάται στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί κλινοπτιλόλιθος είναι το μεθάνιο το οποίο εξάγεται από την προσροφητική στήλη σε σχετικά υψηλή πίεση κι επομένως μπορεί να διοχετευθεί στο δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου χωρίς να απαιτείται επιπλέον συμπίεση. Όταν το προσροφητικό υλικό που επιλέγεται για τον διαχωρισμό αζώτου/μεθανίου είναι ο ενεργοποιημένος άνθρακας τότε ο μηχανισμός του διαχωρισμού διαφοροποιείται και το μεθάνιο αποτελεί το πιο ισχυρά προσροφημένο συστατικό του αερίου μίγματος. Έτσι το μεθάνιο συγκρατείται μέσα στη στήλη, ενώ το υψηλής πίεσης αέριο ρεύμα εξόδου είναι πλούσιο σε άζωτο. Κατά το στάδιο της εκρόφησης, για την αναγέννηση του υλικού, η πίεση της κλίνης μειώνεται σημαντικά, άρα και η μερική πίεση του μεθανίου το οποίο τελικά εκροφάται, όμως δεν είναι κατάλληλο για μεταφορά καθώς δεν πληρεί τις προδιαγραφές υψηλής πίεσης, απαιτείται επομένως επιπλέον συμπίεσή του. Είναι φανερό ότι σε αυτήν την περίπτωση ο κλινοπτιλόλιθος έχει το ανταγωνιστικό πλεονέκτημα.

Παράλληλα δε θα πρέπει να αγνοηθεί και η περιβαλλοντική διάσταση του προβλήματος επιλογής κατάλληλου προσροφητικού υλικού, καθώς οι πιθανές περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις συνεπάγονται επιπλέον κόστος. Ακόμη οι κίνδυνοι που εγκυμονούν για την ανθρώπινη υγεία είναι εξίσου σημαντικοί. Ο ενεργοποιημένος

άνθρακας μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα σε άτομα που έρχονται σε επαφή με το υλικό, ιδιαιτέρως όσο η κοκκομετρία του μειώνεται. Η εισπνοή του υλικού μπορεί να προκαλέσει βήχα, δυσκολία στην αναπνοή, και μυικούς ρευματισμούς. Ακόμη υπάρχει το ενδεχόμενο της αυθόρμητης καύσης του υλικού, παράγοντας μονοξειδίο του αζώτου ως προϊόν ατελούς καύσης [141]. Πολλές από τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για να διαμορφώσουν την πορώδη δομή του ενεργού άνθρακα είναι ιδιαιτέρως τοξικές. Η έκθεση σε ατμούς ή σε διαλύματα χλωριούχου ψευδαργύρου μπορεί να προκαλέσει έλκος και εγκαύματα. Αυτές οι ουσίες επαναχρησιμοποιούνται και θα πρέπει να διατίθενται με ασφάλεια σε ειδικές εγκαταστάσεις. Επιπλέον η διαδικασία της εξανθράκωσης απομακρύνει περίπου το 70% κατά βάρος του αρχικού ανθρακούχου υλικού καθώς εξατμίζεται. Εάν ληφθεί υπόψη ότι η παραγωγή του ενεργού άνθρακα υπολογίζεται κατά μέσο όρο σε 700.000 τόννους ετησίως προς το τέλος της δεκαετίας του '90, αυτό συνεπάγεται μία απελευθέρωση στην ατμόσφαιρα περίπου 500.000 τόννων πτητικών (κυρίως διοξειδίο του άνθρακα) ετησίως. Στην περιβαλλοντική αυτή επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με μεγάλα ποσά αερίων θερμοκηπίου θα πρέπει να προστεθούν και τα μεγάλα ποσά ενέργειας που καταναλώνονται στην εξανθράκωση και την ενεργοποίηση [134].

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η διαδικασία παραγωγής ενεργού άνθρακα εγκυμονεί σημαντικούς κινδύνους τόσο για την ατμόσφαιρα και γενικότερα το περιβάλλον όσο και για την ανθρώπινη υγεία. Αντίθετα οι κλινοπτιλολιθικοί τόφοι αποτελούν φυσικούς ορυκτούς πόρους με μεγάλο εμπορικό ενδιαφέρον καθώς έχουν πολύ χαμηλό κόστος, βρίσκονται σε αφθονία, είναι συνήθως καθαροί και μπορούν να εξορυχθούν πολύ εύκολα με απλές τεχνικές μηδενικής σχεδόν επιβάρυνσης για το περιβάλλον.

