



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική εργασία:

«Ικανότητα ενεργών υλικών για απομάκρυνση
φαινολών από συνθετικά διαλύματα»

Ρίβα Βασιλική

Εξεταστική Επιτροπή

Κ. Κομνίτσας, Καθηγητής (επιβλέπων)

Δ. Βάμβουκα, Αναπλ. Καθηγήτρια

Ν. Πασαδάκης, Επίκουρος Καθηγητής

Χανιά

Νοέμβριος 2010

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης το χρονικό διάστημα μεταξύ Νοεμβρίου 2009- Σεπτεμβρίου 2010. Αποτελεί μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας του εργαστηρίου Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και μελετά πειραματικά την ικανότητα απομάκρυνσης φαινολών από συνθετικά διαλύματα με χρήση διαφόρων ενεργών υλικών.

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. Κ. Κομνίτσα για την επιλογή του θέματος, την συμπαράσταση και την καθοδήγησή του κατά τον σχεδιασμό και την εκτέλεση των πειραμάτων, την ανάλυση και αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων και τη συγγραφή του κειμένου.

Ευχαριστώ επίσης την κα. Δ. Βάμβουκα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και τον κ. Ν. Πασαδάκη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την καθοδήγησή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Διδάκτορα κα. Δ.Ζαχαράκη για την αγαστή συνεργασία, που με την πολύτιμη εμπειρία και καθοδήγησή της βοήθησε καθοριστικά στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Γ. Μπαζδάνη για την αμέριστη βοήθεια που μου πρόσφερε σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας αυτής, και τη φοιτήτρια Μ. Σκάρου για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε για τη διεκπεραίωση του πρώτου κοινού μέρους των πειραμάτων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τις Άντα και Αλίνα για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	ii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	1
1.1 Εισαγωγικά στοιχεία	1
1.2 Τύποι ελαιοτριβείων	2
1.3 Χαρακτηριστικά των Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείων (ΥΑΕ)	3
1.4 Βιοτοξικότητα των ΥΑΕ	8
1.5 Επιδράσεις της τοξικότητας των ΥΑΕ στο οικοσύστημα	8
1.6 Νομοθετικό πλαίσιο	9
1.7 Επεξεργασία των ΥΑΕ	10
1.7.1 Φυσική επεξεργασία	11
1.7.2 Φυσικο-χημική επεξεργασία	11
1.7.3 Βιολογική επεξεργασία.....	14
1.7.4 Θερμική επεξεργασία	14
1.7.5 Συνδυασμός μεθόδων	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	144
2.1 Προσρόφηση	14
2.1.1 Διάφορα μέσα προσρόφησης	14
2.1.2 Βασικές αρχές προσρόφησης.....	15
2.1.3 Ισόθερμες προσρόφησης	17
2.2 Αντιδράσεις Fenton	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	21
3.1 Χαρακτηρισμός υλικών	21
3.1.1 Ασβεστόλιθος	21

3.1.2 Οργανικό υλικό	21
3.1.3 Ενεργοποιημένος άνθρακας.....	22
3.1.4 Στοιχειακός σίδηρος	23
3.1.5 Φυσικός ζεόλιθος	23
3.1.6 Εδάφη Παλαιόχωρας (P1 και P2)	24
3.1.7 Διάφορα προϊόντα και παραπροϊόντα του μαγνησίτη	25
3.2 Δοκιμές σε στήλες	59
3.3 Δοκιμές σε κωνικές φιάλες	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο	34
4.1 Αξιολόγηση αποδοτικότητας των ενεργών υλικών σε δοκιμές σε στήλες	34
4.2 Αξιολόγηση αποδοτικότητας των ενεργών υλικών σε δοκιμές σε κωνικές φιάλες	37
4.2.1 Ενεργοποιημένος άνθρακας.....	37
4.2.2 Προϊόντα και παραπροϊόντα μαγνησίτη	41
4.2.3 Στοιχειακός σίδηρος	45
4.3 Αξιολόγηση αποδοτικότητας του επαναχρησιμοποιημένου στοιχειακού σιδήρου σε δοκιμές σε κωνικές φιάλες.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο	59
5.1 Δοκιμές σε στήλες	59
5.2 Δοκιμές σε κωνικές φιάλες	59
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	61

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (ΥΑΕ) (Olive oil mill wastewaters-OOMW), τις τελευταίες δεκαετίες απασχολεί ιδιαιτέρως όλες τις χώρες παραγωγής ελαιολάδου και κυρίως τις χώρες της Μεσογείου, εξαιτίας των σοβαρών αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον. Αυτό οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητά τους σε οργανικό υλικό και κυρίως σε πολυφαινόλες, που αποτελούν και τον βασικό ρύπο των ΥΑΕ και είναι υπεύθυνες για την υποβάθμιση του περιβάλλοντος, εξαιτίας της δυσκολίας που παρουσιάζουν στην αποικοδόμησή τους. Μέχρι τώρα έχουν εξεταστεί διάφορες φυσικο-χημικές, βιολογικές και άλλες συνδυασμένες διεργασίες για την επεξεργασία των ΥΑΕ, με σκοπό την μείωση του οργανικού φορτίου και της τοξικότητάς τους. Στην Ελλάδα εξαιτίας της έλλειψης ενός θεσμοθετημένου νομοθετικού πλαισίου για τη διαχείριση των ΥΑΕ, η τακτική που ακολουθείται είναι η διάθεσή τους σε εξατμισοδεξαμενές με προσθήκη υδρασβέστου για την αύξηση της αλκαλικότητας. Συνεπώς κρίνεται επιτακτική η ανάγκη, να υιοθετηθούν νέες μέθοδοι για την επεξεργασία των ΥΑΕ, πριν την διάθεσή τους στο περιβάλλον, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις κοινωνικοοικονομικές και περιβαλλοντικές παραμέτρους.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνάται η απομάκρυνση των φαινολών από συνθετικά διαλύματα μέσω της προσρόφησής τους σε διάφορα ενεργά υλικά. Στο πρώτο μέρος της πειραματικής διαδικασίας τα διάφορα ενεργά υλικά τοποθετήθηκαν σε στήλες plexiglas οι οποίες τροφοδοτήθηκαν με συνθετικό διάλυμα φαινολών, ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα απομάκρυνσής τους. Αυτή η πειραματική διάταξη ουσιαστικά αποτέλεσε προσομοίωση της κατάστασης που επικρατεί σε διάφορα εδάφη όταν διατίθενται ΥΑΕ. Το δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας περιλαμβάνει δοκιμές μαγνητικής ανάδευσης του συνθετικού διαλύματος φαινολών με παρουσία ενεργών υλικών, ώστε να λάβει χώρα προσρόφηση των φαινολών στην επιφάνεια των ενεργών υλικών. Διερευνήθηκε επίσης η αποτελεσματικότητα των αντιδράσεων Fenton. Επίσης, εκτιμήθηκε η συμπεριφορά ορισμένων ενεργών υλικών μετά από συνεχή επαναχρησιμοποίησή τους για την απομάκρυνση των φαινολών.

Η εργασία δομείται στα εξής κεφάλαια:

Στο πρώτο κεφάλαιο παρατίθεται μια εισαγωγή για τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων και μια εκτενής αναφορά για τις φαινόλες, που αποτελούν το κεντρικό θέμα μελέτης της εργασίας. Επίσης γίνεται αναφορά στις επιπτώσεις των ΥΑΕ στο περιβάλλον καθώς και στις μέχρι τώρα μεθόδους επεξεργασίας τους.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην προσρόφηση, τις καμπύλες προσρόφησης και τις αντιδράσεις Fenton, που αποτέλεσαν το θεωρητικό υπόβαθρο για το σχεδιασμό των πειραματικών δοκιμών.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή των ενεργών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και της πειραματικής μεθοδολογίας.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω διαγραμμάτων, όσον αφορά στην απομάκρυνση των φαινολών από τα συνθετικά διαλύματα.

Και τέλος στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Εισαγωγικά Στοιχεία

Η ελιά και το ελαιόλαδο είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με την ζωή των κατοίκων της Μεσογείου. Το ελαιόλαδο είναι ένα χαρακτηριστικό και πολύτιμο αγροβιομηχανικό προϊόν των μεσογειακών χωρών, το οποίο παράγεται από τις ελιές (κάθε δέντρο ελιάς μπορεί να παράγει μεταξύ 15 και 40 kg καρπούς ετησίως). Η παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου κυμαίνεται περίπου στους 2.500.000 τόνους, που παράγονται από περίπου 750 εκατομμύρια παραγωγικές ελιές, η πλειοψηφία των οποίων είναι στην περιοχή της Μεσογείου. Μόνο στις Μεσογειακές χώρες παράγεται το 97% της συνολικής παραγωγής του ελαιολάδου. Η μεγαλύτερη χώρα παραγωγής ελαιολάδου είναι η Ισπανία, και ακολουθούν κατά σειρά η Ιταλία, η Ελλάδα και η Τουρκία, καθώς και οι Τυνησία, Πορτογαλία, Μαρόκο και Αλγερία. Εκτός της λεκάνης της Μεσογείου ελιές καλλιεργούνται στη Μέση Ανατολή, στις ΗΠΑ, στην Αργεντινή και στην Αυστραλία.

Περίπου 3500 ελαιοτριβεία λειτουργούν σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας και κυρίως σε επαρχίες της Κρήτης, της Πελοποννήσου, των Ιονίων νήσων και της Λέσβου. Η λειτουργία των ελαιοτριβείων είναι εποχιακή, από τον Νοέμβριο ως τον Μάρτιο και κάποιες φορές ως τον Ιούνιο.

Κατά την διαδικασία παραγωγής του χρήσιμου αυτού αγαθού για τη διατροφή μας, παράγεται ετησίως ένας τεράστιος όγκος αποβλήτων, ο οποίος λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου αλλά και των τοξικών συστατικών του (φαινολικές ενώσεις και λίπη), μπορεί να προκαλέσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα (*Israilides et al., 1997*).

Ανάλογα με την μέθοδο παραγωγής του ελαιολάδου (συνεχή ή μη), για κάθε τόνο παραγωγής απορρίπτονται 2-5 m³ υγρά απόβλητα. Η ετήσια παραγωγή των ΥΑΕ από τις χώρες της Μεσογείου που παράγουν ελαιόλαδο, εκτιμάται σε ποσότητες μεγαλύτερες από 30 x 10⁶ m³ (*Sayadi and Ellouz, 1995*).

Διάφορες βιβλιογραφικές έρευνες επισημαίνουν ότι, η διάθεση των αποβλήτων αυτών στους διάφορους αποδέκτες διαταράσσει την ισορροπία των οικοσυστημάτων, δημιουργεί προβλήματα στους χώρους διάθεσης όπως το έδαφος, τα ποτάμια, οι κόλποι και η θάλασσα και τέλος επηρεάζει την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων νερών. Λόγω της ισχυρής φυτοτοξικότητας, έχει αρνητικές επιδράσεις και στην χλωρίδα της περιοχής (*Στασινάκης, 2008*).

1.2 Τύποι Ελαιοτριβείων

Το ελαιόλαδο παράγεται είτε με ασυνεχείς μεθόδους είτε με συνεχείς μεθόδους φυγοκέντρωσης.

Τα ελαιοτριβεία είναι κυρίως τριών τύπων:

- τα παραδοσιακά ή κλασσικά (υδραυλικά)
- τα φυγοκεντρικά τριών φάσεων που η χρήση τους ξεκίνησε τη δεκαετία του '70
- τα φυγοκεντρικά δύο φάσεων που η χρήση τους ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του '90.

Στην Ελλάδα το μεγαλύτερο ποσοστό ανήκει πλέον κυρίως στη δεύτερη κατηγορία αν και λειτουργούν ακόμη ελαιοτριβεία της πρώτης κατηγορίας (Σπάρταλη, 2005).

Παρακάτω παρατίθεται ο Πίνακας 1.1 που παρουσιάζει και συγκρίνει τα χαρακτηριστικά απόβλητα από την παραγωγή του ελαιολάδου και για τους τρεις διαφορετικούς τύπους ελαιοτριβείων που λειτουργούν.

Πίνακας 1.1: Σύγκριση ορισμένων χαρακτηριστικών αποβλήτων από τις τρεις εγκαταστάσεις παραγωγής ελαιολάδου. (www.tdcolive.net)

Χαρακτηριστικό	Παραδοσιακή	3-Φάσεων	2-Φάσεων
Στερεό υπόλειμμα (kg/τόνο καρπού)	330	500	800
Υγρά απόβλητα (L/τόνο καρπού)	600	1.200	250
BOD ₅ υγρών αποβλήτων (g/L)	94	90	99
Πολυφαινόλες στα υγρά απόβλητα (g/L)	100	80	10
Δείκτες πικρότητας	1,4	0,5	-

Από τον Πίνακα 1.1 προκύπτει ότι, με το διφασικό σύστημα παράγεται μεγαλύτερος όγκος στερεού υπολείμματος, και μικρότερος όγκος υγρών αποβλήτων με υψηλές τιμές BOD₅. Είναι επίσης χαρακτηριστικό ότι, η περιεκτικότητα των ΥΑΕ σε πολυφαινόλες είναι μικρότερη στο διφασικό σύστημα, λόγω του χαμηλού όγκου του προστιθέμενου νερού. Τέλος, το ελαιόλαδο που προκύπτει από τη διφασική επεξεργασία είναι υψηλής ποιότητας και ανθεκτικό στην οξείδωση. Με το τριφασικό σύστημα παράγεται μεγαλύτερος όγκος υγρών αποβλήτων αλλά με χαμηλότερες τιμές BOD₅, ενώ στο παραδοσιακό σύστημα, ο όγκος των υγρών αποβλήτων παρουσιάζει υψηλότερες τιμές σε πολυφαινόλες.

1.3 Χαρακτηριστικά των Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείων (ΥΑΕ)

Κατά την παρασκευή του ελαιολάδου προκύπτουν τρεις φάσεις οι οποίες είναι οι εξής: i) ελαιόλαδο (20%), ii) εναπομείναντα στερεά (30%), και iii) υδατικό διάλυμα (50%). Το υδατικό αυτό διάλυμα προέρχεται από το νερό που περιέχει ο καρπός της ελιάς και από το σαρκώδες μέρος του ελαιοκάρπου. Αυτό το μίγμα αποτελεί παραπροϊόν, το οποίο μαζί με το νερό που χρησιμοποιείται στα διάφορα στάδια επεξεργασίας του ελαιολάδου καλείται «υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων ή κοινώς 'κατοίγαρος'» (Olive mill wastewater - OMW), (Χατζημανωλάκης, 2001).

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων χαρακτηρίζονται ως βιομηχανικά απόβλητα, με περιεκτικότητα σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD-Chemical Oxygen Demand) έως και 220 g/L και αντίστοιχα περιεκτικότητα σε βιοχημικά οξυγόνο (BOD-Biochemical Oxygen Demand) μεγαλύτερη από 100 g/L. Η ποσότητα των υγρών αποβλήτων που προκύπτει από τα ελαιοτριβεία κυμαίνεται μεταξύ 0,5-1,5 m³ για 1000 kg ελιών ανάλογα με τη μέθοδο. Στην ασυνεχή μέθοδο παραγωγής ελαιολάδου παράγεται λιγότερη ποσότητα αλλά με μεγαλύτερη πυκνότητα του υγρού αποβλήτου (0,5-1 m³ για 1000 kg ελιάς) σε σχέση με τη μέθοδο φυγοκέντρωσης (1-1,5 m³ για 1000 kg ελιάς).

Η σύσταση των ΥΑΕ είναι η εξής: i) νερό (80-83%), ii) οργανικά συστατικά (15-18%) και iii) ανόργανα συστατικά (κυρίως άλατα του καλίου και φωσφορικά άλατα 2%). Είναι υγρά σκούρου χρώματος με διαφορετικές αποχρώσεις από κίτρινο-πράσινο έως κόκκινο σκοτεινό ή καφέ - μαύρο, θολά, πυκνότητας κυμαινόμενης από 1,015-1,081 g/cm³. Έχουν pH κυμαινόμενο μεταξύ 3-6, χαρακτηριστική οσμή, με υψηλή ρυθμιστική ικανότητα και επιφανειακή τάση και τέλος είναι πλούσια σε οργανικά και ανόργανα συστατικά διαλυμένα στην υδατική κυρίως φάση. Περιέχουν επίσης, αδιάλυτα οργανικά σωματίδια υπό μορφή αιωρήματος, καθώς και σταγονίδια ελαίου που τους προσδίδουν την μορφή γαλακτώματος (Αντωνίου, 2001; Niaounakis and Halvadakis, 2004).

Στον Πίνακα 1.2 παρατίθενται τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ΥΑΕ, θα πρέπει όμως να αναφερθεί ότι οι τιμές αυτές στην βιβλιογραφία παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές και αυτό οφείλεται σε παράγοντες, όπως η ποικιλία ελαιοκάρπων, η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την παραγωγή του ελαιολάδου, η ποιότητα και ωριμότητα των ελιών, η χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, το έδαφος που καλλιεργήθηκαν τα δέντρα ελιάς, η περίοδος της συγκομιδής και οι κλιματολογικές συνθήκες, το χρονικό διάστημα από την συλλογή του ελαιοκάρπου μέχρι την παραγωγή του ελαιόλαδου, καθώς και η αραίωση των αποβλήτων (Mendia et al., 1986).

Πίνακας 1.2: Σύσταση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (Balice et al., 1984; Ramos Cormezana 1986).

Παράμετρος	Τιμή	Κύρια συστατικά
Νερό %	83-92	
Οργανικό κλάσμα %	4-15	
Λίπη %	0,03-1	Υπολείμματα ελαίου
Αζωτούχες ουσίες %	1,2-2,4	Προλίνη, Ιστιδίνη, Γλυκίνη, Αργινίνη, Ασπαρτικό οξύ, Βαλίνη, Γλουταμινικό οξύ, Γλυκοαζαμίνη, Θρεονίνη, Ισολευκίνη, Λευκίνη, Λυσίνη, Μεθειονίνη, Προλίνη, Σερίνη, Τυροσίνη, Φαιναλύνη
Σάκχαρα %	2-8	Γλυκόζη, Φρουκτόζη, Μανόζη, Ραφινόζη, Γαλακτόζη, Ξυλόζη, Ραμνόζη, Αραβινόζη
Πολυαλκοόλες %	0,5-1,5	Γλυκερίνη, Μανιτόλη
Πηκτίνες και τανίνες %	0,4-1,5	
Οργανικά οξέα %	0,5-1,5	Τρυγικό, Οξαλικό, Μηλικό, Γαλακτικό, Φουμαρικό, Κιτρικό, Οξικό, Μηλονικό, Ταρταρικό, κ.α.
Φαινολικά %	0,3-0,8	Φαινόλες: Καφεϊκό οξύ, Κινναμικό οξύ, Κουμαρικό οξύ, Πρωτοκατεχικό οξύ, Βανιλλικό οξύ, Βερατρικό οξύ, p-Υδροξυβενζοϊκό οξύ, Τυροσόλη, Υδροxyτυροσόλη, 2,6-διυδροxyβενζοϊκό οξύ, Συρινγγικό οξύ, Φλαβονοειδή: Απεγινίνη, Λουτεολίνη, Κερκετίνη, Ρουτίνη, Ανθοκυάνες: Κυανιδίνη, Παιονιδίνη, Δελφινιδίνη, Ελευρωπαίνη, Βερμπασκοσίδη
Ανόργανο κλάσμα %	1-1,8	K, P, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, O, S, Ανθρακικά 21%, Φωσφορικά 14%, Άλατα Καλίου 47%, Άλατα Νατρίου 7%, Υπόλοιπα 11%

Φαινολικές ενώσεις ονομάζονται οι ουσίες οι οποίες αποτελούνται από ένα βενζολικό δακτύλιο ο οποίος περιέχει απευθείας ενωμένες μία ή περισσότερες υδροxyλομάδες. Έχουν βρεθεί περισσότερες από 4000 διαφορετικές φαινολικές ενώσεις στα φυτά (Χριστοφορίδου, 2001). Οι φαινόλες που συναντώνται στο ελαιόλαδο προέρχονται από τον καρπό και τα φύλλα της ελιάς και ανήκουν στο πολικό τμήμα του ελαιόλαδου. Η ποσότητά τους στο ελαιόλαδο εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες όπως τις κλιματολογικές συνθήκες (ύψος βροχοπτώσεων, θερμοκρασία) και το υψόμετρο της περιοχής καλλιέργειας του ελαιόδεντρου, τις εργασίες κατά την καλλιέργεια, το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου, την αποθήκευση πριν την επεξεργασία του καρπού και τον τύπο του ελαιοτριβείου που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του ελαιόλαδου (Ryan et al., 1998; Σπάρταλη, 2005).

Στο ελαιόλαδο, περιέχονται εκτός από την τυροσόλη και την υδρόxy-τυροσόλη οι οποίες βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες και άλλα φαινολικά συστατικά, όπως

πολυφαινόλες, παράγωγα του κινναμικού οξέος (ο-κουμαρικό οξύ, ρ-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, καφεϊκό οξύ, σιναιπικό οξύ, 3-υδροξυ-4-μεθοξυκινναμικό οξύ), τα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος (ρ-υδροξυβενζοϊκό οξύ, βανιλλικό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ, γαλλικό οξύ, συριγγικό οξύ, γεντιστικό οξύ), φαινολικές αλκοόλες (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη), το σικιμικό οξύ, παράγωγα του φαινυλοξικού οξέος (ρ-φαινυλοξικό), και οι ενώσεις θυμόλη, καρβακρόλη και οι φλαβονοειδείς ενώσεις καμφερόλη, απιγενίνη, και κερκετίνη (Χριστοφορίδου, 2001).

Από αυτές, οι περισσότερες έχουν βρεθεί και στα ΥΑΕ, αν και ακόμη γίνεται προσπάθεια προσδιορισμού των ενώσεων αυτών στον κατσίγαρο και συσχετίσή τους με το ελαιόλαδο (Mulinacci et al., 2001). Τα ελαιουργεία τριών φάσεων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, χρησιμοποιούν μεγαλύτερες ποσότητες νερού στα διάφορα στάδια εξαγωγής του λαδιού, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ποσότητα φαινολών να περνά στα υγρά απόβλητα.

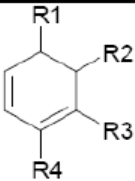
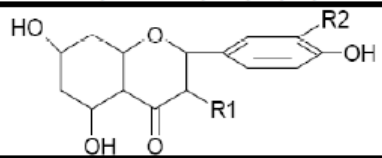
Οι φαινολικές ουσίες είναι ευαίσθητες στο φως και την υψηλή θερμοκρασία, ενώ έχουν αντιοξειδωτική δράση, λόγω του φαινολικού τους δακτυλίου (παγίδες ριζών). Το ελαιόλαδο που έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, παρουσιάζει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην οξείδωση. Αν και η παρουσία των φαινολικών συστατικών έχει συνδεθεί με τη μεγάλη διάρκεια ζωής του ελαιολάδου, δεν έχει πλήρως διευκρινισθεί ποια συγκεκριμένα συστατικά ευθύνονται σε μεγαλύτερο βαθμό για την αντιοξειδωτική του ικανότητα. Εκτός από τις φαινόλες που περιέχονται σε μεγάλες ποσότητες στο ελαιόλαδο (όπως η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη), περιέχεται και ένα πλήθος από άλλα φαινολικά συστατικά, κάποια από αυτά σε πολύ μικρές ποσότητες, που είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν και που πιθανόν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την αντιοξειδωτική ικανότητα του ελαιολάδου (Tsimidou et al., 1991; Σπάρταλη, 2005).

Το οργανικό φορτίο των ΥΑΕ είναι πολύ υψηλό και κατ' αναλογία οι τιμές του BOD₅ και COD, οι οποίες και αποτελούν ένα μέτρο της οργανικής ρύπανσης, κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα. Το μεγαλύτερο μέρος του BOD₅ και του COD είναι υδατοδιαλυτό (60-85%).

Οι φυτοτοξικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα ΥΑΕ αποδίδονται στην ύπαρξη πολυφαινολών, που αν και είναι ποσοτικά υποδεέστερες, είναι ποιοτικά πολύ σημαντικές.

Τα περισσότερα από τα φαινολικά συστατικά που έχουν ανιχνευθεί στα ΥΑΕ, ανήκουν στις κατηγορίες των φαινολικών, φλαβονοειδών παραγώγων και ανθοκυανών. Στον Πίνακα 1.3, αναφέρονται μερικά χαρακτηριστικά από τα φαινολικά συστατικά που έχουν ανιχνευτεί στα ΥΑΕ (Sanjust et al., 1991; Petroni et al., 1995).

Πίνακας 1.3: Χαρακτηριστικά φαινολικά του κατσίγαρου (Αντωνίου, 2001)

Φαινολικά παράγωγα				
R1	R2	R3	R3	
-OH	-OH	-H	-CH=CHCOOH	Καφεϊκό οξύ
-H	-H	-H	-CH=CHCOOH	Κινναμικό οξύ
-H	-H	-OH	-CH=CHCOOH	Κουμαρικό
-OH	-OH	-H	-COOH	Πρωτοκατεχικό οξύ
-OH	-OCH ₃	-H	-COOH	Βανιλλικό Οξύ
-OCH ₃	-OCH ₃	-H	-COOH	Βερατρικό Οξύ
-OH	-H	-H	-COOH	p-Υδροξυβενζοϊκό οξύ
-H	-OH	-H	-CH ₂ CH ₂ O ₂ OH	Τυρσόλη
-OH	-OH	-H	-CH ₂ CH ₂ OH	Υδροξυτυρσόλη
Φλαβονοειδή παράγωγα		R1	R2	
		-H	-H	Απεγινίνη
		-H	-OH	Λουτεολίνη
		-OH	-OH	Κερσετίνη
		-O-Gl-Rh	-OH	Ρουτίνη

Τα ΥΑΕ παρουσιάζουν ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον διότι μεταξύ των άλλων:

- Περιορίζουν την δράση των μικροοργανισμών εκείνων που θα μπορούσαν να αποδομήσουν τα υπόλοιπα συστατικά των ΥΑΕ.
- Προσδίδουν στα απόβλητα τοξικές ιδιότητες έναντι των φυτών καθώς και έναντι πολλών ευαίσθητων υδρόβιων ζωικών ειδών.
- Βιοαποδομούνται με βραδύ σχετικά ρυθμό από εξειδικευμένες και σχετικά ολιγάριθμες ομάδες μικροοργανισμών παρουσιάζοντας έτσι, ανθεκτικότητα στο περιβάλλον.

Μεταξύ άλλων, χαρακτηρίζονται ως βιομηχανικά απόβλητα και μπορούν να προκαλέσουν σε υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα μεγάλες “μεταβολικές εκτροπές” με σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Είναι όμως κατά κανόνα ελεύθερα ενώσεων υψηλού περιβαλλοντικού κινδύνου δηλαδή, δεν περιέχουν όπως άλλοι τύποι βιομηχανικών αποβλήτων βαρέα μέταλλα, αμίαντο ή μη βιοαποδομήσιμες συνθετικές οργανικές ενώσεις. Στον Πίνακα 1.4, συνοψίζονται οι αρνητικές επιδράσεις τους στο περιβάλλον σε σχέση με τα κύρια χαρακτηριστικά τους.

Λόγω της παρουσίας μεγάλων ποσοτήτων πρωτεϊνών, πολυσακχαριτών, ανόργανων αλάτων και άλλων χρήσιμων για την γεωργία ουσιών, όπως π.χ. χουμικά οξέα (*humic acids*), τα ΥΑΕ έχουν υψηλή λιπασματική αξία. Επομένως, μπορούν να

χρησιμοποιηθούν ως ένα φυσικό και με χαμηλό κόστος λίπασμα, το οποίο είναι διαθέσιμο σε αρκετά μεγάλες ποσότητες (Χατζημανωλάκης, 2001).

Εκτός από αυτές τις χρήσιμες ουσίες για την γεωργία, τα ΥΑΕ περιέχουν επίσης φυτοτοξικές και βιοτοξικές ουσίες, οι οποίες εμποδίζουν τα συγκεκριμένα απόβλητα να αποδομηθούν εύκολα. Οι φυτοτοξικές και αντιβακτηριακές επιδράσεις των ΥΑΕ έχουν αποδοθεί στο φαινολικό τους περιεχόμενο. Μετά από αρκετές έρευνες που πραγματοποιήθηκαν εκτιμάται ότι, τα ΥΑΕ περιέχουν τοξικές πολυφαινόλες έως και 1000 φορές περισσότερο τοξικές από ότι στα αστικά λύματα. Στην πραγματικότητα, η παρουσία τέτοιων ουσιών στα ΥΑΕ, αποτελεί την βασικότερη αιτία, όπου καθιστά τα παραπάνω απόβλητα ελάχιστα ή καθόλου βιοαποδομήσιμα και κατά συνέπεια, ακατάλληλα για την επιπλέον χρήση τους ως λίπασμα ή ως νερό άρδευσης.

