



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ

ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ & ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΜΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ :

**"ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ
ΑΠΟ ΤΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗ (ORGANOSOLV) ΒΙΟΜΑΖΑ"**

ΚΑΡΑΜΠΑΤΣΟΥ ΧΡΥΣΗΔΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ι. ΓΙΑΝΝΑΤΣΗΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Δ. ΣΙΔΗΡΑΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ(ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

Χ. ΣΙΟΝΤΟΡΟΥ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο - ΕΙΔΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	4
1.1 Βιομηχανίες χρωμάτων.....	4
1.2 Βιομηχανίες φαρμάκων	5
1.3 Βιομηχανίες απορρυπαντικών και προϊόντων καθαρισμού.....	6
1.4 Χημικές βιομηχανίες.....	8
1.5 Μεταλλουργικές βιομηχανίες	9
1.6 Βιομηχανίες πλαστικών	13
1.7 Βιομηχανίες γεωργικών φαρμάκων και λιπασμάτων	14
1.8 Βιομηχανίες τροφίμων.....	15
1.9 Βιομηχανίες ζωοτροφών.....	17
1.10 Διάφορες βιομηχανίες.....	18
1.11 Βαφεία-φινιριστήρια.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο - ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	22
2.1 Μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας	22
2.1.1 Διήθηση	22
2.1.2 Καθίζηση	24
2.1.3 Επίπλευση.....	24
2.1.4 Απολίπωση.....	26
2.2 Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας	26
2.2.1 Μέθοδος ενεργού ιλύος	26
2.2.2 Αναερόβια επεξεργασία.....	27
2.2.3 Απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου	28
2.2.4 Λίμνες εξάτμισης.....	29
2.2.5 Απομάκρυνση φωσφόρου.....	30
2.3 Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας.....	31
2.3.1 Διαχωρισμός με μεμβράνες	31
2.3.2 Εξάτμιση και απόσταξη	34

2.3.3 Αποτέφρωση	35
2.3.4 Χημική οξείδωση.....	36
2.3.5 Χημική καθίζηση	36
2.3.6 Κροκίδωση/Συσσωμάτωση.....	37
2.3.7 Προσρόφιση.....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο – ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ & ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	40
3.1 Είδη προσρόφισης.....	40
3.2 Στάδια προσρόφισης.....	41
3.3 Κατηγορίες ισόθερμων προσρόφισης.....	42
3.4 Εφαρμογές τεχνολογιών προσρόφισης.....	44
3.4 Προσροφητικά υλικά	46
3.4.1 Ενεργός άνθρακας.....	46
3.4.2 Εναλλακτικά υλικά	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο – ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ –ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ.....	54
4.1 Ισόθερμες προσρόφισης.....	54
4.2 Κινητική προσρόφισης	63
4.3 Στήλη προσρόφισης.....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	70
5.1 Υλικά	70
5.2 Προκατεργασίες Βελτίωσης Προσροφητικών Υλικών.....	71
5.3 Διεργασίες προσρόφισης	72
5.4 Αναλυτικές Τεχνικές.....	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	95
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	98
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	107
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	111
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	115

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών, του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας, του Πανεπιστημίου Πειραιώς.

Βασικός σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη για τη δυνατότητα σύνθεσης καινοτόμου προσροφητικού υλικού από τροποποιημένη (organosolv) βιομάζα για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτρη Σιδηρά, που μου εμπιστεύτηκε την εκπόνηση της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής διατριβής. Η επιστημονική του καθοδήγηση, η συμπαράσταση και η στήριξή του μου έδωσαν τα κατάλληλα εφόδια για την ολοκλήρωσή της.

Θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτωρ του Εργαστηρίου Ιωάννα Σαλάπα για την ιδιαίτερα σημαντική βοήθειά της όσον αφορά τον σχεδιασμό, τον προγραμματισμό και την διεξαγωγή της Έρευνας.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και τους φίλους μου, για την απaráμιλλη στήριξή τους σε όλη την διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μόλυνση του νερού λόγω των χρωματικών λυμάτων που προέρχονται από διαφορετικές βιομηχανίες είναι ένα τρέχον πρόβλημα σε όλο τον κόσμο (Xiao et al., 2015). Βαφές υφασμάτων και άλλες βιομηχανικές χρωστικές σχηματίζουν μία από τις μεγαλύτερες ομάδες οργανικών ενώσεων που αντιπροσωπεύουν έναν αυξανόμενο περιβαλλοντικό κίνδυνο με την απελευθέρωση τοξικών και δυνητικών καρκινογόνων ουσιών στον υδατικό ορίζοντα. Η βιομηχανία υφασμάτων απαιτεί περίπου 700.000 τόνους διαφορετικών ειδών βαφών για την ετήσια παγκόσμια παραγωγή (Talarposhti et al., 2001). Τα λύματα βιομηχανιών υφάσματος είναι γνωστό ότι περιέχουν σημαντικές

ποσότητες αζωχρωμάτων και μια ποσότητα ανόργανων αλάτων. Το μεγαλύτερο μέρος των χρωστικών που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες βαφής απελευθερώνονται στο περιβάλλον, γεγονός το οποίο προκαλεί με τη σειρά του σημαντικά προβλήματα ρύπανσης του περιβάλλοντος. Επομένως, αρκετές μέθοδοι είναι διαθέσιμες για την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών από βιομηχανικά λύματα. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες είναι η βιοαποικοδόμηση, (El-Sheekh et al., 2009), η κροκιδωσι-συσσωμάτωση, (Canizares et al., 2006), η χημική οξείδωση (Salem και El-Maazawi, 2000) και τέλος η προσρόφηση. Μεταξύ αυτών των μεθόδων, η τεχνική της προσρόφησης έχει αποδειχτεί ότι είναι αποτελεσματική και ελκυστική για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που φέρουν χρωστικές ουσίες ως ρυπαντικό φορτίο (Yao et al., 2010).

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, ο ενεργός άνθρακας είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό. Ωστόσο, ο ενεργός άνθρακας παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα όπως το υψηλό κόστος, η δύσκολη διάθεση και ανάπλαση (Dutta et al., 2010). Πρόσφατα, δόθηκε μεγαλύτερη προσοχή στην ανάπτυξη των ιδιαίτερα αποτελεσματικών και χαμηλού κόστους προσροφητικών μέσων. Υπό αυτή την έννοια, τα εναλλακτικά προσροφητικά υλικά είναι ελκυστικά τόσο λόγω του χαμηλού τους κόστους και της εύκολης διαθεσιμότητά τους, όσο και της χαμηλής τους τοξικότητας. Διάφορα ανανεώσιμα υλικά, όπως ο φλοιός φιστικιού (Song et al., 2011), το άχυρο σίτου (Batzias et al., 2009), ο μίσχος βαμβακιού (Deng et al., 2011), η πούλπα ζαχαρότευτλου, (Malekbala et al., 2012), οι σπόροι παπάγιας (Hameed, 2009) και οι φλούδες φρούτων (Hameed και Hakimi, 2008), έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση χρωστικής από ένα υδατικό διάλυμα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η απομάκρυνση-προσρόφηση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ, με το προκατεργαστο άχυρο σίτου να αποτελεί μέτρο σύγκρισης. Οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση και τη σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του προκατεργαστού και του προκατεργασμένου άχυρου σίτου.

Αναλυτικότερα, στο πρώτο κεφάλαιο παρατίθενται απόβλητα από όλων των ειδών τις βιομηχανίες που δραστηριοποιούνται στον ελλαδικό χώρο. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι μηχανικές, βιολογικές και φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας

υγρών αποβλήτων. Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται τα είδη και τα στάδια της προσρόφησης. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης των διεργασιών προσρόφησης διαλείποντος έργου (ισόθερμες, κινητική) και συνεχούς έργου (στήλες). Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η δομή και η χημική σύσταση του λιγνοκυτταρινούχου υλικού που χρησιμοποιήθηκε, δηλαδή του άχυρου σίτου(wheat straw) καθώς επίσης και ο τρόπος προκατεργασίας του. Στο κεφάλαιο έξι παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων. Τέλος η εργασία ολοκληρώνεται με τα συμπεράσματα, την βιβλιογραφία και το παράρτημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο - ΕΙΔΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Μία από τις σημαντικότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι και τα βιομηχανικά απόβλητα, κυρίως στον αναπτυγμένο κόσμο. Ο βιομηχανικός κλάδος παράγει τόσο υγρά απόβλητα, με αποδέκτη τις περισσότερες φορές θάλασσες και επιφανειακά νερά, όσο και στερεά απόβλητα ή αέριους ρύπους.

Κάθε μία από τις προαναφερόμενες μορφές βιομηχανικής ρύπανσης συνιστά είτε άμεσο προϊόν της παραγωγικής δραστηριότητας ή έμμεσο ως απόρροια των διαδικασιών καθαρισμού των πρωτογενών αυτών αποβλήτων.

Η ποσότητά των βιομηχανικών αποβλήτων διαφέρει από βιομηχανία σε βιομηχανία (οι ομοειδείς δεν αποτελούν εξαίρεση) και σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τη δυναμικότητα του εκάστοτε εργοστασίου, τον τρόπο της παραγωγικής διαδικασίας, το τελικό προϊόν και αναμφίβολα με την ποιότητα της πρώτης ύλης που καταναλώθηκε.

Επομένως, με άμεσο στόχο αμφότερα την εξασφάλιση της προστασίας του περιβάλλοντος και την εναρμόνιση με την περιβαλλοντική πολιτική της ΕΕ, η ορθολογική διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων κρίνεται ως αναγκαία και αποτελεί προτεραιότητα για την Ελλάδα.

Στη συνέχεια παρατίθενται παραγόμενα απόβλητα από όλων των ειδών τις βιομηχανίες που δραστηριοποιούνται στον ελλαδικό χώρο.

1.1 Βιομηχανίες χρωμάτων

Τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών που παράγουν χρώματα, βερνίκια και μελάνη προκύπτουν κυρίως από τον καθαρισμό των δοχείων ανάμιξης και των επιφανειών των μηχανημάτων αφού έχει ολοκληρωθεί η παραγωγική διαδικασία ή πριν την αλλαγή του παραγόμενου χρώματος. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του προϊόντος διαφοροποιεί και τον καθαρισμό των δοχείων παραγωγής.

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται αναλυτικά οι ποσότητες αποβλήτων που παράγονται από κάθε βιομηχανική μονάδα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής χρωμάτων.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	ΟΓΚΟΣ (m³/ημέρα)	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
1	Εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης	0,5	Όχι
2	Εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης	1,5	Όχι
3		-	-
4	Εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης	2	Όχι

1.2 Βιομηχανίες φαρμάκων

Οι μονάδες 60, 62 και 63 του πίνακα 1.2, παράγουν απόβλητα μέσω της έκπλυσης των δοχείων ανάμειξης, των μηχανημάτων για τη συσκευασία και των χώρων παραγωγής. Εναρμονισμένες με τις αυστηρές οδηγίες του Ε.Ο.Φ, όσον αφορά την καθαριότητα στις μονάδες παραγωγής φαρμάκων, οι βιομηχανίες φαρμάκων έχουν την υποχρέωση να πλένουν ανά τακτικά χρονικά διαστήματα τα δοχεία ανάμιξης και τους χώρους παραγωγής με τη χρήση τόσο νερού όσο και διαλυτών.

Επιπροσθέτως, τα απόβλητα των φαρμακοβιομηχανιών είναι απόρροια της έκπλυσης των φιαλιδίων συσκευασίας των φαρμάκων. Τέλος, απόβλητα προκύπτουν και από τις δοκιμές και πιστοποιήσεις που γίνονται στο χημείο της κάθε μονάδας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής φαρμάκων.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	ΟΓΚΟΣ (m³/ημέρα)	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
5	Εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης, δαπέδων.	0,5	Όχι
6	Μελλοντική παραγωγή.	-	-

7	Εκπλύσεις δοχείων ανάμιξης, φιαλιδίων, δαπέδων.	1	Όχι
8	Εκπλύσεις δοχείων ανάμιξης, δαπέδων.	0,5	Όχι

Η ροή των αποβλήτων που προέρχονται από τις παραπάνω μονάδες είναι συνήθως ασυνεχής, ενώ η ποιότητά τους παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι ο αριθμός των παραγόμενων προϊόντων είναι μεγάλος όπως και ο αριθμός των διαφορετικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν.

Τέλος, τα απόβλητα αυτά παρουσιάζουν χαμηλή συγκέντρωση BOD, COD και TSS και περιέχουν ανόργανα άλατα, ζάχαρη και σιρόπια, που είναι απαραίτητα για την ανάμιξη της δραστικής ουσίας.

1.3 Βιομηχανίες απορρυπαντικών και προϊόντων καθαρισμού

Τα υγρά απόβλητα που δημιουργούνται στα πλαίσια της παραγωγικής διαδικασίας που εφαρμόζεται στις βιομηχανίες απορρυπαντικών και προϊόντων έχουν συνήθως τις παρακάτω πηγές προέλευσης. :

- ✓ Έκπλυση αντιδραστήρα
- ✓ Έκπλυση δαπέδου
- ✓ Έκπλυση μηχανής συσκευασίας τελικού προϊόντος
- ✓ Έκπλυση δεξαμενής ανάμιξης
- ✓ Έκπλυση δεξαμενής και δοχείων συγκέντρωσης του τελικού προϊόντος

Στο σημείο αυτό κρίνεται ως αναγκαίο να δοθεί έμφαση και στο γεγονός ότι η παραγωγή των υγρών αποβλήτων δεν είναι συνεχής, δεδομένου ότι οι εκπλύσεις πραγματοποιούνται μόνο όταν αυτό χρειάζεται. Ειδικότερα, οι εκπλύσεις των αντιδραστήρων, των μηχανών συσκευασίας καθώς επίσης και των δεδομένων ανάμιξης λαμβάνουν χώρα μόνο όταν σταματάει η παραγωγή ή παράγεται κάποιο διαφορετικό προϊόν. Επιπλέον πλένονται τα δοχεία συγκέντρωσης των προϊόντων ή των πρώτων υλών με άμεσο στόχο την επαναχρησιμοποίησή τους.

Στον Πίνακα 1.3 παρατίθενται τα απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες απορρυπαντικών και προϊόντων καθαρισμού.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής απορρυπαντικών και προϊόντων καθαρισμού.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	ΟΓΚΟΣ (m³/ημέρα)	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
9	Εκπλύσεις δεξαμενών, αναμικτήρων, μηχανών συσκευασίας, χώρων.	2,5	Όχι
10	Εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης, πλύσιμο χώρων παραγωγής.	0,1	Όχι
11	Εκπλύσεις δεξαμενών, αναμικτήρων, μηχανών συσκευασίας, χώρων.	1	Όχι
12	Νερό από παραγωγική διαδικασία , νερά εκπλύσεων δεξαμενών.	3	Όχι
13	Νερά εκπλύσεων δεξαμενών και χώρου παραγωγής	0,15	Όχι
14	Πλύσιμο δεξαμενών, αντιδραστήρα, δοχείων μεταφοράς προϊόντων, χώρου Στρατσώνα.	5	Όχι

Με γνώμονα τα δεδομένα που έχουν συλλεχθεί, το χρώμα, το BOD, το COD, τα αιωρούμενα σωματίδια, τα διαλυμένα στερεά, τα αμμωνιακά, τα θειικά, τα φωσφορικά και τα χλωριόντα, είναι ορισμένες από τις παραμέτρους που αναμένεται να εμφανίζονται στα υγρά απόβλητα του συγκεκριμένου βιομηχανικού κλάδου και να παρουσιάζουν ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

1.4 Χημικές βιομηχανίες

Η ανομοιομορφία των παραγωγικών διαδικασιών που εφαρμόζονται στις βιομηχανίες παραγωγής χημικών προϊόντων, άρρηκτα συνδεδεμένη με την ανομοιογένεια των παραγόμενων προϊόντων, καθιστά αδύνατη την κατηγοριοποίηση των πηγών προέλευσης των υγρών αποβλήτων.

Σε ένα γενικότερο πλαίσιο, για όλες τις χημικές μονάδες πρέπει να επισημανθεί το γεγονός ότι απόβλητα είναι τα νερά εκπτώσεων των δαπέδων των χώρων παραγωγής. Τα νερά αυτά χρησιμοποιούνται ως μέσο συλλογής των πρώτων και βοηθητικών υλών που έχουν χυθεί στο δάπεδο είτε εξαιτίας λάθους χειρισμού ή λόγω της δεδομένης παραγωγικής διαδικασίας που εφαρμόστηκε. Συγχρόνως υπάρχει περίπτωση να συμβεί κάποια μικρή διαρροή προϊόντος στο δάπεδο, ενώ ως απόβλητα απορρίπτονται και τα νερά καθαρισμού των μηχανών συσκευασίας. Τόσο τα νερά αυτά, όσο και τα νερά καθαρισμού των αντιδραστήρων και των δεξαμενών είναι συνήθως ιδιαίτερα τοξικά.

Στον Πίνακα 1.4 δίνονται αναλυτικά οι ποσότητες των αποβλήτων κάθε βιομηχανικής μονάδας του κλάδου αυτού καθώς επίσης και η πηγή προέλευσή τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής χημικών προϊόντων .

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	ΟΓΚΟΣ (m³/ημέρα)	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
15	Εξαέρωση αεροσυμπιεστών και εναλλακτών	12	Όχι
16	Εκπτώσεις	0,4	Όχι
17	Υγροποίηση ατμού. Νερό ως παραπροϊόν αντίδρασης. Πλύσιμο φίλτρων και δαπέδων	4	Όχι

18	Πλύσιμο δεξαμενών και αντιδραστήρων, μηχανών συσκευασίας, δαπέδων. Νερό ως παραπροϊόν αντιδράσεων.	2	Ναι
19	Μικρές ποσότητες από εκπλύσεις.	-	-
20	Παραπροϊόντα, εκπλύσεις νιτρογλυκόλης, μεταφορά νιτρογλυκόλης, νερά ψύξης, απόβλητα αποσκληρυντή /απιονιστή /ατμογεννήτριας.	163	Ναι
21	Παραπροϊόν αντίδρασης	0,3	Όχι
22	Νερό ως παραπροϊόν αντίδρασης.	1,5	Όχι
	Νερά ψύξης.	2	
23	Εκπλύσεις	0,3	Όχι
24	Παραγωγή και έκλυση πολυστυρενίου.	5	Ναι
	Νερά ψύξης.	1,5	
	Νερά αναγέννησης ρητινών.	2,5	

1.5 Μεταλλουργικές βιομηχανίες

Τα απόβλητα των μεταλλουργικών βιομηχανιών προκύπτουν ανάλογα με το είδος των επεξεργασιών που γίνονται στο εκάστοτε μέταλλο. Επομένως, υγρά απόβλητα παράγονται από :

- **Χημικές επεξεργασίες/κατεργασίες :**
 - ✓ Καθαρισμός των μετάλλων με απολάδωση ή / και αποξείδωση.
 - ✓ Επιμετάλλωση, χρωμικοποίηση, φωσφάτωση.
 - ✓ Βαφή με ψεκασμό, ηλεκτροστατική βαφή.

Τα υγρά απόβλητα των προαναφερόμενων διαδικασιών συνιστούν προϊόν απόρριψης τόσο του συνόλου ή μέρους των χρησιμοποιημένων λουτρών χρωμικοποίησης ή επιμετάλλωσης όσο και των δεξαμενών καθαρισμού και έκπλυσης των αντικειμένων.

Απαραίτητο θα ήταν να επισημανθεί και το γεγονός ότι τα λουτρά καθαρισμού και έκπλυσης ανανεώνονται σε τακτά χρονικά διαστήματα, με κριτήριο πάντα την ποιότητα καθαρισμού που απαιτείται στο παραγόμενο προϊόν, είτε με μερική απόρριψη και συνεχή συμπλήρωση είτε με ολική.

Εν αντιθέσει με την παραπάνω κατηγορία λουτρών, τα λουτρά επιμετάλλωσης δεν ανανεώνονται συχνά. Ειδικότερα, γίνεται απόρριψη μέρους τους προκειμένου καθαριστούν, ενώ η ολική απόρριψη επιβάλλεται τόσο σε περίπτωση αλλοίωσης των ποιοτικών χαρακτηριστικών τους όσο και σε περιπτώσεις ατυχημάτων, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τη διάβρωση της δεξαμενής.

▪ **Στρατσώνες των νερών ψύξης :**

Οι στρατσώνες βρίσκουν εφαρμογή τόσο στη χύτευση όσο και σε διάφορες μηχανές για την επεξεργασία των μετάλλων .

Τέλος, σημαντικό θα ήταν να σημειωθεί και το ότι στα απόβλητα των περισσότερων μονάδων περιλαμβάνονται μεγάλες ποσότητες σαπουνελαίων και ορυκτελαίων, τα οποία διαχειρίζονται με διάφορους τρόπους όπως πώληση, μεταφορά κλπ.

Στον Πίνακα 1.5 παρουσιάζονται αναλυτικά οι ποσότητες και οι πηγές προέλευσης των υγρών αποβλήτων των μεταλλουργικών βιομηχανιών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5 : Απόβλητα που προέρχονται από μεταλλουργικές μονάδες.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	ΟΓΚΟΣ (m³/ημέρα)	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
25	Στρατσώνα	0,05	Όχι

26	Απόβλητα όξινης απολάδωσης, χρωμικοποίησης.	10	Όχι
27	Απόβλητα όξινης απολάδωσης, χρωμικοποίησης. Νερό αναγέννησης ρητίνης- αποσκλήρυνσης νερού.	12,5 4	Όχι
28	Απόβλητα απολάδωσης/αποξειδωσης καταρράκτη.	4,2	Όχι
29	Απόβλητα απολάδωσης/αποξειδωσης.	1	Όχι
30	Απόβλητα επιμεταλλώσεων.	5,5	Ναι
31	Δεν έχει απόβλητα.	-	-
32	Δεν έχει απόβλητα.	-	-
33	Απόβλητα επιμετάλλωσης. Στρατσώνα Νερό αναγέννησης ρητίνης, αποσκλήρυνσης νερού.	0,04 9,5 20	Όχι
34	Απόβλητα φωσφάτωσης Απόβλητα καταρράκτη	1,5	Ναι
35	Στρατσώνα Νερό αναγέννησης ρητίνης, αποσκλήρυνσης νερού.	25 2,5	Όχι
36	Στρατσώνα Νερό αναγέννησης ρητίνης, αποσκλήρυνσης νερού.	6 0,5	Όχι
37	Απόβλητα αντλίας κενού .	0,5	Όχι
38	Εκπλύσεις λουτρών αποξειδωσης. Στρατσώνα Αναγέννηση απιονιστή/αποσκληρυντή. Απόβλητα από αναγέννηση	10 4 3 2	Ναι

θεικού οξέος			
39	Στρατσώνα	2	Όχι
	Νερό αναγέννησης ρητίνης, αποσκλήρυνσης νερού.	0,5	
40	Στρατσώνα	50	
41	Απόβλητα λουτρών αποξείδωσης.	0,5	Όχι
42	Χημικός καθαρισμός των μετάλλων. Επιφανειακές διεργασίες των μεταλλικών εξαρτημάτων . Το πλύσιμο των αεροσκαφών.	250	Ναι
43	Δεν έχει απόβλητα	-	-
44	Απόβλητα απολάδωσης- φωσφάτωσης	5	Ναι
45	Απόβλητα απολάδωσης	10	Όχι

Το είδος της επεξεργασίας που εφαρμόζεται στο μέταλλο σε συνδυασμό με το λουτρό που χρησιμοποιείται καθορίζει την ποιότητα των αποβλήτων που προέρχονται από χημικές επεξεργασίες των μετάλλων.

Πιο συγκεκριμένα, τα υγρά που προέρχονται από τα μπάνια καθαρισμού των επιφανειών παρουσιάζουν υψηλό ρυπαντικό φορτίο, οργανικό και ανόργανο, ως αποτέλεσμα των διαφόρων ουσιών που απομακρύνονται από την επιφάνεια επιμετάλλωσης.

Τα απόβλητα των μεταλλουργικών βιομηχανιών, βάσει της μεθόδου ή τον συνδυασμό μεθόδων προεπεξεργασίας, περιέχουν λάδια, γράσα, λίπη, οργανικούς διαλύτες, υγρά καθαρισμού ειδικής σύνθεσης, άλατα (Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , NaCN), οξέα (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), βάσεις (NaOH , KOH) και βαρέα μέταλλα. Σχετικά με τα απόβλητα, απόρροια των νερών έκπλυσης, αυτά αποτελούνται κυρίως από βαρέα μέταλλα, κυανιούχα, οξέα και βάσεις, ανάλογα με την τεχνική που χρησιμοποιήθηκε.

Όσον αφορά τώρα την ποιότητα των νερών ψύξης που απορρίπτονται, χαρακτηρίζεται κυρίως από υψηλή σκληρότητα και υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων μετάλλων, ενώ τα νερά αναγέννησης ρητινών αποσκλήρυνσης από υψηλή σκληρότητα και υψηλά χλωριόντα.

Τέλος, στο σημείο αυτό κρίνεται ως αναγκαίο να επισημανθεί και το γεγονός ότι τα απόβλητα των επιμεταλλωτηρίων, στερεά και υγρά, είναι από τα πιο επικίνδυνα, λαμβάνοντας υπόψη την τοξική φύση των ενώσεων που περιλαμβάνουν (οξέα, βάσεις, κυανιούχα, βαρέα μέταλλα).

1.6 Βιομηχανίες πλαστικών

Σε όλες τις μονάδες που ασχολούνται με την παραγωγή πλαστικών ειδών χρησιμοποιείται νερό, κυρίως ως νερό ψύξης. Τα νερά ψύξης τα οποία βρίσκονται συνήθως σε ένα κλειστό κύκλωμα ψύξης είτε απορρίπτονται στο περιβάλλον, ή τις περισσότερες φορές ανακυκλώνονται και απορρίπτεται μια μικρή ποσότητά τους.

Δεδομένου ότι τα νερά ψύξης στις περισσότερες μονάδες παραγωγής, δεν έρχονται σε επαφή με το προϊόν και κυκλοφορούν σε σωλήνες γύρω από το καλούπι μορφοποίησής του, δεν μεταφέρουν κατά κανόνα σημαντικό ρυπαντικό φορτίο. Το βασικό τους πρόβλημα είναι η υψηλή θερμοκρασία απόρριψής τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.6 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής πλαστικών.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	ΟΓΚΟΣ (m³/ημέρα)	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
46	Εκπλύσεις δοχείων χρώματος	0,01	Όχι
47	Εκπλύσεις δοχείων χρώματος	0,01	Όχι

1.7 Βιομηχανίες γεωργικών φαρμάκων και λιπασμάτων

Στις βιομηχανίες γεωργικών φαρμάκων και λιπασμάτων η πηγή προέλευσης των υγρών αποβλήτων ποικίλει με χαρακτηριστικό παράδειγμα τις εκπλύσεις των δοχείων, των μηχανών συσκευασίας κ.λπ.

Τα νερά έκπλυσης, όπως προαναφέρθηκε, αποτέλεσμα των εκπλύσεων των δεξαμενών, σε αρκετές περιπτώσεις επαναχρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία. Κατά συνέπεια, η διαχείριση των παραπάνω μονάδων απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω της επικινδυνότητας των παραγόμενων αποβλήτων, ενώ παράλληλα καθίσταται και δύσκολη έως αδύνατη η συλλογή δειγμάτων για περαιτέρω έρευνα, εφόσον στις μονάδες αυτές η ροή των αποβλήτων δεν είναι συνεχής.

Σε μια επικείμενη δειγματοληψία οι παράμετροι ρυπαντικού φορτίου που αναμένεται να παρουσιάσουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι το BOD, το COD, τα αιωρούμενα στερεά, τα χλωριόντα, τα νιτρικά, τα κυανιούχα, τα αμμωνιακά, τα φωσφορικά, τα θειικά, το pH και το χρώμα.

Στον Πίνακα 1.7. φαίνονται αναλυτικά οι ποσότητες υγρών αποβλήτων που παράγονται από μονάδες του συγκεκριμένου κλάδου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.7 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής γεωργικών φαρμάκων και λιπασμάτων.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	ΟΓΚΟΣ (m³/ημέρα)	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
48	Εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης, αντιδραστήρων, δοχείων και χώρων παραγωγής.	0,3	Ναι
49	Εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης, δοχείων και χώρων παραγωγής.	0,09	Όχι
50	Εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης.	0,4	Όχι

1.8 Βιομηχανίες τροφίμων

Στη βιομηχανία τροφίμων συγκαταλέγονται τα σφαγεία-πτηνοτροφεία, οι χοιροτροφικές μονάδες, τα ελαιοτριβεία καθώς επίσης και οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας γάλακτος, εμφιαλωμένων νερών και αναψυκτικών, ζυθοποιίας, επεξεργασίας ζάχαρης, κονσερβοποίησης φρούτων και λαχανικών, επεξεργασίας και συντήρησης των βιώσιμων αλιευμάτων και των προϊόντων τους.

Στις βιομηχανίες αυτού του κλάδου τα παραγόμενα υγρά απόβλητα οφείλονται κυρίως:

- ✓ Στο πλύσιμο των χώρων παραγωγής από τις διάφορες διαρροές πρώτων υλών και προϊόντων λόγω της φύσης της παραγωγικής διαδικασίας.
- ✓ Στο πλύσιμο των δοχείων ανάμιξης των πρώτων και βοηθητικών υλών .
- ✓ Στο πλύσιμο των δεξαμενών φύλαξης των προϊόντων, μέχρι την τελική τους διάθεση στην αγορά.
- ✓ Στο πλύσιμο των μηχανημάτων συσκευασίας και γενικότερα των διαφόρων μηχανημάτων.
- ✓ Στην κακή ποιότητα του τροφίμου ή τις περισσότερες φορές την προβληματική του συσκευασία που το καθιστά ελαττωματικό και προϊόν διάθεσης με τα υπόλοιπα υγρά απόβλητα.

