

«Διερεύνηση απομάκρυνσης φαινολών από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου με
χρήση ενεργών υλικών»

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Διερεύνηση απομάκρυνσης φαινολών από υγρά απόβλητα
ελαιοτριβείου με χρήση ενεργών υλικών»**

ΣΚΑΡΟΥ ΜΑΡΙΑ

Επιβλέπων καθηγητής

Κωνσταντίνος Κομνίτσας

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
1.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	7
1.1.1 Γενικά χαρακτηριστικά ελιάς.....	8
1.1.2 Παραγωγή ελαιολάδου στα ελαιοτριβεία.....	10
2.ΕΠΙΚΙΚΔΥΝΟΤΗΤΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ.....	15
2.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΑΕ.....	15
2.2 ΦΑΙΝΟΛΕΣ.....	19
2.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΑΕ.....	23
2.3.1 Υφιστάμενη κατάσταση.....	23
2.3.2 Φυσικοχημική επεξεργασία.....	24
2.3.3 Βιολογική επεξεργασία.....	25
2.3.3 Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Απορρύπανσης(ΠΟΜΑ).....	27
2.3.5 Συνδυασμένες τεχνικές.....	31
2.4 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ.....	31
3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	33
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	37
4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ.....	37
4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	45

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	51
5.1 ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΑΠΟ ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	51
5.2 ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΑΠΟ ΥΑΕ, ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	56
5.3 ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΑΠΟ ΥΑΕ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	63
6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	75

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί την Διπλωματική μου εργασία στα πλαίσια των σπουδών μου στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η εκπόνησή της ξεκίνησε τον Νοέμβριο του 2009 και ολοκληρώθηκε τον Σεπτέμβριο του 2010, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Κομνίτσα.

Με την ευκαιρία της ολοκλήρωσης της εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον κ. Κομνίτσα για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του που συνετέλεσαν στην επιτυχή διεκπεραίωσή της. Επίσης ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στην εξεταστική επιτροπή που αποτελείται από την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Δ. Βάμβουκα και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ν. Πασαδάκη, για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους, τις συμβουλές και τις υποδείξεις τους που μου έδωσαν για την ολοκλήρωση της εργασίας μου. Επίσης ευχαριστώ τη Δρ Δ. Ζαχαράκη, για την ευχάριστη συνεργασία, υποστήριξη και μετάδοση γνώσεων που μου προσέφερε όλο αυτό τον καιρό.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου για την αγάπη και εμπιστοσύνη που μου έδειξαν, καθώς επίσης για την ευκαιρία να ολοκληρώσω τις σπουδές μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης και τέλος ευχαριστώ θερμά τους φίλους μου για τη ηθική υποστήριξη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της απομάκρυνσης φαινολών και του υψηλού οργανικού φορτίου που περιέχονται σε υγρά απόβλητα τριφασικών ελαιοτριβείων με τη χρήση ενεργών υλικών. Αυτή πραγματοποιήθηκε με διάφορες πειραματικές δοκιμές, μετρώντας κάθε φορά το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής Eh, την αγωγιμότητα EC, καθώς και την συγκέντρωση των φαινολών. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά θα μπορέσουν να βγουν χρήσιμα συμπεράσματα για την διάθεση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων.

Η διάρθρωση της εργασίας περιγράφεται συνοπτικά ως ακολούθως:

Αρχικά στο πρώτο κεφάλαιο, το οποίο αποτελεί και την εισαγωγή γίνεται αναφορά στα γενικά χαρακτηριστικά της ελιάς, καθώς επίσης και στην διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου. Το δεύτερο κεφάλαιο αποτελεί μια περιληπτική αναδρομή για το τι είναι και πως δημιουργούνται οι φαινόλες και επιπροσθέτως περιγράφεται η επικινδυνότητα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, καθώς και ορισμένες τεχνικές διαχείρισής τους, με εκτενή αναφορά στις αντιδράσεις Fenton. Το τρίτο κεφάλαιο εστιάζει στην έννοια της ρόφησης και ειδικότερα της προσρόφησης. Ακολουθεί το τέταρτο κεφάλαιο το οποίο αναφέρεται στο πειραματικό μέρος, χαρακτηρίζοντας αρχικά τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και εν συνεχεία περιγράφοντας την πειραματική διαδικασία κάθε δοκιμής. Στο πέμπτο κεφάλαιο αναλύονται, παρατίθενται σε διαγράμματα και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών και τέλος το έκτο κεφάλαιο εστιάζει στα συμπεράσματα της εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα ελαιουργεία συγκαταλέγονται στις γεωργικές βιομηχανίες που παράγουν απόβλητα υψηλού οργανικού φορτίου εξαιτίας της φυσικοχημικής σύστασής τους και της περιεκτικότητας μεγάλου ποσοστού οργανικών ουσιών σε σύμπλοκες μορφές, οι οποίες και αποδομούνται με δυσκολία.

Τα τελευταία χρόνια τα απόβλητα των ελαιουργείων έχουν δημιουργήσει πολύ σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, δεδομένου ότι η διάθεσή τους στο περιβάλλον είναι ανεξέλεγκτη, ενώ λόγω της αυξημένης παραγωγής του ελαιολάδου, αλλά και της αντικατάστασης των κλασικών με φυγοκεντρικά ελαιουργεία, ο όγκος τους διαρκώς αυξάνεται.

Σήμερα η τεχνολογία της αντιρύπανσης έχει φθάσει σε αρκετά υψηλά επίπεδα και τα υγρά απόβλητα μίας βιομηχανίας μπορούν να γίνουν, με κατάλληλη επεξεργασία ή σειρά επεξεργασιών, εντελώς ακίνδυνα και καθαρά. Το κόστος όμως για μηδενική ρύπανση μπορεί να είναι τόσο υψηλό που η επιχείρηση να μην είναι οικονομικά βιώσιμη. Για τον ελαιοπαραγωγικό τομέα η κατάσταση δυσκολεύει, καθώς τα ελαιουργεία είναι μονάδες μικρές, με εποχιακό χαρακτήρα ενώ σημειώνεται ότι οι περιβαλλοντικοί περιορισμοί που τέθηκαν από την Ευρωπαϊκή Ένωση είναι αυστηροί, το προνόμιο της επιδότησης για απορρύπανση δεν υπάρχει, και η επιδότηση του ελαιολάδου δεν αναμένεται να διαρκέσει για πολύ ακόμα.

Η μείωση των αποβλήτων με κατάλληλες τροποποιήσεις ή αντικαταστάσεις μέρους των μηχανημάτων του ελαιουργείου, αλλά ακόμα και η παραγωγή κομποστοποιημένων παραπροϊόντων αποτελούν τρόπους, οι οποίοι εφαρμόστηκαν προκειμένου να συμβάλλουν στη μείωση της ποσότητας των αποβλήτων, χωρίς όμως να λύσουν το πρόβλημα, με αποτέλεσμα η ανάγκη για αποδοτική επεξεργασία τους να παραμένει και να αυξάνεται (Καραγεώργος Π., 2005).

1.1.1 Γενικά χαρακτηριστικά ελιάς

Η ελιά (Σχήμα 1.1) είναι ένα δέντρο που ανήκει στην οικογένεια των Ελαιϊδών γνωστό από την αρχαιότητα. Είναι το πιο χαρακτηριστικό δέντρο των εύκρατων περιοχών της γης και καλλιεργείται σ' όλες τις μεσογειακές χώρες αλλά και σε άλλες περιοχές που έχουν σχεδόν τις ίδιες κλιματολογικές συνθήκες, όπως στην Καλιφόρνια, στη Βραζιλία, στην Αργεντινή και τελευταία στην Αυστραλία. Οι ελιές είναι πλούσιες σε θρεπτικά συστατικά. Περιέχουν σημαντικές ποσότητες βιταμίνης Α και καροτενοειδών και σε μικρές ποσότητες βιταμίνες Β1, Β6 και Β12. Οι μαύρες ελιές είναι πλουσιότερες σε συνολικές τοκοφερόλες σε σχέση με τις πράσινες και είναι οι μόνες που εμπεριέχουν β-τοκοφερόλες και α-τοκοτριενόλες. Τα ιχνοστοιχεία των ελιών είναι κάλιο, ασβέστιο, φώσφορος, σίδηρο και μαγνήσιο, ενώ αυτές που συντηρούνται σε άλμη περιέχουν μεγάλες ποσότητες νατρίου.

Στην Ελλάδα υπάρχουν μερικές δεκάδες ποικιλίες, ενώ μερικά είδη αποτελούν παραλλαγές της ίδιας ποικιλίας που βρέθηκαν σε διαφορετικές εδαφολογικές και κλιματολογικές συνθήκες. Όλες οι ποικιλίες μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στις βρώσιμες και σ' αυτές που καλλιεργούνται για την παραγωγή λαδιού. Οι βρώσιμες ελιές είναι πάντα πιο μεγάλες, η ψίχα τους είναι πιο παχιά, ενώ περιέχουν μικρότερο ποσοστό λαδιού. Οι ελιές της δεύτερης κατηγορίας έχουν κατά κανόνα μικρότερους καρπούς, αλλά η περιεκτικότητά τους σε λάδι είναι συνήθως πολύ μεγάλη



ΣΧΗΜΑ 1.1. Ωριμος καρπός ελιάς

Η παραγωγή ελαιολάδου εντοπίζεται κυρίως στις Μεσογειακές χώρες. Τα τελευταία χρόνια η ετήσια παγκόσμια παραγωγή ξεπέρασε τους 2×10^6 τόνους, με την Ισπανία, την Ιταλία και την Ελλάδα, όπου κυρίως παράγεται το ελαιολάδο, να μοιράζονται το 80% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου. Το υπόλοιπο 20% κατανέμεται ανάμεσα σε Πορτογαλία, Τουρκία, Συρία, Μαρόκο και Τυνησία.

Η Ελλάδα αποφέρει περίπου 15% στην παγκόσμια παραγωγή. Παρά το γεγονός ότι η βιομηχανία παραγωγής ελαιολάδου ανθεί σε διάφορα μέρη της Ελλάδος, η Κρήτη και η Πελοπόννησος είναι αναμφίβολα οι κύριες περιοχές παραγωγής ελαιολάδου σε πανελλαδικό επίπεδο. Ειδικότερα η Κρήτη κατέχει την πρώτη θέση σε παραγωγή ελαιολάδου ανά κάτοικο (Tzagaroulakis et al., 2005).

Το ελαιολάδο μπορεί να ρυπανθεί με επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία ουσίες και ξένα σώματα, κατά τα διάφορα στάδια της παραγωγής, του εξευγενισμού, της τυποποίησης και της εμπορίας του.

Μεταξύ των **χημικών ουσιών** ως ιδιαίτερα επικίνδυνες χαρακτηρίζονται οι ακόλουθες:

1. **Τα υπολείμματα των γεωργικών φαρμάκων** που οφείλονται στην μη εφαρμογή των κανόνων ορθής γεωργικής πρακτικής στο στάδιο καλλιέργειας και παραγωγής του ελαιοκάρπου.
2. **Οι πτητικοί αλογονωμένοι διαλύτες** (τετραχλωροαιθυλένιο, FREON, τριχλωροαιθάνιο και τριχλωροαιθυλένιο). Η παρουσία του τετραχλωροαιθυλενίου έχει αποδοθεί στην προσθήκη υπολειμμάτων ελαίου από τον ποσοτικό προσδιορισμό ελαίου σε ελιές, ο οποίος γίνεται χρησιμοποιώντας ως διαλύτη τετραχλωροαιθυλένιο. Η παρουσία FREON στο ελαιολάδο αποδίδεται κυρίως σε διαρροές ψυγείων. Η προέλευση των άλλων δύο χλωριωμένων διαλυτών έχει αποδοθεί σε διαλύτες κόλας λάστιχου σε πώματα βυτίων μεταφοράς ελαιολάδου, σε διαλύτες λιπαντικών, καθαρισμού, κλπ.
3. **Τα βαρέα μέταλλα.** Η παρουσία τους οφείλεται στην επαφή τους με τα μεταλλικά μέρη των μηχανημάτων ή των δεξαμενών.
4. **Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ).** Η παρουσία των επικίνδυνων αυτών ουσιών, κυρίως στα πυρηνέλαια, σχετίζεται με τον τρόπο παραγωγής τους και ιδιαίτερα με την ξήρανση του ελαιοπυρήνα.

5. **Οι περιβαλλοντικοί ρύποι.** Είναι κυρίως οι διοξίνες, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, κλπ.).
6. **Επικίνδυνες ουσίες που μεταναστεύουν στα έλαια από τα υλικά συσκευασίας** οι οποίες οφείλονται στη χρήση ακατάλληλων υλικών. Υλικά συσκευασίας μπορούν για διάφορους λόγους (κακή κατασκευή, εγκλεισμός μονομερούς κλπ.) να επιμολύνουν τα έλαια με ξένες ουσίες π.χ. πλαστικοποιητές, μονομερές VC (βινυλοχλωρίδιο) προερχόμενο από PVC.

Οι **φυσικοί κίνδυνοι** αφορούν κυρίως στην παρουσία ξένων σωμάτων όπως θραύσματα γυαλιού, πλαστικών, μετάλλων, σκόνης και ακαθαρσιών. (Ενιαίος Φορέας Ελέγχου Τροφίμων, 2003)

1.1.2 Παραγωγή ελαιολάδου

Τα βασικά στάδια που λαμβάνουν χώρα κατά την λειτουργία κάθε ελαιοτριβείου είναι ο καθαρισμός των καρπών όπου απομακρύνονται φύλλα και κλαδιά περνώντας μέσα από ένα ισχυρό ρεύμα αέρα και πλύση με νερό για απομάκρυνση του χώματος και διάφορων άλλων ακαθαρσιών (Σχήμα 1.2). Έχοντας μείνει καθαρός ο καρπός, περνάει μέσα από ένα ειδικό μηχάνημα το οποίο συνθλίβει την ψίχα του και το κουκούτσι, ώστε να γίνουν ένα παχύρευστο μείγμα, το οποίο εν συνεχεία διοχετεύεται σε ειδικούς θαλάμους μάλαξης. Στη συνέχεια περνά από τον διαχωριστήρα, ο οποίος χρησιμοποιώντας τη φυγόκεντρο δύναμη ή άλλες μηχανικές τεχνικές, ξεχωρίζει τα υγρά στοιχεία του μείγματος από τα στερεά (Σχήμα 1.3). Τα υγρά στοιχεία είναι το λάδι (Σχήμα 1.4) και το νερό, και τα στερεά είναι τα υπολείμματα από το κουκούτσι, τη σάρκα και τον φλοιό του ελαιοκάρπου.



ΣΧΗΜΑ 1.2 Εγκατάσταση καθαρισμού και πλύσης των καρπών της ελιάς



ΣΧΗΜΑ 1.3 Φυγοκεντρικός διαχωριστήρας



ΣΧΗΜΑ 1.4 Παραγωγή ελαιολάδου μετά από την παραγωγική διαδικασία

Τα συστήματα παραγωγής ελαιολάδου διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες, οι οποίες παρατίθενται στη συνέχεια (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

- **Παραδοσιακά πιεστήρια**

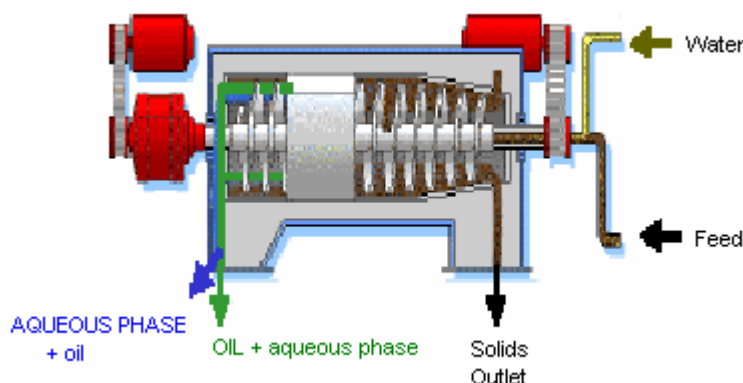
Η τεχνική αυτή είναι μια ασυνεχής διαδικασία η οποία χωρίζεται σε δύο φάσεις. Η υγρή μάζα (μίγμα νερού και λαδιού), η οποία έχει απαλλαχτεί από την παρουσία στερεών, επεξεργάζεται και παράγεται το ελαιόλαδο. Η διαδικασία της συμπίεσης είναι δαπανηρή διότι απαιτείται αρκετή χειρωνακτική εργασία. Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η χαμηλή κατανάλωση νερού, με αποτέλεσμα να παράγεται μικρότερος όγκος αποβλήτων. Το ελαιόλαδο που παράγεται είναι υψηλής ποιότητας, αλλά η διαδικασία είναι ασυνεχής, γεγονός που μειώνει δραστικά την βιομηχανική παραγωγή. Αν και αποτελούν μια ξεπερασμένη τεχνική παραγωγής και τείνουν να εγκαταλειφθούν, εντούτοις σε ορισμένες περιοχές της Ε.Ε εξακολουθεί να εφαρμόζεται αυτή η μέθοδος, κυρίως στη Πορτογαλία, όπου τα παραδοσιακά πιεστήρια καταλαμβάνουν το 78% της χρησιμοποιούμενης τεχνολογίας παραγωγής.

Εκτιμάται ότι από τα παραδοσιακά πιεστήρια, παράγονται περίπου 400 kg υγρών αποβλήτων ανά τόνο επεξεργασμένης ελιάς. Συνήθως οι δυναμικότητες τέτοιων μονάδων κυμαίνονται σε 10 – 20 τόνους ελιάς ανά ημέρα (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

- **Τριφασικό σύστημα**

Είναι μια συνεχής διαδικασία όπου το ελαιόλαδο, ο ελαιοπυρήνας και τα υγρά απόβλητα διαχωρίζονται με φυγόκεντρο δύναμη. Το τριφασικό σύστημα ξεκίνησε τη δεκαετία του 1970, και εν συνεχεία εξελίχθηκε. Με τη μέθοδο αυτή η παραγωγή ελαιολάδου αυξήθηκε και αυτή τη στιγμή χρησιμοποιείται ευρέως σε όλο τον κόσμο, αλλά σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι οι απαιτήσεις σε νερό, που αυξάνουν σημαντικά τον όγκο των αποβλήτων. Με αυτή τη μέθοδο παραγωγής ο τελικός διαχωρισμός και η παραλαβή του ελαιολάδου επιτελείται μέσω ενός συστήματος φυγοκέντρωσης κατά το οποίο προκύπτουν τρεις διαφορετικές φάσεις δηλαδή τρία διαφορετικά προϊόντα. Πρόκειται για το κύριο προϊόν (λάδι), το πρωτογενές υγρό απόβλητο (κατσίγαρος) και το δευτερογενές στερεό υποπροϊόν (ελαιοπυρήνας). Το

στερεό υπόλειμμα είτε τοποθετείται σε συσκευές φυσικής ξήρανσης και στη συνέχεια επεξεργάζεται περαιτέρω για τη χρήση του ως εδαφοβελτιωτικό μέσο, είτε αποστέλλεται απευθείας σε πυρηνελαιουργεία (Niaounakis & Halvadakis, 2006).



ΣΧΗΜΑ 1.5 Διαχωριστής τριών φάσεων

- **Διφασικό σύστημα**

Οι υψηλές ποσότητες υπολειμματικών απόνερων που παράγονται στα τριφασικά ελαιοουργεία, οδήγησε στις αρχές της δεκαετίας του '90 σε υιοθέτηση νέων τεχνικών. Η ουσιαστικότερη εξ' αυτών υπήρξε η δημιουργία ενός διαχωριστήρα (decanter) δύο φάσεων όπου κατά την λειτουργία του δεν απαιτείται προσθήκη ζεστού νερού. Η κατανάλωση νερού είναι πολύ μειωμένη σε σχέση με τα άλλα δύο συστήματα, ο όγκος των αποβλήτων είναι σαφώς μικρότερος και τα απόβλητα που προκύπτουν από την διεργασία είναι ομογενή. Με άλλα λόγια, τα υγρά και στερεά απόβλητα εξέρχονται σε ένα ρεύμα. Κατόπιν το λάδι που εξέρχεται από το διαχωριστή δύο φάσεων, απαλλάσσεται από τις μικροποσότητες της στερεής φάσης, με κυκλοφορία πάνω σε δονούμενη επιφάνεια στην οποία κατακρατούνται τα στερεά ενώ κάτωθεν αυτής ρέει το καθαρό λάδι. Σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι το ιδιαίτερος αυξημένο οργανικό φορτίο που παράγεται στον ελαιοπυρήνα.

Η διαφορά μεταξύ ενός τριφασικού και ενός διφασικού ελαιοουργείου οφείλεται στην ύπαρξη διαχωριστή τριών και δύο φάσεων αντίστοιχα. Αυτοί διαφοροποιούνται μεταξύ τους τόσο ως προς τις ποσότητες όσο και ως προς την σύνθεση των παραπροϊόντων που προκύπτουν κατά την παραγωγή του ελαιολάδου (Boskou et al., 2006).

Συγκρίνοντας τις διάφορες τεχνικές εξαγωγής του ελαιολάδου από τον καρπό, μπορεί να ειπωθεί ότι τα παραδοσιακά πιεστήρια χρησιμοποιούν μικρές ποσότητες νερού, αλλά παράγουν απόβλητα με υψηλό ρυπαντικό φορτίο, ενώ η τιμή του pH των αποβλήτων είναι μεγαλύτερη στα διφασικά σε αντίθεση με τα τριφασικά και τα παραδοσιακά. Σε σύγκριση με τα παραδοσιακά πιεστήρια, η διεργασία φυγοκέντρωσης με διαχωρισμό τριών φάσεων παράγει περίπου διπλάσια ποσότητα υγρών αποβλήτων (750 kg ανά τόνο ελιάς). Η χρήση μεγάλων ποσοτήτων νερού στα τριφασικά ελαιουργεία, έχει ως αποτέλεσμα μεγάλο ποσοστό των φαινολών να μεταφέρεται από το λάδι στα απόβλητα, τα οποία έτσι είναι δυσκολότερα βιοαποδομήσιμα. Τέλος, το απόβλητα των διφασικών ελαιουργείων διακρίνεται από ελαφρώς χαμηλότερες τιμές COD και BOD₅, όμως είναι σαφώς πιο παχύρρευστα με αποτέλεσμα η διαχείρισή τους να καθίσταται δυσκολότερη. Τα στερεά απόβλητα των διφασικών ελαιουργείων περιέχουν μικρές ποσότητες ελαίου, με αποτέλεσμα η διάθεσή τους στα πυρηνελαιουργεία να μην καθίσταται συμφέρουσα, σε αντίθεση με τα στερεά απόβλητα των τριφασικών. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των διεργασιών με φυγοκέντρωση, είναι η αυξημένη παραγωγή, το μειωμένο κόστος ανθρώπινου δυναμικού, η καλύτερη ποιότητα ελαιολάδου και ο καλύτερος έλεγχος της διεργασίας (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

Στον ευρύτερο ελληνικό χώρο η συντριπτική πλειοψηφία των ελαιοτριβείων είναι φυγοκεντρικού τύπου τριών φάσεων. Η μέση παραγωγή υγρών αποβλήτων, ανέρχεται σε 3000 m³ ετησίως για ένα τριφασικό ελαιοτριβείο που λειτουργεί 100 μέρες το χρόνο (Boskou et al., 2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.

ΕΠΙΚΙΚΔΥΝΟΤΗΤΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ

2.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων, γνωστά και ως κασίγαροι (ΥΑΕ), θεωρούνται επικίνδυνα, και προκαλούν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, ειδικά στην περιοχή της Μεσογείου όπου παράγεται το περισσότερο ελαιόλαδο. Ο χαρακτηρισμός των ΥΑΕ επιτυγχάνεται με τον προσδιορισμό διάφορων παραμέτρων, όπως BOD, COD και την συνολική περιεκτικότητα σε φαινόλες (ZaHaraki and Komnitsas, 2009).