Πίνακας 1.4: Υγρά Απόβλητα Ελαιοτριβείων και Περιβάλλον (Αντωνίου, 2001)

α/α	Χαρακτηριστικά των ΥΑΕ	Αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον
1	Υψηλή περιεκτικότητα σε χρωστικές	• Περιορισμός φωτοσύνθεσης στα νερά λιμνών, ποταμών και θάλασσας. • Παρεμπόδιση ορατότητας των ψαριών. • Αισθητική υποβάθμιση του περιβάλλοντος.
2	Υψηλή περιεκτικότητα σε ελαιόλαδο και άλλες λιπαρές ενώσεις	• Παρεμπόδιση οξυγόνωσης των νερών. • Μείωση πορώδους του εδάφους.
3	Περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες	• Βιοτοξικότητα – φυτοτοξικότητα (φαινόμενα αλληλοπάθειας). • Περιορισμός δράσης αποδομητών μικροοργανισμών των ΥΑΕ, βιοαποδόμησης από εξειδικευμένες και ολιγάριθμες ομάδες μικροοργανισμών (εμμονή στο περιβάλλον).
4	Υψηλό ποσοστό άλλων τοξικών ενώσεων	• Αποξυγόνωση υδάτινων αποδεκτών. • Φαινόμενα ευτροφισμού.
5	Χαμηλό pH, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα	• Διάβρωση των εδαφών και διείσδυση του στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες. • Ακατάλληλα για άρδευση των περισσότερων καλλιεργειών.

1.4 Βιοτοξικότητα των ΥΑΕ

Τα ΥΑΕ αποτελούν ένα υδατικό φυτικό εκχύλισμα με μεγάλο οργανικό φορτίο, το οποίο δεν βιοαποδομείται εύκολα και η αλόγιστη διάθεσή του σε αποδέκτες μπορεί να επιφέρει περιβαλλοντικές επιπτώσεις περισσότερο ή λιγότερο σημαντικές σε κάθε περίπτωση, ανάλογα με την ικανότητα του αποδέκτη για αυτοκαθαρισμό. Αν εξαιρεθεί το πρόβλημα των δυσάρεστων οσμών, το όξινο pH και η υψηλή αλατότητα που έχουν τα ΥΑΕ, σημαντικό πρόβλημα αποτελεί και η βιοτοξικότητά τους.

Οι πολυφαινόλες που περιέχονται στα ΥΑΕ είναι ουσίες τοξικές που οδηγούν στην εμφάνιση βιοτοξικών φαινομένων και υποβάθμιση του φυσικού περιβάλλοντος. Ο βιοτοξικός χαρακτήρας των φαινολών αποτελεί σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα των βιολογικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα στις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων.

1.5 Επιδράσεις της τοξικότητας των ΥΑΕ στο οικοσύστημα

Η τοξικότητα των ΥΑΕ, που οφείλεται στην περιεκτικότητά τους σε φαινόλες επηρεάζει αρνητικά τους φυτικούς οργανισμούς. Η διάθεση των ΥΑΕ εμποδίζει την βλάστηση διάφορων σπόρων, καθώς επίσης επηρεάζει και την πρόωρη αύξηση διαφορετικών φυτικών ειδών. Έχει επίσης αναφερθεί ότι, η άμεση διάθεση ακατέργαστων ΥΑΕ προκαλεί στα φυτά πτώση των φύλλων και των καρπών τους.

Σημαντική επίσης είναι και η επίδραση των ΥΑΕ στους υδάτινους αποδέκτες. Οι *Niaounakis και Halvadakis (2004)* αναφέρουν ότι, η πιο ορατή επίδραση της ρύπανσης από ΥΑΕ είναι ο χρωματισμός των φυσικών υδάτων, αλλαγή η οποία αποδίδεται στην οξείδωση και τον διαδοχικό πολυμερισμό των ταννινών που προσδίνουν ένα σκοτεινό χρωματισμό στους υδατικούς αποδέκτες. Ένα επιπρόσθετο σοβαρό πρόβλημα το οποίο προκύπτει, είναι η υψηλή περιεκτικότητα των αποβλήτων αυτών σε φώσφορο. Ο φώσφορος επιταχύνει την ανάπτυξη των φυκών και αυξάνει την πιθανότητα για ευτροφισμό, καταστρέφοντας έτσι την οικολογική ισορροπία στις φυσικές υδάτινες λεκάνες. Χαρακτηριστικά, ο φώσφορος δεν μπορεί να αποδομηθεί και έτσι εναποτίθεται (καθιζάνει). Με αυτό τον τρόπο απορροφάται σε μικρό βαθμό διαμέσου της τροφικής αλυσίδας φυτών, ασπόνδυλων ψαριών και πουλιών.

Οι επιδράσεις τους είναι σημαντικές και στο έδαφος λόγω, της παρουσίας αρκετών οξέων, ανόργανων και οργανικών ενώσεων, μειώνοντας έτσι, την ικανότητα του εδάφους για ανταλλαγή κατιόντων. Αποτέλεσμα αυτής της μείωσης είναι η καταστροφή πολλών μικροοργανισμών, καθώς και η υποβάθμιση της γονιμότητας του εδάφους. Παράλληλα, με την διείσδυση των ΥΑΕ στο έδαφος προκαλείται διάλυση των ανθρακικών αλάτων καθώς και μεταβολή του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της περιεκτικότητας των θρεπτικών ουσιών, των φαινολικών ενώσεων και της βιολογικής δραστηριότητας. Οι *Cox et al. (1997)* σε σχετική έρευνα κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι,

η επίδραση των ΥΑΕ προκαλεί αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανικό άνθρακα και μείωση του πορώδους. Επίσης, σε άλλη έρευνα (Perez et al., 1986), παρατηρήθηκε αύξηση του ολικού αριθμού μικροβίων μετά την διάθεση των ΥΑΕ στο έδαφος. Η διάθεση αυτή προκάλεσε αύξηση των βακτηρίων *Coryneform* και μείωση του Βακίλου (*Bacillus*).

Η πιο κοινώς χρησιμοποιούμενη τεχνική διαχείρισης των ΥΑΕ στις Μεσογειακές χώρες, είναι η διάθεσή τους σε εξατμισοδεξαμενές. Επιπλέον, κοινή πρακτική διαχείρισης αποτελεί η άμεση διάθεσή τους σε εδάφη, παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχουν σαφείς και αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με τις επιπτώσεις που προκαλούνται στα εδάφη και το περιβάλλον. Σε σχετική πρόσφατη έρευνα (Kanvadias et al., 2010) αναφέρεται ότι σε ενεργές περιοχές διάθεσης ΥΑΕ, παρατηρείται μείωση της περιεκτικότητας σε ανθρακικές ενώσεις, ενώ αυξάνονται η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η περιεκτικότητα σε Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NH_4^+ και ιδιαίτερα K^+ . Το pH του εδάφους παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστο σε βάθος χρόνου. Η περιεκτικότητα σε φαινόλες, συνολικό N, διαθέσιμο P και PO_4^{3-} είναι υψηλότερη στα επιφανειακά δείγματα εδαφών που συλλέχθηκαν από σημεία κοντά στα τοιχώματα των εξατμισοδεξαμενών διάθεσης των ΥΑΕ. Η μακροχρόνια και ανεξέλεγκτη διάθεση των ΥΑΕ σε εδάφη, προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στις ιδιότητές τους και κατά συνέπεια αυξάνει τον κίνδυνο ρύπανσης των υπόγειων υδάτων.

Τέλος, όσον αφορά στην επίδραση των ΥΑΕ στην ατμόσφαιρα, δεν υπάρχουν πολλές σχετικές έρευνες. Οι Balice et al., (1986) ανέφεραν ότι, λόγω της αναερόβιας ζύμωσης των ΥΑΕ, εκλύεται μεθάνιο και άλλα αέρια (υδρόθειο, κ.τ.λ.) από τις φυτικές υδάτινες εκτάσεις και από τις εγκαταστάσεις των λιμνών εξάτμισης. Η αναερόβια ζύμωση όπως είναι γνωστό, δημιουργεί δυσάρεστες οσμές με άμεσο αποτέλεσμα την συσσώρευση εντόμων και την αισθητική υποβάθμιση του περιβάλλοντος (Αγγελής, 2001).

1.6 Νομοθετικό Πλαίσιο

Δεδομένου ότι τα ΥΑΕ παράγονται κυρίως στην περιοχή της Μεσογείου, η πολιτική της Ε.Ε. δεν έχει θεσπίσει συγκεκριμένες κοινές Οδηγίες για τη διαχείριση τους. Η Οδηγία του Συμβουλίου της Ε.Ε. 91/271/EEC για την “επεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων” αφορά στην προστασία του περιβάλλοντος από τα δυσμενή αποτελέσματα της διάθεσης των αστικών και γεωκτηνοτροφικών υγρών αποβλήτων. Η αποτελεσματική επεξεργασία τους πρέπει επομένως να εφαρμοστεί πριν τα υγρά απόβλητα διατεθούν σε υδάτινους αποδέκτες, ενώ τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα πρέπει να είναι κατάλληλα για επαναχρησιμοποίηση. Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, για τα ομογενοποιημένα αφιτράριστα υγρά απόβλητα οι τιμές των παραμέτρων BOD_5 και το COD δεν πρέπει να ξεπερνούν τα 25 και 125 mg/L O_2 , αντίστοιχα. Οι πρακτικές που εφαρμόζονται σήμερα, περιλαμβάνουν τη διάθεση των ΥΑΕ σε εδάφη, κοντά σε ποτάμια, λίμνες ή θάλασσες και την αποθήκευση, εξάτμιση στις δεξαμενές, που προκαλούν κατά συνέπεια σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα όπως η ρύπανση των

υδατικών πόρων. Ένα εξίσου σημαντικό πρόβλημα είναι η έλλειψη ενός νομοθετικού πλαισίου όσον αφορά στο έδαφος. Η παρουσία της οργανικής ουσίας όπως και πολλές ανόργανες ενώσεις (άζωτο, φώσφορος, κάλιο) αποτελούν αιτία ρύπανσης, όταν τα ΥΑΕ διατίθενται σε υδάτινους πόρους, ενώ όταν διατίθενται σε εδάφη παρατηρείται διάβρωση που μπορεί να έχει καθοριστικό ρόλο στη γονιμότητα του εδάφους. (Rinaldi *et al.*, 2003; Kapellakis *et al.*, 2008; Zaharaki and Komnitsas, 2009).

Στην Ελλάδα δεν υπάρχει κανένας συγκεκριμένος κανονισμός σχετικά με την διάθεση των ΥΑΕ. Οι αρχές για τη διαχείριση των ΥΑΕ είναι βασισμένες στον ελληνικό νόμο 1650/86 "για την προστασία του περιβάλλοντος", σύμφωνα με τον οποίο οι ιδιοκτήτες των ελαιοτριβείων είναι υποχρεωμένοι να καταθέσουν μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Η ενημερωμένη εγκύκλιος Υ.Μ./7584/223111992 (αριθμού 4419/23101992) αναφέρεται στα προβλήματα λόγω της διάθεσης των ΥΑΕ, την ανάγκη μιας αποδοτικής προ-επεξεργασίας και την απαραίτητη προσοχή ώστε να αποφευχθεί η διάθεσή τους σε διάφορους υδάτινους πόρους. Κάθε νομαρχία είναι αρμόδια για την υιοθέτηση της ορθής διαχείρισης των ΥΑΕ. Η έκδοση άδειας ελαιοτριβείων παρέχεται υπό τον όρο να λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα διαχείρισης των ΥΑΕ, όπως η προεπεξεργασία τους με τη προσθήκη υδρασβέστου πριν την διάθεσή τους, η ιζηματοποίησή τους με φυσικό τρόπο και η διαχείριση των μεμονωμένων κλασμάτων που διατίθενται στις εξατμισοδεξαμενές. Εντούτοις, δεν υπάρχει καμία τεχνική επεξεργασία που μπορεί να εξασφαλίσει ικανοποιητική αποδοτικότητα με κόστος εφαρμογής μέσα στα οικονομικά πλαίσια του ιδιοκτήτη του ελαιοτριβείου, λαμβάνοντας υπόψη τη γεωγραφική του θέση και το μέγεθος των εγκαταστάσεων (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006; Zaharaki and Komnitsas, 2009).

Στην Κρήτη, τα ΥΑΕ εξακολουθούσαν να διατίθενται ανεξέλεγκτα στο περιβάλλον έως το 1987. Αξιοσημείωτο είναι ότι περίπου το 80-90% της συνολικής ποσότητας των ΥΑΕ διατίθονταν στους παρακείμενους ποταμούς (Voreadou, 1994). Από τότε, οι τοπικές αρχές απαγόρευσαν την ανεξέλεγκτη διάθεσή τους σε υδροβιότοπους και οι ιδιοκτήτες είναι υποχρεωμένοι να κατασκευάσουν μονάδες επεξεργασίας, που περιλαμβάνει τη ανάμιξη των ΥΑΕ με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και την απομάκρυνση των ελαίων κατά την ιζηματοποίηση, καθώς και την κατασκευή εξατμισοδεξαμενών με χαμηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης. Για να αποφευχθεί η πιθανότητα μεταφοράς εκχυλισμάτων προς τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα μετά την εξάτμιση των ΥΑΕ, τοποθετείται στρώμα αργίλου στο κατώτερο σημείο της εξατμισοδεξαμενής (Kapellakis *et al.*, 2002; 2006).

1.7 Επεξεργασία των ΥΑΕ

Η διάθεση μη επεξεργασμένων ΥΑΕ σε εδάφη και σε καλλιέργειες ως λίπασμα είναι μια κοινή πρακτική, εξαιτίας του οργανικού υλικού και των θρεπτικών συστατικών που περιέχονται και θα μπορούσαν να βελτιώσουν την ποιότητα των ξηρών εδαφών, ειδικά για τις χώρες παραγωγής του ελαιολάδου που βρίσκονται σε ξηρές, ημιάγονες

περιοχές. Εντούτοις το πρόβλημα της διάθεσης των ΥΑΕ δεν επιλύεται με τον τρόπο αυτό, διότι τα ΥΑΕ προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στην υδρόβια ζωή, όπως αλλαγή του χρώματος των φυσικών υδάτων, τοξικότητα και οσμές. Μια ισορροπημένη μέθοδος αφορά σε διάθεση προεπεξεργασμένων ΥΑΕ σε κατάλληλα διαμορφωμένες εδαφικές εκτάσεις. Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα είναι το γεγονός ότι η προεπεξεργασία των ΥΑΕ, θα πρέπει να βελτιώνει την ποιότητά τους καθώς επίσης και να απομακρύνει το μεγαλύτερο μέρος της τοξικότητάς τους (Saviozzi *et al*, 2001; Lopez-Piñeiro *et al*, 2007; Saadi *et al*, 2007).

1.7.1 Φυσική Επεξεργασία

Οι φυσικές διεργασίες περιλαμβάνουν το διαχωρισμό των ΥΑΕ σε διαφορετικές φάσεις με χρήση μηχανικών μέσων. Χρησιμοποιείται μέχρι τώρα για την επεξεργασία των ΥΑΕ αν και δεν είναι επαρκής τεχνική για να μειώσει το οργανικό φορτίο και την τοξικότητα των αποβλήτων στα επιτρεπτά όρια. Πριν από τη βιολογική επεξεργασία συνήθως λαμβάνει χώρα αραίωση των ΥΑΕ για να μειώσει την τοξικότητα ως προς τους μικροοργανισμούς που είναι υπεύθυνοι για την αποσύνθεση της οργανικής ουσίας. Η εξάτμιση και η ιζηματοποίηση μπορούν να αυξήσουν την συγκέντρωση των ΥΑΕ κατά 70-75%, κυρίως μέσω αφυδάτωσης και διαχωρισμού φάσεων. Και στις δύο διεργασίες υπάρχουν ιδιαίτερα προβλήματα στις ανοιχτές περιοχές με μυρωδιές ενώ η υπόλοιπη ποσότητα των ΥΑΕ που απομένει απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία. Η διήθηση και η φυγοκέντρωση αυξάνουν το pH και την αγωγιμότητα των αποβλήτων καθώς επίσης και την απομάκρυνση της οργανικής ύλης (Paredes *et al*, 1998; Potoglou *et al*, 2004). Η μέθοδος επίπλευσης με διαλυμένο αέρα είναι μια πιθανή τεχνική επεξεργασίας για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, ωστόσο η τεχνική αυτή είναι ανεπαρκής όταν η περιεκτικότητα σε αιωρούμενα στερεά είναι υψηλή (Mitrakas *et al*, 1996).

1.7.2 Φυσικό-χημική Επεξεργασία

Η φυσικο-χημική επεξεργασία των ΥΑΕ περιλαμβάνει τη χρήση πρόσθετων χημικών για την εξουδετέρωσή τους, την κροκίδωση, την καθίζηση, την προσρόφηση, την χημική οξείδωση και την ιοντική ανταλλαγή. Η τεχνική της εξουδετέρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βήμα προεπεξεργασίας για την απομάκρυνση της αιωρούμενης ή κολλοειδούς ύλης από τα ΥΑΕ και εφαρμόζεται είτε μειώνοντας το pH σε σημείο μηδενικού φορτίου ($\text{pH} \sim 2-4$) είτε αυξάνοντάς το ($\text{pH} \sim 11$). Η κροκίδωση συντελεί στη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών σε μεγαλύτερους κόκκους. Η καθίζηση επιτυγχάνει την απομάκρυνση των διαλυμένων χημικών ουσιών σε μια αδιάλυτη στερεά μορφή. Η προσρόφηση των διαλυμένων ενώσεων λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ενός προσροφητικού μέσου όπως ο ενεργοποιημένος άνθρακας, ο μπετονίτης και άλλοι άργιλοι. Η χημική οξείδωση χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των ΥΑΕ χρησιμοποιώντας αντιδραστήρια όπως τα παράγωγα οξυγόνου (υπεροξείδιο του υδρογόνου ή όζον), ενώσεις χλωρίου (διοξείδιο του χλωρίου, υδροχλώριο του

νατρίου κ.α.), υπερμαγγανικό κάλιο ή μίγμα αυτών. Η ιοντοεναλλαγή είναι ιδανική για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και αλκαλίων καθώς επίσης και χλωρικών, νιτρικών ή θειικών ενώσεων (*Zaharaki and Komnitsas, 2009*).

1.7.3 Βιολογική Επεξεργασία

Η βιολογική επεξεργασία, που λαμβάνει χώρα με τη χρήση μικροοργανισμών για τον διαχωρισμό του βιοδιασπώμενου χημικού μέρους του ΥΑΕ, θεωρείται φιλική προς το περιβάλλον και αρκετά οικονομική τεχνική. Ο πραγματικός τύπος των μικροοργανισμών που θα χρησιμοποιηθούν εξαρτάται από την επιλογή της επεξεργασίας, δηλαδή αν θα είναι αναερόβια ή αερόβια.

Η αναερόβια διαδικασία χρησιμοποιείται για να απομακρύνει το οργανικό φορτίο υψηλής συγκέντρωσης μετατρέποντάς το σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, μέσω υδρόλυσης, οξείδωσης και μεθανογένεσης. Η αερόβια διεργασία χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου χαμηλής συγκέντρωσης και των θρεπτικών συστατικών των ΥΑΕ μέσω της ανάπτυξης μικροοργανισμών κάτω από αερόβιες συνθήκες (διαθέσιμο οξυγόνο και θρεπτικές ουσίες).

Ο συνδυασμός βιολογικών διεργασιών όπως η αναερόβια χώνεψη των ΥΑΕ, βελτιστοποιείται μέσω προεπεξεργασίας ώστε να μειωθεί η συνολική ποσότητα των φαινολικών ενώσεων και η σχετική τοξικότητά τους. Η κομποστοποίηση (η αερόβια διεργασία αποσύνθεσης) χρησιμοποιείται για την διάσπαση της οργανικής ύλης σε κοκκώδη φυτοχώματα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως λιπάσματα ή εδαφοβελτιωτικά (*Paraskeva and Diamadopoulos, 2006*).

1.7.4 Θερμική Επεξεργασία

Οι θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας στοχεύουν στην αύξηση της συγκέντρωσης των ΥΑΕ με τη μείωση της περιεκτικότητάς τους σε νερό όπως επίσης και του συνολικού τους όγκου. Τρεις κύριες μέθοδοι επεξεργασίας χρησιμοποιούνται: i) φυσικό-θερμική ή εξάτμιση- απόσταξη του ΥΑΕ και ξήρανση του υπολείμματος της ελαιοπάστας, ii) μη αντιστρεπτή θερμοχημική καύση και πυρόλυση, η οποία απαιτεί ακριβές εγκαταστάσεις και συνεπάγεται πιθανή εκπομπή τοξικών ουσιών στην ατμόσφαιρα, και iii) συνδυασμό φυσικών και βιολογικών διεργασιών όπως εξατμισοδεξαμενές, όπου η ενέργεια του ήλιου επιταχύνει την εξάτμιση και ξήρανση του ΥΑΕ κατά την διάρκεια μακρών χρονικών διαστημάτων. Οι εξατμισοδεξαμενές χρησιμοποιούνται ευρέως παρά το γεγονός ότι μειώνουν μόνο τον όγκο των αποβλήτων χωρίς τη διαχείριση των ρύπων και της δύσοσμης ιλύος, που παράγεται και είναι δύσκολο να απομακρυνθεί. Επιπλέον, πρέπει να υλοποιείται προσεκτικά λόγω των σοβαρών κινδύνων για διαρροή των ΥΑΕ στα υπόγεια ύδατα (*Caputo et al., 2003; Azbar et al., 2004; Niaunakis and Halvadakis, 2006; Zaharaki and Komnitsas, 2009*).

1.7.5 Συνδυασμός Μεθόδων

Η ολική μείωση της ποσότητας των ΥΑΕ δύσκολα επιτυγχάνεται με την εφαρμογή μιας και μόνο ενιαίας διεργασίας. Η αποτελεσματική διαχείριση των ΥΑΕ περιλαμβάνει την προεπεξεργασία τους πριν από την εφαρμογή της επιλεγμένης τεχνικής. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι πριν την αναερόβια διεργασία, η υπερδιήθηση συμβάλλει στην απομάκρυνση των λιπιδίων και των πολυφαινολών, αλλά χαρακτηρίζεται από μικρή επιλεκτικότητα, ενώ είναι προτιμότερη η φυγοκέντρωση εξ' αιτίας του μικρότερου όγκου της διαχωρισμένης φάσης του ιζήματος (*Hamdi and Ellouz, 1993*).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

2.1 Προσρόφηση

Προσρόφηση (Adsorption) ονομάζεται η διεργασία της συσσώρευσης συστατικών, που βρίσκονται σε υγρή ή αέρια φάση, πάνω σε μια κατάλληλη διεπιφάνεια. Η προσρόφηση αποτελεί δηλαδή μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται στην υγρή ή αέρια φάση μεταφέρεται στη στερεή φάση. Η προσροφούμενη ουσία (absorbate) είναι η ουσία που μεταφέρεται από την υγρή - αέρια φάση στη διεπιφάνεια. Το προσροφητικό μέσο (absorbent) είναι η στερεή, υγρή, ή αέρια φάση πάνω στην οποία συσσωρεύεται η προσροφούμενη ουσία. Στη συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικά η περίπτωση της προσρόφησης σε διεπιφάνεια υγρού- στερεού (*Metcalf and Eddy, 2003*).

Η ρόφηση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος, του ρύπου και του στερεού και περιγράφεται με τις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και τη γραμμική με βάση πειραματικά κινητικά δεδομένα. Η διαφορά μεταξύ προσρόφησης (adsorption) και απορρόφησης (absorption), είναι ότι η προσρόφηση αφορά την έλξη μεταξύ του ρύπου και της επιφάνειας ενός στερεού σωματιδίου και την προσκόλλησή του σε αυτή, ενώ η απορρόφηση χαρακτηρίζει την πρόσληψη του ρύπου και την ενσωμάτωσή του στη φυσική δομή του στερεού (*Κομνίτσας, 2008*).

Οι αντιδράσεις ρόφησης συνήθως λαμβάνουν χώρα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, στην περίπτωση όμως που ο ρύπος εισέρχεται μέσω υπαρχόντων διακένων εντός του στερεού σωματιδίου, η αντίδραση είναι αργή.

2.1.1 Διάφορα μέσα προσρόφησης

Τα κύρια μέσα προσρόφησης περιλαμβάνουν τον ενεργό άνθρακα, τα συνθετικά πολυμερή και εκείνα τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο. Ωστόσο αυτά τα συνθετικά πολυμερή χρησιμοποιούνται σπάνια για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, λόγω του υψηλού τους κόστους. Σε βιομηχανικές εφαρμογές επεξεργασίας αποβλήτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανόργανα (π.χ. ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας, κ.ά.) ή οργανικά υλικά (π.χ. ενεργή ή νεκρή βιομάζα, φυτικά υλικά, κ.ά.).

Χαρακτηριστικά Προσροφητικών Μέσων

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των στερεών προσροφητικών μέσων είναι:

- α) ο εξαιρετικά μεγάλος λόγος της ειδικής επιφάνειας προς τον όγκο και
- β) η εκλεκτική συγγένεια για ορισμένα συστατικά στην υγρή φάση.

Η χημεία της ρόφησης είναι συνήθως πολύπλοκη. Οι βασικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη ρόφηση είναι η διαλυτότητα και η πολικότητα του ρύπου, όπως επίσης τα χαρακτηριστικά του ενεργού υλικού και το pH του διαλύματος.

Ως διαλυτότητα ορίζεται η μέγιστη ποσότητα ενός ρύπου που μπορεί να διαλυτοποιηθεί σε ένα υδατικό διάλυμα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Η πολικότητα ενός ρύπου επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την κινητικότητά του. Οι πολικές ενώσεις διαλυτοποιούνται πιο εύκολα στο νερό και συνεπώς προσροφούνται σε μικρότερο βαθμό από τις μη πολικές από στερεά σωματίδια. Μια άλλη έννοια που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η υδροφοβία. Όσο περισσότερο υδρόφοβη είναι μία ένωση, τόσο λιγότερο διαλυτή είναι στο νερό και συνεπώς παρουσιάζει μεγαλύτερη τάση για προσρόφηση από ένα στερεό σωματίδιο.

Η δομή και τα χαρακτηριστικά του ενεργού υλικού επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τη διεργασία της ρόφησης. Εάν το σωματίδιο περιέχει αργιλικά ή οργανικά συστατικά, τότε λόγω της ύπαρξης μικρού μεγέθους κόκκων, μεγάλης ειδικής επιφάνειας και μεγάλου επιφανειακού φορτίου, αναμένεται ότι θα λάβει χώρα σημαντική ρόφηση των περισσοτέρων ρύπων.

Το pH του υδατικού διαλύματος επηρεάζει εξίσου τη ρόφηση γιατί επηρεάζει τη διαλυτότητα του ρύπου.

2.1.2 Βασικές αρχές προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης πραγματοποιείται σε τέσσερα κυρίως διακριτά στάδια:

1. μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού,
2. διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας,
3. μεταφορά μέσα στους πόρους και
4. προσρόφηση (ή ρόφηση).

Η μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού αφορά στη μετακίνηση του οργανικού υλικού, που θα προσροφηθεί στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσα από τις μονάδες επαφής του προσροφητικού μέσου.

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

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

Η προσρόφηση αφορά στην προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης (*Snoeyink and Summers, 1999*). Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους και υπομικροπόρους (submicropores), αλλά η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσοπόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων και των υπομικροπόρων και το ποσοστό του υλικού, που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους, συνήθως θεωρείται αμελητέο (*Metcalf and Eddy, 2003*).

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν (*Crittenden, 1999*):

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών
- Δυνάμεις London ή Van der Waals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

Η προσρόφηση μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες:

1. Προσρόφηση ανταλλαγής: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
2. Φυσική προσρόφηση: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Κατά την προσρόφηση αυτή τα προσροφημένα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
3. Χημική προσρόφηση: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Έτσι, κατά την προσρόφηση αυτή, η εκάστοτε διαλυμένη χημική ουσία μπορεί να προσροφηθεί μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες, που έχουν την ικανότητα να δημιουργήσουν χημικούς δεσμούς με την συγκεκριμένη ουσία.

Για τα περισσότερα συστήματα, που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των παραπάνω διεργασιών. Επειδή η διαφοροποίηση μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης είναι δύσκολη, ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τη κατακράτηση του οργανικού υλικού στο προσροφητικό μέσο.

Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι αυθόρμητο και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας που ονομάζεται θερμότητα ρόφησης. Από θερμοδυναμική δηλαδή άποψη, η προσρόφηση αποτελεί εξώθερμο φαινόμενο και όπως είναι γνωστό, κάθε εξώθερμο φαινόμενο ευνοείται από την ελάττωση της θερμοκρασίας.

Επειδή η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα με μια σειρά σταδίων, το βραδύτερο στάδιο ορίζεται ως το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό προσρόφησης. Γενικά, αν η φυσική προσρόφηση είναι η κύρια διεργασία, το στάδιο καθορισμού του ρυθμού θα είναι ένα από τα στάδια μεταφοράς μέσω διάχυσης, δεδομένου ότι η ταχύτητα της φυσικής προσρόφησης είναι μεγάλη. Όταν η κύρια μέθοδος της προσρόφησης είναι η χημική προσρόφηση, έχει παρατηρηθεί ότι το καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας είναι η προσρόφηση (*Metcalf and Eddy, 2003*).

