

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΣΗΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΡΟΦΗΤΙΚΑ**Ι. Κελλαρτζής^{1*}, Φ. Πινακίδου², Ειρ. Διαμαντοπούλου¹, Γ. Σταυρόπουλος¹**¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα²Τμήμα Φυσικής, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα(*kellar.john@gmail.com)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Οι εκπομπές υδραργύρου στην ατμόσφαιρα από μονάδες καύσης στερεών καυσίμων και αποβλήτων είναι ένα ζήτημα που απασχολεί ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια^[1]. Λόγω της υψηλής τοξικότητας και της συσσώρευσης στην τροφική αλυσίδα, ο υδράργυρος μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στον άνθρωπο και στο περιβάλλον. Η απομάκρυνση του υδραργύρου από τα απαέρια καύσης πραγματοποιείται με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα^[2]. Παρ' ότι υπάρχουν υπό διερεύνηση και άλλα υλικά για τον ίδιο σκοπό, ο ενεργός άνθρακας παραμένει η πρώτη επιλογή.

Παράλληλα διεξάγεται έρευνα για την παρασκευή τροποποιημένου ενεργού άνθρακα με αυξημένη ικανότητα κατακράτησης. Παρά την μεγάλη ποσότητα ερευνητικού έργου, ένα βασικό θέμα όπως ο μηχανισμός ρόφησης του υδραργύρου σε ανθρακούχα υλικά δεν είναι διευκρινισμένος. Βασικά ερωτήματα όπως το είδος της ρόφησης και των δεσμών απομένει να διευκρινισθούν για να αποτελέσουν τη βάση για την κατάστρωση των εξισώσεων κινητικής και ισορροπίας που αποτελούν τα απαραίτητα επιστημονικά στοιχεία για την διαστασιολόγηση του εξοπλισμού ρόφησης αλλά και τον υπολογισμό των πραγματικά απαιτούμενων ποσοτήτων ροφητικού στις υφιστάμενες μονάδες έγχυσης ενεργού άνθρακα.

Για τους λόγους αυτούς εξετάστηκε ο μηχανισμός ρόφησης υδραργύρου σε ένα απανθράκωμα ιλύος βιολογικού καθαρισμού που απέδειξε αυξημένη ροφητική ικανότητα σε σχέση με τον εμπορικό ενεργό άνθρακα. Χρησιμοποιήθηκε η πλέον προηγμένη πειραματική μέθοδος ακτίνων Χ, η Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS).

Τα αποτελέσματα της μεθόδου EXAFS έδειξαν ότι ο υδράργυρος είναι δεσμευμένος σε άτομο οξυγόνου και βρίσκεται στη μορφή Hg⁺². Ακόμη η μέθοδος EXAFS έδωσε περαιτέρω λεπτομέρειες για την γεωμετρία και τα μήκη των δεσμών, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι ο υδράργυρος ανάλογα με τη θερμοκρασία ρόφησης ενώνεται είτε με 2 οξυγόνα είτε με 3 οξυγόνα της δομής του πολυέδρου του επιφανειακού μετάλλου.