Τέλος θα πρέπει φυσικά να εξεταστεί και να συγκριθεί το κόστος των δύο προσροφητικών υλικών. Στην περίπτωση του ενεργοποιημένου άνθρακα και με βάση τα δεδομένα που έχουν συλλεχθεί μεταξύ των άλλων και από την εταιρία Calgon Carbon, του μεγαλύτερου παγκοσμίως παραγωγού ενεργού άνθρακα, αναφέρεται ένα μέσο κόστος 0,03euro/kg [142-145]. Φυσικά υπάρχουν διακυμάνσεις στις τιμές, ενώ είναι αυτονόητο πως η τιμή του άνθρακα που έχει χρησιμοποιηθεί προηγουμένως και έχει επανενεργοποιηθεί είναι ακόμη χαμηλότερη. Απ' την άλλη η τιμή του κλινοπτιλόλιθου που δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία είναι 0,1euro/kg με βάση οικονομικά δεδομένα που συλλέχθηκαν από την εταιρία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά

ΑΕ. Η επεξεργασία όμως του υλικού για την παρασκευή τροποποιημένων μορφών ζεόλιθου αυξάνει κατά πολύ το κόστος του προσροφητικού υλικού. Όπως προέκυψε από την οικονομική ανάλυση του κεφαλαίου 12 μία μέση τιμή του τροποποιημένου ζεόλιθου μπορεί να φτάσει σε 7eu/kg. Επομένως η επιλογή του ενεργοποιημένου άνθρακα ως προσροφητικού υλικού συμφέρει εάν ληφθεί υπόψη το κριτήριο του χαμηλού κόστους και μόνο αυτό. Με βάση όμως όλη την ανάλυση και σύγκριση που προηγήθηκε των δύο υλικών, η χρησιμοποίηση του ζεόλιθου είναι σαφώς η επικρατέστερη επιλογή, αφού έχει το ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε όλα τα υπόλοιπα -πλην του κόστους- κριτήρια που πρέπει να πληροί ένα προσροφητικό υλικό προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για τους διαχωρισμούς N_2/CH_4 και CO_2/CH_4 σε μονάδες PSA.

14. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο κλινοπτιλόλιθος αποτελεί ένα φυσικό ορυκτό πόρο, που βρίσκεται σε αφθονία και με τεράστιο εμπορικό ενδιαφέρον λόγω της εύκολης και οικονομικής εξόρυξής του σε αρκετά καθαρή μορφή, αλλά και της δυνατότητάς του να χρησιμοποιείται σε ποικίλες αγροτικές, περιβαλλοντικές, και βιομηχανικές εφαρμογές. Η χαρακτηριστική μικροπορώδης δομή του, το πλήθος των καναλιών και κοιλότητων που διαθέτει, συγκεκριμένων μοριακών διαστάσεων, σε συνδυασμό με τα πολυάριθμα εναλλάξιμα κατιόντα της δομής του, τον καθιστούν εξαιρετικό ιοντοεναλλάκτη και μοριακό κόσκινο. Πολλοί το έχουν χαρακτηρίσει ως θαυματουργό υλικό λόγω του πλήθους των εφαρμογών που το αξιοποιούν και που μελετήθηκαν λεπτομερειακά στο κεφάλαιο 6. Η οικοδομική, η συμπληρωματική διατροφή των ζώων, οι πολυάριθμες αγροτικές εφαρμογές για την αξιοποίηση εδαφικών συστημάτων, τα απορρυπαντικά, η διαχείριση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, η επεξεργασία πόσιμου νερού, οι υδατοκαλλιέργειες, η αποθήκευση ηλιακής ενέργειας, ο έλεγχος της ρύπανσης και των οσμών, ο διαχωρισμός αερίων μιγμάτων, η επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων, η άμμος υγιεινής των κατοικίδιων ζώων, οι ιατρικές εφαρμογές και η αξιοποίηση σε καταλυτικές διεργασίες αποτελούν τις κυριότερες χρήσεις του φυσικού ζεόλιθου.

Από τις παραπάνω εφαρμογές η παρούσα εργασία βασίστηκε στη μελέτη της ιδιότητας του κλινοπτιλόλιθου να χρησιμοποιείται ως μοριακό κόσκινο για το διαχωρισμό αερίων μιγμάτων και πιο συγκεκριμένα για τους διαχωρισμούς N_2 / CH_4 και CO_2 / CH_4 που βρίσκουν εφαρμογή στην αναβάθμιση κοιτασμάτων φυσικού αερίου. Για την επίτευξη υψηλότερης εκλεκτικότητας του προσροφητικού υλικού, ο ζεόλιθος υφίσταται μία σειρά τροποποιήσεων μέσω αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής, οι οποίες μελετήθηκαν εκτενώς στο κεφάλαιο της πειραματικής διαδικασίας.

