



**Πολυτεχνείο Κρήτης**  
**Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος**  
**Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος**

### **Διπλωματική Εργασία**

Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου με χημική  
οξείδωση Fenton

**Στέφανος Κασίμης**

**Επιβλέπων καθηγητής:**

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

**Τριμελής επιτροπή:**

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Χανιά, Σεπτέμβριος 2017



## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική έγινε μελέτη πάνω στα υγρά απόβλητα βυρσοδεψείου, τα δείγματα ελήφθησαν από την βιομηχανία Βροντάκης Εμμανουήλ & ΣΙΑ Ο.Ε. Τα απόβλητα αυτά περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο και η επεξεργασία τους, προτού διατεθούν στους αποδέκτες, είναι επιβεβλημένη. Η μέθοδος που επιλέχθηκε, βάση συγκεκριμένων παραμέτρων, για την επεξεργασία των αποβλήτων είναι η οξείδωση Fenton.

Στο πρώτο κεφάλαιο του θεωρητικού μέρους της εργασίας αναφέρεται η λειτουργία των μονάδων που επεξεργάζονται το ακατέργαστο δέρμα, ώστε να παραχθεί ένα τελικό εμπορεύσιμο προϊόν, καθώς και τα στάδια επεξεργασίας που πραγματοποιούνται στη μονάδα από όπου πήραμε τα δείγματα. Στη συνέχεια, γίνεται ανάλυση των χαρακτηριστικών των αποβλήτων, καθώς και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που μπορεί να δημιουργηθούν χωρίς να υποστούν κάποια επεξεργασία. Αναφέρονται επίσης διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας που είναι κατάλληλες για τα συγκεκριμένα λύματα. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται ο μηχανισμός της οξείδωσης Fenton, καθώς και οι παράγοντες που την επηρεάζουν, τα μειονεκτήματα και τα πλεονεκτήματα. Τέλος, γίνεται αναφορά σε άλλες μελέτες όπου πραγματοποιήθηκαν με εφαρμογή της οξείδωσης Fenton σε υγρά απόβλητα βυρσοδεψίας.

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται οι δύο σειρές πειραμάτων: Η πρώτη αφορά στην εύρεση της βέλτιστης δόσης δισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$ ) και της βέλτιστης μοριακής αναλογίας σιδήρου-υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ ), για τα τέσσερα δείγματα που επεξεργαστήκαμε. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα με τις βέλτιστες δόσεις που επιλέξαμε στην πρώτη σειρά.

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου κρίνεται από την επί τοις εκατό απομάκρυνση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC). Η εφαρμογή της μεθόδου στα συγκεκριμένα απόβλητα κρίνεται αποτελεσματική διότι παρουσιάστηκαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης DOC. Τέλος, παρουσιάζονται κάποια συμπεράσματα που προκύπτουν από την πειραματική διαδικασία.

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την ανάθεση του θέματος, καθώς και την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της ενασχόλησής μου με τη διπλωματική εργασία. Επίσης για την παροχή του κατάλληλου εργαστηριακού εξοπλισμού, ώστε να πραγματοποιηθούν τα απαραίτητα πειράματα.

Επίσης ευχαριστώ την υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος κ. Ελισάβετ Κουκουράκη, με την οποία είχαμε μια πολύ καλή συνεργασία και η συμβολή της στην επίτευξη της διπλωματικής μου εργασίας ήταν καθοριστική. Ευχαριστώ τους προπτυχιακούς, μεταπτυχιακούς και υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου που συνεργαστήκαμε άψογα στον χώρο του εργαστηρίου, και ιδιαίτερα την Ιωάννα Μανωλικάκη που περάσαμε πολλές ώρες στο εργαστήριο.

Ευχαριστώ τη φίλη μου Αλίκη Κόκκα που με βοήθησε πολύ καθόλη τη διάρκεια της διπλωματικής. Την Ιωάννα Αργυροπούλου που είναι πολύ σημαντικό άτομο στη ζωή μου, τον Αλέξανδρο Ράλλη και τον Δημήτρη Κουρουπάκη που έλειπαν την τελευταία μου χρονιά από τα Χανιά, αλλά με στήριζαν από την πρωτεύουσα, και φυσικά τον Γιώργο Μισιακό που βρίσκεται στο Χρόνινγκεν.

Τέλος ευχαριστώ τους γονείς μου Γιώργο και Κατερίνα και την αδερφή μου Δανάη για τη στήριξή τους αλλά και την υπομονή που είχαν όλα αυτά τα χρόνια.

# Περιεχόμενα

1.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	6
1.1.	Βυρσοδεψείο .....	7
1.1.1.	Εισαγωγή.....	7
1.1.2.	Λειτουργία Βυρσοδεψείου.....	7
1.1.3.	Απόβλητα Βυρσοδεψείου .....	14
1.1.4.	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.....	16
1.2.	Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων βυρσοδεψείας.....	19
1.3.	Τεχνική Fenton .....	20
1.3.1.	Γενικά .....	20
1.3.2.	Βασικές αρχές-Μηχανισμός .....	20
1.3.3.	Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία Fenton .....	22
1.3.4.	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της διεργασίας.....	24
1.4.	Τεχνική Fenton και απόβλητα βυρσοδεψείου .....	26
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	29
2.1.	Δείγματα.....	30
2.2.	Πειραματική διαδικασία της χημικής οξείδωσης Fenton.....	32
2.2.1.	Προσδιορισμός βέλτιστης δόσης και αναλογίας.....	32
2.2.2.	Κινητικά πειράματα .....	33
2.3.	Αναλυτικές Μέθοδοι.....	34
2.3.1.	COD.....	34
2.3.2.	pH .....	34
2.3.3.	DOC.....	34
2.3.4.	Αγωγιμότητα.....	35
2.3.5.	TP και PO <sub>4</sub> -P .....	35
2.3.6.	TSS .....	35
2.3.7.	Θολότητα.....	35
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	37
3.1.	Χαρακτηρισμός των δειγμάτων .....	38
3.2.	Προσδιορισμός βέλτιστης δόσης και αναλογίας.....	39
3.3.	Κινητικά πειράματα .....	43

4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	48
5.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	50
6.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	54

## **1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **1.1. Βυρσοδεψείο**

### **1.1.1. Εισαγωγή**

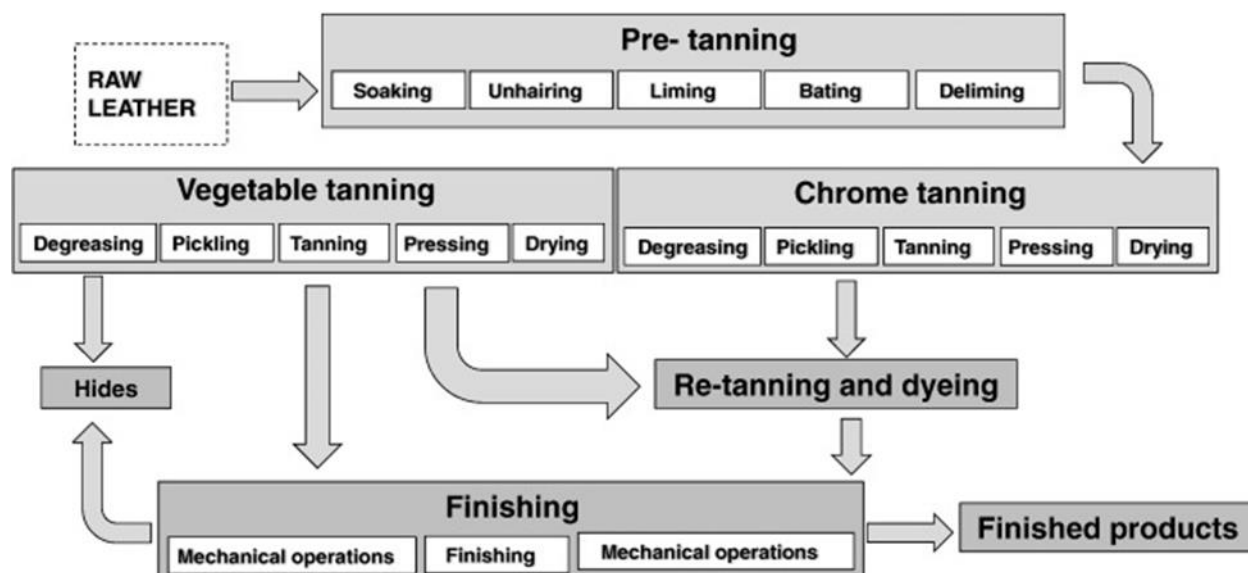
Η βιομηχανία του δέρματος παρέχει ένα ευρύ φάσμα καταναλωτικών αγαθών όπως παπούτσια, ενδύματα, τσάντες κ.λπ., μετατρέποντας τα απόβλητα προϊόντα της βιομηχανίας τροφίμων σε ένα επιθυμητό χρήσιμο και βιώσιμο εύρος τελικών προϊόντων [1]. Έχει υπολογιστεί ότι περίπου  $1.67 \cdot 10^9$  m<sup>2</sup> δέρματος παράγεται παγκοσμίως [2]. Το ετήσιο παγκόσμιο εμπόριο του δερμάτινου τομέα υπολογίζεται σε εβδομήντα δισεκατομμύρια δολάρια [3]. Διαφορετικές διαδικασίες παραγωγής που κυμαίνονται από την οικοτεχνία μέχρι τη βαριά βιομηχανία εμπλέκονται για την ανθεκτικότητα και ευελιξία του δερμάτινου υλικού με τη βυρσοδεψία κατάλληλων ζωικών πρώτων υλών και δέρματος. Οι διαφορετικές μορφές δέρματος εξαρτώνται από τις διάφορες διαδικασίες βυρσοδεψίας, όπως η φυτική επεξεργασία, η επεξεργασία με χρώμιο, η επεξεργασία με αλουμίνιο και το συνθετικά επεξεργασμένο δέρμα. Το δέρμα των βοοειδών χρησιμοποιείται για τη μεταποίηση σε εμπορεύσιμα προϊόντα, ενώ για υλικά που χρειάζονται μαλακό δέρμα χρησιμοποιείται δέρμα από άλλα ζώα, όπως αρνί, ελάφια, κατσίκες κλπ [4].

### **1.1.2. Λειτουργία Βυρσοδεψείου**

Η επεξεργασία του δέρματος στοχεύει στη μετατροπή των δερμάτων σε σταθερά και εμπορεύσιμα προϊόντα και συγκεκριμένα δερμάτινα (Σχήμα 1). Υπάρχουν τέσσερις κύριες ομάδες υπο-διεργασιών, που εκτελούνται διαδοχικά από εξειδικευμένες συνεργαζόμενες μονάδες, που απαιτούνται για την κατασκευή τελικού δέρματος [5]:

1. Προετοιμασία
2. Δέψη και συντήρηση
3. Επανάδεψη και επανάδεψη με χρωματισμό
4. Φινίρισμα



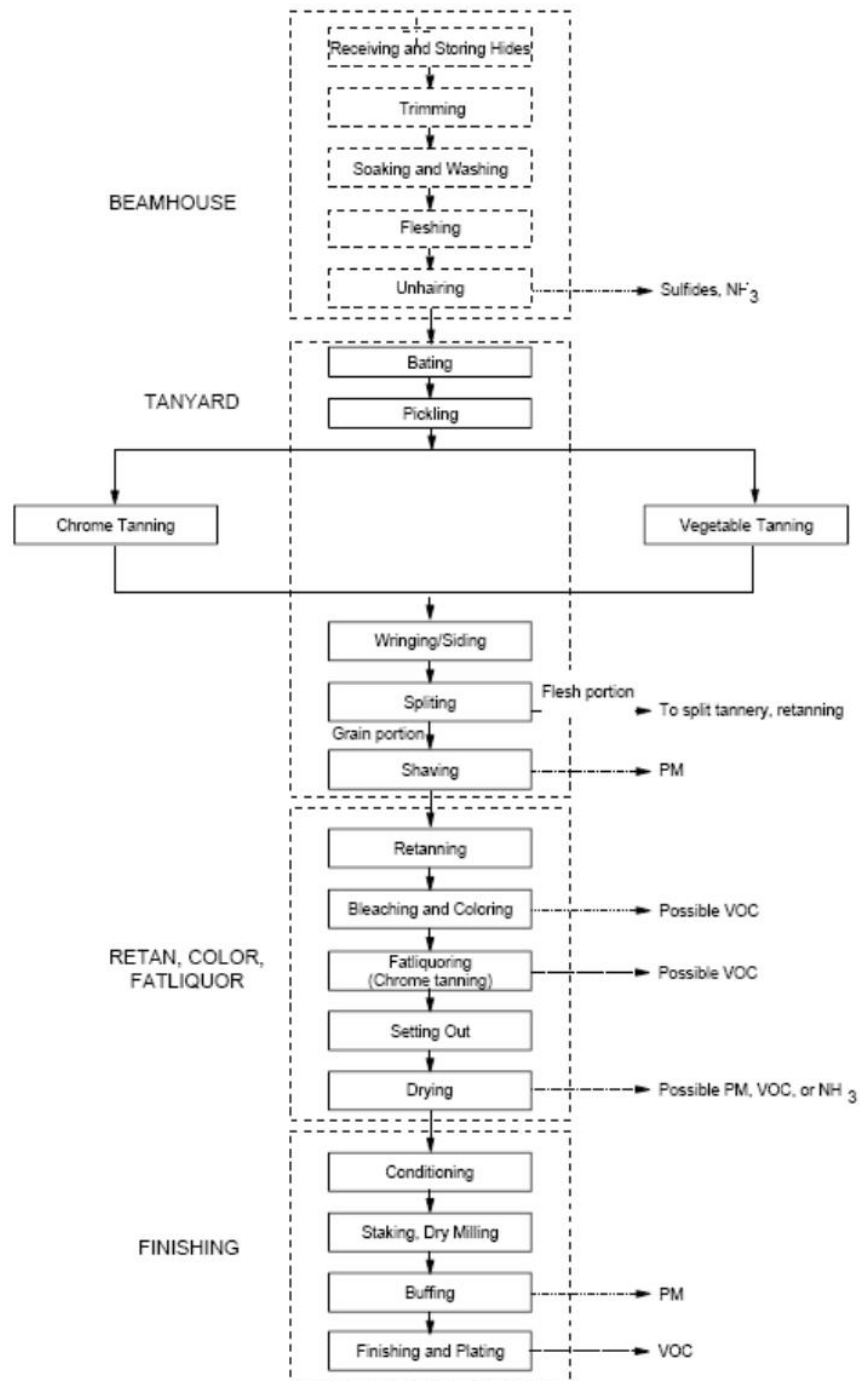


**Σχήμα 1.** Ένα τυπικό διάγραμμα ροής σε μια ολοκληρωμένη παραγωγή δέρματος [6].

Γενικά ανάλογα με την τελική εφαρμογή του δέρματος δυο μέθοδοι βυρσοδεψίας χρησιμοποιούνται: η φυτική επεξεργασία (vegetable tanning) ή η επεξεργασία με χρώμιο (chrome tanning).

Η διαδικασία με φυτική επεξεργασία απαιτεί τρεις εβδομάδες ώστε η χρωστική να διεισδύσει στο δέρμα. Περαιτέρω οι χρωστικές βυθίζονται σε διττανθρακικό νάτριο ή σε βαρέλα με θειικό οξύ για λεύκανση και για την απομάκρυνση των τανινών που δεσμεύονται στην επιφάνεια. Πριν ξεκινήσει το στέγνωμα, λιγνινοθειικό οξύ, σάκχαρο καλαμποκιού και έλαια μπορούν να προστεθούν στο δέρμα, το οποίο μετά υποβάλλεται σε περαιτέρω βήματα τελικής επεξεργασίας. Η επεξεργασία με χρώμιο πραγματοποιείται με την αντίδραση του δέρματος με άλας τρισθενούς χρωμίου, συνηθέστερα βασικό θειικό χρώμιο. Σε pH 3 εισάγονται τα δέρματα προς επεξεργασία και το pH αυξάνεται. Το πλύσιμο, η αφαίρεση της πέτσας, η λείανση/αφαίρεση τρίχας, η κτύπηση, και η αποξήρανση και τα στάδια ξήρανσης/φινιρίσματος είναι ουσιαστικά τα ίδια με αυτά της φυτικής επεξεργασίας, εκτός από την περίπτωση μιας πρόσθετης διαδικασίας επανάδεψης, βαφής και λίπανσης για την παραγωγή χρήσιμων δερμάτων. Πολλές φορές προστίθεται έλαιο στο δέρμα πριν στεγνώσει, ώστε να αντικατασταθεί το φυσικό έλαιο που χάνεται κατά το στάδιο της προετοιμασίας και της δέψης, αυτή η διαδικασία ονομάζεται λίπανση. Το δέρμα στη συνέχεια στραγγίζεται, αποξηραίνεται και τελειώνει η διαδικασία. Το pH του δέρματος που έχει υποστεί επεξεργασία με χρώμιο είναι μεταξύ 3.8 και 4.2. Η επεξεργασία του δέρματος με χρώμιο είναι ανώτερη της φυτικής λόγω της απαλότητας, της υψηλής θερμικής και υδατικής σταθερότητας και ότι είναι μια λιγότερο χρονοβόρα διαδικασία. Σχεδόν όλο το δέρμα που παράγεται από πρόβατα, κατσίκες, αρνιά και χοίρους είναι επεξεργασμένο με χρώμιο [4].

Στο Σχήμα 2 φαίνονται αναλυτικά οι απαραίτητες κατηγορίες επεξεργασίας για τη μετατροπή του δέρματος των ζώων, καθώς και η σύνδεσή τους, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, καθώς και τα απόβλητα που προκύπτουν από κάθε στάδιο.