Στην περίπτωση όπου η ταχύτητα της ρόφησης ισούται με την ταχύτητα της εκρόφησης, τότε έχει επιτευχθεί η ισορροπία και η ικανότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού έχει εξαντληθεί. Η θεωρητική ικανότητα προσρόφησης του υλικού για ένα συγκεκριμένο ρύπο μπορεί να προσδιοριστεί με την δημιουργία της ισόθερμης προσρόφησης, όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

2.1.3 Ισόθερμες Προσρόφησης

Ισόθερμη Langmuir: χρησιμοποιείται ώστε να προσδιοριστεί η ποσότητα του ρύπου που μπορεί να απομακρυνθεί από υγρά απόβλητα. Η ρόφηση δεν αναμένεται συνήθως να απομακρύνει όλη την ποσότητα του ρύπου. Σε κάποια χρονική στιγμή της διεργασίας, όταν μια συγκεκριμένη ποσότητα του ρύπου προσροφηθεί στην επιφάνεια ενός ενεργού υλικού, επέρχεται κατάσταση ισορροπίας. Στο σημείο αυτό, μεγαλύτερη διάρκεια της διεργασίας (μεγαλύτερος χρόνος παραμονής), δεν προκαλεί περισσότερη ρόφηση. Στην κατάσταση ισορροπίας προσροφάται και απομακρύνεται από την επιφάνεια του ενεργού υλικού ο ίδιος αριθμός μορίων.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ισορροπίας ενός ρύπου σε ένα διάλυμα, γίνονται πειραματικές δοκιμές χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις ενεργού υλικού και προσδιορίζεται τόσο η αρχική όσο και η συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου. Με βάση την εξίσωση που προκύπτει μπορεί να προσδιοριστεί η απαιτούμενη συγκέντρωση του ενεργού υλικού, ώστε η συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου να είναι η επιθυμητή και σύμφωνα με τα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης αποβλήτων.

Η ισόθερμη Langmuir περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{Y}{M} = \frac{abC_e}{1 + aC_e} \quad (2.1)$$

όπου

Y: η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου και της συγκέντρωσης ισορροπίας, mg/L

M: συγκέντρωση του ενεργού υλικού, mg/L

C_e: συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου, mg/L

a: σταθερά

b: σταθερά

Εναλλακτικά, η ισόθερμη Langmuir περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (2.2)$$

όπου

q_e: προσροφημένη ποσότητα του ρύπου ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας, mg/g

C_e: συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου, mg/L

q_{max}: μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργού υλικού, mg/g

b: σταθερά Langmuir (L/mg) που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης.

Ισόθερμη Freundlich: περιγράφει την ρόφηση ενός ιόντος (μορίου) και τη δημιουργία μοναδιαίας στοιβάδας στην επιφάνεια ενός ενεργού υλικού με ετερογενή κατανομή θέσεων ρόφησης, ενώ λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ροφηθέντων ιόντων συναρτήσει της συγκέντρωσης του ρύπου στο διάλυμα.

Η ισόθερμη Freundlich για την κατάσταση ισορροπίας περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.3)$$

όπου

q_e: προσροφημένη ποσότητα του ρύπου ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας, mg/g

K_F: συντελεστής ικανότητας ρόφησης ενεργού υλικού, L/g

1/n: εμπειρική παράμετρος της έντασης της ρόφησης που μεταβάλλεται σε συνάρτηση με την ετερογένεια του υλικού.

Εναλλακτικά η ισόθερμη του Freundlich μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$x/m = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

όπου

x: ποσότητα του ρύπου που προσροφάται

m: ποσότητα ενεργού υλικού

Η Γραμμική ισόθερμη προσδιορίζεται από την σχέση:

$$K_P = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.5)$$

όπου

q_e: προσροφημένη ποσότητα του ρύπου ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας, mg/g

C_e: συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου, mg/L

K_p: ποσοτική σταθερά που χαρακτηρίζει τη συγγένεια του υλικού με τον συγκεκριμένο ρύπου, (L/g)

2.2 Αντιδράσεις Fenton

Ο H.J.H. Fenton ανακάλυψε το 1894 ότι πολλά μέταλλα παρουσιάζουν ιδιαίτερες ιδιότητες μαζί με τη χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂). Στην πραγματικότητα, ορισμένα μέταλλα έχουν μια ισχυρή καταλυτική δύναμη για τη δημιουργία ιδιαίτερα αντιδραστικών ριζών υδροξυλίου (OH•).

Εφαρμογές των αντιδράσεων Fenton:

Αυτή η διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διαχείριση υγρών αποβλήτων, ρυπασμένων εδαφών και ιλύων επιτυγχάνοντας:

- Καταστροφή των οργανικών ρύπων
- Μείωση της τοξικότητας
- Βελτίωση της βιοαποικοδομησιμότητας
- Απομάκρυνση BOD/COD
- Απομάκρυνση οσμών και ανεπιθύμητου χρώματος

Έχουν εξεταστεί μέχρι τώρα τα πιθανά οφέλη της εφαρμογής των αντιδράσεων Fenton για τον καθαρισμό ρυπασμένων υδάτων και υγρών απόβλητων. Η αντίδραση Fenton

επιτρέπει την δράση του H_2O_2 που αποσυντίθεται καταλυτικά για να παραγάγει ρίζες OH που είναι ικανές να απομακρύνουν διάφορες οργανικές και ανόργανες ουσίες. Για την πραγματοποίηση αυτής της διαδικασίας απαιτείται ένα μέταλλο μετάβασης, π.χ. ο δισθενής σίδηρος (Fe^{2+}), όπως φαίνεται στην εξίσωση (1): (Kotsou et al., 2004; Burbano et al., 2005).



Το H_2O_2 είναι φιλικό προς το περιβάλλον, δεδομένου ότι αποσυντίθεται αργά προς οξυγόνο και σε νερό. Ο Fe^{2+} χρησιμοποιείται ευρέως στις αντιδράσεις Fenton ως μέταλλο μετάβασης εξαιτίας της αφθονίας, μη παραγωγής τοξικότητας και ευκολίας απομάκρυνσής του από το νερό. Με βάση μια σειρά αντιδράσεων Fenton (εξισώσεις (2.7), (2.8) και (2.9)) παράγονται σχεδόν όλες οι ρίζες του $\text{OH}\cdot$ και οι μεγαλύτερες ποσότητες Fe^{2+} και H_2O_2 καταναλώνονται μέσω των αντιδράσεων.



Αναφέρεται ότι αυτή η αερόβια διαδικασία όταν χρησιμοποιείται μεμονωμένα δεν είναι αρκετά αποτελεσματική για την μείωση της τοξικότητας των ΥΑΕ δεδομένου ότι οδηγεί στη μερική οξείδωση των οργανικών ενώσεων και στην πιθανή παραγωγή επικίνδυνων χημικών ουσιών. Ωστόσο άλλες έρευνες έχουν δείξει ότι το COD και οι φαινολικές ενώσεις μπορούν να μειωθούν κατά 80 και 90%, αντίστοιχα (Beltran-Heredia et al., 2001; Lathasree et al., 2004; Justino et al., 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Κατά το πρώτο στάδιο της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε στήλες οι οποίες πληρώθηκαν με τα εξής ενεργά υλικά:

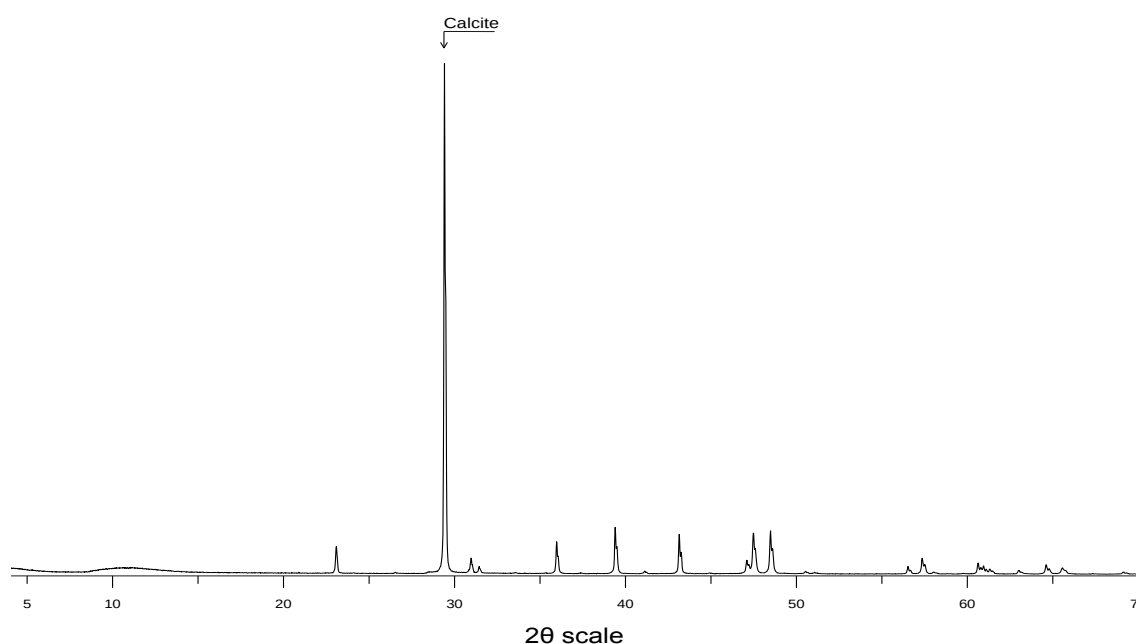
- Ασβεστόλιθος
- Οργανικό υλικό
- Ενεργοποιημένος άνθρακας (activated carbon - AC)
- Στοιχειακός Σίδηρος (Fe^0)
- Φυσικός ζεόλιθος
- Έδαφος Παλαιόχωρας P1
- Έδαφος Παλαιόχωρας P2

3.1.1 Ασβεστόλιθος

Ο ασβεστόλιθος που χρησιμοποιήθηκε προμηθεύτηκε από το λατομείο αδρανών υλικών της εταιρίας ΦΙΝΟΜΠΕΤΟΝ, στην περιοχή Χορδάκι του νομού Χανίων. Ο ασβεστόλιθος λειοτριβήθηκε και έπειτα κοσκινίστηκε σε λεπτομερή (-2+1mm) ή σε χονδρότερα κλάσματα (5,6+2,8 mm). Από την ανάλυση XRD προκύπτει ότι ο ασβεστόλιθος αποτελείται μόνο από ασβεστίτη όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, με περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 με χρήση λυχνίας Co ή τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu. Το φάσμα σάρωσης κυμαίνεται από 3° έως 70° 2θ, με βήμα 0.03° και χρόνο μέτρησης 4 δευτερόλεπτα/ βήμα. Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Diffrac Plus (Bruker) και τη βάση δεδομένων PDF.

3.1.2 Οργανικό Υλικό

Όσον αφορά στο οργανικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε πρόκειται για βιολογικό οργανικό λίπασμα του εμπορίου (κατοικίσια κοπριά 90%), με την επωνυμία ΒΙΟΛ-ΛΙ ΦΥΣΙΚΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΛΙΠΑΣΜΑ. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του οργανικού υλικού, όπως αυτά αναγράφονται στη συσκευασία του παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα XRD ασβεστόλιθου, περιοχής Χορδακίου, Ν. Κρήτης (Calcite: ασβεστίτης, CaCO_3)

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά οργανικού υλικού

pH	7,0
Οργανική ουσία	47%
Στοιχεία	N, P_2O_5 , K_2O , Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, B, Mo, Zn
Ολικοί μικροοργανισμοί	$21 \cdot 10^{12}$ αποικίες/ g

3.1.3 Ενεργοποιημένος Άνθρακας

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας (AC) χρησιμοποιείται συχνά λόγω της υψηλής προσροφητικής ικανότητάς για την επεξεργασία υγρών απόβλητων ή/και ρυπασμένων υδάτων. Λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς του, περίπου $900 \text{ m}^2/\text{g}$, προσροφά αποτελεσματικά πολλούς οργανικούς ή ανόργανους ρύπους. Δεδομένου ότι είναι ένα αρκετά ακριβό προσροφητικό μέσο χρησιμοποιείται ως υλικό αναφοράς που παρέχει συνήθως πολύ καλά αποτελέσματα. Ο AC που χρησιμοποιήθηκε προμηθεύτηκε από την εταιρία Donau Chemie, με έδρα την Αυστρία. Το ποσοστό της τέφρας στο υλικό είναι μικρότερο από 12%, ενώ μετά από ανάλυση TG παρατηρήθηκε απώλεια μόνο του

νερού των πόρων (Μπαζδάνης, 2009). Η χημική του ανάλυση και οι ιδιότητές του παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

3.1.4 Στοιχειακός Σίδηρος (Fe^0)

Ο Fe^0 μπορεί να παραχθεί ως υποπροϊόν από διάφορες διαδικασίες που περιλαμβάνουν κατεργασία προϊόντων του σιδήρου. Ο στοιχειακός σίδηρος Fe^0 προμηθεύτηκε από την εταιρία Gotthart Maier με έδρα τη Γερμανία. Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με XRD και SEM, προκύπτει περιεκτικότητα σε σίδηρο, γραφίτη αλλά και οξείδια του σιδήρου έως 10% . Ο Πίνακας 3.2 παρουσιάζει τη χημική ανάλυσή του και μερικές κύριες ιδιότητες του.

Πίνακας 3.2: Χημική ανάλυση και κύριες ιδιότητες του στοιχειακού σιδήρου (Fe^0) και του ενεργοποιημένου άνθρακα (AC).

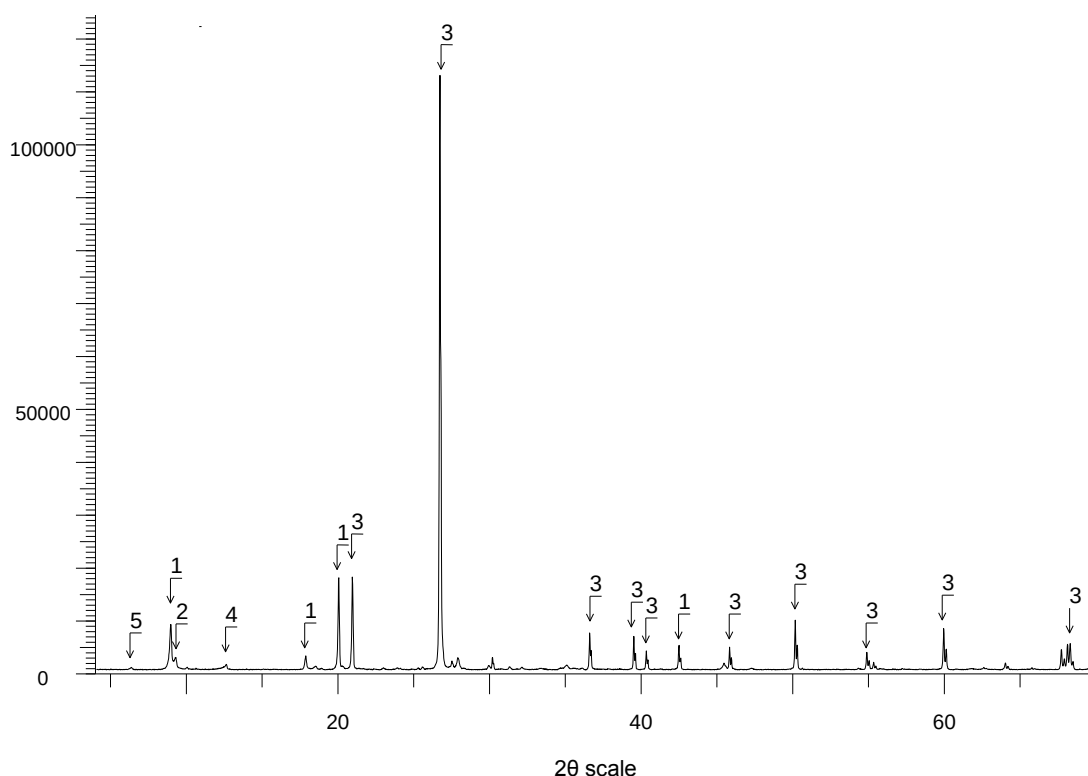
% w/w	ZVI	AC
<i>Fe</i>	92,03	-
<i>C</i>	3,31	79,74
<i>Si</i>	2,04	-
<i>Mn</i>	0,63	-
<i>Al</i>	0,16	-
<i>S</i>	0,09	0,36
<i>Ni</i>	0,06	-
<i>Cr</i>	0,05	-
<i>P</i>	0,04	-
<i>H₂O</i>	0,4	5,45
<i>pH</i>	5,1-5,3	10,23
Φαινόμενη πυκνότητα, g/cm ³	2,7-2,9	0,45
Κοκκομετρία, mm	0,2-1	1,5-4
Ειδική επιφάνεια, cm ² /g	482	900,67 *10 ⁴

3.1.5 Φυσικός ζεόλιθος

Προμηθεύτηκε από την εταιρία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. και από την ορυκτολογική ανάλυσή του προκύπτει ότι ο κλινοπτινόλιθος είναι το κύριο ορυκτό. Σύμφωνα με τη χημική ανάλυση ο φυσικός ζεόλιθος αποτελείται από % κ.β.: SiO₂ 70,44, Al₂O₃ 13,11, H₂O 6,78, CaO 4,43, K₂O 1,87, Fe₂O₃ 1,23, Na₂O 1,0, MgO 0,93 και TiO₂ 0,25.

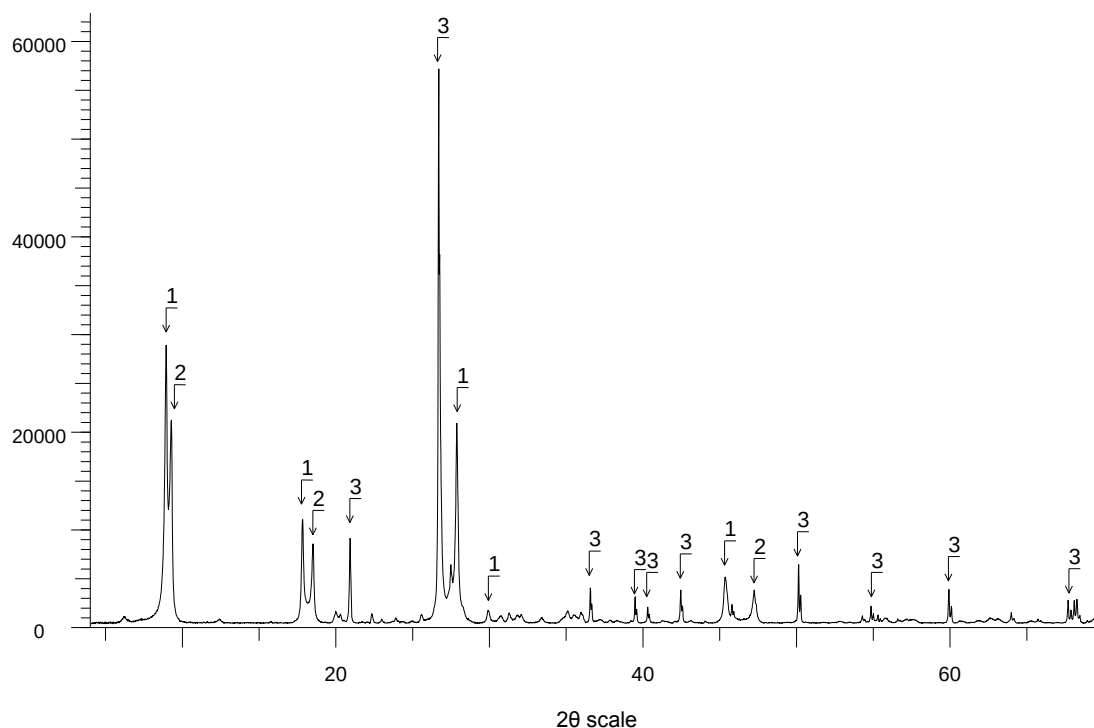
3.1.6 Εδάφη Παλαιόχωρας (P1 και P2)

Το πλούσιο σε χαλαζία εδαφικό δείγμα (P1) και το εδαφικό δείγμα (P2) που είναι πλούσιο σε μοσχοβίτη συλλέχθηκαν από την περιοχή Παλαιόχωρας στη δυτική Κρήτη. Τα εδάφη P1 και P2 λειοτριβήθηκαν ελαφρώς σε αχάτη. Από την ορυκτολογική ανάλυση XRD του εδαφικού δείγματος P1, παρατηρείται η παρουσία σε μεγάλο ποσοστό χαλαζία καθώς και μοσχοβίτη, παραγονίτη, καολινίτη και χλωρίτη, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Ορυκτολογική ανάλυση του εδαφικού δείγματος P1 της περιοχής της Παλαιόχωρας, Ν. Κρήτης (1: μοσχοβίτης, 2: παραγονίτης, 3: χαλαζίας, 4: καολινίτης, 5: χλωρίτης)

Από την ορυκτολογική ανάλυση XRD του εδάφους P2, προκύπτει ότι αποτελείται κυρίως από μοσχοβίτη και χαλαζία καθώς και παραγονίτη όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζεται η ποσοτική ανάλυση των εδαφών P1 και P2 βάση των αναλύσεων XRD.



Σχήμα 3.3: Ορυκτολογική ανάλυση του εδαφικού δείγματος P2 της περιοχής της Παλαιόχωρας, Ν. Κρήτης (1: μοσχοβίτης, 2: παραγωνίτης, 3: χαλαζίας)

Πίνακας 3.3: Ποσοτική ανάλυση των εδαφών P1 και P2 με ανάλυση XRD.

% Ορυκτό	P1	P2
Μοσχοβίτης $(K_{0.82}Na_{0.18})(Fe_{0.03}Al_{1.97})(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$	18.0	39.0
Παραγωνίτης $NaAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$	7.0	27.0
Χαλαζίας SiO_2	69.5	34.0
Καολινίτης $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	4.0	-
Χλωρίτης $Mg_3(Mg_2Al)((Si_3Al)O_{10})(OH)_2O_3$	1.0	-
Σύνολο	99.5	100.0

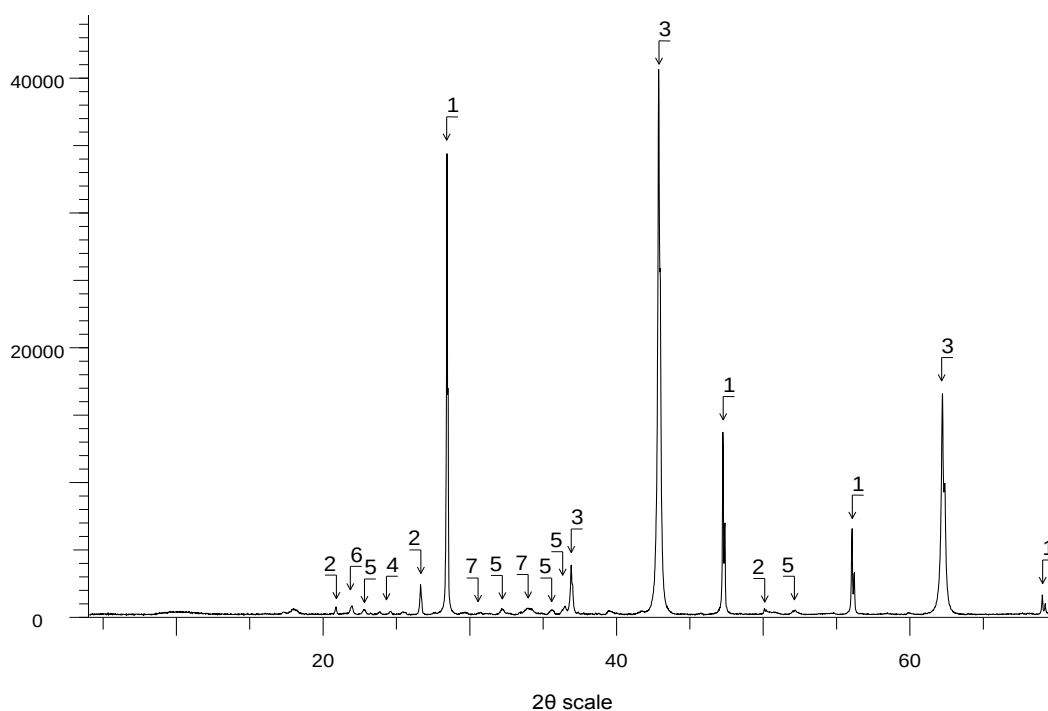
3.1.7 Διάφορα προϊόντα και παραπροϊόντα μαγνησίτη

Τα υλικά αυτά παράγονται κατά τη επεξεργασία του μαγνησίτη στα μεταλλεία των Ελληνικών Λευκολίθων της Γερακινής, Χαλκιδικής, και περιλαμβάνουν: α) αδρανή υλικά (INERT), που προκύπτουν από τις δραστηριότητες του μεταλλείου, β) τυποποιημένο προϊόν ποιοτικού μαγνησίτη (83CR) και γ) παραπροϊόν αποκονίωσης (FPU) (-164 μm , d_{50} : -20 μm). Τα υλικά INERT και 83CR λειοτριβήθηκαν σε σπαστήρα περιστρεφόμενων δίσκων (BICO pulverizer) (-351 μm , d_{50} : -9 μm και -302 μm , d_{50} : -12 μm , αντίστοιχα).

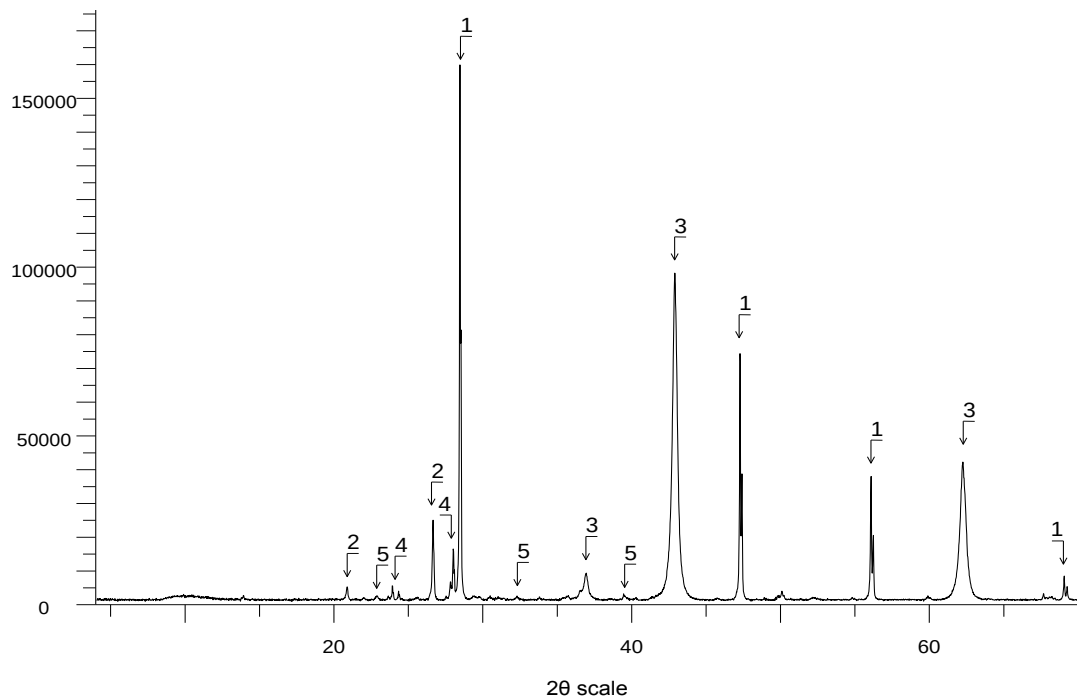
Ο Πίνακας 3.4 παρουσιάζει τη χημική ανάλυση των πρώτων υλών. Εκτός από το υψηλή περιεκτικότητα σε MgO, όπως αναμένεται, όλα τα υλικά παρουσιάζουν υψηλές περιεκτικότητες σε SiO₂ και CaO. Τα αποτελέσματα του XRD φαίνονται στα Σχήματα 3.4 έως 3.6. Η ανάλυση XRD πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας εσωτερικά πρότυπα ώστε να προκύψουν επαναλαμβανόμενα αποτελέσματα. Ο Πίνακας 3.5 παρουσιάζει την ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των υλικών.

Πίνακας 3.4: Χημική ανάλυση των υλικών INERT, 83CR και FPU.