Οι βασικοί αποδέκτες της ρύπανσης που προκαλούν τα ΥΑΕ στον Ελλαδικό χώρο είναι περιοδικοί χείμαρροι, εδάφη, ποτάμια, θάλασσες και λίμνες. Η διάθεση των ΥΑΕ στους χώρους αυτούς, δημιουργεί μια σειρά από περιβαλλοντικά προβλήματα. Πέρα από την οπτική ρύπανση (με τον χρωματισμό των υδάτων και του εδάφους) και την δυσσομία, δημιουργούνται σοβαρά προβλήματα στην πανίδα και χλωρίδα της κάθε περιοχής, καθώς και στην ποιότητα των εδαφών (Σχήμα 2.1)

Τα ελαιοτριβεία δημιουργούν υγρά απόβλητα, τα οποία είναι ελαφρώς όξινα, διαθέτουν ένα πολύ μεγάλο οργανικό φορτίο και χαρακτηρίζονται από υψηλά ποσοστά τοξικότητας. Αποτελούνται από τα νερά πλύσης και λεπτά κομμάτια ελαιοκάρπων, τα οποία αναμειγνύονται με τα νερά που χρησιμοποιούνται στα διάφορα στάδια της παραγωγής ελαιολάδου. Τα απόβλητα αυτά αποτελούνται από νερό (80-83%), οργανικές ενώσεις (15-18%) και ανόργανες ενώσεις.

Οι χαρακτηριστικές παράμετροι, τα βασικά συστατικά των ΥΑΕ τριφασικού ελαιοτριβείου καθώς και το εύρος των τιμών τους, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 Γενικά χαρακτηριστικά ΥΑΕ (Vlyssides et al., 2004; Niaounakis & Halvadakis, 2006)

Παράμετρος	Τιμή
pH	4,5-6
BOD ₅ (g/L)	35-100
COD (g/L)	40-195
Ολικές φαινόλες TPh (g/L)	3-24
TOC (g/L)	33,35-46,29
Λιπίδια και έλαια (g/L)	1-2,28
Οργανικά οξέα, (g/L)	1,98-4,44
Ταννίνες (g/L)	2,47-5,55
Ολικές πρωτεΐνες, g/L	11,03-24,79
Ολικές φαινόλες (g/L)	6,57-14,73
Ολικό θείο (mg/L)	51-75
Ολικό χλώριο (mg/L)	121-147
Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)	0,6 – 5
Ολικά στερεά (g/L)	39,1-87,9

Το οργανικό περιεχόμενο και τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, τον τύπο και την ωριμότητα της ελιάς, την προέλευση, τη μέθοδο παραγωγής ελαιολάδου και τις κλιματικές συνθήκες. Η φυτοτοξική επίδραση των ΥΑΕ οφείλεται κυρίως σε οργανικά κλάσματα (φαινολικά και σχετικές ουσίες), τα οποία παρουσιάζονται σε αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις και εμποδίζουν την ανάπτυξη ορισμένων μικροοργανισμών. Το οργανικό φορτίο των ΥΑΕ περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις ενώσεων, όπως λιγνίνες και ταννίνες οι οποίες δίνουν το χαρακτηριστικό σκούρο χρώμα, αλλά σημαντικότερα περιέχουν πολυφαινολικές ενώσεις και οξέα με μεγάλο αριθμό ατόμων στην αλυσίδα τους, τα

οποία είναι τοξικά για τους μικροοργανισμούς. Σε μερικές περιπτώσεις έχουν ανιχνευτεί και υπολείμματα φυτοφαρμάκων.



ΣΧΗΜΑ 2.1 Διάθεση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων

Στα σχήματα 2.2-2.4 απεικονίζονται διάφορα σημεία του ποταμού Μεγάλο Ρέμα στους Μυτιληνιούς Σάμου, όπου έχουν διατεθεί υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων. Διακρίνονται αισθητά οι επιπτώσεις στο γύρω φυσικό περιβάλλον, πριν και μετά από την διάθεση των αποβλήτων.



ΣΧΗΜΑ 2.2 Τοπίο πριν την απόθεση υγρών αποβλήτων



ΣΧΗΜΑ 2.3 Άποψη μετά την απόθεση υγρών αποβλήτων



ΣΧΗΜΑ 2.4 Άποψη μετά την απόθεση υγρών αποβλήτων

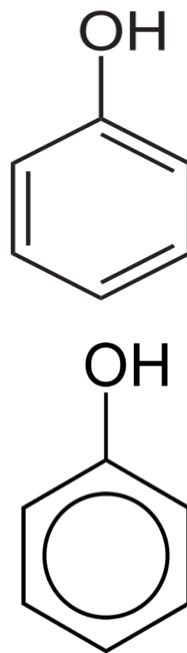
Ετησίως τα απόβλητα επεξεργασίας του ελαιοκάρπου ανέρχονται σε 30 εκατομμύρια m^3 , εκ των οποίων το 60% είναι υγρά και το 40% στερεά απόβλητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι για κάθε 1000 kg ελιάς, μετά από την ολοκλήρωση της διαδικασίας εξαγωγής ελαιολάδου για ένα τριφασικό ελαιοτριβείο, προκύπτουν 212 kg ελαιολάδο, 195 kg στερεά απόβλητα, 2,11 kg τέφρα, 29,1 kg φαινολικές ενώσεις, 83,5 kg αντιοξειδωτικά, 11,84 kg πυρηνέλαιο και 1670 kg υγρά αποβλήτων (Vlyssides et al., 2004).

2.2 ΦΑΙΝΟΛΕΣ

Η φαινόλη είναι ένα άχρωμο κρυσταλλικό στερεό με χαρακτηριστική γλυκιά και πικρή οσμή, πολύ καυστική γεύση, λίγο διαλυτή στο νερό και υγροσκοπική. Άλλες ονομασίες της είναι υδροξυβενζόλιο, φαινικό οξύ, καρβολικό οξύ, βενζόλη,

φαινυλικό οξύ ή φαινυλική αλκοόλη. Ο χημικός της τύπος είναι C_6H_5OH , ενώ δομικά αποτελείται από το φαινύλιο και ένα υδροξύλιο. Ανήκει στις αρωματικές ενώσεις.

Συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ με $pK_a=9,95$. Η πυκνότητα της είναι $1,07 \text{ g/cm}^3$, το σημείο τήξης της $40,5^\circ \text{C}$, ενώ το σημείο βρασμού $181,7^\circ \text{C}$.



ΣΧΗΜΑ 2.1 Δομή φαινόλης

Η φαινόλη είναι η απλούστερη ένωση της ομάδας των φαινολών και των αρενολών. Οι φαινόλες είναι οργανικές ενώσεις στις οποίες μια τουλάχιστον υδροξυλομάδα συνδέεται άμεσα με ένα βενζολικό δακτύλιο. Η ίδια η φαινόλη είναι ένα παράγωγο του βενζολίου.

Αναλυτικότερα, φαινολικές ενώσεις ονομάζονται οι ουσίες οι οποίες αποτελούνται από ένα βενζολικό δακτύλιο, ο οποίος περιέχει απευθείας ενωμένες μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες (Χριστοφορίδου, 2001).

Οι φαινολικές ενώσεις μπορούν να είναι είτε απλές φαινόλες και φλαιβονοειδή, είτε πολυφαινόλες οι οποίες προκύπτουν από τον πολυμερισμό των απλών φαινολών. Στα ΥΑΕ έχουν ταυτοποιηθεί έως σήμερα περισσότερες από 30 φαινολικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές διακρίνονται σε δύο ομάδες ως εξής:

- 1) Στις απλές φαινολικές ενώσεις (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, και άλλα)

- 2) Στις πολυφαινολικές ενώσεις, οι οποίες προέρχονται από τον πολυμερισμό και την αυτοξειδωση των ενώσεων της πρώτης ομάδας. Πρόκειται για σκουρόχρωμα πολυμερή τα οποία προσδίδουν κυρίως το χρώμα στα απόβλητα ελαιοτριβείου.

Είναι γνωστό ότι η αντιοξειδωτική δράση και η θρεπτική ικανότητα του ελαιολάδου οφείλεται κυρίως στις πολυφαινολικές του ενώσεις. Εν τούτοις, όταν αυτές βρεθούν σε υδατικό διάλυμα, παρουσιάζουν ισχυρή φυτοτοξική και αντιβακτηριακή δράση. Με τον τρόπο αυτό εξηγείται η φυτοτοξικότητα και η ισχυρή αντιβακτηριακή δράση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου και παρόμοιων αγροβιομηχανικών αποβλήτων, παρεμποδίζοντας έτσι την ασφαλή διάθεσή τους στο περιβάλλον. Η ισχυρή τοξικότητά τους αποδίδεται πρωτευόντως στις εμπεριεχόμενες πολυφαινολικές ενώσεις και δευτερευόντως στα λιπαρά οξέα τα οποία απαντώνται στα υπολείμματα λαδιού των ΥΑΕ.

Η συγκέντρωση των ενώσεων αυτών στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων ποικίλουν, από 0,5 έως 24 g/L. Συνεπώς η επιλογή της απόθεσης των ΥΑΕ στο έδαφος, θα πρέπει να μελετηθεί σοβαρά. Η προεπεξεργασία των ΥΑΕ, μπορεί να βελτιώσει την ποιότητά τους και να μειώσει την τοξικότητά τους. Αρκετές φυσικοχημικές, βιολογικές αλλά και συνδυασμένες μέθοδοι, έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, με στόχο τη μείωση της τοξικότητάς τους (Hamdi, 2004; Mekki et al., 2007).

Η διάλυση των κολλοειδών ουσιών (πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες), οι οποίες είναι υδατοδιαλυτές και συνυπάρχουν με τις φαινολικές, συντελεί και στη μερική διάλυση των φαινολικών ουσιών, κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου στα ελαιουργεία. Η διάλυση αυτή έχει ως συνέπεια ένα μεγάλο εύρος των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στη σάρκα του καρπού, να απομακρύνονται με τα απόνερα.

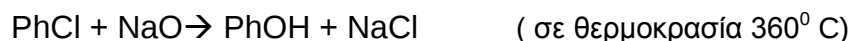
Στα απόβλητα ελαιοτριβείων έχουν ταυτοποιηθεί έως σήμερα περισσότερες από 30 φαινολικές ενώσεις, η παρουσία των οποίων είναι υπεύθυνη για την υψηλή τοξικότητά τους. Οι φαινολικές ενώσεις είναι υδατοδιαλυτές και απαντώνται κυρίως στην υδατική φάση του αποβλήτου του ελαιοτριβείου, ενώ στο ελαιολάδο υπάρχουν σε ποσοστό μικρότερο του 1%. Για το λόγο αυτό, το μεγαλύτερο μέρος των φαινολών που βρίσκονται στην ελαιόπαστα καταλήγουν στα υγρά απόβλητα. Σε μεγάλες ποσότητες βρίσκονται οι φαινολικές αλκοόλες και ειδικότερα η τυροσόλη και η υδροτυροσόλη. Επίσης υπάρχουν παράγωγα του κινναμικού οξέος (όπως ο-

κουμαρικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, καφεϊκό οξύ), παράγωγα του βενζοϊκού οξέος (p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, βανιλλικό οξύ), παράγωγα του φαινυλοξικού οξέος και άλλα (Χριστοφορίδου, 2001).

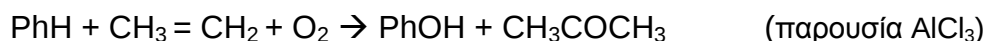
Οι φαινόλες παράγονται με τους εξής τρόπους:

- Απομονώνονται από τη λιθανθρακόπισσα, της οποίας αποτελούν συστατικά. Η λιθανθρακόπισσα περιέχει πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH) οι οποίοι είναι σχεδόν όλοι καρκινογόνοι. Η φλουορανθίνη είναι η περισσότερο διαλυτή στο νερό και το 3,4 βενζοπυρένιο είναι το περισσότερο επικίνδυνο. Με το πέρασμα του χρόνου το νερό αποσπά μικρά κομμάτια από την επένδυση της λιθανθρακόπισσας.

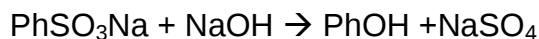
- Με τη μέθοδο Dow (με μηχανισμό βενζυνίου): Από PhCl, με υποκατάσταση του Cl με OH, με την επίδραση διαλύματος NaOH, οπότε πραγματοποιείται υδρόλυση τύπου Raschig-Hooker:



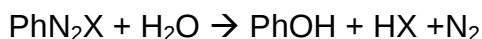
- Με τη βιομηχανική μέθοδο Cumene κατά την οποία παράγεται ταυτόχρονα και ακετόνη:



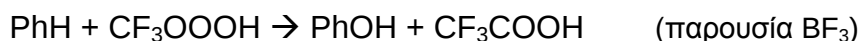
- Με σύντηξη με αλκάλια φαινυλοσουλφονικών αλάτων, π.χ.:



- Με υδρόλυση διαζωνιακών αλάτων:



- Με μερική οξείδωση βενζολίου:



2.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΑΕ

Η διαχείριση υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα απόβλητα. Αναλυτικότερα, τα βασικότερα προβλήματα που παρεμποδίζουν την επεξεργασία αυτών των αποβλήτων με συμβατικές μεθόδους σχετίζονται με:

- το υψηλό οργανικό φορτίο
- την παρουσία πολυφαινολικών ενώσεων σε υψηλές συγκεντρώσεις
- την εποχική λειτουργία των μονάδων παραγωγής
- την ύπαρξη πολλών μικρών μονάδων με παραγωγή αποβλήτων από την κατεργασία ελιάς, που βρίσκονται διάσπαρτα σε κάθε περιοχή της χώρας.

2.3.1 Υφιστάμενη κατάσταση

Σήμερα η κύρια πρακτική που ακολουθείται από την πλειονότητα των ελαιοτριβείων στη διαχείριση των αποβλήτων τους, είναι μια προεπεξεργασία με κροκίδωση για την απομάκρυνση των στερεών και διάθεση της παραγόμενης λάσπης στο έδαφος, ενώ η υγρή φάση, συνήθως (αλλά όχι πάντα), διοχετεύεται και αποθηκεύεται σε λεκάνες εξατμισοδιαπνοής για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια το υπολειπόμενο υγρό διατίθεται σε φυσικούς αποδέκτες. Παράλληλα πραγματοποιείται διαχωρισμός των στερεών από την υγρή φάση με καθίζηση. Μετά την εξάτμιση των υγρών αποβλήτων τα στερεά που απομένουν, συνήθως χρησιμοποιούνται ως λίπασμα (Tzagaroulakis et al., 2005).

Είναι προφανές ότι η αντιμετώπιση του προβλήματος με τον παραπάνω τρόπο δεν είναι αποδοτική, καθώς δεν λαμβάνεται καμία μέριμνα για την αδρανοποίηση των τοξικών και μη βιοαποδομήσιμων ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα. Επιπροσθέτως προκύπτουν σημαντικά προβλήματα από την εφαρμογή της συγκεκριμένης πρακτικής, όπως (McNamara et al., 2008):

- Η απαίτηση μεγάλων επιφανειών για την κατασκευή τους.
- Η μεγάλη περίοδος (περισσότερες από 60 ημέρες) επεξεργασίας των αποβλήτων.

- Η αλλοίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υπόγειων υδάτων, λόγω κατείσδυσης των αποβλήτων στις περιπτώσεις όπου δεν έχει πραγματοποιηθεί καλή στεγανοποίηση του πυθμένα των λεκανών.
- Οι οχλήσεις που δημιουργούνται σε σημαντική ακτίνα περιμετρικά των λεκανών εξατμισοδιαπνοής, λόγω της έκλυσης έντονα δυσάρεστων οσμών.
- Η αισθητική υποβάθμιση της ευρύτερης περιοχής.
-

2.3.2 Φυσικοχημική επεξεργασία

Για την διαχείριση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων έχουν χρησιμοποιηθεί απλές φυσικές διεργασίες, όπως αραίωση, εξάτμιση, ιζηματογένεση και φυγοκέντρωση και άλλες. Καμία από αυτές τις διεργασίες όταν χρησιμοποιείται μεμονωμένα δεν είναι ικανή να μειώσει το οργανικό φορτίο και την τοξικότητα των ΥΑΕ σε επιτρεπτά όρια. Η αραίωση χρησιμοποιείται πολύ συχνά πριν από την φυσικοχημική επεξεργασία για να ελαχιστοποιήσει την τοξικότητα των μικροοργανισμών, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την αποσύνθεση της οργανικής ύλης. Η εξάτμιση και η ιζηματογένεση μπορούν να μειώσουν τη συγκέντρωση των ΥΑΕ κατά 70-75%. Αυτό αποδίδεται κυρίως στη ρύθμιση του διαχωρισμού/αφυδάτωσης. Η καύση και η πυρόλυση έχουν τα πλεονεκτήματα να μειώνουν τον όγκο των αποβλήτων και να παρέχουν τη δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας. Όμως σ' αυτή την διεργασία απαιτούνται ακριβές εγκαταστάσεις και ανάμειξη των ΥΑΕ με άλλα απόβλητα (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006).

Η φυγοκέντρωση αυξάνει το pH και την αγωγιμότητα των υγρών αποβλήτων και απομακρύνει την οργανική ύλη. Η διαδικασία της φυγοκέντρωσης οδηγεί σε μείωση του COD κατά 21% και του BOD κατά 15%, ενώ με τη διύλιση δεν μειώνεται το COD, ενώ το BOD μειώνεται μόλις κατά 16%.

Η προσρόφηση των ΥΑΕ σε ενεργοποιημένο κοκκώδη άνθρακα μείωσε το COD περίπου 30 %, ενώ η χρήση ενεργοποιημένης ιλύος οδήγησε σε μείωση περίπου 71%. Ο συνδυασμός φυγοκέντρωσης, διύλισης και ενεργής προσρόφησης σε άνθρακα, οδήγησε σε μια μέγιστη μείωση φαινολών κατά 94% και οργανικής ύλης κατά 83% (Niaounakis and Halvadakis, 2006; Piotrowskai et al., 2006; McNamara et al., 2008).

2.3.3 Βιολογική επεξεργασία

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας διακρίνονται στις αερόβιες και στις αναερόβιες. Και οι δύο έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς. Η βιολογική επεξεργασία βασίζεται στην χρήση των μικροοργανισμών, με σκοπό τη διάλυση των χημικώς βιοδιασπώμενων ειδών, τα οποία βρίσκονται στα ΥΑΕ. Θεωρείται φιλική προς το περιβάλλον, αξιόπιστη και στις περισσότερες περιπτώσεις οικονομική. Η βιολογική επεξεργασία είναι ικανή να απομακρύνει την οργανική ύλη και τα ανόργανα συστατικά. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να ληφθεί στην επιλογή των μικροοργανισμών και στην προσαρμογή τους στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Η απευθείας βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων με συμβατικές διεργασίες είναι προβληματική λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου και της παρουσίας συγκεκριμένων κατηγοριών οργανικών ενώσεων. Για το λόγο αυτό, συνήθως απαιτείται αραίωση του κασιόγαρου με άλλα απόβλητα ή συνδυασμός βιολογικών διεργασιών (αερόβιων και αναερόβιων) για την αποτελεσματική βιολογική τους επεξεργασία (Mantzavinos and Kalogerakis, 2005; McNamara et al., 2008; Paraskeva and Diamadopoulos, 2006).

Οι περισσότεροι συνηθισμένες διεργασίες περιγράφονται παρακάτω:

Αναερόβια χώνεψη

Η αναερόβια χώνεψη είναι η περισσότερο διαδεδομένη από όλες τις μεθόδους διαχείρισης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων και λαμβάνει χώρα απουσία μοριακού οξυγόνου με τη βοήθεια αναερόβιων μικροοργανισμών, κυρίως βακτηρίων, τα οποία έχουν μικρότερο ρυθμό ανάπτυξης από τους αερόβιους μικροοργανισμούς. Η μέθοδος αυτή έχει τις χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις, παράγει μικρό όγκο ιλύος και επιτρέπει ενεργειακή ανάκτηση, καθώς κατά το τελευταίο στάδιο σχηματίζεται αέριο μεθάνιο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη παραγωγή ενέργειας.

Μετά την ολοκλήρωση αναερόβιας επεξεργασίας, επιτεύχθηκε μερική απομάκρυνση του COD σε ποσοστό περίπου 50% και των ολικών πολυφαινολικών ενώσεων του αποβλήτου σε ποσοστό περίπου 12%. Σε πρόσφατες εργαστηριακές έρευνες σε αντιδραστήρα ανοδικής ροής όπου σχηματίζεται ιλύς (UASB), επιτεύχθηκε ελάττωση COD σε ποσοστά 70-80% από αρχική τιμή 22,6-97 g/L (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006; McNamara et al., 2008; Hajjouji et al., 2008).

Αερόβια επεξεργασία

Οι αερόβιες διεργασίες χρησιμοποιούν μικροοργανισμούς που δρουν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου και θρεπτικών συστατικών. Η αερόβια επεξεργασία ΥΑΕ απαιτεί σχετικά φθηνές εγκαταστάσεις των οποίων ο έλεγχος κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους είναι απλός. Επίσης ο χρόνος παραμονής των αποβλήτων στον αντιδραστήρα είναι πολύ μικρότερος από ότι αυτός που απαιτείται στις αναερόβιες. Ωστόσο οι αερόβιες διεργασίες απαιτούν υψηλές ποσότητες αέρα ή οξυγόνου για τη λειτουργία τους, ενώ συγχρόνως σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες ιλύος, της οποίας η επεξεργασία και η ασφαλής διάθεση στο περιβάλλον είναι δύσκολη.

Η τεχνική της αερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων με χρήση ενεργού ιλύος στηρίζεται στην δημιουργία και συντήρηση ενός πληθυσμού αερόβιων μικροοργανισμών, παρέχοντας θρεπτικές ενώσεις και υψηλές ποσότητες διαλυμένου οξυγόνου. Οι μικροοργανισμοί αυτοί οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις και χρησιμοποιούν ένα μέρος τους για την παραγωγή βιομάζας (νέων κυττάρων), η οποία πρέπει να απομακρυνθεί από το επεξεργασμένο απόβλητο (Niaounakis and Halvadakis, 2004).

Ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες λειτουργίας, η αερόβια επεξεργασία έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων, κατά ένα ποσοστό που κυμαίνεται από 70 έως 90%, η οποία συνοδεύεται από χαμηλή έως μέτρια αποδόμηση των φαινολών και των άλλων αρωματικών ενώσεων. Έρευνες πάνω στην επεξεργασία επεξεργασμένων αποβλήτων με ενεργό ιλύ, ανέφεραν μείωση του COD της τάξης του 80-85% σε μια περίοδο 20-25 ημερών. Τέλος το BOD μειώθηκε κατά 45-77% για μια περίοδο 2-4,5 ημερών (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006; Hajjouji et al., 2008; McNamara et al., 2008).

2.3.4 Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Απορρύπανσης

Στις εναλλακτικές και φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους μπορούν να ενταχθούν και οι προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι απορρύπανσης. Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως οι τεχνολογίες εκείνες οι οποίες στηρίζονται στη χρήση μεθόδων, όπως η χρήση όζοντος (O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2), η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2/UV), το αντιδραστήριο Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) και φωτο- Fenton

($UV/Fe^{2+}/H_2O_2$), η ηλεκτροχημική οξείδωση, η οξείδωση σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες κ.α. Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες, που βρίσκονται στην υγρή και αέρια φάση.

Η αποτελεσματικότητά τους βασίζεται κυρίως στη δημιουργία ελεύθερων ριζών υδροξυλίου $OH^\bullet$, οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο, μετά το φθόριο, και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας ή και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O και ανόργανα άλατα. Επιπροσθέτως, λόγω του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2,8 V), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων των αποβλήτων (Carp et al., 2004; Mantzavinou and Kalogerakis, 2004; Comninellis et al., 2008; Parsons, 2004).

Χρήση όζοντος (O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2)

Το όζον είναι μια περισσότερο αλλοτροπική ενεργή μορφή του οξυγόνου με χημικό τύπο O_3 . Η σπουδαιότερη ιδιότητά του είναι η ισχυρή οξειδωτική του δράση, γεγονός που το καθιστά ως μία από τις πρώτες επιλογές όταν απαιτείται η υλοποίηση ισχυρά οξειδωτικών αντιδράσεων. Το όζον δρα πάνω στα αιωρούμενα ή διαλυμένα σωματίδια στα απόβλητα με άμεση ή έμμεση οξείδωση, με οζονόλυση και με κατάλυση. Μπορεί και έχει δύο μηχανισμούς δράσης, τον μηχανισμό της οζονόλυσης και τον μηχανισμό της παραγωγής υδροξυλικών ριζών. Παρουσιάζει αυξημένη εκλεκτικότητα ως προς το είδος των οργανικών ενώσεων που οξειδώνει. Η επεξεργασία με O_3 διάφορων οργανικών συστατικών που περιέχονται στα απόβλητα, πρόκειται για μια βήμα προς βήμα διαδικασία κατά την οποία άτομα οξυγόνου εισάγονται στο μόριο των συστατικών. Έτσι προκύπτουν νέες ενώσεις χαμηλότερου μοριακού βάρους, οι οποίες συνήθως περιέχουν μια λειτουργική ομάδα με άτομα οξυγόνου, όπως υδροξύλιο, καρβοξύλιο ή αλδευδομάδα. Οι νέες αυτές ενώσεις που προκύπτουν καθίστανται ευκολότερα βιοαποδομήσιμες.