Σχήμα 2. Περιγραφή διαδικασίας επεξεργασίας δέρματος [7].

## ***Η μονάδα επεξεργασίας δέρματος ΒΡΟΝΤΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ & ΣΙΑ Ο.Ε.***

Η συγκεκριμένη μονάδα επεξεργασίας δέρματος όπου συλλέξαμε τα δείγματά μας δραστηριοποιείται αποκλειστικά στην φυτική επεξεργασία δέρματος (vegetable tanned-leather)

Τα δέρματα ως πρώτη ύλη αναφέρονται σαν τύπου «wet white» και αποτελούν ημιεπεξεργασμένα δέρματα διατηρημένα με την προσθήκη «πίκλας» (pickle).

Πιο συγκεκριμένα η βιομηχανία προμηθεύεται τους παρακάτω τύπους δέρματος:

- *Βοδινά*

Σύνηθες χώρες προέλευσης είναι η Νότια Αφρική, η Γαλλία, η Ουκρανία και η Πολωνία.

- *Kudu*

Αποτελεί ένα είδος αντιλόπης, άγριο ζώο που ζει στη νοτιοανατολική Αφρική. Κύριο χαρακτηριστικό του είναι η κακής ποιότητας επιφάνεια που διαθέτουν αλλά ταυτόχρονα λόγω του ότι τα συγκεκριμένα ζώα δεν αναπτύσσονται σε προστατευμένο χώρο, το δέρμα τους έχει εξαιρετική αντοχή [\[5\]](#).

### Τελικά προϊόντα

#### *1. Σολόδερμα και σολόδερμα βαμμένο*

Παράγονται από την κατεργασία βοδινών δερμάτων. Χαρακτηρίζονται από την σκληρή και άκαμπτη επιφάνειά τους γι' αυτό και είναι κατάλληλα κυρίως για σόλες διαφόρων υποδημάτων.

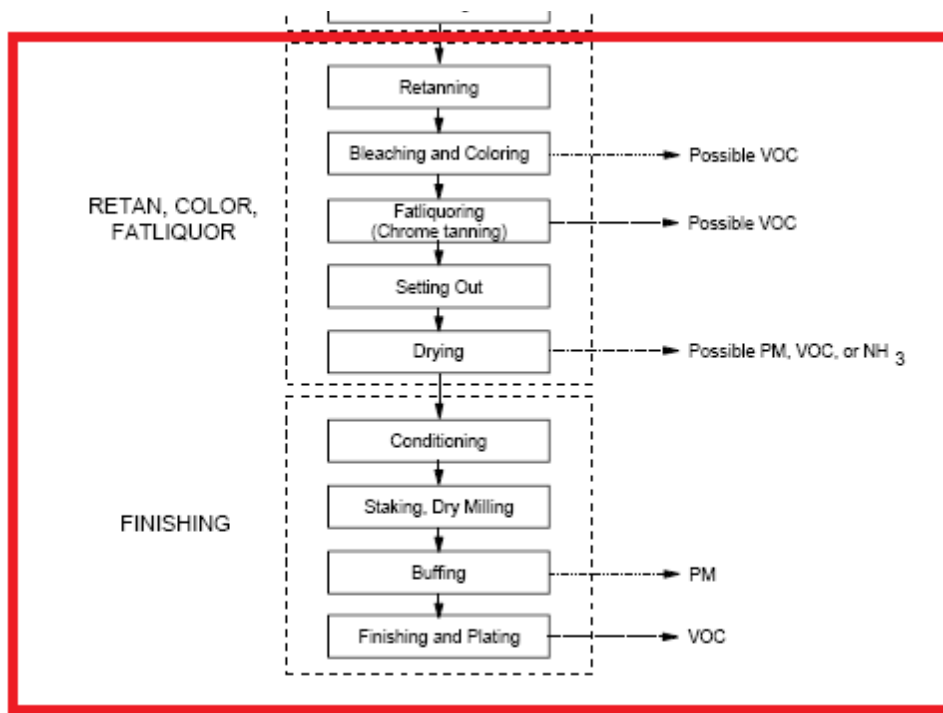
#### *2. Βακέτα και βακέτα βαμμένη*

Παράγονται επίσης από την κατεργασία βοδινών δερμάτων. Χαρακτηρίζονται κυρίως από την απαλή υφή τους και από την γυαλιστερή και εύκαμπτη επιφάνεια τους. Χρησιμοποιούνται κυρίως για το επάνω μέρος των υποδημάτων, για την κατασκευή τσαντών, διαφόρων τύπων ζωνών και άλλα.

#### *3. Kudu*

Παράγονται από την κατεργασία δερμάτων kudu. Βασικό χαρακτηριστικό τους είναι η μεγάλη αντοχή και ελαστικότητα τους, αλλά η επιφάνειά τους διαθέτει αρκετά ελαττώματα. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την κατασκευή δερμάτινων κορδονιών, αλλά και για φόδρες υποδημάτων και τσαντών [\[5\]](#).

Στην συγκεκριμένη μονάδα πραγματοποιούνται τα δυο τελευταία στάδια της επεξεργασίας, η επανάδεψη και η επανάδεψη με χρωματισμό (Σχήμα 3).



**Σχήμα 3.** Τα στάδια που πραγματοποιούνται στην μονάδα επεξεργασίας του δέρματος [7].

**Αναλυτικά τα 7 κύρια στάδια που πραγματοποιούνται στη μονάδα [5]:**

### Προετοιμασία

Σε αυτό το στάδιο τα δέρματα, όλων των τύπων ως πρώτη ύλη προετοιμάζονται για την περαιτέρω επεξεργασία τους. Η αρχική πρώτη ύλη κόβεται σε δύο ίσα κομμάτια με σκοπό την πιο σωστή και εύκολη επεξεργασία. Στη συνέχεια και με τη βοήθεια της Παστρευτικής μηχανής, πραγματοποιείται μία πρώτη εκχόνδριση από την εσωτερική πλευρά του δέρματος με σκοπό να επιτευχθεί το ίδιο πάχος σε όλη την επιφάνεια του. Έπειτα ακολουθεί το καθάρισμα (δια χειρός) των υπολειμμάτων από την προηγούμενη διαδικασία και πλέον τα δέρματα είναι έτοιμα να προχωρήσουν στο επόμενο στάδιο.

### Πρόδεψη

Σε αυτό το στάδιο γίνεται μία πρώτη (πιο ήπια) δέψη των δερμάτων, όλων των τύπων. Μετά την προετοιμασία των δερμάτων, εισάγονται στο 1<sup>ο</sup> Drum (Βαρέλα) μαζί με TaniganOS και TaniganCN και νερό για περίπου 180min. Έπειτα αφού αφαιρεθεί όσο μίγμα έχει απομείνει εισάγεται Unitan μαζί με νερό και ανακατεύονται για περίπου 150min ακόμα. Τα δέρματα στη συνέχεια αφαιρούνται από το 1οDrum και είναι έτοιμα για την τελική δέψη τους.

## Δέψη

Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται η τελική δέψη των δερμάτων. Είναι το σημαντικότερο στάδιο της επεξεργασίας, αφού με τις κατάλληλες εργασίες, προσδίδεται στο δέρμα η επιθυμητή σκληρότητα, μετατρέποντάς το ταυτόχρονα σε πιο φιλική μορφή ως προς τον άνθρωπο. Η διαφορά ανάμεσα στους τρεις διαφορετικούς τύπους δερμάτων είναι στο ποσοστό των υλικών που τοποθετούνται, όπου στα δέρματα τύπου σολόδερμα είναι αρκετά μεγαλύτερο λόγω του ότι οι απαιτήσεις σε σκληρότητα σε αυτού του τύπου το δέρμα, είναι μεγαλύτερες (λόγω χρήσης του και καταπόνησης που δέχεται). Με το πέρας του σταδίου της πρόδεψης, τα δέρματα εισάγονται στο 2ο Drum μαζί με Unitan και νερό(η ποσότητα διαφέρει ανά τύπο δέρματος) και αναμιγνύονται μέχρι το μίγμα να εισχωρήσει στο εσωτερικό του δέρματος (ελέγχεται με δοκιμή). Όταν τα δέρματα είναι έτοιμα, μεταφέρονται στον ξεζουμιστήρα με σκοπό την όσο το δυνατόν καλύτερη αφαίρεση της υγρασίας από το εσωτερικό τους.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το μίγμα που χρησιμοποιείται στο 2<sup>ο</sup> Drum φυλάσσεται και επαναχρησιμοποιείται είτε στο στάδιο της πρόδεψης είτε στην τελική δέψη των δερμάτων. Έτσι το σημαντικότερο στάδιο της επεξεργασίας των δερμάτων έχει πραγματοποιηθεί.

## Διαπλάτυνση

Σε αυτό το στάδιο τα δέρματα, με κατάλληλες εργασίες, αποκτούν την μέγιστη δυνατή επιφάνεια με σκοπό τη βελτίωση των φυσικών τους ιδιοτήτων καθώς και της επιφανειακής τελικής ποιότητας. Το στάδιο αυτό διαχωρίζεται ανά είδος δέρματος.

- Σολόδερμα

Τα δέρματα που προορίζονται για τύπου «σολόδερμα», εισάγονται στο 1ο Drum για να ανακατευτούν μαζί με Portoline και μαγνησία. Μετά από περίπου μία ώρα αφαιρούνται και οδηγούνται προς στρωτήρα με σκοπό την αύξηση της επιφάνειάς τους. Έπειτα τοποθετούνται σε ειδικές κατασκευές με σκοπό τη μερική αφαίρεση της υγρασίας που υπάρχει στο εσωτερικό τους. Στη συνέχεια η τελική διαπλάτυσή τους πραγματοποιείται στο κυλινδράκι και αφού στεγνώσουν ολοκληρωτικά πλέον στο στεγνωτήριο, πραγματοποιείται μία διαλογή για το ποια δέρματα θα προχωρήσουν στο στάδιο του φινιρίσματος και ποια στο στάδιο του βαψίματος.

- Βακέτα, Kudu

Τα δέρματα που προορίζονται για τύπου «Βακέτα» και «KUDU», εισάγονται και αυτά στο 1ο Drum μαζί με Portoline και λάδι αυτή τη φορά. Έπειτα, αντίστοιχα με τα δέρματα τύπου «σολόδερμα», οδηγούνται προς την στρωτήρα για την αύξηση της επιφάνειάς τους. Η αύξηση αυτή ολοκληρώνεται με τη χρήση ενός εργαλείου χειρός, την τουναλέτα. Τα δέρματα στεγνώνουν σε ειδικές κατασκευές και είναι έτοιμα για να προχωρήσουν στο επόμενο στάδιο, το φινίρισμα.

## **Φινίρισμα**

Σε αυτό το στάδιο, όλες οι εργασίες που πραγματοποιούνται, σχετίζονται με την τελική επιφάνεια και υφή που θα αποκτήσουν τα δέρματα. Ο τρόπος εκτέλεσης της εκάστοτε εργασίας σχετίζεται κυρίως με τις απαιτήσεις του πελάτη. Οι εργασίες διαφέρουν ανά τύπο δέρματος.

- **Σολόδεσμα**

Μετά το στάδιο της διαπλάτυνσης, τα δέρματα επιλέγονται για χρήση ως «σολόδεσμα», επικαλύπτονται με ένα ειδικό φυτικό υγρό που ονομάζεται καζεΐνη, που τους προσδίδει πιο γυαλιστερή επιφάνεια. Αφού στεγνώσουν καθαρίζονται τα περιττά μέρη από τις άκρες τους και οδηγούνται στον κύλινδρο. Σε αυτό το στάδιο τα δέρματα, με την πίεση που τους ασκείται, γίνονται σκληρότερα ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται σε σημαντικό ποσοστό η επιφάνεια τους. Τέλος πραγματοποιείται έλεγχος ποιότητας και οδηγούνται στο τελικό στάδιο που είναι το πακετάρισμα.

- **Βακέτα**

Παρόμοια με την παραπάνω είναι η κατεργασία για τα δέρματα τύπου «βακέτα». Αρχικά επικαλύπτονται με το ειδικό φυτικό υγρό (καζεΐνη) και τοποθετούνται σε ειδικές κατασκευές με σκοπό την ολοκληρωτική αφαίρεση της υγρασίας που έχει δημιουργηθεί από την τελευταία επικάλυψη. Έπειτα με τη χρήση του παστρευτήρα, ορίζεται το τελικό τους πάχος, προσδίδοντας τους ακόμα «καστόρι» υφή στο κάτω μέρος τους. Στη συνέχεια τα δέρματα οδηγούνται στη γυαλιστική μηχανή που τους προσδίδει την επιθυμητή γυαλιστερή επιφάνεια. Τέλος πραγματοποιείται μία διαλογή ως προς το ποια δέρματα θα οδηγηθούν προς το τελικό στάδιο που είναι το πακετάρισμα και ποια θα βαφτούν.

- **Kudu**

Η διαδικασία με την οποία γίνεται το φινίρισμα στα δέρματα τύπου «kudu» δεν διαφέρει πολύ από την αντίστοιχη στα δέρματα τύπου «βακέτα». Η μόνη διαφορά είναι ότι μετά το πέρας του προηγούμενου σταδίου (διαπλάτυνση), τα δέρματα του συγκεκριμένου τύπου οδηγούνται αμέσως στον παστρευτήρα και έπειτα στη γυαλιστική μηχανή. Αυτό συμβαίνει διότι ο υποψήφιος αγοραστής δερμάτων τέτοιου τύπου ενδιαφέρεται κυρίως για τις φυσικές τους ιδιότητες και όχι για την τελική επιφάνεια τους. Πιο συγκεκριμένα, επειδή προορίζονται για χρήση ως φόδρες ή για την κατασκευή δερμάτινου κορδονιού, η τελική ποιότητα της επιφάνειας τους δεν επηρεάζει τον υποψήφιο αγοραστή. Μετά την πραγματοποίηση των τελευταίων διεργασιών πραγματοποιείται ένας έλεγχος ποιότητας και τα δέρματα οδηγούνται στο στάδιο του πακεταρίσματος.

### **Βάψιμο**

Η διαδικασία για το βάψιμο είναι ίδια και στους δύο τύπους δερμάτων «Σολόδερμα» και «βακέτα». Τα δέρματα, είτε προέρχονται από το στάδιο της διαπλάτυνσης («σολόδερμα»), είτε από το στάδιο του φινιρίσματος («βακέτα»), εισάγονται εκ νέου στο 1<sup>ο</sup> Drum μαζί με νερό, με σκοπό την αφαίρεση κάποιων υλικών που έχουν προστεθεί και κυρίως της καζεΐνης. Στη συνέχεια αναμιγνύονται μαζί με χρώμα για περίπου 225min, ώστε να εισχωρήσει καλά στο εσωτερικό τους. Έπειτα οδηγούνται στον ξεζουμιστήρα για την εν μέρει αφαίρεση της υγρασίας τους. Συνέχεια έχει ο στρωτήρας και η τουναλέτα όπου και πραγματοποιείται εκ νέου η διαπλάτυνσή τους. Τα δέρματα αφού στεγνώσουν ολοκληρωτικά, βάφονται με τη βοήθεια ενός πιστολιού αέρος και περνάνε από το κυλινδράκι για να αποκτήσουν πιο γυαλιστερή επιφάνεια, όπου κρίνεται αναγκαίο. Έτσι ολοκληρώνεται και το στάδιο του βαψίματος και τα δέρματα είναι πλέον έτοιμα να προχωρήσουν στο επόμενο στάδιο, το πακετάρισμα.

### **Πακετάρισμα**

Σε αυτό το στάδιο όλα τα δέρματα περνάν από ένα τελικό και πιο αυστηρό έλεγχο ποιότητας σε συνδυασμό με την αφαίρεση (καθάρισμα) τυχόν ατελειών στην περιφέρειά τους. Έπειτα οδηγούνται στη μετρητική μηχανή για τη μέτρηση της επιφάνειάς τους και συσκευάζονται σε πακέτα των δέκα ή είκοσι δερμάτων.

## **1.1.3. Απόβλητα Βυρσοδεψείου**

Κατά τη διαδικασία επεξεργασίας του δέρματος χρησιμοποιείται μια μεγάλη ποσότητα νερού και χημικών με αποτέλεσμα την παραγωγή περίπου 30-35 m<sup>3</sup> υγρών αποβλήτων ανά τόνο ακατέργαστου δέρματος. Ωστόσο, η παραγωγή των λυμάτων εξαρτάται από την φύση της πρώτης ύλης, το τελικό προϊόν και τη διαδικασία που ακολουθήθηκε. Αυτό παρουσιάζει δύο σημαντικά προβλήματα για τις βιομηχανίες δέρματος: Πρώτον, η διαθεσιμότητα καλής ποιότητας νερού και δεύτερον είναι η επαρκής επεξεργασία ενός τόσο μεγάλου όγκου υψηλά ρυπασμένων λυμάτων.

Τα υγρά απόβλητα του βυρσοδεψείου είναι βασικά, με σκούρο καφέ χρώμα με υψηλές τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνου, ολικών διαλυμένων στερεών (COD, BOD, TDS), χρωμίου (III) και φαινολικών με υψηλό pH και ισχυρή οσμή. Ωστόσο, τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων του βυρσοδεψείου μπορεί να διαφέρουν από βιομηχανία σε βιομηχανία από τις πρώτες ύλες, τις χημικές ουσίες, το είδος του τελικού προϊόντος καθώς και από τις διαδικασίες παραγωγής που υιοθετούν.