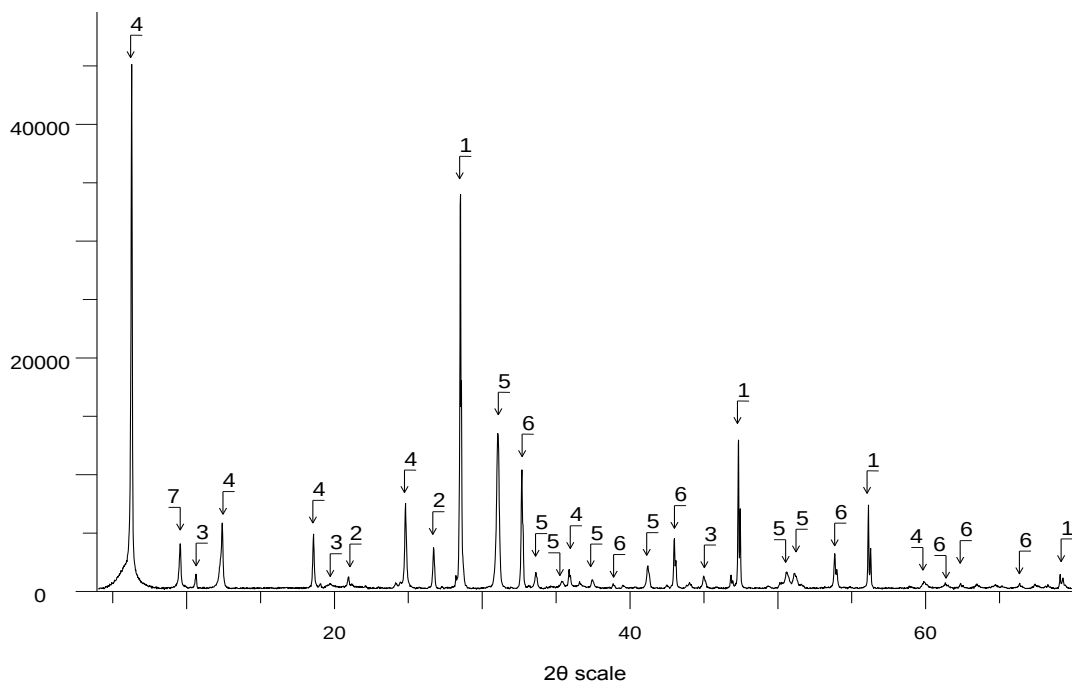
Υλικό	%SiO ₂	%CaO	%Fe ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃	%SO ₃	%LOI ^[1]	MgO
INERT	41,49	11,93	6,87	-	0,04	22,27	balance
83CR	11,36	2,82	0,38	0,28	0,29	2,88	balance
FPU	9,48	4,24	0,32	0,21	0,25	1,18	balance



Σχήμα 3.4: Ορυκτολογική ανάλυση του υλικού FPU των ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΛΕΥΚΟΛΙΘΩΝ στη Γερακινή, Ν. Χαλκιδικής (1: άμορφο υλικό, 2: χαλαζίς, 3: περίκλαστο, 4: αλβίτης, 5: φοροστερίτης, 6: χριστοβαλίτης, 7: μοντισελίτης)



Σχήμα 3.5: Ορυκτολογική ανάλυση του υλικού 83CR των ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΛΕΥΚΟΛΙΘΩΝ στη Γερακινή, Ν. Χαλκιδικής (1: άμορφο υλικό, 2: χαλαζίας, 3: περίκλαστο, 4: Αλβίτης, 5: Φορστερίτης).



Σχήμα 3.6: Ορυκτολογική ανάλυση του υλικού INERT των ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΛΕΥΚΟΛΙΘΩΝ στη Γερακινή, Ν. Χαλκιδικής (1: άμορφο υλικό, 2: χαλαζίας, 3: αμφίβολος, 4: κλινόχλωρο, 5: δολομίτης, 6: μαγνησίτης, 7: τάλκης).

Πίνακας 3.5: Ποσοτική ανάλυση των υλικών INERT, 83CR και FPU (με βάση την ανάλυση XRD)

% ορυκτά	INERT	83CR	FPU
Άμορφο υλικό	3,0	21,0	4,5
Χαλαζίας SiO_2	4,8	4,4	2,5
Αμφίβολος $\text{Al}_{3.2}\text{Ca}_{3.4}\text{Fe}_{4.02}\text{K}_{0.6}\text{Mg}$	2,8	-	-
Κλινόχωρο $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	30,0	-	-
Δολομίτης $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	26,5	-	-
Μαγνησίτης MgCO_3	24,7	-	-
Τάλκης $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	8,3	-	-
Περίκλαστο MgO	-	68,7	80,8
Αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	-	3,1	0,5
Φορστερίτης Mg_2SiO_4	-	2,8	5,7
Χριστοβαλίτης SiO_2	-	-	1,1
Μοντισελίτης CaMgSiO_4	-	-	4,9
Σύνολο	100,1	100,0	100,0

3.2 ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ

Κατά αυτό το στάδιο των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε στήλες οι οποίες πληρώθηκαν με τα εξής ενεργά υλικά:

- Ασβεστόλιθο λεπτόκοκκο (-2 έως +1 mm)
- Οργανικό υλικό
- Ενεργοποιημένο άνθρακα
- Φυσικό ζεόλιθο
- Στοιχειακό σίδηρο
- Έδαφος Παλαιόχωρας 1
- Έδαφος Παλαιόχωρας 2

Για τις δοκιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν 7 εργαστηριακές στήλες από plexiglas ύψους 20 εκατοστών και εσωτερικής διαμέτρου 2 εκατοστών η καθεμία. Αρχικά τοποθετήθηκε στη βάση όλων των στηλών υπόστρωμα από υαλοβάμβακα καθώς και ένα στρώμα από χαλαζιακή άμμο (SiO_2) ώστε να αποτραπεί η διαφυγή των λεπτομερών σωματιδίων των ενεργών υλικών κατά την απορροή. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε πλήρωση των στηλών με τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και πάκτωσή τους. Επίσης στο τελικό στάδιο της προετοιμασίας των στηλών τοποθετήθηκε στο ανώτερο τμήμα

τους στρώμα χαλαζιακής άμμου το οποίο λειτουργεί ως φίλτρο ώστε να αποφευχθεί πιθανή εξάτμιση του διαλύματος που προστέθηκε.

Με στόχο να επιτευχθεί ικανοποιητικό πορώδες καθώς και ομαλή ροή των διαλυμάτων εντός της στήλης, έγινε ανάμιξη των ενεργών υλικών του ζεολίθου και του εδάφους P2 της Παλαιόχωρας με χαλαζιακή άμμο σε αναλογία 1:2 και 1:1 αντίστοιχα, και κατά τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιήθηκε η πιθανότητα φραξίματος της στήλης λόγω πιθανών καταβυθίσεων.

Οι στήλες τροφοδοτήθηκαν με διάλυμα φαινόλης (phenols>99%, Sigma Aldrich) συγκέντρωσης 50 mg/L, συνολικού όγκου 50 mL. Στο κάτω μέρος της στήλης (απορροή), είχε τοποθετηθεί ειδική στρόφιγγα (Σχήμα 3.7), ώστε να συλλέγονται δείγματα σε τακτά χρονικά διαστήματα, για περίοδο 20 ημερών. Η ποσότητα του εκχυλίσματος μετά τις μετρήσεις ξανατροφοδοτούνταν στη στήλη.



Σχήμα 3.7: Εργαστηριακή διάταξη των δοκιμών σε στήλες

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζεται ο πειραματικός σχεδιασμός των δοκιμών σε στήλες και αναφέρεται η ποσότητα των ενεργών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και η συγκέντρωση του διαλύματος φαινόλης που τροφοδοτήθηκε στις στήλες.

Πίνακας 3.2: Πειραματικός σχεδιασμός

Διάλυμα	Ενεργό Υλικό	Κωδικός στήλης	Ποσότητα ενεργού υλικού (g)	Ποσότητα χαλαζιακής άμμου (g)
Φαινόλες 50 mg/L	Λεπτόκοκκος ασβεστόλιθος	FL	103	-
	Οργανικό υλικό (κοπριά)	GOM	63	-
	Στοιχειακός Σίδηρος	ZVI	152	-
	Ζεόλιθος	NZ/SS	100	200
	Ενεργός Άνθρακας	AC	40	-
	Έδαφος Παλαιόχωρας P1	P1	97	-
	Έδαφος Παλαιόχωρας P2	P2/SS	110	110

3.3 ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΕ ΚΩΝΙΚΕΣ ΦΙΑΛΕΣ

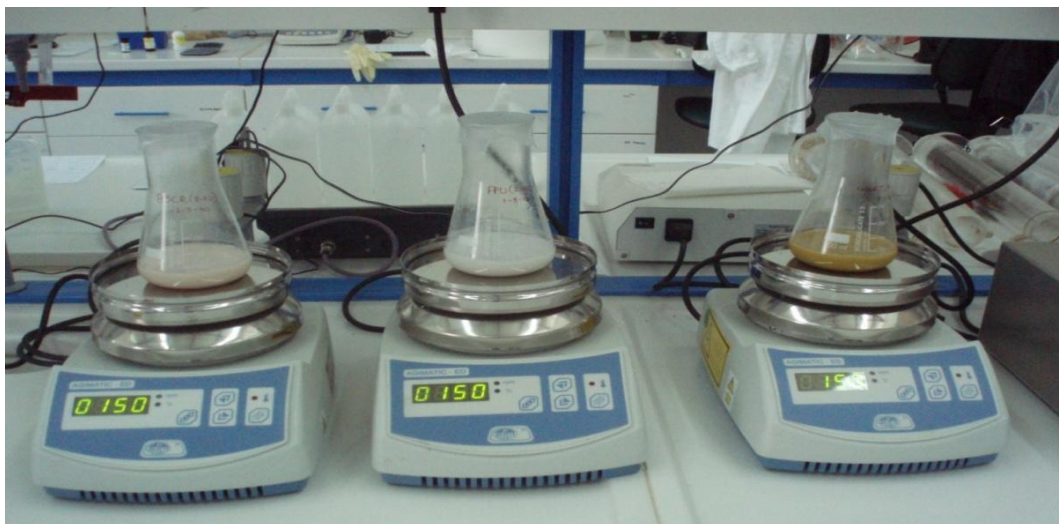
Κατά το δεύτερο στάδιο των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε κωνικές φιάλες με μαγνητική ανάδευση, στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν τα εξής ενεργά υλικά:

- Παραπροϊόν αποκονίωσης, FPU
- Standard ποιότητα μεταλλείου, 83CR
- Αδρανές υλικό, INERT
- Ενεργοποιημένος άνθρακας, AC
- Στοιχειακός Σίδηρος(Fe^0), ZVI

Στις δυο πρώτες σειρές των δοκιμών μαγνητικής ανάδευσης χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από το μεταλλείο ΕΛΛΗΝΙΚΟΙ ΛΕΥΚΟΛΙΘΟΙ της Γερακινής Χαλκιδικής και πιο συγκεκριμένα το FPU, το 83CR και το INERT. Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές δοκιμών όπου η ποσότητα των ενεργών υλικών παρέμενε η ίδια ενώ μεταβλήθηκε η συγκέντρωση του διαλύματος φαινόλης. Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η εργαστηριακή διάταξη για τις δοκιμές μαγνητικής ανάδευσης σε κωνικές φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν τα ενεργά υλικά 83CR, FPU και INERT.

Πιο συγκεκριμένα στην πρώτη σειρά τοποθετήθηκαν 20 g/L ενεργού υλικού και 100 mL διαλύματος φαινολών συγκέντρωσης 10 mg/L, ενώ στη δεύτερη σειρά των δοκιμών

χρησιμοποιήθηκαν 20 g/L ενεργού υλικού και 100 mL διαλύματος φαινολών συγκέντρωσης 100 mg/L. Σε όλες τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε ταχύτητα ανάδευσης 210 rpm. Κάθε δοκιμή διήρκεσε μια εβδομάδα, ενώ λαμβάνονταν δείγματα σε τακτά χρονικά διαστήματα. Σε κάθε δείγμα όπως αυτής και των επόμενων σειρών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής, καθώς και συγκέντρωσης των φαινολών στο διάλυμα.



Σχήμα 3.8 :Εργαστηριακή διάταξη των δοκιμών μαγνητικής ανάδευσης σε κωνικές φιάλες με τα ενεργά υλικά 83CR, FPU και INERT.

Επίσης πραγματοποιήθηκε δοκιμή για το αδρανές υλικό INERT με συγκέντρωση 20g/L σε κωνική φιάλη των 250 mL χωρίς μαγνητική ανάδευση σε διάλυμα φαινολών συγκέντρωσης 100 mg/L.

Όσον αφορά τον ενεργοποιημένο άνθρακα πραγματοποιήθηκαν τρεις δοκιμές μαγνητικής ανάδευσης (210 rpm), σε κωνικές φιάλες των 250 mL. Χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση του ενεργού υλικού 20 g/L διαλύματος καθώς και 100 mL διαλύματος φαινολών συγκέντρωσης 100, 1000 και 4000 mg/L. Κάθε δοκιμή διήρκεσε 2 ημέρες ενώ δείγματα λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής απευθείας από το διάλυμα και μετρήσεις της συγκέντρωσης των φαινολών στο διάλυμα.

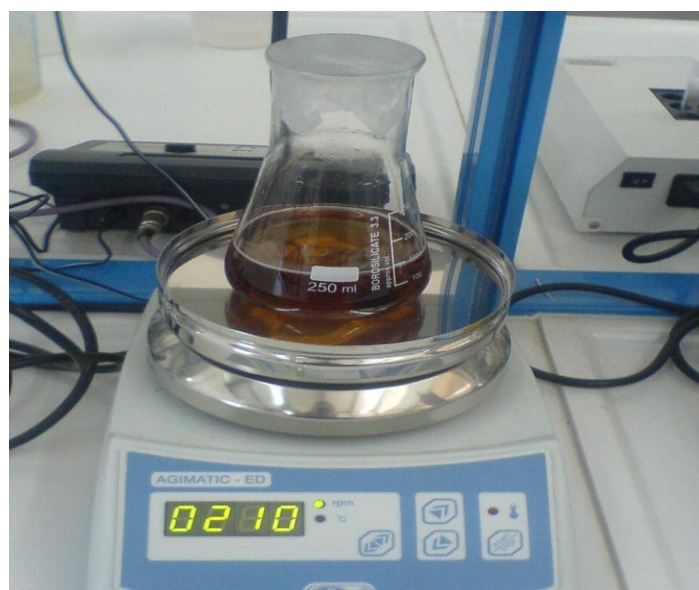
Πραγματοποιήθηκαν επίσης δοκιμές μαγνητικής ανάδευσης χρησιμοποιώντας ως ενεργό υλικό το στοιχειακό σίδηρο (Fe^0), ZVI. Πραγματοποιήθηκαν 9 σειρές δοκιμών χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις για το ενεργό υλικό και το διάλυμα φαινολών. Σε κάθε δοκιμή προστέθηκαν 300 mL/L του διαλύματος H_2O_2 (30%w/w Merck) ώστε να λάβουν χώρα αντιδράσεις Fenton. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζεται ο πειραματικός σχεδιασμός των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν με ZVI. Η ανάδευση πραγματοποιήθηκε σε μαγνητικούς αναδευτήρες (με ταχύτητα 220 rpm) σε κωνικές φιάλες των 250 mL. Η κάθε δοκιμή διήρκεσε δύο ημέρες και λαμβάνονταν δείγματα σε

τακτά χρονικά διαστήματα όπου μετρήθηκε το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής απευθείας από το διάλυμα και η συγκέντρωση των φαινολών στο διάλυμα.

Πίνακας 3.3 : Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμών μαγνητικής ανάδευσης με ZVI ως ενεργό υλικό

Ποσότητα ενεργού υλικού ZVI	Συγκέντρωση διαλύματος φαινολών	Συγκέντρωση H ₂ O ₂
10 g/L	100 mg/L	30% κ.ό. H ₂ O ₂
	500 mg/L	
	1000 mg/L	
	5000 mg/L	
20 g/L	100 mg/L	
50 g/L	100 mg/L	
	4000 mg/L	
	5000 mg/L	
	10000mg/L	

Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζεται η εργαστηριακή διάταξη για τη δοκιμή μαγνητικής ανάδευσης σε κωνική φιάλη που χρησιμοποιήθηκε ως ενεργό υλικό ο ZVI με συγκέντρωση 50 g/L και συγκέντρωση διαλύματος φαινολών 5000 mg/L.



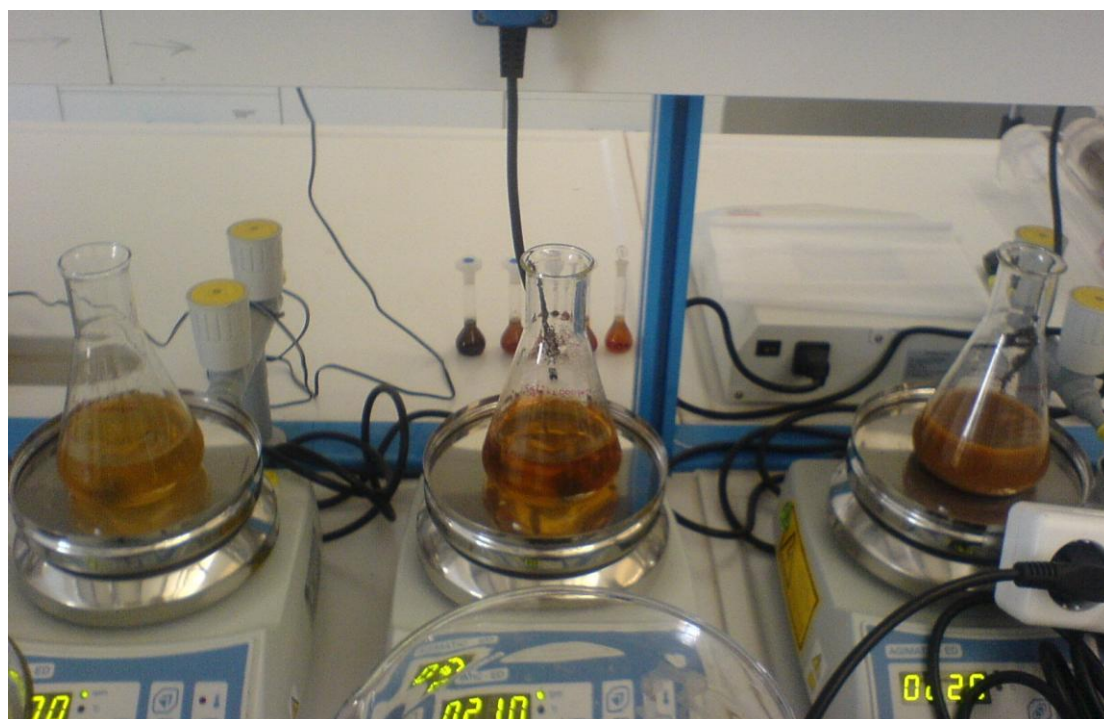
Σχήμα 3.9: Εργαστηριακή διάταξη με χρήση του στοιχειακού σιδήρου Fe⁰ υπό μαγνητική ανάδευση.

Κατά το τελικό στάδιο του πειραματικού μέρους πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με σκοπό να εκτιμηθεί ο χρόνος ζωής του στοιχειακού σιδήρου για την απομάκρυνση των φαινολών από το διάλυμα. Συνολικά έγιναν έξι δοκιμές για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις ενεργού υλικού και διαλύματος φαινολών. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν οι εξής σειρές δοκιμών 10 g/L διαλύματος ZVI για 500 mg/L και 1000 mg/L διαλύματος φαινολών καθώς και 50 g/L ενεργού υλικού ZVI και 5000 mg/L διαλύματος φαινολών. Σε όλες τις δοκιμές προστέθηκαν 300 mL/L διαλύματος H_2O_2 .

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες των 250 mL όπου προστέθηκαν 100 mL του διαλύματος φαινολών καθώς και ποσότητες του ενεργού υλικού και του H_2O_2 , υπό ανάδευση σε 220 rpm (Σχήμα 3.10). Κάθε δοκιμή διήρκεσε μία ημέρα από όπου συλλέγονταν δείγματα κάθε 2, 6, 24 ώρες και πραγματοποιούνταν μετρήσεις του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής και της συγκέντρωσης των φαινολών στο διάλυμα.

Μετά το πέρας της κάθε δοκιμής συλλέγονταν η ποσότητα του στοιχειακού σιδήρου ZVI, ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό και επαναχρησιμοποιούνταν στην επόμενη δοκιμή.

Για να υπάρχει σαφής εικόνα για την ποσότητα του ZVI που θα επαναχρησιμοποιούνταν καθώς και για τις απώλειες, κάθε φορά πριν την έναρξη της δοκιμής ζυγίζονταν η ποσότητα του ενεργού υλικού που απέμενε.



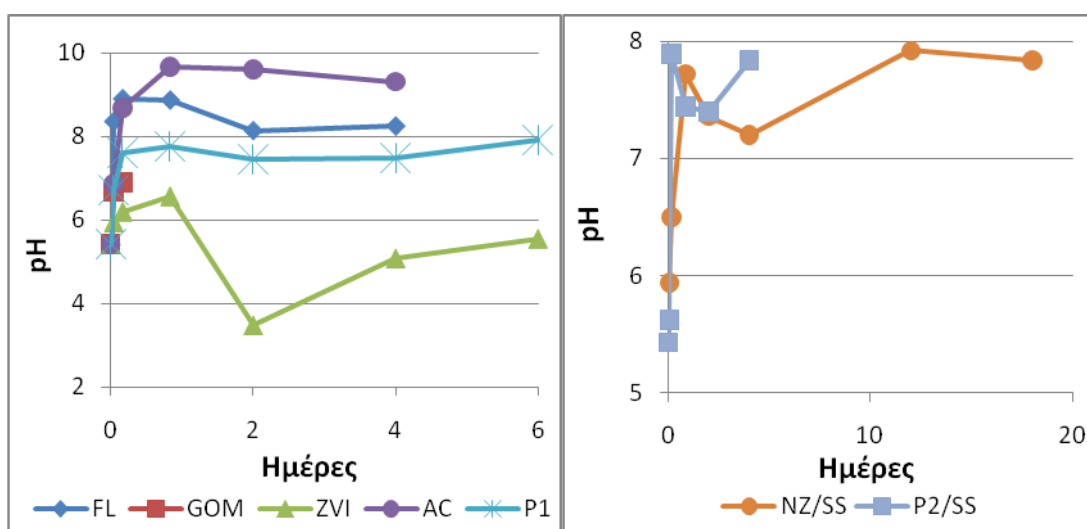
Σχήμα 3.10: Εργαστηριακή διάταξη του επαναχρησιμοποιημένου στοιχειακού σιδήρου σε κωνικές φιάλες υπό μαγνητική ανάδευση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

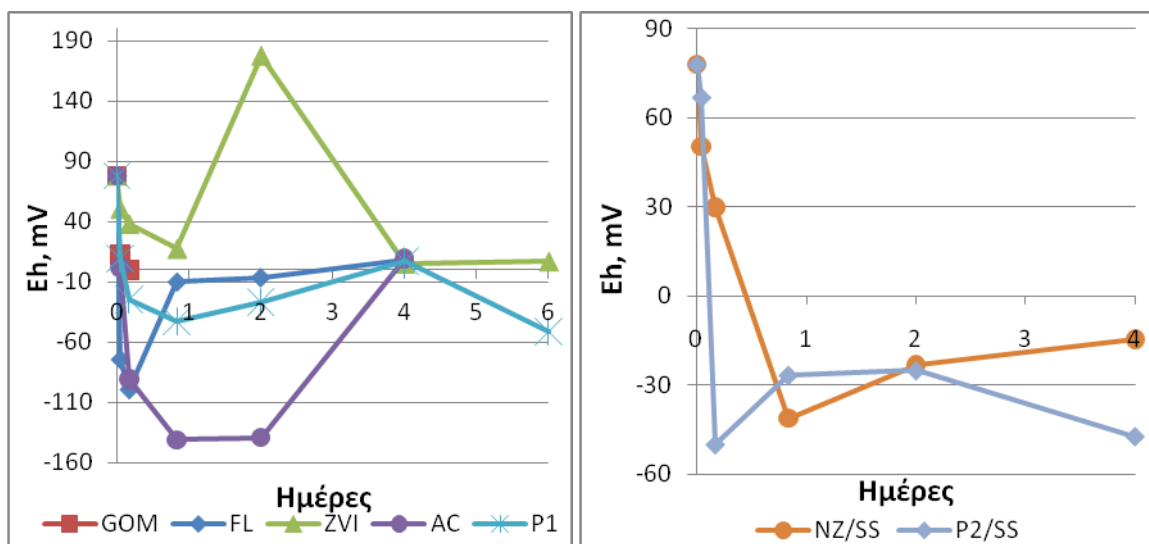
4.1 Αξιολόγηση αποδοτικότητας των ενεργών υλικών σε δοκιμές σε στήλες

Στα Σχήματα 4.1 - 4.3 που ακολουθούν παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh και η ποσοστιαία απομάκρυνση των φαινολών, αντιστοίχως, για όλα τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές των στηλών, συναρτήσει του χρόνου για περίοδο έως και 20 ημερών χρησιμοποιώντας συνθετικό διάλυμα φαινολών συγκέντρωσης 50 mg/L.

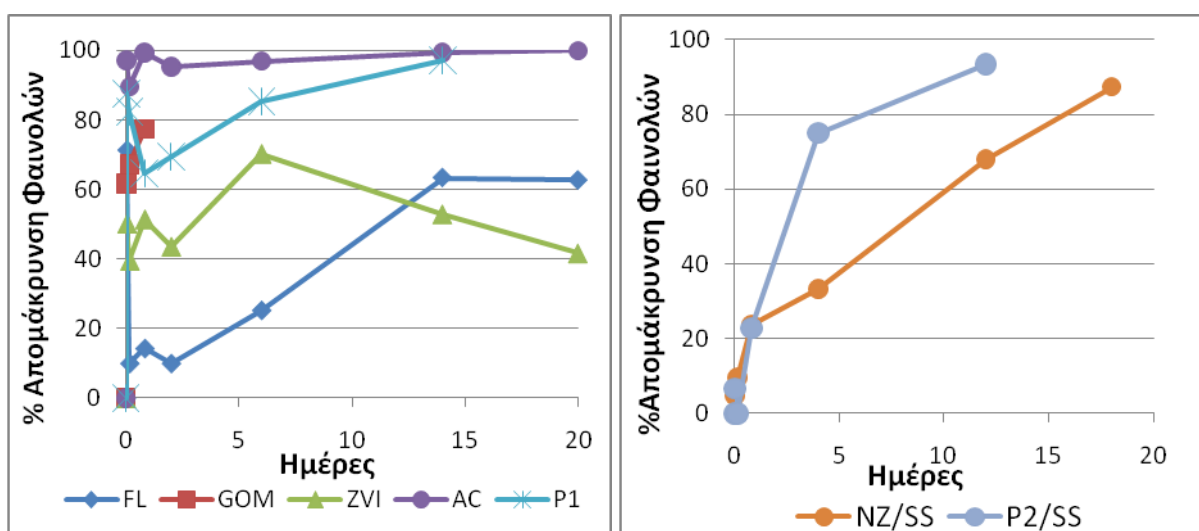


Σχήμα 4.1: Διακύμανση του pH των εκχυλισμάτων των στηλών συναρτήσει του χρόνου (FL: λεπτομερής ασβεστόλιθος, GOM: κοπριά, ZVI: στοιχειακός σίδηρος, AC: ενεργοποιημένος άνθρακας, P1: έδαφος πλούσιο σε χαλαζία, NZ/SS: μίγμα φυσικού Ζεολίθου και χαλαζιακής άμμου, P2/SS: μίγμα εδάφους πλούσιο σε μοσχοβίτη και χαλαζιακής άμμου).

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου όπου παρατηρείται για το ενεργό υλικό AC αύξηση της τιμής του pH από 5,5 σε 9,5 μετά από μια ημέρα από την έναρξη του πειράματος η οποία στη συνέχεια παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τα ενεργά υλικά P1, P2/SS και NZ/SS, που η τιμή του pH αυξάνεται από την πρώτη ημέρα περίπου από 5,5 σε 8 παραμένοντας στις τιμές αυτές μέχρι το τέλος του πειράματος. Για το ενεργό υλικό ZVI παρατηρείται μικρή αύξηση του pH από 5,5 σε 6,5 ενώ τη δεύτερη ημέρα το pH μειώνεται στο 3,5 και στη συνέχεια ακολουθεί μικρή ανοδική πορεία.



Σχήμα 4.2: Διακύμανση του Eh των εκχυλισμάτων των στηλών συναρτήσει του χρόνου (FL: λεπτομερής ασβεστόλιθος, GOM: κοπριά, ZVI: στοιχειακός σίδηρος, AC: ενεργοποιημένος άνθρακας, P1: έδαφος πλούσιο σε χαλαζία, NZ/SS: μίγμα φυσικού Ζεολίθου και χαλαζιακής άμμου, P2/SS: μίγμα εδάφους πλούσιο σε μοσχοβίτη και χαλαζιακής άμμου).



Σχήμα 4.3: % απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου FL: λεπτομερής ασβεστόλιθος, GOM: κοπριά, ZVI: στοιχειακός σίδηρος, AC: ενεργοποιημένος άνθρακας, P1: έδαφος πλούσιο σε χαλαζία, NZ/SS: μίγμα φυσικού Ζεολίθου και χαλαζιακής άμμου, P2/SS: μίγμα εδάφους πλούσιο σε μοσχοβίτη και χαλαζιακής άμμου).

