

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΧΡΗΣΗ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΛΙΓΝΙΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ»**

Διονύσιος Κ. Μπότος

Εξεταστική Επιτροπή:

Γκέκας Βασίλειος (επιβλέπων)

Κελεσίδης Βασίλειος

Πασαδάκης Νικόλαος

ΧΑΝΙΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2004

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ - ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ	3
1.1 Προέλευση των Γαιανθράκων	3
1.2 Ενανθράκωση	5
1.2.1 Η Διαδικασία Ενανθράκωσης	5
1.2.2 Ο Βαθμός Ενανθράκωσης	5
1.3 Κατηγορίες Γαιανθράκων	6
1.3.1 Τύρφη	6
1.3.2 Λιγνίτης	8
1.3.3 Λιθάνθρακας	9
1.3.4 Ανθρακίτης	10
1.4 Ελληνικά Ενεργειακά Αποθέματα - Αποθέματα Λιγνίτη	11
1.4.1 Εισαγωγή	11
1.4.2 Γεωθερμικά Πεδία	13
1.5 Έρευνα και Ανίχνευση Γαιανθράκων	15
1.5.1 Γεωλογία	16
1.5.2 Αποθέματα και Εκμετάλλευση	16
1.5.3 Πρόβλεψη των Μελλοντικών Ενεργειακών Αναγκών	17
1.6 Χρήσεις Γαιανθράκων	18
1.6.1 Εξωηλεκτρικές Χρήσεις	18
1.6.1.1 Προσρόφηση Τοξικών Αερίων	19
• Ο Ενεργός Άνθρακας ως Προσροφητικό Μέσο	19
• Παραγωγή Ενεργού Άνθρακα	20
• Προσρόφηση στην Επιφάνεια των Στερεών Υλικών	24
• Συστήματα προσρόφησης	24
• Προσροφητές	25
• Καθαρισμός Προσροφητών	25

• Ανάπτυξη των Ενεργών Ανθράκων για Έλεγχο της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης	26
• Εμπορικές Εφαρμογές	26
1.7 Γαιάνθρακες για Βιολογικούς Καθαρισμούς	28
1.7.1 Επίδραση της Υγρασίας στη Διεργασία	30
1.8 Ενεργοποίηση Άνθρακα	31
1.9 Επεξεργασία του Μολυσμένου Εδάφους	34
1.10 Ανθρακίτης Διήθησης	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	37
2.1 Επιφανειακή Τάση	37
2.2 Ισορροπία Προσρόφησης	37
2.3 Ισόθερμες Προσρόφησης	38
2.3.1 Μοντέλο FREUNDLICH	38
2.3.2 Μοντέλο LANGMUIR	38
2.3.3 Εξίσωση BET	39
2.4 Προσεγγίσεις για τον Σχεδιασμό μιας Μονάδας Προσρόφησης	40
2.4.1 Μοντέλο Αντιστάσεων σε Σειρά	40
2.5 Εξοπλισμός - Τρόποι Λειτουργίας	41
2.6 Εφαρμογές	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ - ΦΑΙΝΟΛΕΣ, ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ, ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ	44
3.1 Δομή και Ονοματολογία	44
3.2 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες	44
3.3 Σύσταση Ελαιολάδου	45
3.3.1 Σαπωνοποιήσιμα	46
3.3.2 Μη Σαπωνοποιήσιμα	46
3.3.3 Φαινόλες	47
3.4 Υποπροϊόντα Ελαιουργίας	48
3.4.1 Ελαιοπυρήνα - Απόνερα	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	52
4.1 Γενικά Συστατικά Υγρών Αποβλήτων	52

4.2 Φυσικά Χαρακτηριστικά Αποβλήτων	53
4.2.1 Στερεά Συστατικά	53
4.2.2 Οσμή	55
4.2.3 Θερμοκρασία	57
4.2.4 Πυκνότητα, Χρώμα, Θολερότητα	58
4.3 Χημικά Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων	58
4.4 Μέτρηση Αθροιστικών Παραμέτρων Οργανικών Συστημάτων σε Υγρά Απόβλητα	61
4.4.1 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο	61
4.4.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο	62
4.4.3 Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο	62
4.4.4 Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο	62
4.4.5 Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα	64
4.4.6 Προσροφούμενο Οργανικό Αλογόνο	65
4.5 Βιολογικά Χαρακτηριστικά Αποβλήτων	65
4.5.1 Δείκτες Ρύπανσης	65
4.5.2 Τοξικότητα Αποβλήτων	66
4.6 Σύσταση και Ποσότητα Υγρών Αποβλήτων	66
4.7 Ποιότητα και Σύσταση Αστικών Λυμάτων	67
4.8 Προσομοίωση Αστικών Λυμάτων με Διάλυμα Γάλακτος	69
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ - ΠΑΛΑΙΟΤΕΡΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ	 70
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	 72
5.1 Προσομοίωση Απόνερων Ελαιουργείου	74
5.1.1 Πρότυπες Καμπύλες	74
5.1.2 Διαδικασία Πειράματος	81
5.1.3 Αποτελέσματα	83
5.2 Προσομοίωση Αστικών Λυμάτων	95
5.2.1 Διαδικασία Πειράματος	96
5.2.2 Αποτελέσματα	99
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	 100

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

102

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

104

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική ετούτη εργασία μου ανατέθηκε από τον Καθηγητή και Πρόεδρο του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, Βασίλειο Γκέκα, στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος του Ι.Γ.Μ.Ε. «Η χρήση των Ελληνικών Γαιανθράκων για καθαρισμό απόνερων Ελαιουργείου, αστικών λυμάτων και πόσιμου νερού». Η εργασία είχε ως αντικείμενο τα δύο πρώτα μέρη, δηλαδή την έρευνα για την καταλληλότητα χρήσης των Ελληνικών Γαιανθράκων για καθαρισμό απόνερων Ελαιουργείου και αστικών λυμάτων.

Το σύνολο των πειραμάτων διεξήχθη στο Εργαστήριο Φαινομένων Μεταφοράς, του οποίου διευθυντής είναι ο Καθηγητής κ. Γκέκας, κατά το διάστημα Μάρτιος - Αύγουστος 2003. Καταρχήν έχω υποχρέωση να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κύριο Βασίλειο Γκέκα τόσο για την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετέχω σε ένα τόσο ενδιαφέρον ερευνητικό πρόγραμμα, γεγονός που μου απέφερε πολύτιμες εμπειρίες και, πέραν του τυπικού, ολοκλήρωσε τις σπουδές μου σαν Μηχανικός Περιβάλλοντος, όσο και για την καθοδήγησή του κατά την διάρκεια διεξαγωγής της εργασίας. Επίσης τους καθηγητές κυρίους Βασίλειο Κελεσίδη και Νικόλαο Πασαδάκη για την άριστη συνεργασία στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος, στο διάστημα διεξαγωγής των πειραμάτων.

Λόγω του πιλοτικού αντικειμένου της συγκεκριμένης εργασίας χρειάστηκε η βοήθεια αρκετών προσώπων, οι οποίοι απλόχερα την προσέφεραν, και γι' αυτό τους ευχαριστώ θερμά. Ο Μηχανικός Ορυκτών Πόρων και Υ.Δ. κ.Τριανταφύλλου Γεώργιος, η Χημικός και Υ.Δ. κ.Βουτετάκη Αργυρώ καθώς και ο Μηχανικός Περιβάλλοντος κ. Δροσίδης Γρηγόρης, το προσωπικό όλων των εργαστηρίων του τμήματος, οι φοιτήτριες Μηχανικοί Περιβάλλοντος Anna Jokinen και Heli Narhi και πλήθος άλλοι.

Τέλος θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την πολύτιμη στήριξη που μου παρείχε, καθώς και τους φίλους μου Νικόλα Σακελλαρίου, Μηχανικό Ορυκτών Πόρων, και Δημήτρη Κανελλόπουλο, Μηχανικό Περιβάλλοντος, για την βοήθειά τους.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πρόβλημα της ρύπανσης έχει αναδειχθεί σε μείζον θέμα των καιρών μας και απασχολεί όλο και περισσότερο την επιστημονική κοινότητα. Ειδικότερα το πρόβλημα της επεξεργασίας και διάθεσης των αστικών λυμάτων προβάλλει ως ένα από τα πιο επείγοντα, αφού πέραν του ότι η ποσότητές τους συνεχώς αυξάνουν λόγω της συνεχούς αύξησης του αστικού πληθυσμού, οι περισσότεροι αποδέκτες είναι πλέον κορεσμένοι. Επιπλέον μια τεχνολογία οικονομικά βιώσιμη θα μπορούσε να εφαρμοστεί ακόμα και σε πολύ μικρές πηγές λυμάτων.

Σήμερα η τεχνολογία της αντιρύπανσης έχει φτάσει σε τόσο υψηλά επίπεδα ώστε να μπορεί πρακτικά να πετύχει την μηδενική ρύπανση και τα απόβλητα να μπορούν να γίνουν με κατάλληλη επεξεργασία καθαρότερα ακόμα από τα νερά του αποδέκτη, με κόστος όμως τόσο υψηλό ώστε να καθιστά αδύνατη την εφαρμογή.

Το πρόβλημα είναι πολύ έντονο για τα ελαιουργεία. Αυτά είναι συνήθως μονάδες μικρές, απομακρυσμένες μεταξύ τους και με εποχικό χαρακτήρα και ακόμη δεν υπάρχει τεχνολογία οικονομικά βιώσιμη για την επεξεργασία των απόνερών τους. Ο Κατσίγαρος πολλές φορές έχει δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα, τόσο λόγω της συνεχούς αύξησης της ποσότητάς του όσο και λόγω της αλόγιστης διάθεσής του (συνήθως σε φυσικούς χείμαρρους ή άλλα μικρά υδατορέματα). Έτσι πέραν της αισθητικής υποβάθμισης λόγω της οσμής του, έχει πολλές φορές μολύνει τον υδροφόρο ορίζοντα.

Το ερευνητικό πρόγραμμα, στα πλαίσια του οποίου εκπονήθηκε η παρούσα διπλωματική εργασία, δύναται να δώσει ουσιαστικές λύσεις. Σε αρκετά μέρη της Ελλάδας έχουν ανακαλυφθεί μικρά κοιτάσματα Λιγνίτη, τα οποία εξαιτίας του περιορισμένου όγκου τους δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η δημιουργία φίλτρων άνθρακα τα οποία θα μπορούσαν να περιορίσουν ουσιαστικά τα φορτία των αστικών λυμάτων και του Κατσίγαρου προβάλλει ως μια λύση οικονομική και αποδοτική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ – ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ

1.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΩΝ

Οι γαιάνθρακες ή ορυκτοί άνθρακες είναι ιζηματογενή πετρώματα φυτικής προέλευσης όπου η γένεσή τους διέπεται από τους βασικούς κανόνες της ιζηματολογίας.

Οι ιζηματογενείς αυτοί σχηματισμοί δημιουργήθηκαν από τη συσσώρευση και απόθεση της φυτικής ύλης σε κατάλληλο περιβάλλον (έλη, εκβολές ποταμών, λιμνοθάλασσες), όπου με την επίδραση διαφόρων βιοχημικών και γεωχημικών διεργασιών, η αρχική φυτική ύλη μετατρέπεται σταδιακά σε γαιάνθρακα.

Η μετατροπή της αρχικής φυτικής ύλης και ο εμπλουτισμός της σε άνθρακα ονομάζεται ενανθράκωση.

Εξεταζόμενος στο μικροσκόπιο ένας γαιάνθρακας, παρατηρούμε ότι συνίσταται από ένα αριθμό διακριτών συστατικών τα οποία ονομάζονται Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά (ΟΔΠΣ). Τα μικροσκοπικά αυτά συστατικά προήλθαν από τα όργανα και τους ιστούς των φυτικών συστατικών.

Οι γαιάνθρακες διακρίνονται σε χουμικούς, που σχηματίζονται σε ηπειρωτικό περιβάλλον και σε σαπροπηλικούς, που σχηματίζονται σε θαλάσσιο κυρίως περιβάλλον.

Οι χουμικοί γαιάνθρακες περνούν από ένα στάδιο τυρφοποίησης, δηλαδή διεργασιών χουμοποίησης μετά από συσσώρευση των φυτών στους χώρους όπου αυτά αναπτύχθηκαν. Το κύριο οργανικό συστατικό των περισσότερων χουμικών γαιανθράκων είναι ένα στιλπνό υλικό χρώματος σκούρου καφέ έως μαύρου, ορατού με γυμνό μάτι, το οποίο προέρχεται από τη χουμοποίηση των ξυλωδών ιστών. Σε γαιάνθρακες χαμηλού βαθμού το υλικό αυτό αντιπροσωπεύεται από μία ομάδα ΟΔΠΣ, η οποία ονομάζεται «χουμινίτης», ενώ στους υψηλότερου βαθμού βιτουμινούχους λιθάνθρακες και τον ανθρακίτη από μία ομάδα η οποία ονομάζεται «βιτρινίτης». Οι χουμικοί γαιάνθρακες συνήθως είναι στρωσιγενείς.

Όταν στους χουμικούς γαιάνθρακες το ανόργανο υλικό υπερέχει του οργανικού έχουμε τους ανθρακούχους σχιστόλιθους.

Από την άλλη πλευρά οι σαπροπηλικοί γαιάνθρακες δεν είναι στρωσιγενείς και σχηματίζονται από σχετικά λεπτόκοκκη οργανική ύλη σε ήσυχο περιβάλλον ρηχού ύδατος ελλείψει οξυγόνου (θαλάσσιο περιβάλλον πλησίον των ακτών, κλειστές λίμνες, λιμνοθάλασσες ή μικρά έλη). Συνήθως δεν περνούν από το στάδιο της τυρφοποίησης, αλλά ακολουθούν τις ίδιες διαγενετικές μεταβολές των πλουσίων σε οργανική ύλη ιζημάτων που αποτίθενται κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Όπως τα ιζήματα αυτά, έτσι και οι σαπροπηλικοί γαιάνθρακες περικλείουν διάφορα ποσοστά αλλόχθονος οργανικού και ανόργανου υλικού, το οποίο με διάφορους τρόπους, από κοντά ή από μακριά, μεταφέρεται μέχρι την κλειστή υδάτινη λεκάνη, τη λιμνοθάλασσα ή το μικρό έλος. Το αλλόχθονο οργανικό κλάσμα αποτελείται κυρίως από υπολείμματα φυκιών, προϊόντα εξαλοίωσης φυτικού υλικού γειτονικών ελών και τυρφώνων ή σπόρους από κάπως πιο απομακρυσμένα φυτά.