Κατά τη διάρκεια της παραγωγής δερμάτων, το στάδιο της προετοιμασίας καθώς και το στάδιο της δέψης είναι οι διαδικασίες που επιφέρουν υψηλά επίπεδα ρύπανσης, λόγω της συνεισφοράς του σταδίου προετοιμασίας σε υψηλή περιεκτικότητα οργανικών και θρεπτικών συστατικών, ενώ η δέψη των δερμάτων συνεισφέρει υψηλή συγκέντρωση αλάτων (χλωριούχα, αμμωνιακά, χρωμιούχα και θειικά) στα απόβλητα του βυρσοδεψείου. Ως εκ τούτου, τα υγρά απόβλητα του σταδίου προετοιμασίας χαρακτηρίζονται από αλκαλικό pH, ενώ του σταδίου της δέψης από πολύ όξινο pH, καθώς και από υψηλή συγκέντρωση COD. Γενικά τα υγρά απόβλητα του βυρσοδεψείου είναι ιδιαίτερα πλούσια σε άζωτο, ειδικά οργανικό άζωτο, αλλά πολύ φτωχά σε φώσφορο. Οι ροές επανάδεψης έχουν σχετικά χαμηλό BOD και TSS, αλλά υψηλό COD, ενώ μπορεί να περιέχουν τρισθενή χρώμιο (III), τανίνες, σουλφονωμένα έλαια και χρησιμοποιημένες χρωστικές, ενώ οι διαδικασίες υγρού φινιρίσματος, επανάδεψης, βαφής και λίπανσης συμβάλλουν σε χαμηλά κλάσματα αλάτων στα απόβλητα που προέρχονται κατά κύριο λόγο από το δέρμα στο εμποτισμένο υγρό [8].

Επιπλέον, οι όροι BOD<sub>5</sub>/COD (λόγω αναστολέων) ή BOD<sub>5</sub>/TOC (λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σουλφιδίου και χλωριδίου) χρησιμοποιούνται για τη μελέτη βιοαποδόμησης των υγρών αποβλήτων του βυρσοδεψείου [8]. Ο Πίνακας 1 συνοψίζει το μέσο φορτίο ανά βήμα επεξεργασίας σε μονάδα επεξεργασίας δέρματος.

**Πίνακας 1.** Σύνοψη μέσου φορτίου αποβλήτων βυρσοδεψείου στα βήματα επεξεργασίας [9].

Parameters	Soaking		Unhairing liming		Bating deliming		Pickling	Chrom. tanning		Re-tanning	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	
pH	6	10	12.5	13	6	11	4	3.2	4	10	
	7.7		11.9		8.6		3.6		5		
T [°C]	10	30	10	25	20	35	–	–	20	60	
BOD <sub>5</sub>	2000	5000	5000	20,000	1000	4000	100	250	6000	15,000	
COD [mgL <sup>-1</sup> ]	3000	6000	–	–	–	–	1000	3000	–	–	
	5000	11,800	20,000	40,000	2500	7000	800	400	15,000	75,000	
	31,000		58,000		5325		2900		4365		
TSS [mgL <sup>-1</sup> ]	25,000	40,000	–	–	–	–	30,000	70,000	–	–	
	2300	6700	6700	25,000	2500	10,000	–	–	–	–	
TDS	22000	33000	–	–	–	–	29000	67000	–	–	
Cl <sup>-</sup> [mgL <sup>-1</sup> ]	15000	30000	–	–	–	–	20000	30000	–	–	
	17,000	5,0000	3300	25,000	2500	15,000	8950	2000	5000	10,000	
Sulfides	0	700	2000	3300	25	250	–	–	–	–	
	–		2670		134		–		–		
Cr (III) [mgL <sup>-1</sup> ]	–	–	–	–	–	–	–	4100	0	3000	
NH <sub>3</sub> -N [mgL <sup>-1</sup> ]	850		380		3800		670			530	

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η μέση σύνθεση μεικτών αποβλήτων από μονάδες επεξεργασίας δέρματος. Η μέση συγκέντρωση χρωμίου (III) ποικίλει σε ένα ευρύ φάσμα (30-260 mg/L) ανάλογα με τη διαδικασία που εφαρμόζεται. Η πολύ υψηλή αλατότητα αντανακλάται από την συγκέντρωση του TDS (37.000 mg/L). Αν και το COD είναι η πιο κοινή παράμετρος για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων βυρσοδεψείων, το TOC είναι πιο αξιόπιστο δεδομένου ότι η



υψηλή συγκέντρωση χλωριδίων και σουφλιδίων των αποβλήτων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την ανάλυση του COD [6].

**Πίνακας 2.** Χαρακτηριστικά των λυμάτων βυρσοδεφείων. Η αγωγιμότητα εκφράζεται ως (μmho/cm) όλων των άλλων παραμέτρων ως (mg/L) [9].

pH	Cond.	COD	BOD <sub>5</sub>	TSS	TS	SS	TDS	Alk.	Chloride	Sulphate	Suplhide	NH <sub>4</sub> -N	Phosph	Cr	Iron
8.4	-	4947	-	2239	-	-	-	665	7601	-	-	95	4	-	-
10.5	-	3114	1126	-	18,884	1147	17,737	-	-	-	55	33	-	83	-
7.79	-	2155	-	-	-	915	-	-	-	-	35.8	168	-	50.9	-
7.5-9	-	5000-10,000	1500-2000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
8	-	1803	106	526	-	-	9435	-	2251	-	-	70	-	-	-
-	-	8000	930	-	-	2004	15,152	-	-	-	228	-	-	11.2	-
7.4	-	2227	1800	578	-	-	-	-	3430	1210	-	137	-	-	-
8.2-8.5	-	5650	-	-	19,775	5025	14,750	-	-	-	-	-	-	-	-
10.72	-	11,153	2906	-	-	-	6810	-	-	-	507	162	-	32.87	-
7.7	-	2200	-	-	-	5003	36,800	-	-	-	-	-	-	-	-
7.7	-	2426	-	-	-	-	-	-	-	-	286	335	-	29.3	-
6.6	8600	6855	2700	2865	-	-	-	1010	2835	745	-	70.5	-	140	-
7.08	-	-	-	-	10,265	2820	-	-	-	-	-	128	-	90-100	-
7.2	19,950	2810	910	1520	-	-	-	-	6400	-	89	130	-	62	0.62
8.3	-	3100	-	1195	-	-	-	1010	4150	-	-	54	-	-	-
7.08-8.7	-	4100-6700	630-975	-	-	600-955	13,300-19,700	-	-	-	-	-	-	11.5-14.3	-
7.2	-	2102	-	576	-	-	-	-	3260	-	-	118	-	-	-
7.9-9.2	20,042	2533	977	1244	-	-	21,620	-	6528	-	860	118	62	258	2.56
7.4	-	3700	1470	-	-	2690	-	-	-	-	440	180	-	-	-

#### 1.1.4. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Τα βυρσοδεφεία δημιουργούν υγρά, αλλά και στερεά απόβλητα. Τα απόβλητα αυτά περιέχουν επικίνδυνες χημικές ουσίες όπως χρώμιο, συνθετικές τανίνες, έλαια, ρητίνες, βιοκτόνα, απορρυπαντικά. Η απρόσεκτη διάθεση των στερεών αποβλήτων, και οι εκπομπές αερίων δημιουργούν μια αρνητική εικόνα της βιομηχανίας δέρματος, παρότι παρουσιάζει σημαντικά κέρδη [4].

#### Υγρά απόβλητα

Τεράστιες ποσότητες νερού και ρύπων απορρίπτονται κατά την διάρκεια επεξεργασίας του δέρματος. Η κατανάλωση νερού για αρκετά βήματα και τα χαρακτηριστικά του φορτίου των ρύπων για κάθε λειτουργία παρουσιάζονται στο Πίνακα 3. Από τις διαδικασίες της πρόδεψης και δέψης προέρχεται περίπου το 90% της ρύπανσης ενός βυρσοδεφείου. Η διαδικασία της πρόδεψης επιφέρει μεταβολές στο pH και προκαλεί αύξηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS), των χλωριούχων και θεικών αλάτων στα υγρά απόβλητα του βυρσοδεφείου. Η συμβατική διαδικασία απολέπισης με θειούχο νάτριο και ασβέστη αντιστοιχεί στο 84% του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), στο 75% του COD και στο 92% των αιωρούμενων στερεών (SS) των αποβλήτων ενός

βυρσοδεψείου. Η χρήση θειούχου νατρίου όχι μόνο αυξάνει τις δυσμενείς συνέπειες για το περιβάλλον, αλλά επηρεάζει και την αποτελεσματικότητα της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Η φτωχή πρόσληψη χρωμίου, 50-70% κατά τη διάρκεια της μεθόδου επεξεργασίας με χρώμιο, έχει ως αποτέλεσμα την σπατάλη υλικών, καθώς και τη δημιουργία οικολογικής ανισορροπίας. Η διαδικασία μετά από τη δέψη (posttanning) προκαλεί τροποποιήσεις σε TDS, COD και σημαντική ρύπανση λόγω βαρέων μετάλλων.

Τα υψηλά ρυπανθέντα ιζήματα που προκύπτουν από την απόρριψη χημικών ουσιών επηρεάζουν δυσμενώς την οικολογική λειτουργία των ποταμών. Έχει βρεθεί υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε ιζήματα του ποταμού Γάγγης και των παραποτάμων του [10]. Η αύξηση της αλατότητας των ποταμών και των υπόγειων υδάτων οδήγησαν στη μείωση της γεωργικής παραγωγής και της ποιότητας του πόσιμου νερού στο Ταμίλ Νάντου της Ινδίας [11]. Εκτιμάται ότι πάνω από 55.000 εκτάρια γης υπήρξαν μολυσμένα με απόβλητα βυρσοδεψείων και περίπου 5 εκατομμύρια άνθρωποι επηρεάζονται από τη χαμηλή ποιότητα του κοινωνικού περιβάλλοντος και του πόσιμου νερού .

### **Στερεά απόβλητα**

Η μεγάλη ποσότητα ιλύος που παράγεται από τις μονάδες επεξεργασίας δέρματος καθιστούν το σύστημα διαχείρισης των στερεών αποβλήτων μη λειτουργικό λόγω της μη βιοδιασπασιμότητας του επεξεργασμένου δέρματος. Το ίδιο το δέρμα είναι αργά βιοαποδομήσιμο και η επεξεργασία του με διαφορετικές χημικές ουσίες το καθιστά ανθεκτικό σε χημική, θερμική και μικροβιολογική αποικοδόμηση. Αυτό με τη σειρά του επηρεάζει τις αγροτικές δραστηριότητες και υποβαθμίζει το σύστημα των υπογείων υδάτων. Αυτού του είδους τα απόβλητα είναι απειλή για την οικολογία και το υδάτινο σύστημα που βρίσκεται κοντά σε βυρσοδεψείο. Προσθήκη φυτοφαρμάκων για τη διατήρηση του δέρματος κατά την διάρκεια της μεταφοράς του ενισχύει το πρόβλημα αυτό.

### **Πτητικές οργανικές ενώσεις**

Ρύποι όπως η αμμωνία, το υδρόθειο, οι πτητικοί υδρογονάνθρακες, οι αμίνες και οι αλδεΐδες εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από μονάδες επεξεργασίας δέρματος ως εκροές. Οι εκπομπές αμμωνίας μπορεί να εμφανιστούν κατά τη διάρκεια των διαδικασιών αφαίρεσης και αποξήρανσης, ενώ οι εκπομπές σουλφιδίων μπορεί να οφείλονται στην ασβέστωση /αποχρωματισμό και στις επακόλουθες διαδικασίες. Το υδρόθειο απελευθερώνεται στα απόβλητα του βυρσοδεψείου από αλκαλικά σουφλίδια, εάν το pH είναι μικρότερο του 8.0. Οι εκπομπές σωματιδίων περιέχουν χρώμιο, το οποίο μπορεί να εμφανιστεί λόγω της αναγωγής του χρωμικού ή μέσω του χειρισμού της βασικής σκόνης χρωμικού θεικού άλατος ή από τη διαδικασία λείανσης. Σημαντική ποσότητα πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) εκπέμπονται

κατά τη διάρκεια διαφορετικών διαδικασιών επεξεργασίας δέρματος που μπορεί να θέσουν σε κίνδυνο την ατμόσφαιρα αν δεν ελέγχονται σωστά .

### **Τοξικότητα χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία δέρματος**

Μεγάλη ποικιλία χημικών ουσιών χρησιμοποιείται ώστε το δέρμα να είναι σε μια χρήσιμη μορφή για την παρασκευή ποικιλίας προϊόντων. Τα ρυθμιστικά όργανα έχουν θέσει περιορισμούς σχετικά με την χρήση αυτών των χημικών ουσιών. Φθαλικές ενώσεις όπως βενζυλοβουτυλοφθαλικό εστέρα (BBP), δι-αιθυλοεξυλο φθαλικό εστέρα (DEHP) και φθαλικό δι-βουτύλιο (DBP) χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές σε μικρά πορώδη υλικά επίστρωσης τεχνητού δέρματος. Λόγω της αναπαραγωγικής τοξικότητας από τις φθαλικές ενώσεις, η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) έχει κατευθύνει τις εταιρείες να επισημάνουν, εάν τα προϊόντα περιέχουν περισσότερο από 0,5% αυτών των ενώσεων. Η νονυλοφαινόλη που χρησιμοποιείται για το φινίρισμα δερμάτων δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,1% όπως ορίζεται από την Ε.Ε., λόγω της μεγάλης αντοχής της στο περιβάλλον και της χαμηλής βιοδιασπασιμότητάς της. Τα βιοκτόνα χρησιμοποιούνται για τη μικροβιολογική προστασία χημικών ουσιών τελικής επεξεργασίας με βάση το νερό. Ορισμένα βιοκτόνα, όπως η ισοθειαζολιόνη του μεθυλίου (MIT) και η χλωροϊσοθειαζολιόνη (CIT), όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό, δρουν ερεθιστικά.

Η χρήση της ο-φαινυλοφαινόλης (OPP) απαγορεύεται για το φινίρισμα δέρματος, λόγω της καρκινογόνου δράσης της. Η Ν-μεθυλο πυρρολιδόνη λειτουργεί ως πλαστικοποιητής, παράγοντας διαβροχής και ως διογκούμενο υλικό δίνοντας έτσι υψηλή απόδοση στο επεξεργασμένο δέρμα. Αυτή η ένωση έχει ταξινομηθεί ως αναπαραγωγική τοξίνη. Η χρήση φορμαλδεΐδης είναι αναπόφευκτη για την κατασκευή διαφόρων τύπων δέρματος λόγω της δράσης της ως διασυνδετικό υλικό για τις επικαλύψεις καζείνης. Λόγω της καρκινογόνου ιδιότητας της φορμαλδεΐδης, η χρήση της είναι περιορισμένη. Ανόργανες χρωστικές, όπως ο χρωμικός μόλυβδος ή το θειικό κάδμιο χρησιμοποιούνται λόγω της αντοχής τους και της λαμπρότητας του χρώματός τους, αλλά είναι τοξικά βαρέα μέταλλα. Έχει αποδειχθεί ότι το χρώμιο (III) κάτω από ορισμένα περιβάλλοντα οδηγεί σε απόπτωση προκαλώντας δομική τροποποίηση στις πρωτεΐνες.

Τα αζωχρώματα, οι συνθετικές χρωστικές ουσίες που βασίζονται στο άζωτο, χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία δέρματος για τη βαφή των δερμάτινων ειδών. Η τοξικότητα διαφόρων αζωχρωμάτων έχει αναφερθεί και παλιότερα. Πολλά αζωχρώματα κατά τη διάσπασή τους παράγουν καρκινογόνες και αλλεργιογόνες αρωματικές αμίνες. Οργανικές ενώσεις, όπως ο διβουτυλο κασσίτερος (DBT), που χρησιμοποιείται στο φινίρισμα δερμάτων ως καταλύτης,

μπορεί να περιέχει τριβουτυλο κασσίτερο ως πρόσμιξη, ο οποίος είναι ιδιαίτερα τοξικός και έχει ορμονική δράση. Δεν έχουν οριστεί ακόμα περιορισμοί για τις συνθετικές τανίνες, αν και υπάρχουν εκτεταμένες εφαρμογές αξιολόγησης αντίκτυπου και θεραπείας για μεμονωμένες χημικές ουσίες όπως οι κρεζόλες και οι φαινόλες.

**Πίνακας 3.** Φορτίο ρύπανσης και ποσότητα των λυμάτων που παράγονται κατά την επεξεργασία ανά τόνο ακατέργαστου δέρματος [4].

Pollution load	Processing operation (load kg/ton of raw hide/skins)					
	Soaking	Unhairing/ liming	Deliming and bating	Chrome tanning	Post- tanning	
Wastewater generated (m <sup>3</sup> or kL)	9.0–12.0	4.0–6.0	1.5–2.0	1.0–2.0	1.0–1.5	1.0–2.0
TSS	11–17	53–97	8–12	5–10	6–11	0–2
COD	22–33	79–122	13–20	7–11	24–40	0–5
BOD	7–11	28–45	5–9	2–4	8–15	0–2
Cr	–	–	–	2–5	1–2	–
Sulphides	–	3.9–8.7	0.1–0.3	–	–	–
NH <sub>3</sub> -N	0.1–0.2	0.4–0.5	2.6–3.9	0.6–0.9	0.3–0.5	–
TKN	1–2	6–8	3–5	0.6–0.9	1–2	–
Chlorides	85–113	5–15	2–4	40–60	5–10	–
Sulfates	1–2	1–2	10–26	30–55	10–25	–

## 1.2. Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων βυρσοδεψίας

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι επεξεργασίας των αποβλήτων βυρσοδεψίας. Η κροκίδωση είναι μια από αυτές τις μεθόδους που εφαρμόζονται. Επίσης χρησιμοποιούνται βιολογικές διεργασίες που χωρίζονται σε αερόβιες και αναερόβιες, που περιλαμβάνουν βιοαντιδραστήρες και φίλτρα κατά την επεξεργασία. Άλλη μια ενδιαφέρουσα λύση είναι η εναπόθεση των υγρών αποβλήτων βυρσοδεψίας σε τεχνητούς υδροβιότοπους με χρήση συγκεκριμένων φυτών ή τεχνολογίες με χρήση μεμβρανών και βιοαντιδραστήρων μεμβράνης. Σημαντική κατηγορία επεξεργασίας είναι οι προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης, όπως η μέθοδος οξείδωσης Fenton και φωτο-Fenton, η διαδικασία της οζόνωσης, η ηλεκτροχημική οξείδωση και η φωτοκαταλυτική οξείδωση [6].