Μικρές μειώσεις του COD της τάξης του 18-20% που παρατηρήθηκαν μετά από οζονοποίηση των ΥΑΕ με αρχικό COD 10 gL^{-1} , μπορούν να αποδοθούν στην αποσύνθεση μεγαλύτερων οργανικών ουσιών σε μικρότερες. Από τη άλλη πλευρά, η σχεδόν πλήρης μείωση φαινολών στον ίδιο χρόνο, επαλήθευσε την σωστή επιλογή του όζοντος. Μελετώντας την σχέση χρόνου και ποσότητας του όζοντος, η χρήση

όζοντος απομάκρυνε τις φαινόλες και το χρώμα πάνω από 50%, εφαρμοζόμενη σε εξαιμισοδεξαμενές υγρών ΥΑΕ. Η μείωση του COD κυμάνθηκε από 4-60% ενώ η τοξικότητα μειώθηκε ανεξάρτητα από τις συνθήκες οζονοποίησης (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006; Santos et al., 2005; Mantzavinou and Kalogerakis, 2005).

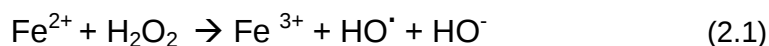
Ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO₂/UV)

Την τελευταία δεκαετία υπήρξε ραγδαία ανάπτυξη της φωτοκατάλυσης ως μεθόδου απορρύπανσης, λόγω του ότι πρόκειται για μια διεργασία, η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον. Η παρουσία του καταλύτη επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση.

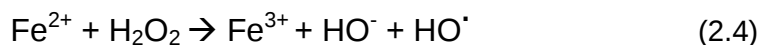
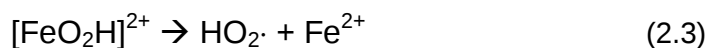
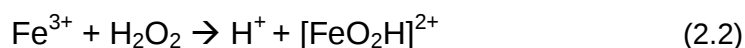
Η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βασίζεται στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου, κατά τον φωτισμό ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη με τεχνητό ή ηλιακό φως. Οι ρίζες OH[•] αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο της διεργασίας, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια του αποβλήτου και τα αποδομεί προς CO₂ και ανόργανα άλατα. Ο συνηθέστερος καταλύτης για τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης είναι ο TiO₂ (Carp et al., 2004; Parsons, 2004; Hajjoui et al., 2008).

Αντίδραση Fenton

Το 1894 ένας χημικός μηχανικός ο Fenton, δημοσίευσε μια μελέτη η οποία περιέγραφε τον τρόπο με τον οποίο το ιόν δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺) παρουσία οξειδωτικών παραγόντων προσδίδει στο διάλυμα πολύ ισχυρές και ασυνήθιστες οξειδωτικές ικανότητες. Το μίγμα αυτό αναφέρεται ως αντιδραστήριο Fenton (Fenton's reagent). Τα ουσιώδη οφέλη της χρήσης της αντίδρασης Fenton για τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων, έχουν μελετηθεί εκτενώς. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για την επεξεργασία πολλών ειδών αποβλήτων, ανεξάρτητα από την φύση και τις συγκεντρώσεις των συστατικών τους. Πρόκειται για μια οικονομική μέθοδο η οποία μπορεί να προσαρμοστεί για διάφορους όγκους και συνθήκες, ανάλογα με το τι απαιτεί κάθε περίπτωση. Το H₂O₂ αποσυντίθεται καταλυτικά για τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, ικανών να υποβαθμίσουν έναν αριθμό οργανικών και ανόργανων ουσιών. Αυτή η διαδικασία επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός στοιχείου μετάλλου, όπως Fe²⁺, σύμφωνα με την αντίδραση (2.1):



Η μέθοδος αυτή έχει μελετηθεί επίσης από αρκετούς ερευνητές για μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) από διάφορων τύπων βιομηχανικά απόβλητα. Αν και το οργανικό περιεχόμενο των αποβλήτων οξειδώνεται πλήρως στα τελικά προϊόντα, η ιλύς που παράγεται περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}), χρειάζεται να διαχειριστεί με ασφαλή μέθοδο. Το H_2O_2 είναι περιβαλλοντικά φιλικό, καθώς μετατρέπεται αργά σε οξυγόνο και νερό. Η ευκολία απομάκρυνσης από το νερό, κάνει το Fe^{2+} , το περισσότερο χρησιμοποιούμενο στοιχείο για τις εφαρμογές της αντίδρασης Fenton. (Burbano et al., 2005).



Οι πλέον καθοριστικοί παράγοντες της απόδοσης του αντιδραστήριου Fenton είναι οι εξής:

- Είδος σιδήρου (δισθενής ή τρισθενής)

Για τις περισσότερες εφαρμογές δεν παίζει ρόλο αν χρησιμοποιούνται άλατα Fe^{2+} ή Fe^{3+} για την κατάλυση της αντίδρασης, καθώς ο καταλυτικός κύκλος ξεκινά γρήγορα αν το H_2O_2 και η οργανική ύλη βρίσκονται σε αφθονία. Παρόλα αυτά, αν χρησιμοποιούνται μικρές δόσεις αντιδραστήριου Fenton (<10 – 25 mg Fe^{2+}), είναι προτιμότερη η χρήση δισθενούς σιδήρου.

- Συγκέντρωση H_2O_2

Λόγω του ότι οι ενεργές ρίζες του υδροξυλίου δεν κάνουν “διακρίσεις” στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων, είναι σημαντικό να γίνουν εργαστηριακές δοκιμές για να μελετηθούν οι πιθανές αντιδράσεις. Αν πραγματοποιούνται πολλές ενδιάμεσες αντιδράσεις με ανεπιθύμητα προϊόντα, είναι δυνατόν να χρειαστεί αρκετή ποσότητα H_2O_2 μέχρι να φτάσει η συνολική αντίδραση στο επιθυμητό σημείο. Καθώς αυξάνεται η δόση του H_2O_2 παρατηρείται μια σταθερή μείωση του COD και μια ελάχιστη

μείωση της τοξικότητας, μέχρι η συγκέντρωσή του να φτάσει ένα όριο, πέρα από το οποίο η όποια προσθήκη H_2O_2 επιφέρει σημαντική μείωση της τοξικότητας.

- Θερμοκρασία

Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και το φαινόμενο αυτό είναι πιο ισχυρό σε θερμοκρασίες μικρότερες των 20 °C. Παρόλα αυτά, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί πάνω από τους 40 °C έως 50 °C, η απόδοση του H_2O_2 μειώνεται. Αυτό οφείλεται στην επιταχυνόμενη διάσπασή του σε οξυγόνο και νερό (Badawy et al., 2005).

Αντίδραση φωτο-Fenton (διεργασίες UV/ Fe^{2+} / H_2O_2)

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση του αντιδραστήριου Fenton αυξάνεται σημαντικά με την ακτινοβολήση του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως γνωστή και ως αντίδραση Photo-Fenton. Όταν ο Fe^{3+} ακτινοβολείται με φως κατάλληλου μήκους κύματος (180-400nm), που αντιστοιχεί κυρίως στην υπεριώδη περιοχή αλλά και σε μέρος της ορατής ακτινοβολίας, τότε αυτός μπορεί να δράσει καταλυτικά στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η προαναφερόμενη αντίδραση είναι γνωστή ως αντίδραση φωτο-Fenton και ακολουθείται από την 2.1, η οποία αποτελεί την αντίδραση Fenton. Με αυτόν τον τρόπο ο αριθμός οξειδωσης του σιδήρου στο υδατικό διάλυμα μεταβάλλεται από III σε II και αντίστροφα. Η παραγωγή ριζών υδροξυλίου και Fe^{2+} καθορίζεται από την διαθεσιμότητα φωτός, κατάλληλου μήκους κύματος και H_2O_2 . Θεωρητικά από την στοιχειομετρία των αντιδράσεων 2.1 και 2.5, απαιτείται ένα μόριο H_2O_2 για την παραγωγή δύο ριζών υδροξυλίου.

Η δημιουργία $OH\cdot$ εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι το pH, η δόση Fe^{2+} και την αρχική συγκέντρωση H_2O_2 (Parsons, 2004; Badawy et al., 2005).

2.3.5 Συνδυασμένες τεχνικές

Συνδυάζοντας οξονοποίηση (παρουσία ή απουσία H_2O_2) και αερόβια επεξεργασία, παρατηρήθηκε ολική μείωση της χημικής απαίτησης σε οξυγόνο (COD)

κατά 82,5%, ποσοστό υψηλότερο από αυτό που θα μπορούσε να επιτευχθεί από την κάθε τεχνική ξεχωριστά. Αναφέρεται χαρακτηριστικά, ότι όταν η αερόβια διαδικασία λαμβάνει χώρα πριν την οξονοποίηση, το COD μειώνεται σε ποσοστό πάνω από 81%. Μετά την οξονοποίηση είναι δυνατή η απομάκρυνση και οξείδωση των ανεπιθύμητων οργανικών ενώσεων. Για διάφορες συγκεντρώσεις όζοντος (10-45 mg/L) και για χρόνους οξονοποίησης πάνω από 2,5 ώρες, παρατηρήθηκε μείωση COD πάνω από 70-80%, καθώς επίσης και μείωση φαινολών 40-50%. Η βελτίωση αυτή οφείλεται στην αύξηση του ρυθμού αντίδρασης παραγωγής ριζών υδροξυλίου (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006).

Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι συνδυάζοντας τον οζονισμό με τις αντιδράσεις Fenton και φωτο- Fenton, τα απόβλητα που είχαν υποστεί επεξεργασία ήταν περισσότερο βιοαποδομήσιμα από ότι τα αρχικά μη επεξεργασμένα (Rivas et al., 2003).

2.4 Νομοθετικό πλαίσιο

Προς το παρόν δεν υπάρχει Ευρωπαϊκή νομοθεσία σχετική με την διαχείριση των ΥΑΕ. Οι περισσότερες Κοινοτικές Οδηγίες αφορούν τη διάθεση των ΥΑΕ σε εδάφη, εκβολές σε ποτάμια, λίμνες ή θάλασσες και αποθήκευση/εξάτμιση σε εξατμισοδεξαμενές, που όμως με τον τρόπο αυτό προκαλούν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η ρύπανση των υδάτινων πόρων. Η παρουσία οργανικού φορτίου, καθώς επίσης και πολλές ανόργανες ενώσεις (άζωτο, φώσφορος, κάλιο), προκαλούν σοβαρή ρύπανση όταν τα ΥΑΕ αποτίθενται στο νερό (Kapellakis et al., 2006).

Συμπερασματικά, έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε περιοχές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, απέδειξαν ότι κυρίως συνδυασμοί υπάρχουσών τεχνικών μπορούν αποτελεσματικά να συμβάλλουν στη διαχείριση ΥΑΕ σε επιθυμητά επίπεδα. Παρόλο που το πρόβλημα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων μπορεί να ρυθμιστεί, είναι ακόμα δύσκολο να λυθεί πραγματικά, κυρίως λόγω πρακτικών και οικονομικών λόγων. Εξαιτίας της μεγάλης διασποράς και της εποχικότητας της διαδικασίας, η διαχείριση των ΥΑΕ λαμβάνει χώρα μέσω τεχνικών υψηλού κόστους. Μια επιλογή διαχείρισης των ΥΑΕ, αποτελεί η συνδιαχείρισή τους με αστικά υγρά απόβλητα ή αγροτοβιομηχανικά απόβλητα, τα οποία παράγονται σε μεγάλες ποσότητες. Άλλες μέθοδοι επίσης, συνεχίζουν να αναπτύσσονται, διερευνώντας την παραγωγή προϊόντων υψηλής αξίας, όπως προσρόφηση σε ενεργοποιημένο άνθρακα και ανάκτηση οργανικών ενώσεων, όπως υπολειμματικό λάδι, αντιοξειδωτικά ή ένζυμα.

Στην Ελλάδα δεν υπάρχουν συγκεκριμένοι κανονισμοί που να αφορούν την απόθεση των ΥΑΕ. Σύμφωνα με την ισχύουσα ελληνική νομοθεσία περί επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων και παρόμοιων αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων, αυτά ανήκουν στις εγκαταστάσεις που αφορούν στην παραγωγή και επεξεργασία φυτικών, ζωικών λιπών και ελαίων. Βάση του Προεδρικού Διατάγματος 1180/1981 (ΦΕΚ 293/τ.α./6-10-1981) δίνονται κατευθυντήριες γραμμές για τον καθορισμό των ανώτερων επιτρεπόμενων ορίων διαφόρων δεικτών ρύπανσης των αποβλήτων σε φυσικούς υδάτινους αποδέκτες. Το ΚΥΑ 4419/23-10-1992 αναφέρει τα προβλήματα εξαιτίας της απόθεσης των ΥΑΕ, την ανάγκη για δραστική προεπεξεργασία και την προσοχή η οποία απαιτείται ώστε να αποφευχθεί η διάθεση σε διάφορους υδάτινους πόρους. Κάθε Νομαρχία είναι υπεύθυνη για την υιοθέτηση σωστών ενεργειών διαχείρισης ΥΑΕ, ενθαρρύνοντας διάφορες μεθόδους διαχείρισης (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006; Boskou et al., 2006).

Πιο συγκεκριμένα η Υγειονομική Διάταξη Ε1β/221 περί διαθέσεως λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων (ΦΕΚ 138/Β/24-12-1965) του Υπουργείου Υγείας και Πρόνοιας, θέτει ουσιαστικά τα πλαίσια μέσα στα οποία πρέπει να κινούνται οι βιομηχανίες όσο αφορά την επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων τους. Στο άρθρο 1 δίνονται οι ορισμοί των λυμάτων, βιομηχανικών αποβλήτων, επεξεργασίας κ.α. Το άρθρο 2 αναφέρεται με γενικούς όρους στην διάθεση των λυμάτων και στα άρθρα 3 και 4 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχουν τα επιφανειακά και τα θαλάσσια νερά ανάλογα με τις χρήσεις τους. Στην συνέχεια στα άρθρα 7 και 8 τίθενται οι όροι για τη διάθεση των λυμάτων και των βιομηχανικών αποβλήτων στο έδαφος και στο υπέδαφος. Τα άρθρα 9 έως 13 αναφέρονται στους όρους και στις μεθόδους που πρέπει να τηρούν και να ακολουθούν μεμονωμένες μονάδες (κατοικίες, σχολεία, ξενοδοχεία κ.α.) κατά την επεξεργασία των λυμάτων τους. Τέλος, στα άρθρα 14, 15 και 16 καθορίζονται ο τρόπος και οι απαιτήσεις για την αδειοδότηση της διάθεσης λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων, η ισχύς της Διατάξεως και οι κυρώσεις και επίσης δίνονται μεταβατικές διατάξεις για τις υφιστάμενες εγκαταστάσεις διαθέσεως των λυμάτων και μέθοδοι εξετάσεως βιομηχανικών αποβλήτων ή υδάτων (Μιχαλοπούλου, 2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Ρόφηση ορίζεται η μεταφορά ενός ιόντος ή μορίου από ένα διάλυμα και η προσκόλλησή του στην επιφάνεια ενός στερεού σωματιδίου. Η βασική αρχή αυτής της διεργασίας βασίζεται στη δημιουργία δεσμών μεταξύ του ρύπου και των διαθέσιμων θέσεων ρόφησης της επιφάνειας του στερεού. Η ρόφηση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος, του ρύπου και του στερεού και περιγράφεται με τις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και 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.

Ως μέσα ρόφησης σε βιομηχανικές εφαρμογές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανόργανα (ζεόλιθος, ενεργός άνθρακας και άλλα), ή οργανικά υλικά (ενεργή βιομάζα, φυτικά υλικά και άλλα).

Η χημεία της ρόφησης εξαρτάται από τα παρακάτω:

- Διαλυτότητα. Χαρακτηρίζεται η μέγιστη ποσότητα ενός ρύπου που μπορεί να διαλυτοποιηθεί σε ένα υδατικό διάλυμα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία
- Πολικότητα. Οι πολικές ενώσεις διαλυτοποιούνται πιο εύκολα στο νερό και συνεπώς προσροφώνται σε μικρότερο βαθμό.
- Υδροφοβία. Όσο περισσότερο υδρόφοβη είναι μια ένωση, τόσο λιγότερο διαλυτή είναι στο νερό, επομένως έχει μεγαλύτερη τάση για προσρόφηση.
- Δομή και χαρακτηριστικά ενεργού υλικού. Σε ένα σωματίδιο που περιέχονται αργιλικά ή οργανικά συστατικά, λόγω της ύπαρξης μικρού μεγέθους κόκκων, άρα και μεγάλης ειδικής επιφάνειας, αναμένεται σημαντική ρόφηση των περισσότερων ρύπων.

- pH του υδατικού διαλύματος. Επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη ρόφηση γιατί αλλάζει τη διαλυτότητα του ρύπου.

Ισόθερμη Langmuir

Σε μια τυπική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αρχικά προσδιορίζεται η απαιτούμενη ποσότητα το ενεργού υλικού, π.χ ενεργού άνθρακα, χρησιμοποιώντας εργαστηριακά δεδομένα.

Το 1916, ο Irving Langmuir δημοσίευσε έναν νέο πρότυπο ισόθερμης για τα αέρια που προσροφήθηκαν σε στερεά. Είναι μια ημι-εμπειρική ισόθερμη που προέρχεται από έναν προτεινόμενο κινητικό μηχανισμό. Βασίζεται στις εξής υποθέσεις:

1. Η επιφάνεια του προσροφητικού είναι ομοιόμορφη, δηλαδή όλες οι περιοχές προσρόφησης είναι ισοδύναμες.
2. Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν.
3. Όλη η προσρόφηση γίνεται μέσω του ίδιου μηχανισμού.

Η ισόθερμη Langmuir χρησιμοποιείται ώστε να προσδιορισθεί η ποσότητα του ρύπου που μπορεί να απομακρυνθεί από τα 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, άρα μεγαλύτερος χρόνος παραμονής, δεν προκαλεί περισσότερη ρόφηση. Στην κατάσταση ισορροπίας προσροφάται και απομακρύνεται από την επιφάνεια του ενεργού υλικού ο ίδιος αριθμός μορίων του ρύπου.

Επισημαίνεται ότι η θεωρητική ισόθερμη Langmuir (Langmuir, 1918) περιγράφει τη ρόφηση σε μοναδιαία στοιβάδα ομοιογενούς επιφάνειας ενός στερεού σωματιδίου (ενεργού υλικού) χωρίς να υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ισορροπίας ενός ρύπου σε διάλυμα, γίνονται πειραματικές δοκιμές χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες (συγκεντρώσεις) ενεργού υλικού και προσδιορίζεται τόσο η αρχική όσο και η συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου. Με βάση την εξίσωση που προκύπτει μπορεί να προσδιορισθεί η απαιτούμενη συγκέντρωση του ενεργού υλικού, ώστε η

συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου να είναι η επιθυμητή και σύμφωνη με τα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης των υγρών αποβλήτων.

Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich περιγράφει τη ρόφηση ενός ιόντος (μορίου), τη δημιουργία μοναδιαίας στοιβάδας στην επιφάνεια ενός ενεργού υλικού με ετερογενή κατανομή των θέσεων ρόφησης, και λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ροφηθέντων ιόντων, σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του ρυπαντή στο διάλυμα (T.A. Davis et al.,2003; Volesky,2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

Για την εκτίμηση της αποδοτικότητας απομάκρυνσης φαινολών από συνθετικά διαλύματα σε στήλες, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα υλικά:

1. Λεπτόκοκκος ασβεστόλιθος
2. Οργανικό υλικό (κοπριά)
3. Στοιχειακός σίδηρος
4. Ζεόλιθος
5. Ενεργός άνθρακας
6. Έδαφος Παλαιόχωρας 1 (P1)
7. Έδαφος Παλαιόχωρας 2 (P2)

- **ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ (Activated Carbon, AC)**

Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται συχνά εξαιτίας της υψηλής ικανότητας προσρόφησης κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων στο φυσικό τους χώρο και/ή για άλλα προβλήματα ρύπανσης. Προσροφά αποτελεσματικά πολλούς οργανικούς ή ανόργανους ρύπους, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας των 900 m²/g περίπου. Ενώ είναι υλικό υψηλού κόστους, χρησιμοποιείται ως βασικό υλικό και συχνά παρέχει πολύ καλά αποτελέσματα. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η χημική του ανάλυση.

- **ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΣ ΣΙΔΗΡΟΣ (Zero Valent Iron, ZVI)**

Ο ZVI προκύπτει ως παραπροϊόν από διάφορες διεργασίες επεξεργασίας προϊόντων σιδήρου. Προμηθεύτηκε από την εταιρία Gotthart Maier (Γερμανία). Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με XRD και SEM, προκύπτει η παρουσία σιδήρου, γραφίτη αλλά και οξειδίων του σιδήρου με περιεκτικότητα έως 10%. Η ειδική του επιφάνεια είναι 482 m²/g. Στον Πίνακα 4.1. παρουσιάζεται η χημική του ανάλυση.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1 Χημική ανάλυση του ZVI και AC

% w/w	ZVI	AC
Fe	92.03	-
C	3.31	79.74
Si	2.04	-
Mn	0.63	-
Al	0.16	-
S	0.09	0.36
Ni	0.06	-
Cr	0.05	-
P	0.04	-
H ₂ O	0.4	5.45

- **ΦΥΣΙΚΟΣ ΖΕΟΛΙΘΟΣ**

Προμηθεύτηκε από την εταιρεία «Βιομηχανικά Ορυκτά S&B». Με βάση την ορυκτολογική του ανάλυση περιέχει κλινοπτινόλιθο ως κύριο ορυκτό. Σύμφωνα με την χημική ανάλυση ο φυσικός ζεόλιθος αποτελείται από (Πίνακας 4.2) :

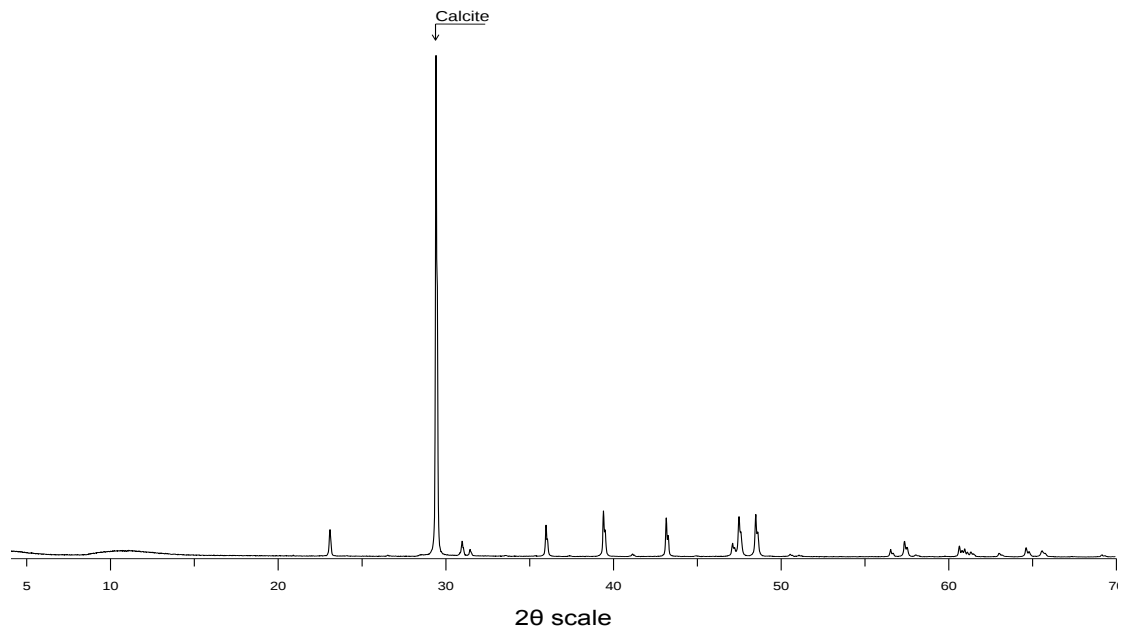
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2 Χημική ανάλυση ζεόλιθου

%w/w	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	TiO ₂
-	70,44	13,11	6,78	4,43	1,87	1,23	1,0	0,93	0,25

- **ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ**

Προέρχεται από το λατομείο της εταιρείας “Φινομπετόν”, το οποίο βρίσκεται στην περιοχή Χορδάκι, στα Χανιά Κρήτης. Ο ασβεστόλιθος λειοτριβήθηκε σε σπαστήρα και στη συνέχεια πέρασε από κόσκινο, ώστε να διαχωριστεί σε πιο λεπτομερές (-2+1 mm) ή χονδρομερές κλάσμα (-5,6+2,8 mm). Η ανάλυση XRD έδειξε την παρουσία ασβεστίτη (Σχήμα 4.1).