Μικροσκοπικά διακρίνουμε δύο κατηγορίες σαπροπηλικών γαιανθράκων: "boghead coals" και "cannel coals". Οι γαιάνθρακες τύπου "boghead" ονομάζονται και τορμπανίτες (torbanites) και περικλείουν υψηλά ποσοστά από υπολείμματα φυκιών. Οι γαιάνθρακες τύπου "cannel" είναι πολύ συμπαγείς και χαρακτηρίζονται από υψηλές περιεκτικότητες σε σπόρους. Υπάρχουν βέβαια και όλα τα ενδιάμεσα στάδια μεταξύ των δύο βασικών τύπων των σαπροπηλικών γαιανθράκων. Οι σαπροπηλικοί γαιάνθρακες είναι σχετικά σπάνιοι.

Όταν μέσα στα ιζηματογενή πετρώματα το ποσοστό της σαπροπηλικής οργανικής ύλης ξεπερνά το 4-5% σε βάρος, έχουμε τους βιτουμενούχους σχιστόλιθους. Οι σχιστόλιθοι αυτοί μπορούν μετά από θερμικές κατεργασίες, αλλά παράλληλα είναι ικανοί να οδηγήσουν σε πετρελαϊκά προϊόντα, υγρά και κατόπιν αέρια, μετά από φυσική διαγενετική εξέλιξη κάτω από την επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου μέσα σε ιζηματογενείς λεκάνες ή κοιλάτητες. Μπορούν λοιπόν να θεωρηθούν σαν πραγματικά μητρικά πετρώματα του πετρελαίου, αποτελώντας παράλληλα και το συνδετικό κρίκο μεταξύ όλων των ορυκτών καυσίμων. Λείπουν βέβαια οι διεργασίες συμπίεσης και μετανάστευσης του πετρελαίου προς τις πορώδεις δομές παγίδευσης για να έχουμε τα κλασσικά κοιτάσματα πετρελαίου υπό την εμπορική τους πλέον θεώρηση.

1.2 ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗ

1.2.1 Η διαδικασία ενανθράκωσης

Ο όρος ενανθράκωση (Coalification) περιλαμβάνει το σύνολο των χημικών και φυσικών αλλαγών, οι οποίες, μετά το τέλος των διεργασιών σχηματισμού της τύρφης, θα οδηγήσουν στους γαιάνθρακες διαφόρων βαθμών. Η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος είναι οι παράμετροι που έχουν πλέον τον πρώτο λόγο. Η ενανθράκωση είναι μία διεργασία συνεχής που ακολουθεί την τυρφοποίηση και οι παράγοντες που ελέγχουν την μετατροπή της τύρφης σε λιγνίτη, κατόπιν σε βιτουμενούχο σκληρό λιθάνθρακα και τέλος σε ανθρακίτη, είναι πάντοτε οι ίδιοι. Το σύνολο των διεργασιών αυτών αποτελεί ένα γεωχημικό στάδιο, σε αντίθεση με την τυρφοποίηση που είναι ένα στάδιο καθαρά χημικό.

Οι πιο σημαντικές αλλαγές που παρατηρούνται κατά την διάρκεια της ενανθράκωσης είναι η μείωση της περιεκτικότητας σε νερό, η ελάττωση του πορώδους και η αύξηση του δείκτη διάθλασης (στα τελικά κυρίως στάδια). Οι κυριότερες χημικές μεταβολές είναι η συμπύκνωση, ο πολυμερισμός, η αρωματοποίηση και η απώλεια δραστικών ομάδων που περιέχουν O, S και N που συνδέονται με την μοριακή δομή των ανθράκων. Το καθαρό αποτέλεσμα όλων των παραπάνω μεταβολών είναι ένας συνεχής εμπλουτισμός των γαιανθράκων σε άνθρακα με την αύξηση του βαθμού ενανθράκωσης.

1.2.2 Ο βαθμός ενανθράκωσης

Ο βαθμός της προοδευτικής μετατροπής της οργανικής ύλης από το στάδιο της τύρφης στο στάδιο του ανθρακίτη, σε όλη δηλαδή την ακολουθία ωρίμανσης, αναφέρεται σαν στάδιο ωριμότητας ή βαθμός ενανθράκωσης (rank). Ο βαθμός ενανθράκωσης δεν είναι ένα άμεσα μετρήσιμο μέγεθος. Προσδιορίζεται έμμεσα με τη βοήθεια συγκεκριμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του κάθε γαιάνθρακα, που κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης συνεχώς μεταβάλλονται. Οι κυριότερες φυσικές μεταβολές με την πρόοδο της ενανθράκωσης είναι:

- Μείωση του όγκου των πόρων.
- Αύξηση της θερμαντικής ικανότητας ή θερμογόνου δύναμης.
- Αύξηση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη.
- Μείωση της περιεκτικότητας σε φυσική υγρασία.
- Μείωση της περιεκτικότητας σε πτητικά συστατικά.

Οι κυριότερες χημικές μεταβολές με την πρόοδο της ενανθράκωσης είναι:

- Μείωση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο και οξυγόνο.
- Αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα.

Επειδή οι διεργασίες της ενανθράκωσης δεν συντελούνται κατά ομοιόμορφο τρόπο σε όλη την έκταση μιας απόθεσης και πολύ περισσότερο σε διαφορετικές αποθέσεις, για τον προσδιορισμό του βαθμού ενανθράκωσης πρέπει να λαμβάνονται υπόψη περισσότερες της μιας από τις παραπάνω φυσικές και χημικές παραμέτρους. Ακόμη επειδή η μεταβολή των παραμέτρων αυτών δεν είναι συνεχής καθ' όλη την πορεία της ενανθράκωσης, λαμβάνονται υπόψη κυρίως οι ιδιότητες που μεταβάλλονται εντονότερα. Έτσι π.χ. η ανακλαστικότητα του βιτρινίτη χρησιμοποιείται κατ' εξοχήν για τον προσδιορισμό του βαθμού ενανθράκωσης των λιθανθράκων, η φυσική υγρασία και η θερμαντική ικανότητα στους λιγνίτες και τους λιθάνθρακες μέχρι το στάδιο των αεριανθράκων (βιτουμενιούχοι άνθρακες υψηλής περιεκτικότητας σε πτητικά), η περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα στους ωριμότερους από τους στιλπνούς γαιάνθρακες κ.λ.π.)

1.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΩΝ

Ανάλογα με την πρόοδο των διαφόρων διεργασιών της ενανθράκωσης, δηλ. με το βαθμό της ενανθράκωσης (rank), οι γαιάνθρακες διακρίνονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες:

- (1) Τύρφη
- (2) Λιγνίτης
- (3) Λιθάνθρακας
- (4) Ανθρακίτης

1.3.1 Τύρφη

Η τύρφη είναι ο νεώτερος σε ηλικία και κατά συνέπεια ο με χαμηλότερο βαθμό ενανθράκωσης γαιάνθρακας που απαντάται στη φύση. Τοποθετείται στο Τεταρτογενές και ο σχηματισμός της μπορεί να είναι και σχετικά πρόσφατος.

Η τύρφη είναι προϊόν της αποσύνθεσης των φυτών και συναντάται γενικά σε τοποθεσίες όπου το κλίμα είναι ευνοϊκό για την ανάπτυξη της βλάστησης και όπου κυρίως είναι εύκολο στα λιμνάζοντα νερά να προστατεύουν τη φυτική ύλη από την επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Η φυτική δομή και η σύσταση των φυτικών υπολοίπων είναι εμφανής, κυρίως στις επιφανειακές και σχετικά πρόσφατου σχηματισμού τύρφες, σε αντίθεση με αυτές που συναντώνται σε κάποιο βάθος από την επιφάνεια και είναι παλαιότερες σε ηλικία.

Η τύρφη, λόγω του μεγάλου αριθμού πόρων, έχει υψηλό ποσοστό υγρασίας.

Ανάλογα με τη γεωγραφική θέση σχηματισμού της τύρφης, οι τυρφώνες διακρίνονται σε κατηγορίες όπως:

- Τυρφώνες παραλίμνιες ή έλους ή βάλτου
- Τυρφώνες παράκτιοι
- Τυρφώνες δέλτα ποταμών
- Τυρφώνες λιμνοθάλασσας ή κλειστών θαλασσίων κόλπων κ.ά.

Στον Ελλαδικό χώρο απαντούν κατά κανόνα τύρφες λιμνοτελματικού τύπου. Οι τυρφώνες στην Ελλάδα αναπτύσσονται κυρίως σε ενδοηπειρωτικές λεκάνες και σπανιότερα σε παράκτιες ή δελταϊκές.

Από τις έρευνες που έχουν γίνει και γίνονται στον Ελλαδικό χώρο, κυρίως από το Ι.Γ.Μ.Ε., έχουν εντοπισθεί σημαντικά κοιτάσματα τύρφης σε περιοχές όπως στους Φιλίππους Καβάλας, στον Άγρα Εδέσσης, στην Κορώνη Πρεβέζης, στη λίμνη Χειμαδίτιδας Πτολεμαΐδας, στην Αγουλινίτσα Πύργου κ.ά. Η πρώτη συστηματική έρευνα στην Ελλάδα έγινε κατά την περίοδο 1964-65 από το Ι.Γ.Ε.Υ. στον τυρφώνα Φιλίππων, όπου εντοπίσθηκε το τεράστιο κοίτασμα τύρφης με βέβαια αποθέματα της τάξεως των 4×10^9 κυβικών μέτρων και με ποιοτικά χαρακτηριστικά πολύ ικανοποιητικά όπως κατώτερη θερμαντική ικανότητα 2000 Kcal/kg σε ποσοστό υγρασίας 35% και τέφρα επί ξηρού 25%. Η αλματώδης αύξηση της χρησιμοποίησης της τύρφης στη γεωργία, προσανατόλισαν την έρευνα στην Ελλάδα και προς αυτή την κατεύθυνση. Στον τυρφώνα Κορώνης Πρεβέζης από μελέτες που έγιναν αποδείχθηκε ότι η τύρφη

της Κορώνης είναι δυνατόν να θεωρηθεί εμπορεύσιμη και κατάλληλη για γεωργικούς σκοπούς και κυρίως για οπωροκηπευτικά και σιτηρά.

1.3.2 Λιγνίτης

Ο λιγνίτης είναι γαιάνθρακας μικρού σχετικά βαθμού ενανθράκωσης, δηλ. σχηματίζεται στα πρώτα στάδια της ενανθράκωσης. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο που αφορά στην ταξινόμηση των γαιανθράκων, ο όρος λιγνίτης δεν αποδίδεται με την ίδια έννοια σε όλες τις χώρες, δεν υπάρχει δηλ. αντιστοιχία του όρου που να αποδίδει επακριβώς και να προσδιορίζει συγκεκριμένο γαιάνθρακα με συγκεκριμένες φυσικοχημικές ιδιότητες. Έτσι, ενώ για τους Γερμανούς ο όρος *Braunkohle* (φαιάνθρακας) χαρακτηρίζει πολύ καλής ποιότητας λιγνίτες, ο ίδιος όρος, *Brown-kohle*, για τους Αμερικανούς χαρακτηρίζει χαμηλότερης ποιότητας λιγνίτες. Οι ίδιοι οι Αμερικανοί για να χαρακτηρίσουν ένα λιγνίτη πολύ καλής ποιότητας -αντίστοιχο του Γερμανικού *Glanz-Braun-kohle* (στιλπνός φαιάνθρακας)- χρησιμοποιούν τον όρο *Subbituminous coal* (υποβιτουμενιούχος γαιάνθρακας).

Ανεξάρτητα πάντως της ονοματολογίας, για την Ελλάδα, ο όρος λιγνίτης καλύπτει ένα ευρύ φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ των γαιανθράκων προχωρημένης ενανθράκωσης σε σχέση με την τύρφη και κατά συνέπεια ανάλογων ποιοτικών και φυσικών ιδιοτήτων και χαμηλότερου βαθμού ενανθράκωσης, σε σχέση με τους λιθάνθρακες.

Οι λιγνίτες, ανάλογα με τις μακροσκοπικές λιθοτυπικές διαφορές που αντικατοπτρίζουν και φυσικοχημικές διαφορές, αλλά και την συνεκτικότητα τους, διακρίνονται σε:

- Μαλακούς, γαιώδεις λιγνίτες:

Οι μαλακοί ή γαιώδεις λιγνίτες, στη φυσική τους κατάσταση, είναι χρώματος σκούρου καστανού έως καστανόμαυρου. Είναι μαλακοί και αποσαθρώνονται εύκολα στον αέρα. Είναι επίσης συχνά λεπτοστρωματώδεις, φυλλώδεις και σπάνια συμπαγείς. Στις επιφάνειες των στρωματιδίων των λεπτοστρωματωδών λιγνιτών παρατηρούνται συνήθως φυτικά λείψανα (υπολείμματα φύλλων, σπόροι κ.λ.π.), καθώς επίσης πολύ συχνά ανόργανη ύλη όπως λεπτόκοκκοι άμμοι, φυλλάρια μαρμαρυγία και όχι σπάνια, κελύφη απολιθωμάτων.

- Σκληρούς λιγνίτες, συμπαγείς, αλαμπείς ή στιλπνούς:

Αυτοί είναι χρώματος καφέ μέχρι μαύρο. Σπάνια διακρίνονται φυτικά υπολείμματα και σε μερικές περιπτώσεις παρατηρείται κάποια ασθενής στρώση.

Ένας άλλος τύπος λιγνίτη, για την Ελλάδα πολύ σημαντικός και λόγω της ποιότητας, αλλά και της ποσότητας των αποθεμάτων, είναι ο "ξυλώδης τύπος" ή "ξυλίτης".