### 1.3. Τεχνική Fenton

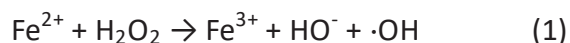
#### 1.3.1. Γενικά

Ανάμεσα σε όλα τα οξειδωτικά οι ρίζες του υδροξυλίου ( $\text{OH}^\cdot$ ) έχουν το δεύτερο υψηλότερο δυναμικό οξείδωσης (2.330 Volt) μετά το φθόριο (2.866 Volt). Μπορούν εύκολα να οξειδώνουν πολλές οργανικές ενώσεις όπως αρωματικές, αλειφατικές και επίσης κάποιες ανόργανες κάτω από όξινες συνθήκες. Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να παραχθούν από διάφορες πηγές με διάφορες ηλεκτροχημικές μεθόδους. Μία από τις συνηθέστερες μεθόδους είναι με το αντιδραστήριο Fenton.

Ως αντιδραστήριο Fenton ονομάζεται η αντίδραση οξείδωσης ανάμεσα στο υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) και οργανικών ουσιών παρουσία ιόντων δισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Ο σίδηρος δρα ως καταλύτης για τη διάσπαση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  προς τον σχηματισμό εξαιρετικά αντιδραστικών ελεύθερων ριζών (υδροξυλίου) που όπως έχει αναφερθεί είναι ικανές να οξειδώνουν πολλούς οργανικούς ρύπους σε χαμηλότερου μοριακού βάρους ενώσεις και τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

#### 1.3.2. Βασικές αρχές-Μηχανισμός

Το μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) και δισθενούς ιόντος σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$ ) είναι γνωστό ως αντιδραστήριο Fenton και χρησιμοποιείται για την καταλυτική διάσπαση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε ρίζες υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ), σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση.



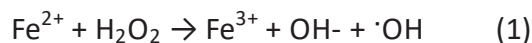
Οι παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ) αντιδρούν με πληθώρα οργανικών ενώσεων, όπως χλωριωμένους αλειφατικούς και πολύπλοκους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και πολυχλωριωμένα διφαινύλια, με αποτέλεσμα να έχουν προταθεί για την επεξεργασία τοξικών αποβλήτων.

Επίσης έχουν μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές για την απομάκρυνση του χρώματος και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) από διαφόρων τύπων βιομηχανικών αποβλήτων. Αν και το οργανικό περιεχόμενο των αποβλήτων οξειδώνεται πλήρως στα τελικά προϊόντα, η ιλύς που παράγεται περιέχει υψηλά ποσά ιόντων τρισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{3+}$ ) με αποτέλεσμα να χρειάζεται να διαχειριστεί με ασφαλή μέθοδο. Το ευρέως αποδεκτό είναι ότι το δραστικό ενδιάμεσο είναι η ρίζα υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ), παρά το γεγονός ότι υπάρχουν όλο και

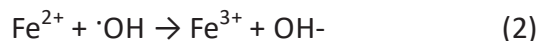
περισσότερες πρόσφατες μελέτες οι οποίες υποστηρίζουν ότι το δραστικό ενδιάμεσο είναι το κατιόν  $\text{FeO}^{2+}$ . [\[12\]](#)

Με δραστικό ενδιάμεσο τη ρίζα υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ )

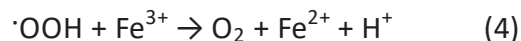
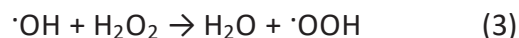
Αρχικό στάδιο:



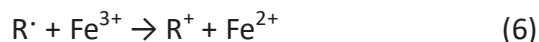
Οξείδωση ιόντων δισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$ ) προς τρισθενή σίδηρο ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (τελικό στάδιο):



Ή μπορεί να αντιδράσουν με το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (στάδιο διάδοσης):



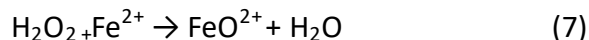
Επίσης, οι ρίζες υδροξυλίου μπορεί να οξειδώσουν άλλες ενώσεις (υπόστρωμα) οι οποίες είναι παρούσες στο διάλυμα:



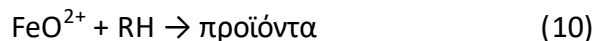
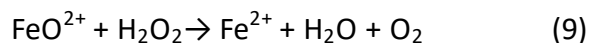
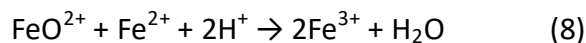
Οι διαδοχικές αντιδράσεις (1) και (2) αντιστοιχούν στη στοιχειομετρική οξείδωση του  $\text{Fe}^{2+}$  από το  $\text{H}_2\text{O}_2$  (αρχική αντίδραση). Η διαδοχή των αντιδράσεων (1)-(4) αντιστοιχεί στην  $\text{Fe}^{2+}$  καταλυτική δυσαναλογία του  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Οι αντιδράσεις (2) και (5) είναι ανταγωνιστικές. Υψηλές συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ευνοούν την αντίδραση (2) και συνεπώς οι οργανικές ενώσεις δεν θα οξειδωθούν, ενώ σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$ ) θα οδηγήσουν σε αλυσιδωτές αντιδράσεις μέσα από τις οποίες θα οξειδωθούν οι οργανικές ενώσεις. Οι αντιδράσεις (1)-(4) αντιστοιχούν στο αντιδραστήριο Fenton ή στην αντίδραση Fenton. Η αντίδραση (5) αποτελεί το στάδιο διάδοσης και την αρχή των διαδοχικών αντιδράσεων από τις οποίες το υπόστρωμα τελικά θα οξειδωθεί. Λόγω των ριζών που δημιουργούνται στα υποστρώματα ως προϊόντα της αντίδρασης (5), μπορεί να πραγματοποιηθεί και η αντίδραση (6) στο διάλυμα.

Με δραστικό ενδιάμεσο το κατιόν  $\text{FeO}^{2+}$

Αρχικό στάδιο :

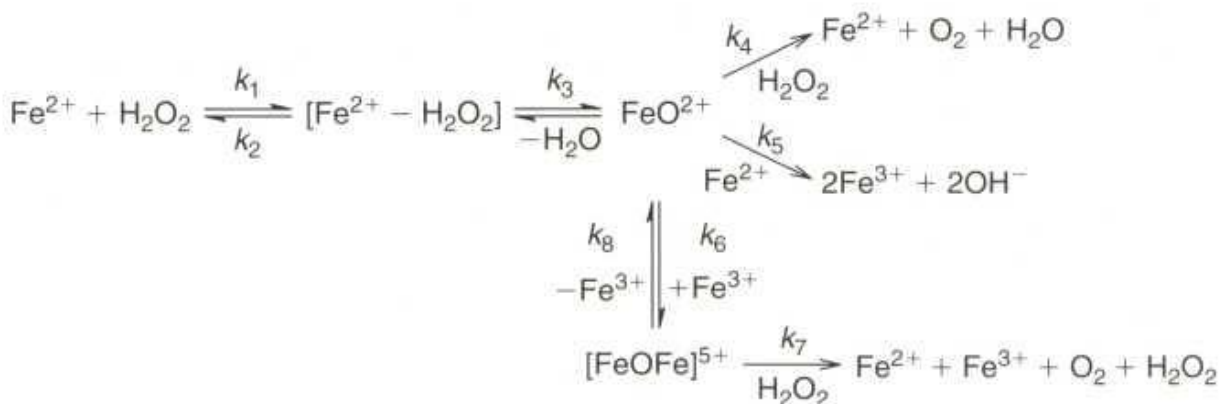


Στη συνέχεια το κατιόν  $\text{FeO}^{2+}$  ενδέχεται να δώσει παρόμοιες αντιδράσεις όπως τις (2), (4) και (5) ως ακολούθως:



Τα συμπεράσματα είναι παρόμοια όπως και στην περίπτωση της ρίζας υδροξυλίου με παρόμοια κινητική και στοιχειομετρία.

Ο μηχανισμός οξείδωσης μέσω του ενδιάμεσου ιόντος  $\text{FeO}^{2+}$  περιγράφεται στο Σχήμα 4.



Σχήμα 4. Μηχανισμός της διεργασίας Fenton [13].

### 1.3.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία Fenton

#### 1.3.3.1. pH

Ο ρυθμός αντίδρασης των ομογενών διεργασιών Fenton είναι μέγιστος, όταν το διάλυμα έχει pH περίπου ίσο με 3 και μειώνεται με την αύξηση του pH. Σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH ο τρισθενής σίδηρος  $\text{Fe(III)}$  καταβυθίζεται ως αδιάλυτο ίζημα υδροξειδίου του σιδήρου  $\text{Fe(OH)}_3$ . Απο την άλλη πλευρά σε μικρότερες τιμές η αποδόμηση πολλών ενώσεων σχεδόν σταματάει. Σε pH 1 το υπεροξείδιου του υδρογόνου διαλυτοποιεί τα πρωτόνια και σχηματίζει οξώνιο  $\text{H}_3\text{O}^{2+}$ , το οποίο ενισχύει τη σταθερότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου, μειώνοντας την αντίδρασή του με τα ιόντα δισθενούς σιδήρου. Το pH αλλάζει κατά τη διάρκεια της διεργασίας, οπότε απαιτείται συχνός έλεγχος και ρύθμιση του pH [13].

### 1.3.3.2. Συγκέντρωση και είδος Fe

Δεν παίζει σημαντικό ρόλο το είδος του σιδήρου (Fe(III) ή Fe(II)) για την κατάλυση της αντίδρασης, καθώς ο καταλυτικός ρόλος ξεκινά γρήγορα, αν το υπεροξείδιο του υδρογόνου και η οργανική ύλη βρίσκονται σε αφθονία. Παρόλα αυτά, αν χρησιμοποιούνται μικρές δόσεις αντιδραστηρίου Fenton (<10 – 25mg Fe<sup>2+</sup>/L), είναι προτιμότερη η χρήση του δισθενούς σιδήρου. Γενικά όσο αυξάνεται η δόση σιδήρου, αυξάνεται και ο ρυθμός της αντίδρασης [12].

### 1.3.3.3. Συγκέντρωση οξειδωτικού (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

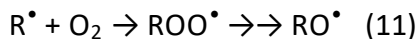
Η προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε μικρές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μικρή απόδοση της διεργασίας Fenton, λόγω της παραγωγής ριζών ·OH (αντίδραση (2)), ενώ αντίθετα σε μεγάλες συγκεντρώσεις ανταγωνίζεται τις ρίζες υδροξυλίου και αποσυντίθεται. Έρευνες έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της αντίδρασης Fenton ή για τον έλεγχο του βαθμού ανοργανοποίησης. Αυτό αποτελεί πλεονέκτημα της μεθόδου, αφού ο έλεγχος της προσθήκης H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι σχετικά απλός. Η βέλτιστη συγκέντρωση οξειδωτικού (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος του ρύπου [14].

### 1.3.3.4. Λόγος H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Fe

Η ταχύτητα αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μέχρι ενός σημείου. Έτσι τα ιόντα Fe<sup>2+</sup> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν παράγουν μόνο ρίζες ·OH, αλλά παγιδεύουν και τις ρίζες ·OH (αντίδραση 3). Σε κάθε περίπτωση είναι αναγκαία η εύρεση της βέλτιστης αναλογίας ιόντων σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Ο βέλτιστος λόγος H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe προσδιορίζεται πειραματικά και εξαρτάται από το οργανικό φορτίο που περιέχουν τα προς επεξεργασία απόβλητα. Έχουν αναφερθεί λόγοι από 1:1 έως 1:100, συνηθέστεροι είναι 1:5, 1:10, ή 1:20 [15].

### 1.3.3.5. Οξυγόνο

Στις περισσότερες περιπτώσεις έχει βρεθεί ότι η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου στο προς επεξεργασία απόβλητο/διάλυμα οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων Fenton (αύξηση του ποσοστού ανοργανοποίησης των οργανικών ενώσεων).



Το O<sub>2</sub> μπορεί να αντικαταστήσει μερικώς το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ως οξειδωτικό στις αντιδράσεις Fenton [13].



### 1.3.3.6. Συγκέντρωση ανόργανων αλάτων

Η ταχύτητα των αντιδράσεων Fenton μειώνεται λόγω της παρουσίας διαφόρων ανιόντων. Τέτοια είναι ανιόντα τα οποία παρεμποδίζουν τον σχηματισμό  $\cdot\text{OH}$ , πχ  $\text{Cl}^-$  ή ανιόντα τα οποία σχηματίζουν μη δραστικά σύμπλοκα με τον  $\text{Fe(III)}$ , πχ  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  [13].

### 1.3.3.7. Θερμοκρασία

Η κατανάλωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  αυξάνεται με την θερμοκρασία για να φτάσει σε συγκεκριμένο επίπεδο ανοργανοποίησης του ολικού οργανικού άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω θερμικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα για την αναγωγή του  $\text{Fe(III)}$ .

Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και το φαινόμενο αυτό είναι πιο ισχυρό σε θερμοκρασίες μικρότερες των  $20^\circ\text{C}$ . Παρόλα αυτά, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί πάνω από τους  $40^\circ\text{C}$  έως  $50^\circ\text{C}$ , η απόδοση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  μειώνεται. Αυτό οφείλεται στην επιταχυνόμενη αποσύνθεση του σε οξυγόνο και νερό. Εφαρμογές του αντιδραστηρίου Fenton για προεπεξεργασία ισχυρών ρύπων είναι δυνατόν να απαιτήσουν ελεγχόμενη ή σταδιακή προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  για να περιοριστεί η αύξηση της θερμοκρασίας που προκαλείται, καθώς η αντίδραση προχωρά. Αυτό είναι αναμενόμενο όταν οι δόσεις του  $\text{H}_2\text{O}_2$  υπερβαίνουν τα 10-20 mg/L. Ο περιορισμός της θερμοκρασίας είναι σημαντικός όχι μόνο για οικονομικούς λόγους, αλλά και για λόγους ασφάλειας [12].

## 1.3.4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της διεργασίας

### Πλεονεκτήματα

- Η προεπεξεργασία λυμάτων με βάση την οξείδωση Fenton διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Χρησιμοποιούνται φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Παρέχεται η δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.

- Με τη μέθοδο αδρανοποιούνται οι περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- Σημαντικό πλεονέκτημα των ριζών  $\text{OH}$  είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση του οργανικού φορτίου σε υγρά απόβλητα.
- Εξαλείφονται COD, BOD, οσμές και χρώμα [\[14\]](#).

### **Μειονεκτήματα**

- Ένα μεγάλο μειονέκτημα των ομογενών διεργασιών Fenton είναι ότι μετά την κατεργασία τα ιόντα σιδήρου πρέπει να απομακρυνθούν. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με την αύξηση του pH του διαλύματος οπότε τα ιόντα  $\text{Fe(III)}$  καταβυθίζονται ως αδιάλυτο ίζημα  $\text{Fe(OH)}_3$ .
- Κατά τη διάρκεια της διεργασίας σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες λάσπης που περιέχει σίδηρο.
- Με τις ετερογενείς Fenton διεργασίες η μεγαλύτερη ποσότητα σιδήρου παραμένει στη στερεή κατάσταση.
- Ο σίδηρος στη στερεά κατάσταση βρίσκεται συνήθως με τη μορφή φυσικών αδιάλυτων οξειδίων του σιδήρου.
- Έχουν παρασκευαστεί επίσης συνθετικοί καταλύτες οι οποίοι περιέχουν οξείδια του σιδήρου [\[13\]](#).

#### 1.4. Τεχνική Fenton και απόβλητα βυρσοδεψείου

Έρευνα διεξήχθη σε πραγματικά λύματα πάνω σε απόβλητα βυρσοδεψείων, όπου η τεχνολογική διαδικασία ξεκινά με την επεξεργασία των ημιτελών προϊόντων, το αποκαλούμενο υγρό-μπλε δέρμα. Οπότε στην επεξεργασία του δέρματος δεν περιλαμβάνονται οι διαδικασίες του ασβεστώματος και της αφαίρεσης της τρίχας, στις οποίες κατά την επεξεργασία χρησιμοποιούνται ενώσεις θείου (σουφλίδια). Από την άλλη στην επεξεργασία του δέρματος χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υψηλότερης ποιότητας δέρματος οργανικά και ανόργανα οξέα, αλκαλικά άλατα και μυκητοκτόνα. Τα υγρά απόβλητα βυρσοδεψείου περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων διαλύματα, εναιωρήματα, υπολείμματα ενώσεων από τη διαδικασία επεξεργασίας και οργανικές ουσίες που έχουν οριστεί ως COD ή BOD. Τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων του βυρσοδεψείου που χρησιμοποιούνται στις μελέτες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 [12].