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh (Σχήμα 4.2) βρίσκονται σε αντιστοιχία με αυτές του pH σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Από το Σχήμα 4.3 παρατηρείται ότι ο ενεργοποιημένος άνθρακας προκαλεί την πλήρη απομάκρυνση των φαινολών μόλις μετά από 20 ώρες (0,0678 mg φαινολών απομακρύνονται ανά g AC). Η πλήρης απομάκρυνση των φαινολών οφείλεται στην πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια του AC (900,67 m²/g). Το pH του εκχυλίσματος αυξάνεται από 5,43 σε περίπου 9,5 μετά από 20 ώρες. Ο όγκος που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (20 ημέρες) είναι 65 mL σε στήλη που πληρώθηκε με 40 g AC.

Το πλούσιο σε χαλαζία εδαφικό δείγμα (P1) καθώς επίσης και το εδαφικό δείγμα (P2) που είναι πλούσιο σε μοσχοβίτη και αναμίχθηκε με χαλαζιακή άμμο (P2/SS) παρουσιάζει πολύ καλή ικανότητα απομάκρυνσης των φαινολών. Αυτό οφείλεται κυρίως στην προσροφητική ικανότητα του μοσχοβίτη που περιέχεται και στα δύο εδάφη σε σημαντικό ποσοστό (18 και 39% στα εδάφη P1 και P2, αντίστοιχα). Στο έδαφος P1 οι φαινόλες απομακρύνονται κατά 87% μέσα σε μια ώρα και μετά από μερικές διακυμάνσεις το ποσοστό απομάκρυνσης φθάνει στο 97% μετά από 14 ημέρες. Οι φαινόλες που απομακρύνονται σταδιακά για το P2/SS είναι μόνο 23% και απομακρύνονται μετά από 20 ώρες, ενώ μετά από 4 και 12 ημέρες παρουσιάζεται μια απότομη αύξηση μέχρι 75% και 93%, αντίστοιχα. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης των φαινολών είναι 0,0210 και 0,0178 mg ανά g του εδάφους P1 ή του μίγματος P2/SS, αντίστοιχα. Και για τα δύο εδάφη, το pH των εκχυλισμάτων φθάνει περίπου στο 7,5 όταν απομακρύνονται οι φαινόλες. Ο όγκος του διαλύματος που προστέθηκε και παρέμεινε 20 ημέρες σε κάθε στήλη που περιέχει 97 g του εδάφους P1 και 110 g του μίγματος εδάφους P2 και χαλαζιακής άμμου (1:1) είναι 50 mL.

Ο φυσικός ζεόλιθος που αναμίχθηκε με την χαλαζιακή άμμο (σε αναλογία 1:2) παρουσιάζει επίσης καλή συμπεριφορά με τη πάροδο του χρόνου. Το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών φθάνει στο 10% μετά από τις πρώτες 4 ώρες και αυξάνεται στο 33% μετά από 4 ημέρες και στο 87% μετά από 18 ημέρες. Το τελικό pH είναι περίπου 8 και απομακρύνονται 0,0184 mg των φαινολών ανά g φυσικού ζεολίθου.

Η κοπριά απομακρύνει το 62% των φαινολών μόλις μετά από μια ώρα και έως και 77% μετά από 20 ώρες. Έκτοτε δεν συλλέχθηκαν εκχυλίσματα. Η κοπριά ενεργεί ως δότης ηλεκτρονίων, συμβάλλει στην καταβύθιση των μετάλλων ως οξείδια/υδροξείδια, λόγω της συνολικής προσρόφησης από το διάλυμα, ενώ αυξάνεται επίσης η αλκαλικότητα των εκχυλισμάτων όπως φαίνεται από τις τιμές του pH που αυξάνονται από 5,43 σε περίπου 7. Η συνολική ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 63 g ενώ ο όγκος τους συνθετικού διαλύματος φαινολών 50 mL. Συνολικά, μετά από 20 ώρες 0,0258 mg φαινολών απομακρύνθηκαν ανά g κοπριάς. Θεωρείται ότι η αποδοτικότητα της κοπριάς θα ήταν πολύ καλύτερη κατά τη διάρκεια μιας πιο μεγάλης περιόδου εάν χρησιμοποιούνταν μεγαλύτερη ποσότητα στη στήλη ή χρησιμοποιούνταν δύο στήλες στη σειρά για να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής του διαλύματος.

Η % απομάκρυνση των φαινολών στη στήλη που πληρώθηκε με ZVI, μετά από μερικές διακυμάνσεις, μεταξύ 40 και 50% για τις πρώτες δύο ημέρες, φθάνει στο 70% μετά από 6 ημέρες (απομακρύνονται 0,0155 mg των φαινολών ανά g ZVI), ενώ το pH των εκχυλισμάτων είναι περίπου 5,5. Η αποδοτικότητα μειώνεται στο 42% μετά από 20 ημέρες. Ο όγκος που προστέθηκε στη στήλη που περιείχε 152 g ZVI είναι 80 mL. Θεωρείται ότι προσθήκη H_2O_2 θα μπορούσε να αυξήσει το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών λόγω των αντιδράσεων Fenton που θα ελάμβαναν χώρα σε αυτή την περίπτωση.

Το pH των εκχυλισμάτων που προκύπτουν από τη στήλη που πληρώθηκε με λεπτόκοκκο ασβεστόλιθο φτάνει περίπου στο 8 μετά από μια ώρα. Η χρήση του ασβεστόλιθου ως ενεργό υλικό συμβάλλει στην αύξηση της αλκαλικότητας του συστήματος. Μετά από 14 ημέρες η απομάκρυνση των φαινολών φθάνει στο 63% (απομακρύνονται 0,0129 mg φαινολών ανά g λεπτόκοκκου ασβεστόλιθου). Ο συνολικός όγκος της στήλης πληρώθηκε με 103 g του υλικού.

Συγκρίνοντας την αποδοτικότητα των ενεργών υλικών AC και ZVI, με τα οποία πληρώθηκαν οι στήλες, παρατηρείται ότι με χρήση AC εντός 15 ημερών επιτυγχάνεται 100% απομάκρυνση των φαινολών, ενώ όταν χρησιμοποιείται ZVI απομακρύνεται περίπου το 50% των φαινολών από το διάλυμα. Επομένως προκύπτει ότι ο AC είναι πιο αποδοτικός όσον αφορά στην απομάκρυνση των φαινολών από συνθετικά διαλύματα, κατά 2 φορές σε σχέση με τον ZVI για το ίδιο χρονικό διάστημα.

4.2 Αξιολόγηση αποδοτικότητας των ενεργών υλικών σε κωνικές φιάλες

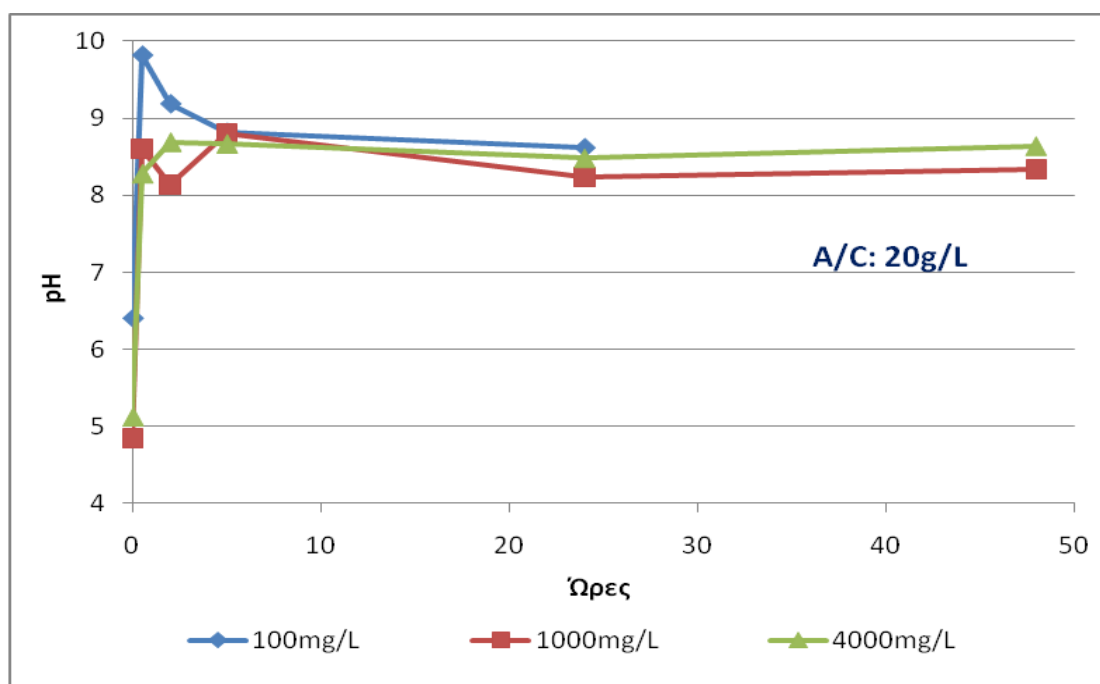
4.2.1 Ενεργοποιημένος Άνθρακας

Στα Σχήματα 4.4 και 4.5 παρουσιάζονται η διακύμανση του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής E_h αντίστοιχα, για συνθετικά διαλύματα φαινολών με συγκεντρώσεις 100 mg/L, 1000 mg/L και 4000 mg/L συναρτήσει του χρόνου. Ως ενεργό υλικό χρησιμοποιήθηκε AC με συγκέντρωση 20 g/L.

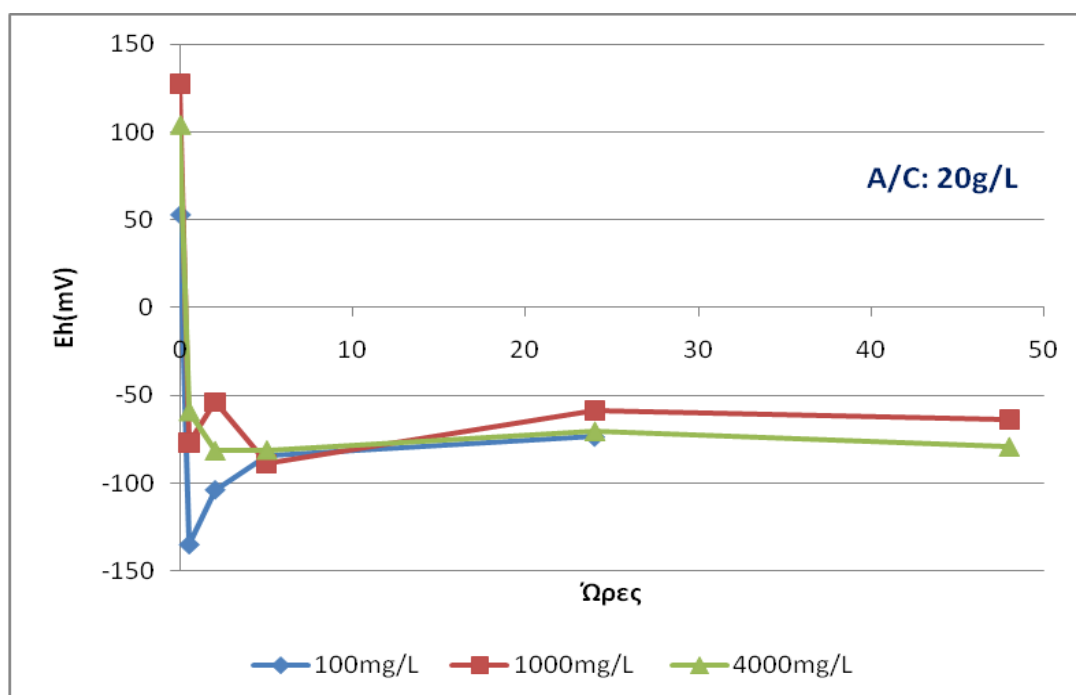
Παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά και για τις τρεις περιπτώσεις. Πιο συγκεκριμένα το pH αυξάνεται από την αρχική τιμή του στο 5,3, μέσα στα πρώτα 30' περίπου στο 10, 8,5 και 8 για τα διαλύματα φαινολών συγκέντρωσης 100, 1000 και 4000 mg/L, αντίστοιχα. Στη συνέχεια και για τα τρία διαλύματα, το pH σταθεροποιείται στο 8,5 μέχρι το τέλος των δοκιμών.

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής E_h βρίσκονται σε αντιστοιχία με αυτές του pH σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5.

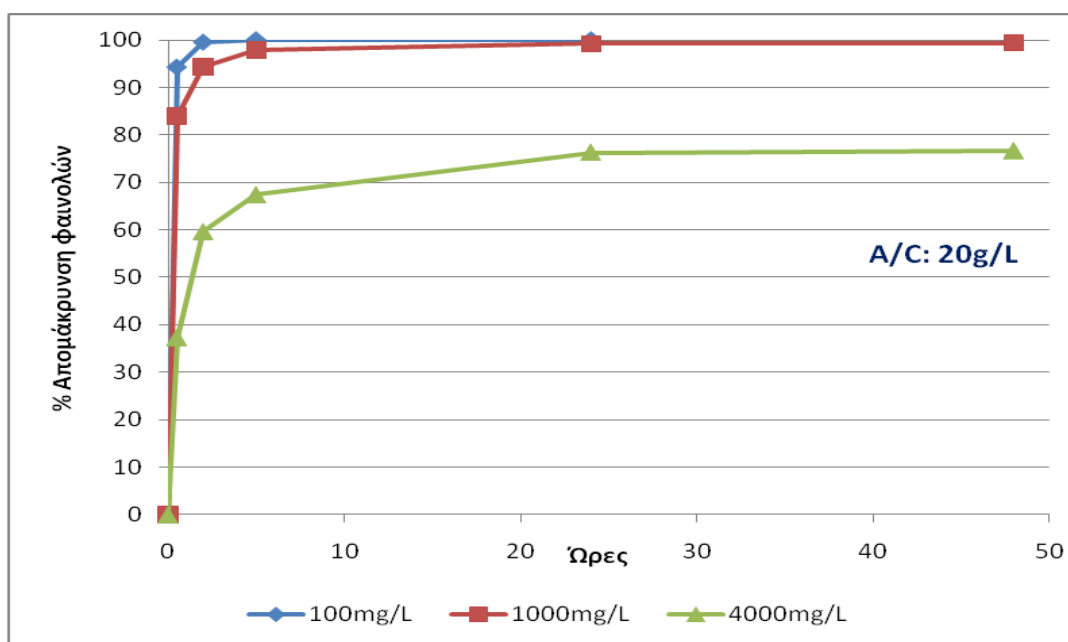
Στο Σχήμα 4.6 που ακολουθεί παρουσιάζεται η % απομάκρυνση των φαινολών από το διάλυμα χρησιμοποιώντας ως ενεργό υλικό ενεργοποιημένο άνθρακα με συγκέντρωση (20 g/L) για συνθετικά διαλύματα με συγκέντρωση φαινολών 100, 1000 και 4000 mg/L.



Σχήμα 4.4: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου για συνθετικά διαλύματα φαινολών 100, 1000 και 4000 mg/L, χρησιμοποιώντας AC (20 g/L) ως ενεργό υλικό.



Σχήμα 4.5: Διακύμανση Eh (mV) συναρτήσει του χρόνου σε συνθετικά διαλύματα φαινολών 100, 1000 και 4000 mg/L, χρησιμοποιώντας AC (20 g/L) ως ενεργό υλικό.



Σχήμα 4.6: Ποσοστιαία (%) απομάκρυνση φαινολών από συνθετικά διαλύματα φαινολών 100, 1000 και 4000 mg/L, χρησιμοποιώντας AC (20 g/L) ως ενεργό υλικό.

Από το παραπάνω Σχήμα 4.6 παρατηρούνται τα εξαιρετικά αποτελέσματα που παρουσιάζει ο ενεργοποιημένος άνθρακας ως ενεργό υλικό για την απομάκρυνση των φαινολών από διαλύματα με διάφορες συγκεντρώσεις. Πιο συγκεκριμένα για το διάλυμα 100 mg/L ο ενεργοποιημένος άνθρακας απομακρύνει σχεδόν όλη την ποσότητα των φαινολών μετά από 2 ώρες. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για το διάλυμα φαινολών 1000 mg/L όπου μετά από 2 ώρες η απομάκρυνση ξεπερνά το 94% και τελικά στις 48 ώρες αγγίζει το 100%. Ενώ για το διάλυμα με συγκέντρωση φαινολών 4000 mg/L παρατηρείται σταδιακή αύξηση της απομάκρυνσης φτάνοντας έως 77% μετά από 48 ώρες. Το γεγονός ότι δεν απομακρύνθηκε όλη η ποσότητα των φαινολών πιθανότατα να οφείλεται στη μεγάλη συγκέντρωση του συνθετικού διαλύματος σε φαινόλες καθώς και στη μικρή συγκέντρωση του ενεργού υλικού 20 g/L AC.

Η εξαιρετική αποδοτικότητα του ενεργοποιημένου άνθρακα οφείλεται στην πολύ μεγάλη ειδική επιφάνειά του ($900,67 \text{ m}^2/\text{g}$), η οποία συντελεί στην προσρόφηση των φαινολών στην επιφάνειά του και στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από το διάλυμα.

Στη συνέχεια γίνεται προσπάθεια να προσδιορισθεί ποιος τύπος ισόθερμης περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα.

Από τη σχετική αναφορά προκύπτει ότι η ρόφηση των φαινολών δεν ακολουθεί τις ισόθερμες Freundlich και Γραμμική.

Όσον αφορά την ισόθερμη Langmuir:

Στον Πίνακα 4.1 δίδονται οι τιμές M/Y και C_e .

Πίνακας 4.1: τιμές M/Y και C_e

M/Y	$1/C_e$
0,2010	2,0000
0,0212	0,0172
0,0082	0,0006

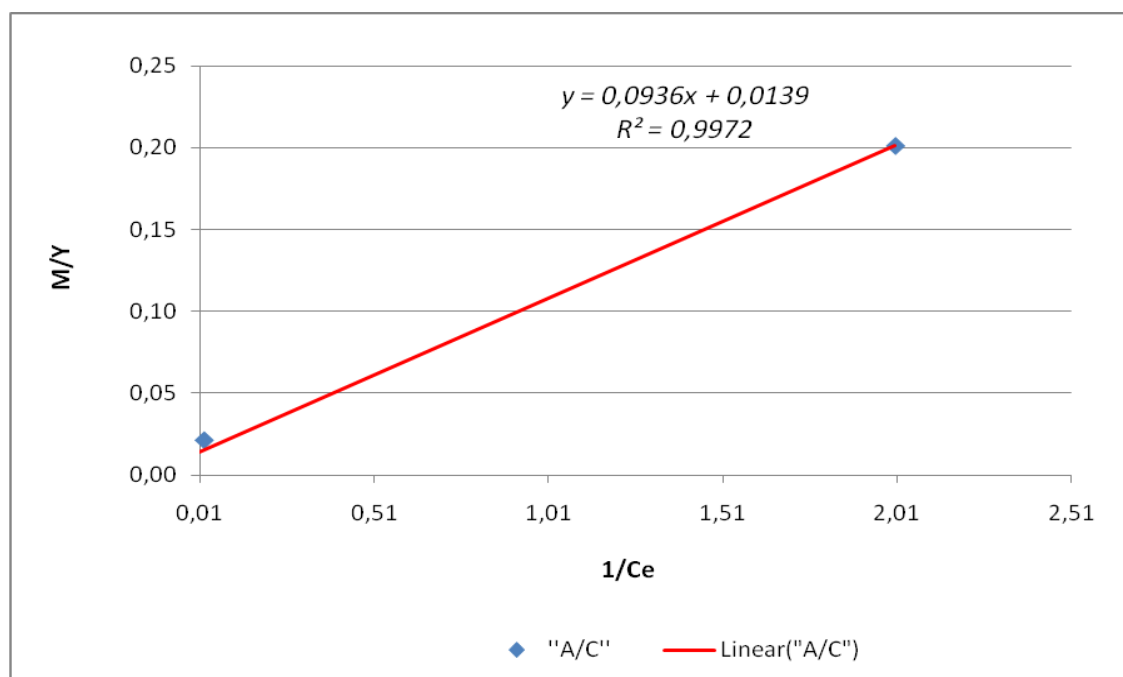
όπου

Y : η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και της συγκέντρωσης ισορροπίας των φαινολών, mg/L

M : συγκέντρωση AC, mg/L

C_e : συγκέντρωση ισορροπίας φαινολών, mg/L

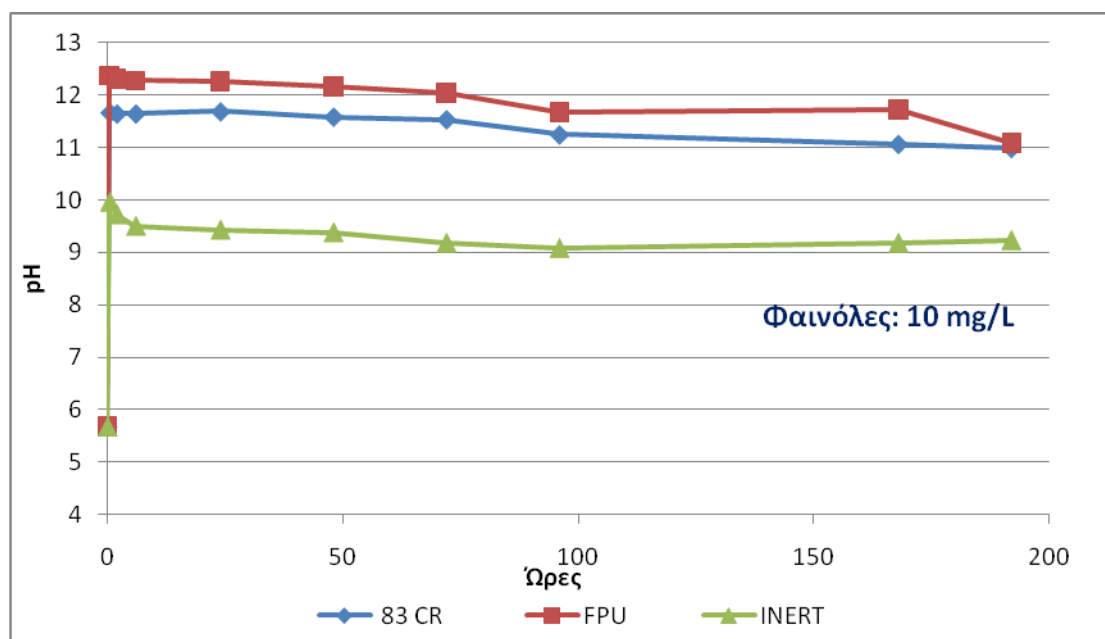
Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 4.1 κατασκευάζεται η ακόλουθη γραφική παράσταση (Σχήμα 4.7), από την οποία προκύπτει ότι η απομάκρυνση των φαινολών ακολουθεί την Ισόθερμη Langmuir. Ο βαθμός συσχέτισης είναι εξαιρετικά υψηλός ($R \approx 0,99$). Από το Σχήμα 4.7 προκύπτει επίσης ότι περισσότερο αξιόπιστα αποτελέσματα θα προέκυπταν εάν γινόταν δοκιμές με περισσότερες συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα, ώστε να υπάρχουν περισσότερα σημεία και με μεγαλύτερη διασπορά.



Σχήμα 4.7: Ισόθερμη Langmuir για την ρόφηση των φαινολών από AC.

4.2.2 Προϊόντα και παραπροϊόντα μαγνησίτη

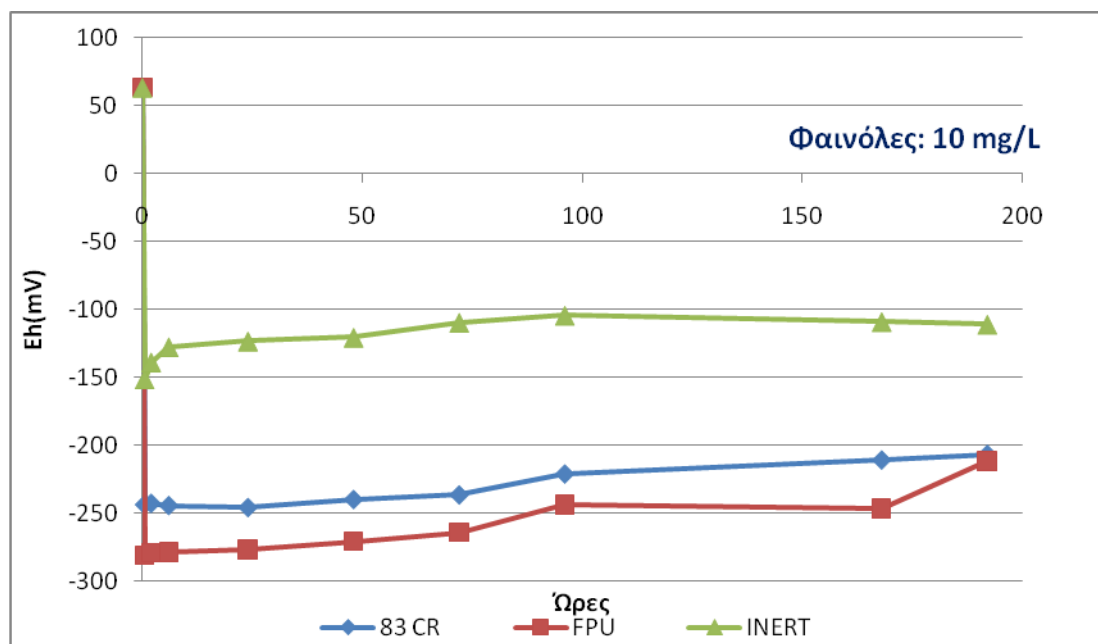
Στα Σχήματα 4.8 και 4.9 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh αντίστοιχα, για τα ενεργά υλικά 83CR, FPU, INERT με συγκέντρωση 20 g/L σε συνθετικό διάλυμα φαινολών με συγκέντρωση 10mg/L συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 4.8: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου για τα υλικά 83CR, FPU, INERT με συγκέντρωση 20 g/L σε συνθετικό διάλυμα φαινολών 10 mg/L.

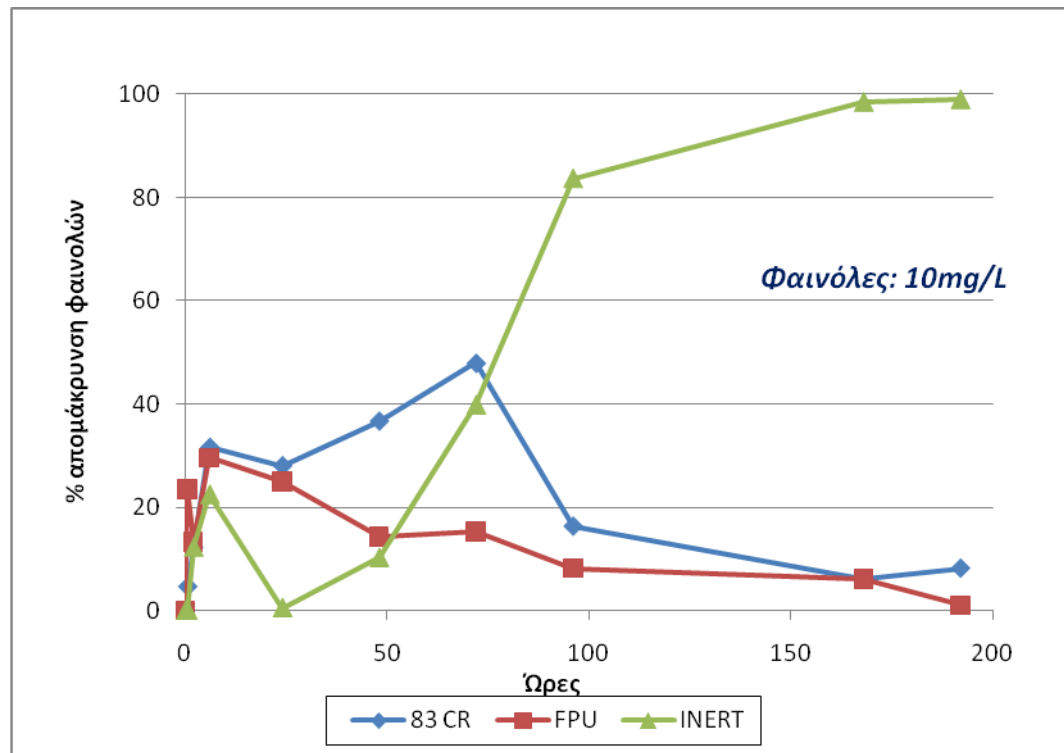
Παρατηρείται ότι το pH για το υλικό INERT αυξάνεται από 5,7 σε περίπου 10 στα πρώτα 30' και στη συνέχεια παραμένει γύρω στο 9,3 έως τις 200 περίπου ώρες. Το pH αυξάνει λόγω τις παρουσίας δολομίτη και μαγνησίτη (26,5 και 24,7% αντίστοιχα) στο αρχικό υλικό. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τα υλικά 83 CR και FPU όπου το pH αυξάνεται μέσα σε μισή ώρα από 5,68 σε 11 και 12, αντίστοιχα, παραμένοντας στις τιμές αυτές μέχρι το τέλος του πειράματος.