Στον Πίνακα 1.8 καταγράφονται αναλυτικά οι πηγές προέλευσης και οι ποσότητες των υγρών αποβλήτων των βιομηχανιών τροφίμων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.8 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής τροφίμων.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	ΟΓΚΟΣ (m³/ημέρα)	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
51	Πλύσιμο των κάδων ανάμιξης, των ζυμωτήρων και των δαπέδων.	2	Ναι
52	Πλύσιμο των δοχείων, των δεξαμενών ανάμιξης, των μηχανών συσκευασίας και των δαπέδων των χώρων παραγωγής.	150	Ναι

	Νερά ψύξης.	70	
53	Έκπλυση των δεξαμενών αποθήκευσης.	5	Όχι
54	Πλύσιμο των κάδων ανάμιξης και των δαπέδων.	2	Ναι
55	Έκπλυση των δεξαμενών αποθήκευσης των ελαίων.	3	Όχι
56	Νερά πλυσίματος του λαδιού μετά την εξουδετέρωση.	7	-
	Υγροποιημένος ατμός των βαρομετρικών συμπυκνωτών.	12	Ναι
	Νερά ψύξης, εκπλύσεις.	-	
57	Πλύσιμο πατατών.	3	Όχι
58	Πλύσιμο σιταριού.	2	Όχι
59	Πλύσιμο των δοχείων, των δεξαμενών ανάμιξης και των χώρων της παραγωγής.	25	Ναι
	Νερά ψύξης.	10	Ναι
60	Πλύσιμο των μηχανημάτων και των εργαλείων για τον τεμαχισμό των χοιρινών, των διαφόρων σκευών και των χώρων της παραγωγικής διαδικασίας.	12	Ναι
61	Νερά πλυσίματος του λαδιού μετά την εξουδετέρωση.	6	-
	Υγροποιημένος ατμός των βαρομετρικών συμπυκνωτών.	9	Ναι
	Νερά ψύξης Εκπλύσεις.		
62	Υγροποιημένος ατμός των βαρομετρικών συμπυκνωτών.	9	Ναι

63	Νερά πλυσίματος του λαδιού μετά την εξουδετέρωση, Υγροποιημένος ατμός των βαρομετρικών συμπυκνωτών. Πλύσιμο των δοχείων ανάμιξης και των μηχανημάτων.	220	Ναι
64	Πλύσιμο των φιαλών, των μεταλλικών κουτιών, των δεξαμενών ανάμιξης, των μηχανών συσκευασίας και των δαπέδων των χώρων παραγωγής.	265	Ναι
65	Πλύσιμο των δοχείων ανάμιξης και των μηχανημάτων	6	Όχι

1.9 Βιομηχανίες ζωοτροφών

Στις βιομηχανίες ζωοτροφών η παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει την ανάμιξη των πρώτων υλών με στόχο την παραγωγή προϊόντων σε μορφή σκόνης ή κόκκων.

Στον Πίνακα 1.9 παρουσιάζονται τα απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής ζωοτροφών και βελτιωτικών για ζωοτροφές.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.9: Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής ζωοτροφών.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	ΟΓΚΟΣ (m³/ημέρα)	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
66	Δεν έχει απόβλητα Απόρριψη υγροποιημένου ατμού.	1	Όχι

67	Δεν έχει απόβλητα	1	Όχι
	Απόρριψη υγροποιημένου ατμού.		

1.10 Διάφορες βιομηχανίες

Στη συγκεκριμένη κατηγορία συμπεριλαμβάνονται βιομηχανίες που δε μπορούν να ενταχθούν σε άλλους κλάδους, εξαιτίας της μεγάλης ανομοιομορφίας τους. Ειδικότερα, σε πολλές απ' τις μονάδες αυτές δε λαμβάνει χώρα κάποια παραγωγική δραστηριότητα, ενώ στις υπόλοιπες παρά τις παραγωγικές διαδικασίες που ακολουθούνται δεν παράγονται απόβλητα, όπως για παράδειγμα στις μονάδες:

- ✓ Κατασκευής προϊόντων ατομικής υγιεινής και υγειονομικού υλικού (μπατονέτες, γάζες, επίδεσμοι κ.λπ.).
- ✓ Κατασκευής σκαφών αναψυχής (χρήση κατάλληλων καλουπιών για τη δημιουργία του πολυεστερικού σκάφους).
- ✓ Παραγωγής συνδετήρων (μόνο μηχανουργικές διεργασίες πραγματοποιούνται).
- ✓ Συσσκευασίας μπετονίτη.
- ✓ Κατασκευής panel πολυουρεθάνης.
- ✓ Κοπής και μορφοποίησης χαρτιού.
- ✓ Κοπής και ραφής υφασμάτων.
- ✓ Παραγωγής στρωμάτων και φαρμακευτικών αμπούλων.
- ✓ Ξυλουργικών διεργασιών.

Στον Πίνακα 1.10 που παρατίθεται στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα απόβλητα που προέρχονται από τις διάφορες βιομηχανίες εκτός των αποβλήτων των μονάδων επεξεργασίας μαρμάρων, παραγωγής τσιμεντοπροϊόντων και σκυροδέματος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.10 : Απόβλητα που προέρχονται από διάφορες μονάδες.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	ΟΓΚΟΣ (m³/ημέρα)	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
------------------------	----------------------------	------------------------------------	-----------------------------

68	Απόβλητα από τα στάδια της αποτρίχωσης, της δέψης, της βαφής και των ξεπλυμάτων.	40	Ναι
69	Απόβλητα από την κατασκευή μπαταριών αυτοκινήτου.	4	-
70	Μπάνια έκλυσης κρυστάλλινων ποτηριών.	0,5	Ναι
71	Απόβλητα από τη βαφή των κουφωμάτων.	0,3	Όχι
72	Εκπλύσεις κυλίνδρων και δοχείων χρώματος.	0,02	Όχι
73	Εκπλύσεις κυλίνδρων και δοχείων χρώματος	1	Όχι
74	Εκπλύσεις κυλίνδρων και δοχείων χρώματος	0,02	Όχι
75	Εκπλύσεις κυλίνδρων και δοχείων χρώματος	0,01	Όχι

1.11 Βαφεία-φινιριστήρια

Στον κλάδο της επεξεργασίας και της βαφής υφασμάτων, η κατανάλωση του νερού πραγματοποιείται σε πολύ μεγάλες ποσότητες στις διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας των πρώτων υλών. Το είδος της πρώτης ύλης συνιστά καθοριστικό παράγοντα όσον αφορά την επιβάρυνση των αποβλήτων, η οποία είναι μικρή για τα συνθετικά υφάσματα, σημαντική στα σύμμικτα και τα βαμβακερά και αρκετά μεγάλη για τα μάλλινα.

Στον Πίνακα 1.11 που ακολουθεί δίνονται οι τυπικές καταναλώσεις νερού από μετρήσεις που έγιναν σε βαφεία-φινιριστήρια στη Γαλλία, ενώ στον Πίνακα 1.12 τα παραγόμενα απόβλητα των επιμέρους σταδίων της παραγωγικής διαδικασίας των προαναφερόμενων μονάδων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11.11 : Τυπικές καταναλώσεις νερού σε βαφεία-φινιριστήρια (Technical Guidance Document, 2003).

Πρώτη ύλη	Κατανάλωση νερού (m ³ /t)	
	Μέση κατανάλωση*	Μέγιστη κατανάλωση
Βαμβάκι	100-150(250-350)	200
Μαλλί	50-100(200-300)	150
Πολυαμιδικά	50-100(125-150)	150
Πολυεστερικά	50-100(100-200)	150
Ακρυλικά	50-100(100-220)	150

ΠΙΝΑΚΑΣ 12.12 : Κατηγορίες αποβλήτων που παράγονται σε βαφεία-φινιριστήρια (Profile of the Textile Industry, 1997).

Λαοδικασίες	Αέριες εκπομπές	Υγρά απόβλητα	Στερεά Απορρίμματα
<i>Καψάλισμα</i>	Μικρές ποσότητες αερίων εκτόνωσης από τους λέβητες.	Αμελητέες ποσότητες υγρών αποβλήτων.	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων.
<i>Αποκολλάρισμα</i>	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's), ατμοί οξέων και βάσεων.	BOD, συνθετικά, λιπαντικά, βιοκτόνα, επιφανειακά ενεργές ουσίες, συμπλοκοποιητές.	Κενές συσκευασίες πρώτων υλών, υπολείμματα νημάτων, υλικά καθαρισμού (πανιά, σφουγγάρια, φίλτρα κλπ).
<i>Καρβονισμός μαλλιού</i>	Αμελητέες ποσότητες αερίων αποβλήτων (κυρίως υδρόθειο).	BOD, ολικά στερεά, χαμηλό pH.	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων.
<i>Πλύσιμο-Διαβροχή</i>	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's).	Υπολείμματα απολυμαντικών και εντομοκτόνων, NaOH, απορρυπαντικά, λίπη, έλαια, πηκτίνες, κεριά, λιπαντικά, χρησιμοποιημένοι διαλύτες, συμπλοκοποιητές.	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων.

<i>Λεύκανση</i>	Αμελητέες ποσότητες αέριων αποβλήτων (κυρίως ατμοί οξέων και βάσεων, διοξειδίου του χλωρίου).	Ενώσεις χλωρίου, υπεροξειδίου του υδρογόνου, οργανικοί σταθεροποιητές, υψηλό pH, συμπλοκοποιητές, επιφανειακά ενεργές ουσίες.	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων.
<i>Μερσερισμός</i>	Αμελητέες ποσότητες αέριων αποβλήτων (κυρίως ατμοί οξέων και βάσεων).	Υψηλό pH, NaOH, διαβρέχτες, αντιαφριστικά.	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων.
<i>Θερμοφιζάρισμα</i>	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's).	Αμελητέες ποσότητες υγρών αποβλήτων.	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων.
<i>Βαφή, τυποβαφή</i>	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's).	Μέταλλα, αλάτι, επιφανειακά ενεργές ουσίες, τοξικές, κατιονικές ουσίες, χρώμα, BOD, COD, θείο, χαμηλό ή υψηλό pH, χρησιμοποιημένοι διαλύτες.	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων.
<i>Φινίρισμα</i>	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's), ατμοί φορμαλδεΐδης, αέρια καύσης, σωματίδια.	BOD, COD, αιωρούμενα στερεά, τοξικές ουσίες, χρησιμοποιημένοι διαλύτες.	Υλικά συσκευασιών, φύρα.

Στα βαφεία-φινιριστήρια τα υγρά απόβλητα συνιστούν τη βασικότερη κατηγορία αποβλήτων. Η παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται και οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται από την εκάστοτε επιχείρηση καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την ποσότητα και την ποιότητα των παραγόμενων υγρών αποβλήτων.

Αναλυτικότερα, τα συγκεκριμένα λύματα περιλαμβάνουν νερό έκπλυσης προερχόμενο από τα στάδια της προετοιμασίας και βαφής, οργανικό φορτίο(BOD),σημαντικές ποσότητες οξέων, βάσεων, αλάτων σε υπολείμματα βαφών καθώς επίσης και αλκαλικά απόβλητα από την προετοιμασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο - ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Οι διαθέσιμες μέθοδοι για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, ανάλογα με το είδος της επεξεργασίας που ακολουθείται, κατατάσσονται στις παρακάτω τρεις κατηγορίες :

- ✓ Μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας
- ✓ Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας
- ✓ Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας

Οι προαναφερόμενες μέθοδοι κατά κύριο λόγο έχουν ως αρχικό τους στόχο τη μείωση του όγκου και του οργανικού περιεχομένου των υγρών αποβλήτων. Ειδικότερα, η μηχανική και η φυσική επεξεργασία προσεγγίζει το ποσοστό μείωσης του οργανικού φορτίου της τάξεως του 40-60%.

Ωστόσο, προς το παρόν δεν έχει βρεθεί κάποια μέθοδος που θα είναι ταυτόχρονα τεχνολογικά και οικονομικά βιώσιμη, αν και ορισμένες φορές ο συνδυασμός των μεθόδων μεταξύ τους μπορεί να αποβεί η αποτελεσματικότερη λύση για το εκάστοτε πρόβλημα.

2.1 Μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας

2.1.1 Διήθηση

Η διήθηση αποτελεί μία από τις πρώτες μεθόδους απομάκρυνσης των στερεών (σίδηρος, μαγγάνιο, άργιλος και ιλύ, οργανικά φορτία, ιζήματα και μικροοργανισμοί) από τα υγρά απόβλητα. Το πορώδες υλικό διευκολύνει τον διαχωρισμό συγκρατώντας τις στερεές ουσίες και επιτρέποντας τη διέλευση του υγρού στοιχείου. Τα φίλτρα, συνήθως στρώματα άμμου, χαλικιού ή ενεργού άνθρακα συμβάλλουν στην απομάκρυνση ακόμα και των πιο μικρών μορίων. Με τη διήθηση ή κοινώς φιλτράρισμα καθαρίζεται και απολυμαίνεται σε αποτελεσματικό βαθμό το νερό.

Επιπρόσθετα, η μέθοδος της διήθησης εφαρμόζεται είτε μόνη της ή σε συνδυασμό με άλλη τεχνολογία επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, βρίσκει εφαρμογή συνήθως μετά την καθίζηση ή κροκίδωση-συσσωμάτωση για την αφαίρεση του στερεού στοιχείου από τα υγρά απόβλητα που μπορεί να εμποδίσει την επιπλέον επεξεργασία τους (π.χ. φραγμένοι σωλήνες).

Τέλος, η διήθηση μπορεί να γίνει είτε με φυσικό τρόπο με τη δύναμη της βαρύτητας, ή βεβιασμένα με την άσκηση πίεσης στην πλευρά εισόδου ή την εφαρμογή κενού στην πλευρά εξόδου των υγρών αποβλήτων.

Μια σχηματική απεικόνιση της διεργασίας, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1 που ακολουθεί:



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας της διήθησης

2.1.2 Καθίζηση

Η καθίζηση είναι μία από τις απλές και γνωστές στο ευρύ κενό διεργασίες διαχωρισμού στερεών από ρευστό . Η απομάκρυνση των στερεών συστατικών των υγρών αποβλήτων μέσω της καθίζησης έγκειται στη διαφορά πυκνότητας μεταξύ των δύο φάσεων που συνυπάρχουν (στερεής-υγρής φάσης). Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται είτε με φυσικές τεχνικές (κατακρήμνιση λόγω βαρύτητας) ή εξαναγκασμένα (σε φυγοκεντρικό διαχωριστή ή κυκλώνα).

Αφού αφαιρεθούν τα ογκώδη στερεά, τα λύματα ρέουν στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης. Στη συνέχεια, εφόσον η ταχύτητα ροής μειώνεται δραστικά και τα αιωρούμενα συστατικά βυθίζονται στον πυθμένα των δεξαμενών, απομακρύνεται επιτυχώς σχεδόν η μισή ποσότητα των διαλυμένων στερεών και το 35% του BOD, ενώ παράλληλα το υλικό που έχει καθιζάνει ή διαφορετικά η ίλος πρώτου βαθμού συλλέγεται σε μια χοάνη για περαιτέρω επεξεργασία.

Λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός ότι η καθίζηση ως μέθοδος είναι αρκετά αργή, συνήθως συνδυάζεται με χημική κροκίδωση, όπου το κροκιδωτικό μέσο διευκολύνοντας τη συσσωμάτωση των αιωρούμενων υλικών επιταχύνει τη διαδικασία. Ωστόσο, στην προκειμένη περίπτωση συντελείται σημαντική αύξηση του κόστους της όλης μεθόδου, καθώς οι κροκιδωτικές ουσίες είναι πολύ ακριβές.

Δυστυχώς, στον ελλαδικό χώρο, όπου συνήθως εφαρμόζεται μόνο η πρωτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων, η καθίζηση είναι η μοναδική διεργασία στην οποία υπόκεινται τα λύματα (Αϊβαζίδης, 2000).

2.1.3 Επίπλευση

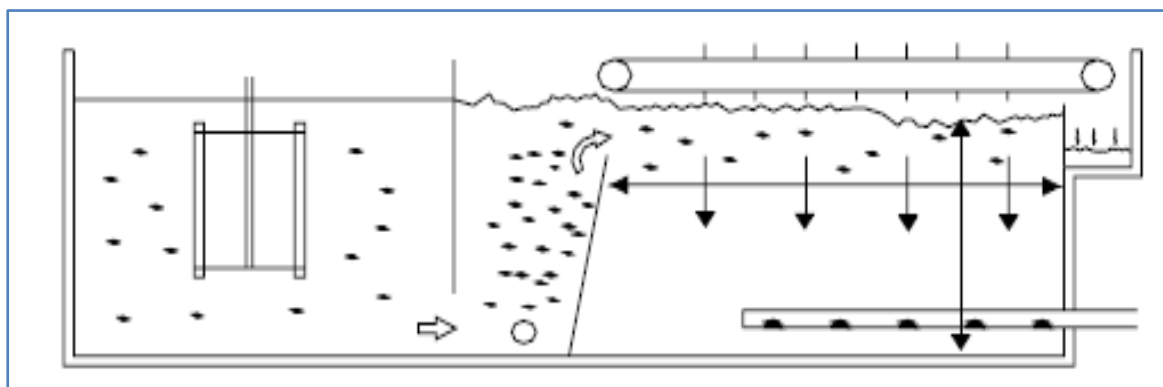
Η επίπλευση είναι μια μηχανική μέθοδος διαχωρισμού των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων από τα υγρά απόβλητα και αύξησης της πυκνότητας της ίλος των αποβλήτων. Η αρχή της μεθόδου είναι αρκετά απλή. Αναλυτικότερα, αέριο (ατμοσφαιρικός αέρας ή άζωτο) διοχετεύεται υπό πίεση στο σύστημα, προκαλώντας τη δημιουργία λεπτών φυσαλίδων και προσροφάται στην επιφάνεια των στερεών, προς μείωση του ειδικού βάρους και κατ'επέκταση διευκόλυνσης του διαχωρισμού.

Η απόδοση της διεργασίας της επίπλευσης βελτιώνεται συνήθως με την προσθήκη χημικών ουσιών στα απόβλητα λίγο πριν το σχηματισμό φυσαλίδων. Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι (Αϊβαζίδης, 2000) :

- ✓ Ουσίες που καθιστούν τα αιωρούμενα στερεά υδρόφοβα (οργανικοί πολυηλεκτρολύτες).
- ✓ Ουσίες που προκαλούν κροκίδωση (π.χ.ενεργό πυριτικό νάτριο,άλατα σιδήρου και αργιλίου) ή ορισμένοι ρυθμιστικοί παράγοντες όπως ρυθμιστές του pH.
- ✓ Ουσίες που συμβάλλουν στη δημιουργία αφρισμού (foaming chemicals).

Με κριτήριο τον τρόπο σχηματισμού των φυσαλίδων εφαρμόζονται διάφορα είδη επίπλευσης. Η Επίπλευση Διαλυμένου Αέρα (ΕΔΑ ή DAF) είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη μέθοδος που χρησιμοποιείται εξαιτίας της αποτελεσματικότητάς της στην απομάκρυνση μεγάλης ποσότητας στερεών (Σχήμα 2.2). Ειδικότερα, η προαναφερόμενη μέθοδος παράγει φυσαλίδες της τάξεως των 10^3 μm που έχουν ένα αρκετά μεγάλο μέγεθος για την ικανοποιητική επίπλευση στις στερεής ύλης στα λύματα.

Τέλος, μέχρι προσφάτως η επίπλευση ως διεργασία βρίσκει εφαρμογή μόνο σε πειραματικό στάδιο για την επεξεργασία των αποβλήτων των ελαιοτριβείων, αν και έχει προταθεί επίσης και ως στάδιο προεπεξεργασίας των υγρών αποβλήτων (Mitrakas et al., 1996).



Σχήμα 2.2 : Σχηματική αναπαράσταση μιας δεξαμενής Επίπλευσης Διαλυμένου Αέρα (Λέκκας, 1996).

2.1.4 Απολίπωση

Δεδομένου ότι η ύπαρξη λιπών στα υγρά απόβλητα δυσχεραίνει την ομαλή λειτουργία του συστήματος βιολογικού καθαρισμού, κρίνεται ως αναγκαία η απομάκρυνσή τους με τη χρήση παγίδας λιπών πριν την επικείμενη επεξεργασία τους σε αυτό. Το μέγεθος των ελαιοσταγονιδίων θα αποτελέσει τον καθοριστικό παράγοντα για την επιλογή του κατάλληλου συστήματος απολίπωσης.

Όταν τα σταγονίδια είναι μεγάλα, χρησιμοποιούνται δίσκοι από πλαστικό ή χάλυβα ή ακόμα και ιμάντες που βυθίζονται συνεχώς στα υγρά απόβλητα. Με αυτόν τον τρόπο τα λίπη προσκολλώνται στην υδρόφιλη φάση και στη συνέχεια απομακρύνονται από την επιφάνεια. Στην αντίθετη περίπτωση που τα ελαιοσταγονίδια έχουν πολύ μικρό μέγεθος και κατ'επέκταση πολύ χαμηλή συγκέντρωση οι διαχωριστές βαρύτητας ή φυγοκεντρικοί διαχωριστές θα συμβάλουν με τη σειρά τους στην απολίπωση των λυμάτων.

2.2 Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας (αερόβιες και αναερόβιες) έχουν ως βάση τους τη χρήση μικροοργανισμών (μυκήτων, ιών, βακτηρίων κ.ο.ε) για τη διάσπαση της σύνθετης οργανικής ύλης σε απλούστερη (ανόργανη ύλη).

2.2.1 Μέθοδος ενεργού ιλύος

Η μέθοδος της ενεργού ιλύος αποτελεί παγκοσμίως μία από τις πιο διαδεδομένες αερόβιες βιολογικές επεξεργασίες λυμάτων. Το χαμηλότερο λειτουργικό κόστος και η υψηλότερη αποδοτικότητα συγκριτικά με τη χημική επεξεργασία, είναι δύο σημαντικές παράμετροι για τις οποίες η προαναφερόμενη μέθοδος έχει ως πηγή εστίασής της τη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

Κύριος στόχος των πρώτων εγκαταστάσεων ενεργού ιλύος (αρχές δεκαετίας του 1930) ήταν η απομάκρυνση των αδιάλυτων στερεών ουσιών (π.χ. άμμος) με τα διαλυμένα συστατικά να απορρίπτονται στους υδατικούς αποδέκτες (ποτάμια, λίμνες και

θάλασσα). Η όλη αυτή διαδικασία είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία συνθηκών τοξικότητας και ευτροφισμού στους εκάστοτε βιότοπους. Ωστόσο, στη σύγχρονη εποχή η κατάσταση αυτή έχει αλλάξει ριζικά με τα πρότυπα ποιότητας στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων να είναι πια αρκετά υψηλά.

2.2.2 Αναερόβια επεξεργασία

Η αναερόβια επεξεργασία χρησιμοποιείται κυρίως στην απομάκρυνση οργανικής ύλης από μολυσμένα σε σημαντικό βαθμό υγρά απόβλητα. Η βιοαποικοδόμηση πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς όπως βακτήρια που δεν απαιτούν την παρουσία οξυγόνου για τη διάσπαση των σύνθετων οργανικών ενώσεων των υγρών αποβλήτων σε απλούστερες ανόργανες (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα). Η αναερόβια διεργασία διακρίνεται σε τρία στάδια. Την υδρόλυση (hydrolysis), την οξεογένεση (acidogenesis) και την μεθανιογένεση (methanogenesis).

Παρ'όλο που η χαμηλότερη μεταβολική δραστηριότητα αποικοδόμησης των αναερόβιων μικροοργανισμών σε σχέση με τους αερόβιους καθιστά την αναερόβια επεξεργασία πιο ευαίσθητη, η ίδια βρίσκει όλο και πιο συχνή εφαρμογή επειδή επιτρέπει την ανάκτηση σημαντικής ποσότητας μεθανίου (πηγή ενέργειας) και παράγει σημαντικά μικρότερες ποσότητες λάσπης (ιλύος).

Στο σημείο αυτό κρίνεται ως αναγκαίο να επισημανθεί το γεγονός ότι τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων είναι τα πλέον κατάλληλα για αναερόβια βιοαποικοδόμηση, εφόσον το ρυπαντικό τους φορτίο συνιστάται από οργανικές και διαλυτές ουσίες (πηκτίνη, σάκχαρα, κ.α.). Ωστόσο, η μεθανιογένεση συνήθως αναστέλλεται κατά τη βιολογική επεξεργασία των παραπάνω λυμάτων.

Τέλος, προκαλείται αστάθεια στο μεταβολισμό των αποικοδομητών και συσσωρεύονται πτητικά λιπαρά οξέα τόσο από τις υψηλές συγκεντρώσεις COD και BOD όσο και από την παρουσία λιπαρών οξέων και πολυφαινόλων στα απόβλητα.

Για την αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων κατασκευάζονται τα παρακάτω είδη αντιδραστήρων:

- ✓ Αντιδραστήρες επαφής
- ✓ Αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης (Fluidized bed reactor)
- ✓ Αναερόβιο στρώμα ιλύος ανοδικής ροής (Up-flow anaerobic sludge blanket, UASB)
- ✓ Αντιδραστήρες συνεχούς ροής πλήρους ανάδευσης ((Continuous flow stirred Tank reactor, CSTR)
- ✓ Αναερόβια φίλτρα ανοδικής ή καθοδικής ροής (Up-flow or Down-flow Anaerobic filter)

2.2.3 Απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου

Οι αζωτούχες ενώσεις (αμμωνία, νιτρώδη, νιτρικά άλατα) διαδραματίζουν βασικό ρόλο στην εμφάνιση του φαινομένου του ευτροφισμού και είναι πολύ επικίνδυνες για τον άνθρωπο. Η βιολογική διαδικασία μετατροπής της αμμωνίας σε μοριακό άζωτο πραγματοποιείται σε 2 στάδια. Στο πρώτο στάδιο (νιτροποίηση) η αμμωνία οξειδώνεται αερόβια με τη βοήθεια μικροοργανισμών, ενώ σε ένα δεύτερο στάδιο (απονιτροποίηση) λαμβάνει χώρα η αναερόβια μετατροπή των σχηματισμένων προϊόντων οξείδωσης στο από την αρχή επιθυμητό μοριακό άζωτο.

Αναλυτικότερα, κατά την νιτροποίηση οι αζωτούχες οργανικές ενώσεις μετασχηματίζονται αρχικά σε NH_4 και οργανικά οξέα και στην πορεία σε νιτρώδες (NH_4^+ -N) και νιτρικό (NO_3 -N) με τη βοήθεια των βακτηρίων Nitrosomonas (πρώτη φάση) και των βακτηρίων Nitrosococcus (δεύτερη φάση). Η νιτροποίηση δηλαδή είναι μια διεργασία που πραγματοποιείται σε δύο φάσεις με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Όσον αφορά τώρα το δεύτερο στάδιο απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου από τα υγρά απόβλητα, της απονιτροποίησης, το νιτρώδες και το νιτρικό, προϊόντα της νιτροποίησης, ανάγονται μικροβιολογικά σε μοριακό άζωτο. Στην περίπτωση που οι

αναγωγικοί παράγοντες των λυμάτων δεν επαρκούν, γίνεται προσθήκη εξωτερικών στοιχείων όπως το οξικό οξύ, η μεθανόλη και η αιθανόλη. Η απονιτροποίηση περιγράφεται με την ακόλουθη αντίδραση :



2.2.4 Λίμνες εξάτμισης

Οι λίμνες εξάτμισης συνιστούν μία από τις πρώτες μεθόδους χαμηλού κόστους για την επεξεργασία των λυμάτων. Ειδικότερα, οι τεχνητές λίμνες αποθήκευσης αποβλήτων είναι μια πολύ ικανοποιητική τεχνική επεξεργασίας λυμάτων με μικρό ρυπαντικό φορτίο.

Στις μέρες μας, οι λίμνες εξάτμισης βρίσκουν εφαρμογή τόσο στην αποθήκευση όσο και στην εξάτμιση των αποβλήτων εφόσον η ηλιακή ακτινοβολία ως πηγή θερμότητας αυξάνει το ρυθμό εξάτμισής τους. Συγχρόνως πραγματοποιείται και ο διαχωρισμός της στερεής φάσης από την υγρή με καθίζηση. Σε μηνιαία κλίμακα το μέγιστο ποσοστό εξάτμισης προσεγγίζει την τιμή του $1m^3/1m^2$. Μετά την ολοκλήρωση της εξάτμισης τα εναπομείναντα στερεά χρησιμοποιούνται ως φυσικά λιπάσματα.

Αν και οι λίμνες εξάτμισης είναι απλές και οικονομικές εφαρμογές, υπάρχει μεγάλος κίνδυνος ρύπανσης των υπόγειων υδάτων σε περίπτωση αστοχίας στη μόνωση της λεκάνης ή αν υπάρξει κάποια άλλη διαρροή. Επιπρόσθετα, βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι και οι αρκετά μεγάλες επιφάνειες που απαιτούνται καθώς επίσης και η μεγάλη περίοδος επεξεργασίας, άμεσα εξαρτώμενη από το κλίμα της εκάστοτε περιοχής. Τέλος, η έντονη δυσοσμία που αναδύεται από τα λύματα και που γίνεται αντιληπτή ακόμα και σε μεγάλη ακτίνα, είναι ένα επιπλέον μειονέκτημα των λιμνών εξάτμισης.