**Πίνακας 4.** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων βυρσοδεψείων [16].

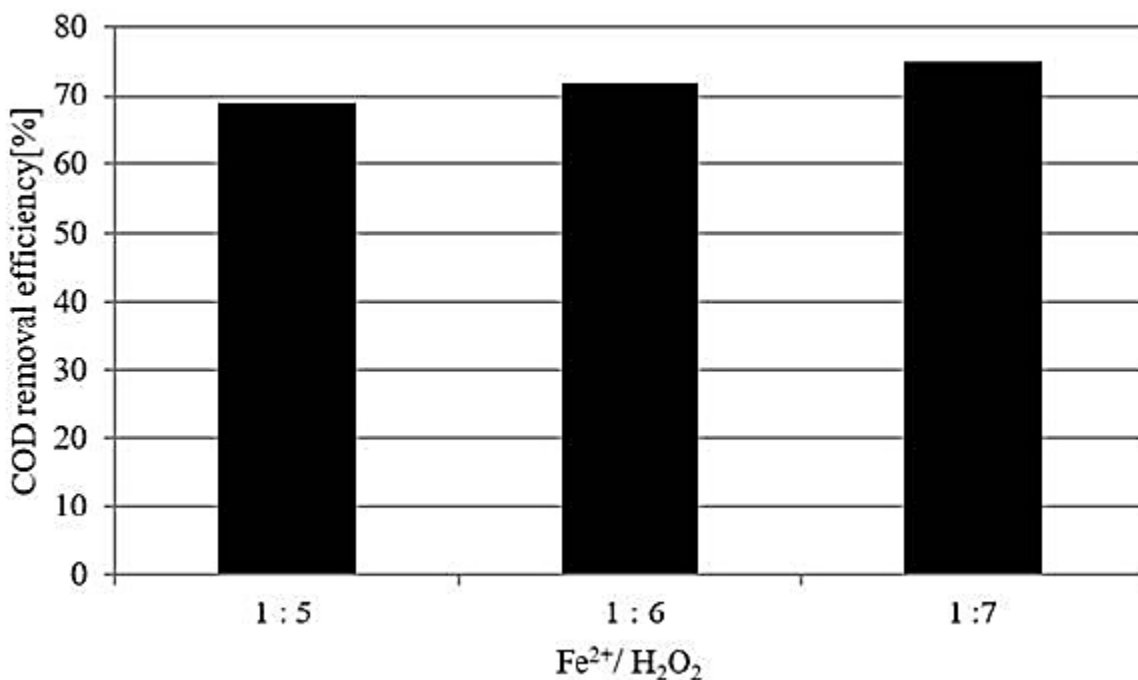
Παράμετρος	Μονάδες	Εύρος τιμών
pH	-	3.90-4.50
Αγωγιμότητα	μS/cm	4100-5300
COD	mg O <sub>2</sub> /L	2500-5620
Χρώμιο	mg Cr/L	21.00-47.00
Αμμωνιακό άζωτο	mg N-NH <sub>4</sub> /L	24.00-65.00

Στην πρώτη περίπτωση πραγματοποιήθηκαν πειράματα για δόση Fe<sup>2+</sup> 0.45 g/L. Έγινε προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου σε ποσότητες 2.21 g/L, 2.72 g/L και 3.23 g/L για την διασφάλιση αναλογίας Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:5, 1:6 και 1:7 αντίστοιχα. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου Fenton με βάση τη μείωση του COD για αυτές τις δόσεις ήταν 69%, 72% και 75% αντίστοιχα (Σχήμα 5) [16]. Με βάση τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή την περίπτωση, διαπιστώθηκε ότι μια αυξημένη δόση υδρογόνου του υπεροξειδίου εγγυάται καλύτερη αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία των αποβλήτων των βυρσοδεψείων [17].

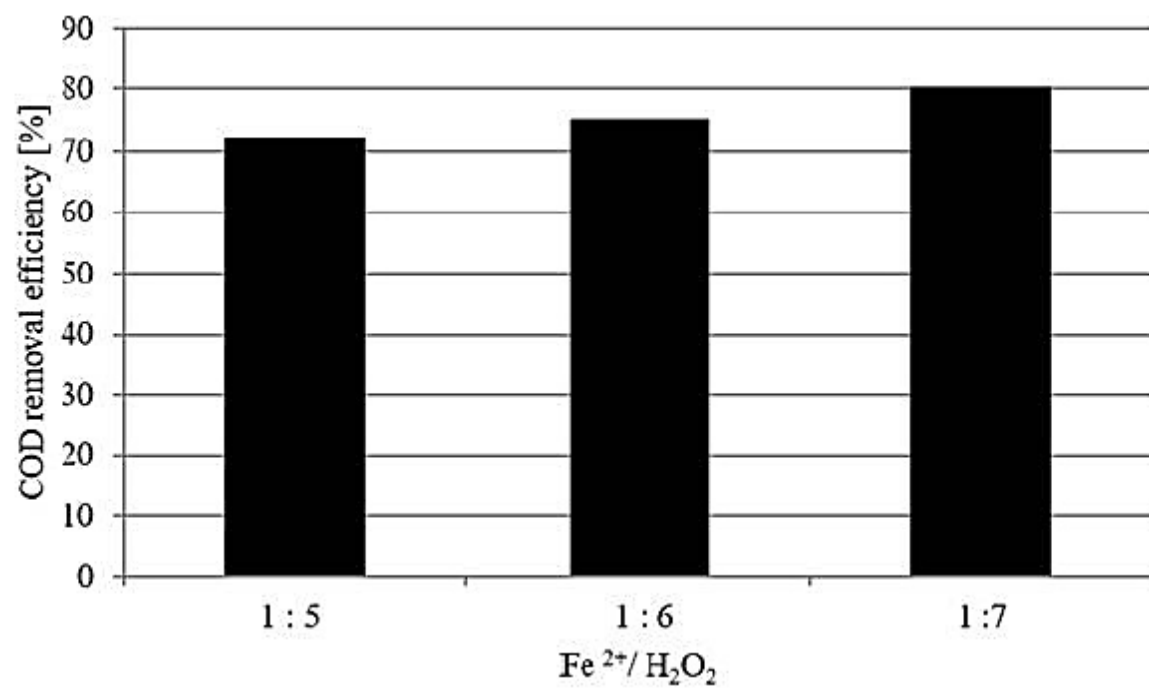
Στη δεύτερη περίπτωση της μελέτης γίνεται εισαγωγή αντιδραστηρίων σε ποσότητα 0.56 g/L Fe<sup>2+</sup> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> διατηρώντας τις αναλογίες 1:5, 1:6 1:7. Οι οργανικές ουσίες που εκφράζονται ως COD απομακρύνθηκαν από 72% έως 80%, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6. Η μέγιστη τιμή απομάκρυνσης COD ήταν 80%, αυτή η απομάκρυνση παρουσιάστηκε σε δείγμα με ποσότητες αντιδραστηρίων 0,56 g Fe<sup>2+</sup>/L και 4,08g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L.

Διαπιστώθηκε ότι η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης οργανικών ενώσεων (COD) αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας των αντιδραστηρίων που προστέθηκαν. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι 75% απόδοση δεν επιτυγχάνεται μόνο για τη δόση  $\text{Fe}^{2+}$  0.56 g/L και αναλογία 1:6, αλλά και για την πρώτη περίπτωση της μελέτης με 0.45 g  $\text{Fe}^{2+}$ /L και αναλογία 1:7. Μια παρόμοια κατάσταση παρουσιάστηκε σε μελέτες που χρησιμοποιήθηκε  $\text{Fe}^{2+}$  σε ποσότητα 0.45 g/L και 0.56 g/L με αναλογία 1:6 και 1:5 αντίστοιχα. Σε αυτές τις δύο περιπτώσεις η απομάκρυνση του COD ήταν 72 % [16].

Σε άλλη μελέτη διερευνήθηκε η διαδικασία Fenton για τα λύματα βυρσοδεψίας με αρχική τιμή COD 2720 και 2417 mg  $\text{O}_2$ /L. Με ποσότητα αντιδραστηρίων 1 g  $\text{Fe}^{2+}$ /L και 4 g/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ , σχεδόν διπλάσιες δόσεις από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, και παρουσιάστηκε 54% μείωση του COD [17]. Όμοια μία άλλη μελέτη έδειξε κατά την επεξεργασία αποβλήτων βυρσοδεψίας χρησιμοποιώντας το αντιδραστήριο Fenton απομάκρυνση 68% του COD σε δόσεις 6 g  $\text{Fe}^{2+}$ /L και 266 g/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  [18]. Από την άλλη πλευρά σε μία μελέτη παρουσιάστηκε απομάκρυνση 90% του οργανικού φορτίου εκφρασμένο ως COD [19].



**Σχήμα 5.** Η επίδραση της αναλογίας  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  στην απομάκρυνση COD για δόση σιδήρου 0.45 g/L [16].



**Σχήμα 6.** Η επίδραση της αναλογίας  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  στην απομάκρυνση COD για δόση σιδήρου 0.56 g/L [16].

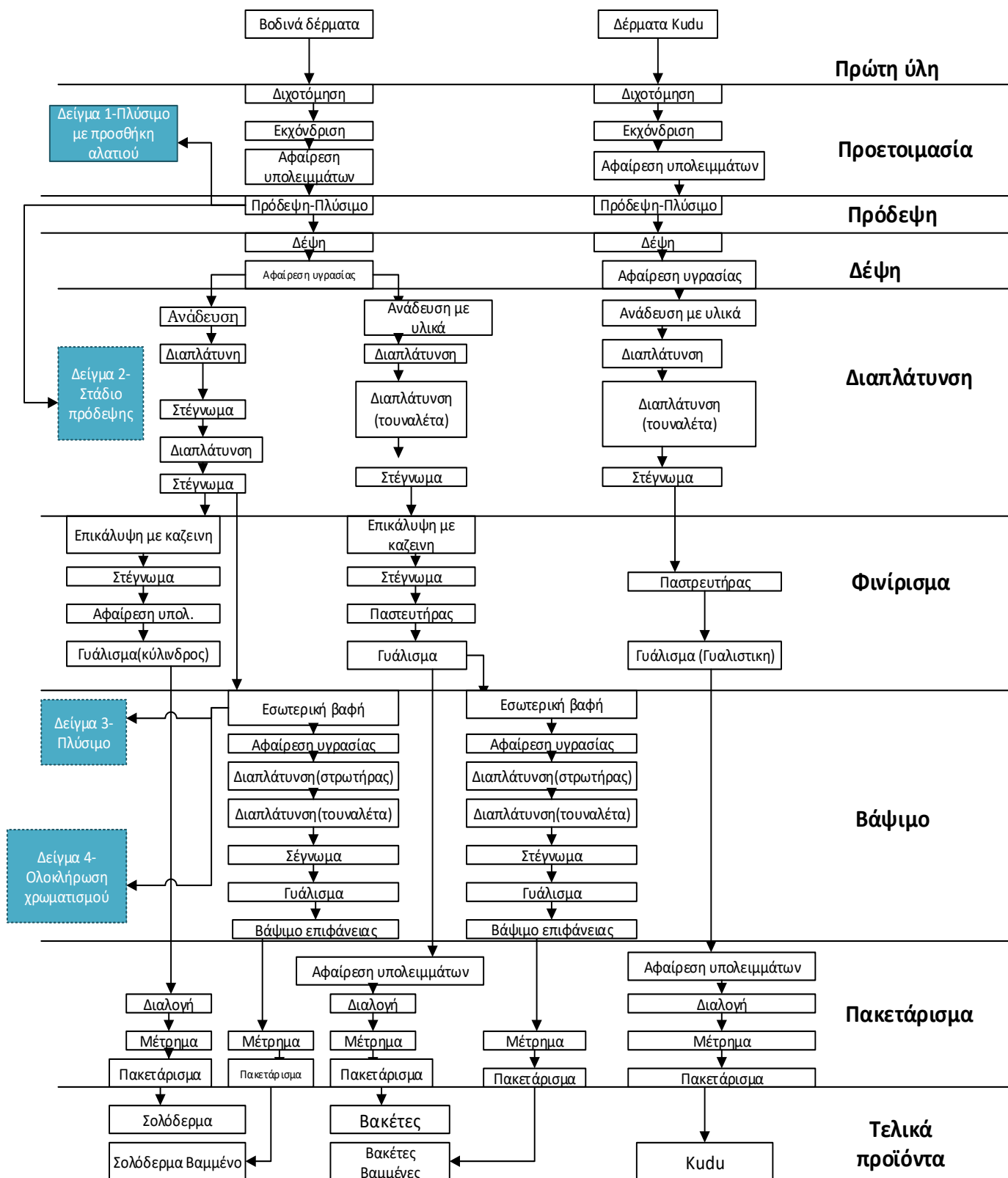
## **2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **2.1. Δείγματα**

Τα δείγματα με τα οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα προήλθαν από τα υγρά απόβλητα του βυρσοδεψείου ΒΡΟΝΤΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ & ΣΙΑ Ο.Ε. που βρίσκεται στη Χαλέπα του νομού Χανίων.

Το πρώτο δείγμα μας προήλθε από τη διαδικασία του πρώτου πλυσίματος των δερμάτων, όπου έχει γίνει προσθήκη αλατιού από τη βιομηχανία. Το δεύτερο είναι από τη διαδικασία της πρόδεψης. Το τρίτο δείγμα είναι από το δεύτερο πλύσιμο πριν γίνει η βαφή των δερμάτων, ενώ το τέταρτο δείγμα μετά από την ολοκλήρωση της βαφής όπου γινόταν η προσθήκη μυρμηκικού οξέος.

Στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του βυρσοδεψείου καθώς και από ποια συγκεκριμένα στάδια προέρχονται τα δείγματα που μελετήσαμε.



Σχήμα 7. Διάγραμμα ροής της Βιομηχανίας ΒΡΟΝΤΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ & ΣΙΑ Ο.Ε.



## 2.2. Πειραματική διαδικασία της χημικής οξείδωσης Fenton

### 2.2.1. Προσδιορισμός βέλτιστης δόσης και αναλογίας

Η επεξεργασία των δειγμάτων έγινε με την μέθοδο της χημικής οξείδωσης Fenton. Σε αυτήν την μέθοδο έχουμε αντίδραση σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$ ) με υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), με σκοπό την απομάκρυνση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC), καθώς και οργανικού φορτίου (COD) των δειγμάτων.

Πραγματοποιήθηκαν διπλά πειράματα στα δείγματα σε όλες τις δόσεις και αναλογίες, καθώς η επεξεργασία των δειγμάτων έλαβε χώρα τόσο στα αρχικά δείγματα όσο και σε διηθημένα. Η διήθηση έγινε με φίλτρα GFC-C 1  $\mu\text{m}$  της εταιρίας Whatman.

Για την επιλογή της βέλτιστης δόσης  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  έγιναν δοκιμές στα δείγματα ανάλογα με το φορτίο τους.

- Στο πρώτο δείγμα πραγματοποιήθηκαν πειράματα με συγκεντρώσεις  $\text{Fe}^{2+}$  1 και 2 g/L με αναλογίες mole  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  1:5, 1:20 και 1:50.
- Στο δεύτερο, τρίτο και τέταρτο δείγμα πραγματοποιήθηκαν πειράματα με συγκεντρώσεις  $\text{Fe}^{2+}$  2 g/L με αναλογίες mole  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  1:5, 1:20, 1:50 και 4 g/L με αναλογίες 1:5, 1:20.

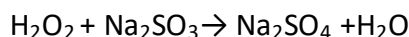
Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες, στις οποίες γινόταν προσθήκη 50 ml δείγματος. Ανάλογα με τις συγκεντρώσεις  $\text{Fe}^{2+}$  που επιλέξαμε γινόταν προσθήκη θειικού σιδήρου ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) και με βάση την αναλογία γινόταν προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%).

**Πίνακας 5.** Δόσεις  $\text{Fe}^{2+}$  και αναλογίες  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  που ελέγχθηκαν.

Συγκέντρωση $\text{Fe}^{2+}$	1 g/L			2 g/L			4 g/L	
Λόγος $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$	1:5	1:20	1:50	1:5	1:20	1:50	1:5	1:20
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.25 g/50ml			0.5 g/50ml			1 g/50ml	
$\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)	0.46 mL /50mL	1.84 mL /50mL	4.59 mL /50mL	0.91 mL /50mL	3.65 mL /50mL	9.13 mL /50mL	1.82 mL /50mL	7.3 mL /50mL

Οι κωνικές φιάλες αναδεύτηκαν σε τράπεζα ανάδευσης για 2 ώρες με ταχύτητα ανάδευσης 150rpm. Η τράπεζα ανάδευσης είχε τη δυνατότητα ταυτόχρονης ρυθμιζόμενης ανακίνησης 12 κωνικών φιαλών.

Στα δείγματα που πραγματοποιείται η αντίδραση Fenton, μετά την παρέλευση συγκεκριμένου χρόνου αντίδρασης προστίθεται θειούχο νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ώστε να δεσμευτεί το  $\text{H}_2\text{O}_2$  και να σταματήσει η περαιτέρω οξείδωση σύμφωνα με την αντίδραση:



Η ποσότητα του  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  που προστέθηκε έγινε ανάλογα με την ποσότητα του  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) που υπήρχε στο δείγμα. Ο έλεγχος του κατά πόσον είχε καταναλωθεί το υπεροξείδιο του υδρογόνου στο δείγμα γινόταν με τις ειδικές ταινίες που φανερώνουν την ύπαρξη  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) και ανάλογα με το χρώμα που έπαιρνε η ταινία. Στο τέλος της διαδικασίας και εφόσον είχε σταματήσει η αντίδραση, γινόταν μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) σε όλα τα δείγματα, στις δόσεις που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Η συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  μετρήθηκε με ειδικές ταινίες της εταιρίας Merck (peroxide test strips) 0- 100 mg/L. Ως επιθυμητή τελική συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  θεωρούνταν <1 mg/L.