Ο τύπος αυτός (ξυλίτης) συνίσταται σχεδόν αποκλειστικά από συστατικά δένδρων (τμήματα φυτών ανώτερης βλάστησης), είτε πρωτογενή σκληρά (ξυλιτικά συστατικά) όπως κορμοί, κλάδοι και ρίζες, είτε πρωτογενή μαλακά (φυλλώδη συστατικά) όπως φύλλα, μίσχοι κ.λ.π. Το ποσοστό της συμμετοχής των ξυλιτικών συστατικών ποικίλλει στην κύρια μάζα του λιγνίτη μεταξύ διαφορετικών λιγνιτικών κοιτασμάτων "ξυλίτη", αλλά και από θέση σε θέση στο ίδιο κοιτάσμα (περίπτωση "ξυλιτικών" κοιτασμάτων Ανατολικών Περιθωρίων Λεκάνης Φλώρινας -κοιτάσματα Βεύης, Αχλάδας, Βεγόρας- και κοιτάσματος περιοχής Κομνηνών Πτολεμαΐδας).

Πάντως ανεξάρτητα από το ποσοστό των περιεχομένων ξυλιτικών συστατικών, ο λιγνίτης "ξυλώδους τύπου" (ξυλίτης) είναι σκληρός, συχνά ινώδης και για την κοπή του απαιτείται η χρήση πριονιού. Τα απανθρακωμένα ξυλιτικά συστατικά διατηρούν τον ιστό και την υφή του ξύλου και παρουσιάζουν χροιά καστανή. Ο ιστός και η υφή των φυλλωδών συστατικών είναι συχνά λιγότερο διατηρημένα, ενώ το χρώμα τους είναι από καστανό έως μαύρο.

Περισσότερη ανόργανη ύλη (άμμοι, άργιλοι κ.λ.π.) συνυπάρχει, όπως είναι προφανές, με το εύθρυπτο οργανικό τμήμα των φυλλωδών συστατικών. Πολλές φορές παρατηρούνται και συγκεντρώσεις ανόργανης ύλης και μέσα στα ξυλιτικά συστατικά. Στην περίπτωση αυτή η ανόργανη ύλη πληρεί τα διάφορα κοιλώματα του ξύλου.

Ποιοτικά οι λιγνίτες διαφέρουν πολύ από κοιτάσμα σε κοιτάσμα και αυτό είναι επόμενο, αφού ποιοτικές αποκλίσεις είναι πολύ συνηθισμένες μέσα σ' ένα και το αυτό κοιτάσμα.

Λόγω της σπουδαιότητας και της σημασίας που έχει ο λιγνίτης για τη χώρα μας, θα αφιερωθούν ειδικά κεφάλαια τόσο για τις λιγνιτοφόρες λεκάνες και τα λιγνιτικά κοιτάσματα, όσο και για τις έρευνες και μελέτες που έχουν γίνει και γίνονται, με στόχο την ανακάλυψη νέων λιγνιτικών κοιτασμάτων ή την σε βάθος μελέτη των ήδη γνωστών ή και την επέκταση της ήδη γνωστής λιγνιτοφορίας σε ορισμένες περιοχές της χώρας.

1.3.3 Λιθάνθρακας

Οι λιθάνθρακες είναι γαιάνθρακες υψηλού βαθμού ενανθράκωσης

και αποτελούν τη σημαντικότερη κατηγορία γαιανθράκων, σε παγκόσμια κλίμακα και λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και της μεγάλης θερμαντικής ικανότητας τους και λόγω του όγκου των αποθεμάτων που υπολογίζονται σε πολλά δισεκατομμύρια τόνους.

Οι λιθάνθρακες συναντώνται σε μεγάλες ποσότητες στα στρώματα του Λιθανθρακοφόρου και του Περμίου. Όπως είναι φυσικό, τα μεγάλα κοιτάσματα των λιθανθράκων εντοπίζονται σε αυτές τις περιοχές της γης, όπου γεωλογικά τόσο το Λιθανθρακοφόρο, όσο και το Πέρμιο, έχει μεγάλη ανάπτυξη όπως Ηνωμένες Πολιτείες, Μεγάλη Βρετανία, Γερμανία, Σοβιετική Ένωση κ.λ.π.

Για την Ελλάδα οι προοπτικές για εντοπισμό μεγάλων κοιτασμάτων λιθάνθρακα είναι περιορισμένες και αυτό γιατί κατά την περίοδο του Λιθανθρακοπέρμιου, ο Ελληνικός χώρος θαλάσσευε με αποτέλεσμα την απόθεση θαλάσσιων ιζημάτων, που σημαίνει δυσμενείς συνθήκες σχηματισμού γαιανθράκων. Μόνο σε ορισμένες περιοχές της χώρας όπου εμφανίζεται το Λιθανθρακοφόρο, έχουν εντοπισθεί μικρά φακοειδή στρώματα λιθάνθρακα με μέγιστο πάχος 1,20m και με μήκος της τάξεως μερικών μέτρων. Οι περιοχές αυτές είναι τα Καρδάμηλα Χίου, η Μονεμβασία Λακωνίας και η Κεντρική Εύβοια.

Ποιοτικά ο λιθάνθρακας χαρακτηρίζεται από το υψηλό ποσοστό ολικού άνθρακα, όπου περιέχει (75-90% επί ξηρού), το χαμηλό ποσοστό υγρασίας (2-7%) και τη μεγάλη θερμαντική ικανότητα του (Α.Θ.Ι. 6000-8000 Kcal/Kgr).

Οι λιθάνθρακες ανάλογα με την περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά και τη θερμαντική τους ικανότητα διακρίνονται σε: φλογάνθρακες, αεριοφλογάνθρακες, αεριάνθρακες κ.λ.π. (Γερμανική ορολογία), ενώ κατά την Αμερικανική ορολογία σε βιτουμενιούχο γαιάνθρακα υψηλής, μέσης και χαμηλής περιεκτικότητας σε πτητικά συστατικά και ημιανθρακίτης.

1.3.4 Ανθρακίτης

Ο ανθρακίτης είναι ο γαιάνθρακας με το μεγαλύτερο βαθμό ενανθράκωσης (περιεκτικότητα σε C 90-95%) και είναι επομένως η πλουσιότερη μορφή άνθρακα, μετά το γραφίτη και το διαμάντι. Μακροσκοπικά παρουσιάζει ομοιότητες με το λιθάνθρακα και είναι δύσκολος ο μακροσκοπικός διαχωρισμός του.

Τα πτητικά συστατικά του ανθρακίτη κυμαίνονται από 4-8%, ενώ

το ποσοστό της υγρασίας δεν υπερβαίνει το 2%. Η θερμαντική του ικανότητα υπερβαίνει τις 8000 Kcal/Kgr και φτάνει μέχρι τις 9000 Kcal/Kgr.

Κατηγορία	Πυκνότητα	Ολικός C (επί ξηρού)	Υγρασία	Α.Θ.Ι. Kcal/Kgr (επί ξηρού)
Τύρφη	1	55-65	65-90	3000-5000
Λιγνίτης	1,1-1,3	65-75	10-50	4000-6000
Λιθάνθρακας	1,2-1,5	75-90	2-7	6000-8000
Ανθρακίτης	1,4-1,7	90-95	1-2	>8000

Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές παράμετροι των τεσσάρων (4) κατηγοριών των γαιανθράκων.

1.4 ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ - ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ ΛΙΓΝΙΤΗ

1.4.1 Εισαγωγή

Η Ελλάδα έχει σημαντικούς ενεργειακούς πόρους, η εκμετάλλευση των οποίων μπορεί να συμβάλλει θετικά στην αντιμετώπιση της ζήτησης σε ηλεκτρική ενέργεια και συγχρόνως να δημιουργήσει πάρα πολλές νέες θέσεις εργασίας. Η καταγραφή των ενεργειακών πόρων έχει ως εξής:

Το κοίτασμα αργού πετρελαίου του Πρίνου έχει δώσει μέχρι στιγμής 85 εκατ. βαρέλια, ενώ το κοίτασμα φυσικού αερίου, Νότια Καβάλα, έχει δώσει 640 εκατ. κυβικά μέτρα. Υπολογίζεται ότι με μεθόδους δευτερογενούς απόληψης το μεν κοίτασμα του Πρίνου θα δώσει άλλα 12 έως 15 εκατ. βαρέλια αργού πετρελαίου, ενώ στο κοίτασμα φυσικού αερίου, Νότια Καβάλα, υπάρχουν άλλα 300 εκατ. κυβικά μέτρα φυσικού αερίου που περιμένουν την εκμετάλλευσή τους. Επιπροσθέτως, εκτιμάται ότι άλλα 15 εκατ. βαρέλια απολήψιμου αργού πετρελαίου βρίσκονται στο κοίτασμα του Β.Πρίνου. Τα πιθανά αποθέματα απολήψιμου αργού πετρελαίου στο Β. Αιγαίο που υπάρχουν στις έξι δομές ανατολικά της Θάσου εκτιμώνται σε 750 εκατ. βαρέλια. Επίσης, υπολογίζεται ότι στη Δ. Ελλάδα, ήτοι Παξοί-Πάργα, Πατραϊκός κόλπος- Κατάκωλο, Β.Δ. Πελοπόννησος (ξηρά), Αιτωλοακαρνανία και Ιωάννινα, υπάρχουν απολήψιμα άλλα 750 εκατ. βαρέλια αργού πετρελαίου. Γεωθερμικές πηγές υψηλής, μέσης και χαμηλής ενθαλπίας απαντώνται σε πολυάριθμες περιοχές της Ελλάδας. Η εκμετάλλευση της γεωθερμικής ενέργειας περιορίζεται, προς το παρόν, στη θέρμανση θερμοκηπίων, τα οποία βρίσκονται κυρίως στη Μακεδονία και

καλύπτουν μια έκταση περίπου 700 στρεμμάτων. Αναφορικά με τις υψηλής ενθαλπίας γεωθερμικές πηγές που απαντώνται στη Μήλο και στη Νίσυρο, υπολογίζεται ότι μπορεί να επιτευχθεί η εγκατάσταση ενεργειακών σταθμών ισχύος άνω των 200 MW. Η μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ισχύος 2 MW που είχε εγκατασταθεί στη Μήλο το 1988 έκλεισε, λόγω της αντίδρασης των κατοίκων που πιστεύουν ότι το περιβάλλον θα μολυνθεί.

Η υδροηλεκτρική ενέργεια καλύπτει το 8,2% των ενεργειακών αναγκών της Ελλάδας καίτοι η εγκατεστημένη ισχύς των διασυνδεδεμένων δικτύων της Δ.Ε.Η. είναι της τάξης των 2.524 MW, γεγονός που σημαίνει ότι η υδροηλεκτρική ενέργεια θα έπρεπε να καλύπτει το 30% των ενεργειακών αναγκών της χώρας.

Τα αποθέματα ουρανίου, περίπου 600 τόνοι, που εντοπίζονται κυρίως στη Βορειοανατολική Ελλάδα είναι ανεπαρκή για την εγκατάσταση μιας μονάδας παραγωγής πυρηνικής ενέργειας. Επιπροσθέτως, έστω και αν υπήρχαν περισσότερα αποθέματα ουρανίου, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ουράνιο δεν είναι επιθυμητή από τις εκάστοτε κυβερνήσεις, λόγω της μεγάλης σεισμικότητας που υπάρχει στον ελλαδικό χώρο.

Ως εκ τούτου, η Ελλάδα βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στη χρήση του λιγνίτη για την ενεργειακή της ανεξαρτησία, διότι είναι το μόνο άφθονο καύσιμο που βρίσκεται στο υπέδαφος της. Από τους 6,7 δισ. τόνους γεωλογικά βεβαιωμένων αποθεμάτων, τα 3,85 δισ. τόνοι είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμοι, ενώ τα δυνατά αποθέματα ανέρχονται σε 1,6 δισ. τόνους και τα πιθανά αποθέματα σε 2,3 δισ. τόνους. Επιπροσθέτως, υπάρχουν 4,3 δισ. κυβικά μέτρα τύρφης στους Φιλίππους στην Ανατολική Μακεδονία που ισοδυναμούν θερμοδυναμικά με 1,7 δισ. τόνους λιγνίτη τύπου Πτολεμαΐδας. Καθίσταται φανερός ο σημαντικός ρόλος που παίζει και πρόκειται να παίξει ο λιγνίτης στην ενεργειακή ανεξαρτησία της χώρας και στην οικονομική της ευελιξία.

1.4.2 Γεωθερμικά Πεδία

Υψηλής Ενθαλπίας		Μέσης Ενθαλπίας	
Περιοχή	Ισχύς σε MW	Περιοχή	Τόνοι ισοδύναμου πετρελαίου / έτος (βεβαιωμένα αποθέματα)
Μήλος	25	1. Ν.Απολλωνία	5.250
Νίσυρος	2	2. Λαγκαδάς	2.600
		3. Σιδηρόκαστρο	9.000
		4. Νιγρίτα	8.750
		5. Νυμφόπετρα	2.300
		6. Θέρμες	1.750
		7. Μάγγανα	10.500
		8. Ν. Κεσσάνη	22.000
		9. Ελαιοχώρια	13.000
		10. Αέσβος	25.000
		11. Χίος	>3.500
		12. Σουσάκι	20.500

Υπάρχουν άλλα εβδομήντα γεωθερμικά πεδία (Αγ. Κήρυκας, Καρλόβασι, Υπάτη, Πλατύστομο, Αιδηψός, Μέθανα, Κυλλήνη, Καμ.Βούρλα. Θερμοπύλες κ.ά.) που δεν έχουν μελετηθεί.