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 κυμάνθηκε 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.



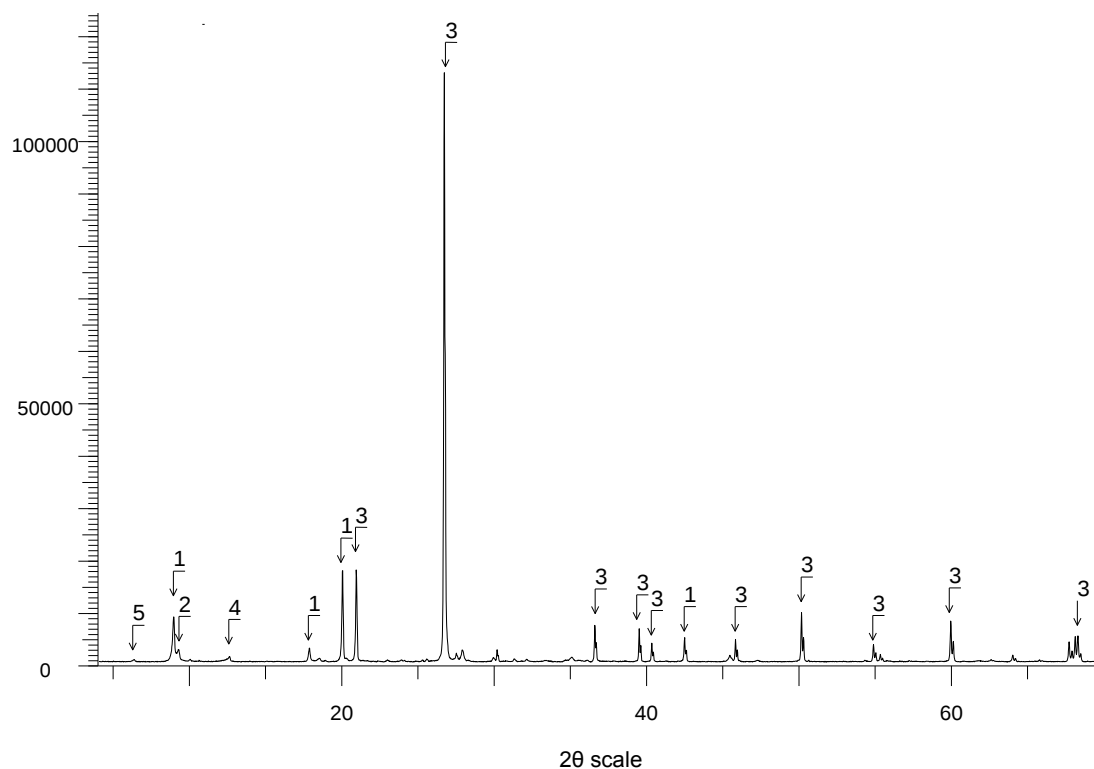
ΣΧΗΜΑ 4.1 Ακτινοδιάγραμμα XRD ασβεστόλιθου, περιοχής Χορδακίου, Ν.
Κρήτης

- **ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΥΛΙΚΟ (GOM)**

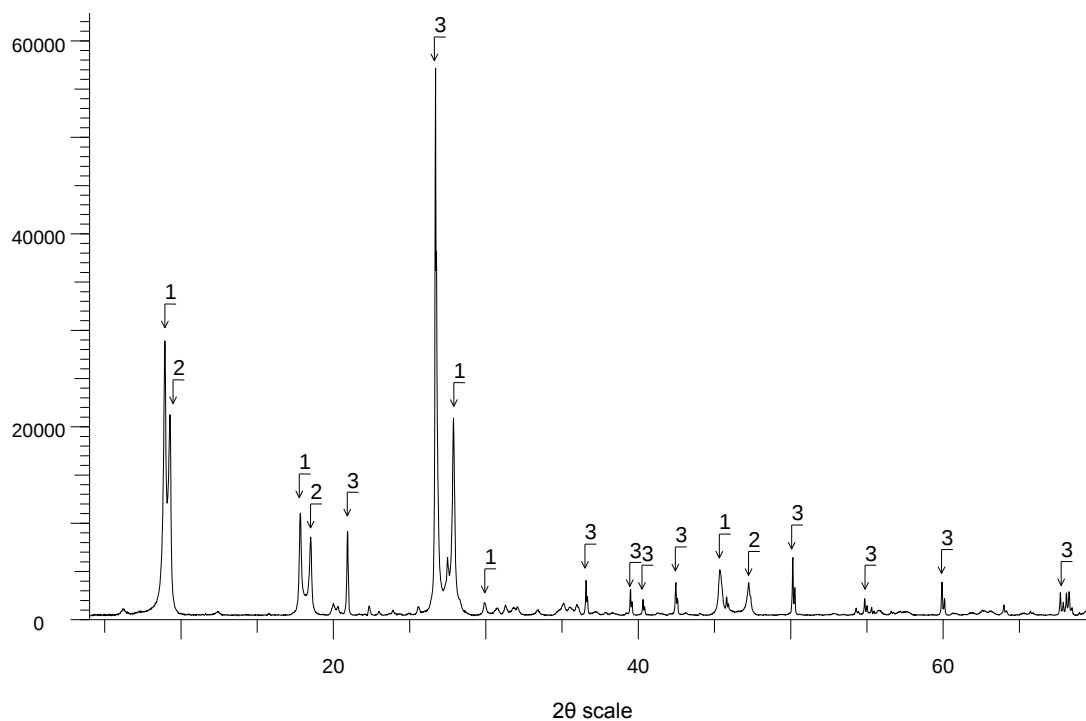
Πρόκειται για ένα εμπορικό βιολογικό οργανικό λίπασμα με εμπορικό όνομα «ΒΙΟΛ-ΛΙ Φυσικό Οργανικό Λίπασμα». Χαρακτηρίζεται από pH 7, 47% οργανική ύλη, μικροοργανισμούς με 21×10^{12} αποικίες/g και άλλα στοιχεία, όπως N, P₂O₅, K₂O, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, B, Mo, Zn.

- **ΕΔΑΦΗ ΠΑΛΑΙΟΧΩΡΑΣ P1, P2**

Το πλούσιο σε χαλαζία έδαφος P1 και το πλούσιο σε μοσχοβίτη έδαφος P2, συλλέχθηκαν από την περιοχή Παλαιόχωρα στη δυτική Κρήτη. Τα εδάφη P1 και P2 λειοτριβήθηκαν ελαφρά με τη χρήση αχάτη. Οι αναλύσεις XRD των εδαφών φαίνονται στα Σχήματα 4.2 και 4.3, ενώ οι αντίστοιχες ποσοτικές αναλύσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.



ΣΧΗΜΑ 4.1 Ανάλυση XRD για το έδαφος P1 (1. Μοσχοβίτης, 2. Παραγονίτης, 3. Χαλαζίας, 4. Καολινίτης, 5. Χλωρίτης)



ΣΧΗΜΑ 4.2 Ανάλυση XRD για το έδαφος P2 (1. Μοσχοβίτης, 2. Παραγονίτης, 3. Χαλαζίας)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3 Ποσοτική ανάλυση των εδαφών P1, P2

	P1	P2
Μοσχοβίτης $(K_{0.82}Na_{0.18})(Fe_{0.03}Al_{1.97})(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$	18%	39%
Παραγονίτης $NaAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$	7%	27%
Χαλαζίας SiO_2	69,5%	34%
Καολινίτης $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	4%	-
Χλωρίτης $Mg_3(Mg_2Al)((Si_3Al)O_{10})(OH)_2O_3$	1%	-

Επίσης χρησιμοποιήθηκε συνθετικό διάλυμα φαινολών(phenols>99% Sigma Aldrich) συγκέντρωσης 400 mg/L.

Τέλος χρησιμοποιήθηκαν υλικά από την περιοχή Γερακινή Χαλκιδικής, από διεργασίες εξαγωγής μαγνησίτη όπως:

A) INERT- Αδρανές υλικό προερχόμενο από δραστηριότητες εξόρυξης.

B) 83CR- Standard ποιότητα μαγνησίτη.

Γ) FPU- Προϊόν αποκονίωσης μεγέθους -164 μm με d_{50} :-20 μm .

Τα υλικά INERT και 83CR, λειοτριβήθηκαν με τη χρήση ενός θραυστήρα BICO σε μεγέθη -351 μm με d_{50} :-9 μm και -302 μm με d_{50} :-12 μm αντιστοίχως.

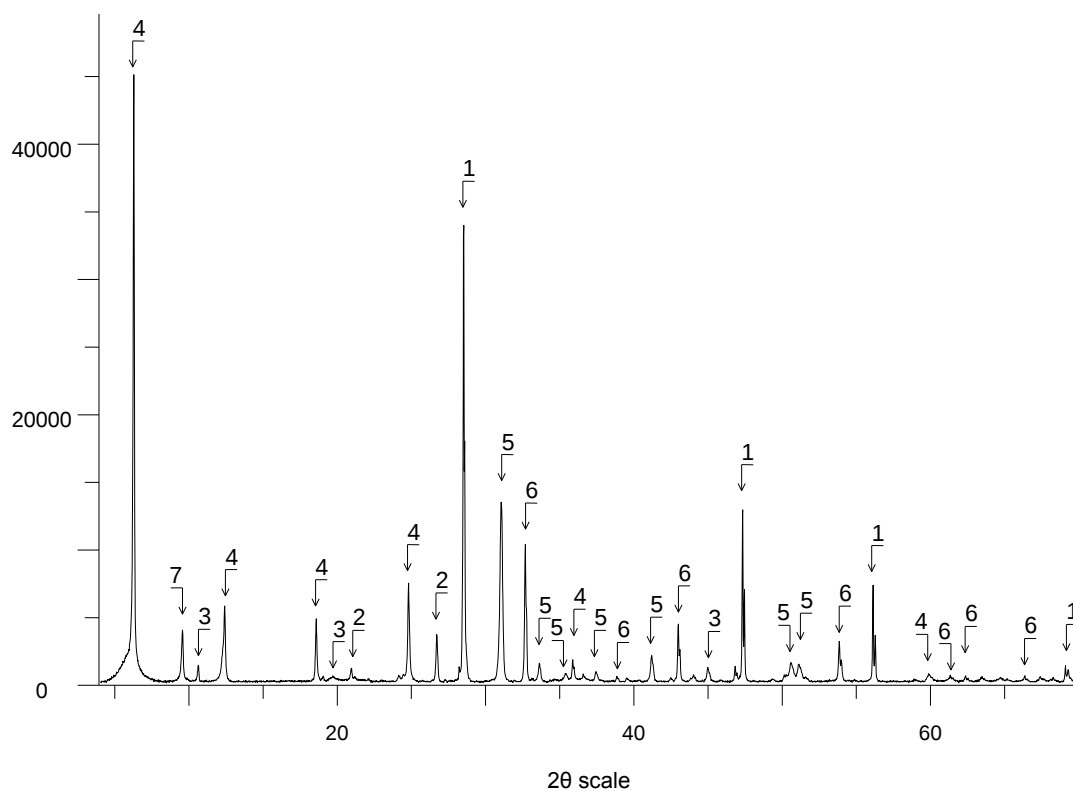
Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση των υλικών, 83CR, FPU και INERT που χρησιμοποιήθηκαν σε δοκιμές μαγνητικής ανάδευσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4 Χημική ανάλυση υλικών 83CR, FPU, INERT

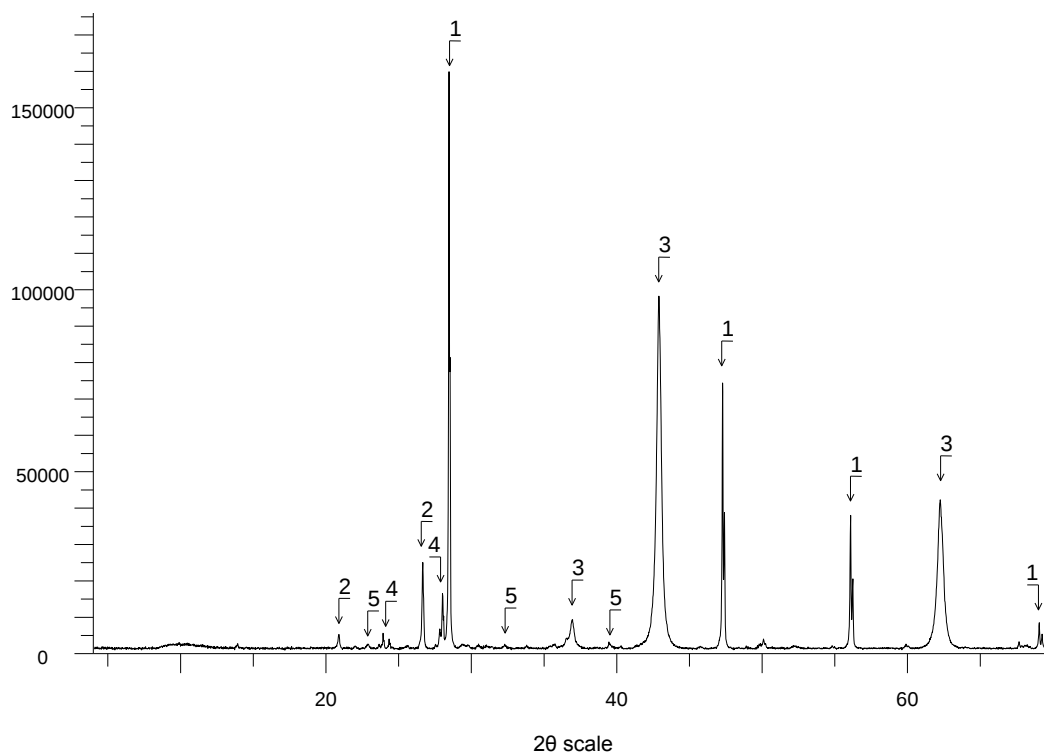
ΥΛΙΚΟ	%SiO ₂	%CaO	%Fe ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃	%SO ₃	%LOI ¹	MgO
83CR	11,36	2,82	0,38	0,28	0,29	2,88	Διαφορά
FPU	9,48	4,24	0,32	0,21	0,25	1,18	Διαφορά
INERT	41,49	11,93	6,87	-	0,04	22,27	Διαφορά

[1] Απώλεια πύρωσης (Loss on Ignition)

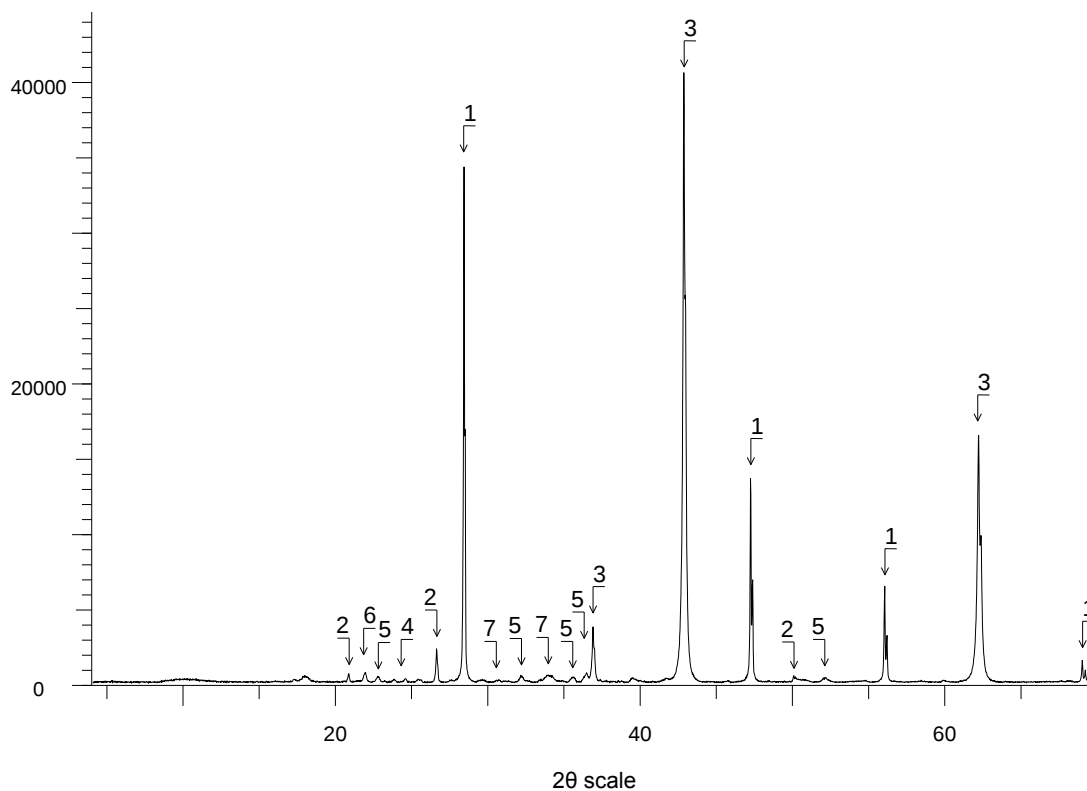
Στα Σχήματα 4.3-4.5 παρουσιάζονται τα ακτινογράμματα XRD των υλικών, 83CR και FPU, αντίστοιχα. Η ποσοτική ανάλυσή τους απεικονίζεται στον Πίνακα 4.5.



ΣΧΗΜΑ 4.3 Ανάλυση XRD για το υλικό INERT (1. Άμορφο υλικό, 2. Χαλαζίας, 3. Αμφίβολος, 4. Κλινόχλωρο, 5. Δολομίτης, 6. Μαγνησίτης, 7. Τάλκης)



ΣΧΗΜΑ 4.4 Ανάλυση XRD για το υλικό 83CR (1. Άμορφο υλικό, 2. Χαλαζίας, 3. Περίκλαστο, 4. Αλβίτης, 5. Φορστερίτης)



ΣΧΗΜΑ 4.5 Ανάλυση XRD για το υλικό FPU (1. Άμορφο υλικό, 2. Χαλαζίας, 3. Περίκλαστο, 4. Αλβίτης, 5. Φωρστερίτης, 6. Χριστοβαλίτης, 7. Μοντισελίτης)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5 Ποσοτική ανάλυση των υλικών INERT, 83CR και FPU (με βάση την
ανάλυση XRD)

Ορυκτό %	<i>INERT</i>	<i>83CR</i>	<i>FPU</i>
Άμορφα υλικά	3.0	21.0	4.5
Χαλαζίας SiO ₂	4.8	4.4	2.5
Αμφίβολος Al _{3.2} Ca _{3.4} Fe _{4.02} K _{0.6} Mg	2.8	-	-
Κλινόχλωρο Mg ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	30.0	-	-
Δολομίτης CaMg(CO ₃) ₂	26.5	-	-
Μαγνησίτης MgCO ₃	24.7	-	-
Τάλκης Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	8.3	-	-
Περίκλαστο MgO	-	68.7	80.8
Αλβίτης NaAlSi ₃ O ₈	-	3.1	0.5
Φορστερίτης Mg ₂ SiO ₄	-	2.8	5.7
Χρυσοβαλίτης SiO ₂	-	-	1.1
Μοντισελίτης CaMgSiO ₄	-	-	4.9
ΣΥΝΟΛΟ	100.1	100.0	100.0

Από τους Πίνακες 4.4 και 4.5, εκτός από τη μεγάλη περιεκτικότητα σε MgO, όπως αναμενόταν, παρατηρείται σημαντική περιεκτικότητα σε SiO₂ και CaO.

Τα ΥΑΕ που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από τριφασικά ελαιοτριβεία του Νομού Ρεθύμνου.

Η σύσταση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων δίνονται στον Πίνακα 4.6:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6 Πειραματικές τιμές ΥΑΕ

pH	~5
EC ($\mu\text{S/cm}$)	8230
LDO (mg/L)	0,33
Phenol (mg/L)	~400
Tannic acid (mg/L)	~5500
COD (mg/L)	71650
NO_3 (mg/L)	995
SO_4 (mg/L)	700
PO_4 (mg/L)	2250

Για την εκτίμηση της αποδοτικότητας απομάκρυνσης φαινολών από ΥΑΕ με χρήση στοιχειακού σιδήρου (ZVI) Fe^0 , η χημική σύσταση του οποίου παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1, χρησιμοποιήθηκε επίσης υπεροξείδιο H_2O_2 30% κ.ο. (Merck), το οποίο είναι ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο, ώστε να δημιουργηθούν αντιδράσεις Fenton.

4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για την εκτίμηση της αποδοτικότητας απομάκρυνσης φαινολών από συνθετικά διαλύματα φαινολών με χρήση διαφόρων υλικών, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Χρησιμοποιήθηκαν 7 στήλες από plexiglass (μήκους 20 cm και εσωτερικής διαμέτρου 2 cm), στο κάτω μέρος των οποίων τοποθετήθηκε στρόφιγγα ώστε να συλλέγονται περιοδικά τα δείγματα. Πριν πληρωθούν οι στήλες με τα κάθε ενεργά υλικά, τοποθετήθηκε στο κάτω μέρος υαλοβάμβακας, για την αποφυγή διαφυγής λεπτομερών σωματιδίων. Οι στήλες πληρώθηκαν με το κάθε υλικό και στο άνω μέρος τοποθετήθηκε ένα στρώμα χαλαζιακής άμμου, ώστε να αποφευχθεί ταχεία εξάτμιση του διαλύματος και απώλεια σωματιδίων. Τοποθετήθηκαν σε μια ειδική βάση και προστέθηκε στην κάθε μια συνθετικό διάλυμα φαινολών (phenols >99%,

Sigma Aldrich) με συγκέντρωση 50 mg/L. Στη συνέχεια συλλέχθηκαν δείγματα από κάθε στήλη, με τη βοήθεια της στρόφιγγας που είχε τοποθετηθεί, ανά 1, 2, 5 ώρες και 1, 2, 4, 6 μέρες μετρώντας κάθε φορά το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής Eh (με pHμετρο Hanna pH Z11) και την συγκέντρωση της απορροής σε φαινόλες (με χρωματόμετρο LaMotte Smart2 [1919-EX2]). Μετά από τις μετρήσεις, το δείγμα επιστρεφόταν και πάλι στη στήλη. Η ποσότητα που συλεγόταν κάθε φορά, ήταν περίπου 20 mL, ώστε να μπορούν να πραγματοποιηθούν όλες οι μετρήσεις.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην στήλη με ζεόλιθο (NZ) και στην στήλη με έδαφος P2 δεν περνούσε διάλυμα στην απορροή, επειδή το υλικό ήταν πολύ λεπτόκοκκο. Για το λόγο αυτό στην πρώτη στήλη η ποσότητα του ζεόλιθου (100 g) αναμίχθηκε με χαλαζιακή άμμο σε αναλογία 1/2 (NZ/SS), ενώ στη δεύτερη στήλη η ποσότητα του εδαφικού δείγματος P2 (110 g) αναμίχθηκε με χαλαζιακή άμμο σε αναλογία 1/1 (P2/SS). Με την ανάμειξη αυτή εξασφαλίστηκε ικανοποιητικό πορώδες και διέλευση διαλύματος στην απορροή. Και στις δύο στήλες προστέθηκαν 50 mL διαλύματος φαινολών με συγκέντρωση 50 mg/L.

Στο Σχήμα 4.6 απεικονίζεται η πειραματική διάταξη των δοκιμών σε στήλες.