### 2.2.2. Κινητικά πειράματα

Για την εκτέλεση των κινητικών πειραμάτων, επιλέχθηκε από την πρώτη σειρά πειραμάτων συγκέντρωση σιδήρου 2 g/L και αναλογία mole  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  1:20. Οι συγκεκριμένες δόσεις επιλέχθηκαν και στα τέσσερα δείγματα. Τα πειράματα αυτά έγιναν στους παρακάτω χρόνους: 5, 10, 20, 30, 60, 120 και 180 min.

Χρησιμοποιήθηκαν γυάλινες κωνικές φιάλες στις οποίες γινόταν προσθήκη 50 mL δείγματος. Για συγκέντρωση 2 g/L σιδήρου και αναλογία mole  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  1:20 γινόταν προσθήκη 0,5 g άλατος  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  και 3.65 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Για το κάθε δείγμα απαιτούνταν 7 κωνικές φιάλες μια για κάθε χρονική στιγμή. Οι κωνικές φιάλες τοποθετούνταν στον οριζόντιο αναδευτήρα με ταχύτητα ανάδευσης 150 rpm.

Όπως και στην εύρεση βέλτιστης δόσης έγινε προσθήκη άλατος  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , ώστε να γίνει δέσμευση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  και να σταματήσει η αντίδραση.

Πριν γίνει η προσθήκη των δόσεων και του αντιδραστήριου Fenton γινόταν μέτρηση του pH των δειγμάτων. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, γινόταν εκ νέου μέτρηση του pH, ώστε να γίνει αντιληπτή η όποια αλλαγή στην τιμή της παραμέτρου αυτής.

Στο τέλος της διαδικασίας Fenton και με την προσθήκη του  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , γινόταν μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC), σε όλα τα δείγματα σε όλους τους χρόνους. Έγινε

επίσης μέτρηση του COD των δειγμάτων μετά την εκτέλεση των πειραμάτων στον χρόνο των 120 λεπτών.

## **2.3. Αναλυτικές Μέθοδοι**

### **2.3.1. COD**

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) είναι το ισοδύναμο οξυγόνο που απαιτείται για την οξείδωση της οργανικής ύλης στα δείγματα. Η μέτρηση του COD έγινε με τη χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων Test COD Vario της εταιρίας Aqualitic, με τη μέθοδο 5220 D (closed reflux, Colometric Method) από το Standard Methods ([20]). Τα αντιδραστήρια βρίσκονταν μέσα σε ειδικά φιαλίδια. Τα αντιδραστήρια περιέχουν διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$ ), το οποίο οξειδώνει την οργανική ύλη των δειγμάτων. Προσθέταμε 2 mL από τα δείγματα στα φιαλίδια, με όποια αραίωση χρειαζόταν ανάλογα με το δείγμα. Έπειτα τοποθετούσαμε τα φιαλίδια σε θερμοαντιδραστήρα, όπου γινόταν χώνευση για 2 ώρες στους 148 °C. Μετά τη χώνευση και αφού τα φιαλίδια κρυώσουν μετρούσαμε την απορρόφηση των δειγμάτων σε φασματοφωτόμετρο, σε μήκος κύματος 610 nm. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του COD είχαμε δημιουργήσει προηγουμένως καμπύλες βαθμονόμησης μέσω προτύπων διαλυμάτων. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήσαμε είναι το UV- 1202 Spectrophotometer της εταιρίας SHIMADZU. Οι απορροφήσεις των πρότυπων διαλυμάτων και οι καμπύλες βαθμονόμησης παρουσιάζονται στο Παράρτημα.

### **2.3.2. pH**

Ο έλεγχος της τιμής του pH έγινε χρησιμοποιώντας πεχάμετρο της εταιρείας Crison, μοντέλο 2002, με ηλεκτρόδια υάλου. Η βαθμονόμηση του πεχαμέτρου έγινε με ρυθμιστικά διαλύματα.

### **2.3.3. DOC**

Για την μέτρηση του DOC, χρειάστηκε να γίνει διήθηση των δειγμάτων με φίλτρα μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0.45  $\mu m$ . Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της εταιρείας Whatman. Για την μέτρηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε αραίωση, ανάλογα με το δείγμα που θέλαμε να μετρήσουμε. Η μέτρηση του DOC έγινε στον αναλυτή οργανικού άνθρακα, TOC analyzer της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο 5000 A. Το μηχάνημα υπολογίζει το TOC από τη διαφορά ολικού άνθρακα (TC) και του ανόργανου (IC). Τα δείγματα που περνάγαμε στο μηχάνημα ήταν διηθημένα, οπότε η τιμή του TOC ταυτίζεται με το DOC. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται από τον αναλυτή για τη μέτρηση του TC βασίζεται στη μέθοδο 5310 από το Standard Methods ([20]) κατά την οποία γίνεται καταλυτική οξείδωση του δείγματος στους 680 °C με καταλύτη σφαιρίδια αλουμίνης επικαλυμμένα με πλατίνα.

#### **2.3.4. Αγωγιμότητα**

Ο έλεγχος της τιμής της αγωγιμότητας έγινε χρησιμοποιώντας το όργανο της εταιρείας Crison, μοντέλο 2002, με ηλεκτρόδια υάλου. Μονάδα μέτρησης είναι  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

#### **2.3.5. TP και $\text{PO}_4\text{-P}$**

Η μέτρηση των φωσφορικών ιόντων πραγματοποιείται με βάση τη μέθοδο 4500-P E. Ascorbic Acid Method [20]. Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στο ότι τα φωσφορικά ιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα με τα μολυβδαινικά ιόντα, τα οποία έχουν αναχθεί με ασκορβικό οξύ. Τα σύμπλοκα τα οποία σχηματίζονται έχουν χρώμα ιώδες το οποίο εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φωσφορικών.

#### **2.3.6. TSS**

Η μέτρηση των TSS πραγματοποιήθηκε μέσω διεργασίας διήθησης. Κατά τη διήθηση, ο όγκος δείγματος που διηθούνταν μέσω αντλίας κενού διαπερνούσε από υαλόφιλτρα 1  $\mu\text{m}$  τύπου GF/C. Πριν τη διαδικασία της διήθησης του δείγματος ζυγίστηκε το βάρος κάθε υαλόφιλτρου στον εργαστηριακό ζυγό. Μετά τη διήθηση του δείγματος τα φίλτρα μεταφέρθηκαν στον φούρνο για ξήρανση στους  $105^\circ\text{C}$  για περίπου μισή ώρα. Στη συνέχεια, αφού ολοκληρώθηκε η ξήρανση των φίλτρων, μετρήθηκε το βάρος των φίλτρων υπό την παρουσία στερεών. Η διαφορά βάρους των φίλτρων με τα στερεά μετά την ξήρανση, από τα φίλτρα χωρίς στερεά αποτελεί το καθαρό βάρος των στερεών. Η διαίρεση της συγκεκριμένης τιμής προς τον διηθούμενο όγκο του δείγματος αποτελεί τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στο εξεταζόμενο δείγμα. Η μονάδα μέτρησης των TSS είναι τα  $\text{mg}/\text{L}$ .

#### **2.3.7. Θολότητα**

Για τη μέτρηση της θολότητας έγινε χρήση της συσκευής LOVIBOND TURBIDITY METER. Η θολότητα μετρείται με τη νεφελομετρική μέθοδο σε μονάδες νεφελομετρικής θολότητας (nephelometric turbidity units).



### **3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

### 3.1. Χαρακτηρισμός των δειγμάτων

Κατά τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων του βυρσοδεψείου μετρήθηκαν οι παρακάτω παράμετροι :

- Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)
- Ο Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας (DOC)
- Το pH
- Η ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Τα αιωρούμενα στερεά (TS)
- Ο ολικός φώσφορος (TP)
- Η θολότητα
- Φωσφορικά ιόντα ( $\text{PO}_4 - \text{P}$ )

Τα δείγματα που αναλύθηκαν, συλλέχθηκαν από τα πρώτα υγρά απόβλητα του κάθε σταδίου, καθώς και από τα τελευταία πριν ολοκληρωθεί η εκάστοτε διεργασία. Γινόταν ανάμιξη των αποβλήτων, του κάθε σταδίου, ώστε να είναι τα δείγματα αντιπροσωπευτικά, διότι υπήρχε διαφορά στο φορτίο των αποβλήτων ανάλογα με τη χρονική στιγμή που γινόταν η λήψη. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων.

**Πίνακας 6.** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων της μονάδας.

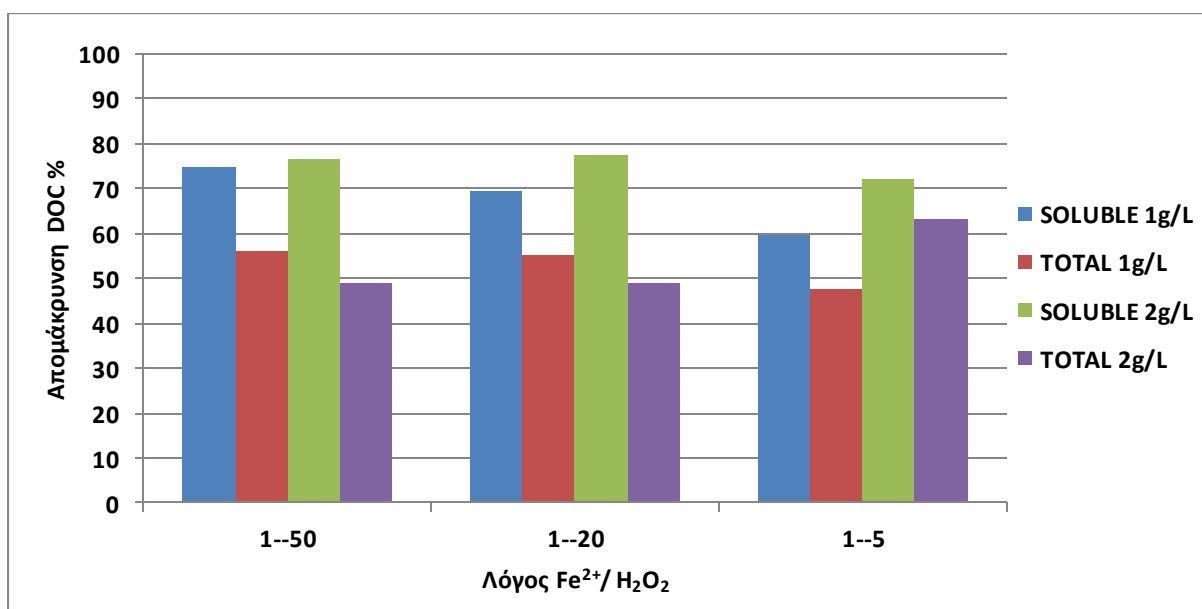
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	1	2	3	4
pH	2.58	2.75	3.2	2.6
DOC (mg/L)	286.9	2024	581.6	530.2
COD (mg/L)	2780.4	9562	2184.4	1540.4
TP (mg/L)	2.96	14.28	9.56	0.537
$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/L)	1.3	7.48	4.137	0.384
TS (mg/L)	920	460	192.5	45
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)	9.15	30.8	7.91	6.2
Θολότητα (NTU)	57		42	14

### 3.2. Προσδιορισμός βέλτιστης δόσης και αναλογίας

Σε αυτήν τη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν διπλά πειράματα στα δείγματα σε όλες τις δόσεις και αναλογίες, με πραγματοποίηση προδιήθησης και χωρίς. Έγινε σύγκριση της (%) απομάκρυνσης του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) των δόσεων που δοκιμάσαμε, με βάση την αρχική τιμή του DOC των δειγμάτων που μετρήθηκε κατά τον χαρακτηρισμό. Με την προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  το δείγμα μας αραιωνόταν, οπότε έγινε διόρθωση στις τελικές τιμές του DOC, ώστε να είναι αντιπροσωπευτικές για τα 50 ml δείγματος.

#### Δείγμα 1

Η αρχική τιμή του DOC για το πρώτο δείγμα είναι **287 mg/L**. Στο Σχήμα 8 παρουσιάζονται οι (%) απομακρύνσεις.



**Σχήμα 8.** (%) Απομάκρυνση DOC για όλες τις δόσεις και αναλογίες του δείγματος

Αρχικά παρατηρούμε ότι στα πειράματα, στα οποία πραγματοποιήθηκε προδιήθηση, έχουμε μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου σε σχέση με αυτά που δεν έγινε διήθηση πριν από την επεξεργασία. Σε χρόνο 120 λεπτών για συγκέντρωση  $\text{Fe}^{2+}$  1g/L στο αδιήθητο και αναλογίες mole  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  1:5, 1:20 και 1:50 έχουμε 47.7, 55.4 και 56,2% αντίστοιχα απομάκρυνση, ενώ στις ίδιες αναλογίες για το διηθημένο 59.5, 69.5 και 74.9% απομάκρυνση. Άρα για 1g/L συγκέντρωση  $\text{Fe}^{2+}$  θα επιλεγόταν να γίνει διήθηση στα δείγματα πριν εισαχθούν τα αντιδραστήρια του Fenton. Για συγκέντρωση 2 g/L και αναλογίες 1:5, 1:20 και 1:50 έχουμε στο αδιήθητο 49.0, 48.8 και 63.2 % και στο διηθημένο 72.3, 77.5 και 76.7 % αντίστοιχα. Όμοια σε αυτήν την περίπτωση επιλέγεται να γίνει διήθηση στο δείγμα πριν γίνει η επεξεργασία.



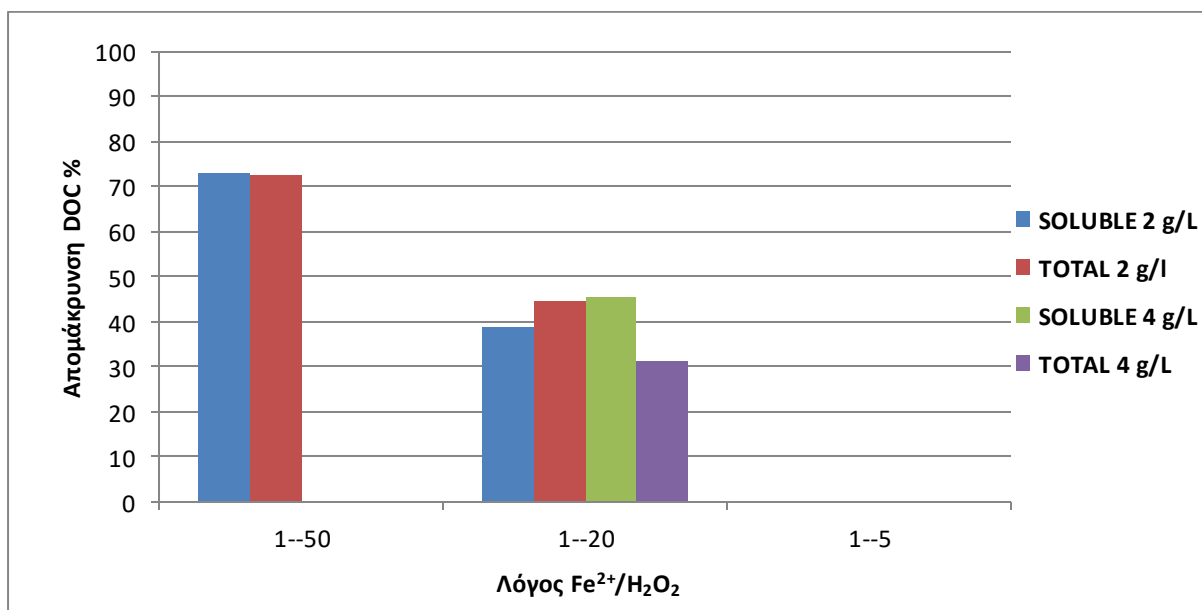
Άρα σε κάθε περίπτωση για το δείγμα 1 επιλέγουμε να γίνει προδιήθηση. Συγκρίνοντας τις απομακρύνσεις των συγκεντρώσεων 1 και 2 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  συμπεραίνουμε ότι με 2 g/L έχουμε αισθητά μεγαλύτερη απομάκρυνση σε όλες τις αναλογίες, έτσι επιλέγεται συγκέντρωση 2 g/L  $\text{Fe}^{2+}$ . Η αναλογία mole 1:20 επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη απομάκρυνση στη συγκέντρωση που επιλέξαμε.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις επιλεγούμε βέλτιστη συγκέντρωση 2 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  και βέλτιστη αναλογία mole  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  1:20.

Αναλυτικά οι απομακρύνσεις στους Πίνακες 8 και 9 στο Παράρτημα.

## Δείγμα 2

Η αρχική τιμή του DOC του δείγματος 2 είναι **2024 mg/L**. Στο Σχήμα 9 παρουσιάζονται οι (%) απομακρύνσεις.



**Σχήμα 9.** (%) Απομάκρυνση DOC για όλες τις δόσεις και αναλογίες του δείγματος.

Παρατηρούμε ότι σε συγκέντρωση  $\text{Fe}^{2+}$  2g/L σε αναλογία mole 1:50 έχουμε για το αδιήθητο 72.5% και για το διηθημένο 73.0 %, δηλαδή επιτυγχάνεται παρόμοια απομάκρυνση.

Σε αναλογία mole 1:20 έχουμε απομάκρυνση 44.8 % για το αδιήθητο και 39.0 % για το διηθημένο, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση στο αδιήθητο. Σε αναλογία 1:5 δεν είχαμε καθόλου απομάκρυνση. Όποτε συμπεραίνουμε ότι δεν είναι απαραίτητο να γίνει προδιήθηση.