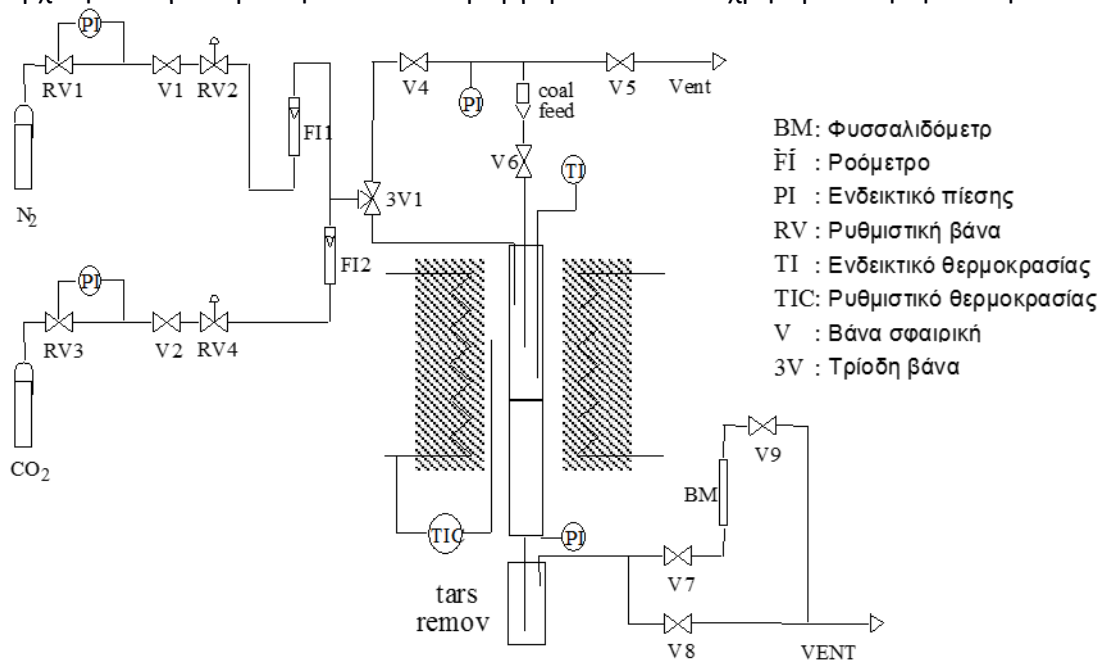
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αρχικές μελέτες έδειξαν ότι ο υδράργυρος ροφάται σχεδόν ολοκληρωτικά με μηχανισμούς χημειορόφησης με πολύ μικρό ή μηδενικό ποσοστό φυσιορόφησης. Επιπλέον δημιουργεί δεσμούς με ιονικές ενώσεις όπως I, Cl, S, O, στη μορφή Hg⁺² ^[3]. Δεν υπάρχουν ενδείξεις ρόφησης στοιχειακού υδραργύρου. Από μελέτες με ακτίνες Χ, (XANES, EXAFS), προέκυψε ότι σε ενεργούς άνθρακες εμποτισμένους με CuCl₂, ο υδράργυρος αντιδρά με το χλώριο δημιουργώντας δεσμό Hg-Cl, με πιθανότερη την οξειδωμένη μορφή HgCl₂. Ακόμη βρέθηκε δεσμευμένος σαν HgS ενώ τα οξειδιά του βρίσκονταν σε μικρές ποσότητες αν και τα ενεργά κέντρα με O₂ φάνηκε να αλληλεπιδρούν ικανοποιητικά με τον Hg ^[4,5]. Πιο λεπτομερείς μελέτες με ακτίνες Χ έδειξαν ότι ο HgO αντιδρά με το Cl με μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων, προς HgCl ή HgCl₂. Το μήκος των δεσμών Hg-Cl, σε άνθρακες κατεργασμένους με χλώριο προσδιορίστηκε σε 2,42 και 2,39Å, αποδεικνύοντας ότι μόνο ένα ηλεκτρόνιο σθένους του Hg συνδέεται με το χλώριο ενώ το άλλο συνδέεται με ενεργό κέντρο C με ομοιοπολικό δεσμό ^[4]. Αυτό είναι ένα μοναδικό, σημαντικό συμπέρασμα που χρειάζεται

επιβεβαίωση ενώ θα πρέπει να διερευνηθεί και ο αντίστοιχος μηχανισμός σε οξυγονούχα ενεργά κέντρα. Πειραματικές δοκιμές στο εργαστήριο Γενικής Χημικής Τεχνολογίας του ΑΠΘ έδειξαν ότι τόσο η παρουσία χλωρίου όσο και οξυγονούχων ομάδων στην δομή των ενεργών ανθράκων αυξάνουν κατά πολύ την ικανότητα κατακράτησης Hg, ^[6]. Στόχος της παρούσης έρευνας είναι η διερεύνηση των χαρακτηριστικών των δεσμών που δημιουργούνται κατά τη ρόφηση του υδραργύρου σε ανθρακούχα υλικά με έμφαση στα προαναφερθέντα ενεργά κέντρα.