Εικόνα 2.1: Τυπική λίμνη εξάτμισης κατά τη θερινή περίοδο (Καλογεράκης και Νικολαΐδης, 2005).

2.2.5 Απομάκρυνση φωσφόρου

Ο φώσφορος είναι ένα θρεπτικό στοιχείο που ευνοεί την ανάπτυξη αλγών σε πολλά υδρόβια οικοσυστήματα γι' αυτό και η αφαίρεση του θεωρείται υψίστης σημασίας. Στα υγρά απόβλητα έχει τη μορφή πολυφωσφορικών και οργανικών ενώσεων καθώς επίσης και ορθοφωσφορικών (PO_4) διαλυτών ιόντων (70-90%). Η απομάκρυνση του φωσφόρου από τα αστικά και βιομηχανικά ύδατα συντελείται μέσω χημικών και βιολογικών μεθόδων.

Η βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου είναι ένα σύνολο μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που βρίσκουν εφαρμογή σε συστήματα ενεργού ιλύος για την αφαίρεση των φωσφορικών. Το κοινό στοιχείο στην προαναφερόμενη διεργασία είναι η ύπαρξη μιας αναερόβιου δεξαμενής (με απουσία οξυγόνου και νιτρικών) πριν από τη δεξαμενή αερισμού. Υπό αυτές τις συνθήκες ετερότροφα βακτήρια, που χαρακτηρίζονται και ως συσσωρευτικοί πολυφωσφορικοί οργανισμοί, εξασφαλίζουν

ενέργεια μέσω του αποπολυμερισμού των φωσφορικών, επιβιώνοντας με αυτόν τον τρόπο σε απουσία οξυγόνου. Τέλος, αφού έχει μεταβληθεί με μια συγκεκριμένη διαδικασία η σύσταση της ενεργού ιλύος, ο φώσφορος απομακρύνεται με ποσοστό επιτυχίας της τάξεως του 80% από τις δεξαμενές τελικής καθίζησης μέσω του ρεύματος λάσπης (ιλύος) που απάγεται από αυτές.

Σε αντιδιαστολή με την βιολογική αφαίρεση φωσφόρου, η χημική αφαίρεση φωσφόρου διαχειρίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό, απαιτεί λιγότερο εξοπλισμό και είναι συνήθως πιο αξιόπιστη.

Η χημική απομάκρυνση του φωσφόρου γίνεται με χημική κατακρήμνιση, τις περισσότερες φορές με άλατα αργιλίου, σιδήρου ή ασβεστίου, μια διεργασία μέσω της οποίας δημιουργούνται αδιάλυτες ενώσεις φωσφόρου που στο τελικό στάδιο απομακρύνονται από τα υγρά απόβλητα και υπό τη μορφή μιας φωσφορικά πλούσιας ιλύος χρησιμοποιούνται για τον εμπλουτισμό του εδάφους ή σε λιπάσματα.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη χημική αφαίρεση του φωσφόρου είναι οι ακόλουθες:



2.3 Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας

2.3.1 Διαχωρισμός με μεμβράνες

Η επιτακτική ανάγκη τόσο για τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος όσο και για την εξοικονόμηση ενέργειας και πρώτων υλών οδήγησε στην εύρεση νέων φυσικών και χημικών τεχνικών οι οποίες σταδιακά αντικατέστησαν ή ακόμα και συμπλήρωσαν τις ήδη υπάρχουσες συμβατικές διεργασίες (ενεργοβόρες ή/ και

ρυπαντικές). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εφαρμογή διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες.

Ειδικότερα, με τη χρήση των ημιπερατών μεμβρανών καθίσταται δυνατή η απομάκρυνση των αιωρούμενων συστατικών που δεν απομακρύνονται με την απλή μέθοδο της διήθησης και αυτό γιατί η διήθηση του νερού σε ένα συμβατικό φίλτρο στρώματος απομακρύνει ικανοποιητικά αιωρούμενα στερεά όχι μικρότερα του 1 μm.

Επιπρόσθετα, η τεχνολογία των μεμβρανών συμβάλλει και στην απομάκρυνση χημικών ενώσεων με μοριακό βάρος που ποικίλει, ενώ συγχρόνως έχει καθιερωθεί και από την ανάγκη επεξεργασίας λυμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών στοιχείων.

Οι μεμβράνες είναι λεπτά μοριακά φύλλα πλαστικής ή κεραμικής υπόστασης διακεκριμένης πορώδους δομής, η οποία επιτρέπει με επιλεκτικό τρόπο την διέλευση δια μέσω της μόνο σε ορισμένα στερεά συστατικά, ενώ ταυτόχρονα παρεμποδίζει τη διέλευση άλλων που συνιστούσαν με τα αρχικά ένα διάλυμα ή ένα μίγμα . Κατά κύριο λόγο η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη διαφορά μεγέθους των διαφόρων σωματιδίων των αποβλήτων (άλλα διαπερνούν τους πόρους και άλλα όχι), αν και σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται και η επίδραση άλλων φαινομένων όπως η αλληλεπίδραση φορτίων κολλοειδών ή οι δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως (Van der Waals).

Με κριτήριο το μέγεθος των πόρων ο διαχωρισμός με μεμβράνες διακρίνεται σε (Αϊβαζίδης, 2000) :

- ✓ Μικροδιήθηση (Microfiltration)
- ✓ Υπερδιήθηση (Ultrafiltration)
- ✓ Νανοδιήθηση (Nano filtration)
- ✓ Αντίστροφη ώσμωση (Reverse osmosis)

Με τη μικροδιήθηση επιτυγχάνεται η συγκράτηση βακτηρίων, την υπερδιήθηση η συγκράτηση πρωτεϊνών και αιωρούμενων στερεών, τη νανοδιήθηση η συγκράτηση σακχάρων και τέλος με την αντίστροφη ώσμωση η συγκράτηση αλάτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 : Παροχή και διαπερατές παράμετροι

Συστατικό	Είσοδος	Έξοδος	Απόρριψη [%]
<i>Βακτήρια [No/mL]</i>	108	0	100
<i>Αιωρούμενα στερεά [mg/L]</i>	1.090	0	100
<i>COD [mg/L]</i>	8.950	705	92
<i>BOD5 [mg/L]</i>	5.970	500	92
<i>Έλαιο/λίπος [mg/L]</i>	150	0	100
<i>Διαλυτά στερεά [mg/L]</i>	150	0	100

Έχει ειπωθεί επίσης ότι η τεχνολογία μεμβρανών επιτρέπει την ανάκτηση ουσιών υψηλής προστιθέμενης αξίας από τα λύματα των ελαιοτριβείων (OMWW), όπως είναι οι πολυφαινόλες. Ωστόσο, μέχρι σήμερα δεν υφίσταται κάποια αξιολογία μονάδα επεξεργασίας που να δραστηριοποιείται προς αυτή την κατεύθυνση. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα OMWW, ως απόβλητα που φέρουν υψηλό ρυπαντικό φορτίο, δυσχεραίνουν την ομαλή λειτουργία των μεμβρανών καθώς φράσσουν τους πόρους και ενισχύουν την εμφάνιση φαινομένων κροκίδωσης και προσρόφησης. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο συνιστάται ο συνδυασμός υπερδιήθησης και φυγοκέντρισης, όπου η απομάκρυνση του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) μπορεί να προσεγγίσει μέχρι και το ποσοστό της τάξεως του 90% (Turano et al., 2002).

Στο σημείο αυτό θεωρείται αναγκαίο να τονιστεί και το ότι η απόδοση της εκάστοτε μεμβράνης μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, μειώνεται η ροή ανά μονάδα επιφάνειας γεγονός το οποίο οφείλεται με τη σειρά του στη μείωση της διαπερατότητας της μεμβράνης από τη συσσώρευση κυρίως οργανικών συμπλεγμάτων. Συνεπώς, απαιτείται προεπεξεργασία με τη χρήση άλλων βιολογικών ή μηχανικών τεχνικών που αποσκοπούν στη βελτίωση της ποιότητας των λυμάτων.

Τέλος, θα πρέπει να επισημανθεί ότι η χρήση μεμβρανών είναι μια τεχνολογία αρκετά υψηλού κόστους τόσο ως προς την κατασκευή και την ομαλή λειτουργία τους όσο και ως προς την τακτική συντήρησή τους.

2.3.2 Εξάτμιση και απόσταξη

Με την εξάτμιση και την απόσταξη επιφέρεται η συμπύκνωση τόσο της οργανικής και ανόργανης ύλης των λυμάτων ελαιουργικών μονάδων όσο και των μη-πτητικών διαλυμένων ουσιών με εξάτμιση. Απόρροια των παραπάνω μεθόδων επεξεργασίας είναι η παραγωγή μιας συμπυκνωμένης ελαιόπαστας (olive cake) και ενός συμπυκνώματος νερού και πτητικών ουσιών.

Η μέθοδος της απόσταξης χρησιμοποιείται συνήθως για την επεξεργασία ιδιαίτερα μολυσμένων υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, αλατούχων αποβλήτων βιομηχανικών μονάδων κρέατος ή ψαριών καθώς επίσης και στην αναγέννηση ιοντο-ανταλλακτικών ρητινών που συναντούν ευρεία εφαρμογή στη βιοχημεία για την απομόνωση και τον διαχωρισμό των πολυηλεκτρολυτών (πρωτεΐνες και νουκλεϊκά οξέα).

Η εξάτμιση σε αντίθεση με την απόσταξη, ως διεργασία δεν απαιτεί τον διαχωρισμό πτητικής ύλης και νερού του πτητικού μέρους που σχηματίζεται κατά τη διάρκειά της. Συνίσταται στο βρασμό των λυμάτων, υπό κανονικές συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης ή με ελαφρό κενό στην πλευρά του ατμού, με άμεσο στόχο τη σταδιακή ενίσχυση του ρυθμού παραγωγής του ατμού. Η τεχνολογία που χρειάζεται για την επεξεργασία λυμάτων με τη μέθοδο της εξάτμισης είναι οι κοινότυποι βιομηχανικοί βραστήρες.

Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα των δύο προαναφερόμενων μεθόδων είναι τα εξής:

- ✓ Παρατηρείται μείωση του όγκου των αποβλήτων κατά 70-75%.
- ✓ Υπάρχει μείωση της οργανικής ρύπανσης των λυμάτων σε ποσοστό της τάξεως του 90% (COD).
- ✓ Ο συμπυκνωμένος ατμός συγκεντρώνεται και μεταφέρεται από την έξοδο της τουρμπίνας στο λέβητα προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως κινητήριο δύναμη για τα μηχανικά συστήματα.
- ✓ Υπάρχει δυνατότητα συμπύκνωσης του εξατμιζόμενου νερού και χρησιμοποίησής του στη γραμμή επεξεργασίας της ομάδας μεταποίησης.

Τέλος, σχετικά με τα μειονεκτήματα, οι συγκεκριμένες διεργασίες παρουσιάζουν αρκετά λειτουργικά και κατασκευαστικά προβλήματα. Αναλυτικότερα, απαιτείται η χρησιμοποίηση ειδικών υλικών για την κατασκευή των εγκαταστάσεών τους, δημιουργούνται αφρισμοί και σχηματίζονται αποθέσεις στις θερμαινόμενες επιφάνειες. Οι αποθέσεις αυτές μειώνουν τον συντελεστή μεταφοράς της θερμότητας και οδηγούν εν τέλει σε καθαρισμό, μια διαδικασία αρκετά δύσκολη και κοστοβόρα. (EC-98/83-Official, 1998).

2.3.3 Αποτέφρωση

Η αποτέφρωση ως φυσικοχημική μέθοδος επεξεργασίας συντελεί στην καταστροφή της οργανικής ύλης των αποβλήτων, παρουσία αέρα υψηλής θερμοκρασίας και υπό τη συνοδεία της πλήρους εξάτμισης του νερού. Η απόδοση της τεχνολογίας της αποτέφρωσης, συγκριτικά με μία τυπική μηχανική ή βιολογική διεργασία, αυξάνει όσο υψηλότερο είναι το οργανικό περιεχόμενο των λυμάτων (τουλάχιστον 10%).

Για την αποτέφρωση των υγρών αποβλήτων χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο οι θάλαμοι στατικής αποτέφρωσης (static incineration chambers) ή οι φούρνοι ρευστοποιημένης κλίνης (fluid bed oven), ενώ στην περίπτωση της συνδυασμένης αποτέφρωσης στερεών και υγρών αποβλήτων οι θάλαμοι αποτέφρωσης με περιστροφικούς σωλήνες (rotary tube ovens). Πάντα όμως η θερμοκρασία αποτέφρωσης στις παραπάνω εγκαταστάσεις θα κυμαίνεται από 650 °C έως 1600 °C.

Επιπλέον, όλοι οι αποτεφρωτήρες λειτουργούν ακόμα και σε συνθήκες πυρόλυσης και έλλειψης οξυγόνου. Βασικό τους δε μειονέκτημα είναι η παραγωγή τέφρας και καυσαερίων, με τη διαχείρισή τους να είναι ιδιαίτερα δαπανηρή.

Αναφορικά με τα λύματα, προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη ανάμειξη με τον θερμό αέρα, τα ίδια με ειδικά ακροφύσια ψεκάζονται στο θάλαμο αποτέφρωσης υπό μορφή σταγονιδίων. Επιπρόσθετα, είναι απαραίτητο να επισημανθεί στο σημείο αυτό και το γεγονός ότι το ιξώδες των υγρών αποβλήτων είναι πολύ σημαντικό δεδομένου ότι λειτουργεί και ως υπόστρωμα (feed). Ωστόσο, θα πρέπει να είναι μικρότερο των 10.000 SSU(Say bolt Universal Seconds), του ιξώδους δηλαδή του μελιού.

2.3.4 Χημική οξείδωση

Με τη μέθοδο της χημικής οξείδωσης στα λύματα βελτιώνεται η ποιότητα των αποβλήτων και αυτό γιατί μια μεγάλη γκάμα συστατικών τους με χαρακτηριστικό παράδειγμα τις ουσίες που παρουσιάζουν τοξικότητα, μπορεί να καταστραφεί ή ακόμα και να αποτοξινωθεί μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Μετά το πέρας της όλης διαδικασίας όμως, οι χημικές ουσίες συνεχίζουν να έχουν υδάτινη υπόσταση και δεν υπάρχει δυνατότητα να επεξεργαστούν περαιτέρω βιολογικά.

Ως οξειδωτικά μέσα χρησιμοποιούνται συνήθως παράγωγα του οξυγόνου (π.χ. όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου), χλώριο ή ενώσεις του (π.χ. χλωριούχο νάτριο, διοξείδιο του χλωρίου, υποχλωριούχο ασβέστιο), καθώς επίσης και υπερμαγγανικό κάλιο. Σε ανώτερες ωστόσο χημικές διεργασίες, η φωτοκατάλυση, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η υπεριώδης ακτινοβολία και ο συνδυασμός τεχνικών είναι οι τεχνολογίες που βρίσκουν ευρεία χρήση στην αφαίρεση του ρυπαντικού φορτίου (οργανικού και οξειδωμένου ανόργανου) από τα εκάστοτε απόβλητα.

Η διεργασία της χημικής οξείδωσης δεν ενδείκνυται στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων ελαιουργικών μονάδων, λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου τους που απαιτεί κατ'επέκταση και την ανάλογη ποσότητα οξειδωτικών παραγόντων.

2.3.5 Χημική καθίζηση

Η χημική καθίζηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις τιμές του pH των υδατικών διαλυμάτων. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό είναι ότι το pH κατηγοριοποιεί χημικά τις ανεπιθύμητες ουσίες που θα υπάρξουν και επιδρά στη διαλυτότητα των ιζημάτων που δημιουργούνται. Επομένως, με την κατάλληλη προσαρμογή του pH, επιτυγχάνεται η μείωση της διαλυτότητας των τοξικών συστατικών (π.χ. μετάλλων).

Για τη μέθοδο της χημικής καθίζησης θεωρείται απαραίτητη η προσθήκη κυρίως υδροξειδίου του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), έτσι ώστε να σχηματιστούν αδιάλυτα υδροξείδια μετάλλων, τα οποία στη συνέχεια θα απομακρυνθούν με καθίζηση.

Αν στο περιεχόμενο των αποβλήτων υπάρχουν περισσότερα από ένα μέταλλα, είναι προτιμότερο η χημική καθίζηση να πραγματοποιηθεί σε πολλαπλά στάδια, προκειμένου να δημιουργηθούν οι κατάλληλες τιμές pH, για τις οποίες το κάθε μέταλλο θα καθιζάνει με τον βέλτιστο δυνατό τρόπο (Masters,1998).

2.3.6 Κροκίδωση/Συσσωμάτωση

Ως κροκίδωση ή συσσωμάτωση χαρακτηρίζεται η χημική αποσταθεροποίηση των κολλοειδών διασπορών λόγω της προσθήκης κατάλληλων ηλεκτρολυτών. Οι ηλεκτρολύτες θα μειώσουν το φορτίο των κολλοειδών συστατικών, άρα και τις ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους, γεγονός το οποίο θα συμβάλει με τη σειρά του στο σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων κολλοειδών τεμαχίων, τα οποία εν τέλει θα καθιζάνουν με τη μορφή ιζήματος.

Ορισμένοι από τους παράγοντες που ευνοούν την κροκίδωση-συσσωμάτωση είναι η θερμοκρασία και το pH των αποβλήτων, ο χρόνος και η βαθμίδα της ταχύτητας. Ειδικότερα, το pH διασφαλίζει σε μεγάλο ποσοστό την απομάκρυνση των κολλοειδών. Αρκετά συχνά είναι αναγκαία και η προσθήκη ενός πολύ-ηλεκτρολύτη για την προαγωγή της παραπάνω διεργασίας, ο οποίος στην προκειμένη περίπτωση ονομάζεται κροκιδωτικό μέσο.

Βάσει πρόσφατης μελέτης, με την εφαρμογή της μεθόδου της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης, επιτυγχάνεται σημαντική μείωση τόσο του COD (\approx στο 30% του αρχικού) όσο και της συγκέντρωσης των πολυφαινόλων (Jaouani et al., 2005). Παρ'όλα αυτά, η διαδικασία αυτή δεν είναι κατάλληλη για την απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου αποβλήτων ελαιοτριβείων και αυτό γιατί το οργανικό περιεχόμενο της συγκεκριμένης κατηγορίας λυμάτων αδυνατεί να κατακρημνιστεί (π.χ. τα πτητικά οξέα και τα σάκχαρα).

Τέλος, στο σημείο αυτό θα πρέπει να γίνει αναφορά και στη μετέπειτα διάθεση του κατακρημνισμένου προϊόντος, που συνήθως δυσχεραίνει την εφαρμογή της όλης μεθόδου.

2.3.7 Προσρόφηση

Η διεργασία της προσρόφησης, δηλαδή της συσσώρευσης στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού ή αερίου-υγρού, αποτελεί τη βάση όλων σχεδόν των επιφανειακών-χημικών διαδικασιών. Η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του πορώδους υλικού είναι συνήθως απόρροια της αλληλεπίδρασής του με το υλικό .

Τα προσροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται εκτενώς σε τεχνολογίες-εφαρμογές που στοχεύουν στην καταπολέμηση της ρύπανσης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ικανότητα του πορώδους του υλικού να προσδιορίζει φυσικοχημικές διαδικασίες (π.χ. τη δυναμική της επιφάνειας δέσμευσης, τα φαινόμενα προσρόφησης κ.α.) για ειδικές μεθόδους παρασκευής και χημικές συστάσεις.

Η τύρφη, ο ενεργός άνθρακας, η λιγνίνη, η ιπτάμενη τέφρα, η χητοσάνη, οι φυσικοί ζεόλιθοι και οι πηλοί είναι ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα προσροφητικών υλικών. Οι καταλυτικές τους ιδιότητες, η ελεγχόμενη διάμετρος των πόρων τους, η θερμική σταθερότητά τους και η μεγάλη ειδική επιφάνειά τους, τα καθιστούν υλικά προσρόφησης μεγάλου βιομηχανικού ενδιαφέροντος. Είναι ωστόσο απαραίτητο να επισημανθεί ότι η δυναμική των προσροφητικών μέσων διαφοροποιείται, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους, τη συγκέντρωση της προσροφόμενης ουσίας και την έκταση των χημικών τροποποιήσεων.

Η απορρόφηση σε αντίθεση με την προσρόφηση συγκεντρώνει μόρια σε ολόκληρη τη μάζα του σώματος, όχι μόνο στην επιφάνειά του, γι' αυτό και σαν έννοιες δε θα πρέπει να συγχέονται. Προκειμένου να τεθεί σε λειτουργία ο μηχανισμός της προσρόφησης, τα μόρια του διαλύματος θα βρεθούν πολύ κοντά στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (προσροφητή), οπότε θα δράσουν οι ελκτικές δυνάμεις και τα ίδια θα συγκρατηθούν στην επιφάνεια είτε με χημικούς είτε με φυσικούς δεσμούς.

Βάσει πειραμάτων που έχουν πραγματοποιηθεί για την προσρόφηση χρωμίου σε ενεργό άνθρακα, η απόδοση της χημικής μεθόδου της προσρόφησης διαφέρει ανάλογα με τη θερμοκρασία, την παροχή προς τον αντιδραστήρα και φυσικά την αρχική συγκέντρωση του (εξασθενούς) χρωμίου. Στον ενεργό άνθρακα η προσρόφηση θα είναι φυσική, δηλαδή θα αναπτυχθούν χαλαροί (φυσικοί) δεσμοί μεταξύ των ατόμων και των μορίων,

συνήθως τύπου Van der Waals. Στη συνέχεια, μετά τον κορεσμό ο άνθρακας θα αναγεννηθεί (Wang et al., 1975, Γ.Π. Μαρκαντωνάτος, 1990, Camargo et al.,2005).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο – ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ & ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

3.1 Είδη προσρόφησης

Η προσρόφηση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες: τη φυσική, τη χημική και την προσρόφηση ανταλλαγής. Στη συνέχεια, γίνεται η παρουσίαση των βασικών τους χαρακτηριστικών.

A) Φυσική προσρόφηση: οφείλεται στην επίδραση ασθενών ελκτικών δυνάμεων (δυνάμεων τύπου Van der Waals) μεταξύ ατόμων ή μορίων και εφαρμόζεται σε μια ευρεία κατηγορία ρύπων. Τα προσροφημένα μόρια δεν προσκολλώνται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας, αλλά κινούνται ελεύθερα πάνω σε αυτήν σχηματίζοντας στρώσεις που επικάθονται η μία πάνω στην άλλη. Επιπλέον, η φυσική προσρόφηση είναι μια μέθοδος αντιστρέψιμη, καθώς μόλις επέλθει η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας που έχει προσροφηθεί στο υδατικό διάλυμα, τα προσροφημένα μόρια θα εγκαταλείψουν την επιφάνεια προσρόφησης και θα επιστρέψουν στο στάδιο της υδατικής διάλυσης. Το παραπάνω φαινόμενο, που είναι το ακριβώς αντίθετο της προσρόφησης ονομάζεται αποπροσρόφηση.

B) Χημική προσρόφηση: είναι προϊόν ισχυρότερων δυνάμεων, ανάλογων με αυτών που προκαλούν τη δημιουργία χημικών δεσμών. Αναλυτικότερα, στη χημική προσρόφηση η προσροφημένη ουσία σχηματίζει στρώμα πάχους ίσου με ένα και μόνο μόριο πάνω στη στερεή επιφάνεια του προσροφητή, με τα προσροφημένα μόρια να προσαρτώνται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας αυτής χωρίς κάποια ελευθερία κινήσεων. Το φαινόμενο της προσρόφησης θα σταματήσει όταν η ικανότητα για προσρόφηση εξαντληθεί, δηλαδή μόλις η στερεή προσροφητική επιφάνεια καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό προσροφώμενο στρώμα. Στη χημική προσρόφηση σε αντιδιαστολή με τη φυσική, η αποπροσρόφηση θα επέλθει μόνο σε περίπτωση αύξησης της θερμοκρασίας της επιφάνειας του προσροφητή και όχι υπό κανονικές συνθήκες.

Γ) Προσρόφηση ανταλλαγής: προκαλείται από ελκτικές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεής προσροφητικής επιφάνειας. Στην ανταλλαγή ιόντων (ion 30 change), το πιο χαρακτηριστικό είδος προσρόφησης ανταλλαγής, τα ιόντα της ουσίας που διαλύεται συσσωρεύονται στην επιφάνεια του προσροφητή εξαιτίας της ηλεκτροστατικής έλξης που αναπτύσσεται μεταξύ αυτών και σημείων της επιφάνειας αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου. Η τάξη μεγέθους της ηλεκτροστατικής αυτής έλξης είναι ανάλογη του σθένους των ιόντων και αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους του ένυδρου ιόντος, του ιόντος δηλαδή συμπεριλαμβανομένων τυχόν μορίων νερού που το περιβάλλουν.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι ο όρος sorption χρησιμοποιείται προκειμένου να περιλαμβάνονται τα φαινόμενα της απορρόφησης (absorption) και της προσρόφησης (adsorption). Ειδικότερα, ο όρος sorption θα αναφέρεται στη χημική προσρόφηση, ενώ ο όρος adsorption αντίστοιχα στη φυσική (Metcalf and Eddy, 1991).

3.2 Στάδια προσρόφησης

Η προσρόφηση ως χημική διεργασία πραγματοποιείται σε τρία στάδια, τη μακροσκοπική μεταφορά, τη μικροσκοπική μεταφορά και την προσρόφηση στη στερεή προσροφητική επιφάνεια (Anderson,1997).

Κατά τη μακροσκοπική μεταφορά, μέσω των μηχανισμών της υδροδυναμικής μεταφοράς και της διάχυσης η εν διαλύσει ουσία μετακινείται μέσα από τον διαλύτη προς τη ζώνη διασύνδεσης στερεού-υγρού. Έπειτα, στο στάδιο της μικροσκοπικής μεταφοράς η διαλυμένη ουσία διεισδύει διαχεόμενη μέσα στο πορώδες των στερεών κόκκων. Τελικά, προσροφάται κυρίως στις κατά πολύ μεγαλύτερες επιφάνειες των μικρότερων πόρων. Με την επικράτηση συνθηκών ισορροπίας, όταν δηλαδή ο ρυθμός προσρόφησης γίνει ίσος με τον ρυθμό αποπροσρόφησης, η προσροφητική ικανότητα του στερεού θα εξαντληθεί.

Η θεωρητική ικανότητα προσρόφησης μπορεί να προσδιοριστεί με μαθηματικά μοντέλα του φαινομένου της προσρόφησης που ονομάζονται ισόθερμες (Shaw,1996).

Η προσρόφηση σε υγρή φάση επιτελείται στα 4 ακόλουθα στάδια:

- I. Μεταφορά από την υγρή φάση στο υγρό φιλμ που περιβάλλει τον ενεργό άνθρακα
- II. Μεταφορά στους τριχοειδείς πόρους
- III. Διάχυση προς τη στερεή φάση
- IV. Προσρόφηση στις διαθέσιμες θέσεις

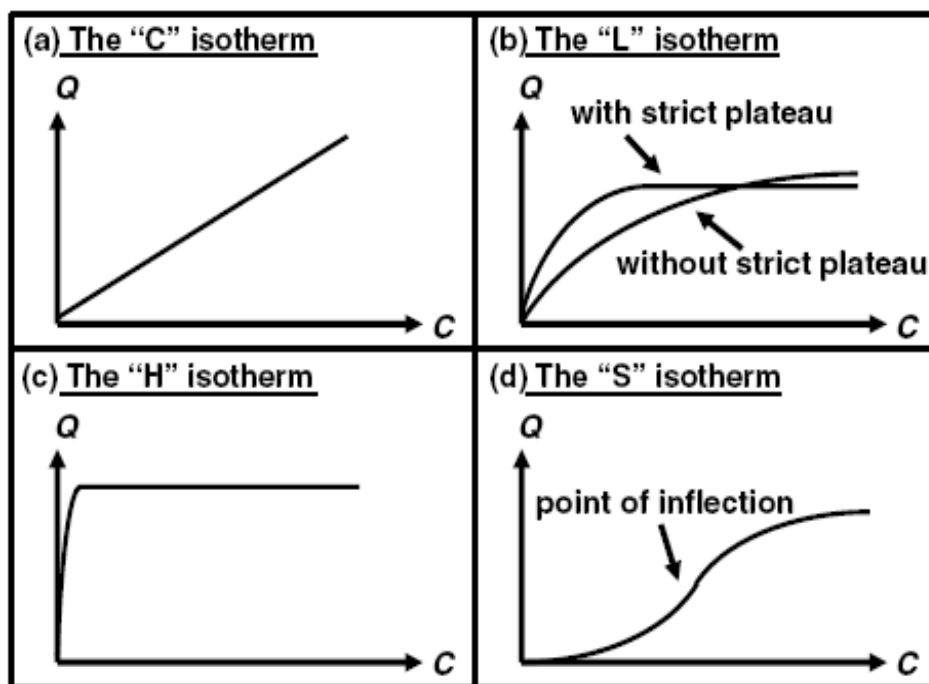
3.3 Κατηγορίες ισόθερμων προσρόφησης

Ισόθερμη προσρόφησης ονομάζεται η παρουσίαση σε κατάλληλο διάγραμμα της ποσότητας της ουσίας που έχει προσροφηθεί, ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης ισορροπίας της ουσίας στο διάλυμα σε σταθερή θερμοκρασία.

Με κριτήριο τη μορφή τους οι ισόθερμες προσρόφησης ομαδοποιούνται σε τέσσερις κατηγορίες (Σχήμα 3.1).