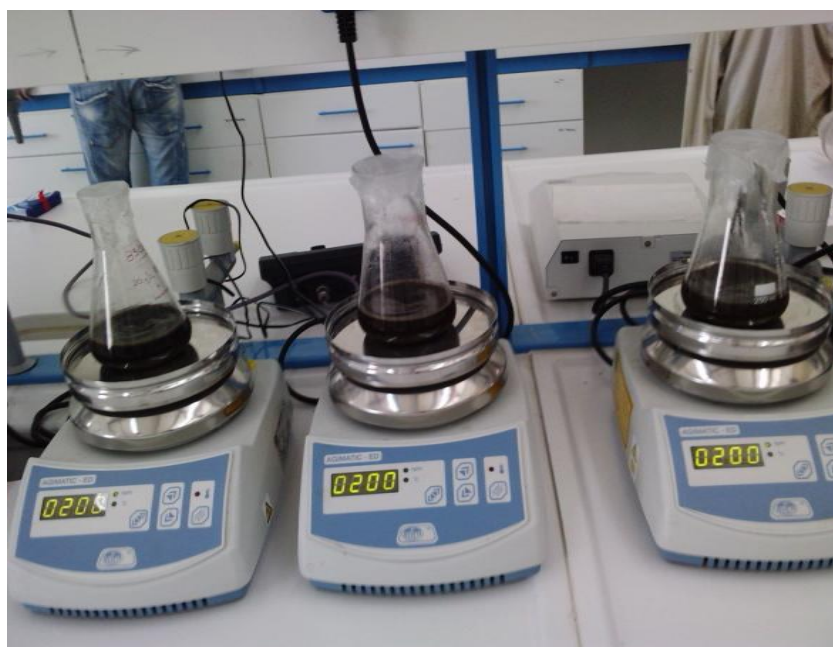


ΣΧΗΜΑ 4.6 Πειραματική διάταξη στηλών

Το δεύτερο πειραματικό μέρος περιελάμβανε την μελέτη της προσρόφησης φαινολών από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων σε κωνικές φιάλες με μαγνητική ανάδευση, χρησιμοποιώντας διάφορες συγκεντρώσεις των υλικών 83CR, FPU και INERT.

Η πρώτη πειραματική διάταξη περιελάμβανε τρεις κωνικές φιάλες οι οποίες τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες. Αρχικά πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση 300 mL YAE για μισή ώρα στις 10.000 rpm. Στη συνέχεια σε κάθε μια από τις φιάλες προστέθηκαν 100 mL YAE και 2 g από τα υλικά 83CR, FPU και INERT. Η συγκέντρωση των ενεργών υλικών ήταν 20g/L. Στη συνέχεια οι φιάλες τοποθετήθηκαν στις πλάκες μαγνητικής ανάδευσης σε χαμηλή ταχύτητα (200 rpm). Η συλλογή των δειγμάτων γινόταν κάθε 30 λεπτά, 2, 6, 24, 48 και 72 ώρες, μετρώντας παραμέτρους όπως pH, Eh και συγκέντρωση των φαινολών.

Στο Σχήμα 4.7 απεικονίζεται η πειραματική διάταξη των μαγνητικών αναδευτήρων, ενώ στο Σχήμα 4.8 απεικονίζεται μέρος της διαδικασίας μέτρησης συγκέντρωσης φαινολών με το χρωματόμετρο.



Σχήμα 4.7 Πειραματική διάταξη μαγνητικής ανάδευσης



ΣΧΗΜΑ 4.8 Διαδικασία μέτρησης συγκέντρωσης φαινολών με χρωματόμετρο Smart2

Στις επόμενες δοκιμές προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση ενεργών υλικών 50 και 100 g/L. Οι υπόλοιπες πειραματικές παράμετροι παρέμειναν ίδιες.

Το τελευταίο πειραματικό μέρος περιελάμβανε μελέτη της απομάκρυνσης φαινολών από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων με χρήση στοιχειακού σιδήρου σε επαναλαμβανόμενες δοκιμές, ώστε να εκτιμηθεί η αποδοτικότητά του.

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε υδατόλουτρο τύπου Bioline 5020-SWB. Ρυθμίστηκε στις 30 περιστροφές/λεπτό και σε θερμοκρασία 24° C. Η συλλογή των δειγμάτων γινόταν κάθε 5, 30 λεπτά και 2, 6, 24 έως 72 ώρες. Οι μετρούμενες παράμετροι ήταν το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής Eh, η αγωγιμότητα EC, καθώς και η συγκέντρωση των φαινολών.

Πριν αρχίσει η πειραματική διαδικασία προστέθηκαν πριονίδια στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων, ώστε να απορροφηθούν όσο το δυνατό περισσότερα έλαια, πριν ληφθεί η απαιτούμενη ποσότητα για κάθε πείραμα.

Οι κωνικές φιάλες περιείχαν 200 mL YAE. Προστέθηκαν 5, 10 και 20 g/L Fe και χρησιμοποιήθηκαν δύο όγκοι H₂O₂, αρχικά 20 mL (δηλαδή 10% του αρχικού όγκου) και εν συνεχεία 10 mL ώστε να συγκριθεί η αποδοτικότητα του στοιχειακού σιδήρου για τους δύο αυτούς όγκους. Οι φιάλες αφέθηκαν στο υδατόλουτρο για τρεις

ημέρες. Μετά το τέλος της πειραματικής διαδικασίας συλλέχθηκε ο σίδηρος, ξεπλύθηκε με αραιό HCl και αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία.

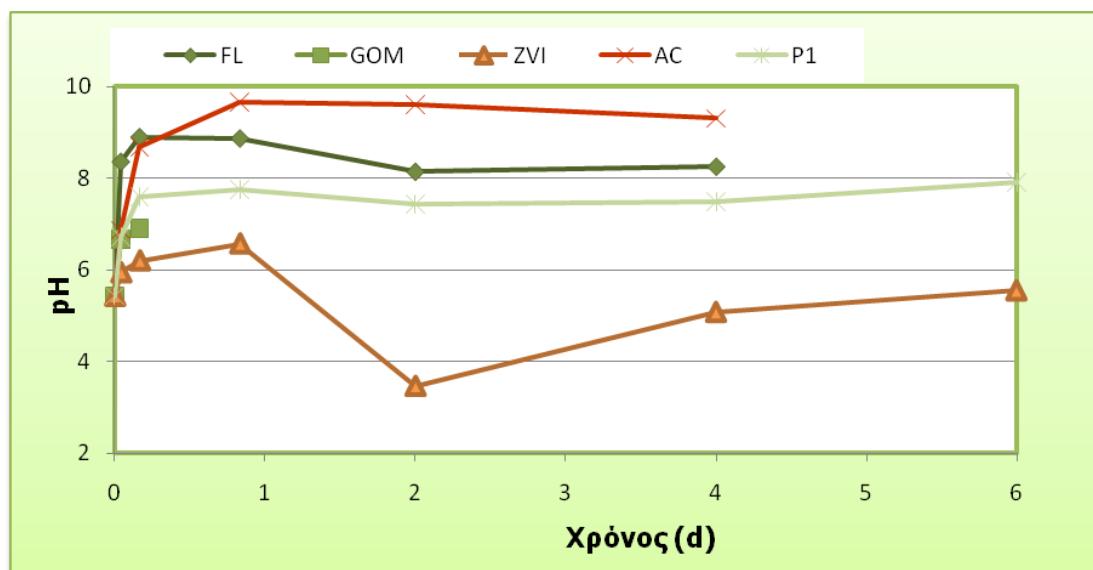
Για τον Fe⁰ που συλλέχτηκε, πραγματοποιήθηκε εκ νέου η ίδια δοκιμασία άλλες τρεις φορές για όγκο H₂O₂ 20 mL.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

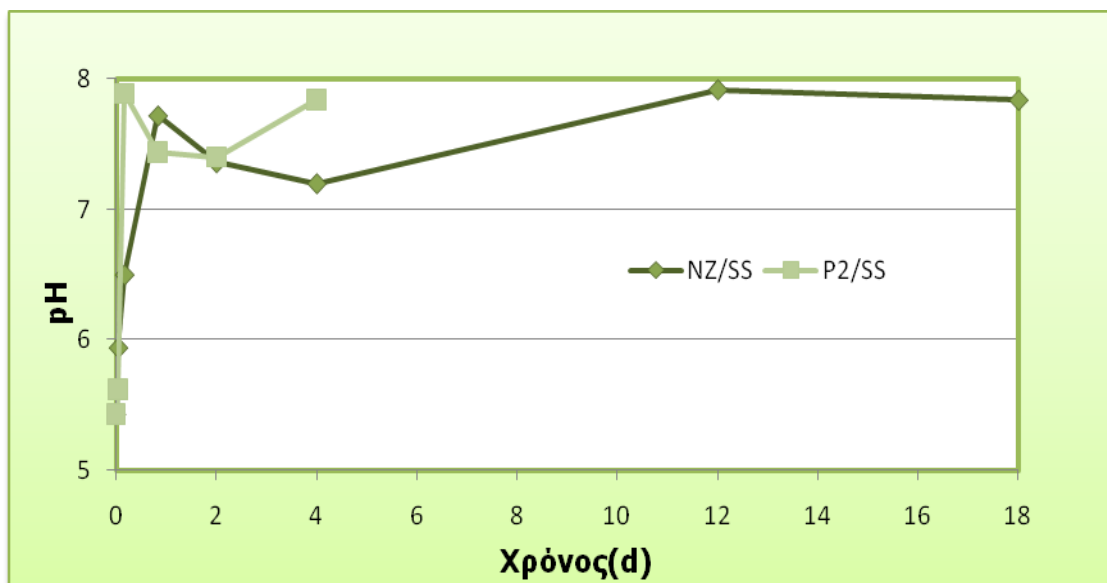
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΕΝΕΡΓΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΑΠΟ ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα για την εκτίμηση της αποδοτικότητας των ενεργών υλικών ως προς την απομάκρυνση φαινολών από συνθετικά διαλύματα παρουσιάζονται παρακάτω. Στα Σχήματα 5.1 και 5.2 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH της απορροής για τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές σε στήλες, όπου προστέθηκε συνθετικό διάλυμα φαινολών, συγκέντρωσης 50 mg/L.



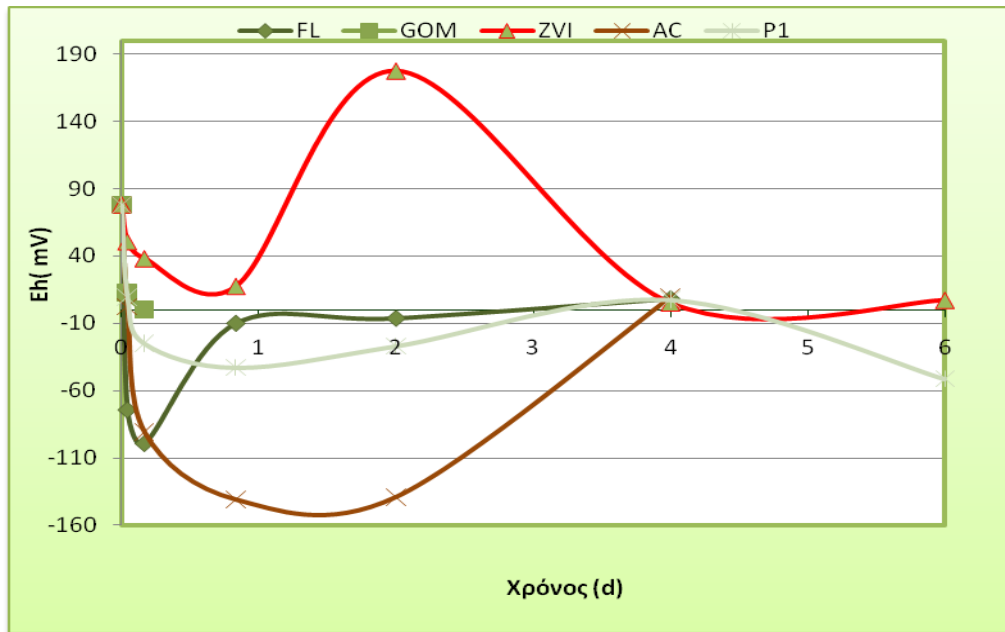
ΣΧΗΜΑ 5.1 pH της απορροής συναρτήσει του χρόνου για τα ενεργά υλικά FL (λεπτόκοκκος ασβεστόλιθος), GOM (οργανικό υλικό), ZVI (στοιχειακός σίδηρος), AC (ενεργός άνθρακας) και P1 (Έδαφος Παλαιοχώρας 1).



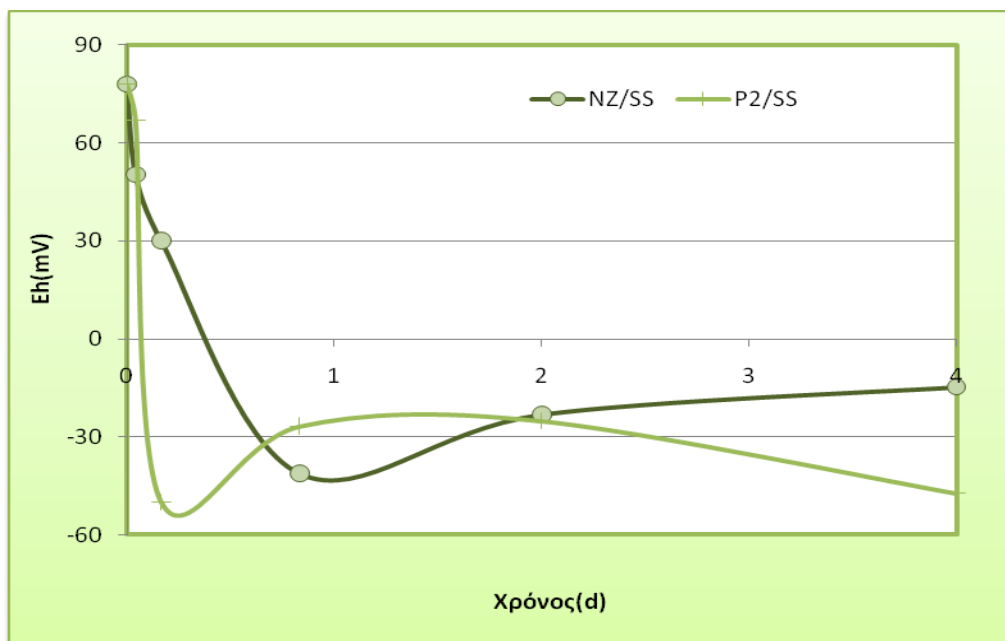
ΣΧΗΜΑ 5.2 pH της απορροής συναρτήσει του χρόνου για τα ενεργά υλικά NZ/SS (ζεόλιθος με χαλαζιακή άμμο) και P2/SS (έδαφος Παλαιόχωρας 2 με χαλαζιακή άμμο).

Παρατηρείται ότι το pH όλων των υλικών αυξάνεται σταδιακά μέχρι την πρώτη ημέρα και στη συνέχεια διατηρείται γενικά σταθερή πορεία, εκτός από τον ZVI, όπου το pH παρουσιάζει αρκετές διακυμάνσεις, έως ότου καταλήξει στην τιμή 5 μετά από 6 ημέρες. Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) βρίσκονται σε πλήρη αντιστοιχία με τις τιμές του pH, όπως φαίνεται από τα Σχήματα 5.3 και 5.4

Το οργανικό υλικό συμπεριφέρεται ως ηλεκτρονιοδότης και αυξάνει την αλκαλικότητα του διαλύματος στο οποίο βρίσκεται. Την ίδια συμπεριφορά έχει και ο ασβεστόλιθος.



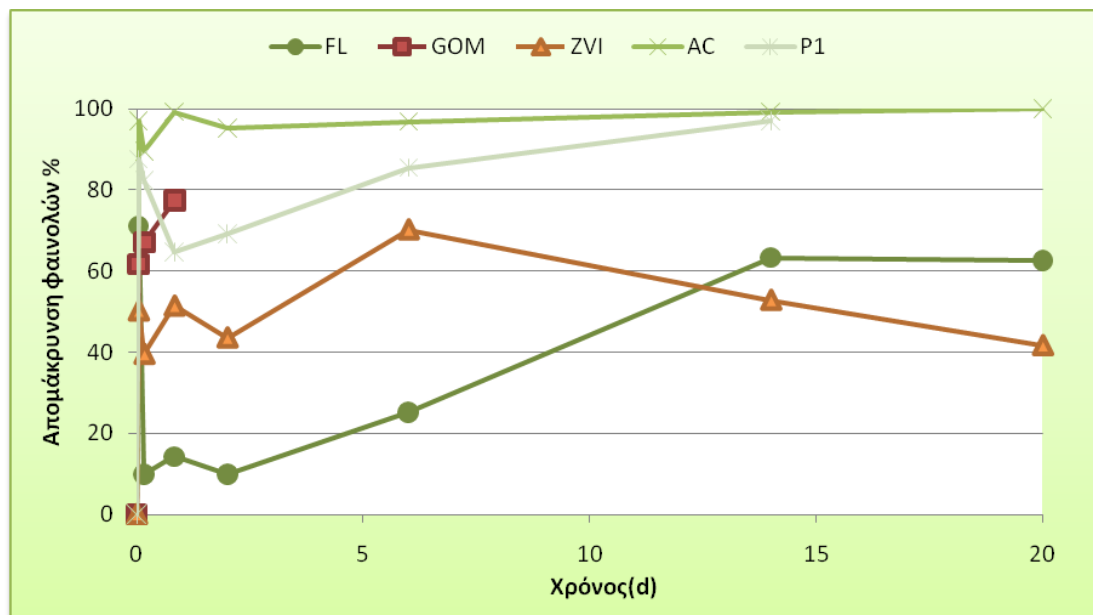
ΣΧΗΜΑ 5.3 Eh της απορροής συναρτήσεϊ του χρόνου για τα ενεργά υλικά FL (λεπτόκοκκος ασβεστόλιθος), GOM (οργανικό υλικό), ZVI (στοιχειακός σίδηρος), AC (ενεργός άνθρακας) και P1 (Έδαφος Παλαιόχωρας 1).



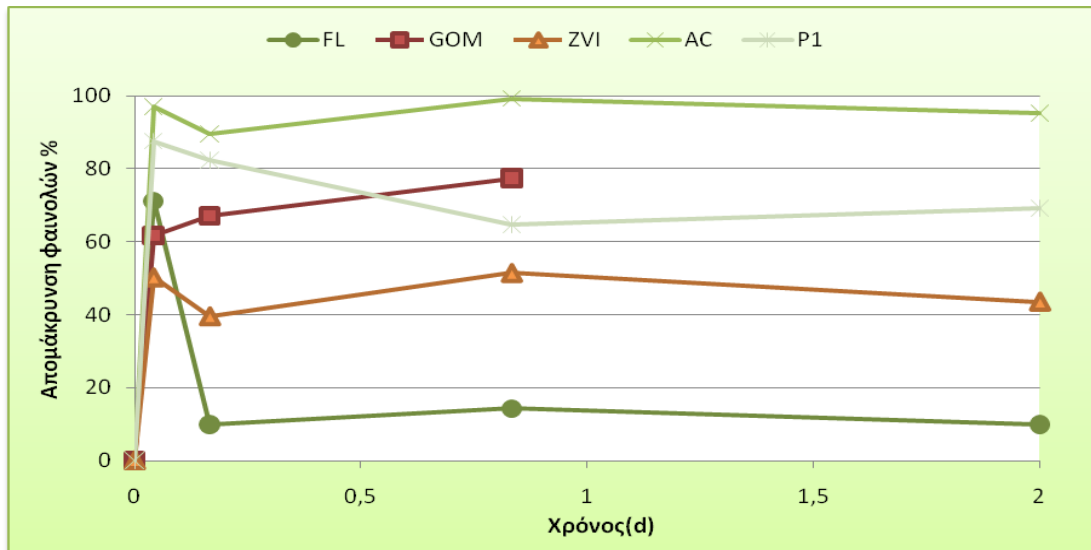
ΣΧΗΜΑ 5.4 Eh της απορροής συναρτήσεϊ του χρόνου για τα ενεργά υλικά NZ/SS (ζεόλιθος με χαλαζιακή άμμο) και P2/SS (έδαφος Παλαιόχωρας 2 με χαλαζιακή άμμο).

Όπως προκύπτει το Ε_h της απορροής για όλα τα υλικά μειώνεται σταδιακά μέχρι την πρώτη μέρα και στη συνέχεια, μέχρι και το τέλος της πειραματικής διαδικασίας διατηρείται σε σταθερή πορεία, εκτός από το υλικό ΖVI που αυξάνεται απότομα πριν σταθεροποιηθεί και το υλικό AC, στο οποίο παρατηρείται μια απότομη μείωση, μέχρι να σταθεροποιηθεί.

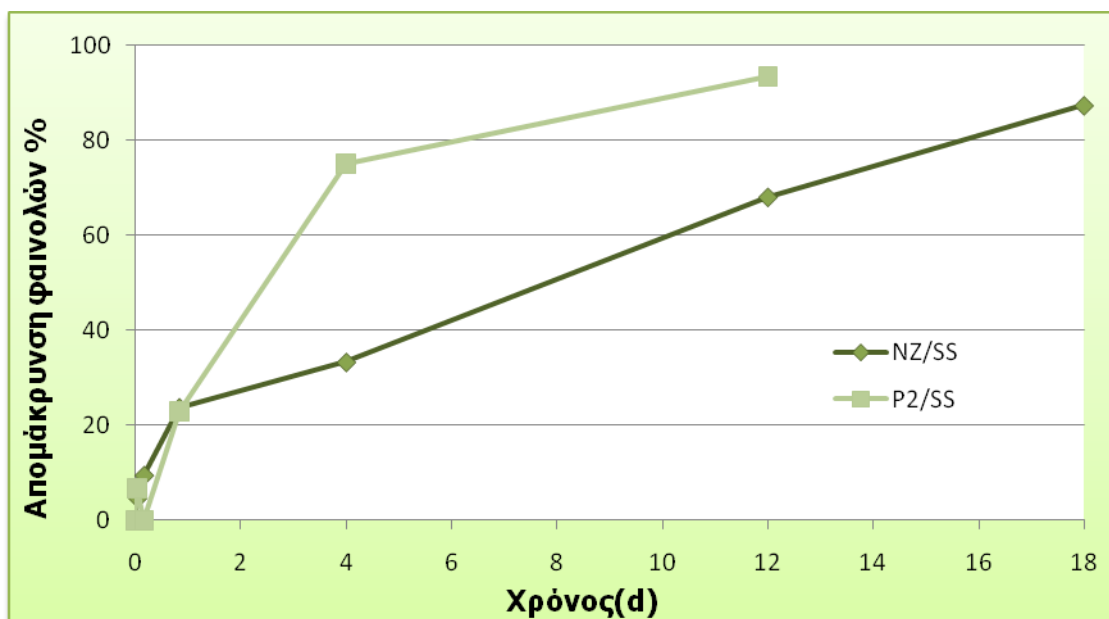
Τα Σχήματα 5.5 και 5.6 απεικονίζουν την ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών από τα διαλύματα με χρήση ενεργών υλικών συναρτήσει του χρόνου



ΣΧΗΜΑ 5.5a Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου για τα υλικά FL, GOM, ZVI, AC και P1



ΣΧΗΜΑ 5.5b Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου για τα υλικά FL, GOM, ZVI, AC και P1 (μετά από 2 ώρες)



ΣΧΗΜΑ 5.6 Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου για τα υλικά NZ/SS και P2/SS

Από το Σχήμα 5.5 προκύπτει ότι η χρήση του ενεργοποιημένου άνθρακα οδηγεί σε πλήρη απομάκρυνση των φαινολών μετά από 20 ώρες, όπου

απομακρύνθηκαν 0,0678 mg φαινολών ανά γραμμάριο ενεργού άνθρακα. Τα εξαιρετικά αποτελέσματα οφείλονται στην πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα (900,67 m²/g). Ο όγκος των φαινολών που χρησιμοποιήθηκαν είναι 65 mL στην στήλη που περιέχει 40 g ενεργού άνθρακα.

Από το οργανικό υλικό απομακρύνεται το 62% των φαινολών, σε διάστημα μιας ώρας και πάνω από 77% μετά από 20 ώρες, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.5. Μετά τις 20 ώρες δεν παρήχθησαν περαιτέρω εκχυλίσματα από την στήλη. Χρησιμοποιήθηκε συνολική μάζα 63 g ενεργού υλικού και 50 mL φαινολών και ο υπολογισθείς ρυθμός απομάκρυνσης φαινολών είναι 0,0258 mg/ g υλικού.