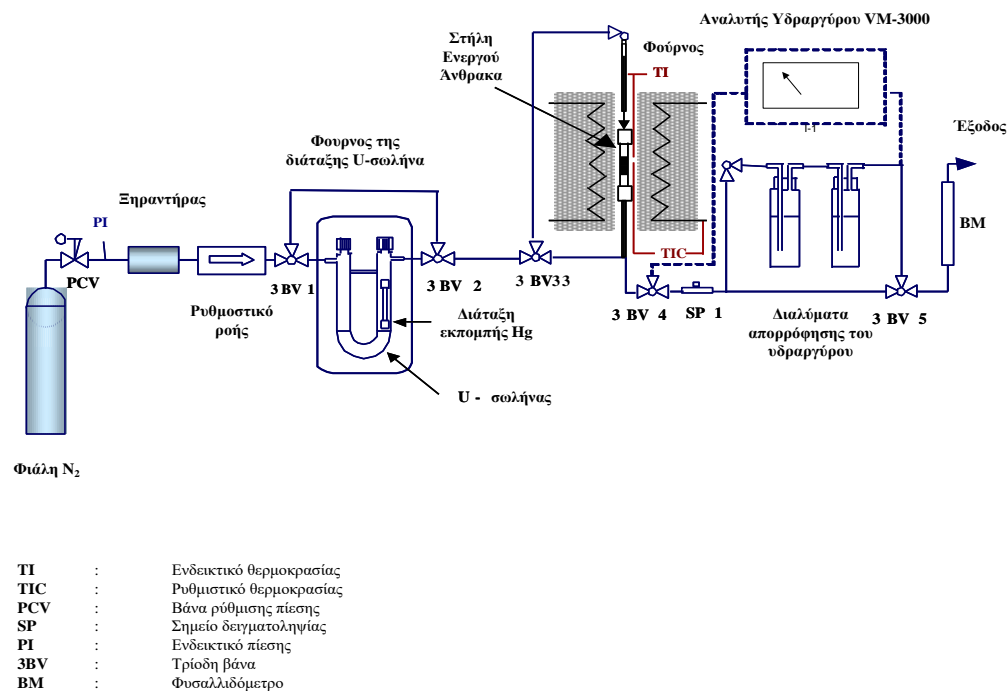
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τόσο η διάταξη εργαστηριακής κλίμακας (Σχήμα 1), στην οποία εκτελέστηκαν τα πειράματα παραγωγής του τροποποιημένου με οξυγόνο απανθρακώματος λύος βιολογικού καθαρισμού, όσο και η αντίστοιχη για την εξέταση της ροφητικής τους ικανότητας (Σχήμα 2), έχουν περιγραφεί σε προηγούμενη εργασία ^[6]. Τα προσροφητικά παράχθηκαν υπό ροή 100 cm³/min αερίου μείγματος 30% O₂ και 70%N₂ στους 800°C και για 15min. Για την εξέταση της ροφητικής τους ικανότητας, 100 mg των παραχθέντων ροφητικών, κοκκομετρίας 90-106 μm, τοποθετήθηκαν μέσα στον αντιδραστήρα του Σχήματος 2. Η θερμοκρασία στην οποία έλαβε χώρα η προσρόφηση είναι 120°C, 150°C και 180°C. Η ροή του αζώτου ρυθμίστηκε με τη χρήση ροόμετρου, στα 100 cm³/min, και η αρχική συγκέντρωση του υδραργύρου που χρησιμοποιήθηκε ήταν 230 μg/cm³.



Σχήμα 1. Εργαστηριακή διάταξη παραγωγής τροποποιημένων με οξυγόνο απανθρακωμάτων

Για τη συνεχή μέτρηση της συγκέντρωσης του υδραργύρου στο αέριο ρεύμα, χρησιμοποιήθηκε Αναλυτής Ατομικής Απορρόφησης Ψυχρού Ατμού (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, CVAAS), της εταιρείας Mercury Instruments Analytical Technologies: Mercury Vapor Monitor VM 3000 – LabAnalyzer 254 Model.



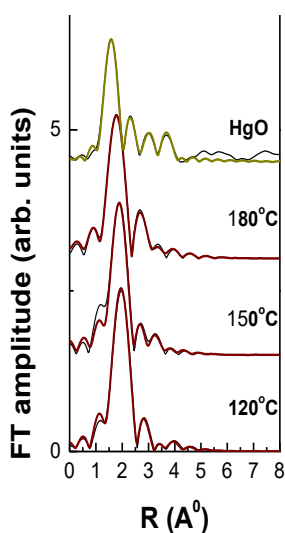
Σχήμα 2. Εργαστηριακή διάταξη προσρόφησης στοιχειακού υδραργύρου

Στη συνέχεια τα κορεσμένα με υδράργυρο δείγματα στάλθηκαν στις εγκαταστάσεις παραγωγής ακτινοβολίας Synchrotron BESSY II, στο Βερολίνο και συγκεκριμένα στο Helmholtz Zentrum όπου εφαρμόστηκε η φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων-X (XAFS) και πιο συγκεκριμένα η Extended X-ray adsorption fine structure spectroscopy (EXAFS) με σκοπό να διερευνηθεί ο μηχανισμός προσρόφησης του υδραργύρου. Το φάσμα ενός δείγματος Hg(II)-οξειδίου χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς για τις EXAFS μετρήσεις. Η ατομική απορρόφηση στα EXAFS φάσματα υπολογίστηκε με χρήση της ATHENA^[7].