Ισόθερμη "C"

Η αναλογία μεταξύ της συγκέντρωσης της ουσίας που παραμένει στο διάλυμα και της προσροφημένης στη στερεή επιφάνεια ποσότητας ανά μονάδα μάζας είναι σταθερή για όλες τις συγκεντρώσεις όπως φαίνεται ξεκάθαρα και στο Σχήμα 3.1.α. Η ισόθερμη τύπου "C" χρησιμοποιείται συνήθως για πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (ίχνη ρύπων), ως μια εύχρηστη προσέγγιση. Ανεξάρτητα από την απλότητά της δε δικαιολογείται η χρήση της χωρίς επαλήθευση. Σε αντίθετη περίπτωση τα λανθασμένα συμπεράσματα είναι αναπόφευκτα.



Σχήμα 3.1 : Οι τέσσερις κύριοι τύποι ισόθερμων (Giles et al.,1958).

Ισόθερμη "L"

Στον συγκεκριμένο τύπο ισόθερμης η αναλογία μεταξύ της συγκέντρωσης της ουσίας που παραμένει στο διάλυμα και της ποσότητας που προσροφάται στο στερεό ανά μονάδα μάζας μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας δημιουργώντας μια κοίλη καμπύλη. (Σχήμα 3.1.b).

Οι ισόθερμες καμπύλες τύπου "L" διακρίνονται σε δύο επιμέρους κατηγορίες:

- ✓ Η καμπύλη πλησιάζει ασυμπτωτικά μία μέγιστη τιμή με το στερεό να έχει μια περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης.
- ✓ Η καμπύλη δεν καταλήγει σε κανέναν πλατώ (μέγιστη τιμή) με το στερεό να παρουσιάζει μια μη περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης

Ισόθερμη "H"

Η ισόθερμη τύπου "H" είναι μια ειδική περίπτωση της ισόθερμης τύπου "L" με χαρακτηριστικό της την αρχική πολύ μεγάλη κλίση (Σχήμα 3.1.c). Η περίπτωση αυτή ξεχώρισε από τις άλλες καθώς η προσροφημένη ουσία παρουσιάζει μερικές φορές

δείγματα τόσο μεγάλης συγγένειας με το στερεό που η αρχική κλίση δεν μπορεί να διακριθεί από το άπειρο και ας μην έχει νόημα και από θερμοδυναμική άποψη.

Ισόθερμη "S"

Αυτή η κατηγορία ισόθερμης είναι τις περισσότερες φορές το αποτέλεσμα δράσης τουλάχιστον δύο αντίθετων μηχανισμών. Ως καμπύλη είναι σιγμοειδής με ένα και μόνο σημείο καμπής (Σχήμα 3.1.d). Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου είδους ισόθερμης είναι η ρόφηση μη πολικών οργανικών ενώσεων σε άργιλο. Αναλυτικότερα, οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν μικρή συγγένεια με την άργιλο, οπότε όταν η επιφάνεια της αργίλου καλυφθεί από αυτές, άλλα οργανικά μόρια θα προσροφηθούν με ευκολότερο τρόπο. Το παραπάνω χημικό φαινόμενο είναι γνωστό και ως «συνεργική προσρόφηση».

3.4 Εφαρμογές τεχνολογιών προσρόφησης

Ορισμένες από τις εφαρμογές της προσρόφησης ατμών είναι και η ανάκτηση των οργανικών διαλυτών που βρίσκουν ευρεία χρήση στα διαλύματα για τη μορφοποίηση των φιλμ ή την επένδυση των ινών, στα χρώματα ή τα μελάνια εκτύπωσης.

Πιο συγκεκριμένα, ο αέρας που περιέχει διαλύτη μεταφέρεται αρχικά σε ένα συμπυκνωτή προκειμένου να ψυχθεί με νερό ή κάποιο άλλο ψυκτικό μέσο, έτσι ώστε να επιτευχθεί η μερική συλλογή του διαλύτη. Αν και η ψύξη του αερίου πραγματοποιείται υπό σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος οι απώλειες σε διαλύτη είναι αναπόφευκτες. Στη συνέχεια, ο αέρας περνά μέσα από μια κλίνη σωματιδίων προσρόφησης από άνθρακα. Τα εν λόγω σωματίδια θα μειώσουν τη συγκέντρωση του διαλύτη σε λιγότερο από 1 ppm.

Μια επιπρόσθετη χρήση της προσρόφησης σε άνθρακα είναι και η απομάκρυνση ρυπαντικών και άλλων ενώσεων με έντονη οσμή όπως το υδρόθειο (H_2S) και το δισουλφίδιο του άνθρακα (CS_2) από τον αέρα συστημάτων εξαερισμού. Επιπλέον, ο άνθρακας βρίσκει εφαρμογή τόσο στις αντισφυξιογόνες μάσκες για την προστασία από τα τοξικά αέρια όσο και στα καινούργια αυτοκίνητα ως μέσο παρεμπόδισης της εξόδου των ατμών της βενζίνης στην ατμόσφαιρα.

Προκειμένου τώρα να επιτευχθεί η ξήρανση των αερίων, συνήθως προσροφάται νερό σε ανόργανα πορώδη στερεά όπως είναι το οξείδιο του αργιλίου (αλουμίνα) ή το τζελ σιλικόνης (silica gel). Φυσικά ή συνθετικά αργιλοπυριτικά άλατα με κανονική δομή πόρων (π.χ. ζεόλιθοι, μοριακά κόσκινα) είναι αρκετά αποτελεσματικά στην επεξεργασία αερίων με χαμηλό σημείο υγροποίησης (-75°C). Αρκεί δε να σημειωθεί στο σημείο αυτό και το γεγονός ότι η προσρόφηση σε μοριακά κόσκινα βρίσκει επίσης εφαρμογή τόσο στον διαχωρισμό καθαρών παραφινών από αρωματικά και διακλαδισμένες παραφίνες όσο και στον διαχωρισμό οξυγόνου και αζώτου για τη συλλογή καθαρού υδρογόνου.

Η προσρόφηση από την υγρή φάση βρίθει εφαρμογών με χαρακτηριστικότερες τις ακόλουθες:

- ✓ Ανάκτηση των προϊόντων αντίδρασης, τα οποία διαχωρίζονται με απόσταξη ή κρυστάλλωση.
- ✓ Απομάκρυνση των οργανικών συστατικών από το πόσιμο νερό ή τα υδατικά απόβλητα.
- ✓ Αφαίρεση των χρωματισμένων προσμίξεων από τα διαλύματα σακχάρων και των φυτικών ελαίων καθώς και του νερού από τα οργανικά υγρά.
- ✓ Υγρή χρωματογραφία.

Επιπρόσθετα, ο ενεργοποιημένος άνθρακας για την αφαίρεση ρυπαντικών ουσιών από τα λύματα συνιστά ένα πολύ χαρακτηριστικό και σημαντικό παράδειγμα προσρόφησης.

Τέλος, ένας εναλλακτικός τρόπος επεξεργασίας λυμάτων είναι και η ελεγχόμενη προσθήκη άνθρακα σε σκόνη σε μια δεξαμενή διαλύματος με μηχανικούς αναδευτήρες για να παραμείνουν αιωρούμενα τα σωματίδια. Στην περίπτωση που τα σωματίδια έχουν λεπτόκοκκη δομή και συνεπώς η προσρόφηση είναι πολύ πιο γρήγορη απ' ό,τι με κοκκώδη άνθρακα θα χρειαστούν μηχανήματα μεγάλων διαστάσεων για την συνεχή απομάκρυνση του εξαντλημένου άνθρακα με το μηχανισμό της διήθησης ή της κατακάθισης.

3.4 Προσροφητικά υλικά

Παρόλο που τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αναφερθεί πολλές τεχνικές απομάκρυνσης βαφών και βαρέων μετάλλων, η χημική μέθοδος της προσρόφησης είναι η πιο διαδεδομένη δεδομένου ότι παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα. Μάλιστα, τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει προσπάθειες για την ανάπτυξη φθηνότερων και πιο αποτελεσματικών υλικών προσρόφησης όπως είναι τα φυσικά υλικά και τα αγροτικά παραπροϊόντα.

Συμπληρωματικά, θα πρέπει να επισημανθεί και το γεγονός ότι η προσρόφηση είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος απολύμανσης νερού. Ειδικότερα, έχει αποδειχθεί ότι συγκριτικά με άλλες μεθόδους για την επαναχρησιμοποίηση του νερού, παρουσιάζει προβάδισμα όσον αφορά το αρχικό της κόστος, την απλότητά της και την αντοχή της σε επικίνδυνους τοξικούς ρύπους.

3.4.1 Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας παράγεται από παραπροϊόντα χαμηλού κόστους που δεν είναι εύκολη η απόρριψή τους, όπως είναι η βιομάζα και άλλα απόβλητα. Ωστόσο, η μετατροπή τους σε ενεργό άνθρακα μπορεί να τους προσδώσει ως ένα βαθμό οικονομική αξία.

Τα προσροφητικά υλικά από άνθρακα βρίσκουν ευρεία χρήση στην απομάκρυνση ίχνους οργανικού φορτίου από παροχές νερού ύδρευσης. Κατά συνέπεια, συμβάλλουν με τη σειρά τους στη βελτίωση της γεύσης και μειώνουν την πιθανότητα σχηματισμού τοξικών ουσιών κατά το στάδιο της χλωρίωσης.

Στους Πίνακες 3.1 και 3.2 που ακολουθούν παρουσιάζονται υλικά που έχουν υποστεί επεξεργασία, έχουν μετατραπεί σε ενεργό άνθρακα και έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue και του εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1 : Ενεργός άνθρακας για την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ $q_m(\text{mg g}^{-1})$	ΠΗΓΗ
<i>Ενεργός άνθρακας (εμπορίου)</i>	-	400	Kumar et al.,2006
<i>Φλοιός ρυζιού</i>	Απανθράκωση	343,50	Kannan and Sundaram, 2001
<i>Τρες φοινικέλαιου</i>	Απανθράκωση	400	Hameed at al.,2008
<i>Κουκούτσια ροδάκινου</i>	Απανθράκωση	412	Attia et al., 2008
<i>Κέλυφος καρύδας</i>	Απανθράκωση	277,90	Kannan and Sundaram, 2001
<i>Κέλυφος κακάου</i>	Απανθράκωση	212,77	Fisal et al., 1999
<i>Φλοιός αμυγδάλου</i>	Απανθράκωση στους 750°C	1,33	Aygum et al., 2003
<i>Κουκούτσια βερίκοκου</i>	Απανθράκωση στους 750°C	4,11	Aygum et al., 2003
<i>Κουκούτσια ελιάς</i>	Απανθράκωση με ZnCl ₂ στους 600° C	16,1	Alaya et al., 1999

Η θερμοκρασία πυρόλυσης και ο χρόνος ενεργοποίησης είναι οι παράγοντες που καθορίζουν τις προσροφητικές ικανότητες των παραπάνω υλικών. Στο σημείο αυτό, σημαντικό θα ήταν να επισημανθεί το ότι η προσρόφηση στον ενεργό άνθρακα είναι ιδιαίτερα επιτυχής, αλλά το υψηλό της κόστος την καθιστά ασύμφορη για εφαρμογή σε ευρεία βιομηχανική κλίμακα. Συνεπώς, θεωρείται υψίστης σημασίας η ανάπτυξη νέων υποκατάστατων (Mohd et al., 2010).

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2 : Ενεργός άνθρακας για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου .

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ $q_m(\text{mg g}^{-1})$	ΠΗΓΗ
<i>Κέλυφος γαρίδας</i>	Απανθράκωση	100	Arulkumar et al., 2012
<i>Κατακάθι φικιών</i>	Απανθράκωση	155,52	Zhang et al., 2010
<i>Φλοιός ρυζιού</i>	Απανθράκωση με H ₂ SO ₄ , 150° C	48,31	Bansal et al., 2009
<i>Πριονίδι</i>	Απανθράκωση με H ₂ SO ₄ , 150° C	53,48	Bansal et al., 2009
<i>Lognan σπόρος</i>	Απανθράκωση με NaOH, 600-800° C	35,02	Yang et al., 2014
<i>Φλοιός φιστικιού</i>	Απανθράκωση με KOH, 450° C	16,26	Al-Othman et al., 2012

3.4.2 Εναλλακτικά υλικά

Λαμβάνοντας υπόψη το υψηλό κόστος του ενεργού άνθρακα, τα τελευταία χρόνια έχει δημιουργηθεί η ανάγκη για την παραγωγή εναλλακτικών προσροφητικών υλικών για τον καθαρισμό βιομηχανικών λυμάτων, στα οποία η πρόσβαση θα είναι εύκολη, το κόστος χαμηλό και η χρήση τους δυνατή σε μεγαλύτερη βιομηχανική κλίμακα.

Στους Πίνακες 3.3 και 3.4 που παρατίθενται στη συνέχεια καταγράφονται εναλλακτικά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue και τους εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3 : Εναλλακτικά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue.

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ $q_m(\text{mg g}^{-1})$	ΠΗΓΗ
<i>Πολτός ζαχαρότευτλων</i>	-	244,6	Malekbana et al., 2012
<i>Γραφίτης</i>	-	153,85	Lui et al., 2012
<i>Κότσαλο βαμβακιού</i>	-	147,06	Deng et al., 2012
<i>Κότσαλο βαμβακιού</i>	Θειικό οξύ	555,56	Deng et al., 2012
<i>Κότσαλο βαμβακιού</i>	Φωσφορικό οξύ	222,22	Deng et al., 2012

<i>Άχυρο σιταριού</i>	Όξινη υδρόλυση	20,41	Batzias et al., 2009
<i>Πριονίδι ελάτου</i>	ZnCl ₂	9,2	Batzias et al., 2007
<i>Πριονίδι ελάτου</i>	NaCl	11,7	Batzias et al., 2007
<i>Πριονίδι πεύκου</i>	-	38,72	Sidiras et al., 2011
<i>Πριονίδι πεύκου</i>	Αυτουδρόλυση	88,02	Sidiras et al., 2011
<i>Φλοιός ρυζιού</i>	-	312	McKay et al., 1994
<i>Κατακάθι τσαγιού</i>	NaOH	242,11	Nasuha and Hameed 2011
<i>Κατακάθι καφέ</i>	-	240	Kyzas et al., 2012
<i>Φλούδα πορτοκαλιού</i>	-	18,6	Annadurai et al., 2002
<i>Φλούδα μπανάνας</i>	-	20,8	Annadurai et al., 2002
<i>Φλούδα σκόρδου</i>	-	82,64	Hameed and Ahmad 2009

Το κόστος συνιστά ένα από τα σημαντικότερα κριτήρια όσον αφορά τη σύγκριση και την επιλογή των προσροφητικών υλικών. Ένα υλικό σαν αυτό χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κόστους υπό την προϋπόθεση ότι είναι άφθονο στη φύση και απαιτεί την ελάχιστη επεξεργασία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4 : Εναλλακτικά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ $q_m(\text{mg g}^{-1})$	ΠΗΓΗ
<i>Πίτουρο σιταριού</i>	-	282,54	Singh et al., 2009
<i>Κατακάθι τσαγιού</i>	-	29,76	Dizadji et al., 2011
<i>Tamarindus indica</i> σπόροι	-	98,04	Agarwal et al., 2006
<i>Μανιτάρι</i>	-	43,86	Jimg et al., 2011
<i>Φλοιός καρυδιού</i>	-	98,13	Wang et al., 2009
<i>Κότσαλο βαμβακιού</i>	-	13,8	Xu et al., 2011
<i>Ίνες φοινικιάς</i>	Όξινη υδρόλυση	22,73	Isa et al., 2008
<i>Σπιρουλίνα</i>	Μεθυλίωση	16,7	Finocchio et al., 2010
<i>Άχυρο ρυζιού</i>	Τριγυκό οξύ	3,15	Gay et al., 2008
<i>Πριονίδι πεύκου</i>	-	87,4	Sidiras et al., 2013

<i>Πριονίδι πεύκου</i>	Αυτουδρόλυση	345,9	Sidiras et al., 2013
------------------------	--------------	-------	----------------------

Τέλος, στο σημείο αυτό ας γίνει και μια εκτεταμένη αναφορά στο πριονίδι. Το πριονίδι είναι ένα υποπροϊόν της βιομηχανίας ξύλου που βρίσκει εφαρμογή είτε ως στερεό καύσιμο είτε ως υλικό συσκευασίας. Βρίσκεται σε αφθονία στη φύση και είναι εύκολα προσβάσιμο με χαμηλό ή μηδενικό κόστος. Οι διάφορες δε οργανικές ουσίες που εμπεριέχει όπως η λιγνίνη, η κυτταρίνη και οι ημικυτταρίνες είναι ιδιαίτερα χρήσιμες στη δέσμευση ουσιών (Garg et al.,2004, Shuka et al.,2002).

Στον Πίνακα 3.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται ορισμένα είδη πριονιδιού που αποτελούν προϊόν έρευνας για την αφαίρεση διαφόρων χρωστικών ή βαρέων μετάλλων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5 : Διάφορα είδη πριονιδιών για την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών και βαρέων μετάλλων.

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΟΥΜΕΝΗ ΟΥΣΙΑ	ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ $q_m(\text{mg g}^{-1})$	ΠΗΓΗ
<i>Shorea dasyphylla</i>	Acid Blue 25	24,39	Hanadiah et al., 2012
<i>Πεύκο</i>	Bismarck Brown	18,26	Sidiras et al., 2011
<i>Πεύκο</i>	Acridine orange	18,78	Sidiras et al., 2011
<i>Βελανιδιά</i>	Cu(II)	3,60	Argum et al., 2007

<i>Βελανιδιά</i>	Ni(II)	3,37	Argum et al., 2007
<i>Οξιά</i>	Zn	2,17	Bozic et al., 2009
<i>Οξιά</i>	Mn	1,0	Bozic et al., 2009
<i>Καρυδιά</i>	Pb(II)	11,50	Bulut and Tez, 2007
<i>Καρυδιά</i>	Cd(II)	5,76	Bulut and Tez, 2007
<i>Meranti</i>	Cu(II)	37,17	Ahmad et al., 2009
<i>Meranti</i>	Pb(II)	37,04	Ahmad et al., 2009

Στο κεφάλαιο αυτό καταβλήθηκε προσπάθεια να παρουσιαστεί ένα ευρύ φάσμα μη συμβατικών προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους, προκειμένου να αποδοθεί μια καλύτερη εικόνα των προσροφητικών υλικών για την αφαίρεση ρύπων από βιομηχανικά λύματα. Η βιομάζα εν τέλει κατέχει εξέχουσα θέση ως μέσο καθαρισμού υγρών αποβλήτων, λόγω τόσο των μεγάλων προοπτικών της ως υλικό προσρόφησης με ιδιαίτερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά όσο και της διαθεσιμότητάς της σε μεγάλες ποσότητες με πολύ μικρό κόστος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο – ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ – ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

4.1 Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού ως συνάρτηση της συγκέντρωσης της ίδιας της ουσίας στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία.

Δεδομένου ότι δεν έχει βρεθεί προς το παρόν μια εξίσωση για την ακριβή περιγραφή όλων των σχημάτων και των μηχανισμών της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα περιγραφής του φαινομένου με χαρακτηριστικότερα τα ακόλουθα.

Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη του Langmuir, (Langmuir, 1916), αναφέρεται στην προσρόφηση μιας ουσίας από υγρό διάλυμα. Αναλυτικότερα, η ισόθερμη αυτή σχετίζεται με την προσρόφηση πλήρως ομογενοποιημένων επιφανειών, όπου η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων των σωμάτων που συμμετέχουν στην όλη διαδικασία είναι σχεδόν αμελητέα.

Η ισόθερμη του Langmuir στηρίζεται στο παρακάτω μοντέλο προσρόφησης, γνωστό και ως «pseudo-monolayer», δηλαδή στρώμα πάχους όσο ένα μόριο:

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) \cdot \left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (1.1)$$

Όπου:

K_L : ο συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης ($L \text{ mg}^{-1}$)

q_m : ο συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε (mg g^{-1}) όταν ολοκληρώθηκε επιτυχώς η προσρόφηση

Η παράμετρος ισοροπίας R_L που είναι γνωστή και ως παράγοντας διαχωρισμού μπορεί να αποδώσει τα βασικά χαρακτηριστικά της ισόθερμης Langmuir (Weber and Chackravorti, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (1.2)$$

Όπου:

K_L : σταθερά του Langmuir

C_0 : η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Οι μέσες τιμές του R_L είναι μεταξύ του 0 και του 1 και δείχνουν τον τύπο της ισόθερμης που μπορεί να είναι ευνοϊκή αν $R_L \in (0,1)$.

Ισόθερμη Freundlich

Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich, (Freundlich, 1960), έχει ως σημείο αναφοράς τα αραιά διαλύματα μικρών συγκεντρώσεων. Περιγράφει τις περισσότερες φορές την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα, ενώ σε αντιδιαστολή με την ισόθερμη του Langmuir εφαρμόζεται για ομογενοποιημένες επιφάνειες στις οποίες τα προσροφημένα μόρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Στην περίπτωση των αραιών διαλυμάτων η ισόθερμη του Freundlich μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$q = K_F \cdot (C_e)^{1/n} \quad (1.3)$$

Η εξίσωση 1.3 αναφέρεται σε συνθήκες ισορροπίας και μετασχηματίζοντάς την λογαριθμικά προκύπτει η ακόλουθη μορφή:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.4)$$

Όπου:

q : η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (mg g^{-1})

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1}) για χρόνο $t \rightarrow \infty$

1/n : η κλίση της ισόθερμης προσρόφησης του Freundlich (ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης- αδιάστατη παράμετρος)

K_F : ο συντελεστής της ισόθερμης Freundlich που έχει άμεση σχέση με τη χωρητικότητα της προσρόφησης, δηλαδή αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί $[(\text{mg g}^{-1}) (\text{Lmg}^{-1})]^{1/n}$. Προσοχή η παραπάνω εξίσωση ισχύει για συνθήκες ισορροπίας και σταθερή θερμοκρασία.

Ισόθερμη του Sips (Langmuir–Freundlich)

Η εξίσωση προσρόφησης του Sips, (Sips, 1948), είναι η ακόλουθη:

$$q = \frac{q_m \cdot (K_L \cdot C_e)^{1/n}}{1 + (K_L \cdot C_e)^{1/n}} \quad (1.5)$$

Όπου:

K_L : ο συντελεστής της ισόθερμης που αναφέρεται στην ενέργεια της προσρόφησης (Lmg^{-1})

q_m : ο συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε ($mg g^{-1}$) μετά την ολοκλήρωση του χρωματικού διαποτισμού.

$1/n$: η κλίση της ισόθερμης (ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης- αδιάστατη παράμετρος)

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα ($mg L^{-1}$) για χρόνο $t \rightarrow \infty$

Ισόθερμη του Radke–Prausnitz

Η ισόθερμη του Radke–Prausnitz ,(Radke and Prausnitz, 1972, Chen and Wu, 2001), έχει τη βάση της στο παρακάτω μαθηματικό μοντέλο:

$$q = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}} \quad (1.6)$$

Όπου: K_L, q_m, C_e και $1/n$ είναι οι όροι της ισόθερμης που σχετίζονται αντιστοίχως και με την εμπειρική εξίσωση του μοντέλου Sips. Όταν τα πειραματικά δεδομένα προσεγγίζουν την προαναφερόμενη εξίσωση, μια ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης θα δώσει τις τιμές των παραμέτρων K_L, q_m , και n .

Ισόθερμη του Τόth

Η ισόθερμη του Toth, (Toth, 2000), βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο:

$$q = \frac{q_m \cdot C_e}{(1/K_L + C_e^n)^{1/n}} \quad (1.7)$$

Όπου:

q : η προσροφημένη ποσότητα σε συνθήκες ισορροπίας (mg g^{-1})

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1})

q_m : η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (mg g^{-1})

K_L : η σταθερά ισορροπίας της ισόθερμης Toth

Στην περίπτωση που τα πειραματικά δεδομένα πλησιάζουν την εξίσωση Toth, οι παράμετροι προσρόφησης K_L , q_m και n εξάγονται με μη γραμμική παλινδρόμηση.

Ισόθερμη Elovich

Η ισόθερμη του Elovich, (Elovich,1962), στηρίζεται στο παρακάτω μαθηματικό μοντέλο προσρόφησης:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot C_E \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (1.8)$$

Όπου:

K_E : ο συντελεστής της εξίσωσης Elovich (L mg^{-1}), ο οποίος έχει άμεση σχέση με τη χωριτικότητα της προσρόφησης, δηλαδή αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί

C_E : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα

q_e : η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (mg g^{-1})

q_m : ο συντελεστής που αναφέρεται στην ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε (mg g^{-1}) όταν ολοκληρώθηκε με επιτυχία ο χρωματικός διαποτισμός

Ισόθερμη Modified Radle-Prausnitz

Η ισόθερμη του Fritz- Shlueder, (Chern et al, 2001), βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο:

$$q = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)^{1/n}} \quad (1.9)$$

Όπου:

K_L : ο συντελεστής ισόθερμης του Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$)

q_m : ο συντελεστής της ισόθερμης που σχετίζεται με την ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε αφού ολοκληρώθηκε ο διαποτισμός

n : ο συντελεστής του Freundlich (αδιάστατη παράμετρος)

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1}) για χρόνο $t \rightarrow \infty$

Ισόθερμη Unilan

Η ισόθερμη προσρόφησης Unilan, (Quinones et al., 1998; Chern et al., 2001), αναφέρεται στην παρακάτω μαθηματική εμπειρική εξίσωση :

$$q = \frac{q_m}{2s} \ln \left(\frac{1 + K_L \cdot C_e \cdot e^s}{1 + K_L \cdot C_e \cdot e^{-s}} \right) \quad (1.10)$$

Όπου:

K_L : η σταθερά Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$)

q_m : η ποσότητα της χρωστικής που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες κορεσμού (mg g^{-1})

s : μια σταθερά

Εφόσον τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από την ισόθερμη Unilan, οι παράμετροι K_L , q_m και s προκύπτουν με ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης.

Ισόθερμη Temkin

Η εξίσωση προσρόφησης του Temkin, (Temkin and Pyzhev, 1940), είναι η ακόλουθη :

$$q = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(A_T \cdot C_e) \quad \text{ή} \quad q = B_T \ln(A_T \cdot C_e) \quad \text{ή}$$
$$q = q_m \ln(K_L C_e) \quad (1.11)$$

Όπου:

$$R = 0.008314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

T : η θερμοκρασία προσρόφησης K

$$K_L = A_T L \text{ mg}^{-1}$$

$$q_m = B_T = RT/b_T \text{ in mg g}^{-1}$$

Η εξίσωση 1.11 σε γραμμική μορφή είναι η $q = a_T + q_m \ln(C_e)$ (1.12)

όπου $a_T = q_m \ln(K_L)$

Ισόθερμη Dubinin-Radushkevich

Η ισόθερμη Dubinin-Radushkevich, (Dubinin and Radushkevich, 1947), είναι η εξής:

$$q = q_D \exp\{-B_D [RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})]^2\} \quad (1.13)$$

$$q = q_D \exp\{-A_D [\ln(1 + \frac{1}{C_e})]^2\} \quad \text{ή} \quad q = q_m \exp\{-n [\ln(1 + \frac{1}{C_e})]^2\}$$

Όπου :

$$q_m = q_D \text{ σε } \text{mg g}^{-1}$$

$$n = A_D = B_D R^2 T^2 \text{ για } T \text{ σταθερό}$$

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1 : Μερικές συνήθεις εξισώσεις ισόθερμων καμπυλών

Μοντέλα	Εξισώσεις
<i>Langmuir</i>	$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) \cdot \left(\frac{1}{C_e}\right)$
<i>Freundlich</i>	$q = K_F \cdot (C_e)^{1/n}$
<i>Sips</i>	$q = \frac{q_m \cdot (K_L \cdot C_e)^{1/n}}{1 + (K_L \cdot C_e)^{1/n}}$
<i>Toth</i>	$q = \frac{q_m \cdot C_e}{(1/K_L + C_e^n)^{1/n}}$
<i>Radke–Prausnitz</i>	$q = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}}$
<i>Modified Radke- Prausnitz</i>	$q = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)^{1/n}}$
<i>Elovich</i>	$\frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot C_E \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$
<i>Unilan</i>	$q = \frac{q_m}{2s} \ln\left(\frac{1+K_L \cdot C_e \cdot e^s}{1+K_L \cdot C_e \cdot e^{-s}}\right)$
<i>Temkin</i>	$q = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(A_T \cdot C_e)$
<i>Dubinin-Raduszkiewich</i>	$q = q_D \exp\{-B_D [RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)]^2\}$

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2 : Παράμετροι των ισόθερμων Freundlich και Langmuir όσον αφορά την προσρόφηση του Cr (VI) σε διάφορα προσροφητικά υλικά.