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh (Σχήμα 4.9) βρίσκονται σε αντιστοιχία με αυτές του pH σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών. Εμφανέστατη είναι η μεγάλη πτώση της τιμής του Eh και για τα τρία ενεργά υλικά. Εντονότερη είναι για το υλικό FPU όπου στα πρώτα 30' παρουσιάζεται μείωση της τιμής του Eh από 63 mV σε -281 mV. Στη συνέχεια παρατηρείται σταδιακή αύξηση του Eh έως -190mV. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το ενεργό υλικό 83CR. Ενώ για το διάλυμα με το υλικό INERT παρατηρείται μικρότερη πτώση της τιμής του Eh από 63mV σε -150mV ενώ στη συνέχεια σταθεροποιείται στα 110mV.



Σχήμα 4.9: Διακύμανση Eh (mV) συναρτήσει του χρόνου για τα υλικά 83CR, FPU, INERT με συγκέντρωση 20 g/L σε συνθετικό διάλυμα φαινολών 10 mg/L.

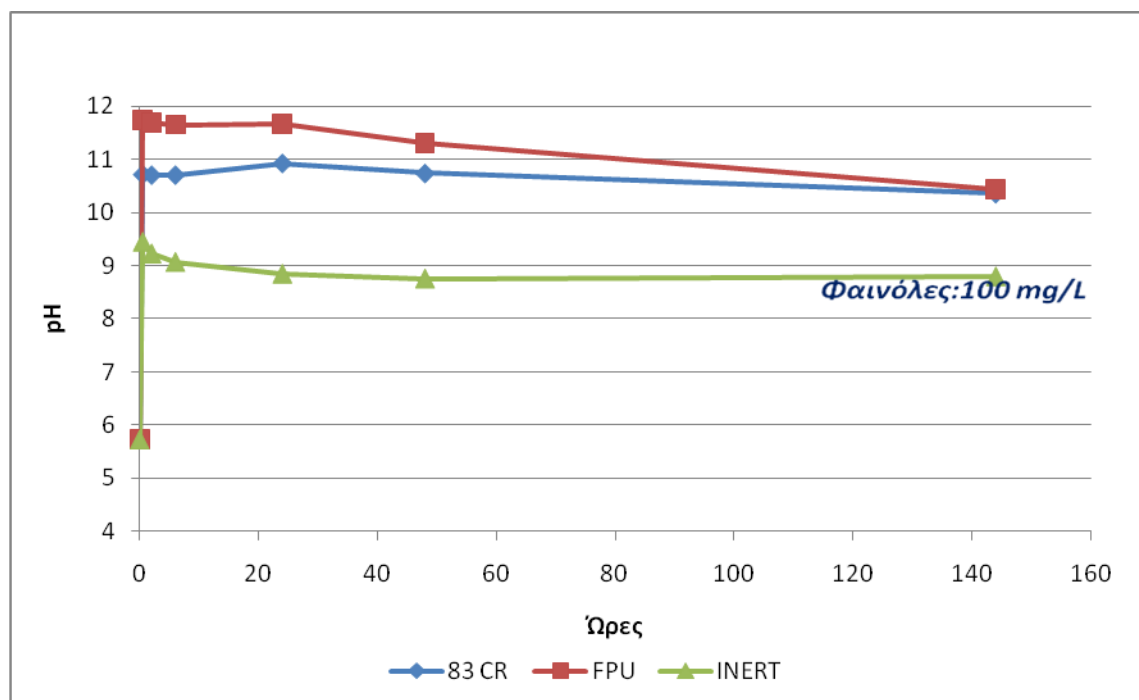
Στο Σχήμα 4.10 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση των φαινολών από το συνθετικό διάλυμα φαινολών 10 mg/L για τα υλικά 83CR, FPU, INERT σε συγκέντρωση 20g/L του διαλύματος, συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 4.10: Ποσοστιαία (%) απομάκρυνση φαινολών για τα υλικά 83CR, FPU, INERT με συγκέντρωση 20 g/L από συνθετικό διάλυμα φαινολών 10 mg/L.

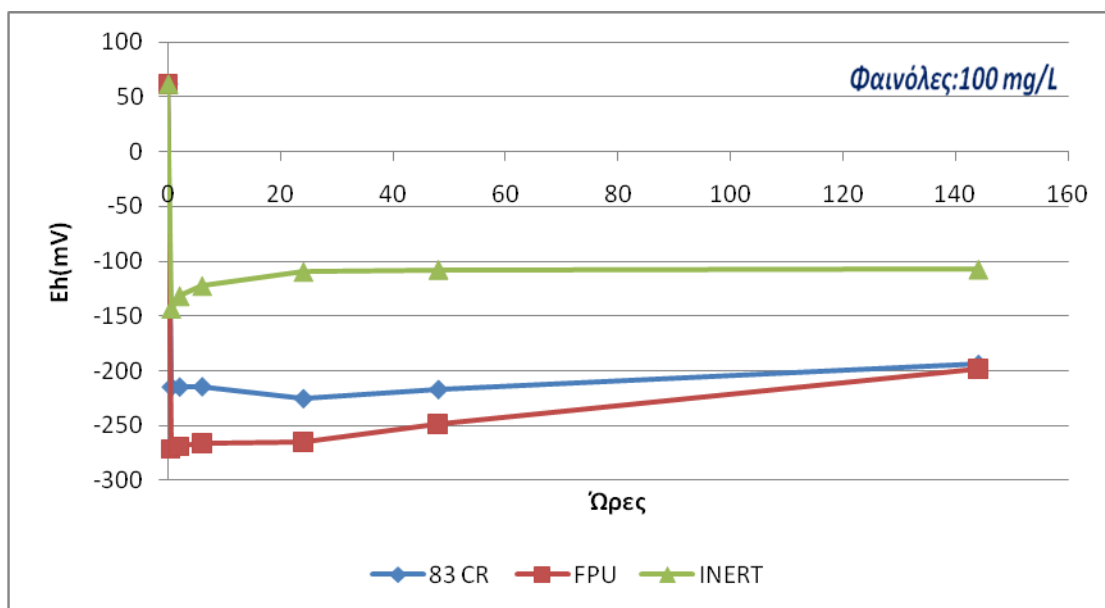
Από το παραπάνω σχήμα παρατηρείται η πλήρης απομάκρυνση των φαινολών για το υλικό INERT μετά από χρονικό διάστημα περίπου μιας βδομάδας. Ήδη μέσα σε τέσσερις μέρες παρατηρείται απομάκρυνση των φαινολών σε ποσοστό που ξεπερνά το 80% . Η ικανότητα απομάκρυνσης φαινολών από το υλικό INERT οφείλεται στην παρουσία κλινόχλωρου, μαγνησίτη και τάλκη (30, 24,7 και 8,29% αντίστοιχα) στο υλικό. Τα ορυκτά αυτά είναι λεπτομερή και παρουσιάζουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Πιθανόν να πραγματοποιείται και επιφανειακή ρόφηση εξαιτίας της παρουσίας δολομίτη σε ποσοστό 26,5%.

Στα Σχήματα 4.11 και 4.12 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh αντίστοιχα, των ενεργών υλικών 83CR, FPU, INERT με συγκέντρωση 20 g/L, σε συνθετικό διάλυμα φαινολών 100 mg/L συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 4.11: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου για τα υλικά 83CR, FPU, INERT με συγκέντρωση 20 g/L σε συνθετικό διάλυμα φαινολών 100 mg/L.

Και για τα τρία ενεργά υλικά 83CR, FPU και INERT παρατηρείται απότομη αύξηση του pH μετά από μόλις 30' από 5,7 σε 10,7, 11,7 και 9,2, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, παρατηρείται σταδιακή μικρή μείωση των τιμών έως 10,4, 10,5 και 8,9, αντίστοιχα, μετά από 140 ώρες.



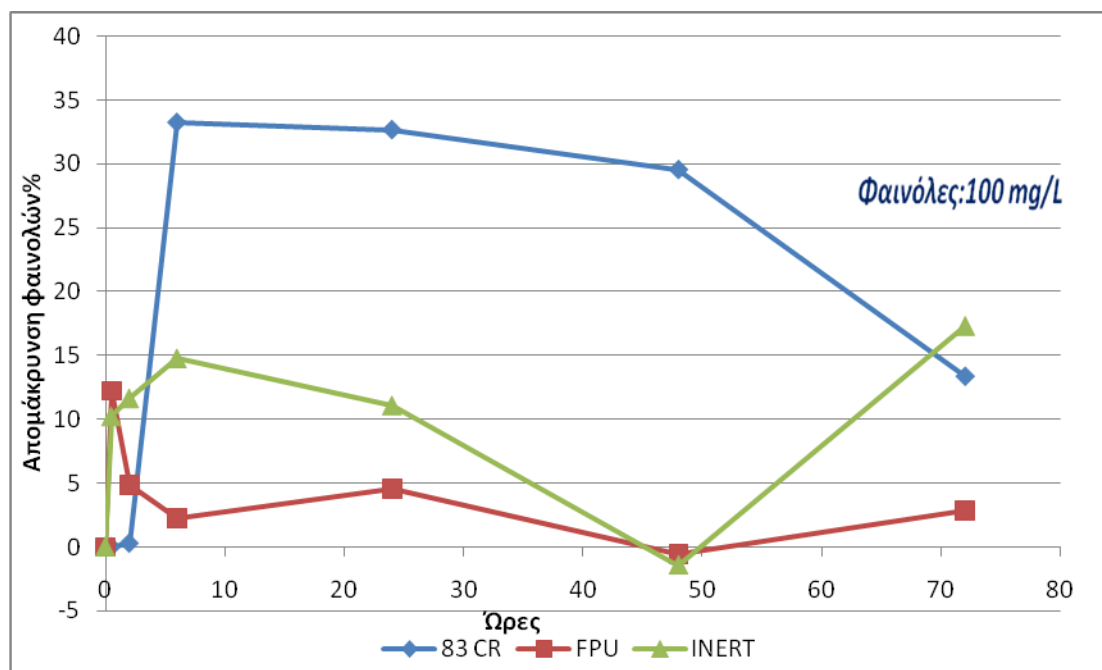
Σχήμα 4.12: Διακύμανση Eh (mV) συναρτήσει του χρόνου για τα υλικά 83CR, FPU, INERT με συγκέντρωση 20 g/L σε συνθετικό διάλυμα φαινολών 100 mg/L.

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh βρίσκονται σε αντιστοιχία με αυτές του pH σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών. Και για τα τρία υλικά (83CR, FPU και INERT) μετά από την αρχική μείωση του Eh από 61 mV σε -215, -271 και -143 mV, αντίστοιχα, μέσα σε 30 λεπτά, μετά παρατηρείται σταδιακή αύξηση του pH έως -194, -198 και -107,5 mV, αντίστοιχα.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής Eh και των δύο σειρών δοκιμών παρατηρούμε την παρόμοια συμπεριφορά των ενεργών υλικών αν και μεταβάλλεται η συγκέντρωση των φαινολών του διαλύματος από 10 mg/L σε 100 mg/L.

Στο Σχήμα 4.13 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση των φαινολών από το συνθετικό διάλυμα φαινολών 100 mg/L για τα υλικά 83CR, FPU, INERT με συγκέντρωση 20 g/L, συναρτήσει του χρόνου.

Από τα τρία υλικά καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το υλικό 83CR όπου φαίνεται να απομακρύνονται οι φαινόλες από το διάλυμα σε ποσοστό περίπου 33%, μετά από 6 ώρες. Σταδιακά η αποδοτικότητα του υλικού 83CR μειώνεται σε 13%, μετά από 70 ώρες. Για τα υλικά FPU και INERT η αποδοτικότητα απομάκρυνσης φαινολών παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις, ενώ η μέγιστη απομάκρυνση φτάνει, αντίστοιχα, έως 12 και 15% μετά από μισή και 6 ώρες.



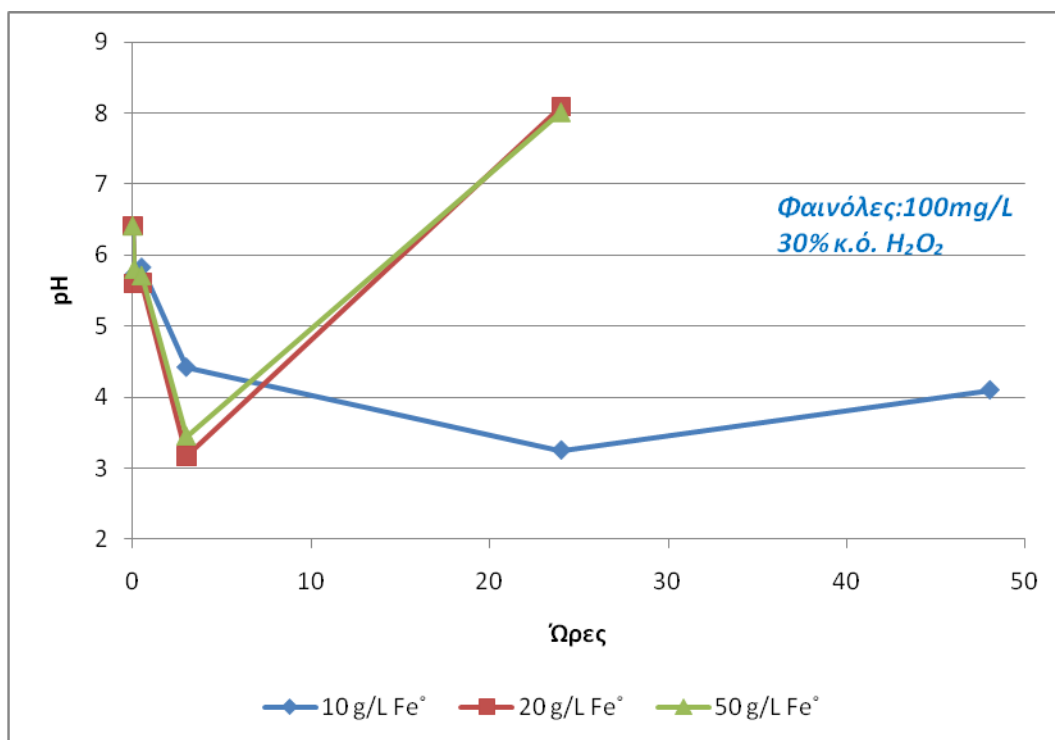
Σχήμα 4.13: Ποσοστιαία (%) απομάκρυνση φαινολών για τα υλικά 83CR, FPU, INERT με συγκέντρωση 20 g/L από συνθετικό διάλυμα φαινολών 100 mg/L.

Για το αδρανές υλικό (INERT) το οποίο παρουσίασε πολύ καλή ικανότητα απομάκρυνσης φαινολών στο Σχήμα 4.13, πραγματοποιήθηκε δοκιμή χωρίς μαγνητική ανάδευση 100 mg/L φαινολών με συγκέντρωση 20 g υλικού/L. Μετά από 48 ώρες παρατηρήθηκε μηδενική απομάκρυνση των φαινολών από το διάλυμα, δηλαδή δεν λαμβάνει χώρα ρόφηση των φαινολών στην επιφάνεια του υλικού. Συμπεραίνεται επομένως, ο σημαντικός ρόλος της ανάδευσης διότι συμβάλλει στην αύξηση της αποδοτικότητας των υλικών.

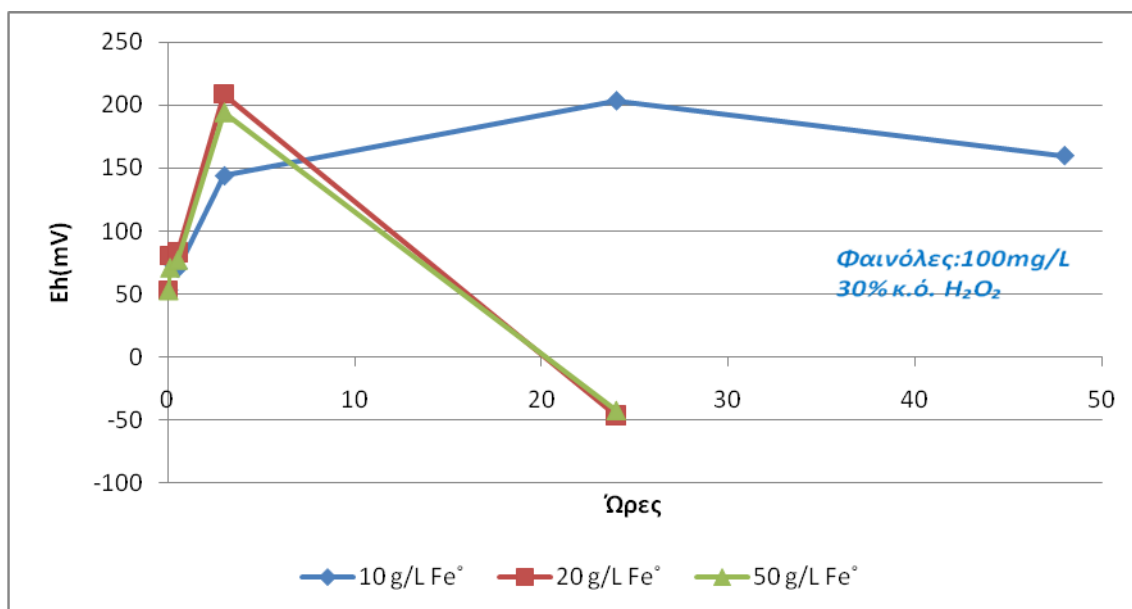
4.2.3 Στοιχειακός Σίδηρος (Fe^0)

Στα Σχήματα 4.14 και 4.15 παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh για συγκέντρωση συνθετικού διαλύματος φαινολών 100 mg/L χρησιμοποιώντας διάφορες συγκεντρώσεις Fe^0 10, 20 και 50 g/L. Στα πειράματα αυτά έλαβε χώρα προσθήκη 30% κ.ό. H_2O_2 .

Από το Σχήμα 4.14 παρατηρείται και για τις τρεις συγκεντρώσεις του ενεργού υλικού (10, 20 και 50 g/L Fe^0) σταδιακή μείωση των τιμών του pH από 6,41 μετά από τρεις ώρες σε 4,4, 3,2 και 3,5, αντίστοιχα. Όσον αφορά στο διάλυμα που περιέχει 10 g/L Fe^0 το pH μειώνεται σε 3,25 στις 24 ώρες και φτάνει τελικά στο 4,1 στις 48 ώρες. Αξιοσημείωτη είναι η απότομη άνοδος της τιμής του pH για τα διαλύματα που περιέχουν 20g/L και 50g/L Fe^0 .



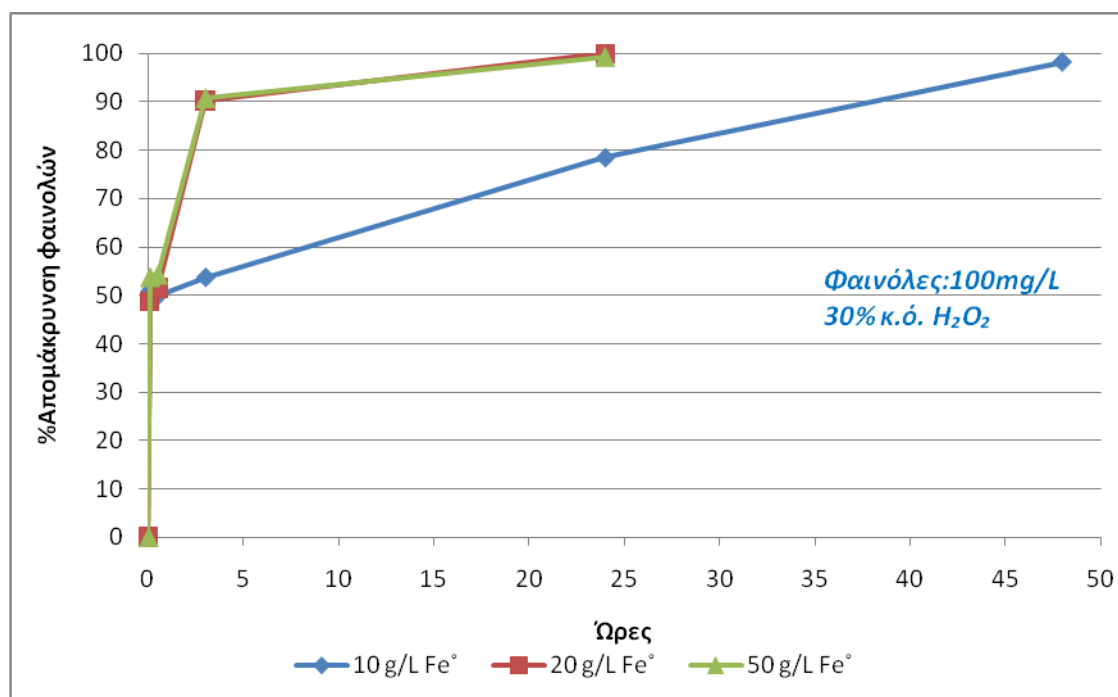
Σχήμα 4.14: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου για το συνθετικό διάλυμα φαινολών (100 mg/L) χρησιμοποιώντας 10, 20 και 50 g/L Fe^0 και 30% κ.ό. H_2O_2 .



Σχήμα 4.15: Διακύμανση Eh (mV) συναρτήσει του χρόνου για το συνθετικό διάλυμα φαινολών (100 mg/L) χρησιμοποιώντας 10, 20 και 50 g/L Fe^0 και 30% κ.ό. H_2O_2 .

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh βρίσκονται σε αντιστοιχία με αυτές του pH σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών (Σχήμα 4.15).

Στο Σχήμα 4.16 που ακολουθεί παρουσιάζεται η % απομάκρυνση των φαινολών από το συνθετικό διάλυμα στο οποίο προστέθηκε Fe^0 σε διάφορες συγκεντρώσεις 10, 20 και 50 g/L καθώς και 30% κ.ό. H_2O_2 .



Σχήμα 4.16: (%) Απομάκρυνση φαινολών από το συνθετικό διάλυμα φαινολών (100 mg/L) με συγκεντρώσεις ενεργού υλικού Fe^0 10, 20 και 50 g/L και προσθήκη 30% κ.ό. H_2O_2 .

Από το παραπάνω Σχήμα 4.16 για τις περιπτώσεις των συγκεντρώσεων του στοιχειακού σιδήρου Fe^0 20 g/L και 50 g/L παρατηρείται σταδιακή αύξηση της απομάκρυνσης φαινολών από το διάλυμα, η οποία μετά από μία ημέρα φτάνει το 100%. Για την περίπτωση της συγκέντρωσης του ενεργού υλικού Fe^0 10 g/L, ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι πιο αργός και μετά από 24 ώρες οι φαινόλες απομακρύνονται σε ποσοστό 79%. Η πλήρης απομάκρυνση επιτυγχάνεται μετά από δύο ημέρες.

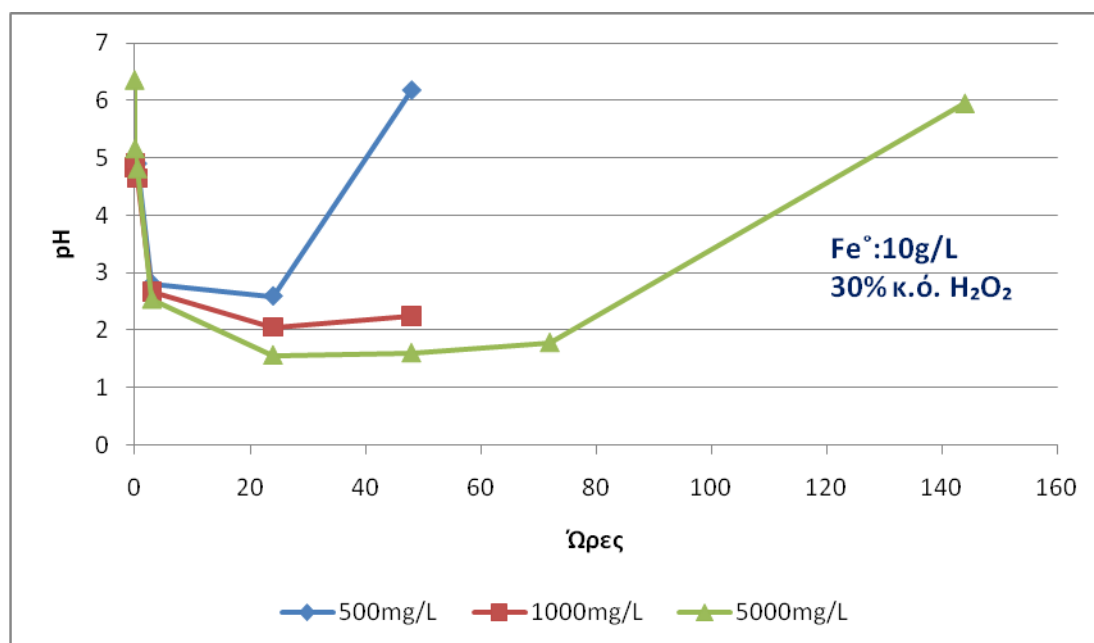
Αυτή η ικανοποιητική έως εξαιρετική συμπεριφορά οφείλεται στις αντιδράσεις Fenton που λαμβάνουν χώρα. Με την οξειδωτική δράση του H_2O_2 παράγονται ρίζες $\text{OH}^\bullet$ που είναι ικανές να απομακρύνουν διάφορα οργανικά και ανόργανα συστατικά. Για την πραγματοποίηση αυτής της διαδικασίας απαιτείται ένα μέταλλο μετάβασης όπως ο διασθενής σίδηρος (Fe^{2+}), με βάση την εξίσωση (4.1): (Kotsou et al., 2004; Burbano et al., 2005).



Το H_2O_2 είναι φιλικό προς το περιβάλλον, δεδομένου ότι αποσυντίθεται αργά σε οξυγόνο και σε νερό. Ο Fe^{2+} χρησιμοποιείται ευρέως στις αντιδράσεις Fenton ως μέταλλο μετάβασης εξαιτίας της αφθονίας, μη παραγωγής τοξικότητας και ευκολίας απομάκρυνσής του από το νερό. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κυριότερες αντιδράσεις (4.2), (4.3) και (4.4) που λαμβάνουν χώρα.

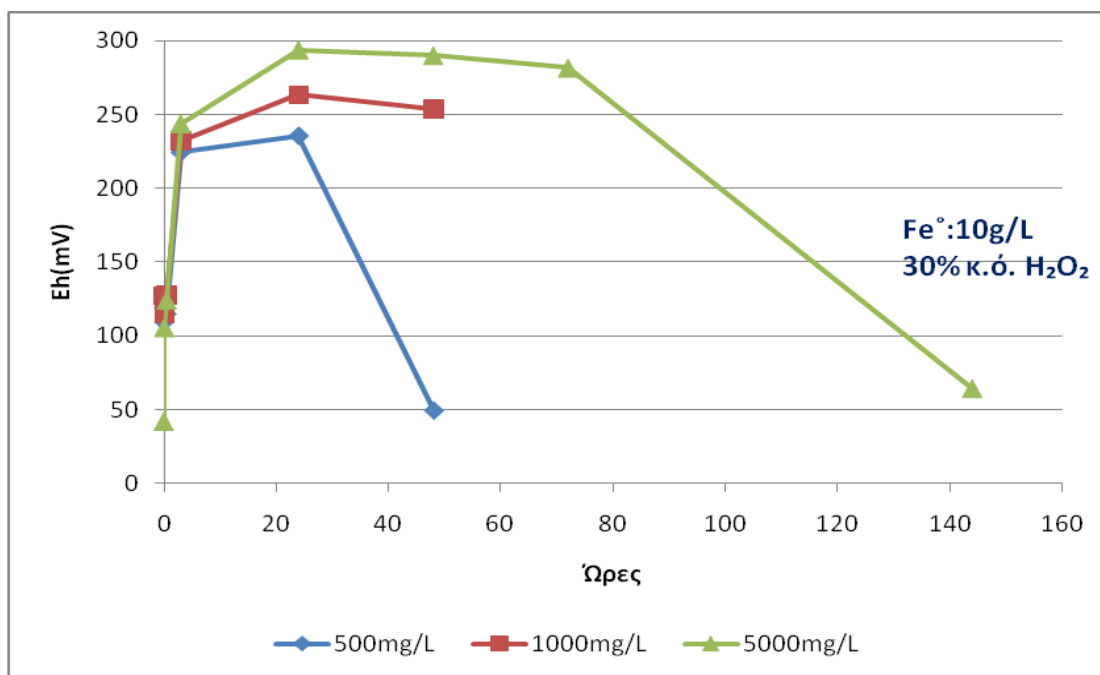


Στα παρακάτω Σχήματα 4.17 και 4.18 απεικονίζεται η διακύμανση του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh αντίστοιχα, για συγκέντρωση Fe^0 10 g/L και 30% κ.ό. H_2O_2 με συνθετικά διαλύματα φαινολών σε συγκεντρώσεις (500, 1000 και 4000mg/L).



Σχήμα 4.17: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου για Fe^0 (10 g/L) σε συνθετικά διαλύματα φαινολών με συγκεντρώσεις (500, 1000 και 5000 mg/L) και 30% κ.ό. H_2O_2 .