Αναπτύχθηκε μέθοδος καθαρισμού και μερικής απαλουμίνωσης του ακατέργαστου υλικού με κατεργασία με διάλυμα HCl. Με αυτή τη μέθοδο επιτεύχθηκε ικανοποιητικός καθαρισμός του υλικού, οι πόροι ξεμπλοκάρουν και αυτό διαπιστώνεται με τον αυξημένο μικροπορώδη όγκο και την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του κατεργασμένου υλικού.

Παράλληλα στο κεφάλαιο της πειραματικής διαδικασίας μελετήθηκε η τροποποίηση του κλινοπτιλόλιθου που πραγματοποιήθηκε με ιοντοεναλλακτικές

διεργασίες του υλικού με διάφορα μονοσθενή και δισθενή κατιόντα. Έγινε διερεύνηση των συνθηκών που επηρεάζουν τις αποδόσεις των ιοντοεναλλαγών, πιο συγκεκριμένα προσδιορίστηκε με τη βοήθεια παραγοντικού σχεδιασμού η επίδραση τριών παραμέτρων, της χρονικής διάρκειας των ιοντοεναλλαγών, της συγκέντρωσης του χρησιμοποιούμενου διαλύματος και της θερμοκρασίας στο βαθμό ιοντοεναλλαγής του κλινοπτιλόλιθου με τα διάφορα κατιόντα. Η εύρεση των σημαντικών παραμέτρων για κάθε αντίδραση ιοντοεναλλαγής μπορεί να οδηγήσει στην βελτιστοποίηση των αποδόσεων και την σύνθεση ομοιοντικών μορφών κλινοπτιλόλιθου. Η σύνθεση ομοιοντικών μορφών κλινοπτιλόλιθου διευκολύνει τη συσχέτιση δομής και προσροφητικών ιδιοτήτων και οδηγεί σε πιο ξεκάθαρα συμπεράσματα όσον αφορά την επίδραση του τύπου των εναλλάξιμων κατιόντων με τη δράση του κλινοπτιλόλιθου ως μοριακό κόσκινο. Επομένως θα ήταν ενδιαφέρον λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των μελετούμενων παραμέτρων όπως αυτή προσδιορίστηκε στην παρούσα εργασία να προχωρήσει κανείς στην βελτιστοποίηση των αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής, στη σύνθεση ομοιοντικών μορφών κλινοπτιλόλιθου και στη συνέχεια στον προσδιορισμό των καμπύλων ρόφησης N_2 , CH_4 και CO_2 στα ομοιοντικά δείγματα.

Από τις προκαταρκτικές μετρήσεις ρόφησης N_2 , CH_4 και CO_2 σε τέσσερα ιοντοεναλλαγμένα δείγματα κλινοπτιλόλιθου με ιόντα K, Na, Ca, Mg σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας προέκυψε ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν αρκετά ικανοποιητική εκλεκτικότητα ως προς την ρόφηση CO_2 σε σχέση με το CH_4 . Αντίθετα όσον αφορά το διαχωρισμό N_2/CH_4 τα δείγματα δεν παρουσιάζουν ικανοποιητική διαχωριστική ικανότητα (μικροί λόγοι $N_2/CH_4 < 1$) με εξαίρεση την Ca-μορφή που εμφανίζει τα πιο ελπιδοφόρα αποτελέσματα. Θα ήταν επομένως ιδιαίτερα ενδιαφέροντα η επιπλέον μελέτη να στραφεί στην περαιτέρω βελτιστοποίηση των Ca-κλινοπτιλόλιθων για την ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών προσροφητικών υλικών για τους προαναφερόμενους διαχωρισμούς. Εάν επιτευχθεί εκλεκτικότητα για τον φυσικό Ca-κλινοπτιλόλιθο ανάλογη με την εκλεκτικότητα του συνθετικού, τότε η διαδικασία απόρριψης αζώτου από ένα ρεύμα πλούσιο σε μεθάνιο μέσω κλινοπτιλολιθικών μεμβρανών θα μπορούσε να αποβεί ιδιαίτερος χρήσιμη.