Η ποσοστιαία αποδοτικότητα απομάκρυνσης φαινολών στην πληρωμένη στήλη με ZVI, μετά από μερικές διακυμάνσεις κυμαίνεται μεταξύ 40 και 50% τις πρώτες δύο μέρες, και φτάνει το 70% μετά από έξι ημέρες (0,0155 mg φαινολών ανά g ZVI). Στη συνέχεια η αποδοτικότητα μειώνεται πάλι στο 42% μετά από 20 ημέρες. Ο όγκος φαινολών που χρησιμοποιήθηκε ήταν 80 mL σε στήλη που περιείχε 152 g ZVI.

Η απομάκρυνση φαινολών από τον λεπτόκοκκο ασβεστόλιθο αγγίζει το 63% μετά από δεκατέσσερις μέρες (0,0129 mg/g λεπτόκοκκου ασβεστολίθου). Ο συνολικός όγκος φαινολών που χρησιμοποιήθηκε ήταν 50 mL σε στήλη που περιείχε 103 g ασβεστολίθου.

Ο φυσικός ζεόλιθος αναμεμειγμένος με χαλαζιακή άμμο σε αναλογία 1:2, παρουσιάζει επίσης καλή συμπεριφορά με την πάροδο του χρόνου (Σχήμα 5.5). Το ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών φτάνει το 10% τις πρώτες 4 ώρες, στη συνέχεια αυξάνεται στο 33% μετά από 4 μέρες και στο 87% μετά από 18 μέρες. Υπολογίζεται ότι απομακρύνονται 0,0184 mg φαινολών ανά g ενεργού υλικού.

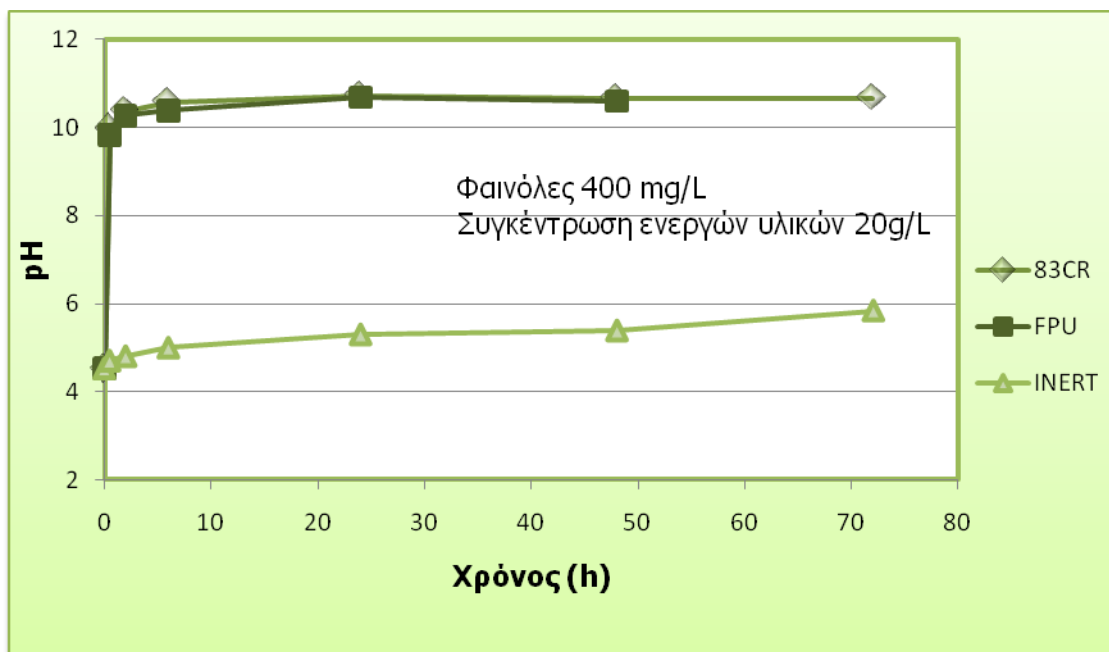
Το πλούσιο σε χαλαζία έδαφος P1 καθώς επίσης και το μείγμα πλούσιου σε μοσχοβίτη εδάφους P2 με χαλαζιακή άμμο, επιτυγχάνει πολύ καλό ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών. Αυτό οφείλεται κυρίως στην απορρόφηση των φαινολών από τον μοσχοβίτη, ο οποίος περιέχεται και στα δύο εδάφη (18% και 39% στο έδαφος P1 και P2 αντιστοίχως). Το 87% των φαινολών στο P1 απομακρύνεται την 1^η ώρα και μετά από κάποιες διακυμάνσεις το ποσοστό απομάκρυνσης αγγίζει το 97%, μετά από 14 ημέρες. Οι φαινόλες απομακρύνονται σταδιακά στο P2/SS όπου μόνο το 23% απομακρύνεται μετά από 20 ώρες, ενώ μετά από 4 και 12 ημέρες η απομάκρυνση αυξάνει σε 75 και 93% αντιστοίχως. Ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι

0,0210 mg και 0,0178 mg ανά g εδάφους P1 και P2 αντίστοιχα. Ο όγκος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 50 mL σε κάθε στήλη η οποία περιείχε 97 g P1 ή 110 g μείγματος χαλαζιακής άμμου και εδάφους P2 (P2/SS).

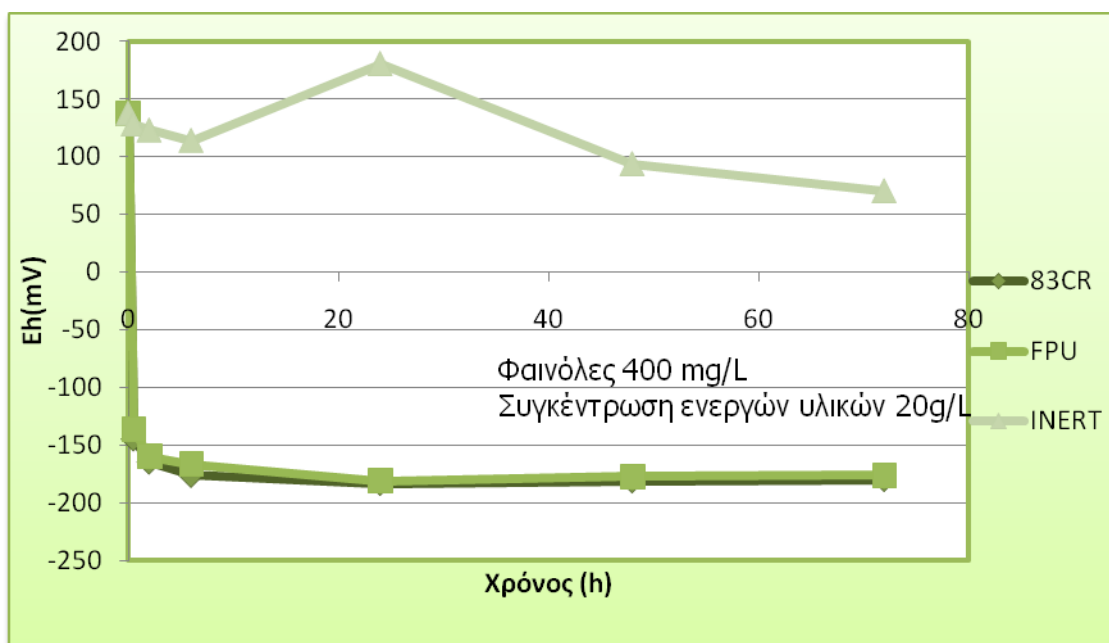
5.2 ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΕΝΕΡΓΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΑΠΟ ΥΑΕ

Τα αποτελέσματα για την εκτίμηση της αποδοτικότητας των υλικών INERT, FPU και 83CR ως προς την απομάκρυνση φαινολών από τα ΥΑΕ, παρουσιάζονται παρακάτω. Στα Σχήματα 5.7 και 5.8 παρουσιάζονται η διακύμανση του pH και Eh αντίστοιχα, σε συνάρτηση με τον χρόνο, των δοκιμών σε κωνικές φιάλες με μαγνητική ανάδευση, για συγκέντρωση ενεργών υλικών 20 g/L. Όπως προκύπτει, από το Σχήμα 5.7, το pH του διαλύματος που περιέχει τα υλικά 83CR και FPU, αυξάνεται απότομα από 4,4 σε περίπου 10, μετά από μόλις 30 λεπτά, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται ελαφρώς και μετά από 72 ώρες φτάνει έως 10,5. Το pH του διαλύματος όπου ως ενεργό υλικό χρησιμοποιήθηκε το υλικό INERT, αυξάνεται σταδιακά και φτάνει την τιμή 5,8 μετά από 72 ώρες. Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) βρίσκονται σε πλήρη αντιστοιχία με τις τιμές του pH (Σχήμα 5.8).

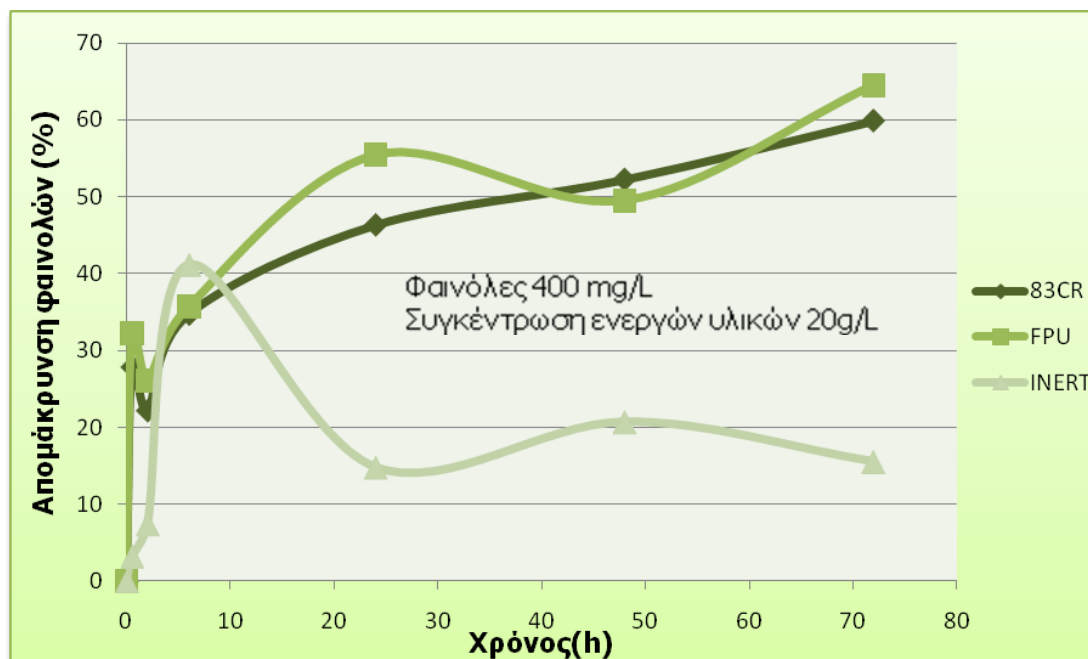
Η απότομη αύξηση του pH των διαλυμάτων που περιείχαν τα υλικά 83CR και FPU, πιθανώς να οφείλεται στην μεγάλη περιεκτικότητά τους σε ανθρακικά ορυκτά, τα οποία έχουν την τάση να εξουδετερώνουν τα όξινα διαλύματα και να αυξάνουν το pH των διαλυμάτων.



ΣΧΗΜΑ 5.7 pH συναρτήσει του χρόνου για συγκέντρωση ενεργών υλικών 20 g/L



ΣΧΗΜΑ 5.8 Δυναμικό Eh συναρτήσει του χρόνου για συγκέντρωση ενεργών υλικών 20 g/L

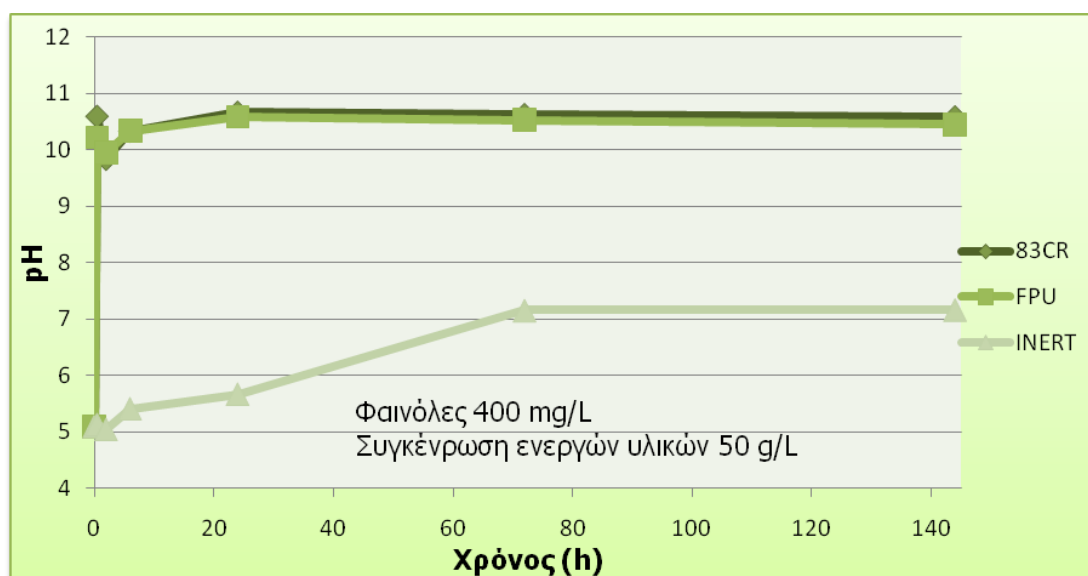


ΣΧΗΜΑ 5.9 Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου για συγκέντρωση ενεργών υλικών 20 g/L

Από το Σχήμα 5.9 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση φαινολών στο διάλυμα με το υλικό 83CR (Standard ποιότητα μαγνησίτη) μειώνεται από 406 mg/L που ήταν η αρχική, σε 293 mg/L μετά από μισή μόλις ώρα με ποσοστό απομάκρυνσης 27,8%. Στη συνέχεια ακολουθεί σταδιακή μείωση φτάνοντας τα 163 mg/L με τελικό ποσοστό απομάκρυνσης 59,9% μετά από 72 ώρες. Όταν χρησιμοποιήθηκε το υλικό FPU (προϊόν αποκονίωσης) παρατηρούμε μείωση της συγκέντρωσης των φαινολών από 406 mg/L σε 275 mg/L και ποσοστό απομάκρυνσης 32,27% την πρώτη μισή ώρα του πειράματος η οποία στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά μέχρι τα 144 mg/L επιτυγχάνοντας ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών 64,5%. Η απομάκρυνση που παρατηρήθηκε για το υλικό INERT (Αδρανές υλικό προερχόμενο από δραστηριότητες εξόρυξης) δεν είναι ικανοποιητική. Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης φαινολών από 406 mg/L σε 239 mg/L μετά από έξι ώρες και ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών 41,1 %, όμως εν συνεχεία και μέχρι το τέλος της πειραματικής περιόδου των 72 ωρών, παρατηρούνται διακυμάνσεις, φτάνοντας σε τελική συγκέντρωση φαινολών 343 mg/L με ποσοστό απομάκρυνσης 15,5%.

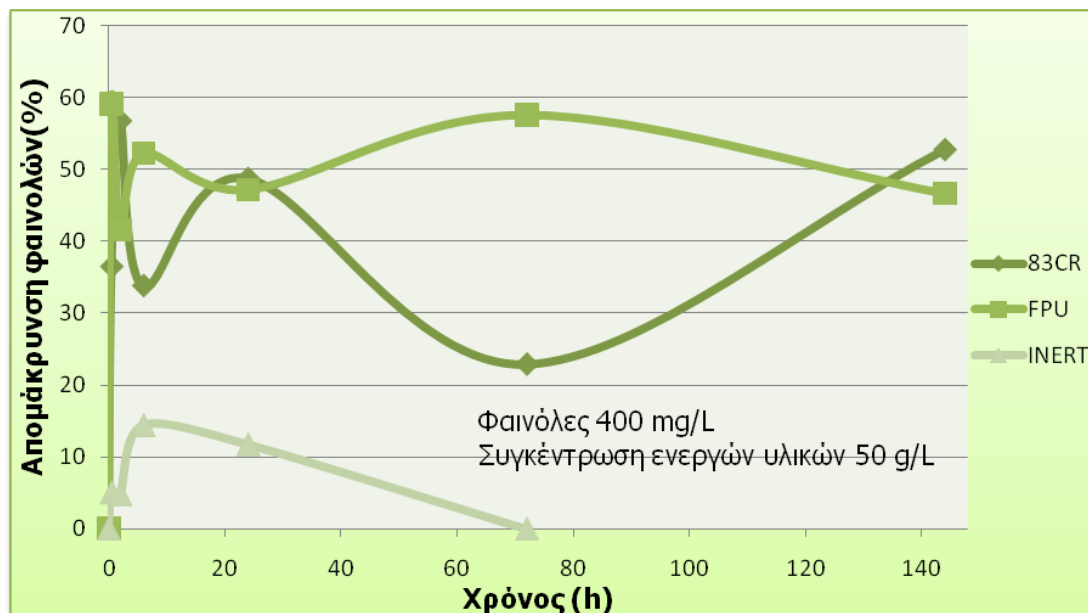
Θεωρείται ότι η απομάκρυνση των φαινολών εξαρτάται από την χημεία του διαλύματος που επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού μέσου, λόγω διάφορων αλληλεπιδράσεων. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και η ορυκτολογική σύσταση των ενεργών υλικών. Τα αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης των φαινολών για τα υλικά 83CR και FPU, πιθανώς να οφείλονται στην μεγάλη περιεκτικότητα των υλικών αυτών σε άμορφα υλικά, καθώς παρουσιάζουν την τάση να αυξάνουν την προσρόφηση φαινολών από τα ΥΑΕ, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5.9.

Στο Σχήμα 5.10 απεικονίζεται το διάγραμμα pH συναρτήσει του χρόνου των δοκιμών σε κωνικές φιάλες με συγκέντρωση ενεργών υλικών 50 g/L, συγκέντρωση 2,5 φορές μεγαλύτερη από αυτή που χρησιμοποιήθηκε στις προηγούμενες δοκιμές. Παρατηρείται ότι το pH των διαλυμάτων που περιείχαν τα υλικά 83CR και FPU κυμάνθηκε στα ίδια επίπεδα. Παρατηρήθηκε αύξηση από την αρχική τιμή 5,09 σε 9,85 και 9,95 αντίστοιχα, μετά από 2 ώρες. Στη συνέχεια σταθεροποιήθηκαν στην τιμή 10,56 και 10,48 αντιστοίχως μέχρι και το τέλος των 144 ωρών. Τέλος το pH στο διάλυμα με το υλικό INERT αυξήθηκε σταδιακά από 5,09 σε 5,67 μετά από 24 ώρες, φτάνοντας την τιμή 7,17 μετά από 144 ώρες. Η αύξηση αυτή, ίσως να οφείλεται στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα ανθρακικών ορυκτών, δολομίτη και μαγνησίτη, που περιέχονται στο INERT, σε σύγκριση με τα άλλα δύο υλικά.



ΣΧΗΜΑ 5.10 pH συναρτήσει του χρόνου για συγκέντρωση ενεργών υλικών 50 g/L

Στο Σχήμα 5.11 φαίνεται το ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δοκιμές σε κωνικές φιάλες με μαγνητική ανάδευση, για συγκέντρωση ενεργών υλικών 50 g/L.



ΣΧΗΜΑ 5.11 Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου για συγκέντρωση ενεργών υλικών 50 g/L με αρχική συγκέντρωση φαινολών 400 mg/L

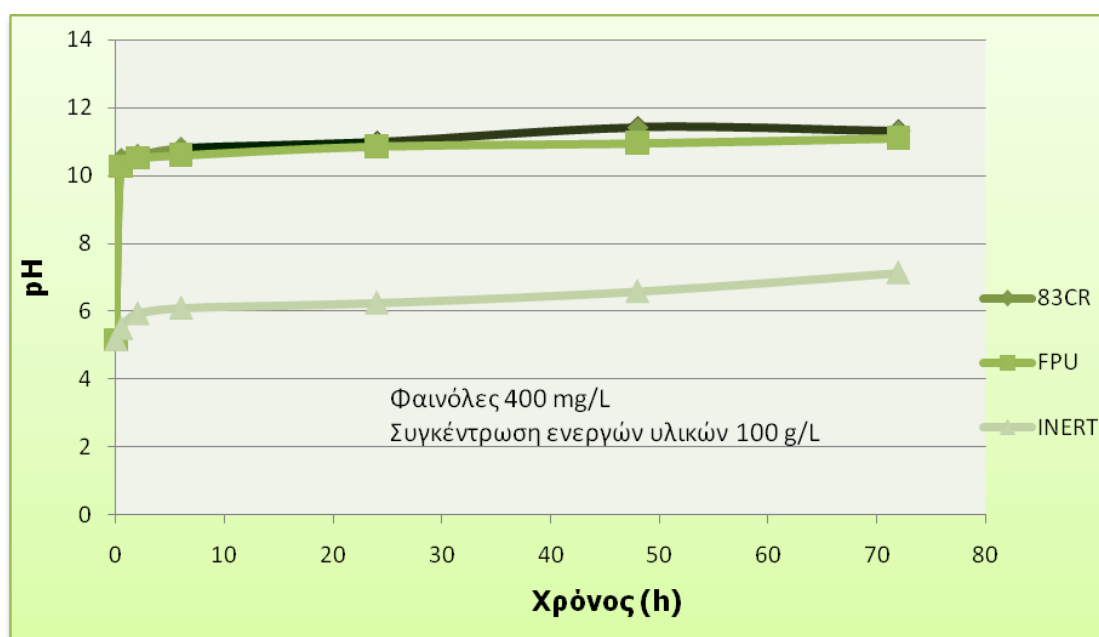
Σε αυτή τη δοκιμή στην οποία η συγκέντρωση των ενεργών υλικών ήταν 50 g/L, παρατηρούνται αρκετές διακυμάνσεις στο ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών. Αναλυτικότερα για το πρώτο διάλυμα με το υλικό 83CR, η συγκέντρωση μειώθηκε μετά από 2 ώρες σε 162 g/L με ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών 56,8%. Στη συνέχεια παρατηρήθηκαν συνεχείς διακυμάνσεις της συγκέντρωσης φτάνοντας στην τελική τιμή 177 g/L με τελικό ποσοστό 52,8% μετά από 6 ημέρες. Στο διάλυμα που περιείχε ως ενεργό υλικό το FPU, την πρώτη μισή ώρα του πειράματος, σημειώθηκε μια μεγάλη απομάκρυνση φαινολών φτάνοντας τα 153 g/L και ποσοστό απομάκρυνσης 59,2%, ενώ μέχρι το τέλος του πειράματος παρατηρήθηκαν μικρές διακυμάνσεις, καταλήγοντας σε 200 g/L, και τελικό ποσοστό απομάκρυνσης 46,7%. Τέλος η απομάκρυνση που παρατηρήθηκε για το υλικό INERT, δεν ήταν ικανοποιητική. Παρατηρήθηκε μικρή μείωση της συγκέντρωσης των φαινολών μέχρι τις 24 πρώτες ώρες φτάνοντας τα 331 g/L με ένα μέσο ποσοστό απομάκρυνσης 9,1%, ενώ την 6^η ημέρα, η τελική συγκέντρωση των φαινολών ήταν ίση με την αρχική. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης 14,4% παρατηρήθηκε στις έξι ώρες.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι οι διακυμάνσεις που παρατηρήθηκαν στη συγκέντρωση των φαινόλων, πιθανόν να οφείλονται στην εκρόφηση που πραγματοποιείται λόγω αντιδράσεων.

Στο Σχήμα 5.12 απεικονίζεται το διάγραμμα pH συναρτήσει του χρόνου των δοκιμών σε κωνικές φιάλες για συγκέντρωση ενεργών υλικών 100 g/L. Όπως προκύπτει, το pH του διαλύματος που περιέχει τα υλικά 83CR και FPU, από την αρχική τιμή 5,09 αυξάνεται απότομα μέχρι την τιμή 10,46 και 10,27 αντίστοιχα και στη συνέχεια παρουσιάζει μια μικρή σταδιακή αύξηση έως 11,31 για το πρώτο υλικό (83CR) και έως 11,11 για το δεύτερο (FPU).