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 1. Ροφημένες ποσότητες Hg⁰ στα προσροφητικά.

Δείγμα	Ροφημένη ποσότητα (μg Hg/g)
Char gallικού 120°C	1440
Char gallικού 150°C	1270
Char gallικού 180°C	1100



Σχήμα 3. Fourier Transforms (FT) των k^2 -weighted Hg-L_{III}-edge EXAFS φασμάτων των 3 δειγμάτων και του δείγματος αναφοράς

Πίνακας 2. Αποτελέσματα EXAFS ανάλυσης των 3 δειγμάτων. x είναι το ποσοστό των Hg-ατόμων σε τύπου-A σύμπλεγμα και $1-x$ των τύπου-B ενώ R είναι η απόσταση του κοντινότερου γειτονικού ατόμου.

T (°C)	A-type					B-type			
	x (%)	$R_{\text{Hg-O}}$ (Å) (±0.01)	$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å ⁻²)	$R_{\text{Hg-M}}$ (Å) (±0.03)	$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å ⁻²)	$R_{\text{Hg-O}}$ (Å) (±0.02)	$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å ⁻²)	$R_{\text{Hg-M}}$ (Å) (±0.04)	$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å ⁻²)
120°C	36.9 (±5.0)	2.11	3.9	3.32	20.0	2.33	1.6	3.57	21.3
150°C	25.1 (±7.0)	2.12	2.9	3.34	11.0	2.34	1.4	3.53	14.4
180°C	7.6 (±4.0)	2.13	3.2	3.33	16.4	2.29	3.2	3.51	18.3

Από τον Πίνακα 1 προκύπτει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης από τους 120°C στους 180°C μειώνεται η συνολική ροφημένη ποσότητα του στοιχειακού υδραργύρου. Η ερμηνεία αυτού του φαινομένου δίνεται από τα αποτελέσματα της EXAFS ανάλυσης, στα οποία ο Hg σχηματίζει τόσο τύπου-A συμπλέγματα με τα άτομα O₂ των οκτάεδρων της δομής του επιφανειακού μετάλλου, όσο και τύπου-B συμπλέγματα. Στα τύπου-A συμπλέγματα ο Hg ενώνεται με 2 οξυγόνα ενώ αντίστοιχα σε αυτά των τύπου-B με 3 οξυγόνα.

Και στα 3 δείγματα ο υδράργυρος είναι ενωμένος με οξυγόνο και οι αντίστοιχες αποστάσεις Hg-O και Hg-Μετάλλου είναι 2.11-2.13 Å και 3.32-3.34 Å για τα τύπου-A συμπλέγματα. Ενώ οι αντίστοιχες αποστάσεις για τα τύπου-B συμπλέγματα είναι 2.29-2.34 Å και 3.51-3.57 Å αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία τόσο με τα αντίστοιχα για τη γεωμετρία των δεσμών του Hg^[8] όσο και με τις μελέτες για την προσρόφηση Hg σε οξείδια μετάλλων^[9]. Οι παραπάνω αποστάσεις που υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα της EXAFS ανάλυσης οδηγούν στα εξής δύο σημαντικά συμπεράσματα για την αποσαφήνιση του μηχανισμού προσρόφησης: πρώτον ότι ο Hg συνδέεται με άτομα οξυγόνου και δεύτερον ότι αυτά τα οξυγόνα συνδέονται με μέταλλο το οποίο προέρχεται από την τροποποίηση με O₂ της ιλύος. Με βάση την ανάλυση του ανόργανου μέρους του ανθρακούχου υλικού και το μήκος του δεσμού το μέταλλο αυτό πιθανότατα είναι είτε σίδηρος είτε μαγγάνιο. Σε αντίθετη περίπτωση, για παράδειγμα, για να προέρχονται τα οξυγόνα με τα οποία είναι συνδεδεμένος ο Hg από κάποια καρβοξυλική ομάδα θα έπρεπε το αντίστοιχο μήκος Hg-O να κυμαίνεται μεταξύ 2.03-2.08 Å και να υπάρχουν άτομα O-C σε αποστάσεις 2.6-2.83 Å.