Από τη σύγκριση των δύο υλικών (ζεόλιθος- ενεργός άνθρακας) στο κεφάλαιο 13 που βασίστηκε κυρίως σε βιβλιογραφικά δεδομένα, ο ζεόλιθος προκύπτει να είναι το πιο κατάλληλο προσροφητικό υλικό για τους διαχωρισμούς N_2/CH_4 και CO_2/CH_4 . Πλεονεκτεί του ενεργοποιημένου άνθρακα καθώς πληρεί σε μεγαλύτερο βαθμό όλα

τα κριτήρια που απαιτούνται για ένα καλό προσροφητικό υλικό, ενώ αποτελεί ιδανικό προσροφητή για να χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες PSA. Πιο συγκεκριμένα ο ζεόλιθος:

- Εμφανίζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, ανώτερες του ενεργοποιημένου άνθρακα, είναι λιγότερο επιρρεπής στη φωτιά και λιγότερο ευαίσθητος στην υγρασία
- Έχει πολύ μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και αντικαθίσταται πολύ σπάνια συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα
- Έχει υψηλότερη τιμή σωρικής πυκνότητας, γεγονός που συνεπάγεται μικρότερη επιβάρυνση στο κόστος του εξοπλισμού, άρα και μικρότερο πάγιο κεφάλαιο επένδυσης
- Διατηρεί το 90% περίπου της προσροφητικής ικανότητας που έχει το παρθένο υλικό πριν υποστεί τους προκαταρκτικούς κύκλους προσρόφησης, σε σχέση με τον άνθρακα που διατηρεί μόλις το 50%
- Μετά τον κορεσμό του, το ζεολιθικό υλικό μπορεί να αναγεννηθεί πολύ εύκολα και οικονομικά με την μέθοδο της βηματικής αποσυμπίεσης της στήλης ανακτώντας το μεγαλύτερο ποσοστό της αρχικής προσροφητικής του ικανότητας. Αντίθετα η διεργασία αναγέννησης του άνθρακα με θερμική κατεργασία είναι ιδιαίτερος ενεργοβόρα και μη συμφέρουσα οικονομικά.
- Ενδείκνυται για τον καθαρισμό του φυσικού αερίου και τον εμπλουτισμό του βιοαερίου με χρήση μονάδων PSA για τους διαχωρισμούς, καθώς το αέριο εξόδου της στήλης είναι το επιθυμητό προϊόν, (CH_4) το οποίο βρίσκεται σε σχετικά υψηλή πίεση πληρώντας τις προδιαγραφές για διοχέτευσή του στο δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου χωρίς επιπλέον συμπίεση. Συνεπάγεται επομένως μειωμένο κόστος εξοπλισμού (λιγότεροι συμπιεστές) και μειωμένο λειτουργικό κόστος (μικρότερες ενεργειακές καταναλώσεις)
- Αποτελεί φυσικό ορυκτό πόρο που βρίσκεται σε αφθονία, συνήθως καθαρός και μπορεί να εξορυχθεί με απλές τεχνικές μηδενικής σχεδόν επιβάρυνσης για το περιβάλλον. Αντίθετα ο ενεργοποιημένος άνθρακας αποτελεί ένα συνθετικό προϊόν, που παρασκευάζεται μέσω μίας σύνθετης πολυβηματικής διαδικασίας που εγκυμονεί κινδύνους για το περιβάλλον (συμβολή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου) και την ανθρώπινη υγεία

- Μειονεκτεί ως προς την τιμή του προσροφητικού υλικού σε σχέση με τον ενεργό άνθρακα, όμως το μειονέκτημα αυτό μπορεί να αντισταθμιστεί από όλα τα προαναφερόμενα πλεονεκτήματα του υλικού.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Vincent G. Gomes, Kevin W. K. Yee. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. *Separation and Purification Technology* 28 (2002) 161-171
2. Rosario Hernandez-Huesca, Lourdes Diaz, Gelacio Aguilar-Armenta, Adsorption equilibria and kinetics of CO₂, CH₄ and N₂ in natural zeolites. *Separation and Purification Technology* 15 (1999) 163-173
3. F.A.Mumpton, *Miner. Geol. Natur. Zeol.* 4 (1977) 177
4. J. Goepfner, D.E. Masselmann. *Water Wastes Eng.* 11 (1974) 30
5. Frankiewicz, R.G. Donnelly, in: *Industrial Gas Separations*, American Chemical Society, 1983 pp.213-233
6. Τσιραμπίδης, Α.Ε., Ορυκτός πλούτος, 1991, 72,41 γιατί ο αριθμός είναι σε bold?
7. www.siberg.com/zeolite.htm
8. Διδακτορική διατριβή, Δημήτριος Σ. Παπαιωάννου, Μελέτη των επιπτώσεων στην υγεία των χοίρων από την ενσωμάτωση του ζεόλιθου στην τροφή τους. ΑΠΘ, Τμήμα Κτηνιατρικής, Θεσσαλονίκη 2002
9. www.zeolyst.com/htm/faq.html
10. www.zeolite.ca/ZeoliteOverview.htm
11. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/zeomyb99.pdf>
12. http://the-infoshop.com/study/ti7686_zeolites_industry.html
13. Frost Sullivan, *Zeolites Industry Trends and Worldwide Markets until 2010*
14. www.bccresearch.com/membrane/C118N.html
15. www.iri.tudelft.nl/~sfwww/alexander/zeolite_structure.html
16. <http://www.lenntech.com/zeolites-structure-types.htm>
17. www.bza.org/zeolites.html
18. Ερευνητική εργασία ειδίκευσης, Χαρίκλεια Μολώνη, Ελληνικοί ζεόλιθοι, φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και εφαρμογές. ΕΚΠ, Τμήμα Γεωλογίας, Αθήνα 2003