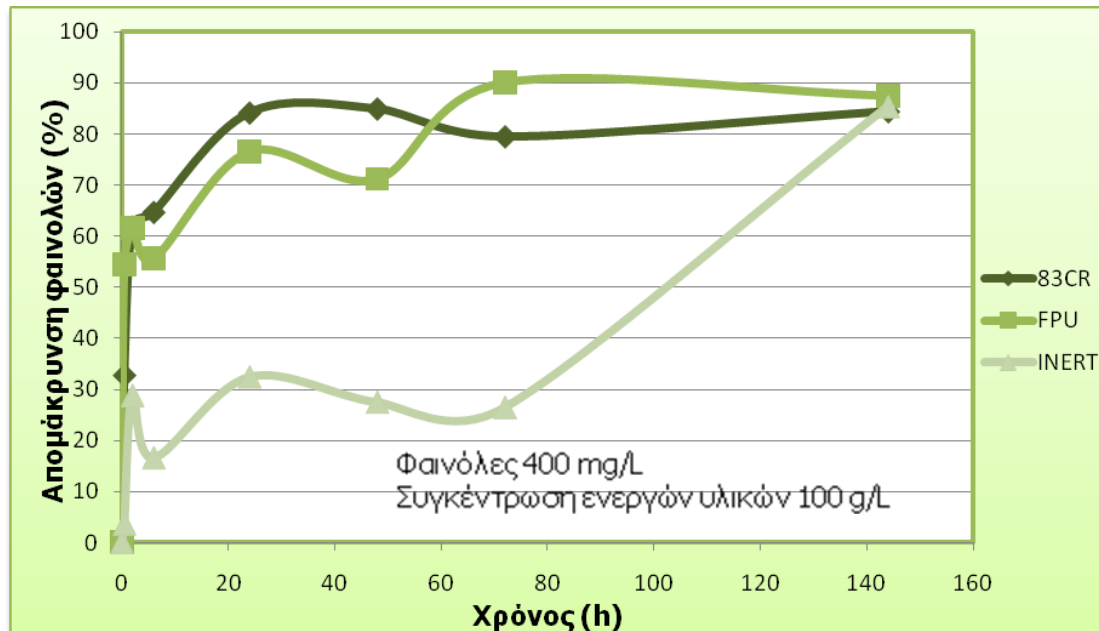
Το pH του τρίτου διαλύματος που περιείχε το υλικό INERT, αυξήθηκε με μικρό και σταθερό ρυθμό από την τιμή 5,09 σε 6,1 μετά από 24 ώρες και σε 7,1 μετά από 72 ώρες.

Η αύξηση του pH του διαλύματος και για τις τρεις συγκεντρώσεις του υλικού INERT, πιθανώς να οφείλεται στην μεγάλη περιεκτικότητα των ανθρακικών ορυκτών, καθώς έχουν την τάση να αυξάνουν το pH του διαλύματος. Όμως ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα σε ανθρακικά, παρατηρείται ότι το pH του διαλύματος που περιείχε το υλικό INERT αυξάνεται λιγότερο από τα pH των διαλυμάτων που περιείχαν τα υλικά 83CR και FPU. Πιθανόν αυτό να οφείλεται στην μεγάλη περιεκτικότητα του υλικού INERT σε SiO_2 , καθώς ένα μέρος των ανθρακικών ορυκτών εγκλωβίζεται μέσα στο πλέγμα του χαλαζία και δεν διαλυτοποιούνται πλήρως.



ΣΧΗΜΑ 5.12 pH συναρτήσει του χρόνου για συγκέντρωση φαινολών 400 mg/L και ενεργών υλικών 100 g/L

Το Σχήμα 5.13 παρουσιάζει το ποσοστό απομάκρυνσης σε συνάρτηση με το χρόνο για τα τρία ενεργά υλικά, συγκέντρωσης 100 g/L.



ΣΧΗΜΑ 5.13 Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου για συγκέντρωση ενεργών υλικών 100 g/L με αρχική συγκέντρωση φαινολών 400 mg/L

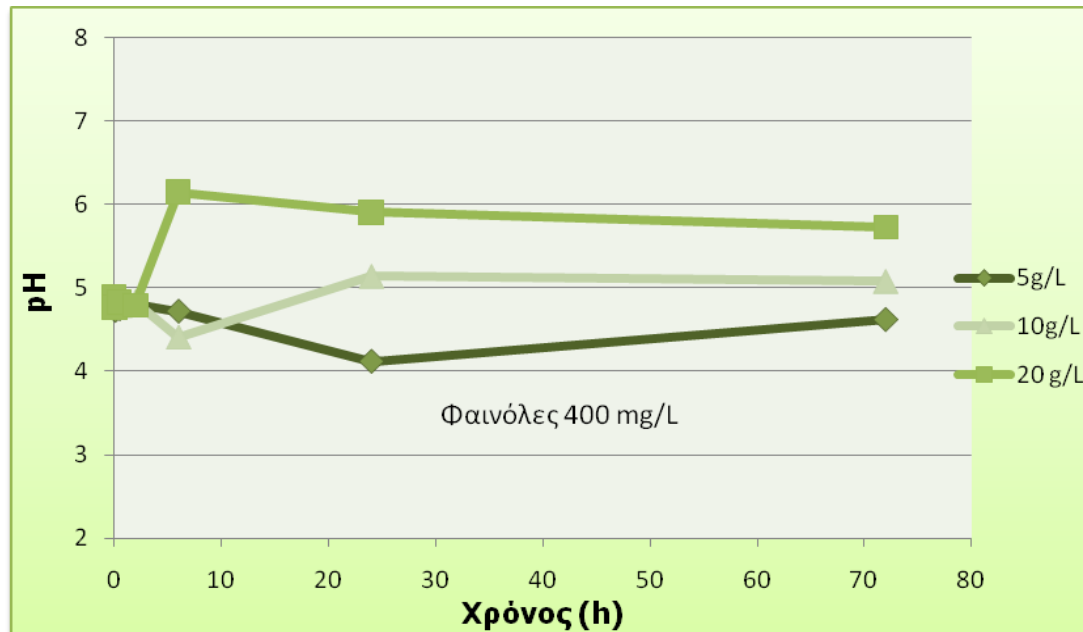
Και τα τρία ενεργά υλικά παρουσιάζουν πολύ ικανοποιητικό τελικό ποσοστό απομάκρυνσης. Η συγκέντρωση των φαινολών στο πρώτο διάλυμα με το 83CR μειώθηκε σε 259 mg/L την πρώτη μισή ώρα με ποσοστό απομάκρυνσης 54,4% ενώ στις δύο ώρες έφτασε το 61,8%. Στη συνέχεια και μετά από 6 ημέρες παρατηρήθηκε συνεχής μείωση, φτάνοντας τα 60 mg/L με τελικό ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών 84,5%. Στο διάλυμα που περιείχε το υλικό FPU, η συγκέντρωση των φαινολών μειώθηκε στα 148 mg/L μετά από δύο ώρες, φτάνοντας σε ποσοστό απομάκρυνσης το 61,6%, ενώ κατέληξε στο τέλος του πειράματος, μετά από μικρές διακυμάνσεις, στα 48 mg/L με ποσοστό 87,5% Τέλος, ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση για το υλικό INERT μετά από μισή ώρα ήταν μόλις 3,63% με τιμή 371 mg/L, μετά από μικρές διακυμάνσεις, όπως παρατηρούνται στο Σχήμα 5.13, σημειώθηκε πολύ μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης 85,5 % και η τελική συγκέντρωση των φαινολών μειώθηκε σε 56 mg/L μετά από 6 ημέρες.

5.3 ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΑΠΟ ΥΑΕ

Τα αποτελέσματα για την εκτίμηση της αποδοτικότητας του Fe^0 ως προς την απομάκρυνση φαινολών από ΥΑΕ, παρουσιάζονται παρακάτω. Η πειραματική διαδικασία σε κωνικές φιάλες περιλαμβάνει 5 στάδια. Χρησιμοποιήθηκαν δύο όγκοι H_2O_2 , 20 mL και 10 mL, ώστε να εκτιμηθεί η αποδοτικότητα του στοιχειακού σιδήρου κατά την υλοποίηση αντιδράσεων Fenton. Στο πρώτο στάδιο χρησιμοποιήθηκαν 200 mL ΥΑΕ τριφασικών ελαιοτριβείων, ενώ σε κάθε φιάλη προστέθηκαν 20 mL H_2O_2 και διαφορετική συγκέντρωση Fe^0 . Τα χαρακτηριστικά των ΥΑΕ έχουν ως εξής:

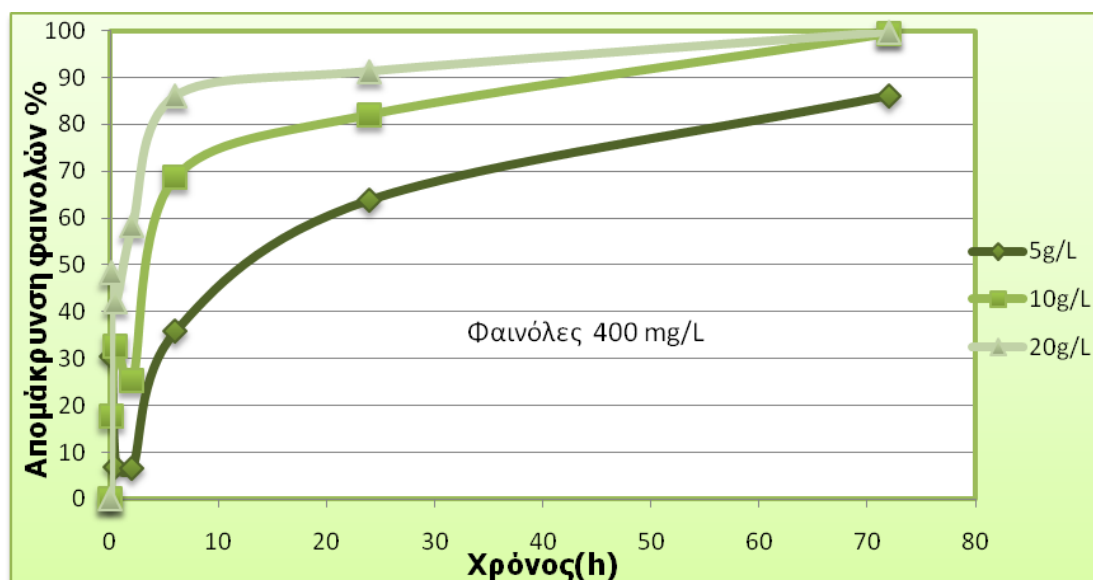
pH	Eh(mV)	EC(mS/cm ²)
4,89	121,6	11,6

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 5.14, και για τις τρεις συγκεντρώσεις, το pH διατηρεί μια γενικά σταθερή τιμή. Στο διάλυμα με συγκέντρωση 5 g/L Fe^0 , μειώνεται από την τιμή 4,89 σε 4,62 μετά από μικρές διακυμάνσεις. Το pH του διαλύματος που περιείχε 10 g/L Fe^0 μειώνεται σε 4,41 μετά από 6 ώρες και στη συνέχεια αυξάνεται μέχρι την τιμή 5,08 μετά από 72 ώρες. Τέλος στο διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση (20 g/L Fe^0), μειώνεται σε 4,83 και στη συνέχεια σε 4,79 μετά από 2 ώρες, και μετά από 6 ώρες αυξάνεται μέχρι την τιμή 6,15 και τελικά μειώνεται στην τιμή 5,73. Το Eh κυμαίνεται σε αντιστοιχία με το pH.



ΣΧΗΜΑ 5.14 pH συναρτήσει του χρόνου κατά την απομάκρυνση φαινόλων από ΥΑΕ με τη χρήση 5, 10 και 20 g/L Fe^0 και 20 mL H_2O_2

Στο Σχήμα 5.15 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση φαινόλων συναρτήσει του χρόνου, μετά από την προσθήκη 20 mL H_2O_2 σε κάθε φιάλη που περιείχε 200 mL ΥΑΕ και 5, 10, 20 g/L Fe^0 αντιστοίχως.



ΣΧΗΜΑ 5.15 Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινόλων από ΥΑΕ συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση 5, 10 και 20 g/L Fe^0 και 20 mL H_2O_2

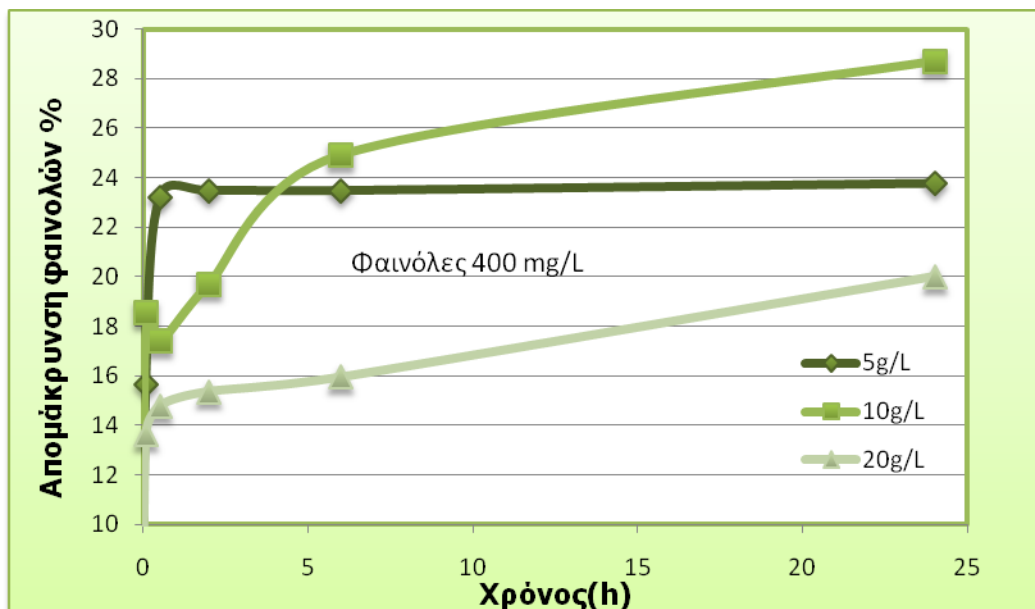
Στα πρώτα 5 λεπτά, το ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών για συγκέντρωση Fe^0 5 g/L έφτασε το 30% (η συγκέντρωση των φαινολών μειώθηκε σε 241 mg/L από την αρχική τιμή των 400 mg/L). Στη συνέχεια μέχρι και την δεύτερη ώρα παρουσιάστηκε αύξηση της συγκέντρωσης μέχρι την τιμή των 330 mg/L, ώστε τελικά να μειωθεί σταδιακά στα 48 mg/L μετά από 3 ημέρες με πολύ καλό ποσοστό απομάκρυνσης 86,1%. Για συγκέντρωση Fe^0 10 g/L, από την πρώτη μισή ώρα το ποσοστό απομάκρυνσης έφτασε το 32,7%, αυξανόμενο συνεχώς έως ότου φτάσει στο τελικό 99,4% και στην τελική παραμένουσα συγκέντρωση φαινολών 2 mg/L. Τέλος στο διάλυμα συγκέντρωσης 20 g/L Fe^0 έφτασε το 48,3% από τα πέντε πρώτα λεπτά μειώνοντας τη συγκέντρωση σε 179 mg/L. Μετά από μικρή αύξηση μέχρι την τιμή των 200 mg/L μετά από μισή ώρα, παρατηρήθηκε πάλι μείωση της συγκέντρωσης των φαινολών μέχρι την τελική τιμή του 1 mg/L με εξαιρετικό τελικό ποσοστό απομάκρυνσης 99,7%.

Παρατηρείται ότι στο διάλυμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση στοιχειακού σιδήρου (20 g/L), εμφανίζεται η μεγαλύτερη αύξηση του pH, καθώς και το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών. Η απομάκρυνση των φαινολών θεωρείται ότι οφείλεται στις αντιδράσεις Fenton. Αυξάνεται ο ρυθμός παραγωγής ριζών υδροξυλίου με αποτέλεσμα να αυξάνεται το pH και η προσρόφηση των φαινολών. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του στοιχειακού σιδήρου, τόσο περισσότερες ρίζες υδροξυλίου παράγονται, επομένως τα αποτελέσματα της αντίδρασης Fenton είναι περισσότερο εμφανή.

Στο δεύτερο στάδιο των δοκιμών, το οποίο ήταν ανεξάρτητο από το προηγούμενο, χρησιμοποιήθηκαν 200 mL YAE τριφασικών ελαιοτριβείων σε κωνικές φιάλες με σταθερή συγκέντρωση νέου στοιχειακού σιδήρου (5, 10 και 20 g/L), ενώ μειώθηκε ο όγκος του H_2O_2 που προστέθηκε σε 10 mL.

Μετά από την προσθήκη 10 mL H_2O_2 σε κάθε φιάλη που περιείχε 200 mL YAE, το pH και για τις δύο πρώτες συγκεντρώσεις Fe^0 , μειώθηκε από την αρχική τιμή 4,86 σε 4,57 και 4,47 αντίστοιχα μετά από 2 ώρες, και εν συνεχεία μετά από μια μικρή αύξηση, σταθεροποιήθηκε στην τιμή 4,49 και 4,47 για τις συγκεντρώσεις 5 και 10 g/L. Όσον αφορά το διάλυμα συγκέντρωσης 20 g/L Fe^0 , στις τιμές του pH συναρτήσει του χρόνου, παρατηρήθηκαν διακυμάνσεις, αλλά γενικότερα η τιμή του pH μειώθηκε σε σύγκριση με την αρχική 4,86 και σταθεροποιήθηκε σε 4,44 στο τέλος του πειράματος (24 ώρες).

Στο Σχήμα 5.16 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου, με χρήση διαφορετικών ποσοτήτων στοιχειακού σιδήρου (5, 10 και 20 g/L) μετά από την προσθήκη 10 mL H_2O_2 σε κάθε φιάλη.



ΣΧΗΜΑ 5.16 Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών από ΥΑΕ συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση 5, 10 και 20 g/L Fe^0 και 10 mL H_2O_2

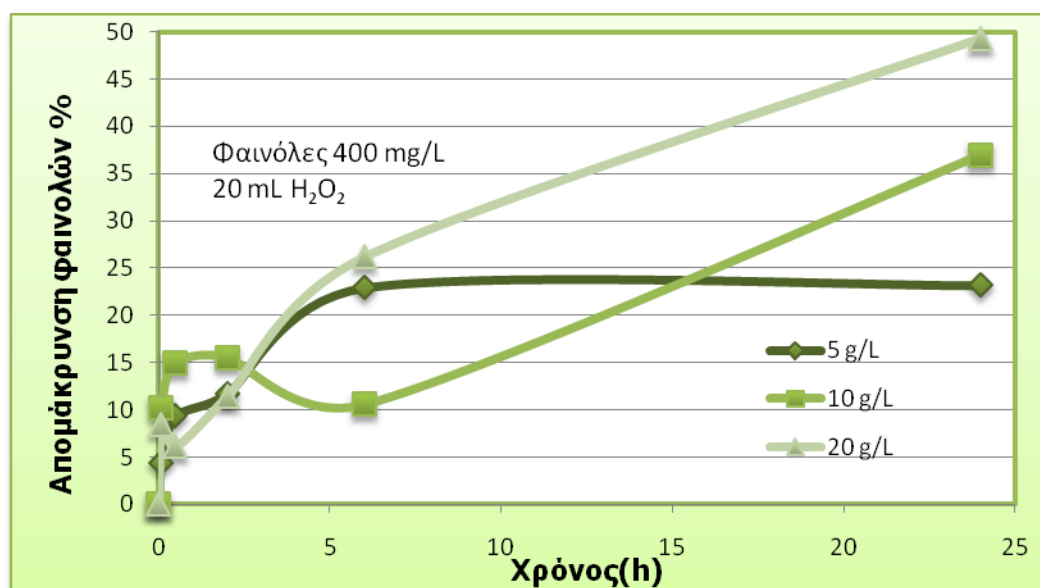
Στο διάλυμα που περιείχε 5 g/L στοιχειακού σιδήρου την πρώτη μισή ώρα το ποσοστό απομάκρυνσης έφτασε στο 23,1% και διατηρήθηκε σχεδόν σταθερό μέχρι το τέλος του πειράματος. Στο διάλυμα με συγκέντρωση 10 g/L Fe^0 παρουσιάστηκε μείωση τα πρώτα πέντε λεπτά μέχρι την τιμή 281 mg/L και ποσοστό απομάκρυνσης 18,6%, ενώ στη συνέχεια, μετά από μια παροδική μικρή αύξηση, συνέχισε να μειώνεται μέχρι την τελική τιμή 246 mg/L και ποσοστό απομάκρυνσης 28,7%. Από το τρίτο διάλυμα που περιείχε 20 g/L στοιχειακού σιδήρου, απομακρύνθηκαν μόνο 69 mg/L φαινολών (μειώθηκε σε 276 mg/L) με μικρό ρυθμό και ποσοστό μόνο 20%. Για το λόγο αυτό και λαμβάνοντας υπ' όψιν τα πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα της πρώτης σειράς, στις υπόλοιπες σειρές προστέθηκαν 20 mL H_2O_2 .

Στη συνέχεια έγινε η 1^η επαναχρησιμοποίηση του Fe^0 σε συγκεντρώσεις 5, 10 και 20 g/L, μετά από έκπλυση με αραιό HCl, με προσθήκη 20 mL H_2O_2 σε κάθε φιάλη.

Το pH του διαλύματος με συγκέντρωση 5 g/L στοιχειακού σιδήρου μειώθηκε σταδιακά από την αρχή του πειράματος μέχρι το τέλος από 4,79 σε 4,47 (με Eh που έφτασε από 130,1 mV σε 144,8 mV). Όσον αφορά το pH όταν η συγκέντρωση του

στοιχειακού σιδήρου ήταν 10 g/L Fe^0 , την πρώτη μισή ώρα μειώθηκε μέχρι την τιμή 4,64, εν συνεχεία διατηρήθηκε σταθερό μέχρι και την έκτη ώρα, για να καταλήξει στην τελική τιμή 4,51 (με Eh που έφτασε σε 143,2 mV). Τέλος στο διάγραμμα του pH συναρτήσει του χρόνου για συγκέντρωση Fe^0 20 g/L, παρατηρείται μια μείωση την πρώτη μισή ώρα μέχρι την τιμή 4,65 και στη συνέχεια αυξάνεται μέχρι το τέλος των 24 ωρών σε 4,98 (με Eh που φτάνει 115,8 mV).

Στο Σχήμα 5.17 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου, μετά από την 1^η επαναχρησιμοποίηση του στοιχειακού σιδήρου.



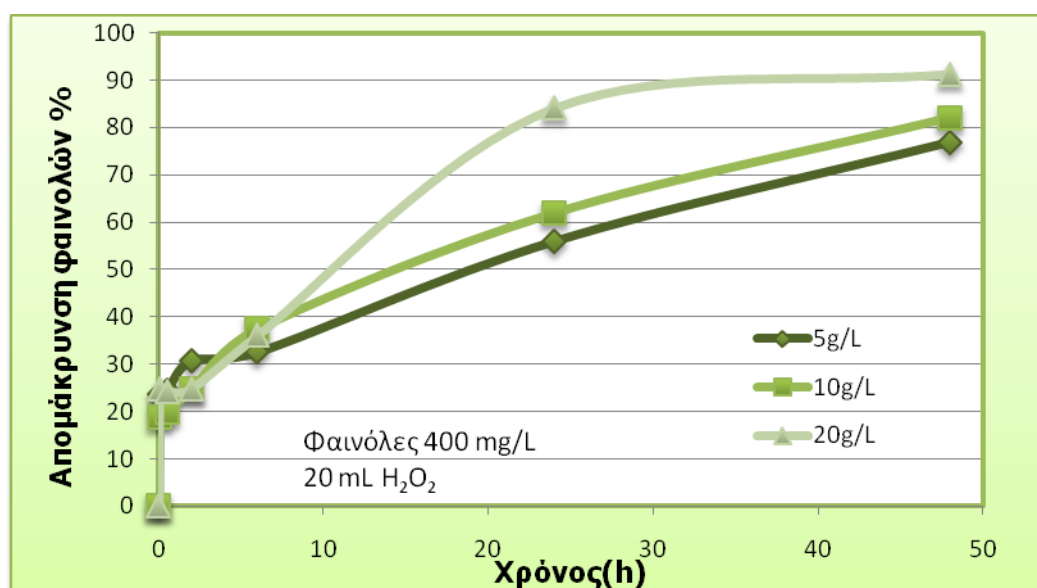
ΣΧΗΜΑ 5.17 Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών από ΥΑΕ με χρήση Fe^0 μετά την 1η επαναχρησιμοποίηση, συναρτήσει του χρόνου

Την πρώτη μισή ώρα παρατηρήθηκε μικρή απομάκρυνση φαινολών στο διάλυμα που περιείχε 5 g/L Fe^0 μειώνοντας την αρχική τιμή σε 326 mg/L με τον μικρό αυτό ρυθμό μείωσης να συνεχίζεται μέχρι και το τέλος των 24 ωρών φτάνοντας τα 262 mg/L και ποσοστό απομάκρυνσης 23,2%. Στο διάλυμα που περιείχε 10 g/L Fe^0 μετά από 2 ώρες η συγκέντρωση φαινολών μειώθηκε στα 288 mg/L με ποσοστό απομάκρυνσης 15,5% και στη συνέχεια μετά από μικρή αύξηση, κατέληξε στην τιμή 215 mg/L με τελικό ποσοστό απομάκρυνσης 36,9%. Τέλος, στο διάλυμα που περιείχε 20 g/L Fe^0 , τα πρώτα 5 λεπτά προσροφήθηκαν 29 mg/L (μειώνοντας την αρχική τιμή σε 312 mg/L) με ποσοστό απομάκρυνσης 8,5%, στη συνέχεια ακολούθησε αύξηση μέχρι την τιμή 320 mg/L και στη συνέχεια μειώθηκε σταδιακά μέχρι την τιμή 173 mg/L με ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών 49,3%.