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΙΣΧΥΟΣ ΣΕ MW ΤΟΥ ΔΙΑΣΥΝΔΕΔΕΜΕΝΟΥ ΔΙΚΤΥΟΥ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

ΜΟΝΑΔΕΣ ΠΟΥ ΛΕΙΤΟΥΡΓΟΥΝ ΜΕ	ΕΓΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΗ ΙΣΧΥΣ ΣΕ MW	ΕΠΙ ΤΟΙΣ ΕΚΑΤΟ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ GWh	ΚΑΛΥΨΗ ΑΝΑΓΚΩΝ ΕΠΙ ΤΟΙΣ ΕΚΑΤΟ
ΛΙΓΝΙΤΗ	4533	55.03	26935	78.4
ΥΔΡΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ	2523.7	30.06	2814	8.2
ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	1156.4	14.03	4187	12.2
ΑΝΕΜΟΓΕΝΝΗΤΡΙΕΣ	23.6	0.28	102	0.3
ΣΥΝΟΛΟ	8236.7		340381	99.1

285 GWh εισάγονται από παραμεθόριες χώρες που καλύπτουν το 0.9% των αναγκών

Ενεργειακό Ισοζύγιο του διασυνδεδεμένου ηλεκτρικού
δικτύου της ΔΕΗ από διάφορες πηγές

Έτος	Σύνολο GWh	Λιγνίτης GWh	%	Πετρέλαιο GWh	%	Υδροηλεκτρικά GWh	%	Εισαγόμεν. Ενέργεια (*) GWh	%
1991	30498	22045	72.3	4663	15.3	3152	10.3	638	2.1
1992	31758	24519	77.2	4267	13.4	2374	7.5	601	1.9
1993	32760	25036	76.4	4376	13.4	2533	7.7	815	2.5
1994	34323	26935	78.4	4180	14.2	2824	8.2	384	1.1

(*) Από Γιουγκοσλαβία, Αλβανία και Βουλγαρία

1.5 ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

1.5.1 Γεωλογία

Η ηλικία των ελληνικών γαιανθράκων σχετίζεται με τη γεωλογική ιστορία και την παλαιογεωγραφική εξέλιξη της Ελλάδας. Κατά τη διάρκεια περιόδων παγκόσμιας ανάπτυξης χερσαίων μαζών, δεν υπήρχαν οι συνθήκες σχηματισμού των γαιανθράκων, καθώς η Ελλάδα καλύπτονταν από τη θάλασσα. Στη διάρκεια του Καινοζωικού αιώνα και ειδικότερα κατά το τέλος της Νεογενούς περιόδου (Μειόκαινο-Πλειόκαινο), όπως επίσης και στην έναρξη της Τεταρτογενούς, οι επικρατούσες συνθήκες ήταν ευνοϊκές για την ανάπτυξη των γαιανθράκων. Τα πιο σημαντικά λιγνιτικά κοιτάσματα σχηματίστηκαν σε ενδοηπειρωτικές λεκάνες, όπως αυτές της Πτολεμαΐδας, της Δράμας και της Μεγαλόπολης, ενώ μικρά τελματοδελταϊκά λιγνιτικά κοιτάσματα δημιουργήθηκαν στην Ορεστιάδα, στην Πλακιά, στην Πρέβεζα, στον Πύργο και στην Ολυμπία).

Ανάμεσα στις περίπου σαράντα τρεις ανθρακοφόρες λεκάνες της Ελλάδας, το 75% είναι της Νεογενούς περιόδου (Φλώρινα, Πτολεμαΐδα, Αμύνταιο, Ελασσόνα κ.ά.), 16% είναι της Τεταρτογενούς περιόδου (Μεγαλόπολη, Δράμα, Τυρφώνας Φιλίππων κ.ά.) και 9% της περιόδου Ηωκαίνου-Ολιγοκαίνου (Ορεστιάδα, Αλεξανδρούπολη κ.ά.), ενώ εντός κάθε λεκάνης ο αριθμός και το πάχος των φλεβών του άνθρακα κυμαίνεται σημαντικά.

Στις λιγνιτοφόρες λεκάνες του Ηωκαίνου, συναντάται περιορισμένος αριθμός από λεπτά στρώματα. Αντίθετα, οι νεώτερες λεκάνες φιλοξενούν λιγνιτικά κοιτάσματα, τα οποία έχουν λιγνιτικές φλέβες με ουσιώδες πάχος. Για παράδειγμα, στην Πτολεμαΐδα το πάχος φτάνει τα 60 μέτρα, στο Προάστιο και την Ελασσόνα τα 45 μέτρα, ενώ στη λεκάνη Αναργύρων-Αμυνταίου και στη Μεγαλόπολη τα 30 μέτρα.

1.5.2 Αποθέματα και εκμετάλλευση

Η Ελλάδα παράγει ετησίως 57,4 εκατ. τόνους λιγνίτη. Σχεδόν όλος ο λιγνίτης, 56,8 εκατ. τόνοι, καταναλώνονται εγχώρια από τη Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού (Δ.Ε.Η.). Η εκμετάλλευση λαμβάνει χώρα σε μια εκτεταμένη περιοχή στην Πτολεμαΐδα και το Αμύνταιο στη Δυτική Μακεδονία, και στη Μεγαλόπολη στην Πελοπόννησο. Είκοσι σταθμοί, που τροφοδοτούνται με λιγνίτη, παράγουν 4.533 MW. Οι σταθμοί αυτοί παρέχουν το 78,4% των αναγκών της Ελλάδας σε ηλεκτρική ενέργεια. Δεκαέξι σταθμοί με συνολική ισχύ

3.683 MW είναι εγκατεστημένοι στην ευρύτερη περιοχή της Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου και τροφοδοτούνται από το απόθεμα των παρακείμενων ορυχείων Πτολεμαΐδας, Αμυνταίου και Φλώρινας. Οι εναπομείναντες τέσσερις σταθμοί, με συνολική ισχύ 850 MW, είναι εγκατεστημένοι στη Μεγαλόπολη.

1.5.3 Πρόβλεψη των μελλοντικών ενεργειακών αναγκών

Στην προσπάθεια να προβλέψει τις απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια για την περίοδο από το 1994 έως το 2003, η Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού υπέθεσε ότι ο λιγνίτης θα καλύπτει τις απαιτήσεις σε ένα ποσοστό που θα κυμαίνεται από 67 έως 75%. Οι υπόλοιπες ενεργειακές απαιτήσεις θα ικανοποιηθούν: 1) από εισαγόμενο αργό πετρέλαιο, το οποίο θα κατέλθει από 13% το 1995 σε 5% το έτος 2003, 2) από φυσικό αέριο, το οποίο θα αυξηθεί από 6% το 1997 στο 16% το 2003 και 3) από την υδροηλεκτρική ενέργεια, η οποία θα κυμανθεί μεταξύ 9 και 11%. Νέες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας από καύση γαιάνθρακα, που βρίσκονται σήμερα υπό κατασκευή, θα προσθέσουν στο υπάρχον δίκτυο παραγωγής ισχύος 365 MW. το 1997, 300 MW το 1999 και 300 MW το έτος 2003. Η πρώτη εγκατάσταση υπάρχει ήδη στον Άγιο Δημήτριο Πτολεμαΐδας, ενώ οι δύο άλλες μονάδες θα εγκατασταθούν στη Φλώρινα. Έτσι, η συνολική ισχύς που θα παράγεται από τη χρήση του λιγνίτη κατά το τέλος του 2003 θα ανέρχεται σε 5.500 MW. Σαν αποτέλεσμα η συνολική απόδοση που θα παράγεται από την κατανάλωση του γαιάνθρακα θα αυξηθεί από τις υπάρχουσες 26.935 GWh σε 30.860 GWh κατά το τέλος του 2003. Παρόλα αυτά, η συνεισφορά του λιγνίτη στην παραγωγή ισχύος προβλέπεται να πέσει από 78,4 σε 70%.

Για να ικανοποιηθούν οι ανάγκες των ατμοηλεκτρικών σταθμών, 65 εκατ. τόνοι θα χρειάζονται από το έτος 2004 και έπειτα. Αυτή η ποσότητα μπορεί να αποκτηθεί από τα υπάρχοντα δημόσια και ιδιωτικά ανθρακωρυχεία και από τα νέα που θα αναπτυχθούν στη Φλώρινα.

1.6 ΧΡΗΣΕΙΣ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΩΝ

Οι γαιάνθρακες έχουν μεγάλο πεδίο εφαρμογών επειδή αποτελούνται από ενώσεις οργανικών συστατικών, διαθέτουν υψηλή θερμαντική ικανότητα και είναι εύκολα απολήψιμοι.

Οι κατεργασίες που υφίστανται οι γαιάνθρακες για την παραγωγή πρώτων υλών και ενέργειας είναι οι ακόλουθες:

- > Αεριοποίηση
- > Υγροποίηση
- > Απανθράκωση

Μετά από αυτές τις κατεργασίες προκύπτουν διάφορα προϊόντα :

- Αρωματικό αργό πετρέλαιο
- Κωκ
- Μίγμα βαρέων υγρών υδρογονανθράκων ή πίσσα
- Μίγμα αέριων υδρογονανθράκων
- Μπρικήττες

1.6.1 Εξωηλεκτρικές χρήσεις

Εξετάζοντας τις εξωηλεκτρικές χρήσεις, βλέπουμε ότι τα προϊόντα που προκύπτουν από τις κατεργασίες του γαιάνθρακα έχουν τις εξής εφαρμογές :

- Μεταλλουργία (καύσιμη ύλη στις ψυκαμίνους και τους θερμοκλιβάνους, αναγωγικό μέσο, σιλλίπασμα)
- Καύσιμα
- Χημική βιομηχανία (λιπάσματα, πλαστικά, πολυμερή, χρώματα, διαλύτες)
- Βιομηχανία υλικών υψηλής τεχνολογίας (ανθρακονήματα, καρβίδια του πυριτίου)
- Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων
- Φαρμακοβιομηχανία
- Προσρόφηση τοξικών αερίων
- Βιολογικοί καθαρισμοί
- Πολφοί γεωτρήσεων
- Εδαφοβελτιωτικά

Παρακάτω αναλύουμε κάποιες εξηλεκτρικές χρήσεις των γαιανθράκων.

1.6.1.1 Προσρόφηση τοξικών αερίων

- Ο ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Ο όρος ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται σήμερα για τον χαρακτηρισμό εκείνων των ανθρακούχων υλικών που παρουσιάζουν ανεπτυγμένη πορώδη δομή και εκτεταμένη ειδική επιφάνεια στο εσωτερικό τους . Η σπουδαιότερη ιδιότητα των ενεργών ανθράκων, που οφείλεται στην πορώδη τους δομή, είναι η ικανότητα τους να προσροφούν και να συγκρατούν στο εσωτερικό τους ουσίες που βρίσκονται στην αέρια ή στην υγρή φάση.

Ιστορική αναδρομή : Η πρώτη εφαρμογή του ενεργού άνθρακα χρονολογείται μερικές χιλιετίες πριν. Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι, το 1500 π.Χ. περίπου, χρησιμοποίησαν ξυλάνθρακα για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού. Η βάση για την βιομηχανική παραγωγή των ενεργών ανθράκων τέθηκε στα τέλη του 19ου αιώνα, όταν αυξημένη ανάγκη για τον αποχρωματισμό της ζάχαρης οδήγησε στην παραγωγή ενεργών ανθράκων από υλικά φυτικής προέλευσης. Η πραγματική όμως ανάπτυξη για την παραγωγή ενεργού άνθρακα ξεκίνησε κατά τη διάρκεια του πρώτου Παγκοσμίου Πολέμου, όταν ενεργοί άνθρακες χρησιμοποιήθηκαν σε μάσκες αερίου για την προστασία από δηλητηριώδη αέρια. Στα τέλη της δεκαετίας του 1930 ενεργοί άνθρακες παράχθηκαν από πριονίδια, για την ανάκτηση διαλυτών από αέρια ρεύματα.

Οι ενεργοί άνθρακες αποτελούν σημαντικά προσροφητικά μέσα και σαν τέτοια χρησιμοποιούνται σήμερα σε διεργασίες που περιλαμβάνουν αποχρωματισμό, απομάκρυνση της οσμής, καθαρισμό, αποχλωρίωση, απομάκρυνση τοξικών ουσιών, ανάκτηση διαλυτών και σαν υπόστρωμα σε καταλύτες. Οι διεργασίες αυτές βρίσκουν εφαρμογές σε πλήθος διαφορετικών περιοχών που σχετίζονται με τη χημική και φαρμακευτική βιομηχανία, τη βιομηχανία τροφίμων, αυτοκινήτων, πετρελαίου, την πυρηνική τεχνολογία κλπ. Πρωταρχικό όμως ρόλο για την ανθρώπινη ζωή παίζει η χρησιμοποίηση του ενεργού άνθρακα στις διεργασίες που σχετίζονται με την ποιότητα του πόσιμου νερού και με την κατεργασία αερίων και υγρών αποβλήτων από διάφορες διεργασίες

- ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παραχθεί από ένα μεγάλο αριθμό ανθρακούχων υλικών . Σήμερα τα πιο συνηθισμένα αρχικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή εμπορικών ενεργών ανθράκων είναι ξύλο, ανθρακίτες και βιτουμενιούχοι άνθρακες , λιγνίτης , τύρφη και κελύφη καρπών . Ενώ όμως οι εμπορικοί άνθρακες παράγονται κυρίως από ξύλα και ορυκτούς άνθρακες , έχουν προταθεί διάφορα ανθρακούχα υλικά για την παρασκευή ενεργού άνθρακα όπως βαμβακόσποροι, μελάσσα, απόβλητα από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες (όπως διυλιστήρια, βιομηχανίες ελαστικών, λιπαντικών κλπ), πυρήνες φρούτων, οστά ιχθύων, αγροτικά και αγροβιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως κελύφη αμυγδάλων ή ελαιοπυρήνες . Έτσι σήμερα υπάρχει η τάση στις αναπτυσσόμενες χώρες να χρησιμοποιούνται υλικά που βρίσκονται σε αφθονία στις χώρες αυτές για την παραγωγή ενεργών ανθράκων, με σημαντικά οικονομικά οφέλη .

Η επιλογή του αρχικού υλικού που θα χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή του ενεργού άνθρακα στηρίζεται στα εξής κριτήρια :

- Δυνατότητα παραγωγής ενεργού άνθρακα με καλές προσροφητικές ιδιότητες
- Κόστος και διαθεσιμότητα του αρχικού υλικού .
- Ευχέρεια κατεργασίας του αρχικού υλικού .
- Διάρκεια ζωής κατά την αποθήκευση του αρχικού υλικού .