Υλικά	Freundlich		Langmuir		pH	T (°C)	Αναφορά
	K_F	n	q_m	K_L			
	[(mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}]		(mg g ⁻¹)	(L mg ⁻¹)			

<i>Τσόφλι αμύγδαλου</i>	0.153	2.86	0.046	0.580	3.5	25	Pehlivan and Altun, 2008
<i>Τσόφλι αμύγδαλου</i>	0.6134	1.661	22.05	0.053	4	-	Agarwal et al., 2006
<i>Ψίχα κοκοφοίνικα</i>	0.159	1.84	-	-	3	-	Sumathi et al., 2005
<i>Φλοίδα κοτσανιού χμβακιού</i>	2.9	2.99	13.8	0.014	5.12	20	Xu et al., 2011
<i>Φλοίδα κοτσανιού βαμβακιού (αμίνη- διασταυρωμένη)</i>	0.36	3.74	117.9	0.024	5.12	20	Xu et al., 2011
<i>Κέλυφος αραχίδας</i>	0.3239	1.146	5.88	0.057	4	-	Agarwal et al., 2006
<i>Κέλυφος φουντουκιού</i>	0.386	2.83	0.086	4.423	3.5	25	Pehlivan and Altun 2008
<i>Μανιτάρι (τροποποιημένο από κατιονική επιφανειακά δραστική ουσία)</i>	4.017	2.168	43.86	0.03176	3	25	Jing et al., 2011
<i>Απανθρακωμένος φλοιός βελανιδιάς</i>	1.332	2.32	7.515	0.149	2	25	Mohan et al., 2011
<i>Ίνες φοινικέλαιου</i>	71.285	34.542	22.73	0.1807	1.5	28	Isa et al., 2008
	0.056	1.566	-	-	3	-	Sumathi et al., 2005
<i>Τέφρα φλοιού ρυζιού</i>	21.61	5.36	48.31	0.27	2	25	Bansal et al., 2009
<i>Πριονίδια</i>	1.481	26.74	-	-	3	-	Sumathi et al.2005
<i>Πριονίδια</i>	16.66	0.209	41.52	0.438	1	30	Gupta and Babu, 2009
<i>Πριονίδια (απανθρακωμένα)</i>	0.96	7.75	53.48	0.56	2	25	Bansal et al., 2009
<i>Πριονίδια</i>	2.276	1.945	87.4	0.00348	2	23	Sidiras et al., 2013
<i>Πριονίδια (αυτουδρόλυμένο, 240°C,</i>	8.928	4.776	345.9	0.00696	2	23	Sidiras et al., 2013

<i>50 min)</i>							
<i>Σπόροι του φυτού Ταμάρινδου</i>	49.910	4.162	98.04	1.29	2	-	Agarwal et al., 2006
<i>Υπολείμματα τσαγιού</i>	7.0129	1.845	29.76	0.27	-	25	Dizadji and Abootalebi Anaraki, 2011
<i>Φλοιός καρδιού</i>	45.60	6.87	98.13	0.1795	1	30	Wang et al., 2009
<i>Κέλυφος καρδιού</i>	0.244	3.36	0.076	2.982	3.5	25	Pehlivan and Altun, 2008
<i>Κέλυφος καρδιού</i>	0.9866	2.277	2.28	1.286	4	-	Agarwal et al., 2006
<i>Πίτουρο σιταριού</i>	0.272	3.246	282.54	0.604	2	20	Singh et al., 2009

4.2 Κινητική προσρόφησης

Οι μετρήσεις ρόφησης πρέπει να πραγματοποιηθούν όταν έχει επέλθει ισορροπία. Ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθούν συνθήκες ισορροπίας είναι από μία ή λίγες ώρες έως μία μέρα. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αναγκαίες κάποιες ή αρκετές μέρες, ή ακόμα και μήνες (Delle site, 2001).

Τα αποτελέσματα ρόφησης, που προκύπτουν τόσο από πειράματα ροής όσο και από πειράματα διαλείποντος έργου, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η ρόφηση πραγματοποιείται με ταχύτερο ρυθμό στα πειράματα διαλείποντος έργου, λόγω το πιο πιθανόν της υψηλής αναλογίας διαλύματος-εδάφους και της ανάδευσης (Kookana et al., 1992).

Οι παράγοντες από τους οποίους μπορεί να εξαρτάται η αργή προσρόφηση από κάποια προσροφητικά μέσα είναι οι εξής:

- ✓ Η διόγκωση του προσροφητή ύστερα από την μεγάλη έκθεση στο νερό.

- ✓ Η αργή διαδικασία χημικής συγκράτησης που συμβαίνει σε ορισμένες περιπτώσεις.
- ✓ Η αργή διαλυτική δράση των υδατικών διαλυμάτων με την οποία αποκαλύπτονται ορισμένες θέσεις προσρόφησης.
- ✓ Η αργή διάχυση της προσροφώμενης ουσίας μέσα στο στερεό προσροφητικό μέσο (Delle site, 2001).

Όσον αφορά την προσρόφηση αρκετά μαθηματικά κινητικά μοντέλα έχουν προταθεί. Πιο συγκεκριμένα, τα παραπάνω μοντέλα περιλαμβάνουν κινητικές πρώτης τάξης, κινητικές δευτέρας τάξης, κινητικές τρίτης τάξης και κινητικές πολλαπλών πρώτων τάξεων. Τα πιο εφαρμόσιμα είναι η εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης ή αλλιώς εξίσωση Lagergren (1989), η εξίσωση ψευδο-δευτέρας τάξης (Ho et al., 2000) καθώς επίσης και το μοντέλο Intra-particle diffusion (Weber and Morris, 1963).

Η εξίσωση Lagergren είναι η ακόλουθη:

$$q - q_t = q \cdot e^{-kt} \quad (1.14)$$

Όπου:

q, q_t : το ποσό του μετάλλου-βαφής που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (mg g⁻¹) για χρόνο ισορροπίας (t→∞) και χρόνο t, αντίστοιχα.

k: σταθερά πρώτης τάξης (min⁻¹)

Η εξίσωση Lagergren μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

$$q = (C_0 - C_e)V/m \text{ και } q = (C_0 - C)V/m \quad (1.15)$$

Όπου:

C, C₀ και C_e : οι συγκεντρώσεις του ροφητή στον όγκο του διαλύματος σε χρόνο t, μηδέν και t→∞, αντίστοιχα

m : η μάζα (g).

Αν λογαριθμήσουμε την εξίσωση 1.15 θα πάρουμε:

$$\ln(q - q_t) = \ln q - k \cdot t \quad (1.16)$$

Για τη συγκέντρωση C_e υποθέτονται τιμές από το 0 ως την μικρότερη ακέραια τιμή της συγκέντρωσης C . Έτσι, για κάθε τιμή του C_∞ υπολογίζεται το $y = \ln(C - C_e)$.

Η εξίσωση δευτέρας τάξης, (Ho et al., 2000), είναι η παρακάτω:

$$q_t = q - [q^{-1} + k_2 t]^{-1} \quad (1.17)$$

Όπου:

q, q_t : το ποσό του μετάλλου-βαφής που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) για χρόνο ισορροπίας ($t \rightarrow \infty$) και χρόνο t , αντίστοιχα.

k_2 : σταθερά δευτέρας τάξης (min^{-1})

Η εξίσωση Intra-particle diffusion, (Weber and Morris, 1963), είναι η ακόλουθη:

$$q_t = c + k_p \cdot \sqrt{t} \quad (1.18)$$

Όπου:

q_t : η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε (mg g^{-1})

k_p : ο σταθερός ρυθμός διάχυσης [$\text{mg (g min}^{0.5})^{-1}$]

c : σταθερά (mg g^{-1}).

Τέλος υπολογίζεται το τυπικό σφάλμα απόκλισης μέσω του παρακάτω τύπου :

$$SEE = \sqrt{\sum_{i=1}^{n'} (y_i - y_{i,theor})^2 / (n' - p')} \quad (1.19)$$

Όπου:

y_i : η πειραματική τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής

$y_{i,theor}$: η θεωρητική ή εκτιμώμενη αξία της εξαρτημένης μεταβλητής

n : ο αριθμός των πειραματικών μετρήσεων

p : ο αριθμός των παραμέτρων (η διαφορά n -είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας)

4.3 Στήλη προσρόφησης

Το μοντέλο Bohart-Adams (Bohart και Adams, 1920) είναι το πιο κοινό μοντέλο που βρίσκει άμεση χρήση στη μελέτη στήλης προσρόφησης. Βασίζεται στη θεωρία αντίδρασης της επιφάνειας και είναι ισοδύναμο με μια καμπύλη σιγμοειδούς μορφής που είναι συμμετρική γύρω από το μέσο της, γνωστή και ως καμπύλη «συμβολικής λογικής».

Η εξίσωση των Bohart και Adams είναι η εξής :

$$\ln \left(\frac{C_i}{C} - 1 \right) = \frac{KNx}{V} - K \cdot C_i \cdot t \quad (1.20)$$

Όπου:

C : η συγκέντρωση εκροής (mg L^{-1})

C_i : η συγκέντρωση εισροής (mg L^{-1})

K : ο συντελεστής ρυθμού προσρόφησης ($\text{L/mg} \cdot \text{min}$)

N : ο συντελεστής απόδοσης προσρόφησης (mg L^{-1})

V : η γραμμική ταχύτητα (cm min^{-1})

T : ο χρόνος (min)

x : το ύψος της στήλης προσρόφησης (cm)

Η εξίσωση (1.20) μπορεί να δοθεί και με την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{(a-bt)}} \quad (1.21)$$

όπου $a = K \cdot N \cdot x / V$ και $b = K \cdot C_i$.

Η γενικευμένη μορφή της παραπάνω συνάρτησης στην οποία εμπεριέχεται και η παράμετρο n της ισόθερμης της προσρόφησης του Freundlich γράφεται :

$$C = \left[\frac{C_i^{n-1}}{(1 + A e^{-rt})} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (1.22)$$

Όπου:

r, A : σταθερές της συνάρτησης

n : το αντίστροφο της κλίσης στην ισόθερμη του Freundlich.

Η σταθερά A ορίζεται από σχέση: $A = e^a = e^{KNx/V}$ και $r = b = K \cdot C_i$

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Clark (Clark, 1987) για να οριστεί μια νέα προσομοίωση των καμπυλών, βασίστηκε στην ισόθερμη του Freundlich σε συνδυασμό με τη χρήση της έννοιας της μαζικής μεταφοράς.

Η εμπειρική εξίσωση του μοντέλου δίνεται ως εξής:

$$\frac{C}{C_i} = \left(\frac{1}{1 + A e^{-rt}} \right)^{1/(n-1)} \quad (1.23)$$

όπου $A = e^a$, $r = b$ και $n =$ αντίστροφη της κλίσης της ισόθερμης του Freundlich.

Το μοντέλο Thomas (Thomas, 1994), διαφέρει σε σχέση με το μοντέλο Bohart-Adams ως προς τη μορφή της ισόθερμης καμπύλης προσρόφησης. Θεωρείται δε ως ένα από τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα στη θεωρία απόδοσης της στήλης.

Για μια στήλη προσρόφησης το μοντέλο Thomas διατυπώνεται ως εξής:

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{(q_0 \cdot m - C_i \cdot V) \cdot k_{Th} / V}} \quad \text{ή} \quad \frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + Ae^{-bt}} \quad (1.24)$$

Όπου:

$A = k_{Th} \cdot q_0 \cdot x / Q$ και $b = k_{Th} \cdot C_i$, $q_0 = N \cdot E \cdot x / m$: η μέγιστη συγκέντρωση στερεής φάσης του διαλύματος (mg g^{-1})

$q_0 = EN$, $k_{Th} = K$, $V = Qt$: ο όγκος του μεταλλικού διαλύματος που “περνάει” στην στήλη

E: εγκάρσια τομή της στήλης

Q: ρυθμός ροής

m: μάζα προσροφητικού

Με βάση τις παραπάνω σχέσεις το μοντέλο του Thomas μπορεί να μετασχηματιστεί στο μοντέλο του Bohart-Adams.

Το μοντέλο Yoon-Nelson (Yoon και Nelson, 1984), είναι πιο απλουστευμένο από τα προαναφερόμενα μοντέλα. Επιπλέον, δεν απαιτεί λεπτομερή δεδομένα σχετικά με τα χαρακτηριστικά του υλικού, τον τύπο του προσροφητή, και τις φυσικές ιδιότητες της στήλης προσρόφησης.

Το μοντέλο Yoon-Nelson μπορεί να μετασχηματιστεί στο μοντέλο Bohart-Adams ως ακολούθως:

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + Ae^{-bt}} \quad \text{ή} \quad \frac{C}{C_i} = \frac{e^{(k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN})}}{1 + e^{(k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN})}} \quad (1.25)$$

Όπου:

$A = e^{k_{YN} \cdot \tau}$ και $b = k_{YN}$

k_{YN} : η σταθερά ρυθμού (min^{-1})

τ : ο χρόνος που απαιτείται για το 50% του υλικού (min)

t : είναι ο χρόνος δειγματοληψίας (min)

Το μοντέλο Modified δόσης-απόκρισης (MDR) ελαχιστοποιεί το σφάλμα που προκύπτει από τη χρήση του μοντέλου Thomas, ειδικά σε χαμηλότερες και υψηλότερες χρονικές περιόδους της καμπύλης.

Το μοντέλο Modified δόσης-απόκρισης διατυπώνεται ως εξής:

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1+(V/b_{mdr})^{a_{mdr}}} \quad (1.26)$$

ή

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1+ [C_i V / (q_o M)]^{a_{mdr}}}$$

όπου $b_{mdr} = C/q_o \cdot M$ και a_{mdr} είναι οι σταθερές δόσης-απόκρισης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Υλικά

Το λιγνοκυτταρινούχο υλικό που μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ήταν το άχυρο σίτου (Batzias et al., 2007). Το υλικό αυτό, πλούσιο σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, προέρχεται από γεωργικές καλλιέργειες και δεν προοριζόταν για κάποια επιπλέον χρήση. Στον Πίνακα 5.1 που ακολουθεί αναφέρονται τα βασικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών του (Sidiras et al., 2011).

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1 : Χαρακτηριστικά των πρώτων υλών του άχυρου σίτου επί ξηρού βάρους

Σύσταση:	% ξηρού βάρους
<i>Κυτταρίνη</i>	32,7
<i>Ημικυτταρίνη</i>	24,5
<i>Ξυλόζη</i>	19,3
<i>Αραβινόζη</i>	2,7
<i>Ομάδες ακετυλίου</i>	2,5
<i>Λιγνίνη</i>	16,8
<i>Τέφρα</i>	4,7

5.2 Προκατεργασίες Βελτίωσης Προσροφητικών Υλικών

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό υλικό άχυρο σίτου (wheat straw) τόσο στην απροκατέργαστη δομή του (untreated) όσο και στην προκατεργασμένη (pretreated), σε μια σειρά συνθηκών, με διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικούς χρόνους προκατεργασίας. Ειδικότερα, η προκατεργασία βελτίωσης προσροφητικού υλικού που έλαβε χώρα ήταν προκατεργασία organosolv καταλυόμενη από 0,045N H₂SO₄, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες 160 °C και 180 °C, και για δύο χρόνους προκατεργασίας 20 και 40 min.

Προκατεργασία με Οργανικό Διαλύτη (organosolv) Καταλυόμενη από Οξύ

Η διαδικασία της προκατεργασίας organosolv του άχυρου σίτου με (i) αιθανόλη, (ii) μεθανόλη, (iii) διαιθυλενογλυκόλη, (iv) ακετόνη και (v) βουτανόλη ως οργανικό διαλύτη, καταλυόμενη από 0,045N H₂SO₄, χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή εναλλακτικών προσροφητικών υλικών για την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue και πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου πλήρους ανάδευσης, μεγέθους 3.75 L, μοντέλο PARR 4843.

Κατά την αντίδραση ο λόγος υγρού προς στερεό είναι 20:1. Η υγρή φάση αποτελείται από 1000 mL οργανικού διαλύτη και 1000 mL νερού, ενώ η στερή φάση αποτελείται από 100 g άχυρου σίτου. Η ταχύτητα ανάδευσης ήταν 150 rpm. Η επεξεργασία του άχυρου σίτου με διάλυμα 50 % οργανικό διαλύτη και 50% νερό, καταλυόμενη από 0,045N H₂SO₄ και τα οργανικά οξέα που παρήχθησαν από το άχυρο σίτου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες 160 °C και 180 °C, (μη συμπεριλαμβανομένου του χρόνου προθέρμανσης 42 και 62 λεπτών αντίστοιχα) και για δύο χρόνους προκατεργασίας 20 και 40 min.

Μετά το πέρας της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό του παραγόμενου προϊόντος ώστε να χωριστούν οι 2 φάσεις. Το στερεό κατάλοιπο ξηράνθηκε για 24 ώρες στους 110 °C.

5.3 Διεργασίες προσρόφησης

Ισόθερμες Προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνεται μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφούντος υλικού (adsorbent). Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας (adsorbate) ανά μονάδα μάζας προσροφούντος υλικού, q_e , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης (Λέκκας, 1996).

Οι ισόθερμες προέκυψαν από πειράματα παρτίδας. Μετά τη διαδικασία παρτίδας, οι με ακρίβεια ζυγισμένες ποσότητες του ιστού μεταφέρθηκαν σε φιάλες των 0.8-L, όπου προστέθηκε το διάλυμα προσρόφησης όγκου $V=0.5$ L. Η διεξαγωγή των πειραμάτων των ισόθερμων προσρόφησης πραγματοποιήθηκε σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος δηλαδή 23°C , με αρχική συγκέντρωση διαλύματος $1.6-156\text{ mg L}^{-1}$ Methylene Blue (MB). Η μάζα του προσροφητικού υλικού ήταν 0.5 g και το pH του διαλύματος σταθερό και ίσο με 8.

Οι φιάλες σφραγίστηκαν και παρέμειναν κλειστές για 7 ημέρες. Το χρονικό αυτό διάστημα επιλέχθηκε ύστερα από πιλοτικές μελέτες (ο χρόνος κυμαίνεται από 4 ώρες έως και 14 ημέρες) έτσι ώστε να διασφαλιστούν οι σχετικές συνθήκες ισορροπίας.

Στο σημείο αυτό θεωρείται σημαντικό να γίνει εκτενής αναφορά και στη βαφή που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα παρτίδας, το Methylene Blue. Αναλυτικότερα, το MB παράχθηκε από την Allfa Aesar GmbH και την Co KG, στην Καρλσρούη, στη Γερμανία. Έχει χημικό τύπο $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ και μοριακό βάρος $319.86\cdot 10^{-3}\text{ kg mol}^{-1}$. Ένα στοκ διάλυμα παρασκευάστηκε διαλύοντας 5 g MB σε 25 L αποσταγμένου νερού, με τα διαλύματα εργασίας, όπως τονίστηκε και παραπάνω να έχουν συγκέντρωση από 1.6 έως 156 mg L^{-1} . Τέλος, οι συγκεντρώσεις του MB αναλύθηκαν

μετρώντας τις προσροφητικές τιμές σε κάθε πείραμα με τη βοήθεια ενός φασματοφωτόμετρου HACH LANGE DR6000 για μήκος κύματος $\lambda=664$ nm.

5.4 Αναλυτικές Τεχνικές

Φασματοσκοπία Υπερύθρων με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Πρόκειται για μια τεχνική μέτρηση για την συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων στην οποία αντί να καταγράφεται το ποσό της ενέργειας που απορροφάται για διαφορετικές συχνότητες της ακτινοβολίας, το φως IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολομέτρου. Αφού περάσει μέσα από το δείγμα, το μετρούμενο σήμα είναι το συμβολογράφημα. Η εκτέλεση μετασχηματισμού Fourier στο συμβολογράφημα έχει ως αποτέλεσμα ένα φάσμα όμοιο με εκείνο που παίρνουμε από την συμβατική φασματοσκοπία διασποράς.

Η τεχνική δειγματοληψίας που ακολουθήσαμε στα δείγματά μας είναι η διάχυτη ανάκλαση (diffuse reflectance). Τα δείγματά μας σαρώθηκαν για αριθμό κυμάτων 664 nm. Χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο HACH LANGE DR6000.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Υλικό Προκατεργασμένο Με Οργανικό Διαλύτη Καταλυόμενη από Οξύ

Παρατίθενται παρακάτω συγκεντρωτικοί πίνακες και σχήματα για την χρωστική Methylene Blue με τις τιμές των σταθερών $K_F [(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}]$ και n της ισόθερμης *Freundlich*, με τις τιμές του $q_m (mg\ g^{-1})$ και $K_L (L\ mg^{-1})$ της ισόθερμης *Langmuir*, και τις τιμές $K_L (L\ mg^{-1})$, $q_m (mg\ g^{-1})$ και n των ισόθερμων *Sips*, *Toth* *Radke- Prausnitz* και *UNILAN* (s αντί για n) για άχυρο σίτου (wheat straw) προκατεργασμένο με (i) αιθανόλη, (ii) μεθανόλη, (iii) διαιθυλενογλυκόλη, (iv) ακετόνη και (v) βουτανόλη ως οργανικό διαλύτη, καταλυόμενο από 0,045N H₂SO₄, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες 160 ° C και 180 ° C, (μη συμπεριλαμβανομένου του χρόνου προθέρμανσης 42 και 62 λεπτών αντίστοιχα) και για δύο χρόνους προκατεργασίας 20 και 40 min.

Επιπρόσθετα, και στα έξι παραπάνω μοντέλα ισόθερμων οι παράμετροι προέκυψαν με ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης, ενώ έχει υπολογιστεί παράλληλα και το τυπικό σφάλμα εκτίμησης (*SEE*), το οποίο παρατίθεται και αυτό στους αντίστοιχους πίνακες.

Στο σημείο αυτό κρίνεται ως αρκετά σημαντικό να αναφερθεί ξανά ότι η διεξαγωγή των πειραμάτων των ισόθερμων προσρόφησης πραγματοποιήθηκε σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος δηλαδή 23° C, με όγκο διαλύματος $V=0,5\ L$ και αρχική συγκέντρωση διαλύματος $1.6-156\ mg\ L^{-1}$ Methylene Blue (MB). Η μάζα του προσροφητικού υλικού ήταν 0.5 g και το pH του διαλύματος σταθερό και ίσο με 8.

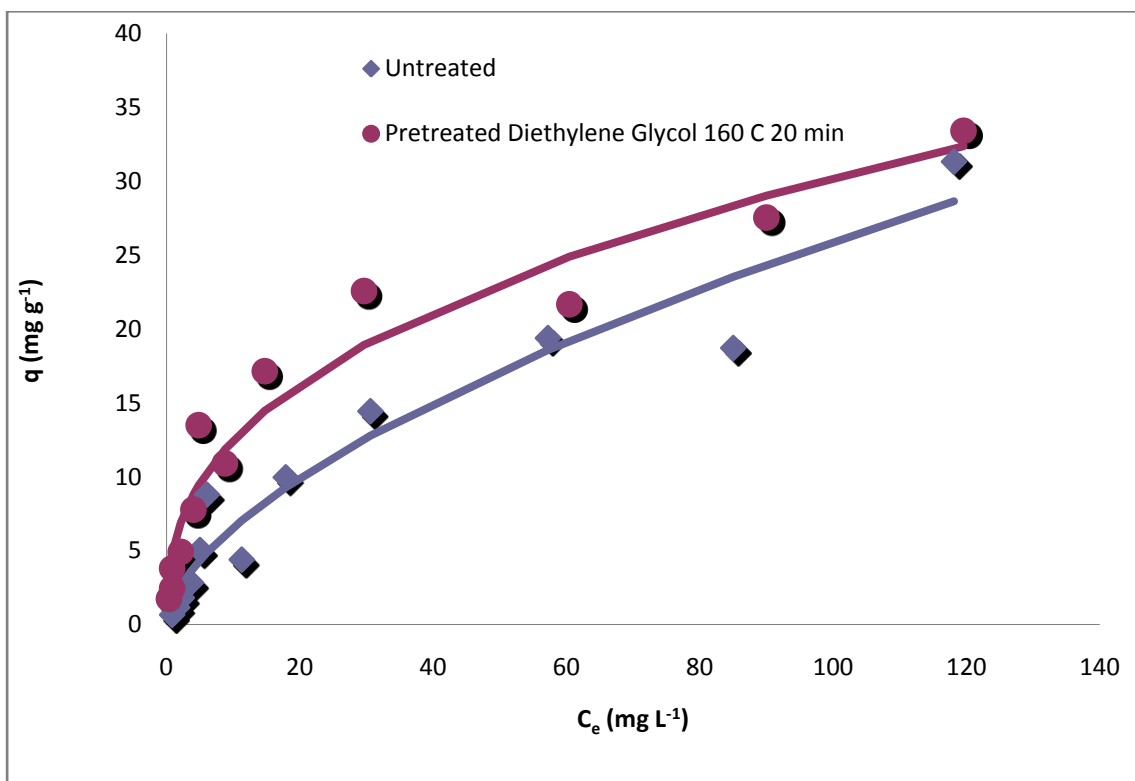
Οι φιάλες σφραγίστηκαν και παρέμειναν κλειστές για 7 ημέρες. Το χρονικό αυτό διάστημα επιλέχθηκε ύστερα από πιλοτικές μελέτες (ο χρόνος κυμαίνεται από 4 ώρες έως και 14 ημέρες) έτσι ώστε να διασφαλιστούν οι σχετικές συνθήκες ισορροπίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1 : Σταθερές K_F και n της ισόθερμης *Freundlich* του απροκατεργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρου σίτου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160° C και 180° C, 50 % οργανικός διαλύτης – 50 % H₂O, 0,045N H₂SO₄, 20 και 40 min) .

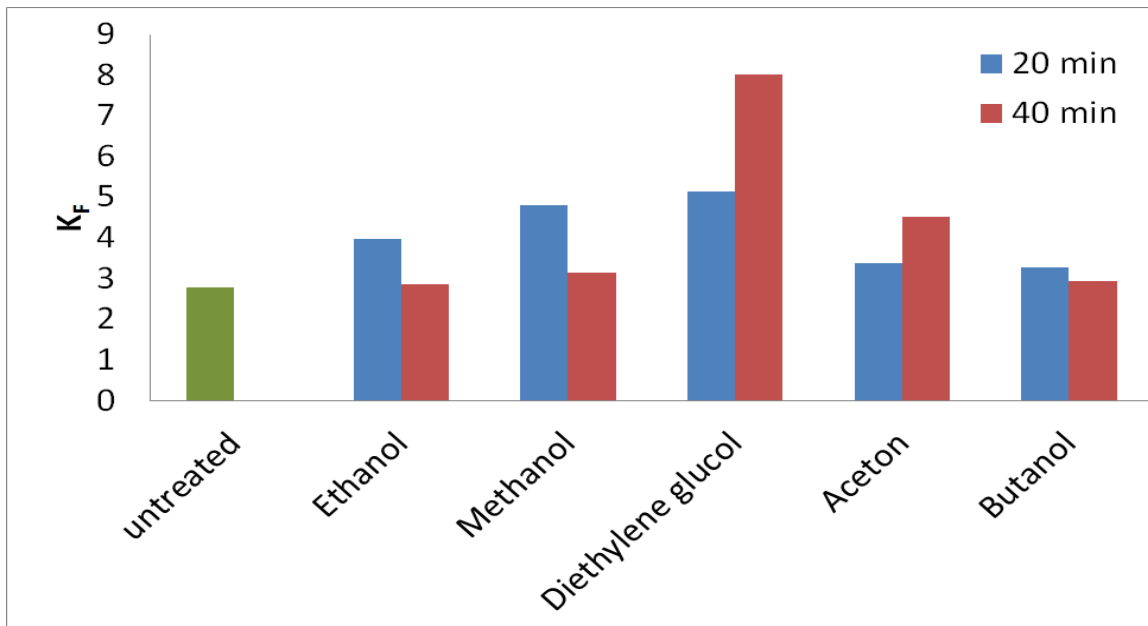
Freundlich isotherm model			
Pretreatment	K_F	n	<i>SEE</i>
<i>Untreated</i>	2,79	2,28	2,12
160°C, 20min			
<i>Ethanol</i>	3,98	2,71	1,80
<i>Methanol</i>	4,82	3,46	2,29
<i>Diethylene glycol</i>	5,14	2,60	2,58
<i>Acetone</i>	3,38	2,92	2,01
<i>Butanol</i>	3,28	3,31	2,01
160°C, 40min			
<i>Ethanol</i>	2,86	3,31	1,42
<i>Methanol</i>	3,14	4,37	1,17
<i>Diethylene glycol</i>	8,02	3,47	4,63
<i>Acetone</i>	4,52	3,94	2,72
<i>Butanol</i>	2,95	3,19	1,34
180°C, 20min			
<i>Ethanol</i>	3,43	3,74	1,95
<i>Methanol</i>	2,12	3,85	1,23
<i>Diethylene glycol</i>	4,26	2,92	2,31
<i>Acetone</i>	2,74	2,27	1,85
<i>Butanol</i>	1,45	1,97	1,66

Με βάση το K_F που προκύπτει από την εξίσωση του *Freundlich* η προκατεργασία με βουτανόλη, ακετόνη και μεθανόλη στους 180 °C για 20 min παρουσιάζεται ανεπαρκής για να βελτιώσει την προσροφητική ικανότητα του K_F του υλικού για την απομάκρυνση

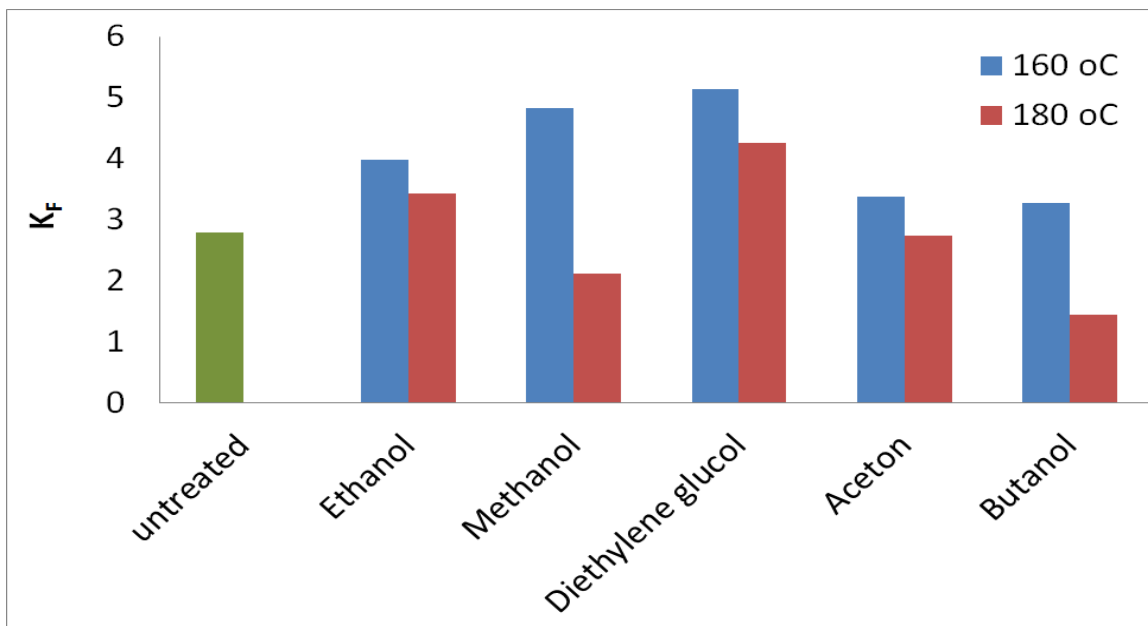
της χρωστικής ουσίας Methylene Blue. Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.1 οι προκατεργασίες στους 160 °C για 40 min και στους 160 °C για 20 min με διαιθυλενογλυκόλη, δίνουν βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας του K_F για το άχυρο σίτου προκατεργασμένο με 50% οργανικό διαλύτη (διαιθυλενογλυκόλη), 50% H₂O και 0,045N H₂SO₄. Στο Σχήμα 6.1 απεικονίζεται η σύγκριση του απροκατέργαστου και του προκατεργασμένου υλικού στις βέλτιστες συνθήκες για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue με βάση το μοντέλο του *Freundlich*. Επιλέγουμε ως βέλτιστες συνθήκες την προκατεργασία με διαιθυλενογλυκόλη στους 160 °C για 20 min επειδή στη συγκεκριμένη περίπτωση το τυπικό σφάλμα εκτίμησης (*SEE*) είναι μικρότερο.