19. Διπλωματική εργασία, Βασιλική Λιώνη, Μελέτη συμπεριφοράς ζεολιθικών τόφων Σάμου και Έβρου στην δέσμευση αποβλήτων πλούσιων σε αμμωνιακά ιόντα. ΕΚΠ, Τμήμα Γεωλογίας, Αθήνα 2004
20. www.webmineral.com
21. Sheppard R.A. (1984) Characterisation of zeolitic materials in agricultural research. In: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture. Pond W.G., Mumpton F.A. (eds), Boulder, Colorado, Westview Press Inc., pp.81-90
22. Frederick A. Mumpton, *La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States, Vol. 96, Issue 7, 3463-3470, March 30, 1999
23. www.sandb.gr
24. Ramu J., Clark K., Woode G.N., Sarr A.B., Phillips T.D. Adsorption of cholera and heat-labile Escherichia coli enterotoxins by various adsorbents: an in vitro study. *Journal of Food Protection* 60: 358-362
25. Visek W.J. The mode of growth promotion by antibiotics. *Journal of Animal Science* 46: 1447-1469, 1978
26. S.C. Kyriakis, D.S. Papaioannou, C. Alexopoulos, Z. Polizopoulou, E.D. Tzika, C.S. Kyriakis. Experimental studies on safety and efficacy of the dietary use of a clinoptilolite-rich tuff in sows: a review of recent research in Greece. *Microporous and Mesoporous Materials* 51 (2002) 65–74
27. Z. T. Huang and A. M. Petrovic. Soil Processes and Chemical Transport, Clinoptilolite Zeolite Influence Leaching and Nitrogen Use Efficiency in Simulated Sand Based Golf Greens. *J. Environ. Qual.*, Vol. 23, (1994)
28. Ames, L.L. (1967): Zeolite removal of NH_4^+ ions from agricultural waste waters. Proc. 13th Pacific Northwes. Indust. Waste Conf. Washington State Un. Pullman Wash. 135-152
29. Howery, R. Thomas, H. (1965): Ion exchange on the mineral clinoptilolite. *The Journal of Physical Chem.* Vol.69, Feb.1965

30. Breck, D.W. (1974): Zeolites Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use. John Wiley and Sons, N.Y., pg 771
31. Lewis, M.D., (1981): Clinoptilolite as a N, K and Zn source for plants: M.S. Thesis. Colorado State University Fort Collins, pp 118
32. Torii, K., In: L.B. Sand and F.A. Mumpton (Eds), Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Uses, Pergamon, Oxford, 1978, pp 441-450
33. Frederick A. Mumpton, La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry, PNAS, Vol. 96, Issue 7, 3463-3470, (1999)
34. Aliev, S.A., Iskenderov, I.S., Verdiev, K.Z. and Mamedova, S.N., In: ref. 3, pp 109-115
35. Valente, S., Burriesci, N., Cavallaro, S., Zipelli, C. (1984): Utilization of zeolites as soil conditioners in tomato growing. Zeolites 2, 271
36. Valente, S., Burriesci, N., Zipelli, C. Bart. J.C.C. (1984): Studies on zeolites in agriculture. Effect on crop growth of Prunus Percica and Vitis Vinifera. Zeolites 4, 373
37. Minato, H. (1968): Characteristics and uses of natural zeolites. Koatsugasu, pp536-547
38. Pepper, L.L., Ferguson, G.A., Kneebone, W.R. (1982): Clinoptilolite zeolite. A new medium for turfgrass growth. Agronomy Abstracts, Nov 1982, p.145
39. www.zeoponix.com
40. John E. Gruener, Douglas W. Ming, Keith E. Henderson and Charles Galindo, Jr. Common ion effects in zeoponic substrates: wheat plant growth experiment. Microporous and Mesoporous Materials, Volume 61, issues 1-3 pg 223-230 (2003)
41. www.zeolite.com.au/zeolite-fertiliser.html
42. www.bzc.co.uk/zeolites.php
43. www.kemise/kemamne_eng/zeolite_eng.htm
44. www.ceramicindustry.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP_Features_Item/0,2710,67180,00.html
45. <http://www.zeotechcorp.com/5Zeobrite.htm>
46. <http://www.zeolite.com.au/products/zelflocc.html>
47. <http://www.s-s-m.com/Industrial.htm>