Από τον Πίνακα 2 προκύπτει ακόμα ότι για το δείγμα στους 120°C, περίπου το 37% του χημειοροφημένου Hg βρίσκεται συνδεδεμένο με 2 άτομα οξυγόνου(τύπου-A). Το αντίστοιχο ποσοστό για το δείγμα στους 150 °C μειώνεται στο 25%, ενώ για το δείγμα στους 180 °C στο 7.6%. Αναλογικά αυξάνονται τα ποσοστά των τύπου-B συμπλεγμάτων καθώς υπολογίζονται εκ της διαφοράς από το ποσοστό των τύπου-A και διαμορφώνονται αντίστοιχα για τα 3 δείγματα σε 63%, 75% και 93%. Συνεπώς η αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης ευνοεί το σχηματισμό συντριπτικά περισσότερων τύπου-B συμπλεγμάτων. Η αύξηση αυτών των συμπλεγμάτων οδηγεί σε μείωση της συνολικά ροφημένης ποσότητας Hg καθώς μειώνονται τα διαθέσιμα για πρόροφηση ενεργά κέντρα, επειδή κάθε άτομο Hg απαιτεί 3 οξυγόνα για να προσροφηθεί. Ενώ κατά το σχηματισμό των τύπου-A απαιτούνται 2 μόνο O₂, επιτρέποντας έτσι την προσρόφηση περισσότερων ατόμων Hg και συνεπώς το δείγμα με μεγαλύτερο ποσοστό τύπου-A, δηλαδή αυτό στους 120 °C, εμφανίζει και τη μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια να αποσαφηνιστεί ο μηχανισμός κατακράτησης του στοιχειακού υδραργύρου σε ανθρακούχα ροφητικά. Για αυτό τον σκοπό τροποποιήθηκε με οξυγόνο δείγμα από ιλύ βιολογικού καθαρισμού και υπολογίστηκε η ροφητική του ικανότητα σε υδράργυρο σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες προσρόφησης. Μέσω της EXAFS ανάλυσης που εφαρμόστηκε στα κορεσμένα με Hg δείγματα, εξήχθησαν δύο σημαντικά συμπεράσματα. Πρώτον ότι ο Hg είναι συνδεδεμένος με άτομα οξυγόνου και δεύτερον ότι αυτά τα οξυγόνα προέρχονται από την οξειδωση του επιφανειακού μετάλλου κατά την τροποποίηση της ιλύος με O₂. Τέλος, η αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ροφητικής ικανότητας του δείγματος και αυτό γιατί στις υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοείται ο σχηματισμός τύπου-B συμπλεγμάτων Hg-O. Η αύξηση αυτών των συμπλεγμάτων οδηγεί σε μείωση της συνολικά ροφημένης ποσότητας Hg καθώς μειώνονται τα διαθέσιμα για προσρόφηση ενεργά κέντρα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D. Streets, Q. Zhang, Y. Wu. *Envir. Sci. Technology*. 43 (2009) 2983-2988.
- [2] J. Pavlish, E. Sondreal, M. Mann, E. Olson, K. Galbreath, D. Laudal, S. Benson. *Fuel Proc. Technology*. 82 (2004) 89-165.
- [3] F. Huggins, N. Yap, G. Huffman, C. Senior. *Fuel Proc. Technology*. 82 (2003) 167-196.
- [4] J.-M Zheng, K.J. Shah, J.-S Zhou, S.-Y Pan, P.-C Chiang. *Fuel Proc. Technology*. 167 (2017) 11-17.
- [5] X. Sun, J.-Y Hwang, S. Xie. *Chem. Fuel*. 90 (2011) 1061-1068.
- [6] Ι. Κελλαρτζής, Ε. Διαμαντοπούλου, Ε. Κόκκινος, Μ. Μήτρακας, Γ. Σταυρόπουλος. 11ΠΣΧΜ (2017).
- [7] B. Ravel, M. Newville. *J. Synchrotron Rad.* 12 (2005) 537-541.
- [8] C. Collins, D. Sherman, K. Ragnarsdottir. *Journal. of Colloid and Interface Sci.* 219 (1999) 345-350.
- [9] C. Kim, J. Rytuba, G. Brown. *Journal. of Colloid and Interface Sci.* 271 (2004) 1-15.