Σχήμα 6.1 : Ισόθερμες *Freundlich* για την προσρόφηση Methylene Blue σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρο σίτου (Συνθήκες προκατεργασίας: 160 °C, 50% διαιθυλενογλυκόλη – 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄ για 20 min).



Σχήμα 6.2 : Σταθερά K_F [(mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}] της ισόθερμης *Freundlich* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160 °C για 20 και 40 min.



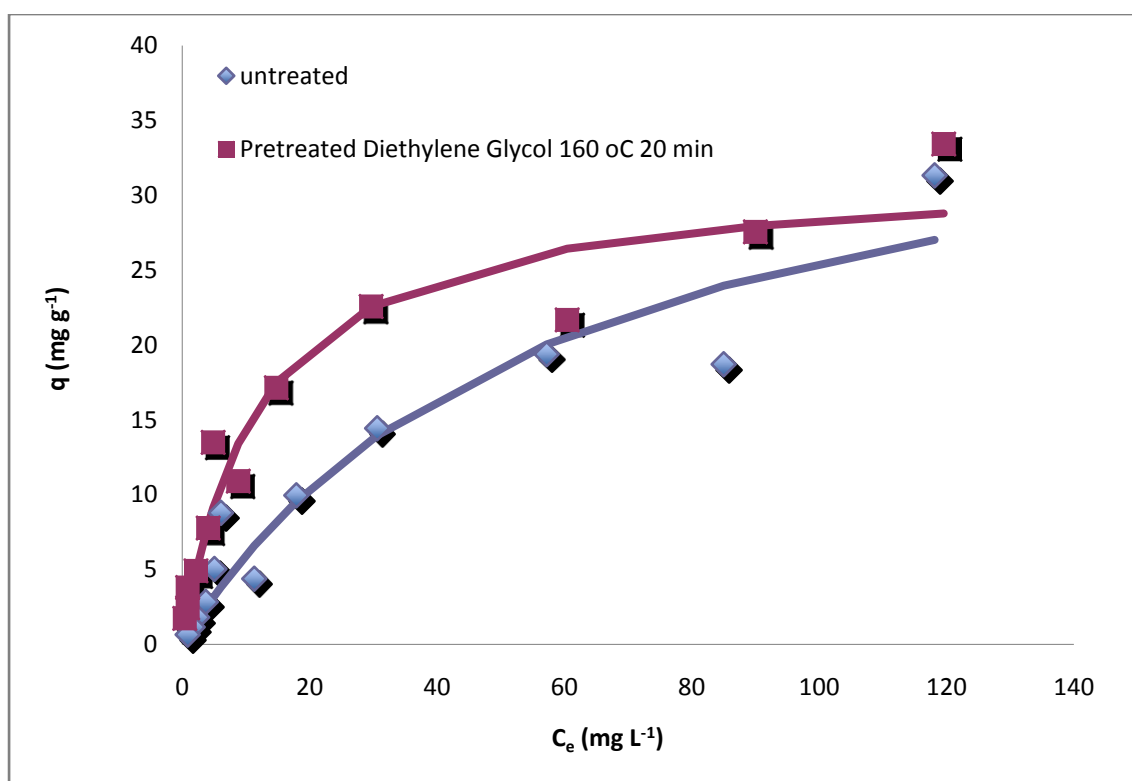
Σχήμα 6.3 : Σταθερά K_F [(mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}] της ισόθερμης *Freundlich* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160 °C και 180 °C για 20 min.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2 : Σταθερές q_m και K_L της ισόθερμης *Langmuir* του απροκατεργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρου σίτου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160° C και 180° C, 50 % οργανικός διαλύτης – 50 % H₂O, 0,045N H₂SO₄, 20 και 40 min) .

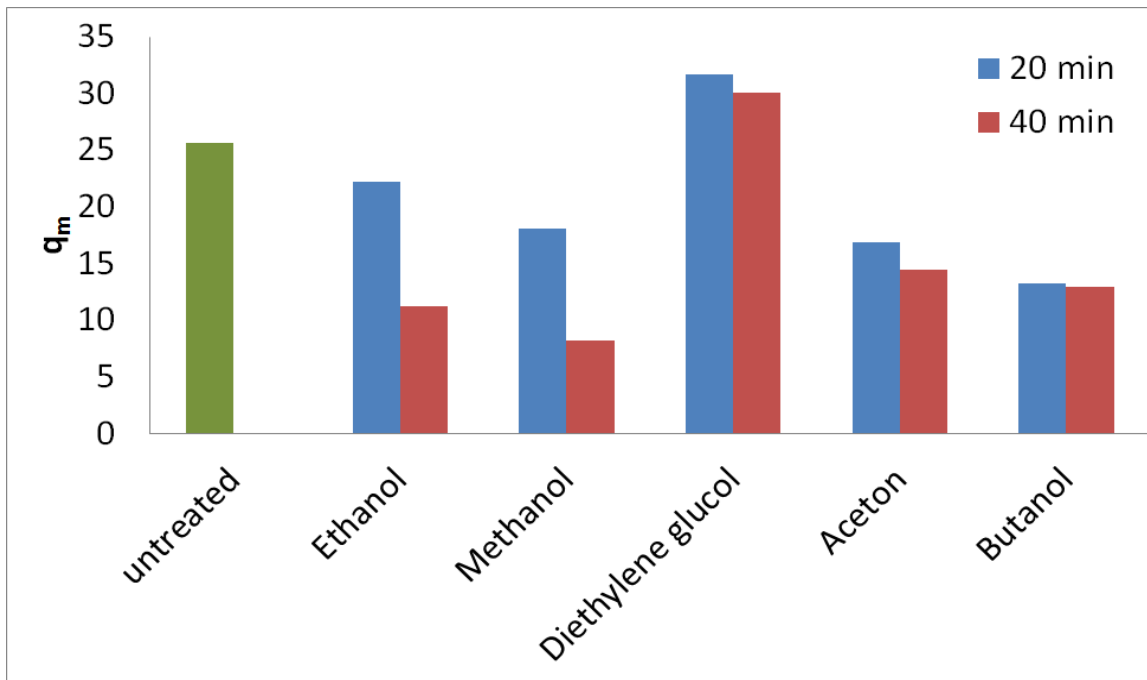
Langmuir isotherm model			
Pretreatment	q_m	K_L	<i>SEE</i>
<i>Untreated</i>	25,65	0,0392	1,51
160°C, 20min			
<i>Ethanol</i>	22,66	0,0987	2,32
<i>Methanol</i>	18,07	0,1731	1,27
<i>Diethylene glycol</i>	31,67	0,0836	2,71
<i>Acetone</i>	16,94	0,1045	1,15
<i>Butanol</i>	13,27	0,1483	1,17
160°C, 40min			
<i>Ethanol</i>	11,27	0,1585	1,37
<i>Methanol</i>	8,24	0,4068	1,25
<i>Diethylene glycol</i>	30,06	0,1785	1,86
<i>Acetone</i>	14,53	0,2106	1,41
<i>Butanol</i>	12,93	0,1207	0,55
180°C, 20min			
<i>Ethanol</i>	11,78	0,1824	1,19
<i>Methanol</i>	6,86	0,2016	1,09
<i>Diethylene glycol</i>	20,67	0,1196	2,39
<i>Acetone</i>	23,49	0,0527	2,32
<i>Butanol</i>	20,20	0,0273	2,01

Παρατηρώντας τον Πίνακα 6.2 βλέπουμε ότι οι προκατεργασίες στους 160° C για 20 και 40 min με διαιθυλενογλυκόλη επιφέρουν τις υψηλότερες τιμές του q_m σε αντίθεση με τις προκατεργασίες με οργανικό διαλύτη τη μεθανόλη στους 160° C για 40 min και

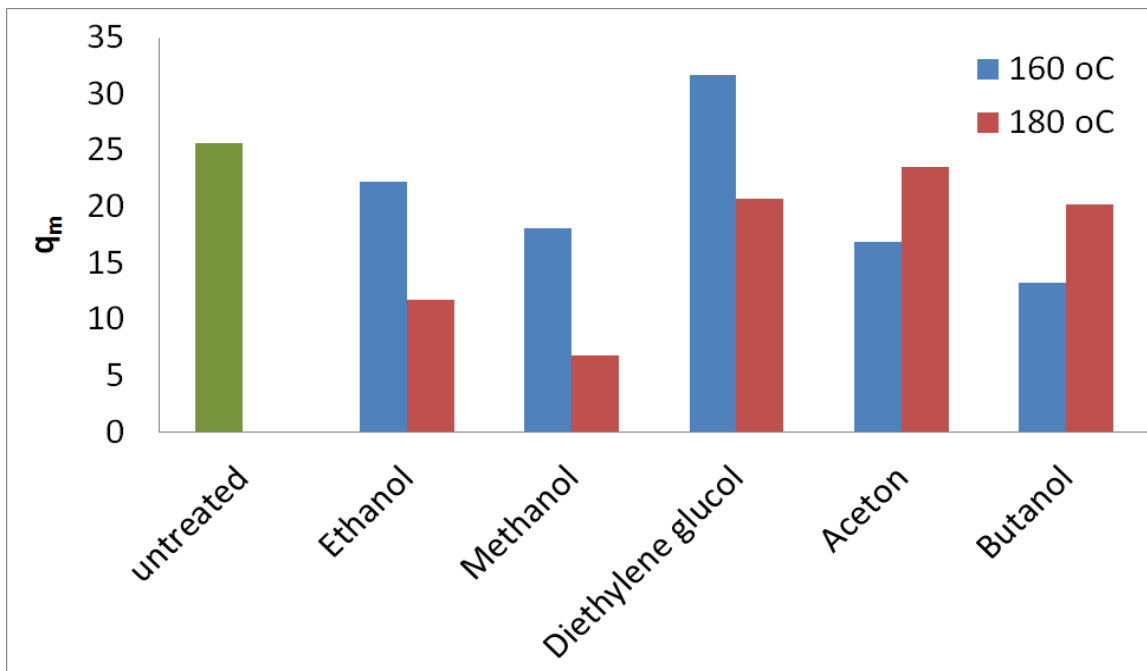
τους 18 0° C για 20 min που επιφέρουν τις χαμηλότερες .Ειδικότερα, στην προκατεργασία με διαιθυλενογλυκόλη στους 160° C για 20 min παρατηρείται η βέλτιστη τιμή της ποσότητας προσρόφησης q_m ($q_m=31,67 \text{ mg g}^{-1}$) ενώ στην προκατεργασία με μεθανόλη στους 180° C για 20 min η χειρίστη ($q_m=6,86 \text{ mg g}^{-1}$). Στο Σχήμα 6.2 απεικονίζεται η σύγκριση του απροκατέργαστου και του προκατεργασμένου υλικού στις βέλτιστες συνθήκες για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue σύμφωνα με το μοντέλο του *Langmuir*.



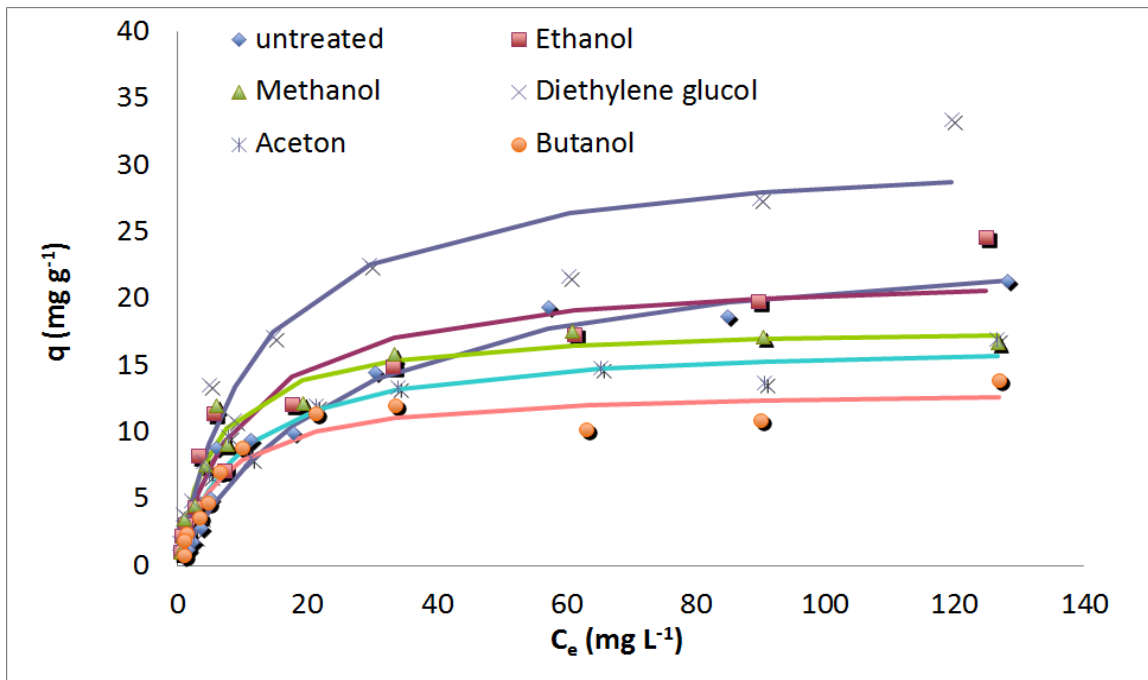
Σχήμα 6.4 : Ισόθερμες *Langmuir* για την προσρόφηση Methylene Blue σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρο σίτου (Συνθήκες προκατεργασίας: 160 °C, 50% διαιθυλενογλυκόλη – 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄ για 20 min)



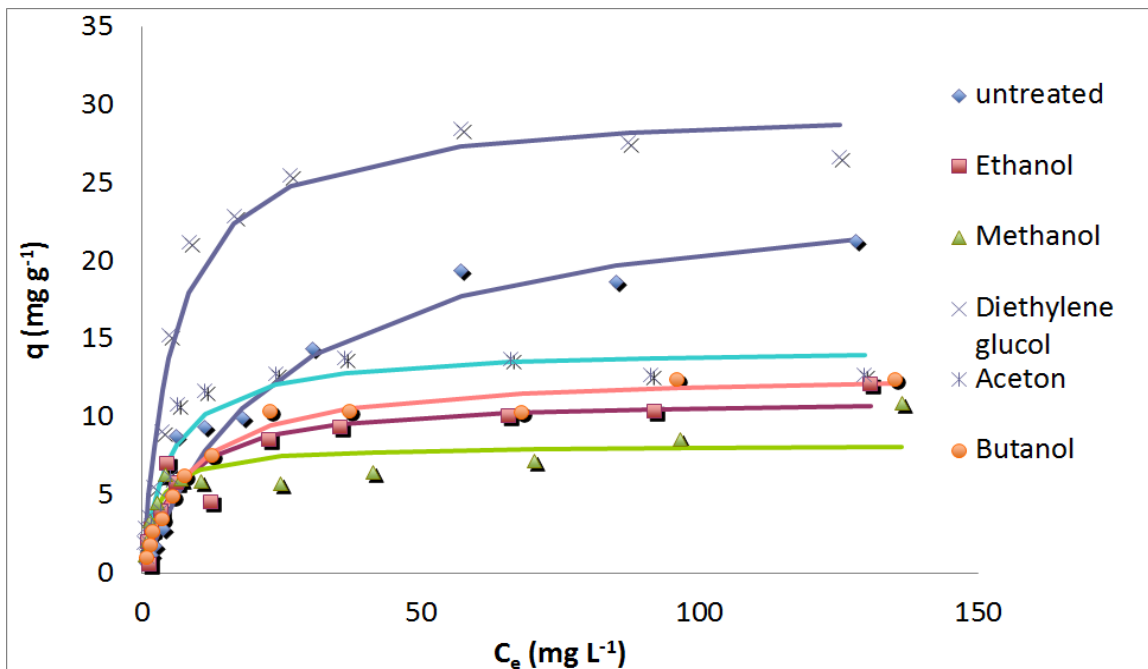
Σχήμα 6.5 : Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Langmuir* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C για 20 και 40 min.



Σχήμα 6.6 : Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Langmuir* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C και 180°C για 20 min .



Σχήμα 6.7 : Ισόθερμες *Langmuir* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160 °C για 20 min .



Σχήμα 6.8 : Ισόθερμες *Langmuir* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160 °C για 40 min .

Παρατηρώντας διεξοδικά τα Σχήματα 6.7 και 6.8 συνειδητοποιούμε ότι τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης της χρωστικής ουσίας Methylene Blue προσεγγίζουν αρκετά ικανοποιητικά την εξίσωση του *Langmuir* σε αντιδιαστολή με το μοντέλο του *Freundlich* και τα υπόλοιπα μοντέλα ισόθερμων, όπως θα φανεί και στην πορεία της εργασίας.

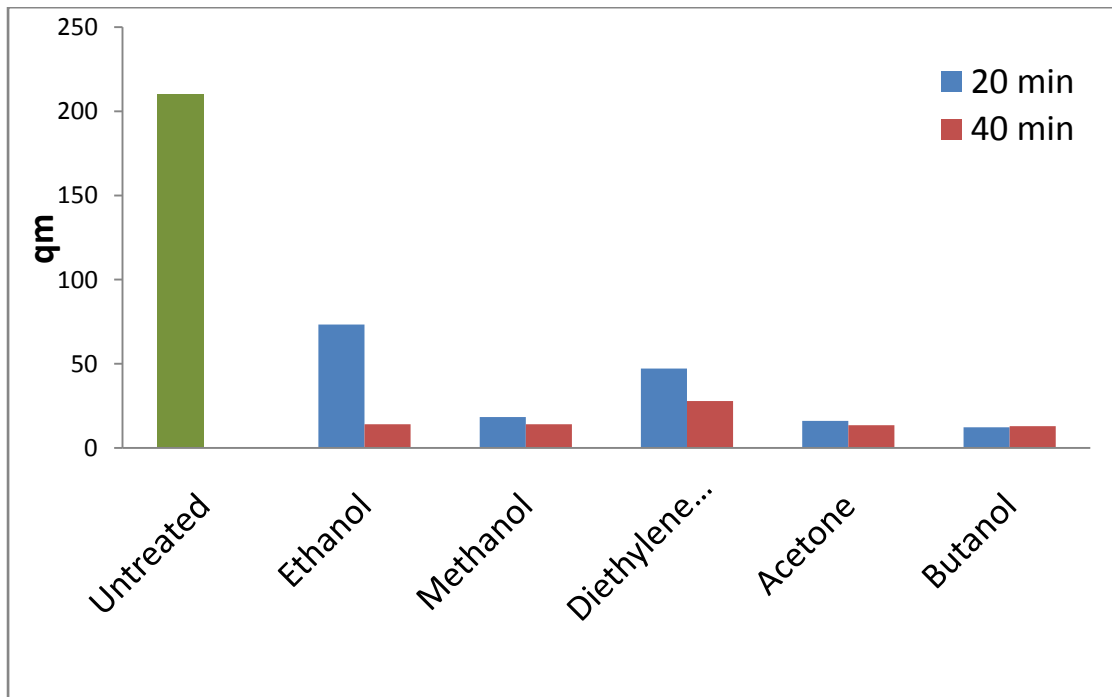
Στον Πίνακα 6.3 που ακολουθεί βλέπουμε την εφαρμογή του μοντέλου Sips όσον αφορά την προσρόφηση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue χρησιμοποιώντας απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με 50 % οργανικό διαλύτη – 50 % H₂O και 0,045N H₂SO₄ άχυρο σίτου. Παρατηρώντας προσεχτικά τον Πίνακα 6.3 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το απροκατέργαστο υλικό είναι αυτό που επιφέρει τη βέλτιστη τιμή του q_m ($q_m=210,14 \text{ mg g}^{-1}$) με την προκατεργασία στους 180° C για 20 min με οργανικό διαλύτη την ακετόνη να επιφέρει τη δεύτερη υψηλότερη τιμή του ($q_m=112,29 \text{ mg g}^{-1}$).

Και στις δύο προαναφερόμενες περιπτώσεις η παράμετρος q_m αποκτά πολύ υψηλές τιμές συγκριτικά με τις υπόλοιπες προκατεργασίες. Η μεγάλη διακύμανση σχετικά με την εκτίμηση της παραμέτρου q_m κατά το μοντέλο Sips πρέπει να επισημανθεί στο σημείο αυτό, οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αλληλεπίδρασή της με τις άλλες δύο παραμέτρους K_L και n , κάτι που δε συμβαίνει στο μοντέλο του *Langmuir*.

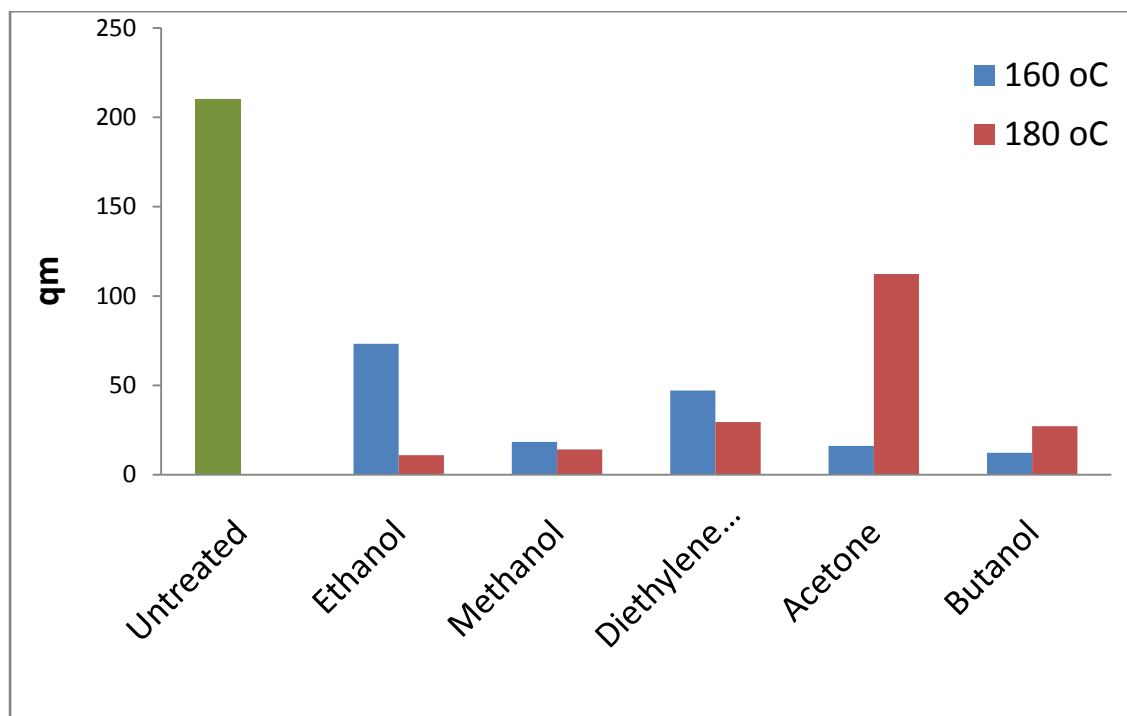
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3 : Σταθερές q_m και K_L και n της ισόθερμης *Sips* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρου σίτου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160° C και 180° C, 50 % οργανικός διαλύτης – 50 % H₂O, 0,045N H₂SO₄, 20 και 40 min) .

Sips isotherm model				
Pretreatment	q_m	K_L	n	<i>SEE</i>
<i>Untreated</i>	210,14	0,0003	1,70	2,49
160°C, 20min				
<i>Ethanol</i>	73,29	0,0013	2,29	2,14
<i>Methanol</i>	18,33	0,1660	1,05	1,33

<i>Diethylene glycol</i>	47,13	0,0226	1,61	2,48
<i>Acetone</i>	16,09	0,1208	0,86	1,18
<i>Butanol</i>	12,30	0,1778	0,70	1,10
160°C, 40min				
<i>Ethanol</i>	14,09	0,0728	1,52	1,34
<i>Methanol</i>	14,11	0,0353	2,51	1,23
<i>Diethylene glycol</i>	27,83	0,2140	0,68	1,45
<i>Acetone</i>	13,46	0,2403	0,59	1,11
<i>Butanol</i>	12,95	0,1202	1,01	0,58
180°C, 20min				
<i>Ethanol</i>	10,89	0,2126	0,65	1,12
<i>Methanol</i>	7,09	0,1833	1,11	1,14
<i>Diethylene glycol</i>	29,49	0,0348	1,66	2,26
<i>Acetone</i>	112,29	0,0006	1,89	1,04
<i>Butanol</i>	27,11	0,0147	1,40	1,33



Σχήμα 6.9 : Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Sips* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160 °C για 20 και 40 min.



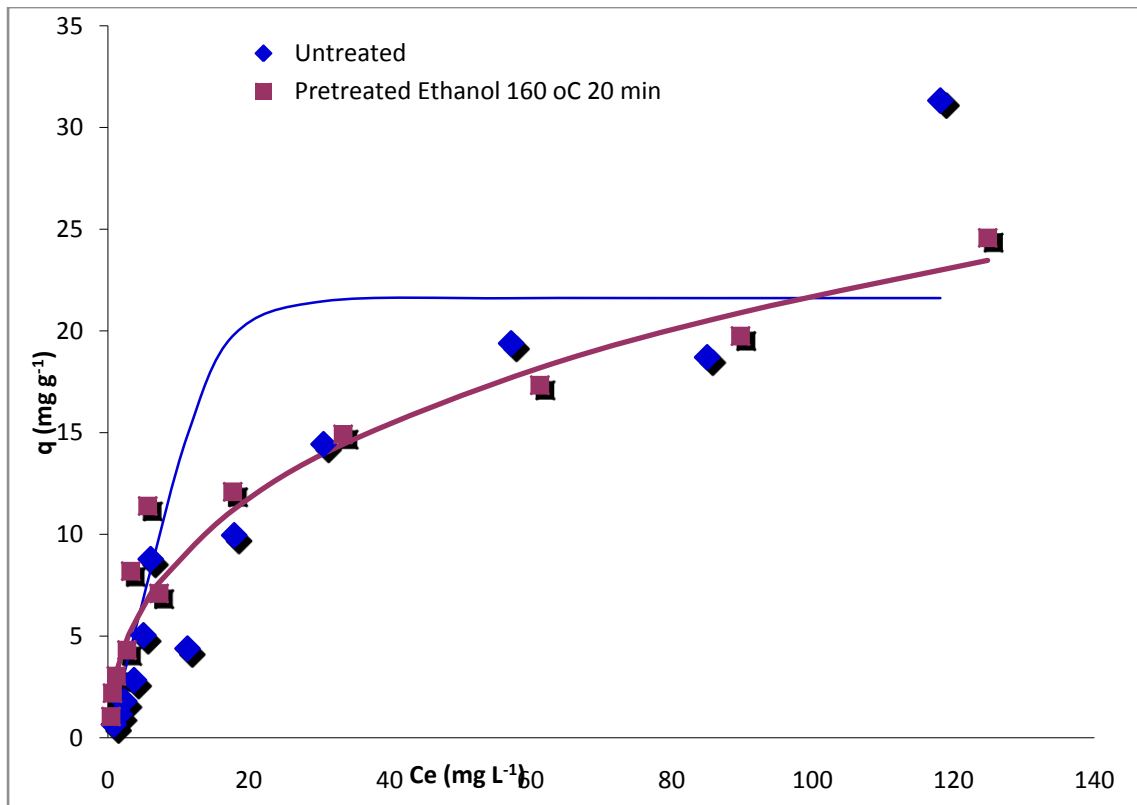
Σχήμα 6.10 : Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Sips* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160 °C και 180 °C για 20 min.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.4 : Σταθερές q_m και K_L και n της ισόθερμης *Toth* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρου σίτου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160° C και 180° C, 50 % οργανικός διαλύτης – 50 % H₂O, 0,045N H₂SO₄, 20 και 40 min) .