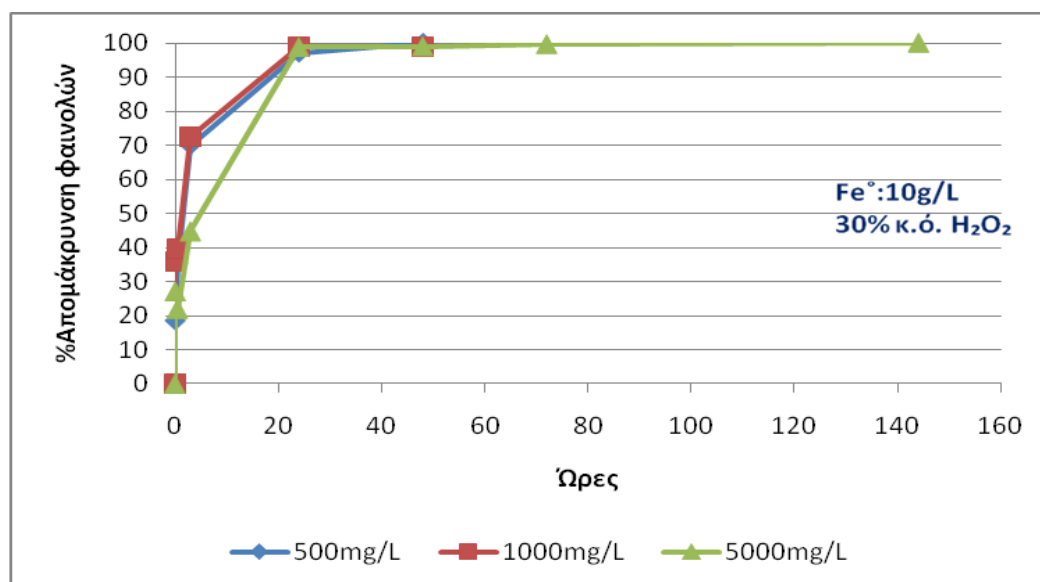
Από το Σχήμα 4.17 παρατηρείται και για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις φαινολών (500, 1000 και 5000 mg/L) σταδιακή μείωση των τιμών του pH μετά από 24 ώρες σε τιμές 2,6, 2,05 και 1,56, αντίστοιχα. Αξιοσημείωτη είναι η απότομη άνοδος της τιμής του pH μετά από 48 ώρες για τα διαλύματα με συγκέντρωση φαινολών (500 και 5000 mg/L) έως 6,2 και 5,96, αντίστοιχα. Αυτή η άνοδος του pH δικαιολογείται από την παραγωγή OH^- κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης (4.1). Όσον αφορά το διάλυμα με συγκέντρωση φαινολών 1000 mg/L παρατηρείται μικρή άνοδο σε 2,25 στις 48 ώρες.



Σχήμα 4.18: Διακύμανση Eh (mV) συναρτήσει του χρόνου για Fe^0 (10 g/L) σε συνθετικά διαλύματα φαινολών με συγκεντρώσεις (500, 1000 και 5000 mg/L) και 30% κ.ό. H_2O_2 .

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh βρίσκονται σε αντιστοιχία με αυτές του pH σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών (Σχήμα 4.18).

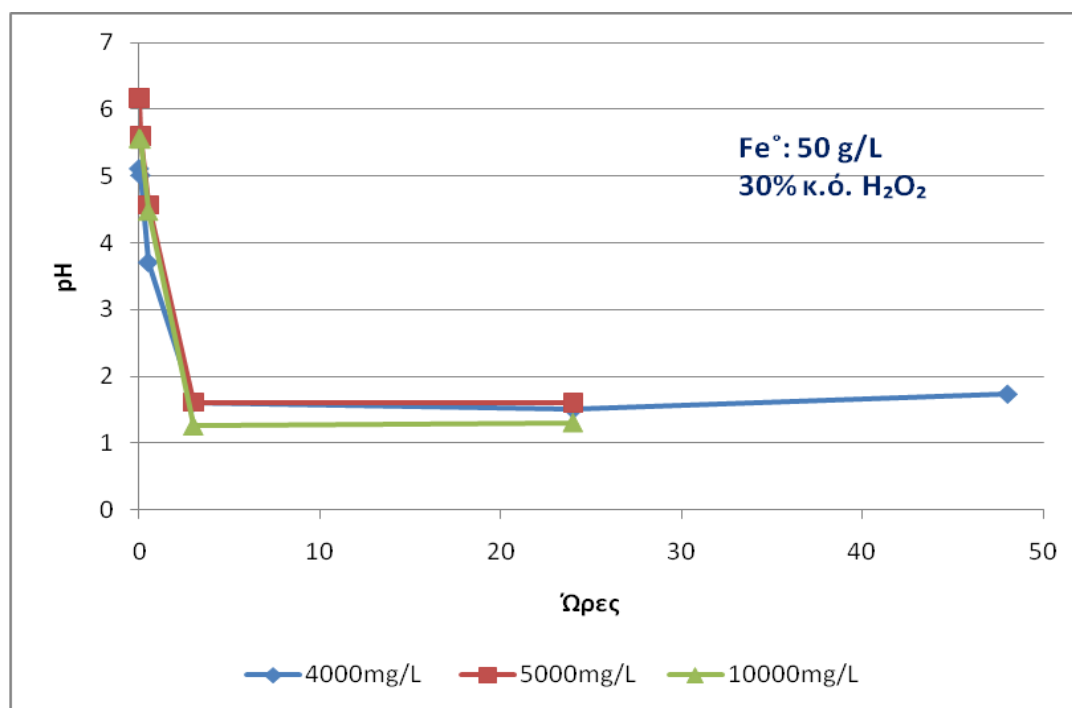
Στο Σχήμα 4.19 που ακολουθεί παρουσιάζεται η % απομάκρυνση φαινολών χρησιμοποιώντας Fe^0 με συγκέντρωση 10 g/L από συνθετικά διαλύματα με συγκέντρωση φαινολών 500, 1000 και 5000mg/L στο οποίο προστέθηκαν 30% κ.ό. H_2O_2 .



Σχήμα 4.19: (%) Απομάκρυνση φαινολών από συνθετικά διαλύματα φαινολών (500, 1000 και 5000mg/L) χρησιμοποιώντας Fe^0 (10 g/L) και 30% κ.ό. H_2O_2 .

Από το παραπάνω Σχήμα 4.19 παρατηρείται και για τις τρεις συγκεντρώσεις φαινολών 500, 1000 και 5000 mg/L σταδιακή αύξηση της απομάκρυνσης από το διάλυμα η οποία μετά από 24 ώρες φτάνει το 100%.

Στα παρακάτω Σχήματα 4.20 και 4.21 παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh αντίστοιχα για συγκέντρωση Fe^0 50 g/L καθώς και 30% κ.ό. H_2O_2 για διάφορες συγκεντρώσεις των συνθετικών διαλυμάτων φαινολών (4000, 500 και 10000 mg/L).



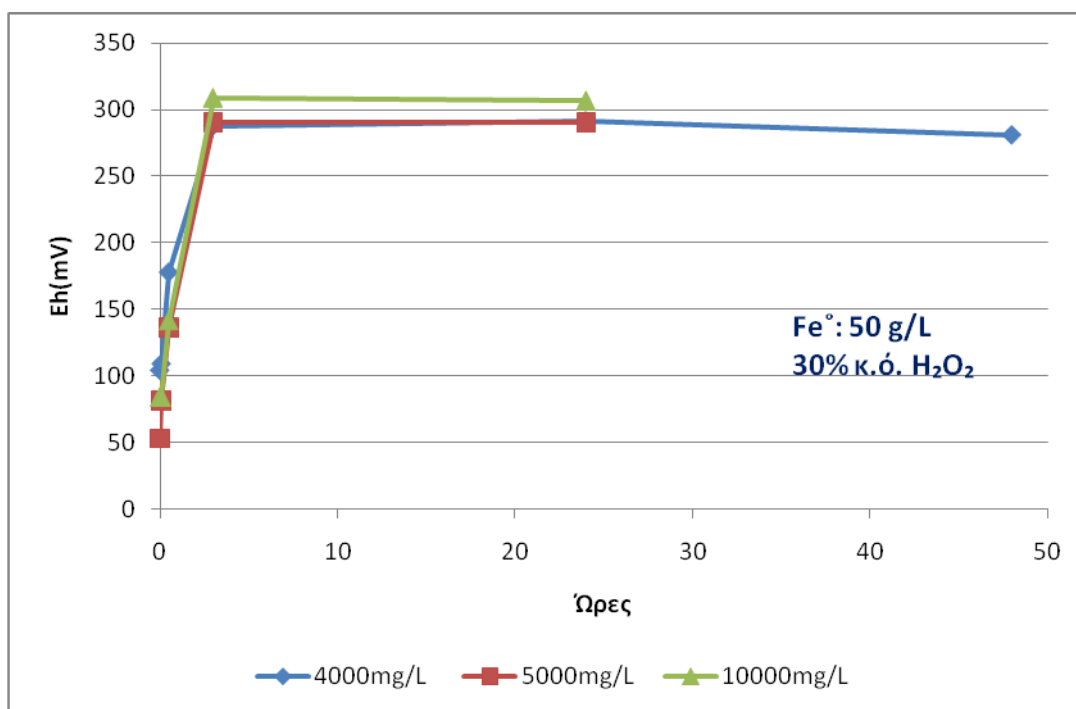
Σχήμα 4.20: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου σε συνθετικά διαλύματα φαινολών (4000, 5000 και 10000mg/L) χρησιμοποιώντας Fe^0 (50 g/L) και 30% κ.ό. H_2O_2 .

Από το Σχήμα 4.20 παρατηρείται και στις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις φαινολών (4000, 5000 και 10000 mg/L), μείωση των τιμών του pH μέσα στις 3 πρώτες ώρες σε τιμές 1,5, 1,6 και 1,25, αντίστοιχα. Στη συνέχεια και για τα τρία διαλύματα, το pH σταθεροποιείται γύρω στο 1,5 μέχρι το τέλος των δοκιμών.

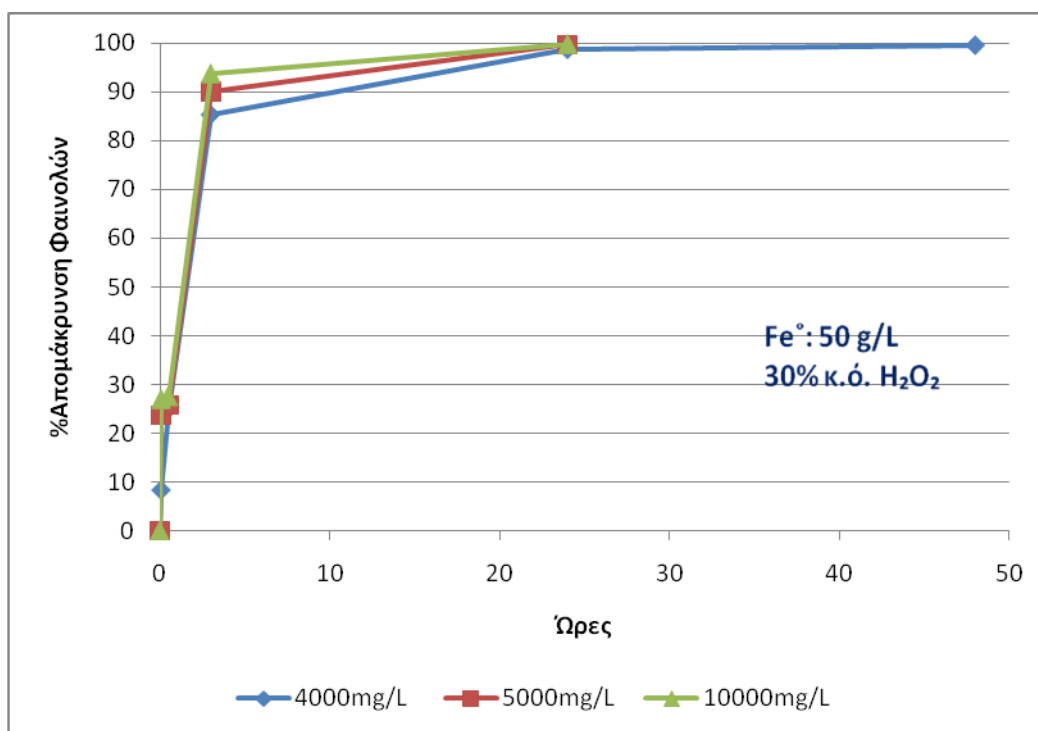
Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh βρίσκονται σε αντιστοιχία με αυτές του pH σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών (Σχήμα 4.21).

Στο παρακάτω Σχήμα 4.22 παρουσιάζεται η % απομάκρυνση των φαινολών από το διάλυμα χρησιμοποιώντας Fe^0 σε συγκέντρωση 50 g/L και 30% κ.ό. H_2O_2 για τα συνθετικά διαλύματα με συγκέντρωση φαινολών 4000, 5000 και 10000 mg/L.

Από το Σχήμα 4.22 παρατηρείται και για τις τρεις συγκεντρώσεις φαινολών σταδιακή αύξηση της απομάκρυνσής τους από το διάλυμα η οποία μετά από 24 ώρες φτάνει το 100%.



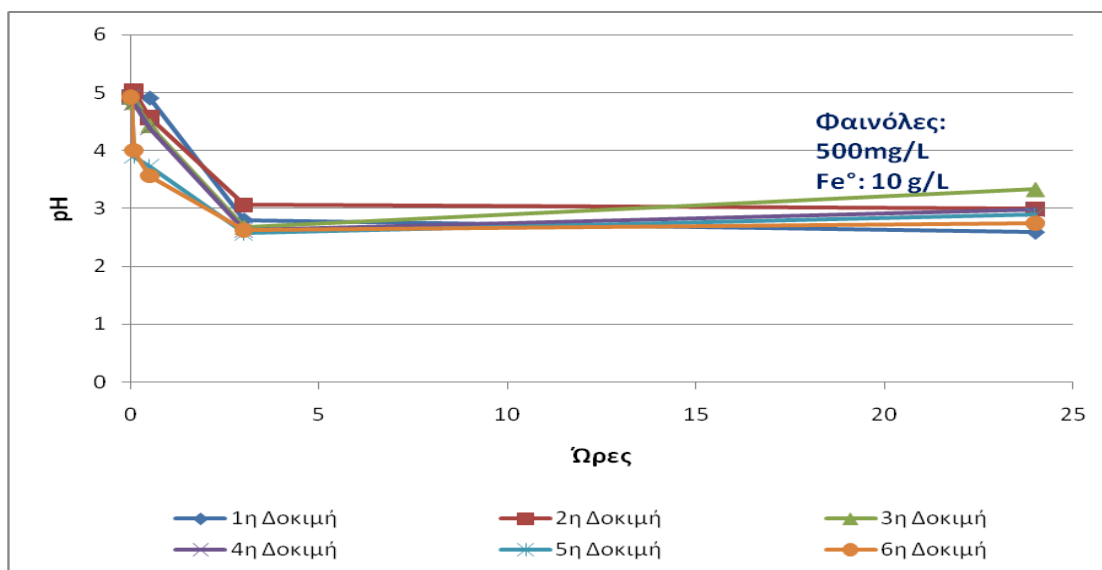
Σχήμα 4.21: Διακύμανση Eh (mV) συναρτήσει του χρόνου σε συνθετικά διαλύματα φαινολών (4000, 5000 και 10000 mg/L) χρησιμοποιώντας Fe^0 (50 g/L) και 30% κ.ό. H_2O_2 .



Σχήμα 4.22: (%) Απομάκρυνση φαινολών από συνθετικά διαλύματα φαινολών (4000, 5000 και 10000 mg/L) χρησιμοποιώντας Fe^0 (50 g/L) και 30% κ.ό. H_2O_2 .

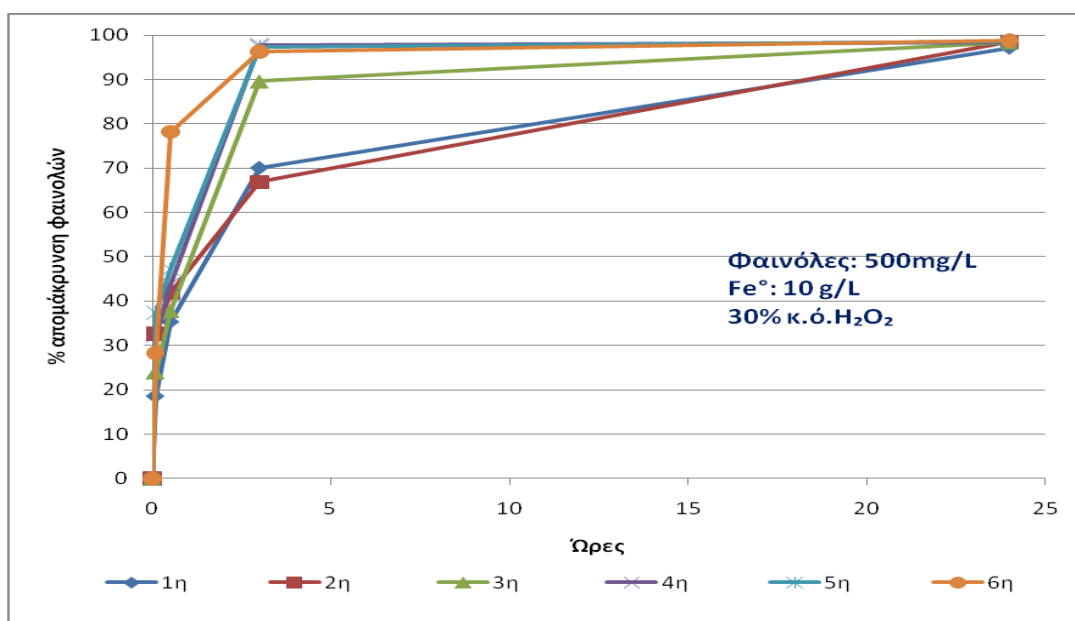
4.3 Αξιολόγηση αποδοτικότητας του επαναχρησιμοποιημένου στοιχειακού σιδήρου σε δοκιμές μαγνητικής ανάδευσης.

Στα παρακάτω Σχήματα 4.23 και 4.24 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου και η % απομάκρυνση των φαινολών από συνθετικό διάλυμα με συγκέντρωση 500 mg/L και 30% κ.ό. H_2O_2 , επαναχρησιμοποιώντας Fe^0 σε αρχική συγκέντρωση 10 g/L για έξι συνεχόμενες δοκιμές. Η διάρκεια κάθε πειράματος ήταν 24 ώρες.



Σχήμα 4.23: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου από συνθετικό διάλυμα φαινολών 500 mg/L, 30% κ.ό. H_2O_2 και επαναχρησιμοποιημένου Fe^0 10g/L.

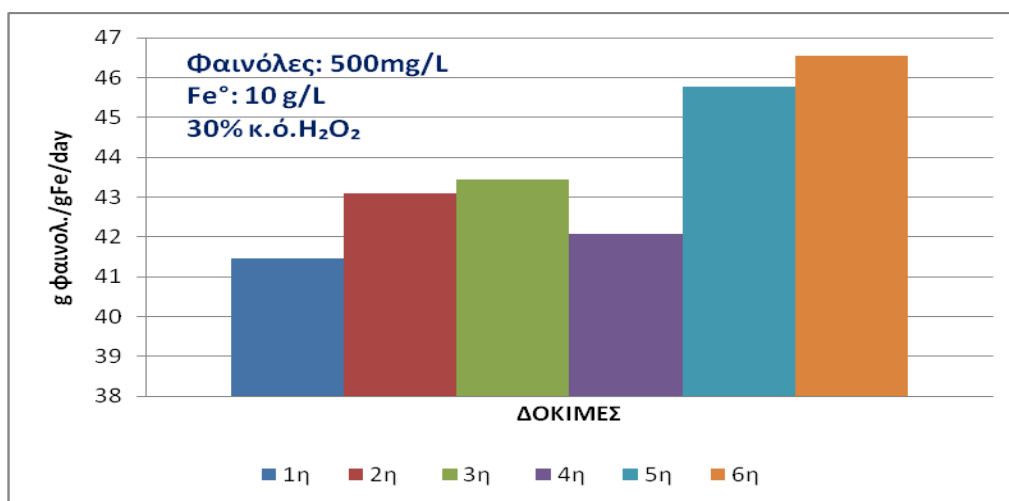
Από το Σχήμα 4.23 παρατηρείται και για τις 6 δοκιμές που επαναχρησιμοποιήθηκε ο Fe^0 σταδιακή μείωση του pH μετά από 3 ώρες σε τιμή περίπου 2,8 όπου και σταθεροποιείται μέχρι το τέλος των δοκιμών. Από το Σχήμα 4.24 παρατηρούνται τα εξαιρετικά αποτελέσματα που παρουσιάζει ο Fe^0 σε όλες τις δοκιμές. Πιο συγκεκριμένα στις 2 πρώτες δοκιμές απομακρύνεται περίπου το 70% των φαινολών μέσα σε 3 πρώτες ώρες από το συνθετικό διάλυμα με συγκέντρωση 500 mg/L και μετά από 24 ώρες η απομάκρυνση αγγίζει το 100%. Στις επόμενες δοκιμές που ακολούθησαν παρατηρήθηκε ότι μετά από 3 ώρες απομακρύνθηκε πάνω από 90% της συγκέντρωσης των φαινολών από το διάλυμα, ενώ μετά από 24 ώρες σχεδόν το 100%. Η εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης του Fe^0 ακόμη και μετά από 6 συνεχόμενες επαναχρησιμοποιήσεις της αρχικής ποσότητας, οφείλεται πιθανότατα στην διάβρωση που λαμβάνει χώρα μετά από κάθε επαναχρησιμοποίηση, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ειδική επιφάνεια του ενεργού υλικού.



Σχήμα 4.24: % Απομάκρυνση φαινολίων συναρτήσει του χρόνου από συνθετικό διάλυμα φαινολίων 500 mg/L, 30% κ.ό.Η₂O₂ και επαναχρησιμοποιημένου Fe⁰ 10g/L, μετά από 6 δοκιμές.

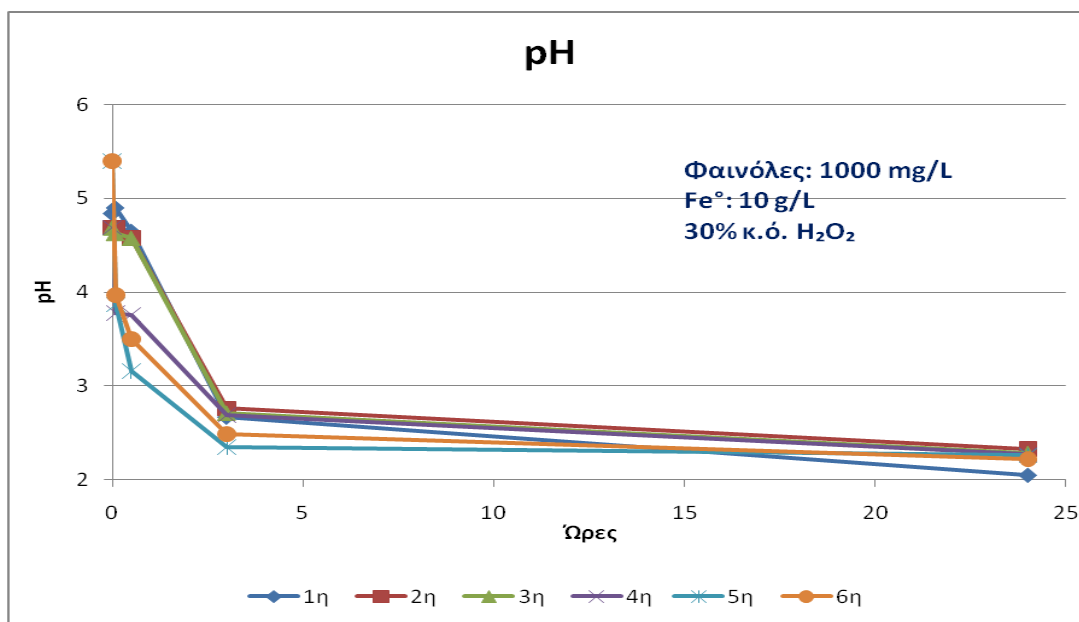
Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης φαινολίων σε g ανά g του ενεργού υλικού Fe⁰ ανά ημέρα και για τις 6 δοκιμές που έγιναν επαναχρησιμοποιώντας το Fe⁰.

Από το Σχήμα 4.25 παρατηρείται ότι από την 1^η έως την 4^η δοκιμή απομακρύνονται μέσα σε μία ημέρα 41,45, 43,1, 43,45 και 42,08 g ανά g Fe⁰, αντιστοίχως, ενώ για τις 5^η και 6^η δοκιμή ο ρυθμός απομάκρυνσης αυξάνεται σε 45,76 και 46,55 g ανά g Fe⁰ ανά ημέρα, αντίστοιχα.



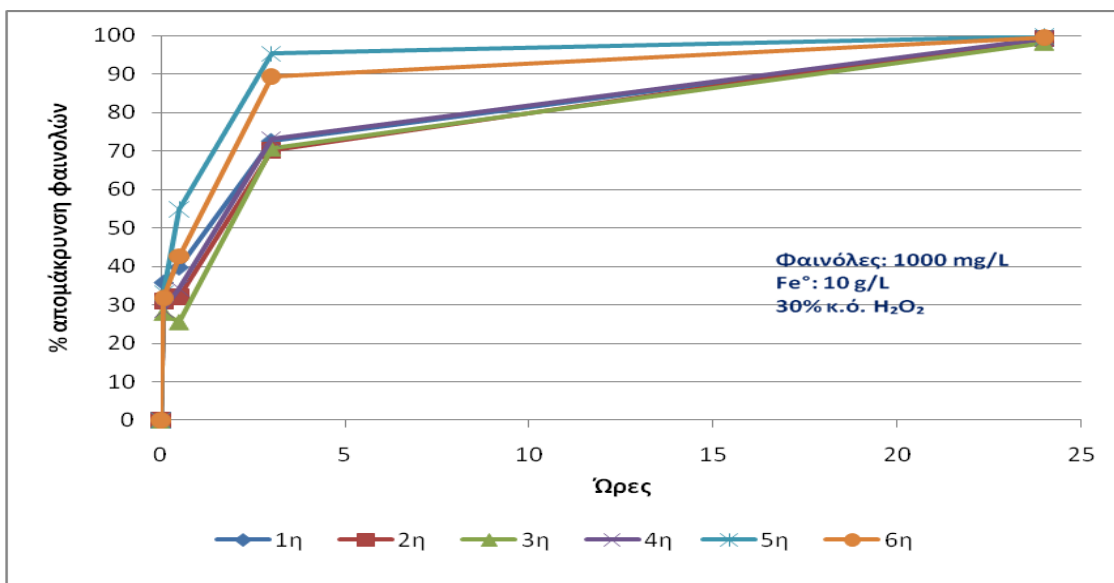
Σχήμα 4.25: Ρυθμός απομάκρυνσης φαινολίων από συνθετικό διάλυμα συγκέντρωσης 500 mg/L σε g ανά g Fe⁰ ανά ημέρα για 6 συνεχόμενες δοκιμές.

Στα παρακάτω Σχήματα 4.26 και 4.27 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου και η % απομάκρυνση των φαινολών από συνθετικό διάλυμα με συγκέντρωση 1000 mg/L και 30% κ.ό. H_2O_2 , επαναχρησιμοποιώντας Fe^0 σε αρχική συγκέντρωση 10 g/L για έξι συνεχόμενες δοκιμές, αντίστοιχα.



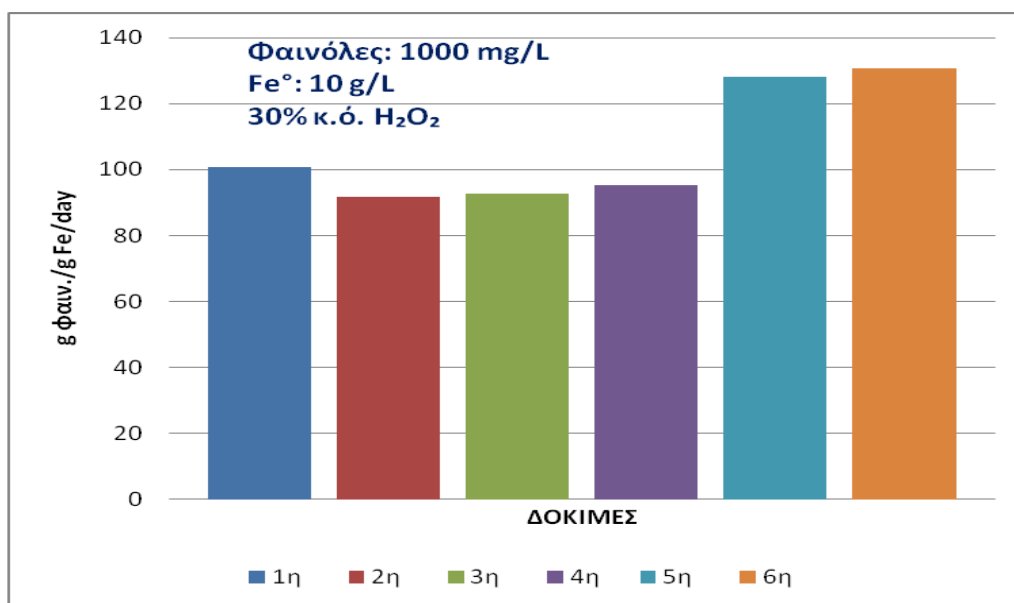
Σχήμα 4.26: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου από συνθετικό διάλυμα φαινολών 1000 mg/L, 30% κ.ό. H_2O_2 και επαναχρησιμοποιημένου Fe^0 10g/L, αντίστοιχα, μετά από 6 δοκιμές.