Παραδείγματα χρήσης ενεργού άνθρακα σε διάφορες εφαρμογές

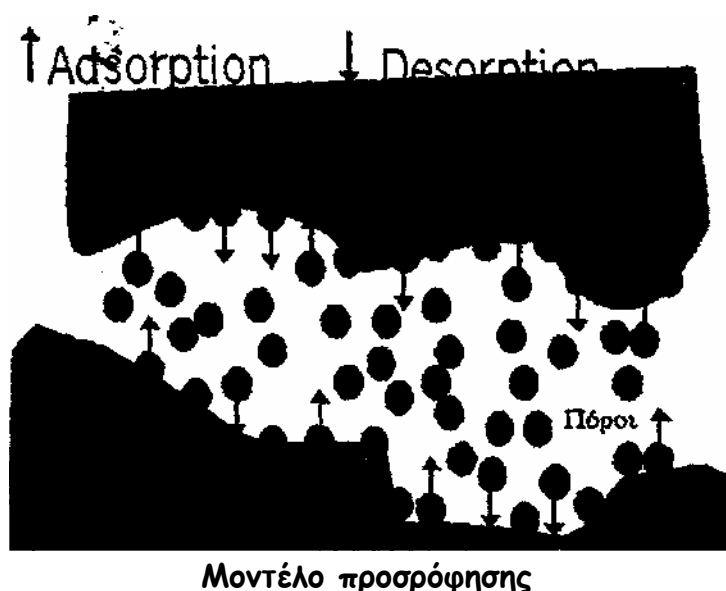
Βιομηχανία	Περιγραφή	Τυπική χρήση
Ανάκτηση διαλύτη	Ανάκτηση οργανικών διαλυτών για τη βελτιστοποίηση της οικονομικότητας της διεργασίας και τον έλεγχο των εκπεμπόμενων ατμών	Ίνες οξικού άλατος (ακετόνη), φαρμακευτική (χλωριούχο μεθύλιο), τυπογραφία, μαγνητικές ταινίες (ΜΕΚ)
Διοξείδιο του άνθρακα	Απομάκρυνση του CO ₂ από τις ζυμώσεις	Προσρόφηση αλκοολών, αμινών και θειοαλκοολών
Βιομηχανία αναπνευστικών συσκευών	Προσρόφηση οργανικών ατμών	CEN 141 standards - Type A
Διάθεση αποβλήτων	Διάθεση οικιακών, χημικών και κλινικών αποβλήτων, με αποτέφρωση σε υψηλές θερμοκρασίες	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και διοξινών από τους καπνούς
Τσιγάρα	Ενσωμάτωση είτε ως σκόνη είτε ως κόκκος στο φίλτρο τσιγάρου	Εξαγωγή μερικών επικίνδυνων συστατικών του καπνού των τσιγάρων
Κλιματισμός	Θέρμανση, αερισμός και κλιματισμός	Αεροδρόμια (οσμές καμένων καυσίμων), γραφεία - ντουλάπια - θήκες αρωμάτων
Σύνθετες ίνες	Εμποτισμός του ενεργού άνθρακα με μορφή σκόνης σε αφρούς / ίνες	Μάσκες προσώπου και αναπνευστήρες, αποσμητικά

Βιομηχανία	Περιγραφή	Τυπική χρήση
Αποσμητικά ψυγείων	In situ μονάδες φίλτρων	Απομάκρυνση γενικά των οσμών των τροφίμων
Επεξεργασία πόσιμου νερού	Κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC) εγκατεστημένος σε ταχεία φίλτρα βαρύτητας	Αφαίρεση διαλυμένων οργανικών ρύπων, έλεγχος των προβλημάτων γεύσης και οσμής
Αναψυκτικά χωρίς αλκοόλ	Επεξεργασία πόσιμου νερού, χλωρίωση	Απομάκρυνση χλωρίου και προσρόφηση διαλυμένων οργανικών ρυπαντών
Ζυθοποιία	Επεξεργασία πόσιμου νερού	Απομάκρυνση τριαλογονομεθανίων (THM) και φαινολών
Ημιαγωγοί	Υπερ-καθαρισμός νερού	Μείωση συνολικού οργανικού άνθρακα. (total organic carbon)
Ανάκτηση χρυσού	Λειτουργία του άνθρακα σε διήθηση, του άνθρακα σε πολτό και των κυκλωμάτων συσσώρευσης προς διήθηση	Ανάκτηση χρυσού από τα υπολείμματα της εκμετάλλευσης με διάλυση σε κυανιούχο νάτριο
Πετροχημικά	Ανακύκλωση του συμπυκνώματος για το βραστό νερό τροφοδοσίας	Απομάκρυνση της ρύπανσης από έλαια και υδρογονάνθρακες
Υπόγεια νερά	Βιομηχανική ρύπανση των αποταμιευτών υπόγειων νερών	Μείωση των ολικών οργανικών αλογόνων και των προσροφούμενων οργανικών αλογόνων, συμπεριλαμβανομένου

		του χλωροφορμίου και τετραχλωροαιθυλενίου
Υγρά βιομηχανικά απόβλητα	Επεξεργασία εκροής για να είναι σύμφωνη με τη περιβαλλοντική νομοθεσία	Μείωση των ολικών οργανικών αλογόνων, της βιολογικής ζήτησης σε οξυγόνο (BOD) και της χημικής ζήτησης σε οξυγόνο (COD)

- ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Το φαινόμενο της προσρόφησης που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των στερεών υλικών οφείλεται στην παρουσία ατόμων στην επιφάνεια, τα οποία είναι ακόρεστα, δεδομένου ότι συνορεύουν μονόπλευρα με άλλα άτομα στο εσωτερικό του στερεού πλέγματος. Έτσι στην επιφάνεια των στερεών αναπτύσσονται ελεύθερες μονάδες συγγένειας με τις οποίες μπορούν να συγκρατηθούν ξένα άτομα, μόρια ή ιόντα. Η συγκράτηση αυτή μπορεί να είναι αρκετά ισχυρή, ώστε τα ξένα άτομα δεν μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν από την επιφάνεια. Το ίδιο φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε μικρότερη όμως έκταση και στην επιφάνεια των υγρών ουσιών. Το φαινόμενο αυτό, κατά το οποίο παρατηρείται συγκράτηση ουσιών στην επιφάνεια υγρών και στερεών, ονομάζεται προσρόφηση.



- ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η προσρόφηση αποτελεί ένα επιφανειακό φαινόμενο, κατά το οποίο συμβαίνει συσσώρευση ενός συστατικού σε μια επιφάνεια ή διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Ανάλογα με το είδος των φάσεων που βρίσκονται σε επαφή, διακρίνονται τα ακόλουθα συστήματα προσρόφησης : αερίου-υγρού, υγρού-υγρού, αερίου-στερεού, υγρού-στερεού. Από τις κατηγορίες αυτές, η προσρόφηση αερίων και υγρών σε στερεές επιφάνειες συγκεντρώνουν τη μεγαλύτερη προσοχή, αφού παρουσιάζουν σημαντικές εφαρμογές σε φαινόμενα ετερογενούς κατάλυσης, σε κολλοειδή συστήματα και ιδιαίτερα στην απομάκρυνση των ρυπαντών από αέρια και υγρά ρεύματα.

- ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΕΣ

Ο ενεργός άνθρακας, το silica gel και το οξείδιο αργιλίου είναι συνηθισμένοι προσροφητές. Στη χημική φύση του προσροφητικού, στη συνολική περιοχή επιφάνειας (πόσο πορώδες είναι), και στη διάμετρο πόρων δίνεται μία-προσεκτική εκτίμηση προτού να χρησιμοποιηθούν οι προσροφητές. Εάν το αέριο περιέχει πολλά μοριακά σωματίδια, το στρώμα των προσροφητικών μπορεί να φραχθεί. Μερικά αέρια μπορούν να καθαριστούν εξ αρχής είτε από ένα φίλτρο baghouse, είτε ένα ηλεκτροστατικό διαχωριστή ή έναν κυκλώνα για να αφαιρεθούν τα μοριακά σωματίδια πριν εισαχθούν στον προσροφητή.

- ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΩΝ

Οι προσροφητές μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Υπάρχουν διάφορες χημικές αρχές που ισχύουν για το πώς οι προσροφητές λειτουργούν. Για παράδειγμα, καθώς η θερμοκρασία του αερίου αυξάνεται, μειώνεται και η προσρόφηση. Δεδομένου ότι η πίεση του αερίου αυξάνεται, γίνεται η προσρόφηση. Όσο πιο αργά το αέριο κινείται μέσα στα υλικά προσρόφησης, τόσο περισσότερο αέριο αφαιρείται. Οι ίδιες αρχές χρησιμοποιούνται για να αναπαραγάγουν ή να αναζωογονήσουν τους διαποτισμένους προσροφητές.

Η θερμοκρασία μπορεί να αυξηθεί στους ρύπους απελευθέρωσης από τον ενεργοποιημένο ξυλάνθρακα ή μπορεί να μειωθεί η πίεση. Η μέθοδος "αφαίρεσης με χρήση ατμού" διαπότισε τον ατμό με σκοπό να αφαιρεθούν οι ρύποι από τον ενεργοποιημένο ξυλάνθρακα. Πολλές οργανικές ενώσεις μπορούν να συμπυκνωθούν, να αποσταχτούν ή να μεταφερθούν από τον ατμό και να επαναχρησιμοποιηθούν αντί να εκπεμφθούν στον αέρα. Τα μεταλλικά κουτιά ξυλάνθρακα χρησιμοποιούνται για να συλλάβουν τις εκπομπές από μερικές μηχανές ξηρού καθαρίσματος για να αφαιρέσουν το perchloroethylene, που είναι μια τοξική χημική ουσία.

Η αφαίρεση λίπους, η λαστιχένια επεξεργασία, και οι διαδικασίες εκτύπωσης συχνά χρησιμοποιούν προσροφητές. Οι τοξικοί ατμοί και η δυσωδία από την επεξεργασία τροφίμων, τις εγκαταστάσεις απόδοσης, τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και πολλές χημικές διαδικασίες κατασκευής χρησιμοποιούν επίσης προσροφητές.

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παραχθεί από το ξύλο, τον άνθρακα, τους φλοιούς καρυδών ή άλλα κελύφη και υποπροϊόντα πετρελαίου. Για την ενεργοποίηση ή δημιουργία πορώδους, το υλικό θερμαίνεται σε μια αίθουσα με

λίγο αέρα. Έτσι παράγεται ένα υλικό με μια περιοχή επιφάνειας τόσο μεγάλη που ένα γραμμάριο μπορεί να ισοδυναμεί με την επιφάνεια 2 έως 5 γηπέδων ποδοσφαίρου ! Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται συχνά για τον έλεγχο οργανικών ρύπων όπως είναι οι διαλύτες, οι μυρωδιές, τα τοξικά αέρια και οι ατμοί βενζίνης.

- ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ ΓΙΑ ΕΛΕΓΧΟ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Στα περιβαλλοντικά ζητήματα όπως είναι η ατμοσφαιρική ρύπανση και η μόλυνση ύδατος υπάρχει μια αυξανόμενη ανησυχία σε πολλά μέρη του κόσμου. Στην ατμοσφαιρική ρύπανση, μερικές πηγές ρύπων τοξικού-αερίου προέρχονται από εκπομπές διοξειδίου του θείου από την καύση των απολιθωμένων καυσίμων στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος και από εκπομπές οξειδίων του αζώτου από τα αέρια εξάτμισης των οχημάτων και ρύπους σουλφιδίου του υδρογόνου από τις εγκαταστάσεις λυμάτων. Η ξηρά τεχνολογία προσρόφησης που χρησιμοποιεί, τους ενεργούς άνθρακες έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικότερη μέθοδος στη μείωση τέτοιων ρύπων. Στη μόλυνση ύδατος, το απόβλητο νερό περιέχει πολλά ίχνη οργανικών ενώσεων που αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Μεταξύ αυτών των διαφορετικών οργανικών ειδών, οι φαινόλες είναι ταξινομημένες ως ρύποι μεγάλης προτεραιότητας. Η υγρή προσρόφηση χρησιμοποιεί τους ενεργούς άνθρακες με έναν αποτελεσματικό τρόπο για την αφαίρεση αυτών των ουσιών. Στην ανάπτυξη των ενεργών ανθράκων, τα γεωργικά ανθρακούχα απόβλητα θα χρησιμοποιηθούν για την επίλυση του προβλήματος της διάθεσης αποβλήτων, ενώ συγχρόνως αποκομίζονται μεγάλα οικονομικά οφέλη από τέτοια εμπορευματοποιημένα προϊόντα.

- ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Η παγκόσμια αγορά για τους κοκκώδεις και κονιοποιημένους ενεργοποιημένους άνθρακες ανήλθε σε συνολικά \$1.3 δισεκατομμύρια το 1994 και αναμένεται για να αυξηθεί κατά 5% ετησίως.

Οι ενεργοί άνθρακες χρησιμοποιούνται στις ακόλουθες εφαρμογές:

(α) Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά για την αφαίρεση ή τη μείωση των αέριων ρύπων από τα αέρια εξάτμισης των βιομηχανικών πηγών όπως είναι οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, οι κλίβανοι, οι χύτες, και οι νιτρικές και θειικές εγκαταστάσεις όξινης παραγωγής. Μερικοί από

αυτούς τους ρύπους είναι οξείδια και διοξείδια του θείου και του αζώτου.

(β) Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα για την αφαίρεση των πτητικών οργανικών ενώσεων (\backslash/OC =volatile organic compounds) και του όζοντος από αέρα . Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να αφαιρέσουν τον υδράργυρο από το αέριο σωλήνων αποτεφρωτήρων και διοξινών σουλφιδίου του υδρογόνου από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

(γ) Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αφαιρέσουν το χλώριο και τις οργανικές χημικές ουσίες (όπως οι φαινόλες, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια trihalomethanes, τα φυτοφάρμακα και οι αλογονομένοι υδρογονάνθρακες) που προκάλεσαν την ανεπιθύμητη γεύση και οσμή στο νερό. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να αφαιρέσουν τα βαριά μέταλλα και τους οργανικούς μολυσματικούς παράγοντες από το νερό.

(δ) Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εξαγάγουν μερικά επιβλαβή στοιχεία του καπνού τσιγάρων από την ενσωμάτωση στις άκρες των φίλτρων των τσιγάρων. Χρησιμοποιούνται επίσης στα ψυγεία για να αφαιρέσουν τις μυρωδιές των τροφίμων και στις βιομηχανικές αναπνευστικές συσκευές για να αφαιρέσουν τους οργανικούς ατμούς.