Για συγκέντρωση 4 g/L και σε αναλογία 1:5 επίσης δεν είχαμε απομάκρυνση. Σε αναλογία 1:20 για το αδιήθητο έχουμε απομάκρυνση 31.3 % και για το διηθημένο 45.6% . Για αναλογία

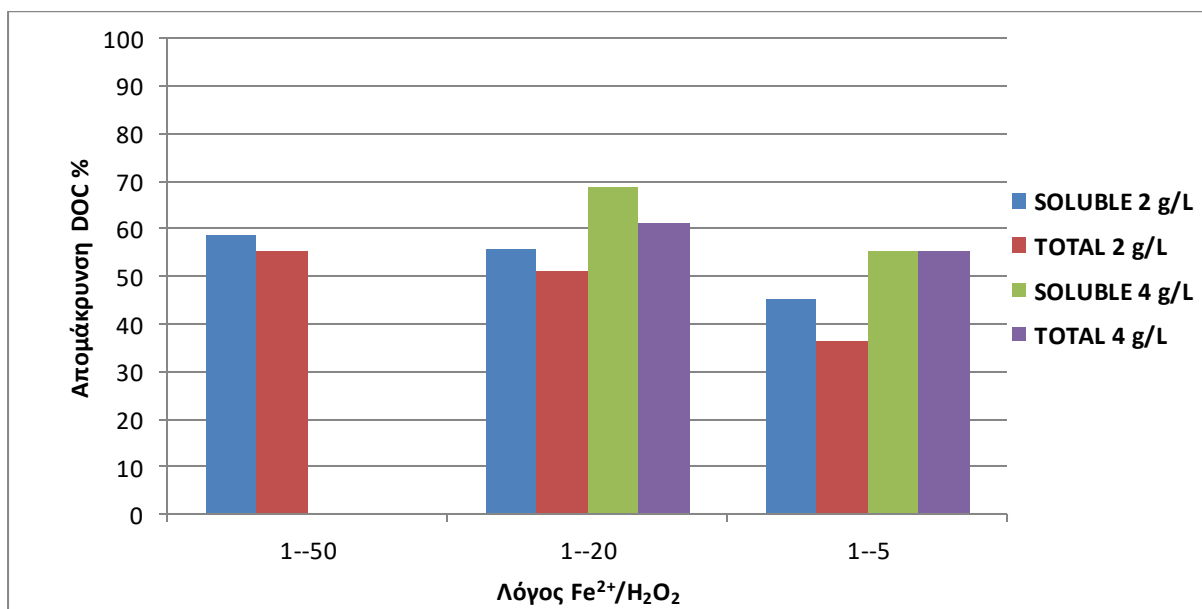
1:50 δεν έγινε καθόλου πείραμα διότι σε δόση 4 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  με την προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  θα είχαμε μεγάλη αραίωση στο εξεταζόμενο δείγμα, οπότε θα είχαμε μεγάλο σφάλμα στις μετρήσεις μας. Θα ήταν προτιμότερο να γίνει προδιήθηση σε αναλογία 1:20. Αυτή η συγκέντρωση απορρίφτηκε διότι χρησιμοποιώντας διπλάσια συγκέντρωση σιδήρου πέτυχε ελάχιστα μεγαλύτερη απομάκρυνση από τα 2g/L (45.59% έναντι 44.76%) σε αναλογία 1:20 και πραγματοποιώντας διήθηση πριν την επεξεργασία.

Επιλέξαμε λοιπόν συγκέντρωση 2 g/L. Παρότι σε αναλογία 1:50 είχαμε πολύ μεγαλύτερη απομάκρυνση από την 1:20, επιλέχθηκε αναλογία 1:20 διότι είναι πολύ πιο οικονομική και επιτυγχάνει ικανοποιητική απομάκρυνση οργανικού φορτίου. Δεν θα πραγματοποιηθεί διήθηση πριν την επεξεργασία.

Αναλυτικά οι απομακρύνσεις στους Πίνακες 10 και 11 στο Παράρτημα.

### Δείγμα 3

Η αρχική τιμή του DOC του δείγματος 3 είναι **582 mg/L**. Στο Σχήμα 10 παρουσιάζονται οι (%) απομακρύνσεις του οργανικού φορτίου.



**Σχήμα 10.** (%) Απομάκρυνση DOC για όλες τις δόσεις και αναλογίες του δείγματος.

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι και στις δύο δόσεις σιδήρου που επιλέξαμε, 2g/L και 4 g/L, η πραγματοποίηση προδιήθησης δεν επιφέρει σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης σε σχέση με τα δείγματα που επεξεργαστήκαμε χωρίς να έχουν υποστεί διήθηση, άρα δεν προτείνεται.

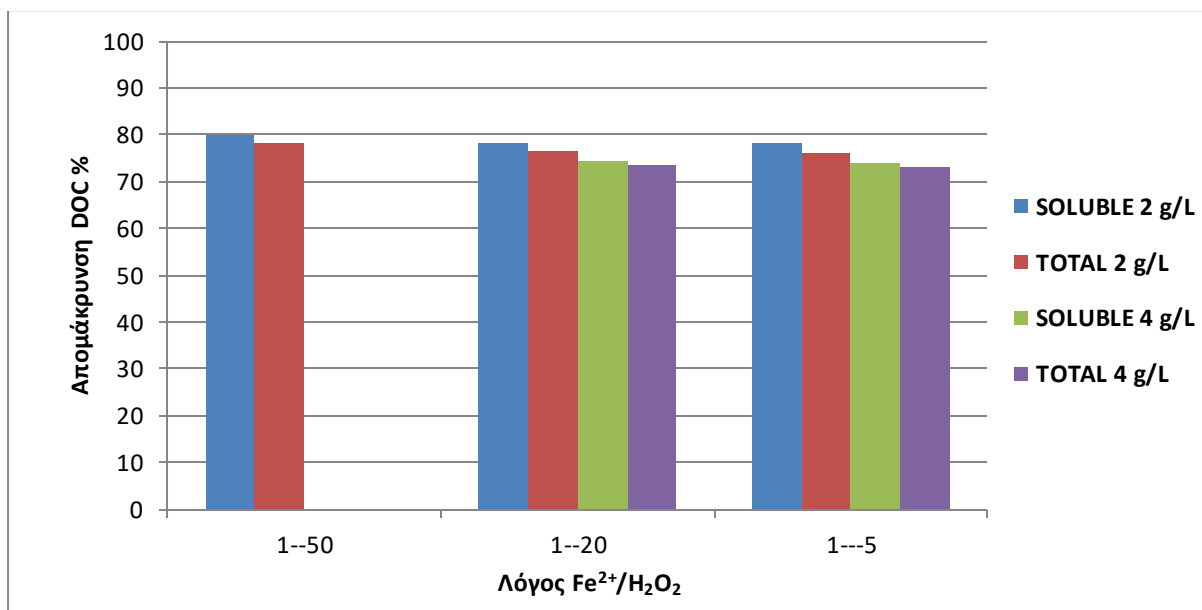
Για δόση σιδήρου 2 g/L με αναλογίες 1:5, 1:20 και 1:50 έχουμε αντίστοιχα απομακρύνει οργανικού φορτίου 36.3, 51.3 και 55.2 %, σημαντικότερη μείωση του DOC προκαλείτε με αναλογίες 1:20, 1:50. Η διαφορά όμως είναι αρκετά μικρή, οπότε εμείς προτείνουμε την πιο οικονομική λύση που είναι η αναλογία mole 1:5.

Για δόση σιδήρου 4 g/L με αναλογίες 1:5,1:20 έχουμε απομάκρυνση 55.2 και 61.3 %. Για αναλογία 1:50 δεν έγινε καθόλου πείραμα διότι σε δόση 4 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  με την προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  θα είχαμε μεγάλη αραίωση στο εξεταζόμενο δείγμα, οπότε θα είχαμε και σφάλμα στις μετρήσεις μας.

Συγκρίνοντας την τιμή της (%) απομάκρυνσης της αναλογία που επιλέξαμε για 2 g/L με αυτές για 4g/L, παρατηρούμε μικρή διαφορά, οπότε για λόγους οικονομίας επιλέγεται ως βέλτιστη δόση 2g/L  $\text{Fe}^{2+}$  και βέλτιστη αναλογία mole  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  ίση με 1:20 χωρίς αρχική διήθηση στο δείγμα. Αναλυτικά οι απομακρύνσεις στους πίνακες 12 και 13 στο Παράρτημα.

#### Δείγμα 4

Η αρχική τιμή του DOC του δείγματος 4 ήταν **530 mg/L**. Στο Σχήμα 11 παρουσιάζονται οι (%) απομακρύνσεις του οργανικού φορτίου.



**Σχήμα 11.** (%) Απομάκρυνση DOC για όλες τις δόσεις και αναλογίες του δείγματος.

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι και για τις δύο δόσεις σιδήρου που εξετάσαμε, 2 και 4 g/L, η πραγματοποίηση προδιήθησης δεν επιφέρει σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης σε σχέση με τα δείγματα που επεξεργαστήκαμε χωρίς να έχουν υποστεί διήθηση. Η διαφορά σε όλες τις δόσεις και αναλογίες που δοκιμάσαμε είναι πολύ μικρή, μικρότερες και από το δείγμα 3. Ως εκ τούτου, επιλέγουμε να μην κάνουμε διήθηση πριν την επεξεργασία των δειγμάτων.

Αναλυτικά οι τιμές των % απομακρύνσεων του οργανικού φορτίου παρουσιάζονται στους Πίνακες 14 και 15 στο Παράρτημα.

Τα ποσοστά απομάκρυνσης, για τις αναλογίες  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  1:5, 1:20 και 1:50 και συγκέντρωσης σιδήρου 2 g/L, ήταν 76.3, 76.5 και 78.4 %. Θα επιλέξουμε μεταξύ του 1:20 και 1:50 λόγο μεγαλύτερης απομάκρυνσης, η βέλτιστη αναλογία που προτείνεται σε αυτήν την δόση είναι η 1:20 λόγω οικονομίας στη χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Για δόση 4 g/L πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αναλογίες 1:20 και 1:5, η αναλογία 1:50 δεν δοκιμάστηκε, διότι με την ανάλογη προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  θα είχαμε μεγάλη αραιώση στο εξεταζόμενο δείγμα, οπότε θα είχαμε και σφάλμα στις μετρήσεις μας. Οι απομακρύνσεις για 1:5 και 1:20 ήταν 73.0% και 73.5 % αντίστοιχα. Με τη δόση 2g/L είχαμε μεγαλύτερη απομάκρυνση από ό,τι με 4g/L σε όλες τις αναλογίες και εξοικονομώντας τα αντιδραστήρια του Fenton.

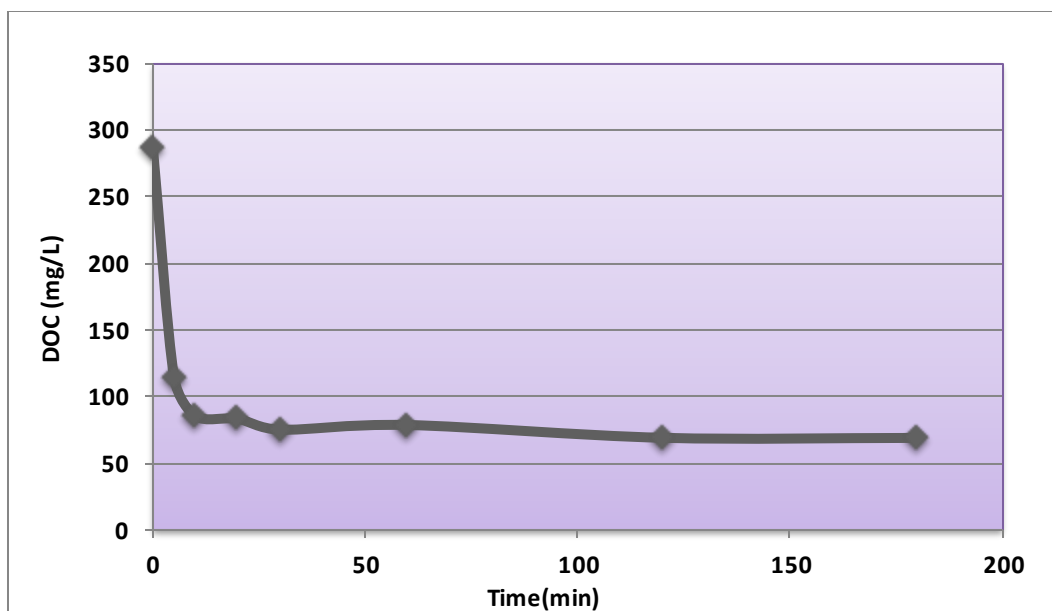
Επομένως επιλέξαμε ως βέλτιστη δόση 2g/L  $\text{Fe}^{2+}$  και βέλτιστη αναλογία mole  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  ίση με 1:20 χωρίς αρχική διήθηση στο δείγμα.

### **3.3. Κινητικά πειράματα**

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων διερευνήθηκε κινητική της αντίδρασης Fenton στα δείγματα στις βέλτιστες δόσεις που επιλέξαμε στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων. Με την προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  το δείγμα μας αραιωνόταν, οπότε έγινε διόρθωση στις τελικές τιμές του DOC ώστε να είναι αντιπροσωπευτικές για τα 50 ml δείγματος.

#### **Δείγμα 1**

Η κινητική της αντίδρασης Fenton πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση σιδήρου 2 g/L και αναλογία  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  1:20 προδιηθώντας το δείγμα. Μετρήθηκε η συγκέντρωση του DOC σε χρόνο 5, 10, 20, 30, 60, 120 και 180 min. Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται η επίδραση του αντιδραστηρίου Fenton αρχική στη συγκέντρωση DOC σε αυτούς τους χρόνους.

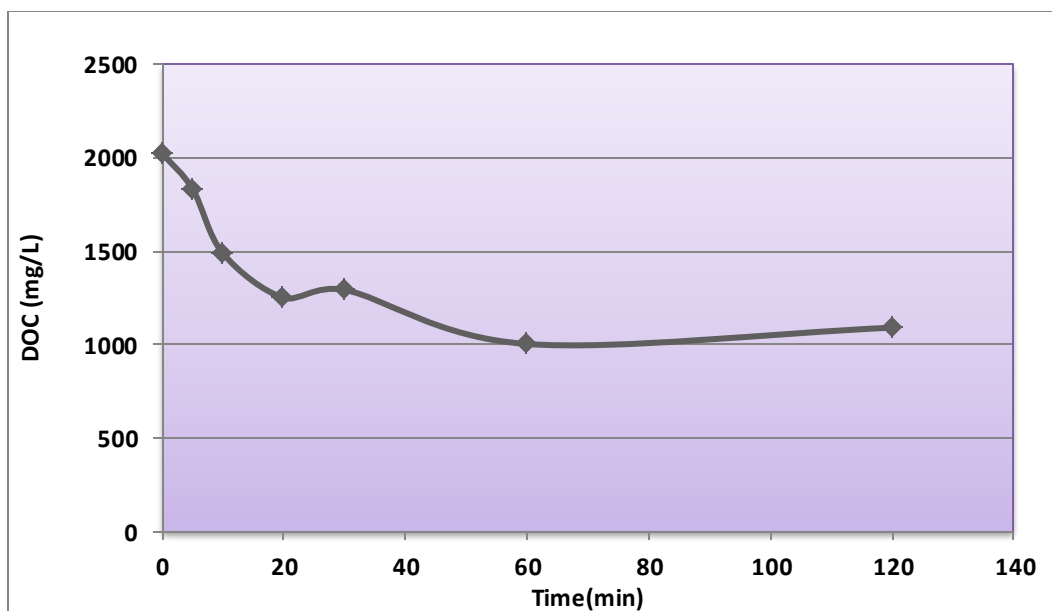


**Σχήμα 12.** Συγκέντρωση DOC κατά τη διάρκεια της αντίδρασης Fenton.

Από το Διάγραμμα 5 παρατηρούμε ότι στα πρώτα 30 λεπτά η απομάκρυνση του DOC έχει σχεδόν ολοκληρωθεί. Στα 30 min έχουμε συγκέντρωση DOC 75.1 mg/L όπου αντιστοιχεί σε απομάκρυνση 73.8%. Ενδεικτικό της ταχείας αντίδρασης είναι ότι στα 180 min (τελευταία δειγματοληψία) η συγκέντρωση 68.9 mg/L, δηλαδή απομάκρυνση 76.0% DOC. Η τιμή της συγκέντρωσης DOC των 120 min συμφωνεί με την αντίστοιχη των πειραμάτων για τη βέλτιστη δόση. Αναλυτικά οι τιμές των συγκεντρώσεων του δείγματος 1 δίνονται στον Πίνακα 16 στο Παράρτημα.

### Δείγμα 2

Η κινητική της αντίδρασης Fenton πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση σιδήρου 2 g/L και αναλογία  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  1:20. Μετρήθηκε η συγκέντρωση του DOC σε χρόνο 5, 10, 20, 30, 60 και 120 min. Στο Διάγραμμα 6 παρουσιάζεται η επίδραση του αντιδραστηρίου Fenton στην αρχική συγκέντρωση DOC σε αυτούς τους χρόνους.