48. <http://www.gsaodorcontrol.com/sewage.htm>
49. Bailey S., et al. (1999). « A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals ». Water Research, 33, 2469-2479
50. Pansini M. (1996). “Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection”. Min. Deposita, 31, 563-575
51. www.supersorb.com.au/zeolite.html#zeolite
52. www.gsaresources.com/applications.htm
53. <http://www.s-s-m.com/Industrial.htm>
54. <http://www.lennotech.com/zeolites-removal.htm>
55. www.zeolife.co.uk/agricandhort.htm
56. Mark W. Ackley, Salil U. Rege, Himanshu Saxena, Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, Microporous and Mesoporous Materials 61 (2003) 25-42
57. <http://www.its.caltech.edu/~sciwrite/journal03/A-L/cha.html>
58. Αγγελική Μοίρου Διδακτορική Διατριβή, Κατακράτηση ιόντων βαρέων μετάλλων με φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους, ΕΜΠ, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Αθήνα 2004
59. <http://palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/an/an20/an20-7/an20-702.html>
60. <http://www.zeoliteproducer.com/industrialuses.htm>
61. <http://www.safetysorbzeolita.com/animal-applications.html>
62. Industrial Engineering Chemical Research 1995, 34, pp.591-598
63. <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/fzeolite.pdf>
64. www.zeolife.co.uk/index.htm
65. <http://www.zeolite.ir/applications.htm>
66. <http://www.cheresources.com/zeolitezz.shtml>
67. www.roskill.com/reports/zeolites/contents#8
68. www.zeolyst.com/html/refin.html
69. Thomas Armbruster,(2001) Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. Studies in Surface Science and Catalysis 135. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21 st Century
70. http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/data/pictures/HEU_mod.html

71. Mark W. Ackley, R.F. Giese, and Ralph T. Yang (1992). Clinoptilolite: Untapped potential for kinetic gas separations, Zeolites, 1992, Vol. 12
72. Mark W. Ackley, and Ralph T. Yang (1991). Adsorption Characteristics of High-Exchange Clinoptilolites. Materials and Interfaces
73. Mark W. Ackley, and Ralph T. Yang (1991). Diffusion in ion-exchanged Clinoptilolites. Vol. 37, No 11
74. Helfferich F. (1962). "Ion-exchange kinetics. III. Experimental test on the theory of particle diffusion controlled ion exchange". J. of Phys. Chemistry, 66, 39-44
75. Breck D.W. (1974). "Zeolite molecular sieves". J. Wiley & Sons, 771
76. Ana Radosavljevic-Mihajlovic, Vera Dondur, Alexandra Dakovic, Jovan Lemic and Magdalena Tomasevic-Canovic. Physicochemical and structural characteristics of HEU-type zeolitic tuff treated by hydrochloric acid. J. Serb. Chem. Soc. 69 (4) 272-281 (2004)
77. P. Misaelides, A. Godelitsas, F. Link, H. Baumann, Microporous and Mesoporous Materials 6 (1996) 37
78. H. Akcay, Analytical Application of Natural Zeolite-Modified Carbon Paste Electrodes to Chemical Analysis, P. Misaelides (Ed.) Zeolite '02, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, June 3-7, 2002
79. H. Akcay and H. A. Atay, Modification of clinoptilolite and its application to uranium removal, P. Misaelides (Ed.) Zeolite '02, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, June 3-7, 2002
80. H. Akcay and Z. Inan, Chromium sorption studies of natural and chemically modified Gordes clinoptilolites, P. Misaelides (Ed.) Zeolite '02, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, June 3-7, 2002
81. H. Akcay and O. Oter, Adsorption and desorption studies of Fe (III) on natural and chemically modified zeolites, P. Misaelides (Ed.)