Toth isotherm model				
Pretreatment	q_m	K_L	n	SEE
<i>Untreated</i>	21,61	0,0000	0,20	5,86
160°C, 20min				

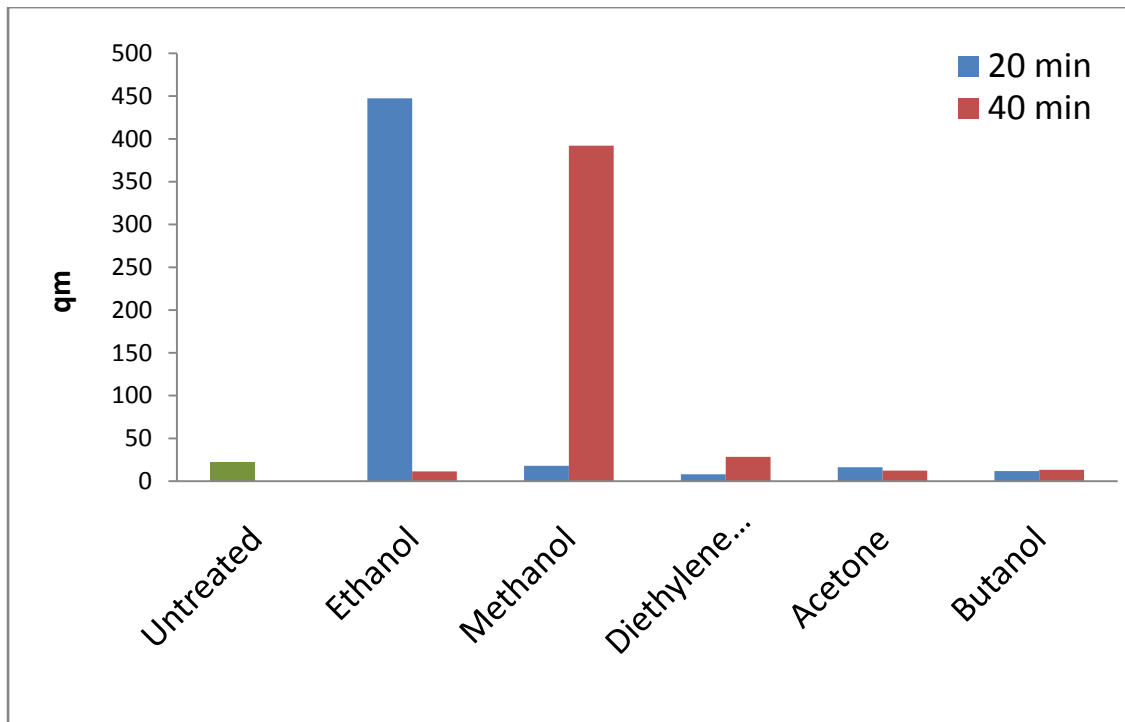
<i>Ethanol</i>	447,38	0,9371	6,92	0,72
<i>Methanol</i>	18,03	0,0467	0,78	0,61
<i>Diethylene glycol</i>	8	0,1827	0,81	1,84
<i>Acetone</i>	16,20	0,0226	0,72	0,71
<i>Butanol</i>	11,75	0,0001	0,28	0,94
160°C, 40min				
<i>Ethanol</i>	11,38	0,0013	0,48	0,54
<i>Methanol</i>	392,05	0,5745	6,31	1,12
<i>Diethylene glycol</i>	28,45	0,3364	1,01	0,72
<i>Acetone</i>	12,31	0,1004	0,55	1,13
<i>Butanol</i>	13,21	0,2037	1,16	0,54
180°C, 20min				
<i>Ethanol</i>	18,67	2,9205	4,51	0,79
<i>Methanol</i>	11,97	0,8515	2,78	0,56
<i>Diethylene glycol</i>	34,42	0,3374	2,01	1,62
<i>Acetone</i>	31,89	0,1257	1,46	2,25
<i>Butanol</i>	81,39	0,3010	3,04	0,30

Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.4 και το Σχήμα 6.12 και 6.13 παρατηρούμε ότι με βάση τη μέτρηση του q_m για την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue, η προκατεργασία στους 160° C για 20 min με διαιθυλενογλυκόλη υποδεικνύεται εντελώς ανεπαρκής να βελτιώσει την προσροφητική ικανότητα του υλικού ($q_m = 8 \text{ mg g}^{-1}$). Αντίθετα σε προκατεργασίες όπως στους 160° C για 20 min με αιθανόλη και στους 160° C για 40 min με μεθανόλη η εν λόγω παράμετρος αποκτά πολύ υψηλές τιμές σε σχέση με τις υπόλοιπες προκατεργασίες και το ακατέργαστο ($q_m = 447,38 \text{ mg g}^{-1}$ και $q_m = 392,05 \text{ mg g}^{-1}$ αντίστοιχα). Στο Σχήμα 6.11 βλέπουμε το πως προσαρμόζεται το μοντέλο *Toth* στα πειραματικά μας δεδομένα όσον αφορά την βέλτιστη προκατεργασία μας.

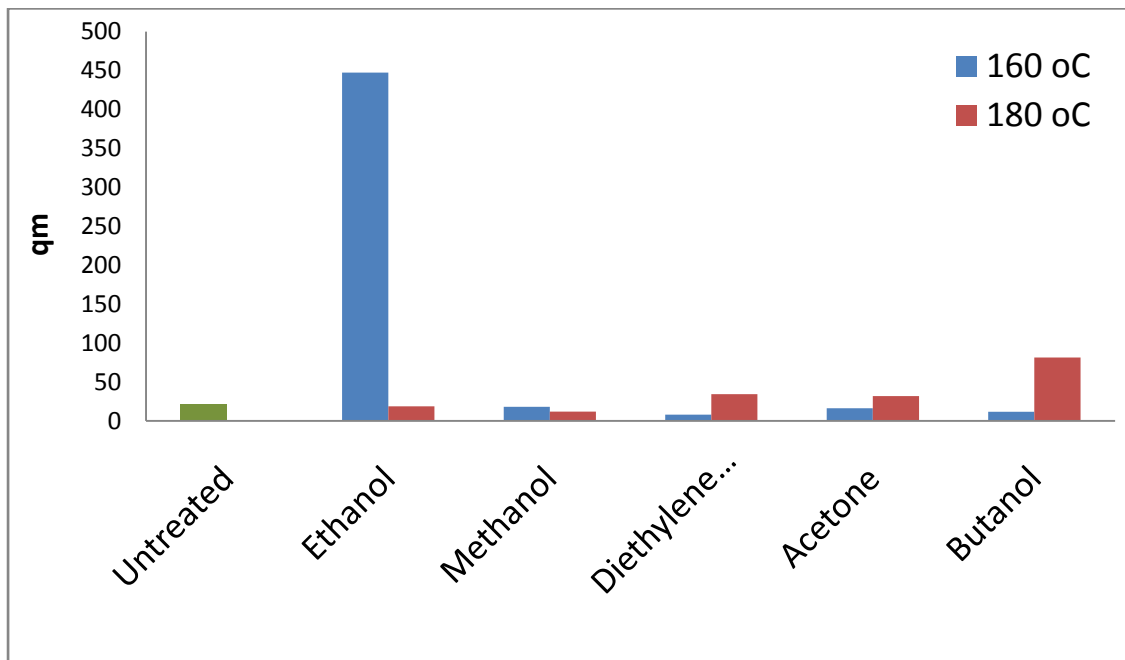


Σχήμα 6.11 : Ισόθερμες *Toth* για την προσρόφηση Methylene Blue σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρο σίτου (Συνθήκες προκατεργασίας: 160 °C, 50% αιθανόλη– 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄ για 20 min)

Παρατηρώντας το Σχήμα 6.11 διαπιστώνουμε ότι το μοντέλο *Toth* δεν προσαρμόζεται καθόλου ικανοποιητικά στα πειραματικά μας δεδομένα όσον αφορά πάντα τη βέλτιστη προκατεργασία μας. Αναλυτικότερα, η ισόθερμη του απροκατέργαστου παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές στο ίδιο διάστημα σε σύγκριση με την ισόθερμη του προκατεργασμένου στους 160°C για 20 min με αιθανόλη, ενώ σύμφωνα με την εξίσωση του *Toth* η βέλτιστη τιμή του q_m ($q_m = 447,38 \text{ mg g}^{-1}$) είναι κατά πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη του απροκατέργαστου ($q_m = 21,61 \text{ mg g}^{-1}$).



Σχήμα 6.12 : Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Toth* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C για 20 και 40 min.



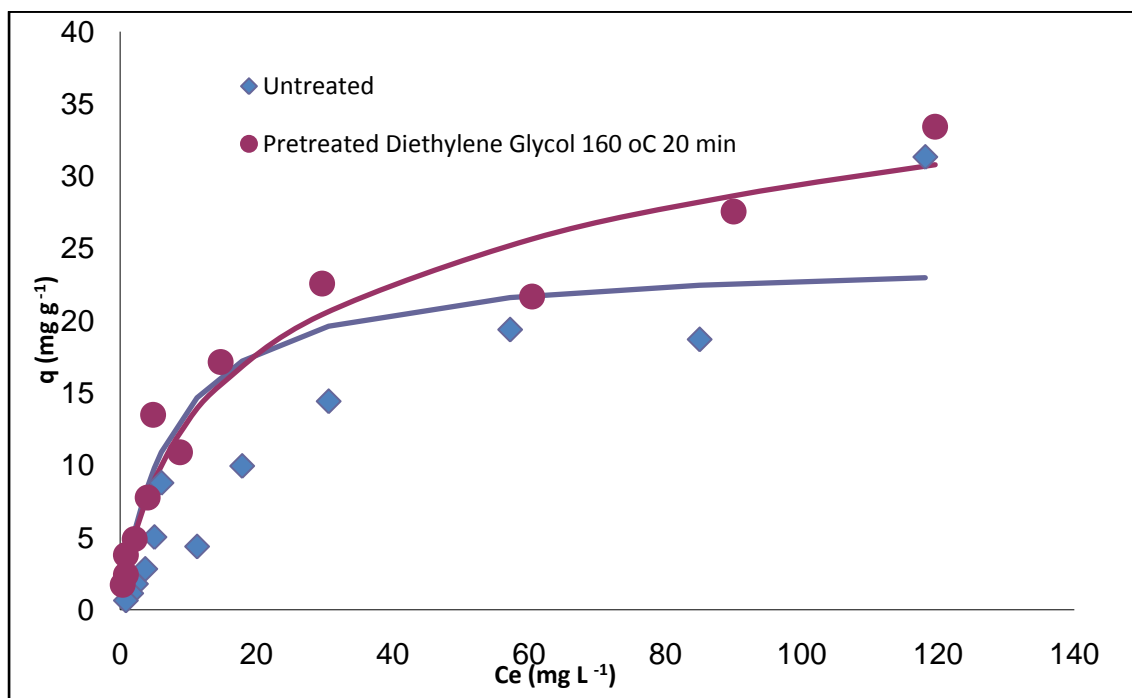
Σχήμα 6.13 : Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Toth* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C και 180°C για 20 min.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5 : Σταθερές q_m και K_L και s της ισόθερμης *UNILAN* του προκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχρου σίτου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160° C και 180° C, 50 % οργανικός διαλύτης – 50 % H₂O, 0,045N H₂SO₄, 20 και 40 min).

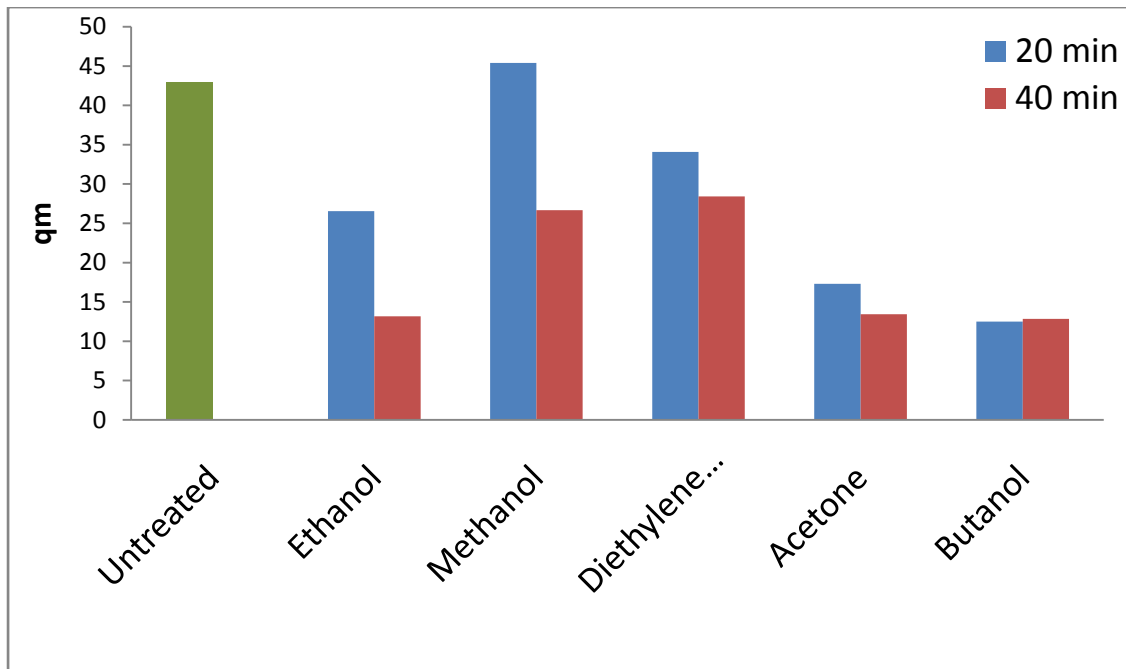
UNILAN isotherm model				
Pretreatment	q_m	K_L	s	SEE
<i>Untreated</i>	42,91	0,0150	0	2,29
160°C, 20min				
<i>Ethanol</i>	26,54	0,0417	0	1,14
<i>Methanol</i>	18,82	0,1191	0	0,64
<i>Diethylene glycol</i>	91,42	0,0012	-5,9043	1,91
<i>Acetone</i>	17,30	0,0878	0	0,73
<i>Butanol</i>	12,50	0,2779	0	0,96
160°C, 40min				
<i>Ethanol</i>	13,18	0,0595	0	0,59
<i>Methanol</i>	26,66	0,0010	7,20	0,77
<i>Diethylene glycol</i>	28,42	0,3251	0	0,72
<i>Acetone</i>	13,44	0,7470	0	0,45
<i>Butanol</i>	12,85	0,1268	0	0,54
180°C, 20min				
<i>Ethanol</i>	11,45	0,2096	0	0,81
<i>Methanol</i>	20,02	0,0010	7,55	0,56
<i>Diethylene glycol</i>	23,58	0,0568	0	1,66
<i>Acetone</i>	29,55	0,0235	0	1,29
<i>Butanol</i>	27,78	0,0120	0	1,32

Με βάση το q_m που προκύπτει από την εξίσωση του *UNILAN* η προκατεργασία στους 180°C για 20min με οργανικό διαλύτη την αιθανόλη παρουσιάζεται ανεπαρκής για να βελτιώσει την προσροφητική ικανότητα του q_m του υλικού για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue. Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.5 η προκατεργασία στους 160°C

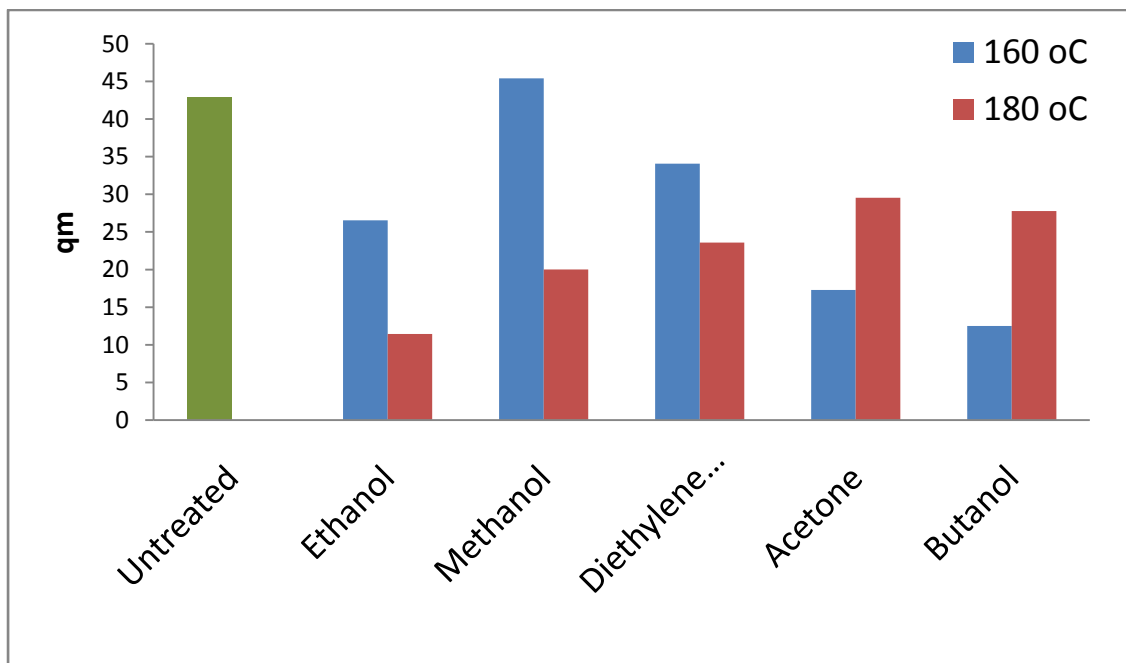
για 20min με διαιθυλενογλυκόλη δίνει ουσιαστική βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας του q_m ($q_m= 91,42 \text{ mg g}^{-1}$) για το άχυρο σίτου προκατεργασμένο με 50% οργανικό διαλύτη (διαιθυλενογλυκόλη), 50% H_2O και 0,045N H_2SO_4 . Στο Σχήμα 6.14 απεικονίζεται η σύγκριση του απροκατέργαστου και του προκατεργασμένου υλικού στις βέλτιστες συνθήκες για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue με βάση το μοντέλο του *UNILAN*.



Σχήμα 6.14 : Ισόθερμες *UNILAN* για την προσρόφηση Methylene Blue σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρο σίτου (Συνθήκες προκατεργασίας: 160 °C, 50% διαιθυλενογλυκόλη – 50% H_2O , 0,045N H_2SO_4 για 20 min)



Σχήμα 6.15 : Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *UNILAN* για την προσρόφιση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C για 20 και 40 min.



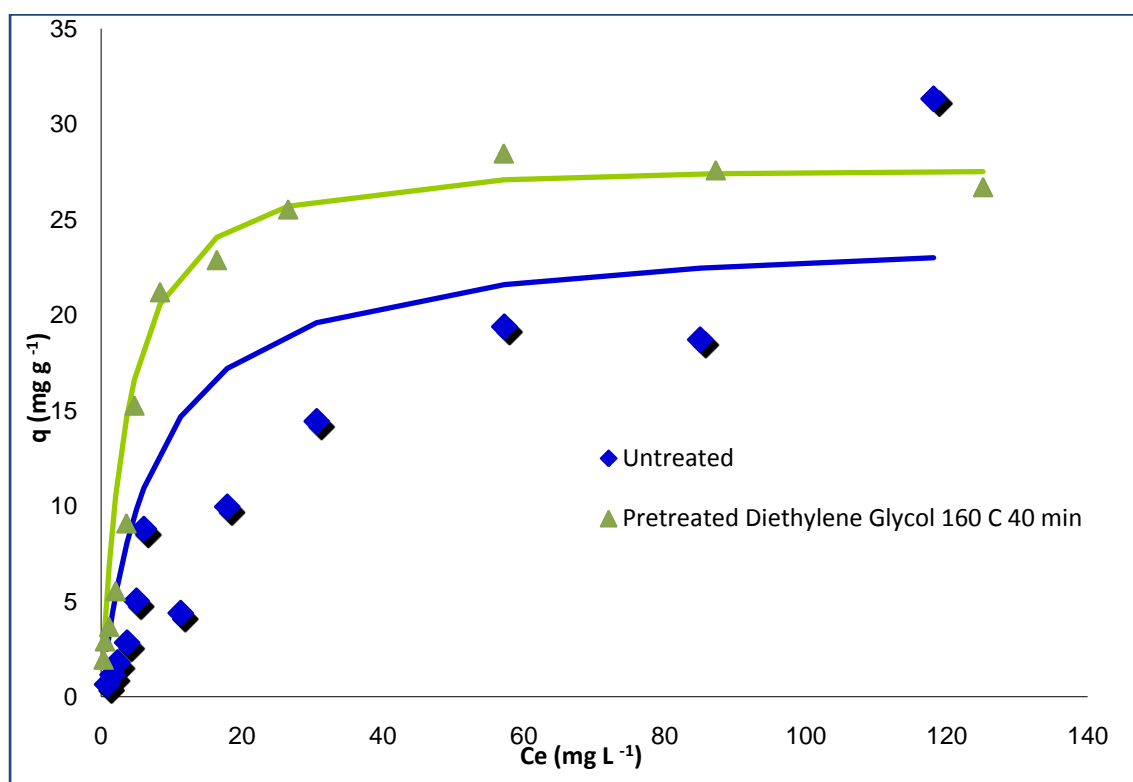
Σχήμα 6.16 : Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *UNILAN* για την προσρόφιση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C και 180°C για 20 min.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.6 : Σταθερές q_m και K_L και n της ισόθερμης *Radke- Prausnitz* του προκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχρου σίτου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160° C και 180° C, 50 % οργανικός διαλύτης – 50 % H₂O, 0,045N H₂SO₄, 20 και 40 min).

Radke- Prausnitz isotherm model				
Pretreatment	q_m	K_L	n	<i>SEE</i>
<i>Untreated</i>	1,73	2,5607	2,51	2,12
160°C, 20min				
<i>Ethanol</i>	4,48	1,6784	1,54	0,70
<i>Methanol</i>	6,98	4,5012	1,25	1,10
<i>Diethylene glycol</i>	8,09	1,0721	1,41	1,86
<i>Acetone</i>	18,80	0,0768	0,98	0,73
<i>Butanol</i>	10,25	0,5150	1,04	0,96
160°C, 40min				
<i>Ethanol</i>	19,24	0,0350	0,93	0,58
<i>Methanol</i>	2,50	9626,20	1,39	0,65
<i>Diethylene glycol</i>	31,82	0,2418	0,98	0,70
<i>Acetone</i>	25,11	0,1133	0,88	0,26
<i>Butanol</i>	10,22	0,2053	1,05	0,53
180°C, 20min				
<i>Ethanol</i>	6,55	2,4683	1,13	0,78
<i>Methanol</i>	2,43	297,3667	1,29	0,57
<i>Diethylene glycol</i>	9,33	0,2654	1,23	1,59
<i>Acetone</i>	12,60	0,1179	1,17	2,23
<i>Butanol</i>	1,17	78,2574	2,23	1,12

Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.6 και το Σχήμα 6.18 και 6.19 παρατηρούμε ότι με βάση τη μέτρηση του q_m για την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue, η προκατεργασία στους 180° C για 20 min με βουτανόλη υποδεικνύεται εντελώς ανεπαρκής να βελτιώσει την προσροφητική ικανότητα του υλικού ($q_m=1,17 \text{ mg g}^{-1}$).

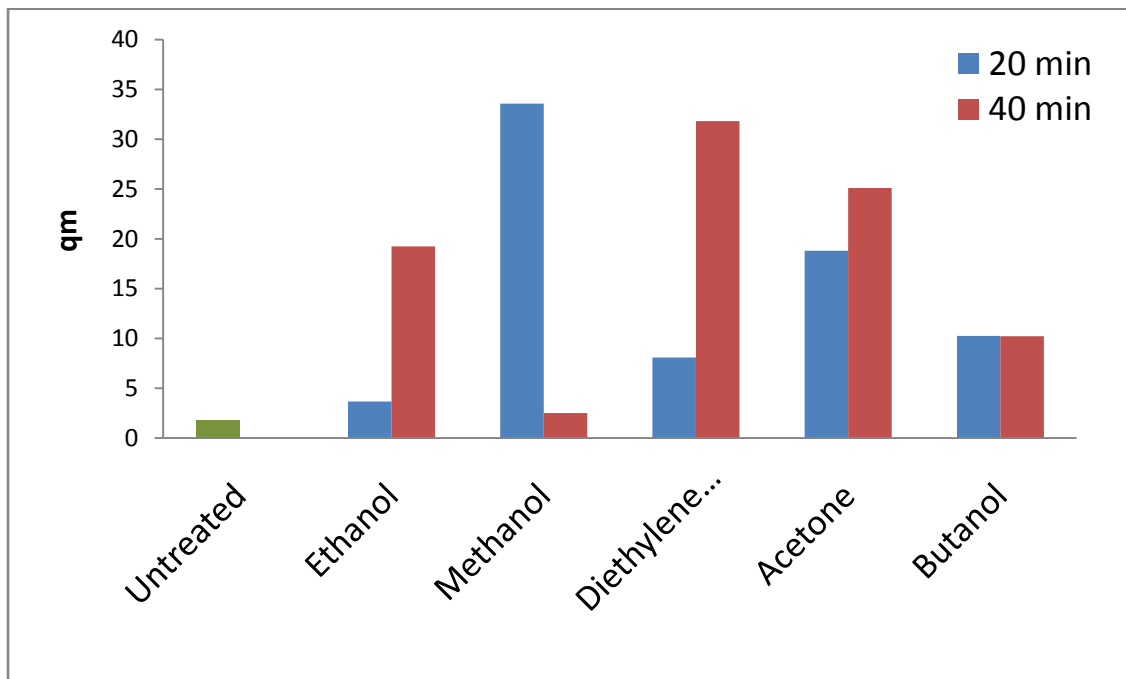
Αντίθετα, προκατεργασίες όπως στους 160 ° C για 40 min με οργανικό διαλύτη αιθανόλη και διαιθυλενογλυκόλη επιφέρουν τις βέλτιστες τιμές του q_m ($q_m=19,24 \text{ mg g}^{-1}$ και $q_m=31,82 \text{ mg g}^{-1}$ αντιστοίχως), που είναι αρκετά υψηλότερες σε σύγκριση με τις τιμές του q_m των υπόλοιπων προκατεργασιών και του απροκατέργαστου με βάση το μοντέλο του *Radke- Prausnitz*. Στο Σχήμα 6.17 βλέπουμε το πως προσαρμόζεται το μοντέλο *Radke- Prausnitz* στα πειραματικά μας δεδομένα όσον αφορά την βέλτιστη προκατεργασία μας.



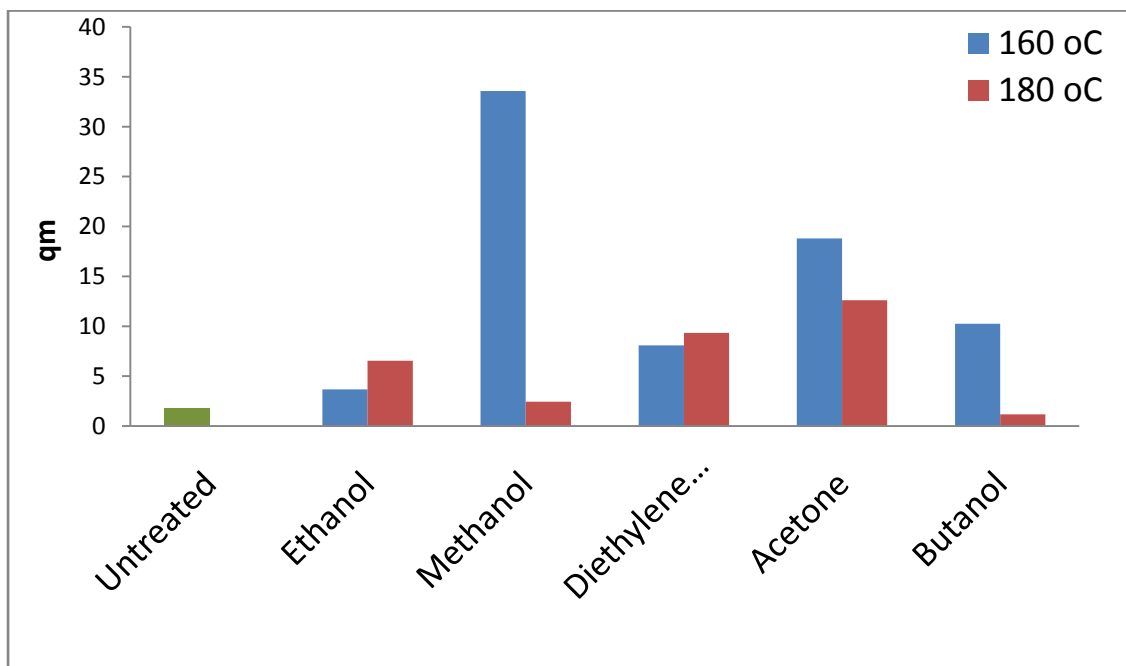
Σχήμα 6.17 : Ισόθερμες *Radke- Prausnitz* για την προσρόφηση Methylene Blue σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρο σίτου (Συνθήκες προκατεργασίας: 160 °C, 50% διαιθυλενογλυκόλη – 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄ για 40 min)

Παρατηρώντας το Σχήμα 6.17 διαπιστώνουμε ότι το μοντέλο *Radke- Prausnitz* προσαρμόζεται ικανοποιητικά στα πειραματικά μας δεδομένα όσον αφορά πάντα τη βέλτιστη προκατεργασία. Πιο συγκεκριμένα, ισόθερμες του απροκατέργαστου και του προκατεργασμένου στους 160°C για 40 min με οργανικό διαλύτη τη διαιθυλενογλυκόλη διαφοροποιούνται όπως και στην εξίσωση του *Radke-Prausnitz*, βάση της οποίας το

απροκατέργαστο επιφέρει μια αρκετά χαμηλή τιμή του q_m ($q_m = 1,73 \text{ mg g}^{-1}$) σε σχέση με την αντίστοιχη βέλτιστη ($q_m = 31,82 \text{ mg g}^{-1}$).