Από το Σχήμα 4.26 παρατηρείται και για τις 6 δοκιμές που επαναχρησιμοποιήθηκε ο Fe^0 σταδιακή μείωση του pH μετά από 3 ώρες σε τιμή περίπου στο 2,7 όπου και σταθεροποιείται. Από το Σχήμα 4.27 παρατηρούνται τα εξαιρετικά αποτελέσματα που παρουσιάζει ο Fe^0 σε όλες τις δοκιμές. Πιο συγκεκριμένα στις 4 πρώτες δοκιμές απομακρύνεται περίπου 70% των φαινολών από το συνθετικό διάλυμα με συγκέντρωση 1000 mg/L και μετά από 24 ώρες η απομάκρυνση αγγίζει το 100%. Στις επόμενες δοκιμές που ακολούθησαν παρατηρήθηκε ότι μετά από 3 ώρες απομακρύνθηκε πάνω από 90% της συγκέντρωσης των φαινολών από το διάλυμα, ενώ μετά από 24 ώρες σχεδόν το 100%.



Σχήμα 4.27: % Απομάκρυνση φαινολών συναρτήσεως του χρόνου από συνθετικό διάλυμα φαινολών 1000 mg/L, 30% κ.ό. H_2O_2 και επαναχρησιμοποιημένου Fe^0 10g/L, μετά από 6 δοκιμές.

Στο παρακάτω Σχήμα 4.28 παρουσιάζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης φαινολών σε g ανά g του ενεργού υλικού Fe^0 ανά ημέρα και για τις 6 δοκιμές που έγιναν επαναχρησιμοποιώντας το Fe^0 . Η διάρκεια για κάθε πείραμα ήταν 24 ώρες.

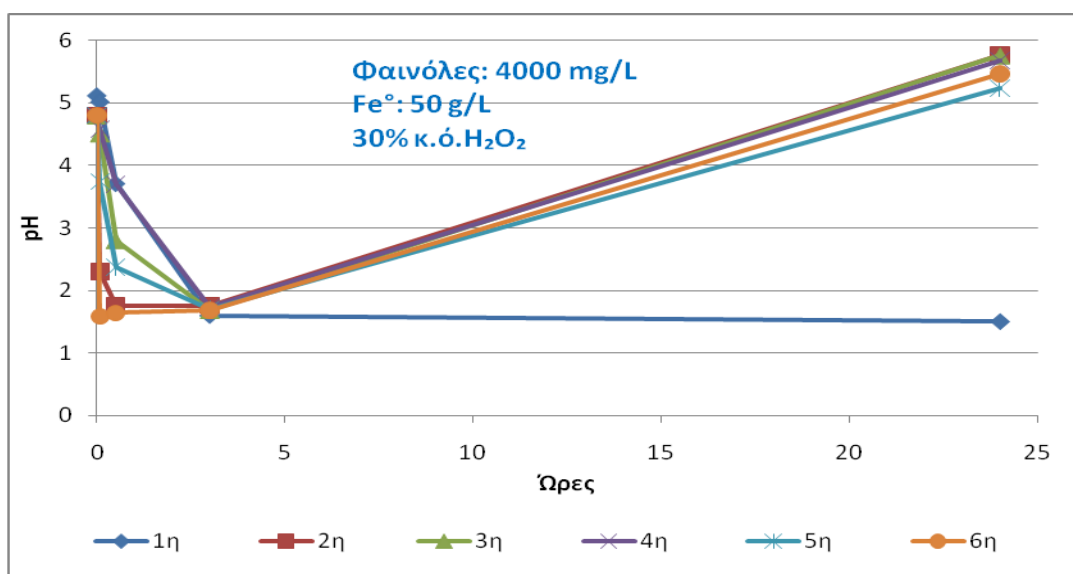


Σχήμα 4.28: Ρυθμός απομάκρυνσης φαινολών από συνθετικό διάλυμα συγκέντρωσης 1000 mg/L σε g ανά g Fe^0 ανά ημέρα για 6 συνεχόμενες δοκιμές.

Από το Σχήμα 4.28 παρατηρείται ότι στην 1^η δοκιμή απομακρύνονται εντός μιας ημέρας 100,85 g φαινόλης ανά g Fe^0 . Ενώ στη 2^η, 3^η και 4^η δοκιμή η απομάκρυνση των φαινολών κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα, με τιμές 91,79, 92,7 και 95,13 g ανά g Fe^0 , αντίστοιχα.

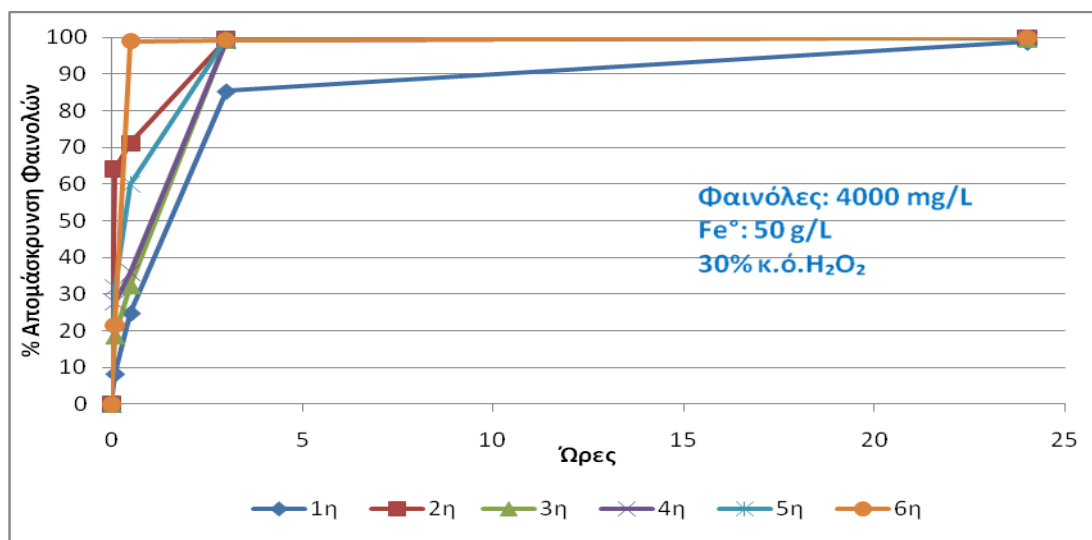
Τέλος, στις δοκιμές 5^η και 6^η παρουσιάζεται μεγαλύτερη απομάκρυνση φαινολών σε μία ημέρα με τιμές 128,06 και 130,56, αντίστοιχως.

Στα παρακάτω Σχήματα 4.29 και 4.30 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου και η % απομάκρυνση των φαινολών από συνθετικό διάλυμα με συγκέντρωση 4000 mg/L και 30% κ.ό. H₂O₂, επαναχρησιμοποιώντας Fe⁰ σε αρχική συγκέντρωση 50 g/L για έξι συνεχόμενες δοκιμές, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.29: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου από συνθετικό διάλυμα 4000 mg/L, 30% κ.ό. H₂O₂ και επαναχρησιμοποιημένου Fe⁰ 50 g/L, αντίστοιχα.

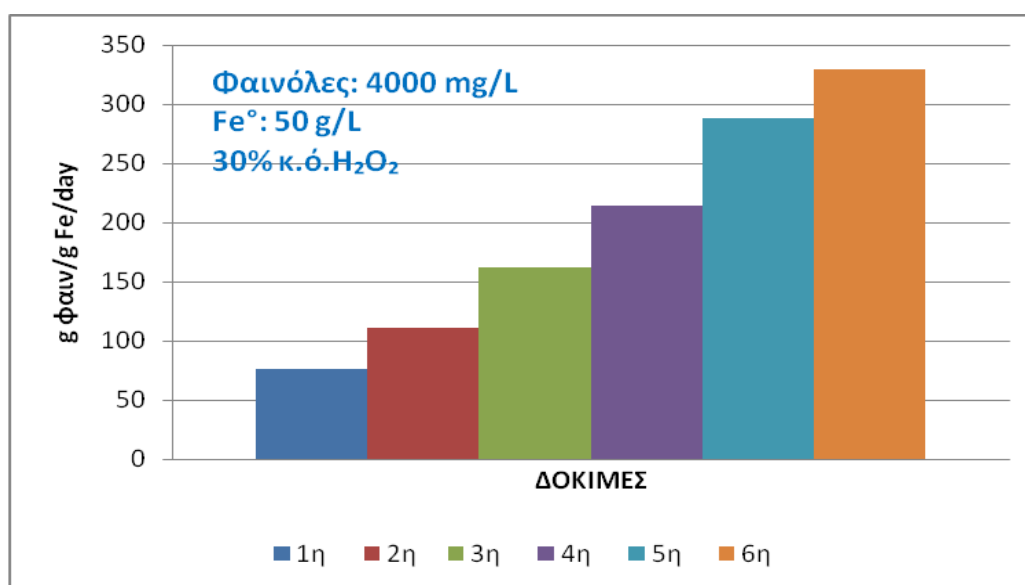
Από το Σχήμα 4.29 παρατηρείται και για τις 6 δοκιμές που επαναχρησιμοποιήθηκε ο Fe⁰ σταδιακή μείωση του pH μετά από 3 ώρες σε τιμή περίπου στο 1,7. Για την πρώτη δοκιμή το pH σταθεροποιείται σε αυτή την τιμή έως το τέλος του πειράματος ενώ για τις υπόλοιπες δοκιμές παρατηρείται απότομη αύξηση του pH μετά από 24 ώρες περίπου στο 5,7. Στο παρακάτω Σχήμα 4.30 παρατηρούνται τα εξαιρετικά αποτελέσματα που παρουσιάζει ο Fe⁰ σε όλες τις δοκιμές. Πιο συγκεκριμένα στις 4 πρώτες δοκιμές απομακρύνεται περίπου 70% των φαινολών από το συνθετικό διάλυμα με συγκέντρωση 4000 mg/L και μετά από 24 ώρες η απομάκρυνση αγγίζει το 100%. Για τις επόμενες δοκιμές που ακολούθησαν παρατηρήθηκε ότι μετά από 3 ώρες απομακρύνθηκε πάνω από 90% της συγκέντρωσης των φαινολών από το διάλυμα, ενώ μετά από 24 ώρες σχεδόν το 100%.



Σχήμα 4.30: % Απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου από συνθετικό διάλυμα φαινόλης 4000 mg/L, 30% κ.ό. H_2O_2 και επαναχρησιμοποιημένου Fe^0 50 g/L.

Στο παρακάτω Σχήμα 4.31 παρουσιάζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης φαινολών σε g ανά g Fe^0 ανά ημέρα και για τις 6 δοκιμές. Η διάρκεια για κάθε πείραμα ήταν 24 ώρες.

Από το Σχήμα 4.31 παρατηρείται ότι ανά δοκιμή αυξάνεται και η ποσότητα των φαινολών που απομακρύνονται από το διάλυμα. Κατά την 1^η δοκιμή η ποσότητα που απομακρύνεται είναι 76,25 g /g Fe^0 . Στη συνέχεια κατά την 2^η και 3^η δοκιμή η ποσότητα που απομακρύνεται ανά ημέρα είναι 110,79 και 162,18 g /g Fe^0 . Κατά την 4^η και 5^η δοκιμή η ποσότητα που απομακρύνεται αυξάνεται σε 214,27 και 286,56 g /g Fe^0 ανά ημέρα. Ενώ στην 6^η δοκιμή παρουσιάζεται η μεγαλύτερη τιμή απομάκρυνσης μέσα σε μία ημέρα η οποία φθάνει 329,23 g /g Fe^0 .



Σχήμα 4.31: Ρυθμός απομάκρυνσης φαινολών από συνθετικό διάλυμα συγκέντρωσης 4000 mg/L σε g ανά g Fe^0 ανά ημέρα για 6 συνεχόμενες δοκιμές.

Και για τις τρεις σειρές των πειραμάτων επαναχρησιμοποίησης του Fe^0 η μεγαλύτερη απομάκρυνση παρατηρήθηκε κατά την 6^η δοκιμή. Για την περίπτωση του συνθετικού διαλύματος φαινολών συγκέντρωσης 500 mg/L και συγκέντρωσης Fe^0 10 g/L ο ρυθμός απομάκρυνσης κατά την 6^η δοκιμή ήταν 46,55 g ανά g Fe^0 ανά ημέρα. Ενώ για την περίπτωση του συνθετικού διαλύματος φαινολών συγκέντρωσης 1000 mg/L και συγκέντρωσης Fe^0 10 g/L ο ρυθμός απομάκρυνσης κατά την 6^η δοκιμή ήταν 130,56 g ανά g Fe^0 ανά ημέρα. Τέλος για την περίπτωση του συνθετικού διαλύματος φαινολών συγκέντρωσης 4000 mg/L και συγκέντρωσης Fe^0 50 g/L ο ρυθμός απομάκρυνσης κατά την 6^η δοκιμή ήταν 329,23 g ανά g Fe^0 ανά ημέρα. Ο ρυθμός αυτός ήταν ο μεγαλύτερος που παρατηρήθηκε συγκρίνοντας όλες τις άλλες δοκιμές. Τελικώς κάνοντας μια σύγκριση και για τις τρεις σειρές των πειραμάτων υπολογίστηκε ο μέσος όρος του ρυθμού απομάκρυνσης των φαινολών για όλες τις δοκιμές κάθε σειράς. Για τις περιπτώσεις των συνθετικών διαλυμάτων φαινολών 500 mg/L, 1000 mg/L και 4000 mg/L ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης είναι 43,73, 106,52 και 196,88 g ανά g Fe^0 ανά ημέρα, αντίστοιχα. Επομένως προκύπτει ότι στην περίπτωση του συνθετικού διαλύματος με συγκέντρωση φαινολών 4000 mg/L και συγκέντρωσης Fe^0 50 g/L επιτυγχάνεται και ο μεγαλύτερος ρυθμός απομάκρυνσης των φαινολών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 Δοκιμές σε στήλες

- Όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν (ασβεστόλιθος, ενεργοποιημένος άνθρακας, στοιχειακός σίδηρος, οργανικό υλικό, φυσικός ζεόλιθος και εδάφη P1 και P2), παρουσιάζουν ικανοποιητική συμπεριφορά όσον αφορά στην απομάκρυνση φαινολών από συνθετικά διαλύματα συγκέντρωσης 50 mg/L.
- Ο λεπτομερής ασβεστόλιθος απομάκρυνε έως και το 63% των φαινολών από το διάλυμα μετά από 14 ημέρες, διατηρώντας το pH περίπου στο 8 καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.
- Ο ενεργοποιημένος άνθρακας απομάκρυνε πλήρως τις φαινόλες μετά από 20 ώρες από το διάλυμα, ενώ το pH του εκχυλίσματος διατηρήθηκε περίπου στο 9,5 μετά από 20 ώρες.
- Η αποδοτικότητα που παρουσίασε ο στοιχειακός σίδηρος ήταν μεγάλη. Η απομάκρυνση των φαινολών έφτασε στο 70% μετά από 6 ημέρες ενώ το pH του εκχυλίσματος ήταν περίπου στο 5,5
- Το οργανικό υλικό παρουσίασε σημαντική απομάκρυνση φαινολών έως και 77% εντός 20 ωρών. Θεωρείται ότι η αποδοτικότητα του οργανικού υλικού θα ήταν πολύ καλύτερη εάν χρησιμοποιούνταν μεγαλύτερη ποσότητα σε μια στήλη ή χρησιμοποιούνταν δύο στήλες στη σειρά για να αυξήσουν το χρόνο παραμονής των φαινολών.
- Ο φυσικός ζεόλιθος παρουσίασε εξίσου καλή συμπεριφορά με την πάροδο του χρόνου. Η απομάκρυνση των φαινολών έφτασε στο 87% μετά από 18 ημέρες, ενώ το pH κυμαίνονταν περίπου στο 8.
- Το πλούσιο σε χαλαζία εδαφικό δείγμα (P1) καθώς επίσης και το εδαφικό δείγμα (P2) που είναι πλούσιο σε μοσχοβίτη και αναμίχθηκε με χαλαζιακή άμμο, παρουσίασαν πολύ καλό ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών. Στο έδαφος (P1) οι φαινόλες απομακρύνθηκαν έως και 97% μετά από 14 ημέρες ενώ το μίγμα του εδάφους (P2) και της χαλαζιακής άμμου πέτυχε απομάκρυνση έως και 93% μετά από 12 ημέρες. Και για τα δύο εδάφη, το pH των εκχυλισμάτων κυμαίνεται στο 7,5.

5.2 Δοκιμές σε κωνικές φιάλες

- Από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές σε κωνικές φιάλες με μαγνητική ανάδευση μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών αρχικής συγκέντρωσης

100mg/L παρουσίασε ο ενεργοποιημένος άνθρακας με συγκέντρωση 20g/L. Το ποσοστό απομάκρυνσης έφτασε το 100%, εντός 48 ωρών, ενώ το pH κυμαινόταν στο 8,5.

- Η απομάκρυνση των φαινολών οφείλεται κυρίως στην πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια του ενεργοποιημένου άνθρακα η οποία συντελεί στην ρόφηση τους στην επιφάνειά του.
- Από τα προϊόντα και παραπροϊόντα του μαγνησίτη την καλύτερη απομάκρυνση των φαινολών από διάλυμα συγκέντρωσης 10 mg/L παρουσίασε το αδρανές υλικό (INERT) του μεταλλείου Ελληνικών Λευκολίθων της Γερακινής, Χαλκιδικής με συγκέντρωση 20 g/L όπου μετά από χρονικό διάστημα περίπου μιας βδομάδας απομάκρυνε πλήρως τις φαινόλες από το διάλυμα. Η εξαιρετική του απόδοση οφείλεται στην ορυκτολογική του σύσταση, η οποία προκαλεί επιφανειακή ρόφηση.
- Εξαιρετική συμπεριφορά παρουσίασε ο στοιχειακός σίδηρος, ο οποίος κατάφερε να απομακρύνει πλήρως τις φαινόλες από το διάλυμα, (παρουσία 30% κ.ό. H_2O_2). Η χρήση Fe^0 και H_2O_2 συνέβαλε στην πραγματοποίηση των αντιδράσεων Fenton.
- Οι δοκιμές επαναχρησιμοποίησης στοιχειακού σιδήρου παρουσία H_2O_2 απέδειξαν την μεγάλη αποτελεσματικότητά του. Για συνθετικό διάλυμα φαινολών 4000 mg/L και προσθήκη στοιχειακού σιδήρου 50 g/L, μετά από 6 συνεχόμενες δοκιμές, η ικανότητα απομάκρυνσης έφτασε έως 100%. Συνολικά απομακρύνθηκαν 330 g φαινολών ανά g στοιχειακού σιδήρου εντός 24 ωρών. Ο μέσος όρος του ρυθμού απομάκρυνσης των φαινολών μετά από 6 δοκιμές χρησιμοποιώντας την αρχική ποσότητα Fe^0 έφτασε τα 196,88 g ανά g Fe^0 ανά ημέρα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην σταδιακή αύξηση της διάβρωσης του Fe^0 και στην αύξηση της ενεργούς του επιφάνειας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση

1. Azbar, N., Bayram A., Filibeli A., Muezzinoglu A., Sengul F. and Ozer A. (2004). A review of waste management options in olive oil production, *Crit Rev Environ Sci Technol* 34: 209–247.
2. Balice V., Carrieri C., Cera O., and Di Fazio A., (1986). “Natural biodegradation in olive mill effluents stored in open basic”. *Proc. Int. Symp. Olive by-products valorization, Seville, Spain, 4-7, March (1986)* IN Niaounakis M. and Halvadakis C. P., “Olive-Mill Waste Management- Literature Review and Patent Survey” Typothito – George Dardanos, Αθήνα, 2004.
3. Beltran-Heredia J., J. Torregrosa, J. Garcia, J. Dominguez, J. Tiermo (2001). Degradation of olive oil mill wastewater by the combination of Fenton’s reagent and ozonation processes with an anaerobic biological treatment, *Water Sci. Technol.* 44 (5): 103–108.
4. Burbano A.A., D.D. Dionysiou, M.T. Suidan and T.L. Richardson (2005). Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reaction, *Water Res.* 39: 107–118.
5. Caputo, A.C., Scacchia F. and Pelagagge P.M. (2003). Disposal of byproducts in olive oil industry: waste-to-energy solutions, *Appl Therm Eng* 23: 197–214.
6. Cox L., Celis R., Hermosin M.C., Becker A. and Cornejo J., (1997). Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agric., Ecosyst. Environ.* 65 (2): 151 – 162.
7. Hamdi, M. and Ellouz R. (1993). Treatment of detoxified olive mill wastewaters by anaerobic filter and aerobic fluidized bed process, *Environ Technol* 14(2): 183– 188.
8. Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N and Karvouni G., (1997) Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bio Technol*, 61 (2): 163 – 170.
9. Justino C.I., K. Duarte, F. Loureiro, R. Pereira, S.C. Antunes, S.M. Marques, F. Gonçalves, T.A.P. Rocha-Santos, A.C. Freitas (2009). Toxicity and organic content characterization of olive oil mill wastewater undergoing a sequential treatment with fungi and photo-Fenton oxidation, *J. Hazard. Mater.* 172: 1560–1572.
10. Kapellakis, I.E., Tsagarakis K.P., Avramaki Ch., Crowther J. and Hytiris N. (2002) Potential for olive mill wastewater reuse: the case of Messara Basin in Crete. In *Proc. of IWA-regional symposium on water recycling in Mediterranean Region, 1, 26–29 September 2002, Iraklion, Greece*: 515–524.
11. Kapellakis, I.E., Tsagarakis K.P., Avramaki Ch. And Angelakis A.N. (2006). Olive mill wastewater management in river basins: A case study in Greece, *Agr Water Manage* 82: 354–370.
12. Kapellakis, I.E., Tsagarakis K.P. and Crowther J.C. (2008). Olive oil history, production and by-product management, *Rev Environ Sci Biotechnol* 7: 1–26.
13. Kavvadias V., Doula M.K., Komnitsas K., Liakopoulou N.(2010). Disposal of olive mill wastes in evaporation ponds: Effects on soil properties, *J. Hazard. Mater.* 182: 144-155.

14. Kotsou M., A. Kyriacou, K. Lasaridi and G. Pilidis (2004). *Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with Fenton's reagent for the processing of green table olivewastewater*, *Proc. Biochem.* 39(11): 1653-1660.
15. Lathasree S., A.N. Rao, B. SivaSankar, V. Sadasivam, K. Rengaraj, (2004). *Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 223: 101–105.
16. López-Piñero, A., Murillo S., Barreto C., Muñoz A., Rato J.M., Albarrán A. and García A. (2007). *Changes in organic matter and residual effect of amendment with two-phase olive-mill waste on degraded agricultural soils*, *Sci Total Environ* 378: 84–89.
17. Mendia L., Carbone P., D'Antonio G. and Mendia M., (1986). *Treatment of olive oil wastewaters*. *Pollut. Of Mediterr. Sea, Proc. IAWPRC Int. Reg. Cnf., Split. Yugoslavia*, 2-5 Oct., 1985. *Water Sci. Technol.*, 19 (9): 125 – 136.
18. Mitrakas, M., Papageorgiou G., Docoslis A. and Sakellaropoulos G. (1996). *Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastewaters*, *Eur Water Pollu. Control* 6(6):10–16.
19. Mulinacci N., A. Romani, C. Galardi, P. Pinelli C. Giaccherini and F.F. Vincieri (2001) *Polyphenolic content in olive oil waste waters and related olive samples*, *J. agricult. food chem.* 49, 8.
20. Niaounakis M. and Halvadakis C. P., (2004). *"Olive-Mill Waste Management - Literature Review and Patent Survey"* Typothito – George Dardanos, Αθήνα.
21. Niaounakis, M. and Halvadakis C.P. (2006). *Olive Processing Waste Management, Volume 5, Second Edition: Literature Review and Patent Survey 2nd Edition*, Elsevier Ltd, UK.
22. Paraskeva, P. and Diamadopoulos E. (2006). *Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review*, *J Chem Technol Biotechnol* 81: 1475–1485.
23. Paredes, C., Cegarra J., Roig A., Sanchez-Monedero M.A. and Bernal M.P. (1998). *Characterisation of olive mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes*, *Bioresource Technol* 67: 111–115.
24. Perez J. D., Esteban E., Gomez M., and Gallardo-Lara F. (1986) *Effects of wastewater from olive processing on seed germination and early plant growth of different vegetable species*. *J. Envir. Sci., Health Part B*, 21 (351): 349 – 357.
25. Petroni A., Blasevich M., Salami M., Papini N., Montedoro G. F. and Galli C., (1995). *Inhibition of platelet aggregation and eicosanoid production by phenolic components of olive oil*. *Thromb. Res.*, 78: 151 – 160.
26. Potoglou, D., Kouzeli-Katsiri A. and Haralambopoulos D. (2004). *Solar distillation of olive mill wastewater*, *Renew Energ* 29: 569–579.
27. Rinaldi M., Rana G. and Introna M. (2003). *Olive-mill wastewater spreading in southern Italy: effects on a durum wheat crop*, *Field Crops Res* 84: 319–326.
28. Ryan D and K. Robards (1998) *"Phenolic compounds in olives"*. *Analyst*, 123: 31R-44R.
29. Saadi, I., Laor Y., Raviv M. and Medina S. (2007). *Land spreading of olive mill wastewater: Effects on soil microbial activity and potential phytotoxicity*, *Chemosphere* 66: 75–83.
30. Sanjust E., Pompei R., Rescigno A., Rinaldi A. and Ballero M. (1991). *Olive milling wastewaters as a medium for growth of four Pleurotus species*. *Appl. Biochem. Biotech.*, 31 (3): 223 – 235.
31. Saviozzi, A., Levi-Minzi R., Cardelli R., Biasci A. and Riffaldi R. (2001). *Suitability of moist olive pomace as soil amendment*, *Water Air Soil Pollut* 128: 13–22.

32. Sayadi S. and Ellouz R. (1995). Roles of lignin peroxidase and management peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium* in the decolorization of olive mill wastewaters. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61 (3): 1098 – 1101.
33. Tsimidou M. , Papadopoulos G. , Boskou D. (1992). Phenolic compounds and stability of virgin olive oil- Part I. *Food Chemistry* 45: 141-144.
34. Voreadou, K. (1994). Olive mill wastewater-impacts on natural water ecosystems in Crete. Current management practices and future perspectives. *Int. meeting on olive mill wastewater management, Sitia, Lassithi, Greece, 16–17 June, pp 9–14 (in Greek).*
35. Zaharaki D. and Komnitsas K. (2009). Existing and emerging technologies for the treatment of olive oil mill wastewaters”. *International Conference AMIREG 2009 “Towards Sustainable development: Assessing the footprint of resource utilization and hazardous waste management”, Athens, Greece (7-9 September).*

Ελληνόγλωσση

1. Αντωνίου, Θ., (2001). “Συγκριτική Αξιολόγηση Βασιδιομυκήτων στην μείωση πολυφαινολικού φορτίου και φυτοτοξικότητας Υγρών αποβλήτων Ελαιουργείων”. Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο Κρήτης.
2. Κομνίτσας, Κ., (2008). “Τεχνολογίες προστασίας και αποκατάστασης περιβάλλοντος”, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα ΜΗΧ.Ο.Π., Π.Κ.
3. Κομνίτσας, Κ., (2009). “Διεργασίες ρόφησης ρυπαντών”. Συμπληρωματικές σημειώσεις, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.
4. Μπαζδάνης, Γ., (2009). “Διερεύνηση μηχανισμών απομάκρυνσης Μη από υγρά μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα”. Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα ΜΗΧ.Ο.Π., Π.Κ.
5. METCALF & EDDY, (2003). «Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
6. Νέσσερης, Γ., (2008). “Συνεπεξεργασία Αστικών-Ελαιουργικών Αποβλήτων με Συστήματα Ενεργού Ιλύος-Κονιοποιημένου Ενεργού Άνθρακα (AS-PACT) ”. Διπλωματική Εργασία. Θεοφράστειο Π.Μ.Σ., Μυτιλήνη.
7. Σπάρταλη, Ν., (2005). “Συμπεριφορά Υγρών Αποβλήτων Ελαιουργείων σε Πετρώματα Διαφόρου Λιθολογίας”. Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα ΜΗΧ.Ο.Π., Π.Κ.
8. Στασινάκης, Α., (2008). “Σχεδιασμός μονάδων”. Θεοφράστειο Π.Μ.Σ.: Περιβαλλοντική και Οικολογική Μηχανική, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
9. Χατζημανωλάκης, Μ., (2001). “Αξιολόγηση Μεθόδων Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων Ελαιουργείων”. Μεταπτυχιακή Εργασία ΠΜΣ «Περιβαλλοντική Πολιτική & Διαχείριση», Τμήμα Περιβάλλοντος Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.
10. Χριστοφορίδου, Σ., (2001). «Μελέτη φασμάτων NMR μίας και δύο διαστάσεων προτύπων πολυφαινολών. Μία πρώτη προσέγγιση προσδιορισμού πολυφαινολών στο παρθένο ελαιόλαδο». Μεταπτυχιακή Εργασία. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης Ηράκλειο Κρήτης.