- Zeolite '02, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, June 3-7, 2002
82. Final technical report, Project funded by the European Community under the Industrial Materials Technologies Programme (Brite-EuRam III), Innovative Adsorption System and Process for Cost Efficient Natural Gas Treatment, (1998)
 83. Xiao-wei Cheng, Ying Zhong, Jing Wang, Juan Guo, Qiang Huang, Ying-cai Long, Studies on modification and structural ultra-stabilization of natural STI zeolite, Microporous and Mesoporous Materials 83 (2005) 233-243
 84. <http://digitalcommons.hil.unb.ca/dissertations/AAIMQ23826>
 85. M.F. Brigatti, G. Franchini, P. Frigieri, C. Gardinali, L. Medici, L. Poppi, Treatment of industrial wastewater using zeolite and sepiolite, natural microporous materials, Can. J. Chem. Eng. 77 (1999) 163–168.
 86. J.D. Sherman, Adsorption and ion exchange separations, AIChE Symp. Ser. 74 (1978) 126–132.
 87. Babel, S. and T. A. Kurniawan (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. J Hazard Mater 97(1-3): 219-43.
 88. Alvarez-Ayuso, E., A. Garcia-Sanchez, et al. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. Water Res 37(20): 4855-62.
 89. Vaca Mier, M., R. Lopez Callejas, et al. (2001). Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. Water Res 35(2): 373-8.
 90. El-Bishtawi, R. F. and A. A. Ali (2001). Sorption kinetics of lead ions by zeolite tuff. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng 36(6): 1055-72.
 91. M.J. Semmens, M. Seyfarth, in: L.B. Sand, F.A. Mumpton (Eds), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, New York, 1978, p. 517
 92. M. Loisdou, R.P. Townsend, Zeolites 7 (3) (1987) 153

93. H. Faghihian, M. Ghannadi Marageh, H. Kazemian, *Appl. Radiat. Isot.* 50 (1999) 655
94. A. Langella, M. Pansini, P. Cappelletti, B. de Gennaro, M. de Gennaro, C. Colella, *Microporous and Mesoporous Materials* 37 (2000) 337
95. V. J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, *Water Res.* 36 (2002) 2784
96. C.C. Chao, H. Rastelli, US Patent 5,116,793, 1992
97. D.W. Breck, *Chem. Eng. Prog.* 73 (10) (1977) 44
98. D. O' Connor, P. Barnes, D.R. Bates, D.F. Lander, *Chem. Commun.* (1998) 2527
99. Magdalena Tomasevic-Canovic, Aleksandra Dakovic, George Rottinghaus, Srdan Matijasevic, Mirjana Duricic, *Surfactant modified zeolites-new efficient adsorbents for mycotoxins, Microporous and Mesoporous Materials* 61 (2003) 173-180
100. R. S. Bowman, *Applications of surfactant-modified zeolites to environmental solutions*, P. Misaelides (Ed.) *Zeolite '02, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites*, Thessaloniki, Greece, June 3-7, 2002
101. www.ees.nmt.edu/bowman/research/SMZ/
102. E. Chmielewska, V. Koprda, M. Sirotiak and M. Sutriepka, *Uptake of arsenates and chromates from aqueous effluents by surfactant-loaded clinoptilolite-rich tuff*, P. Misaelides (Ed.) *Zeolite '02, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites*, Thessaloniki, Greece, June 3-7, 2002
103. V.J. Inglezakis, M. D. Loizidou and H. P. Grigoropoulou, *Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite*. *Water Research* Vol. 36, Issue 11, June 2002, pg 2784-2792
104. V.J. Inglezakis, M. D. Loizidou and H. P. Grigoropoulou, *Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility* *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 275, Issue 2, 15 July 2004, Pages 570-576