Σχήμα 6.18 : Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Radke- Prausnitz* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C για 20 και 40 min.



Σχήμα 6.19 : Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Radke-Prausnitz* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C και 180°C για 20 min.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η δυνατότητα σύνθεσης καινοτόμου προσροφητικού υλικού από τροποποιημένη (organosolv) βιομάζα για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά τα οποία αναφέρονται στην διεθνή βιβλιογραφία επιλέχθηκε να μελετηθεί πειραματικά στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας το άχυρο σίτου (wheat straw), το οποίο απαντάται ευρέως στην Ελλάδα ως υπόλειμμα των γεωργικών καλλιεργειών.

Μετά από επισκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας και την εκπόνηση προκαταρκτικών πειραμάτων επιλέχθηκαν να μελετηθούν οι εξής προκατεργασίες (i) επεξεργασία με διάλυμα 50% αιθανόλη και 50% H₂O καταλυόμενη από 0,045 N H₂SO₄ (acid catalyzed organosolv), (ii) επεξεργασία με διάλυμα 50% μεθανόλη και 50% H₂O καταλυόμενη από 0,045 N H₂SO₄ (acid catalyzed organosolv), (iii) επεξεργασία με διάλυμα 50% διαθυλενογλυκόλη και 50% H₂O καταλυόμενη από 0,045 N H₂SO₄ (acid catalyzed organosolv), (iv) επεξεργασία με διάλυμα 50% ακετόνη και 50% H₂O καταλυόμενη από 0,045 N H₂SO₄ (acid catalyzed organosolv) και (v) επεξεργασία με διάλυμα 50% βουτανόλη και 50% H₂O καταλυόμενη από 0,045 N H₂SO₄ (acid catalyzed organosolv). Οι θερμοκρασίες προκατεργασίας ήταν οι 160 °C και 180 °C και οι ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι προκατεργασίας τα 20 και τα 40 min. Το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικοί οργανικοί διαλύτες για την εκπόνηση της πειραματικής διαδικασίας αποτελεί πρωτοτυπία της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων άχυρου σίτου, προκατεργασμένου και απροκατέργαστου, βασίστηκε στα ισοθερμικά μοντέλα *Freundlich*, *Langmuir*, *Sips*, *Toth*, *UNILAN* και *Radke- Prausnitz*. Όλοι οι ισοθερμικοί παράμετροι προέκυψαν με ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης από τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης, όπως αυτά πάρθηκαν στους 23 °C για την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue. Οι χαμηλές τιμές του τυπικού σφάλματος εκτίμησης (SEE) που υπολογίστηκε παράλληλα απέδειξαν την καλή προσαρμογή των παραπάνω μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα.

Ειδικότερα, με βάση τα πειράματα ισόθερμων προσρόφησης και της εξίσωσης *Freundlich*, τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν δείχνουν ότι το η προκατεργασία στις βέλτιστες συνθήκες, δηλαδή με διαιθυλενογλυκόλη καταλυόμενη από οξύ στους 160 °C για 20 min, βελτιώνει κατά 84% την προσροφητική ικανότητα του άχυρου σίτου σε σχέση με το απροκατέργαστο υλικό. Αντιθέτως, σύμφωνα με το μοντέλο *Langmuir* στις αντίστοιχες βέλτιστες συνθήκες, οι οποίες ταυτίζονται με τις προαναφερόμενες, το άχυρο σίτου αυξάνει την προσροφητική του ικανότητα μόνο κατά 23 % συγκριτικά με το απροκατέργαστο.

Όσον αφορά τώρα την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue σύμφωνα με το μοντέλο *Sips*, η μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα παρατηρήθηκε για το απροκατέργαστο υλικό. Στη συγκεκριμένη περίπτωση μάλιστα η παράμετρος q_m απέκτησε μια πολύ υψηλή τιμή σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για το προκατεργασμένο άχυρο σίτου ($q_m = 210,14 \text{ mg g}^{-1}$).

Επιπροσθέτως, με γνώμονα τα πειράματα ισόθερμων προσρόφησης και την εξίσωση *Toth*, το προκατεργασμένο υλικό στις βέλτιστες συνθήκες (160 °C, 50% αιθανόλη – 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄ για 20 min) προσροφούσε περισσότερο κατά 1970 % σε σύγκριση με το απροκατέργαστο.

Επιπλέον, βάσει του μοντέλου *UNILAN* η προκατεργασία άχυρου σίτου στις βέλτιστες συνθήκες (160 °C, 50% διαιθυλενογλυκόλη – 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄ για 20 min) βελτίωσε κατά 113% την προσροφητική ικανότητα του υλικού σε σχέση με το απροκατέργαστο ενώ στο μοντέλο του *Radke- Prausnitz* στις αντίστοιχες συνθήκες (160 °C, 50% διαιθυλενογλυκόλη – 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄ για 40 min) κατά το τρομακτικά μεγάλο ποσοστό της τάξεως του 1739 %.

Στο σημείο αυτό θεωρείται αρκετά σημαντικό να επισημανθεί ότι τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης της χρωστικής ουσίας Methylene Blue προσέγγισαν αρκετά ικανοποιητικά την εξίσωση του *Langmuir* σε αντιδιαστολή με τα υπόλοιπα μοντέλα ισόθερμων. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι τόσο το μοντέλο *Freundlich* όσο και το μοντέλο *Langmuir*, χρησιμοποιούνται ευρέως στη μελέτη της προσρόφησης μιας πληθώρας βαφών-χρωστικών από ποικίλα λιγνοκυτταρινούχα υλικά και ενεργούς

άνθρακες (Sidiras et al., 2016) μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι συνιστάται η χρήση άχυρου σίτου προκατεργασμένου με διαιθυλενογλυκόλη στους 160 °C για 20 min, για υψηλή προσροφητική ικανότητα ($q_m= 31,7 \text{ mg g}^{-1}$).

Κατά συνέπεια το νέο υλικό που μελετήσαμε μπορεί να γίνει ευρέως διαθέσιμο ως εναλλακτικό του εμπορικού ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση χρωστικών (π.χ. Methylene Blue) από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Και αυτό, γιατί κύριος και πρωτεύον στόχος μας είναι η παραγωγή τροποποιημένων υλικών ικανών να επιτυγχάνουν την ασφαλή, αποτελεσματική και πιο οικονομική απομάκρυνση των βιομηχανικών ρύπων από το περιβάλλον.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

AL-Othman Z.A., Ali R., Naushad Mu., Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, *Chem. Eng. J.*, 184, (2012), 238-247.

Agarwal G.S., Bhuptawat H.K., Chaudhari S., Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds, *Bioresour. Technol.*, 97, (2006), 949-956.

Alaya M., Hourieh M., Youssef A., El-Sejarah F., Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation, *Adsorp. Sci. Technol.*, 18, (1999), 27-42.

Anderson R.A., Chromium as an essential nutrient for humans, *Regul.Toxicol. Pharmacol.* 26, (1), (1997), 535-541.

Annadurai G., Juang R., Lee D., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 92, (2002), 263-274.

Arulkumar, M., Thirumalai, K., Sathishkumar, P., Palvannan, T., Rapid removal of chromium from aqueous solution using novel prawn shell activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 185- 186, (2012), 178- 186.

Attia A.A., Girgis B.S., Fathy N.A., Removal of methylene blue by carbons derived from 185 peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, *Dyes Pigments*, 76, (2008), 282-289.

Aygun A., Yenisoy-Karakas S., Duman I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater.*, 66, (2003), 189-195.

Bansal M., Singh D., Garg V.K., A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons, *J. Hazard. Mater.*, 171, (2009), 83-92.

Batzias, F., Sidiras, D., Schroeder, E., Weber, C., Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, *Chem. Eng. J.*, 148, (2009), 459–472.

Batzias F.A., Sidiras D.K., Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *J. Hazard. Mater.*, 149, (1), (2007), 8–17.

Bohart,G., Adams E.N., Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920), 523–544.

Bozić D., Stanković V., Gorgievski M., Bogdanović G., Kovacević R., Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees, *Journal of Hazardous Materials.*, 171, (2009), 684–692.

Bulut Y., Tez Z., Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *Journal of Environmental Sciences*, 19 (2007), 160-166.

Camargo F.A.O., Okeke B.C., Bento F.M., Frankenberger W.T., Diversity of chromium resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate, *Applied soil ecology*, 29, (2005), 193-202.

Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Lobato J., Rodrigo M.A., Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes, *Environ. Sci. Technol.*, 40, (2006), 6418–6424.

Clark R.M., Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function, J. Am. Wat. Works Assoc.79, (1987), 33-37.

Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G., Wang, X., Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk, Chem. Eng. J., 172, (2011), 326– 334.

Dizadji N, Abootalebi Anaraki N, Nouri N., Adsorption of chromium and copper in aqueous solutions using tea residue. Int. J. Environ. Sci. Tech., 8, (2011), 631-638.

Dutta S., Bhattacharyya A., Ganguly A., Gupta S., Basu S., Application of response surface methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of methylene blue, Desalination, 275, (2011), 26–36.

EC-98/83-Official Journal of the European Communities, December 12, 1998.

El-Sheekh M.M., Gharieb M.M., Abou-El-Souod G.W., Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria, Int. Biodeterior. Biodegrad., 63, (2009), 699–704.

Finocchio E., Lodi A., Solisio C., Converti A., Chromium (VI) removal by methylated biomass of *Spirulina platensis*: The effect of methylation process, Chem. Eng. J., 156, (2010), 264–269.

Fisal A., Wan Mohd A.W.D, Ahmad M.A., Radzi R., Using cocoa (*Theobroma cacao*) shell-based activated carbon to remove 4-nitrophenol from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies, Chem. Eng. J., 178, (2011), 461-467.

Freundlich, HMF Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für Physikalische Chemie.,57, (1906), 385-471.

Gao, H., Liu, Y., Zeng, G., Xu, W., Li, T., Xia, W., Characterization or Cr (VI) removal from aqueous solution by a surplus agricultural waste – Rice straw, *J. Hazard. Mater.*, 150, (2008), 446-452.

Garg V.K., Amita M., Kumar R., Gupta R., Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes Pigments*, 63, (2004), 243–250.

Gupta S, Babu BV (2009) Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chem Eng J* 150, (2009), 352-365.

Hameed B.H., Ahmad A.A., Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *J. Hazard. Mater.*, 164, (2009), 870–875.

Hameed B.H., Tan I.A.W., Ahmad A.L., Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology, *J. Hazard. Mater.*, 158, (2008), 324–332.

Hameed B.H., Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.*, 162, (2009), 939–944.

Hameed B.H. and Hakimi H., Utilization of durian (*Durio zibethinus* Murray) peel as low cost sorbent for the removal of acid dye from aqueous solutions, *Biochem. Eng. J.*, 39, (2008), 338–343.

Ho Y.S., Ng J.C.Y, G. McKay G., Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review, *Sep. Purif. Methods*, 29, (2000), 189-232.

Isa M.H., Ibrahim N., Aziz H.A., Adlan M.N., Sabiani N.H., Zinatizadeh A.A., Kutty S. R. M., Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated oil palm fibre, *J. Hazard. Mater.*, 152, (2008), 662–668.

Jaouani A., Vanthourhout M., Penninckx M.J., Olive Oil Mill Wastewater Purification by Combination of Coagulation-Flocculation and Biological Treatments, *Environmental Technology*, 26, (2005), 633 – 642.

Jing X., Cao Y., Zhang X., Wang D., Wu X., Xu H., Biosorption of chromium (VI) from simulated using cationic surfactant modified spent mushroom, *Desalination*, 269, (2011), 120-127.

Kannan N., Sundaram M.M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes Pigments*, 51, (2001), 25–40.

Kumar K.V. and Sivanesan S., Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 134, (2006), 237–244.

Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J Am. Chem. Soc.*, 38, (1916), 2221-2295.

Liu T., Li Y., Du Q., Sun J., Jiao Y., Yang G., Wang Z., Xia Y., Zhang W., Wang K., Zhu H., Wu D., Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene, *Colloids and Surf. B: Biointerfaces*, 90, (2012), 197– 203.

Malekbala M., Hosseini S., Yazdi S.K., Masoudi S., The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes, *Chem. Eng. Res. Des.*, 90, (2012), 704–712.

Masters G.M. *Introduction to Environmental Engineering and Science*, Prentice Hall, USA, (1998), 313

McKay G., Porter J.F., Prasad G.R., The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, *Water Air Soil Pollut.*, 114, (1999), 423–438.

Metcalf E., Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse. 3rd edition, McGraw-Hill Int. Ed. Singapore, (1991), 31 pages.

Mitrakas M., Papageorgiou G., Docoslis A., Sakellarpoulos G., Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastewaters, European water pollution control., 6, (1996),10 – 16.

Mohan D, Rajput S, Singh VK, Steele PH, Pittman CU (2011) Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. J. Hazard. Mater., 188, (2011), 319-333.

Mohd R., Othman S., Rokiah H., Anees A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, J. Hazard. Mater.,177, (2010), 70-80.

Nasuha N., Hameed B.H., Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea, Chem. Eng. J., 166, (2011), 783– 786.

Pehlivan E, Altun T (2008) Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solution using walnut, hazelnut and almond shell. J Hazard Mater., 155, (2008), 378-384.

Salem I.A. and El-Maazawi M.S., Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces, Chemosphere., 41, (2000), 1173-1180.

Shukla A., Zhang Y., Dubey P., Margrave J.L., Shukla S.S., The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, J. Hazard Mater., 95, (2002),137–152.

Sidiras D., Batzias F., Schroeder E., Ranjan R., Tsapatsis M., Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed systems, *Chem. Eng. J.*, 171, (2011), 883–896.

Sidiras D., Batzias F., Ranjan R., Tsapatsis M., Simulation and optimization of batch autohydrolysis of wheat straw to monosaccharides and oligosaccharides, *Bioresource Technology.*, 102, (2011), 10486-10492.

Sidiras D., Politi D., Batzias F., Boukos N., Efficient removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using autohydrolyzed Scots Pine (*Pinus Sylvestris*) sawdust as adsorbent, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 10, (2013), 1337-1348.

Sidiras D., Salapa I., Politi D., Organosolv modified wheat straw as adsorbent for basic dyes in water bodies, 106, (2016).

Singh K.K., Hasan S.H., Talat M., Singh V.K., Gangwar S.K, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran, *Chem. Eng. J.*, 151, (2009), 113-121.

Sips R., Structure of a catalyst surface. *J Chem Phys.*, 16, (1948), 490-495.

Song J., Zou W., Bian Y., Su F., Han R., Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes, *Desalination.*, 265,(2011),119–125.

Sumathi KMS, Mahimairaja S, Naidu R, Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresour Technol.*, 96, (2005), 309-316.

Talarposhti A.M., Donnelly T., Anderson G.K., Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor, *Water Res.*, 35, (2001), 425-432.

Turano E., Curcio S., De Paola M.G., Calabrò V., Iorio G., (2002), Anintegrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater, *Journal of Membrane Science.*, 209, (2002), 519 – 531.

Wang L.K., Dahm D.B., Baier R.E., Treatment of tannery effluents by surface adsorption, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 25, (1975), 475–490.

Wang X.S., Li Z.Z., Tao S.R., Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, *J. Environ. Manag.*, 90, (2009), 721-729.

Weber W.J, Morris J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit.Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, (1963), 31–60.

Xiao X., Zhang F., Feng Z., Deng S., Wang Y., Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite, *Physica E.*,65, (2015), 4–12.

Xu X., Gao B.Y., Tang X., Yue Q.Y., Zhong Q.Q., Li Q., Characteristics of cellulosic amine-crosslinked copolymer and its sorption properties for Cr (VI) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 189, (2011), 420–426.

Yang J., Yu M., Cheon W., Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, (2015), 414-422.

Yao Y., Xu F., Chen M., Xu Z., Zhu Z., Adsorption is a comparatively cheap process and effective in the removal of dyes, *Bioresour. Technol.*, 101, (2010), 3040–3046.

Zhang, H., Tang, Y., Cai, D., Liu, X., Wang, X., Huang, Q., Yu, Z., Hexavalent chromium removal from aqueous solution by agla bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.*, 181, (2010), 801–808.

Αϊβαζίδης Α., Τεχνολογία και διαχείριση υγρών αποβλήτων Ι, Εκδόσεις: Εταιρία αξιοποίησης και διαχείρισης περιουσίας Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης, 2000.

Αϊβαζίδης Α., Τεχνολογία και διαχείριση υγρών αποβλήτων ΙΙ, Εκδόσεις: Εταιρία αξιοποίησης και διαχείρισης περιουσίας Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης, 2000.

Καλογεράκης Ν., Νικολαΐδης Ν., Μέτρα φιλικά προς το περιβάλλον: 10 Εναλλακτικές Προτάσεις Επεξεργασίας Αποβλήτων Ελαιουργείων, LIFE05 ENV/GR/000245, 2005.

Λέκκας Θ., Περιβαλλοντική μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων, Εκδόσεις: Κόσμος ΠΕΜΕΡ ΕΠΕ, 1996.

Μαρκαντωνάτος Γ. Π., Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα, 1990.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ I : Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου ακατέργαστο.

Ce	118,13	85,02	57,22	30,59	17,90	11,29	6,06	5,03	3,69	2,32	1,62	0,84
q	31,33	18,71	19,39	14,43	9,95	4,38	8,79	5,04	2,83	1,80	1,15	0,65

ΠΙΝΑΚΑΣ II : Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με αιθανόλη στους 160 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 20 min.

Ce	124,84	89,77	61,29	33,37	17,70	7,24	5,64	3,24	2,70	1,19	0,65	0,44
q	24,58	11,40	8,56	14,92	12,09	7,10	11,40	8,19	4,31	3,04	2,19	1,04

ΠΙΝΑΚΑΣ III : Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με μεθανόλη στους 160 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 20 min.

Ce	126,68	90,46	60,98	33,45	19,32	7,63	6,01	4,27	2,69	1,05	0,77	0,41
q	16,70	9,48	17,60	15,85	12,15	9,04	11,98	7,54	4,54	3,48	2,20	1,04

ΠΙΝΑΚΑΣ IV: Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με διαθυλενογλυκόλη στους 160 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 20 min.

Ce	119,57	10,77	60,43	29,64	14,76	8,78	4,83	4,05	2,15	0,85	0,85	0,38
q	33,42	98,78	21,67	22,57	17,14	10,91	13,49	7,77	4,91	3,80	2,43	1,73

ΠΙΝΑΚΑΣ V : Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με ακετόνη στους 160 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 20 min.

Ce	126,62	90,73	65,31	34,07	21,45	11,27	7,83	4,88	3,51	2,46	1,59	0,89
q	16,92	13,73	14,81	16,04	11,94	8,01	9,68	6,72	3,69	2,23	1,75	1,34

ΠΙΝΑΚΑΣ VI : Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με βουτανόλη στους 160 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 20 min.

Ce	126,87	90,05	63,23	33,61	21,38	9,97	6,61	4,70	3,52	1,44	1,03	1,06
q	13,90	10,83	10,19	12,03	11,41	8,83	7,00	4,67	3,58	2,40	1,86	0,73

ΠΙΝΑΚΑΣ VII : Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με αιθανόλη στους 160 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 40 min.

Ce	130,67	91,88	65,62	35,41	22,64	12,32	6,17	4,33	3,34	1,67	1,00	1,21
q	12,17	10,40	10,14	11,49	8,59	4,58	12,57	7,09	3,99	2,85	2,03	0,60

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII : Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με μεθανόλη στους 160 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 40 min.

Ce	136,34	96,64	70,30	41,40	24,86	10,51	7,01	4,19	2,63	1,44	1,04	0,55
q	10,89	8,62	5,23	3,92	5,79	3,78	10,21	6,37	4,53	0,68	2,14	1,17

ΠΙΝΑΚΑΣ IX: Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με διαιθυλενογλυκόλη στους 160 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 40 min.

Ce	125,15	87,22	57,14	26,54	16,42	8,36	4,73	3,59	2,06	1,14	0,55	0,35
q	26,70	22,33	28,46	25,53	22,88	21,19	15,26	9,09	5,53	3,67	2,91	1,95

ΠΙΝΑΚΑΣ X : Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με ακετόνη στους 160 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 40 min.

Ce	129,66	91,18	66,03	36,41	23,92	11,19	6,28	4,93	3,23	1,58	0,99	0,79
q	10,25	12,69	13,73	13,82	10,52	11,71	10,85	6,16	4,02	3,06	2,05	1,11

ΠΙΝΑΚΑΣ XI : Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με βουτανόλη στους 160 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 40 min.

Ce	135,18	95,97	68,10	37,07	22,95	12,47	7,65	5,52	3,51	1,80	1,30	0,76
q	12,40	12,46	10,36	13,30	10,42	7,55	9,20	4,98	3,49	2,71	1,86	1,05

ΠΙΝΑΚΑΣ XIX : Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με αιθανόλη στους 180 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 20 min.

Ce	132,11	94,70	78,11	35,49	20,12	10,70	9,21	5,68	3,46	2,28	1,10	0,79
q	12,85	9,51	0,81	10,42	9,39	7,89	9,55	6,34	3,42	2,18	2,10	0,98

ΠΙΝΑΚΑΣ XX : Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με μεθανόλη στους 180 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 20 min.

Ce	135,60	97,96	69,39	42,93	27,83	14,00	8,55	5,84	5,17	2,30	1,48	0,82
q	6,84	3,65	6,96	6,24	3,80	3,08	8,62	5,69	1,98	2,17	1,27	0,89

ΠΙΝΑΚΑΣ XXX: Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με διαιθυλενογλυκόλη στους 180 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 20 min.

Ce	125,87	88,93	61,13	33,08	17,60	9,85	5,64	3,24	2,70	1,19	0,65	0,44
q	23,77	16,16	17,72	15,88	13,10	7,65	11,40	8,19	4,31	3,04	2,19	1,04

ΠΙΝΑΚΑΣ XL: Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με ακετόνη στους 180 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 20 min.

Ce	129,03	87,94	67,38	36,19	24,91	10,93	7,62	5,72	3,54	2,38	1,29	1,00
q	24,33	19,10	15,57	20,32	11,44	7,78	11,42	6,31	4,02	2,20	1,97	1,43

ΠΙΝΑΚΑΣ Λ: Πειραματικά δεδομένα για άχυρο σίτου προκατεργασμένο με βουτανόλη στους 180 °C, με 0,045N H₂SO₄, για 20 min.

Ce	139,55	96,14	69,97	45,80	27,96	14,49	9,84	5,96	4,95	2,36	1,82	1,11
q	18,09	14,40	13,25	6,83	8,57	5,86	7,69	5,00	2,06	1,43	0,99	0,46

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 13.1 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής χρωμάτων.	8
ΠΙΝΑΚΑΣ 14.2 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής φαρμάκων.	8
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής απορρυπαντικών και προϊόντων καθαρισμού.	10
ΠΙΝΑΚΑΣ15.4: Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής χημικών προϊόντων .	11
ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5: Απόβλητα που προέρχονται από μεταλλουργικές μονάδες.	13
ΠΙΝΑΚΑΣ 17.6 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής πλαστικών.	16
ΠΙΝΑΚΑΣ 18.7: Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής γεωργικών φαρμάκων και λιπασμάτων.	17
ΠΙΝΑΚΑΣ 19.8 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής τροφίμων.	18
ΠΙΝΑΚΑΣ 20.9 : Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής ζωοτροφών.	20
ΠΙΝΑΚΑΣ 21.10 : Απόβλητα που προέρχονται από διάφορες μονάδες.	21

ΠΙΝΑΚΑΣ 22.11: Τυπικές καταναλώσεις νερού σε βαφεία-φινιριστήρια.	23
ΠΙΝΑΚΑΣ 23.12 : Κατηγορίες αποβλήτων που παράγονται σε βαφεία-φινιριστήρια.	23
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1: Παροχή και διαπερατές παράμετροι.	37
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1: Ενεργός άνθρακας για την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue.	51
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2 : Ενεργός άνθρακας για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.	52
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3: Εναλλακτικά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue.	53
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4: Εναλλακτικά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.	55
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5: Διάφορα είδη πριονιδιών για την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών και βαρέων μετάλλων.	56
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1: Μερικές συνήθεις εξισώσεις ισόθερμων καμπυλών .	65

- ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2:** Παράμετροι των ισόθερμων Freundlich και Langmuir όσον αφορά την προσρόφηση του Cr (VI) σε διάφορα προσροφητικά υλικά. **66**
- ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1:** Χαρακτηριστικά των πρώτων υλών του άχυρου σίτου επί ξηρού βάρους. **74**
- ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1:** Σταθερές K_F και n της ισόθερμης *Freundlich* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρου σίτου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160° C και 180° C, 50 % οργανικός διαλύτης – 50 % H₂O, 0,045N H₂SO₄, 20 και 40 min). **79**
- ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2 :** Σταθερές q_m και K_L της ισόθερμης *Langmuir* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρου σίτου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160° C και 180° C, 50 % οργανικός διαλύτης – 50 % H₂O, 0,045N H₂SO₄, 20 και 40 min). **82**
- ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3:** Σταθερές q_m και K_L και n της ισόθερμης *Sips* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρου σίτου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160° C και 180° C, 50 % οργανικός διαλύτης – 50 % H₂O, 0,045N H₂SO₄, 20 και 40 min). **86**

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.4: Σταθερές q_m και K_L και n της ισόθερμης *Toth* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρου σίτου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160° C και 180° C, 50 % οργανικός διαλύτης – 50 % H₂O, 0,045N H₂SO₄, 20 και 40 min). **88**

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5: Σταθερές q_m και K_L και s της ισόθερμης *UNILAN* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρου σίτου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160° C και 180° C, 50 % οργανικός διαλύτης – 50 % H₂O, 0,045N H₂SO₄, 20 και 40 min). **92**

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.6: Σταθερές q_m και K_L και n της ισόθερμης *Radke- Prausnitz* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρου σίτου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160° C και 180° C, 50 % οργανικός διαλύτης – 50 % H₂O, 0,045N H₂SO₄, 20 και 40 min). **95**

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 2.1** :Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας της διήθησης. **27**
- Σχήμα 2.2**:Σχηματική αναπαράσταση μιας δεξαμενής Επίπλευσης Διαλυμένου Αέρα (ΕΔΑ ή DAF). **29**
- Σχήμα 3.1** : Οι τέσσερις κύριοι τύποι ισόθερμων. **47**
- Σχήμα 6.1**:Ισόθερμες *Freundlich* για την προσρόφηση Methylene Blue σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρο σίτου (Συνθήκες προκατεργασίας: 160 °C, 50% διαιθυλενογλυκόλη – 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄ για 20 min). **80**
- Σχήμα 6.2**:Σταθερά $K_F [(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}]$ της ισόθερμης *Freundlich* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160 °C για 20 και 40 min. **81**
- Σχήμα 6.3**: Σταθερά $K_F [(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}]$ της ισόθερμης *Freundlich* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160 °C και 180 °C για 20 min. **81**
- Σχήμα 6.4**:Ισόθερμες *Langmuir* για την προσρόφηση Methylene Blue σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρο σίτου (Συνθήκες προκατεργασίας: 160 °C, 50% διαιθυλενογλυκόλη – 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄ για 20 min). **83**

- Σχήμα 6.5:** Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Langmuir* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C για 20 και 40 min. **84**
- Σχήμα 6.6:** Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Langmuir* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C και 180°C για 20 min . **84**
- Σχήμα 6.7:**Ισόθερμες *Langmuir* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C για 20 min . **85**
- Σχήμα 6.8:**Ισόθερμες *Langmuir* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C για 40 min . **85**
- Σχήμα 6.9:** Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Sips* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C για 20 και 40 min. **87**
- Σχήμα 6.10:** Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Sips* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C και 180°C για 20 min. **88**
- Σχήμα 6.11:** Ισόθερμες *Toth* για την προσρόφηση Methylene Blue σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρο σίτου (Συνθήκες προκατεργασίας: 160°C , 50% αιθανόλη– 50% H_2O , 0,045N H_2SO_4 για 20 min). **90**
- Σχήμα 6.12:** Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Toth* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C για 20 και 40 min **91**

Σχήμα 6.13: Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Toth* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C και 180°C για 20 min. **91**

Σχήμα 6.14: Ισόθερμες *UNILAN* για την προσρόφηση MB σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρο σίτου (Συνθήκες προκατεργασίας: 160°C , 50% διαιθυλενογλυκόλη – 50% H_2O , 0,045N H_2SO_4 για 20 min). **93**

Σχήμα 6.15: Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *UNILAN* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C για 20 και 40 min. **94**

Σχήμα 6.16: Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *UNILAN* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C και 180°C για 20 min. **94**

Σχήμα 6.17: Ισόθερμες *Radke- Prausnitz* για την προσρόφηση Methylene Blue σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ άχυρο σίτου (Συνθήκες προκατεργασίας: 160°C , 50% διαιθυλενογλυκόλη – 50% H_2O , 0,045N H_2SO_4 για 40 min). **96**

Σχήμα 6.18: Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Radke- Prausnitz* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C για 20 και 40 min. **97**

Σχήμα 6.19 : Σταθερά q_m (mg g^{-1}) της ισόθερμης *Radke-Prausnitz* για την προσρόφηση MB από άχυρο σίτου προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160°C και 180°C για 20 min **97**