1.7 ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ ΓΙΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥΣ

Οι γαϊάνθρακες χαμηλής ωρίμανσης έχουν κυρίως απλούς δεσμούς και όσο αυξάνεται ο βαθμός ωρίμανσης προκύπτουν αρωματικές ενώσεις (κλειστές αλυσίδες). Τους απλούς αυτούς δεσμούς των ανώριμων γαϊανθράκων, που δίνουν μεγάλη ικανότητα ιονανταλλαγής, εκμεταλλευόμαστε για την προσρόφηση βαρέων και τοξικών μετάλλων ή άλλων ειδών ρύπων. Ιδιαίτερα οι ξυλιτικοί γαϊάνθρακες παρουσιάζουν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα λόγω των οργανικών τους ινών. Επομένως, οι ώριμοι γαϊάνθρακες δεν είναι κατάλληλοι για βιολογικούς καθαρισμούς, εκτός αν ενεργοποιηθούν και αυξηθεί η προσροφητική τους ικανότητα, λόγω αύξησης της ειδικής τους επιφάνειας. Πλεονέκτημα της χρήσης των γαϊανθράκων για περιβαλλοντικούς σκοπούς είναι ότι στη συνέχεια μπορούν να αποκατασταθούν με την προσθήκη υδροχλωρικού οξέος και να συλλεχθούν οι ρύποι.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας που προτείνονται για τεχνολογίες επανόρθωσης μολυσμένων περιοχών περιλαμβάνουν την προσρόφηση άνθρακα (τον κονιοποιημένο ενεργοποιημένο άνθρακα), το *stripping air*, τη βιολογική επεξεργασία, και τις προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης. Η προσρόφηση άνθρακα που χρησιμοποιεί τον κοκκώδη ενεργοποιημένο άνθρακα είναι πιθανώς η πλέον ευρύτατα χρησιμοποιούμενη μέθοδος επεξεργασίας για τις πτητικές οργανικές ουσίες στο υπόγειο νερό. Οι παράγοντες που πρέπει κανονικά να εξεταστούν κατά τη χρησιμοποίηση του κοκκώδους ενεργοποιημένου άνθρακα για την επεξεργασία οποιουδήποτε ρεύματος αποβλήτων περιλαμβάνουν την εισρέουσα ανασταλμένη συγκέντρωση στερεών, τα αποτελέσματα συγκέντρωσης, τα αποτελέσματα pH, και τα υπόλοιπα οργανικά υλικά. Γι' αυτό απαιτούνται κάποιες δοκιμές που θα δείξουν το ποσό άνθρακα που μπορεί να απαιτηθεί και επομένως τη συγκέντρωση οργανικών ουσιών στο νερό που αντιμετωπίζεται. Άλλες χαρακτηριστικές μέθοδοι επεξεργασίας περιλαμβάνουν την προσρόφηση άνθρακα αέριας φάσης, τη συμπύκνωση, ή την άμεση αποτέφρωση καπνών. Η προσρόφηση άνθρακα αέριας φάσης είναι χαρακτηριστικά η πιο ανέξοδη και συνήθως χρησιμοποιούμενη διαδικασία επεξεργασίας εκπομπών.

Ο κοκκώδης ενεργοποιημένος άνθρακας (GAC) ή ο ενεργοποιημένος άνθρακας (AC) είναι, για κάποιο παράξενο λόγο, κάπως αμφισβητούμενος. Οι άνθρωποι μιλούν θερμά υπέρ ή ενάντια στη χρήση του. Το ασφαλτούχο υλικό άνθρακα (κυρίως ξυλίτες) είναι το καλύτερο για εξυγίανση ύδατος γενικά. Το βασισμένο σε ξύλο υλικό μπορεί να είναι σημαντικά καλύτερο για τις εφαρμογές διήθησης αερίου, αλλά είναι λιγότερο επιθυμητό για τις υδρόβιες χρήσεις. Η ακριβής χρησιμοποιούμενη διαδικασία, η προκύπτουσα φυσική δομή και η τελική

διαθέσιμη ειδική επιφάνεια του κόκκου άνθρακα είναι κρίσιμες επίσης. Εάν ο άνθρακας θεωρείται ένα χημικό "σφουγγάρι", είναι ένας ειδικός τύπος υλικών - σφουγγαριών που προσροφά μόνο μέσω της άμεσης επαφής μεταξύ της επιφάνειας ύδατος και της επιφάνειας του ίδιου του άνθρακα. Η επιφάνεια ανά μονάδα του βάρους για καλό κοκκοποιημένο GAC είναι αστρονομική. Μερικοί άνθρακες που πωλούνται για τη χρήση δεξαμενών δεν είναι τίποτα περισσότερο από τις κονιοποιημένες ανθρακόπλινθους ξυλάνθρακα ή το κονιοποιημένο ξυλάνθρακα. Το υλικό χρησιμοποιείται καλύτερα στις σακούλες πλέγματος, που τακτοποιούνται έτσι ώστε το νερό να πρέπει να περάσει μέσω της σακούλας. Διάφορα διαλυμένα υλικά θα εξαχθούν από το νερό των δεξαμενών από την προσρόφηση τους επάνω στον άνθρακα. Πρώτα (επειδή αυτό δίνει την ορατή επίδραση) μπορούμε να δούμε ότι η διαφορά στο νερό είναι αφαίρεση των χρωστικών ουσιών. Ο άνθρακας θα τα αφαιρέσει αρκετά καλά. Ομοίως για τις τανίνες από το driftwood, bogwood, ή την τύρφη, ή για τις χρωστικές ουσίες μετά από μια χρήση φαρμάκων. Η διαφορά στην εμφάνιση του ύδατος μπορεί να είναι αρκετά εντυπωσιακή, ακόμα κι αν η κίτρινη ή μαύρη απόχρωση δεν ήταν προφανής ή μη ελκυστική. Πολλές ουσίες που δε χρωματίζονται ή είναι πάρα πολύ αραιά διαλυμένες οργανικές ενώσεις θα ληφθούν επίσης από τον άνθρακα, και αυτό περιλαμβάνει διάφορες αρωματικές (δύσοσμες) ενώσεις που πρέπει να απομακρυνθούν. Γενικά αυτό είναι ιδιαίτερα ευεργετικό στην ποιότητα νερού, ακόμα κι αν δεν μπορούμε να δούμε τη διαφορά, ή να την μυρίσουμε. Η επανάληψη επιφάνειας είναι ακόμα βασική εδώ με την πάροδο του χρόνου στο φίλτρο, καθώς μπορεί να εργαστεί ενάντια στη διεργασία με έναν πολύ περιορισμένο και στενά καθορισμένο τρόπο. Υπάρχουν πολλές προειδοποιήσεις για τον άνθρακα στους πίνακες, που λένε ότι μετά από τον κορεσμό, μπορεί να απελευθερώσει το υλικό πίσω στην υδάτινη στήλη. Αυτό δεν ισχύει. Στο εργαστήριο, ο άνθρακας μπορεί να το εξαγάγει ως ένα ορισμένο βαθμό μέσω των εξειδικευμένων διαλυτών, γενικά πολύ ισχυρές βάσεις (αλκάλια). Αυτό είναι έξω από τη σειρά οποιασδήποτε βιολογικής ή οικιακής κατάστασης. Αλλά θα μπορούσε να υπάρχει μια μικροσκοπική εξαίρεση που ορισμένα μεγάλων αλυσίδων ή κυκλικά οργανικά μόρια μπορούν να συλληφθούν μόνο από ένα συγκεκριμένο μέρος του μορίου, αφήνοντας κάποιο μέρος των συνημμένων αλυσίδων που κρεμούν έξω στο νερό. Σε αυτήν την περίπτωση, είναι θεωρητικά δυνατό ότι το μέρος εκείνης της οργανικής αλυσίδας μορίων που δεν προσροφήθηκε θα μπορούσε να επιτεθεί ως τρόφιμο από τα μικρόβια. Αλλά αυτό θα ήταν μια μικρή ποσότητα σε σχέση με το υλικό που προσροφάται, και μη ανιχνεύσιμο εκτός από το περίπλοκο εργαστηριακό πείραμα. Η πιο κοινή κατάσταση θα είναι ότι ο άνθρακας θα είναι πλήρως διαποτισμένος και θα ενεργεί ως μηχανικό φίλτρο, που παίρνει τα λεπτά μόρια. Δεδομένου ότι τα συλληφθέντα μόρια είναι κατά ένα μεγάλο μέρος οργανικά, αυτό παρέχει διαθέσιμα τρόφιμα για τα ετεροτροφικά βακτηρίδια. Και ο ίδιος ο άνθρακας χρησιμεύει αρκετά ωραία ως η σύνδεση και για τα ετεροτροφικά και

λιθοτροπικά βακτήρια. Μερικά μεταλλεύματα είναι πιθανό να απορροφηθούν από τον άνθρακα, ειδικότερα τα σχηματισμένα με χημική ένωση μέταλλα, όπως ο σίδηρος ή ο χαλκός. Η προσρόφηση είναι πραγματική και μετρήσιμη (σε ένα εργαστήριο τουλάχιστον), αλλά δεν είναι πραγματικά σημαντική από την άποψη της λειτουργίας σε μια γλυκού νερού δεξαμενή. Ένα άλλο σημείο είναι πόσο καιρό ο άνθρακας θα διαρκέσει στη δεξαμενή. Η σωστή απάντηση είναι ότι εξαρτάται. Και φυσικά αυτό σημαίνει ότι το ποσοστό που αφαιρείται από το νερό των δεξαμενών θα εξαρτηθεί από το υλικό, τη συνολική ποσότητα στη δεξαμενή, και την πιθανή λήψη εκείνου του ιδιαίτερου υλικού από εκείνο τον ιδιαίτερο άνθρακα. Εάν έχετε ένα βαρύ φορτίο τανίνης, μια μικρή ποσότητα άνθρακα μπορεί να διαποτιστεί σε κάποιες ώρες, ίσως πρακτικά ανάλογα με τα ποσοστά ροής (κύκλος εργασιών). Εάν είναι ένα υλικό που βρίσκεται στο νερό σε μικρές ποσότητες, θα μπορούσε να πάρει από μέρες μέχρι εβδομάδες.

1.7.1 Επίδραση της υγρασίας στη διεργασία

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας είναι βασικά υδροφοβικός και προσροφά τους οργανικούς διαλύτες. Εντούτοις, το νερό που περιλαμβάνεται στα αέρια απόβλητα μπορεί να έχει επιπτώσεις στην ικανότητα προσρόφησης του ενεργοποιημένου άνθρακα. Η περιεκτικότητα σε νερό του ενεργοποιημένου άνθρακα μετά από την εκρόφηση μπορεί να αποτελέσει ένα άλλο πρόβλημα. Η αποδοτικότητα καθαρισμού κάθε ενεργοποιημένου άνθρακα είναι η καλύτερη όσο λιγότερο νερό υπάρχει μετά από την εκρόφηση. Δυστυχώς, ο εκροφημένος ενεργοποιημένος άνθρακας κοντά στους τοίχους προσροφητών περιέχει, σε πολλές περιπτώσεις, μεγάλες ποσότητες ύδατος. Αυτό το υψηλό περιεχόμενο ύδατος είναι δύσκολο να αφαιρεθεί ακόμη και με την ξήρανση του με καυτό αέρα κατά τη διάρκεια των πιο μεγάλων περιόδων. Οι υγροί και κακώς αναπαρηγμένοι ενεργοποιημένοι άνθρακες σε αυτές τις ζώνες αποδεδεσμεύουν συχνά τις υψηλότερες συγκεντρώσεις τολουολίου στον καθαρισμένο αέρα, κι αυτό συμβαίνει ακόμη και στην αρχή του κύκλου προσρόφησης.

Μερικές προτάσεις για τη βελτίωση:

- καλή μόνωση των τοιχωμάτων των προσροφητών,
- αεροξήρανση μετά από κάθε κύκλο αναγέννησης

Ωστόσο, μια σειρά των τεχνολογιών είναι διαθέσιμη για την επεξεργασία των υγρών ρευμάτων που περιέχουν τα απαράδεκτα επίπεδα οργανικής μόλυνσης. Τα υδάτινα απόβλητα αποχέτευσης που περιέχουν ένα πλούσιο μίγμα των διαλυμένων οργανικών ενώσεων αντιμετωπίζονται χημικά για να αφαιρεθεί ο όγκος αυτών των υλικών.

1.8 ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ενεργοποίηση του άνθρακα γίνεται με

- χημική ενεργοποίηση, για την κατεργασία υγρών αποβλήτων
- ενεργοποίηση αερίου για την κατεργασία αερίων αποβλήτων

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας είναι πολύτιμο προϊόν για βιολογικούς καθαρισμούς, επειδή είναι σε θέση να ανακυκλώνεται χρησιμοποιώντας τις θερμικές τεχνικές επανενεργοποίησης. Είναι η καλύτερη διαθέσιμη περιβαλλοντική επιλογή, καθώς αφαιρείται η ακριβή δαπάνη διάθεσης των αποβλήτων και ως αναπαρηγμένο υλικό είναι συχνά λιγότερο ακριβό από τα παρθένα προσροφητικά.

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση των αλειφατικών, αρωματικών και αλογονούχων ενώσεων. Προσροφούνται από το φυτικό ιστό που τις επεξεργάζεται κατά δεσμίδες. Η επανενεργοποίηση αποκαθιστά τον ενεργοποιημένο άνθρακα με τις ίδιες ιδιότητες του αρχικού. Τις οργανικές ενώσεις που αφαιρούνται από το προσροφητικό μέσο περνούν μέσω ενός περίπλοκου πολυβάθμιου συστήματος επεξεργασίας που εξασφαλίζει ότι το σύστημα επανενεργοποίησης δεν προκαλεί τη ρύπανση, αναλαμβάνοντας μια λειτουργία ανακύκλωσης.

Η αποκατάσταση από την προσρόφηση είναι συνήθως μια λειτουργία που περιλαμβάνει πολλαπλά στρώματα: τουλάχιστον ένα ενεργοποιημένο στρώμα άνθρακα παραμένει σε απευθείας σύνδεση, ενώ το άλλο αναπαράγεται. Ένα ρεύμα αερίων κολπίσκων προσροφητών επεξεργάστηκε εκ των προτέρων για να αφαιρέσει τα στερεά (σκόνη) τα υγρά (σταγονίδια ή αερολύματα) ή τα υψηλού σημείου βρασμού συστατικά δεδομένου ότι μπορούν να παρακλώσουν την απόδοση. Τα περισσότερα από τα συστήματα περνούν το διαλυτικό-φορτωμένο ρεύμα αέρα προς τα πάνω μέσω ενός σταθερού στρώματος άνθρακα κι αναπαράγονται συνήθως με ρέοντα προς τα κάτω χαμηλής πίεσης ατμό. Αυτό αφαιρεί τον προσροφημένο διαλύτη, ο οποίος ανακτάται με τη συμπύκνωση των ατμών και το χωρισμό του διαλύτη από το νερό είτε με μετάγγιση είτε με απόσταξη. Μετά από την αναγέννηση ατμού το καυτό υγρό στρώμα άνθρακα είναι ξηρό εξαιτίας ενός ρεύματος καυτού αέρα. Πριν αρχίζει τον επόμενο κύκλο προσρόφησης το ενεργοποιημένο στρώμα άνθρακα δροσίζεται από ένα ρεύμα αέρα στην περιβαλλοντική θερμοκρασία.

Μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα από τη μικροκρυσταλλική δομή του ενεργοποιημένου άνθρακα ότι τα ανθρακούχα στρώματα τουλάχιστον στις άκρες τους, περιέχουν τους χημικά ακόρεστους δεσμούς άνθρακα και σε αυτά

τα υψηλής ενέργειας "ενεργά κέντρα" ότι το οξυγόνο και το υδρογόνο συνδέονται ή αποσυνδέονται.

Οι εκτενείς εξετάσεις από τους διαφορετικούς επιστήμονες εξήγησαν επίσης τη χημική δομή αυτών των αποκαλούμενων οξειδίων επιφάνειας που προσβάλλουν επιφανειακά τον άνθρακα κατά την προσρόφηση ή την εκρόφηση. Αυτός ο τύπος αλλαγής της πολικότητας στην επιφάνεια άνθρακα μπορεί να επηρεάσει τις προσροφητικές ικανότητες και τους μηχανισμούς των καταλυτικών αντιδράσεων.

Στη Γερμανία για περισσότερο από 30 έτη παράγουν τους κυλινδρικά διαμορφωμένους ενεργοποιημένους σβόλους άνθρακα για τον καθαρισμό αερίου και ύδατος.

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας είναι από τα ιδιαίτερα πορώδη προϊόντα, φτιαγμένος από ανθρακούχες πρώτες ύλες, με μια μεγάλη εσωτερική επιφάνεια $400-1600 \text{ m}^2/\text{gr}$ και ένα μεγάλο όγκο πόρων. Όλες οι ιδιότητες άνθρακα χαρακτηρίζονται από το ευρύ τους σύστημα πόρων που δίνει την πρόσβαση σε αυτά που καλούνται μακροπόροι και σε ένα μεγάλο αριθμό μεσοπόρων και μικροπόρων. Η διανομή του όγκου των πόρων είναι μια σημαντική μεταβλητή που έχει επιπτώσεις στην απόδοση άνθρακα.

Οι μεγάλες συγκεκριμένες επιφάνειες δημιουργούνται κυρίως από μικροπόρους. Λόγω των κυρίως υδροφοβικών ιδιοτήτων επιφάνειας, ο ενεργοποιημένος άνθρακας προσροφά τις κατά προτίμηση οργανικές ουσίες και άλλες μη πολικές ενώσεις από την αέρια και υγρή φάση.

Το μέγεθος μορίων του ενεργοποιημένου άνθρακα δεν πρέπει να είναι πάρα πολύ μικρό, προκειμένου να κρατηθεί η πτώση πίεσης μέσω του στρώματος ενεργοποιού-άνθρακα χαμηλή. Αφ' ετέρου, η ενεργοποιημένη διάμετρος μορίων άνθρακα δεν πρέπει να είναι υπερβολικά μεγάλη, επειδή οι μεγάλες αποστάσεις διάχυσης θα καθυστερούσαν την προσρόφηση και την εκρόφηση. Εμπορικά, οι κυλινδρικοί σβόλοι με μια διάμετρο μορίων 3 έως 4 mm αποδείχθηκαν οι αποδοτικότεροι.

Όσον αφορά τη μορφή του ενεργοποιημένου άνθρακα, υπάρχει μια διαφορά μεταξύ των κονιοποιημένων, κοκκωδών, και διαμορφωμένων ενεργοποιημένων ιδιοτήτων άνθρακα.

Όπως προηγουμένως αναφέρεται, η προσρόφηση πραγματοποιείται στο όριο διεπιφανειών. Η επιφάνεια είναι ένας σημαντικός παράγοντας στη διαδικασία προσρόφησης. Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η περιοχή επιφάνειας, τόσο υψηλότερη είναι η ικανότητα προσρόφησης. Αυτά τα μόρια διατηρούνται

στην επιφάνεια στην υγρή κατάσταση, λόγω των διαμοριακών ή Van der Waals δυνάμεων.

Είναι εμφανές ότι οι πολυτιμότερες πληροφορίες σχετικά με την ικανότητα προσρόφησης ενός δεδομένου ενεργοποιημένου άνθρακα είναι η περιοχή επιφάνειας της και η καμπύλη διανομής όγκου πόρων της.

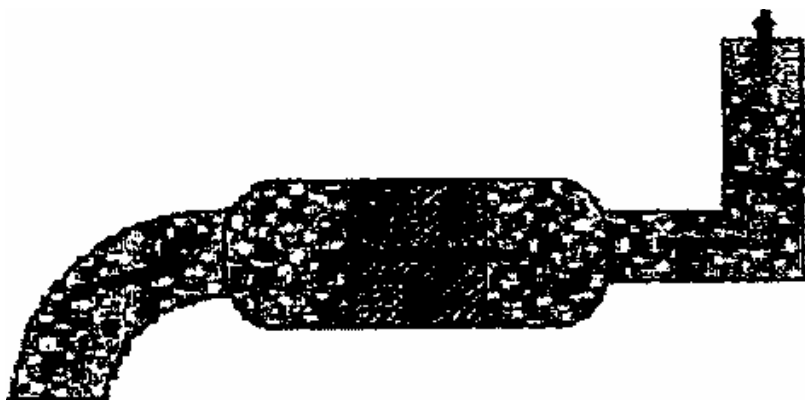
Για την επιλογή του ενεργοποιημένου άνθρακα παίζει ρόλο:

- η καμπύλη διανομής όγκου πόρων,
- η μορφή του ισόθερμου προσρόφησης,
- η ικανότητα εργασίας,
- η κατανάλωση ατμού.

Ρεύμα-τύπος	A35/4	C38/4	D43/4
Εμφάνιση	κυλινδρικά διαμορφωμένοι		
Φαινόμενο ειδικό βάρος (Kg/m^3)	350±20	380±20	430±20
Περιεκτικότητα σε υγρασία (% weight)	<5	<5	<5
Περιεκτικότητα σε τέφρα (% weight)	< 8	< 6	< 5
Διάμετρος (mm) μορίων	4±10%	4±10%	4±10%
Μήκος (mm) μορίων	4-13	4-13	4-13
Ειδική επιφάνεια(m^2/gr)	1300±50	1250±150	1100±50
Δραστηριότητα τετραχλωριδίου άνθρακα (% weight)	93±3	79±3	66±3
Πίνακας: Ενεργοποιημένος άνθρακας για τη διαλυτική αποκατάσταση			

Η διαδικασία προσρόφησης είναι γενικά εξώθερμη. Με την αυξανόμενη θερμοκρασία η ικανότητα προσρόφησης μειώνεται. Για το σχέδιο των διαδικασιών προσρόφησης είναι σημαντικό να είναι γνωστή η ικανότητα προσρόφησης στη σταθερή θερμοκρασία σε σχέση με τη συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας.

Επεξεργασμένα νερά



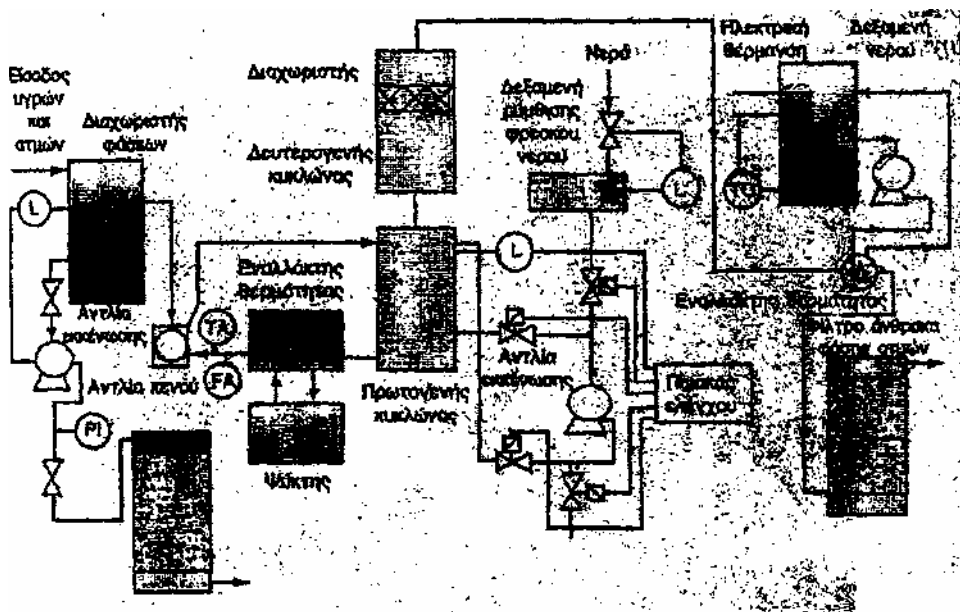
Φίλτρα ενεργού άνθρακα

Μολυσμένα νερά

Διεργασία καθαρισμού νερού

1.9 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΜΟΛΥΣΜΕΝΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Για την επεξεργασία του μολυσμένου εδάφους χρησιμοποιείται η τεχνολογία κενών αντλιών ύδατος. Ένα κεντρικό χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτού του εξοπλισμού είναι η ικανότητα να εξαχθεί ο επίγειος αέρας και το υπόγειο νερό ταυτόχρονα, χρησιμοποιώντας μια ειδικά αναπτυγμένη λόγχη που έχει παρεμβληθεί για να ανοίξει την τρύπα. Ο επίγειος ατμός και το υπόγειο νερό που έχουν εξαχθεί από το κενό μεταφέρονται σε κλειστές εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Η λειτουργία της παρακάτω διάταξης εξηγείται στη συνέχεια:



Μονάδα απορρύπανσης εδάφους

Ένας κυκλώνας χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει το ρεύμα ατμού από τις υγρές φάσεις. Η φάση ατμού, που περιέχει τις πτητικές οργανικές ενώσεις, σύρεται μέσω της κενής αντλίας δαχτυλιδιών ύδατος και αντιμετωπίζεται στη συνέχεια με ένα σύστημα προσρόφησης. Πριν από την προσρόφηση, ένα στάδιο αναλαμβάνει να μειώσει τη σχετική υγρασία για να βελτιστοποιήσει την απόδοση του συστήματος. Η υγρή φάση, που αποτελείται από ένα μίγμα νερού κι ένα διάλυμα διαλυμένων οργανικών ενώσεων, αντλείται σε ένα σύστημα χωριστής επεξεργασίας που περιλαμβάνει τους διαχωριστές φάσης υψηλής αποδοτικότητας, τις στήλες αέρα και την προσρόφηση επάνω ενεργό άνθρακα.

1.10 ΑΝΘΡΑΚΙΤΗΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ(filtracite)

Ο ανθρακίτης διήθησης κατασκευάζεται από τον ιδιαίτερα ανθεκτικό ανθρακίτη, ο οποίος μετά από την εξαγωγή από τη μεταλλεία είναι καλυμμένος, πλυμένος και επεξεργασμένος για να παραγάγει μια σειρά προϊόντων διήθησης ύδατος. Ο χημικά αδρανής χαρακτήρας του filtracite τον καθιστά κατάλληλο για όλες τις πόσιμες, δημοτικές και βιομηχανικές διαδικασίες, όπου η αφαίρεση του λεπτά διαιρεμένου μοριακού υλικού από την υδάτινη φάση απαιτείται.

Τα κύρια χαρακτηριστικά αυτού του προϊόντος είναι:

- Χαμηλό φαινόμενο ειδικό βάρος
- Τα ανώμαλα διαμορφωμένα μόρια δημιουργούν έναν υψηλό κενό όγκο, μια υψηλή περιοχή επιφάνειας και μια στριφνή πορεία ροής
- Υψηλή φόρτωση στερεών
- Υψηλή διαπερατότητα

Ο ανθρακίτης διήθησης χρησιμοποιείται κυρίως στις τρεις παρακάτω περιπτώσεις:

Πόσιμο νερό

Όσον αφορά το πόσιμο νερό, ο filtracite χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με την άμμο στα γρήγορα φίλτρα βαρύτητας για την επεξεργασία και πηίζει στο στάσιμο νερό. Τα οφέλη σε αυτήν την εφαρμογή είναι:

- Πιο μακροχρόνια χρήση των φίλτρων
- Αυξανόμενο ποσοστό διήθησης
- Βελτιωμένη ποιότητα διήθησης
- Χαμηλότερα υπόλοιπα επίπεδα αλουμινίου
- Μειωμένη παλινδρόμηση ύδατος και κατανάλωση ισχύος

Δημοτική επεξεργασία λυμάτων

Η τριτογενής επεξεργασία των αποβλήτων αποχέτευσης λυμάτων για να αφαιρεθούν τα στερεά είναι απαραίτητη πριν περάσουν στις εγκαταστάσεις απαλλαγής. Ο filtracite, που χρησιμοποιείται μεμονωμένα ή ως διπλό μέσο επιτρέπει τιμές υψηλότερων ποσοστών διήθησης και μειωμένων λειτουργικών δαπανών. Ο filtracite διαθέτει επίσης μια μεγαλύτερη ικανότητα για τα στερεά.

Βιομηχανικός καθαρισμός ύδατος

Η αποτελεσματική αφαίρεση του μοριακού τμήματος από τα ρεύματα διαδικασίας στη χημική, πετροχημική και φαρμακευτική βιομηχανία επιτυγχάνεται με την χρήση filtracite από κοινού με άλλο μέσο διήθησης, όπως η άμμος και ο γρανάτης. Για το νερό ανεφοδιασμού της διαδικασίας, ο filtracite παρέχει ένα

αποτελεσματικό μοριακό μέσο αφαίρεσης από κοινού με άλλο μέσο διήθησης ή ως υλικό υποστήριξης για τα μηχανικά φίλτρα προσρόφησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ – ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

2.1 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΗ

Θεωρώντας την επιφανειακή τάση, γ , ως το αντιστρεπτό έργο που απαιτείται για την αύξηση του εμβαδού της διεπιφάνειας ενός αραιού διαλύματος που περιέχει ένα συστατικό σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, λαμβάνουμε την ισόθερμη εξίσωση προσρόφησης του Gibbs:

$$d\gamma = -\Gamma \cdot R \cdot T \cdot \frac{dC}{C}$$

όπου:

C : η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα

T : θερμοκρασία

Γ : η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα εμβαδού της επιφάνειας, στην ισορροπία είναι περισσότερη από την συγκέντρωση στον όγκο του διαλύματος.