105. N. Kantiranis et al., The uptake of the Greek Natural Zeolites, Zeolite '02, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, June 3-7, 2002
106. Μέθοδος της S&B Industrial Minerals
107. Aggeliki Moirou, Aikaterini Vaxevanidou, Georgios E. Christidis and Ioannis Paspaliaris, Ion exchange of zeolite Na-Pc with Pb²⁺, Zn²⁺, and Ni²⁺ ions. Clays and Clay Minerals, October 2000, vol. 48, no. 5, pg563-571
108. Mozgawa W., (2000). The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites. J. of Molec. Structure, 555, pg.299-304
109. G. Rodriguez-Fuentes et al., Thermal and cation influence on IR vibrations of modified natural clinoptilolite. Microporous and Mesoporous Materials 20, (1998), pg 269-281
110. Th. Perraki, A. Orfanoudaki, Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. Applied Clay Science 25 (2004), pg 9-16
111. Ana Radosavljevic-Mihajlovic et al., Physicochemical and structural characteristics of HEU-type zeolitic tuff treated by hydrochloric acid. J. Serb. Chem. Soc. 69 (4), (2004), pg273-281
112. JMPTM Version 5, Statistics and Graphics Guide, Copyright 2002 by SAS Institute Inc., Cary, NC, USA
113. A. Galarnau, F. Di Renzo, F. Faujula and J. Vadrine. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research (2001) Studies in Surface Science and Catalysis 135 Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century
114. Yang P., Stolz, J., Armbruster, T., and Gunter, M.E. (1997) Na, K, Rb, Cs exchange in heulandite single crystals: Diffusion kinetics. American Mineralogist, 82, 517-525
115. www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=48 (Perry's Chemical Engineers' Handbook, Process Economics, 7th Edition)
116. <http://www.matche.com/EquipCost/>
117. www.intelligen.com/costanalysis.shtml#c1
118. Οικονομικά δεδομένα S&B Βιομηχανικά Ορυκτά

119. Alfa Aesar, Johnson Matthey, Research Chemicals Metals and Materials, 2005-2006 Catalogue
120. Biochemicals Reagents & Kits, Sigma-Aldrich Co., 2006-2007 Catalogue
121. http://www.environment-agency.gov.uk/subjects/waterres/286587/287169/951022/952863/?version=1&lang=_e
122. Κοινή Υπουργική Απόφαση 48405/346/8-12-2004, «Καθορισμός τιμολογίων υπηρεσιών Ύδρευσης Αποχέτευσης ΕΥΔΑΠ» (ΦΕΚ 1835/Β/10-12-2004)
123. www.taxheaven.gr/sse/article.php?id=256
124. Δ.Ε.Η., Αναλυτικά τιμολόγια βιομηχανικής χρήσης (από 01/09/2005),
<http://www.dei.gr/ecportal.asp?id=1034&nt=18&lang=1>
125. www.osha.gov/SLTC/silicacrystalline/dust/chapter_6.html
126. http://www.fao.org/documents/show_cdr.asp?url_file=/DOCREP/003/V8490E/v8490e02.htm
127. www.worldscibooks.com/nanosci/etextbook/p181/p181_chap1.pdf
128. <http://www.adsorption.com/publications/AdsorbentSel1B.pdf>
129. <http://www.adsorption.com/publications/AdsorbentSel1B.pdf>
130. Report by Anna Lee Tonkovich: Upgrading Methane Using Ultra-Fast Thermal Swing Adsorption, Project No. 41905, January 2004 (http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/FC26-03NT41905/FC26-03NT41905-t1/Tonkovich%20FC26-03NT41905%201-01-04.pdf)
131. Ambalavanan Jayaraman, Arturo J. Hernandez-Maldonado, Ralph T. Yang, Daniel Chinn, Curtis L. Munson, Donald H. Mohr, Clinoptilolite for nitrogen/methane separation, Chemical Engineering Science 59 (2004), pg 2407-2417
132. http://www.emis.vito.be/Index.cfm?PageID=32&profile_action=dsp_Abook&Abook_action=dsp_SingleOrg&Org_id=229
133. <http://www.hallman.org/filter/gac.html>
134. www.ams.usda.gov/nop/NationalList/TAPReviews/ActivatedCarbon.pdf
135. <http://www.activated-carbon.com/solrec4.html>

136. Hassler, John W. Activated Carbon. Chemical Publishing Co., Inc., NY. 1974
137. <http://www.tigg.com/ACTIVATED-CARBON/why-carbons-differ.html>
138. Report, Clean Air Technical Center, CATC Technical Bulletin, Choosing an adsorption system for VOC: carbon, zeolites or polymers? EPA-456/F-99-004 May 1999
139. <http://ourworld.compuserve.com/homepages/ottaway/gac.htm>)
140. <http://www.chemvironcarbon.com/cc/activated-carbon-regeneration/activated-carbon-regeneration.htm>
141. Cheremisinoff, N.P. 1999. Handbook of Industrial Toxicology and Hazardous Materials. New York: Dekker.
142. VOC Controls EPA/452/B-02-001, chapter 1, Carbon Adsorbers, William M. Vatanuk, William L. Klotz, Robbert L. Stallings Sept 1999
143. www.the-innovation-group.com/ChemProfiles/Activated%20Carbon.htm
144. www.watertechonline.com/article.asp?IndexID=5220504
145. Δεδομένα της εταιρίας Calgon Carbon