Ακολούθησε η 2^η επαναχρησιμοποίηση του Fe^0 .

Το pH του διαλύματος που περιείχε την μικρότερη ποσότητα Fe^0 , από την τιμή 4,8 στην αρχή του πειράματος κατέληξε σταδιακά στην τιμή 4,08 μετά από 48 ώρες. Στο διάλυμα συγκέντρωσης 10 g/L στοιχειακού σιδήρου, το pH διατηρήθηκε σταθερό τις δύο πρώτες ώρες και στη συνέχεια μειώθηκε, με ενδιάμεσες τιμές 4,71, 4,64 και 4,38, μέχρι την τελική τιμή 3,97. Τέλος, όσον αφορά το pH του διαλύματος που περιείχε 20 g/L Fe^0 , μειώθηκε τα πρώτα λεπτά σε 4,69 και μέχρι και τις έξι ώρες παρατηρήθηκαν διακυμάνσεις. Τελικά σταθεροποιήθηκε στην τιμή 3,9 μετά από 48 ώρες. Το Eh από την αρχική τιμή 126,4 mV αυξήθηκε σε 167,2, 174 και 177,1 mV για τις τρεις συγκεντρώσεις σιδήρου αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 5.18 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου, μετά από την 2^η επαναχρησιμοποίηση του σιδήρου.



ΣΧΗΜΑ 5.18 Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών από ΥΑΕ με χρήση Fe^0 μετά την 2^η επαναχρησιμοποίηση, συναρτήσει του χρόνου

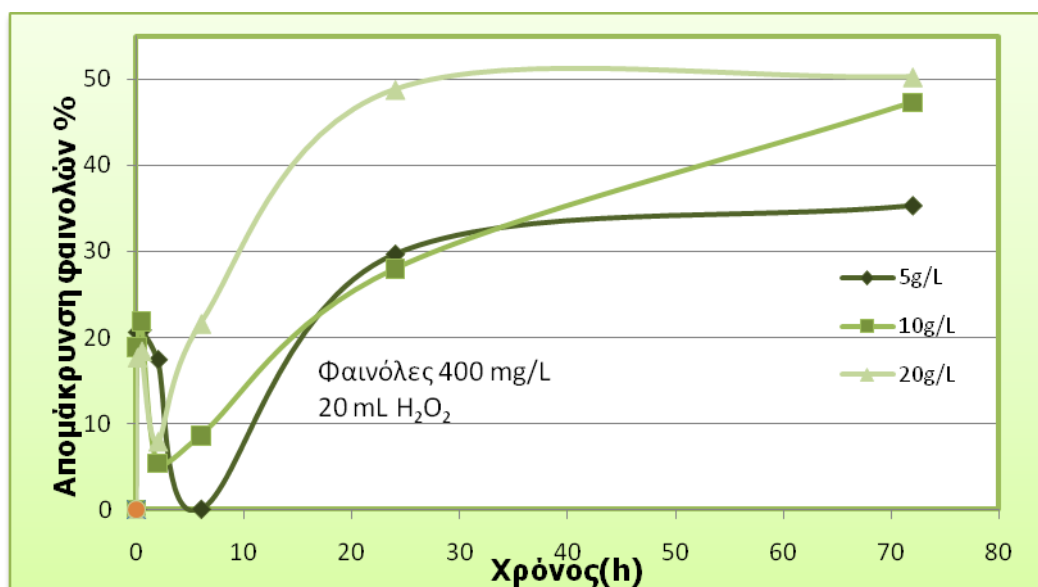
Μετά την δεύτερη επαναχρησιμοποίηση του στοιχειακού σιδήρου, παρουσιάζεται πολύ ικανοποιητική ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών. Παρατηρώντας τα δεδομένα του Σχήματος 5.18, παρατηρούμε ότι το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών για συγκεντρώσεις 5, 10 και 20 g/L Fe^0 αυξάνεται συνεχώς, σε 76,9% και 82,1%, φτάνοντας από την αρχική συγκέντρωση σε 84 και 64 mg/L αντίστοιχως. Αξίζει να σημειωθεί ότι την πρώτη μισή ώρα, απομακρύνθηκε

το 24,6% των φαινολών από το διάλυμα που περιείχε 5 g/L Fe^0 και 19,8% από αυτό των 10 g/L. Στο διάλυμα με συγκέντρωση 20 g/L στοιχειακού σιδήρου, η συγκέντρωση των φαινολών μειώθηκε τα πρώτα 5 λεπτά στην τιμή 260 mg/L και παρέμεινε σταθερή μέχρι τις 2 ώρες. Εν συνεχεία όμως μειώθηκε μέχρι την τελική τιμή των 30 mg/L, με πολύ ικανοποιητικό ποσοστό απομάκρυνσης 91,4%.

Η τρίτη επαναχρησιμοποίηση του Fe^0 αποτελεί το τελευταίο στάδιο των δοκιμών.

Το pH του διαλύματος που περιείχε 5 g/L Fe^0 μειώθηκε από την αρχική τιμή 5,42 σε 5,11 τις πρώτες δύο ώρες και στη συνέχεια μειώθηκε, με μεγαλύτερο ρυθμό, έως την τιμή 4,66 μετά από 72 ώρες. Όσον αφορά την συγκέντρωση των 10 g/L στοιχειακού σιδήρου, το pH μειώθηκε μέχρι την τιμή 4,97 μετά από έξι ώρες και στη συνέχεια διατηρήθηκε σταθερό με τιμή 4,87 μετά από 72 ώρες. Τέλος για συγκέντρωση 20 g/L Fe^0 το pH κινήθηκε πτωτικά μέχρι και τις 24 ώρες μέχρι την τιμή 4,82 και στη συνέχεια αυξήθηκε σε 5,26. Το Eh κυμαίνεται σε αντιστοιχία με το pH.

Στο Σχήμα 5.19 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου, μετά από την 3^η επαναχρησιμοποίηση του σιδήρου.



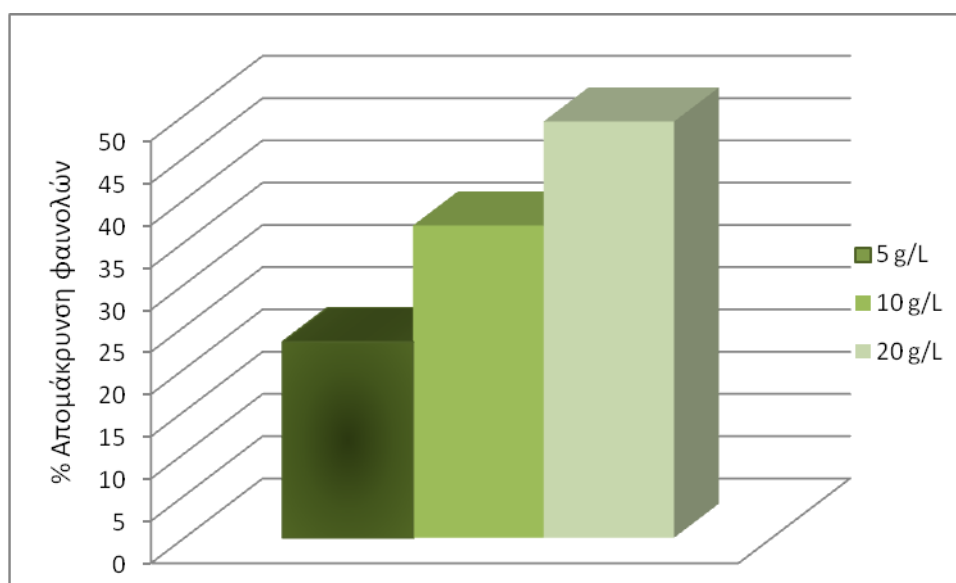
ΣΧΗΜΑ 5.19 Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών από ΥΑΕ μετά την 3^η επαναχρησιμοποίηση του Fe^0 , συναρτήσει του χρόνου

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 5.19, στο διάλυμα με συγκέντρωση 5 g/L Fe^0 , η συγκέντρωση των φαινολών μειώθηκε την πρώτη μισή ώρα από την αρχική τιμή

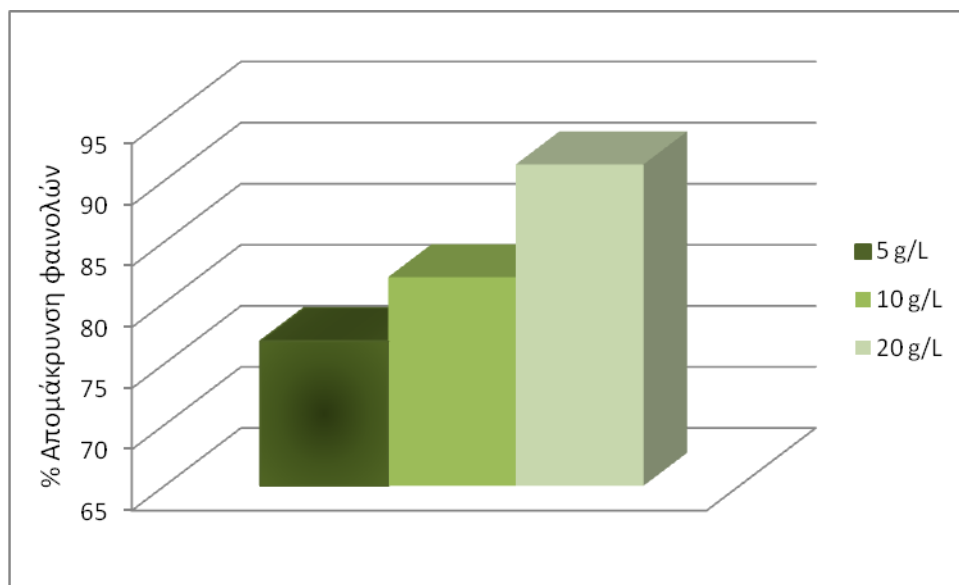
σε 323 mg/L με ποσοστό απομάκρυνσης 20,8%, ενώ στη συνέχεια, μέχρι και την 6^η ώρα αυξήθηκε μέχρι την τιμή 385 mg/L. Τελικά μειώθηκε ξανά στην τιμή 264 mg/L, με τελικό ποσοστό απομάκρυνσης 35,3%. Στο διάλυμα που περιείχε 10 g/L Fe^0 μετά από μισή ώρα, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης των φαινολών στα 319 mg/L με ποσοστό απομάκρυνσης 21,8%, ενώ στη συνέχεια, αυξήθηκε απότομα στην τιμή 386 mg/L, μέχρι να καταλήξει στην τελική τιμή 215 mg/L με τελικό ποσοστό απομάκρυνσης 47,3%. Όσον αφορά το διάλυμα των 20 g/L Fe^0 , παρατηρήθηκε μείωση φτάνοντας 333 mg/L σε μισή ώρα με αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης 18,4% και μετά από διακυμάνσεις, κατέληξε στην τελική 203 mg/L με ποσοστό απομάκρυνσης 50,2%.

Λαμβάνοντας υπόψη την αντίδραση Fenton, από τα διαγράμματα 5.17, 5.18 και 5.19 παρατηρείται επίσης ότι όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση του στοιχειακού σιδήρου που υπάρχει στο διάλυμα και αντιδρά με το H_2O_2 , τόσο μικρότερη είναι η αποδόμηση των φαινολών. Επομένως περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα παρουσίασαν τα διαλύματα που περιείχαν 20 g/L επαναχρησιμοποιούμενου Fe^0 , επιτυγχάνεται ποσοστό απομάκρυνσης 49,3%, 91,4 και 50,2% αντίστοιχα.

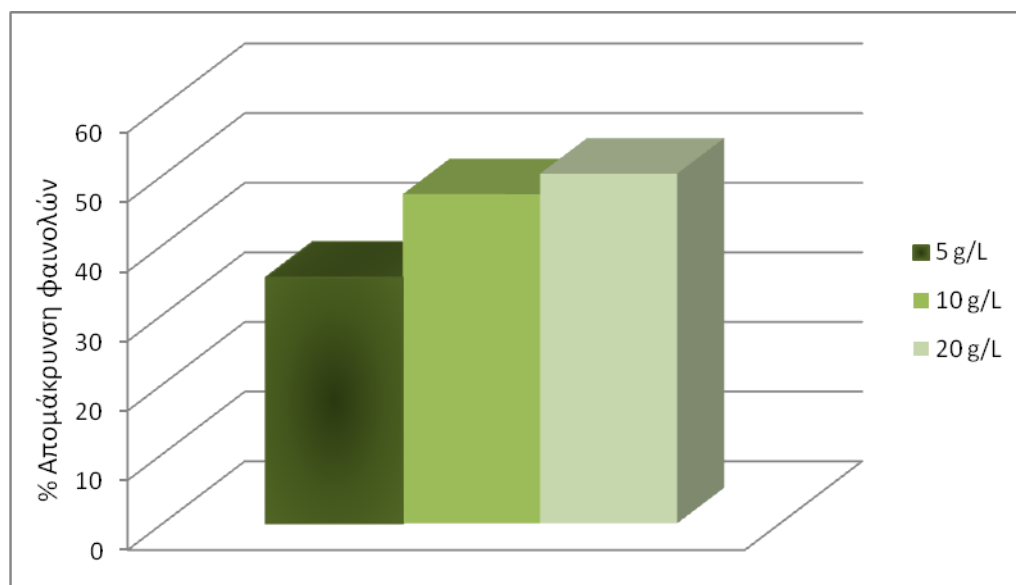
Τα Σχήματα 5.20-5.22 παρουσιάζουν συγκεντρωτικά την αποδοτικότητα του επαναχρησιμοποιούμενου στοιχειακού σιδήρου, παρουσία H_2O_2 , ως προς την απομάκρυνση φαινολών από ΥΑΕ.



ΣΧΗΜΑ 5.20 Συγκεντρωτικό ιστόγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης φαινολών μετά την 1^η επαναχρησιμοποίηση του Fe^0 , παρουσία 20 mL H_2O_2



ΣΧΗΜΑ 5.21 Συγκεντρωτικό ιστόγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης φαινολών μετά την 2^η επαναχρησιμοποίηση του Fe^0 , παρουσία 20 mL H_2O_2



ΣΧΗΜΑ 5.22 Συγκεντρωτικό ιστόγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης φαινολών μετά την 3^η επαναχρησιμοποίηση του Fe^0 , παρουσία 20 mL H_2O_2

Όπως παρατηρείται, η 2^η επαναχρησιμοποίηση του στοιχεικού σιδήρου οδήγησε σε υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης φαινολών από τα ΥΑΕ σε σύγκριση με την 1^η. Πιθανώς να οφείλεται στην μεγαλύτερη ελεύθερη επιφάνεια των κόκκων του στοιχειακού σιδήρου λόγω διάβρωσης, η οποία προκαλεί μεγαλύτερη προσρόφηση των φαινολών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Από το πρώτο πειραματικό μέρος των δοκιμών σε στήλες που πραγματοποιήθηκε για την μελέτη της αποδοτικότητας των επτά υλικών ως προς την απομάκρυνση φαινολών από συνθετικά διαλύματα, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η χρήση ενεργού άνθρακα οδήγησε σε πλήρη απομάκρυνση φαινολών, με αρχική συγκέντρωση 400 mg/L, μετά από 20 ώρες, ενώ το pH ήταν περίπου 9.
- Ο στοιχειακός σίδηρος (ZVI) εμφάνισε μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης 70,24% μετά από 6 ημέρες, ενώ μετά από 20 ημέρες η απομάκρυνση μειώθηκε σε 41,67%.
- Η χρήση φυσικού ζεόλιθου οδήγησε στο πολύ ικανοποιητικό ποσοστό απομάκρυνσης 87,38% μετά όμως από 18 ημέρες.
- Ο λεπτόκοκκος ασβεστόλιθος εμφάνισε μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών, μετά από 15 ημέρες, 62,62%.
- Το οργανικό υλικό προκάλεσε 77,38% απομάκρυνση φαινολών μετά από 20 ώρες, ενώ το pH ήταν περίπου 6,8. Εκτιμάται ότι η αποδοτικότητα του οργανικού υλικού θα ήταν πολύ καλύτερη για μεγαλύτερη χρονική περίοδο, εάν χρησιμοποιούνταν μεγαλύτερη ποσότητα ή εναλλακτικά εάν χρησιμοποιούνταν δύο στήλες στη σειρά ώστε να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής.
- Το πλούσιο σε χαλαζία έδαφος Παλαιόχωρας P1, εμφάνισε πολύ υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών 97,14%, μετά από 14 ημέρες με μέση τιμή pH 7,5. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά από 6 ημέρες, το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν εξίσου υψηλό 85,5%.
- Το πλούσιο σε μοσχοβίτη έδαφος Παλαιόχωρας P2, παρουσίασε επίσης υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης 93,33% μετά από 12 ημέρες, ενώ στην μέχρι καιπαρόλο που την πρώτη μέρα του πειράματος, τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν πολύ χαμηλά.
- Η αποδοτικότητα των ενεργών υλικών έχει την εξής σειρά:

AC>έδαφος P1> έδαφος P2>φυσικός ζεόλιθος>GOM>ZVI>ασβεστόλιθος

- Ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των φαινολών θεωρείται ότι είναι η ρόφησή τους στις ενεργές θέσεις των χρησιμοποιούμενων υλικών και στα υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια.

Όσον αφορά στην απομάκρυνση φαινολών από ΥΑΕ σε κωνικές φιάλες χρησιμοποιώντας διάφορες συγκεντρώσεις προϊόντων μαγνησίτη, προκύπτει ότι:

- Το υλικό INERT (αδρανές υλικό) παρουσίασε μόνο σε μεγάλες συγκεντρώσεις ικανοποιητικό ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών με αρχική συγκέντρωση 400 mg/L. Συγκέντρωση 10 g/L οδήγησε σε ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών 85,5% μετά από 6 ημέρες.
- Το υλικό 83CR (Standard ποιότητα μαγνησίτη) σε συγκέντρωση 10 g/L παρουσίασε πολύ ικανοποιητική απομάκρυνση 84,5% μετά από 6 ημέρες .
- Ομοίως το υλικό FPU (Προϊόν αποκονίωσης) σε συγκέντρωση 10 g/L εμφάνισε ικανοποιητικό ποσοστό απομάκρυνσης 87,5% μετά από 6 ημέρες.

Όσον αφορά την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φαινολών από ΥΑΕ με τη χρήση στοιχειακού σιδήρου Fe^0 παρουσία H_2O_2 , μετά από τρεις επαναχρησιμοποιήσεις του, τα συμπεράσματα παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

- Ο στοιχειακός σίδηρος Fe^0 σε συγκέντρωση 5, 10 και 20 g/L, παρουσία 20 mL H_2O_2 , ώστε να υλοποιηθούν αντιδράσεις Fenton, εμφάνισε πολύ υψηλό ποσοστό αποδόμησης των φαινολών 86,1%, 99,4% και 99,7% αντίστοιχως για, μετά από τρεις ημέρες. Την πρώτη ημέρα τα αντίστοιχα ποσοστά αποδόμησης φαινολών έφτασαν 63,9%, 82,1% και 91,3% για τις τρεις συγκεντρώσεις σιδήρου αντίστοιχα.
- Ο στοιχειακός σίδηρος μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί καθώς μετά από έκπλυση και καθαρισμό πέτυχε ποσοστό αποδόμησης των φαινολών για συγκέντρωση 20 g/L Fe^0 49,3% μετά την 1^η επαναχρησιμοποίησή του, 91,3% μετά την δεύτερη επαναχρησιμοποίηση και 50,2% μετά την τρίτη επαναχρησιμοποίηση.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Badawy M.I., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A. , (2005). Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater.
- [2] Boskou, G., Salta, F.N., Chrysostomou, S., Mylona, A., Chiou, A., Andrikopoulos, N.K., 2006. Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the Greek market. *Food Chemistry* 94, 558 – 564.
- [3] 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.
- [4] Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32, 33-177.
- [5] Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poulios, I., Mantzavinos, D., (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83, 769-776.
- [6] Davis, T.A., Mucci, A. and Volesky, B. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.* 37 (18) 4311-4330.
- [7] Hajjouji, H.El., Barje, F., Pinelli, E., Bailly, J.-R., Richard, C., Winterton, P., Revel, J.-C., Hafidi, M., 2008. Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW). *Bioresource Technology* 99, 7264 – 7269
- [8] Hamdi, M. (2004). Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion, *Appl Biochem Biotech* 37: 155–163.
- [9] 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, *Agricultural Water Management* 82: 354–370.
- [10] Mantzavinos, D., Kalogerakis, N. (2005). Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes – an overview. *Environment International* 31, 289-295.
- [11] McNamara, C.J., Anastasiou, C.C., O' Flaherty, V., Mitchell, R. (2008). Bioremediation of olive mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 61, 127-134
- [12] Mekki, A., Dhouib A. and Sayadi S. (2007). Polyphenols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewaters, *Journal of Environmental*

Management 84: 134–140.

[13] 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.

[14] Paraskeva P. and E. Diamadopoulos (2006). Review Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 81, 1475–1485.

[15] Parsons, S. (2004). Advanced oxidation processes of water and wastewater treatment, IWA Publishing, Cornwaal, UK.

[16] Piotrowskai, A, Iamarino, G, Rao, M.A., amd L. Gianfreda (2006). Short-term effects of olive mill waste water (OMW) on chemical and biochemical properties of a semiarid Mediterranean soil. Soil Biology & Biochemistry 38, 600–610

[17] Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Alvarez, P. (2003). Optimisation of Fentons reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines, Journal of Hazardous Materials 96, 277-290.

[18] Santos MM, Venceslada JLB, Martin AM. (2005). Estimating the selectivity of ozone in the removal of poluphenols from vinasse, J. Chem. Technol. Biotechnol., 80 (4): 433-438.

[19] Vlyssides A. G., Loizides M., Karlis P. K. (2004), «Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by – products», Journal of Cleaner Production, 12, 603 – 611.

[20] Volesky, B. (2007). Biosorption and me. Wat.Res. 41, 4017-4029

[21] Zaharaki D. and K. Komnitsas (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).

[22] Ενιαίος Φορέας Ελέγχου Τροφίμων, (2003). Οδηγός υγιεινής για τις επιχειρήσεις τυποποίησης και εξευγενισμού ελαιολάδου, Υπουργείο Ανάπτυξης , Αθήνα.

[23] Καραγεώργος Π., « Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση όζον», (2005), Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

[24] Μιχαλοπούλου Χ., 2004. Νομοθεσία για το περιβάλλον, Εκδ. ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.

[25] Χριστοφορίδου Σ. (2001). «Μελέτη φασμάτων NMR μιας και δύο διαστάσεων προτύπων πολυφαινολών. Μια πρώτη προσέγγιση προσδιορισμού πολυφαινολών στο παρθένο ελαιόλαδο». Μεταπτυχιακή Διατριβή, Ηράκλειο Κρήτης.