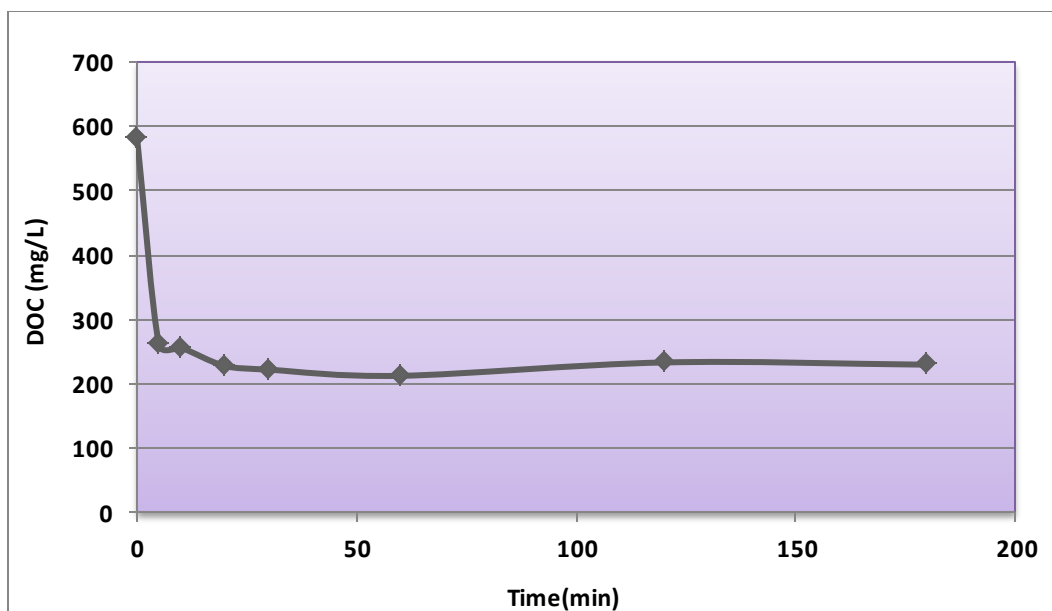


**Σχήμα 13.** Συγκέντρωση DOC κατά τη διάρκεια της αντίδρασης Fenton.

Από το Σχήμα 13 παρατηρούμε ότι η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί στα πρώτα 60 min. Η κινητική της αντίδρασης Fenton στο δείγμα δύο ήταν σχετικά γρήγορη, η συγκέντρωση του DOC στα 60 λεπτά είναι 1003.9 mg/L που αντιστοιχεί σε 50.4 % απομάκρυνση. Μετά από τα 60 min, δεν παρατηρείται περαιτέρω αύξηση της απομάκρυνσης. Σε σχέση με το δείγμα 1 γίνεται πιο σταδιακά η μείωση της συγκέντρωσης του DOC και απαιτείται παραπάνω χρόνος για να έχουμε την μέγιστη δυνατή απομάκρυνση. Παρόλα αυτά και σε αυτό το δείγμα η κινητική αντίδραση Fenton πραγματοποιείται αρκετά γρήγορα. Η τιμή της συγκέντρωσης DOC των 120 min συμφωνεί με την αντίστοιχη των πειραμάτων για τη βέλτιστη δόση. Αναλυτικά οι συγκεντρώσεις της κινητικής αντίδρασης του δείγματος 2 παρουσιάζονται στον Πίνακα 17 στο Παράρτημα.

### **Δείγμα 3**

Η κινητική της αντίδρασης Fenton πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση σιδήρου 2 g/L και αναλογία  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  ίση με 1:20. Μετρήθηκε η συγκέντρωση του DOC σε χρόνο 5, 10, 20, 30, 60, 120 και 180 min. Στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται η επίδραση του αντιδραστήριου Fenton στη συγκέντρωση DOC σε αυτούς τους χρόνους.

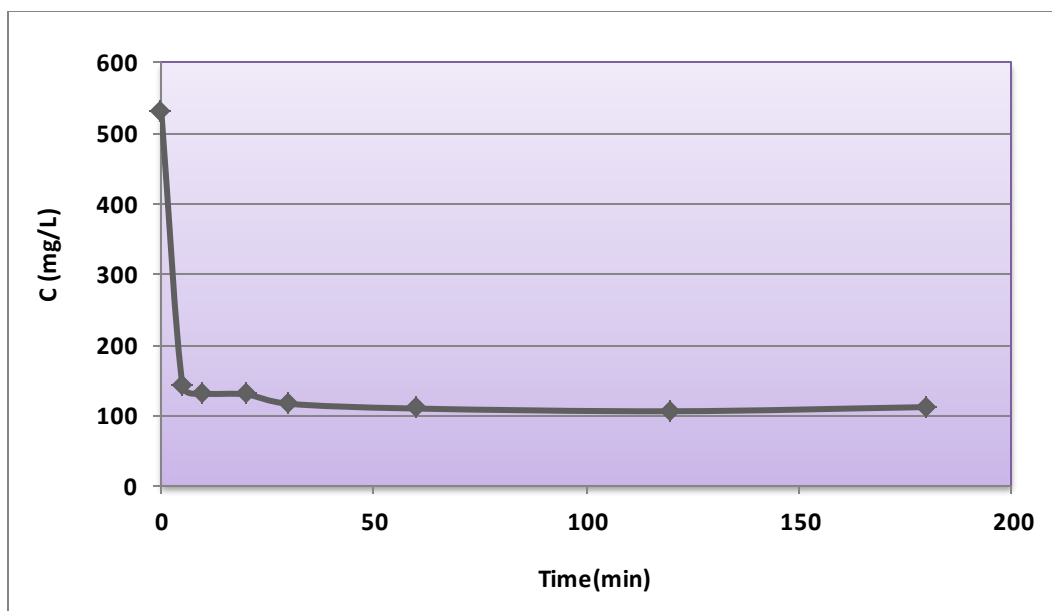


**Σχήμα 14.** Συγκέντρωση DOC κατά την διάρκεια της αντίδρασης Fenton.

Στα 10 πρώτα λεπτά η συγκέντρωση του DOC έχει μειωθεί στα 256.5 mg/L από 581.6 mg/L που ήταν η αρχική του τιμή, δηλαδή απομάκρυνση οργανικού φορτίου 55.9 %. Έπειτα είχαμε μικρή αύξηση της απομάκρυνσης μέχρι και τα 60 λεπτά, όπου η συγκέντρωση του DOC ήταν 213 mg/L, επιτυγχάνοντας τη μεγαλύτερη απομάκρυνση για αυτό το δείγμα, ήτοι 63.4 %. Από τα 60 λεπτά και μετά δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του DOC. Η κινητική της αντίδρασης του Fenton σε αυτό το δείγμα είναι εξίσου γρήγορη με τα προηγούμενα δείγματα, μέχρι τα 30 λεπτά είχε κατά βάση ολοκληρωθεί η παρατηρηθείσα μέγιστη δυνατή απομάκρυνση του DOC. Η τιμή της συγκέντρωσης DOC των 120 min συμφωνεί με την αντίστοιχη των πειραμάτων για τη βέλτιστη δόση. Αναλυτικά οι συγκεντρώσεις για την κινητική αντίδραση του δείγματος 3 παρουσιάζονται στον Πίνακα 18 στο Παράρτημα.

#### **Δείγμα 4**

Η κινητική της αντίδρασης Fenton πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση σιδήρου 2 g/L και αναλογία  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  1:20. Μετρήθηκε η συγκέντρωση του DOC σε χρόνο 5, 10, 20, 30, 60, 120 και 180 min. Στο Σχήμα 15 παρουσιάζεται η επίδραση του αντιδραστηρίου Fenton στη συγκέντρωση DOC σε αυτούς τους χρόνους.



**Σχήμα 15.** Συγκέντρωση DOC κατά τη διάρκεια της αντίδρασης Fenton.

Παρατηρούμε από το διάγραμμα ότι στα 5 πρώτα λεπτά έχουμε συγκέντρωση DOC 142.2 mg/L που αντιστοιχεί σε 73.2% απομάκρυνση. Στους επόμενους χρόνους μέχρι και τα 120 min έχουμε σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του DOC μέχρι την τιμή 106.19 mg/L, στα 120 min, δηλαδή 80 % απομάκρυνση. Στον επόμενο χρόνο που μετρήσαμε δεν παρουσιάστηκε επιπλέον μείωση του οργανικού φορτίου του δείγματος. Συμπεραίνουμε ότι η κινητική αντίδραση του δείγματος 4 είναι πολύ γρήγορη, το μεγαλύτερο μέρος της απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκε στα πρώτα 5 min, ενώ η απομάκρυνση του DOC ολοκληρώθηκε σχεδόν στα πρώτα 30 min. Η τιμή της συγκέντρωσης DOC των 120 min συμφωνεί με την αντίστοιχη των πειραμάτων για την βέλτιστη δόση. Αναλυτικά οι συγκεντρώσεις για την κινητική αντίδραση του δείγματος παρουσιάζεται στον Πίνακα 19 στο Παράρτημα.



## **4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

### Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων, συμπεραίνουμε τα εξής:

- Η επίδραση του αντιδραστηρίου Fenton στα δείγματα του βυρσοδεψείου αποδεικνύεται αρκετά αποτελεσματική. Πετύχαμε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης DOC. Για τα υγρά απόβλητα του σταδίου της πρόδεψης, από το πρώτο πλύσιμο των δερμάτων καθώς και από την προσθήκη της τανίνης, πετύχαμε απομάκρυνση 76.0 και 50.4 % αντίστοιχα. Για τα υγρά απόβλητα του σταδίου του βαψίματος, δηλαδή το εκ νέου πλύσιμο των δερμάτων και την ολοκλήρωση της βαφής, πετύχαμε απομάκρυνση 63.4 και 80 % αντίστοιχα.
- Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από το στάδιο της πρόδεψης κατά το πρώτο πλύσιμο με την προσθήκη αλατιού, περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων και έτσι προτείνεται η πραγματοποίηση διήθησης πριν από την επεξεργασία.
- Η κινητική της αντίδρασης Fenton είναι αρκετά γρήγορη, μέχρι τα πρώτα 60 min η αντίδραση είχε ολοκληρωθεί, επιτυγχάνοντας σχεδόν την μέγιστη απομάκρυνση σε όλα τα δείγματα.
- Κατά τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων το pH τους ήταν από 2.6 έως 3.2, οπότε η αντίδραση Fenton μπορεί να πραγματοποιηθεί κατευθείαν χωρίς να χρειάζεται να μεταβάλουμε το pH. Επίσης μετά το τέλος της αντίδρασης Fenton τα δείγματα παραμένουν όξινα οπότε δεν είναι αναγκαία η οξίνιση των δειγμάτων ώστε να προστεθεί θειούχο νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) με σκοπό να σταματήσει η αντίδραση, καταναλώνοντας το  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Εδώ υπάρχει και ένα μειονέκτημα της μεθόδου διότι πρέπει να εξουδετερωθεί το pH, ώστε να γίνει ασφαλής διάθεση των επεξεργασμένων αποβλήτων στους αποδέκτες. Σε μεγάλους όγκους αποβλήτων αυτό μπορεί να αποτελέσει ανασταλτικό παράγοντα για την επιλογή και χρήση της μεθόδου

## **5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Aloy, M., Folachier, A., Vulliermet, B., 1976. Tannery & Pollution. Centre Technique Du Cuir, Lyon, France
- [2] FAO., 2001. World Statistical Compendium for Raw Hides and Skins, Leather and Leather Footwear 1982e2000. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- [3] ITC., 1999. Trade Analysis System on Personal Computer 1994e1998 SITC3. International Trade Centre UNCTAD/WTO, United Nations Statistics Division, Geneva.
- [4] Dixit S, Yadav A, Dwivedi PD, Das M. 2015. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. J Clean Prod 87:39–49.
- [5] Βροντάκης Κ., 2015. Αξιολόγηση αποδοτικότητας και μελέτη λειτουργία μονάδας επεξεργασίας δέρματος. Διπλωματική εργασία. Τμήμα παραγωγής και διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [6] Lofrano G., Meriç S. , Zengin Gülsüm E. , Orhon D., 2013. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. Science of the Total Environment. 461–462: 265-281.
- [7] Vrontakis K. , Kampianakis A. N., Tsinarakis G., 2016. A Petri Net Based Methodology for Modelling, Analysis, Demand Forecast and Optimal Planning of Batch Production Systems. IEEE International Conference on Systems, Man and Cybernetics. Budapest, Hungary
- [8] Gaurav S., Ram C., and Ram Naresh B., 2016. Environmental Pollution, Toxicity Profile and Treatment Approaches for Tannery Wastewater and Its Chemical Pollutants. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Babasaheb Bhimrao Ambedkar University.
- [9] Lofrano, G., Meriç, S., Inglese, M., Nikolaou, A.D., Belgiorno, V. 2010. Fenton oxidation treatment oftannery wastewater and tanning agents: synthetic tannin and nonylphenol ethoxylate based degreasing agent. Desalination Water Treatment. 23:1–8.
- [10] Singh M., Muller G., Singh I.B., 2003.Geogenic distribution&baseline concentration of heavymetals in sediments of the Ganges River. India. J. Geochem. Explor 80, 1e17.
- [11] Money C.A., 2008. Salinity Reduction in Tannery Effluents in India & Australia. final report on project AS1/2001/005. ACIAR, Canberra.

- [12] Βλάχος Σ., 2007. Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton. Διπλωματική εργασία. Τμήμα μηχανικών περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [13] Μαντζαβίνος Δ., Σημειώσεις του μαθήματος Πανεπιστημίου Πατρών: <<Τεχνολογία Περιβάλλοντος: Επεξεργασία Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων>>.
- [14] Μωραΐτης Σ., 2013. Η επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτολυτική αποδόμηση οιστρογόνων. Διπλωματική εργασία. Τμήμα μηχανικών περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [15] Parsons, S. 2004. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, Iwa Publishing.
- [16] Przywara L., 2017. Alternative Treatment Strategy for different streams of tannery wastewater . Journal of Ecological Engineering Volume 18 pages 160–168
- [17] Naumczyk J., Rusiniak M. 2005. Physicochemical and chemical purification of tannery wastewaters. Polish Journal of Environmental Studies 14 (6), 789–797.
- [18] Mandal T., Dasgupta D., Mandal S., Datta S. 2010. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. Journal of Hazardous Materials, 180, 204–211.
- [19] Schrank S.G., Jose H.J., Moreira R.F.P.M., Schroder H.F. 2004. Comparison of different Advanced Oxidation Process to reduce toxicity and mineralization of tannery wastewater. Water Science Technology, 50 (5), 329–334
- [20] APHA. (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th. Washington, DC : American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 1992.



## **6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

## Προσδιορισμός βέλτιστης δόσης και αναλογίας

### Δείγμα 1

Πίνακας 7. Απομάκρυνση DOC για δόση 1 g/L.

Δόση $\text{Fe}^{2+}$ 1g/L	Απομάκρυνση (%)	
Λόγος $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	Total	soluble
1:5	47.68	59.46
1:20	55.42	69.53
1:50	56.18	74.94

Πίνακας 8. Απομάκρυνση DOC δόση 2 g/L.

Δόση $\text{Fe}^{2+}$ 2g/L	Απομάκρυνση (%)	
Λόγος $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	Total	soluble
1:5	63.23	72.26
1:20	48.79	77.52
1:50	49.04	76.72

### Δείγμα 2

Πίνακας 9. Απομάκρυνση DOC δόση 2 g/L.

Δόση $\text{Fe}^{2+}$ 2g/L	Απομάκρυνση (%)	
Λόγος $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	Total	soluble
1:5	0	0
1:20	44.76	38.96
1:50	72.52	73.02



**Πίνακας 10.** Απομάκρυνση DOC δόση 4 g/L.

<b>Δόση Fe<sup>2+</sup> 4g/L</b>	<b>Απομάκρυνση (%)</b>	
<b>Λόγος Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Total	soluble
1:5	0	0
1:20	31.29	45.59
1:50	-	-

**Δείγμα 3**

**Πίνακας 11.** Απομάκρυνση DOC δόση 2 g/L.

<b>Δόση Fe<sup>2+</sup> 2g/L</b>	<b>Απομάκρυνση (%)</b>	
<b>Λόγος Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Total	soluble
1:5	36.28	45.29
1:20	51.19	55.71
1:50	55.19	58.65

**Πίνακας 12.** Απομάκρυνση DOC δόση 4 g/L.

<b>Δόση Fe<sup>2+</sup> 4g/L</b>	<b>Απομάκρυνση (%)</b>	
<b>Λόγος Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Total	soluble
1:5	55.19	55.52
1:20	61.28	68.6
1:50	-	-

#### Δείγμα 4

**Πίνακας 13** Απομάκρυνση DOC δόση 2 g/L.

Δόση $\text{Fe}^{2+}$ 2g/L	Απομάκρυνση (%)	
Λόγος $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	Total	soluble
1:5	76.27	78.03
1:20	76.48	78.12
1:50	78.42	80.08

**Πίνακας 14.** Απομάκρυνση DOC δόση 4 g/L.

Δόση $\text{Fe}^{2+}$ 4g/L	Απομάκρυνση (%)	
Λόγος $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	Total	soluble
1:5	73.01	74.1
1:20	73.5	74.39
1:50	-	-

#### Κινητικά πειράματα

##### Δείγμα 1

**Πίνακας 15.** Συγκεντρώσεις DOC κινητικής αντίδρασης.

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση DOC (mg/L)
0	287
5	114.53
10	85.31
20	83.25
30	75.07
60	78.54
120	68.96
180	68.87

### **Δείγμα 2**

**Πίνακας 16.** Συγκεντρώσεις DOC κινητικής αντίδρασης.

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση DOC (mg/L)
0	2024
5	1832.68
10	1488.03
20	1250.90
30	1293.17
60	1003.90
120	1001.59

### **Δείγμα 3**

**Πίνακας 17.** Συγκεντρώσεις DOC κινητικής αντίδρασης.

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση DOC (mg/L)
0	581.60
5	260.85
10	256.53
20	228.15
30	222.45
60	212.95
120	233.69
180	230.18

#### **Δείγμα 4**

**Πίνακας 18.** Συγκεντρώσεις DOC κινητικής αντίδρασης.

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση DOC (mg/L)
0	530
5	142.16
10	131.38
20	130.07
30	116.77
60	110.015
120	106.19
180	112.11