Όταν:

$d\gamma/dC < 0$ το Γ αυξάνει και έχουμε ευνοϊκή προσρόφηση

$d\gamma/dC > 0$ το Γ μειώνεται και έχουμε αρνητική προσρόφηση

Δηλαδή:

- Ουσίες που μειώνουν την επιφανειακή τάση προσροφώνται θετικά
- Ουσίες που αυξάνουν την επιφανειακή τάση προσροφώνται αρνητικά

2.2 ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

$$q = \frac{C_0 - C}{m} = (\text{μάζα ρύπου}) / (\text{μάζα προσροφητή})$$

Όπου:

q : η φόρτιση (προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή).

C_0 : η μάζα του διαλυμένου ρύπου πριν από την προσθήκη στον προσροφητή, π.χ. ενεργού άνθρακα

C : η μάζα του εναπομένοντος ρύπου

m : η μάζα του προσροφητή (ενεργού άνθρακα)

2.3 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

2.3.1 Μοντέλο FREUNDLICH

Η εξίσωση του Freundlich είναι εμπειρική, αλλά περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια και έχει τη μορφή :

$$q_e = k_f \cdot C^{1/n}$$

Όπου:

k_f : σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού,

n : σταθερά προσρόφησης

$1/n$: πυκνότητα προσρόφησης

q_e : φόρτιση ή προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή

C : η συγκέντρωση της εναπομένουσας διαλυμένης ουσίας

Η παραπάνω εξίσωση πολλές φορές χρησιμοποιείται με τη γραμμικοποιημένη μορφή της :

$$\log q_e = \log \left(\frac{C_0 - C}{D_0} \right) = \log k_f + \frac{1}{n} \cdot \log C$$

Όπου:

D_0 : η δόση του άνθρακα, βάρος ανά μονάδα όγκου

2.3.2 Μοντέλο LANGMUIR

Ο Langmuir υπέθεσε ότι σχηματίζεται ένα μονό στρώμα της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή και ότι υπάρχει ομοιομορφία των επιφανειακών ενεργειών. Η εξίσωση του Langmuir είναι απόρροια κινητικών και θερμοδυναμικών θεωρήσεων.

Η εξίσωση του Langmuir έχει τη μορφή:

$$q_e = q_{\max} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

Όπου:

q_e : φόρτιση ή προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή

q_{\max} : σταθερά που είναι η μέγιστη τιμή του q_e , όταν αυξάνεται το C_e . Και αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μόνο μοριακό στρώμα της προσροφώμενης ουσίας

K : σταθερά που συσχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης. Η σταθερά K εξαρτάται από τη θερμοκρασία :

$$K = C' \cdot e^{\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)}$$

C : η συγκέντρωση της εναπομένουσας διαλυμένης ουσίας

Η παραπάνω εξίσωση πολλές φορές χρησιμοποιείται με τη γραμμικοποιημένη μορφή της:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K \cdot C} + \frac{1}{q_{\max}}$$

ή

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K} + \frac{C}{q_{\max}}$$

2.3.3 Εξίσωση BET (Brunauer, Emmet, Teller)

$$q_e = \frac{B \cdot C \cdot q_{\max}}{(C_s - C) \left[1 + (B - 1) \cdot \frac{C}{C_s} \right]}$$

Όπου:

C_s : συγκέντρωση κορεσμού της διαλυμένης ουσίας

B : ενέργεια αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια

Η γραμμική μορφή της είναι:

$$\frac{C}{(C_s - C)q_e} = \frac{1}{B \cdot q_{\max}} + \left(\frac{B - 1}{B \cdot q_{\max}} \right) \cdot \left(\frac{C}{C_s} \right)$$

2.4 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΜΙΑΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

2.4.1. Μοντέλο Αντιστάσεων εν Σειρά

Παράδειγμα μοντέλου διπλής αντίστασης είναι η ομογενής επιφανειακή διάχυση (Homogeneous Surface Diffusion - HSD) έκδοση του Michigan Adsorption και Design Applications Model (MADAM). Οι εξισώσεις MADAM - HSD προκύπτουν από το ισοζύγιο μάζας στην υγρή και τη στερεά φάση στον προσροφητή σταθερής κλίνης. Το ισοζύγιο μάζας για το συστατικό C στην υγρή φάση είναι:

$$-u_z \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial t} - D_h \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \rho \cdot \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial q}{\partial t}$$

Όπου:

- C : συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας στην φάση του ρευστού
- q : συγκέντρωση της προσροφώμενης ουσίας στην στερεή φάση
- u_z : ταχύτητα ροής στην z διεύθυνση
- D_h : υδροδυναμικός συντελεστής διασποράς
- ρ : φαινομενική πυκνότητα σωματιδίων
- ε : το κλάσμα των κενών στην κλίνη ή πορώδες

Για την στερεά φάση είναι:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right)$$

2.5 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ - ΤΡΟΠΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

1. Συνεχούς λειτουργίας (δαπανηρός εξαιτίας της μεταφοράς στερεών)

- α) Με αντίθετα ρεύματα
- β) Με παράλληλα ρεύματα
- γ) Με αντίθετα ρεύματα σε πολλά στάδια
- δ) Με παράλληλα ρεύματα σε πολλά στάδια

2. Ασυνεχούς λειτουργίας (batch)

3. Προσροφητής σταθερής κλίνης (μη σταθερή κατάσταση)

Σε ένα σύστημα σταθερής κλίνης το διάλυμα τροφοδοσίας εισάγεται με μια συγκέντρωση C_0 και η συγκέντρωση εκροής παρακολουθείται σε συνάρτηση με το χρόνο. Το διάγραμμα του C/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ή τον όγκο εκροής μας δίνει την καμπύλη διαρροής (break-through curve). Στην αρχή της λειτουργίας το μέτωπο προσρόφησης ονομάζεται κύρια ζώνη προσρόφησης (primary adsorption zone). Αυτή η ζώνη μετακινείται σε όλο το μήκος της στήλης.

Αρχικά δεν διαφεύγει διαλυμένη ουσία από τον προσροφητή και η κύρια ζώνη προσρόφησης είναι συγκεντρωμένη στην άκρη της στήλης. Καθώς το νερό με τον ρύπο ρέει διαμέσου της στήλης το πάνω στρώμα γίνεται κορεσμένο και η ζώνη προσρόφησης μετακινείται προς τα κάτω στον ανέπαφο προσροφητή. Η κύρια ζώνη προσρόφησης μετακινείται σαν ένα κύμα διαμέσου της στήλης. Με το χρόνο η συγκέντρωση C_b πλησιάζει την εκροή και η στήλη είναι κορεσμένη, οπότε χρειάζεται αναγέννηση ή αντικατάσταση της στήλης του άνθρακα.

2.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Η προσρόφηση χρησιμοποιείται για την αφαίρεση χημικών ενώσεων από το νερό. Τέτοια είναι τα οργανικά παραπροϊόντα της απολύμανσης, τα συνθετικά οργανικά, τα φυτοφάρμακα και γενικά τα διαλυμένα οργανικά που είναι δυνατό να υπάρχουν στο νερό .

Η παρουσία γεωργικών φαρμάκων στο υδατικό περιβάλλον απαιτεί μια δυναμική διαχείριση για να εξασφαλιστεί η ποιότητα του νερού και η ανθρώπινη υγεία. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας (granular activated carbon - GAC) έχει

αποδειχτεί ως το πιο αποτελεσματικό και αξιόπιστο μέσο απορρύπανσης για τα φυτοφάρμακα. Ωστόσο υπάρχει και ένα μειονέκτημα στη μέθοδο ότι στο φυσικό περιβάλλον η παρουσία του φυσικού οργανικού υλικού (natural organic matter - NOM) παρεμποδίζει την προσρόφηση λόγω ανταγωνιστικής προσρόφησης. Οπότε στο σχεδιασμό μιας μονάδα επεξεργασίας νερού πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και αυτός ο παράγοντας. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής καθαρής αιθανόλης από αραιό υδατικό διάλυμα αιθανόλης που προκύπτει από ζύμωση. Ο διαχωρισμός αυτός έγινε με ενεργό άνθρακα που είχε υδρόφοβους μικροπόρους.

Ο ενεργός άνθρακας είναι ευρέως χρησιμοποιούμενος εξαιτίας των εξαιρετικών του ικανοτήτων στην προσρόφηση οργανικών ρυπαντών. Ωστόσο η χρήση του είναι περιορισμένη εξαιτίας του υψηλού του κόστους. Οπότε έγιναν αρκετές έρευνες για την εύρεση φτηνότερων υποκατάστατων, όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα (fly ash), η πηκτή οξειδίου του πυριτίου (silica gel), τα παραπροϊόντα του ξύλου και τα αργιλικά ορυκτά καολινίτης (kaolinite), μοντμοριλονίτης (montmorillonite), γη διατόμων (diatomaceous earth), fullers κτλ.. Αυτά τα υποκατάστατα χρησιμοποιήθηκαν κυρίως για την απομάκρυνση χρωμάτων και μεταλλικών ιόντων. Όμως περισσότερο ελκυστικά από οικονομική άποψη φαίνεται να είναι τα αγροτικά απόβλητα και τα παραπροϊόντα του ξύλου όπως τα κατάλοιπα αποχύμωσης ψίχας φυτών (bagasse pith), το πριονίδι (sawdust) οι σπάδικες καλαμποκιού (maize cob), οι ίνες φλούδας καρύδας (coconut husk fibers), τα κουκούτσια των φρούτων (fruit kernels) και το κέλυφος των καρυδιών (nut shells), δεδομένου ότι αυτά υπάρχουν σε αφθονία σε αγροτικές χώρες όπως η Ελλάδα. Για παράδειγμα οι Juang, Wu and Tsen, 2000, κατασκεύασαν με επιτυχία υποκατάστατο ενεργού άνθρακα από κουκούτσια δαμάσκηνων, το οποίο μπορούσε να προσροφήσει σε ικανοποιητικό βαθμό διάφορα χρώματα και φαινόλες. Μεγάλες ποσότητες elutrilithe συσσωρεύονται εξωτερικά σε ανθρακωρυχεία, καλύπτουν καλλιεργήσιμες εκτάσεις και ρυπαίνουν το περιβάλλον. Το elutrilithe που συναθροίζεται σε σωρούς τείνει να καεί αυθόρμητα, απελευθερώνοντας δηλητηριώδη αέρια στην ατμόσφαιρα και εγκυμονεί σοβαρό κίνδυνο πυρκαγιάς. Η χημική ενεργοποίηση καθιστά δυνατή τη μετατροπή του elutrilithe σε ένα χρήσιμο υλικό προσρόφησης. Το elutrilithe σαν υλικό προσρόφησης παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα απομάκρυνσης οργανικών ρυπαντών από τα απόβλητα, π.χ. φαινολικών ενώσεων, δεδομένου ότι είναι υδρόφοβο υλικό προσρόφησης

Η ανταλλαγή ιόντων χρησιμοποιείται στην απομάκρυνση της σκληρότητας του νερού (Ca^{2+} , Mg^{2+}) και στην ανάκτηση ιόντων βιομηχανικών αποβλήτων. Η ιονανταλλακτική αποσκλήρυνση του νερού ύδρευσης εφαρμόζεται είτε στο επίπεδο νοικοκυριού είτε σε όλη την ποσότητα του νερού ύδρευσης μιας περιοχής. Η κύρια χρήση είναι στην αποσκλήρυνση του βιομηχανικού νερού για

την τροφοδοσία των λεβήτων παραγωγής ατμού ή άλλων βιομηχανικών χρήσεων. Μπορούμε επίσης να επιτύχουμε πλήρη απιονισμό του νερού με αυτή τη μέθοδο.

Το πανεπιστήμιο University of Western Australia για την απομάκρυνση του αρσενικού και του φωσφόρου που υπήρχαν σε μεγάλες ποσότητες στη λίμνη Lake Yangebup της Αυστραλίας πρότεινε μεταξύ των άλλων μεθόδων και την εφαρμογή ανταλλαγής ιόντων (ion exchange) αξιοποιώντας την αυθόρμητη προσρόφηση και εκρόφηση των δύο ρυπαντών που λάμβανε χώρα λόγω ηλεκτροστατικής έλξης.

Υποσημείωση

Fuller's earth: Είναι ένα πολύ λεπτόκοκκο φυσικό υλικό πηλώδες ή σαν πηλός, το οποίο έχει πολύ μεγάλη ικανότητα προσρόφησης. Αποτελείται από ένυδρα άλατα πυριτικού αργιλίου (κυρίως πηλώδη ορυκτά: μοντμοριλονίτη και παλυγορσκήτη). Το χρώμα του κυμαίνεται από φωτεινό καφέ, κίτρινο, άσπρο μέχρι σκούρο πράσινο.

Elutrilithe: Ο μαύρος elutrilithe της Κίνας περιέχει: 29.1 % C, 36.0 % SiO₂, 18.2% AlO₃ και 16.7% οξείδια των Ca, Mg, Fe, Mn, Cr, Ti και Na.

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ - ΦΑΙΝΟΛΕΣ, ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ, ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

3.1 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Είναι αρωματικές ενώσεις, στις οποίες μια $-OH$ ομάδα είναι απ' ευθείας ενωμένη με τον αρωματικό δακτύλιο ($ArOH$, δηλαδή ένα υποκατεστημένο φαινύλιο). Οι φαινόλες διαφέρουν από τις αλκοόλες επειδή έχουν την $-OH$ ομάδα απ' ευθείας συνδεδεμένη με τον αρωματικό δακτύλιο.

Οι φαινόλες γενικά ονομάζονται κατά Iupac ως απλά παράγωγα της κατηγορίας φαινόλη.

3.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι απλές φαινόλες είναι υγρά ή χαμηλού σημείου τήξεως στερεά. Τα σημεία ζέσεως τους είναι αρκετά υψηλά, λόγω των δεσμών υδρογόνου.

Η ίδια η φαινόλη διαλύεται λίγο στο νερό (9g σε 100g H_2O), πιθανόν επειδή τα μόρια της συνδέονται με το νερό με δεσμούς υδρογόνου, οι περισσότερες από τις άλλες φαινόλες είναι σε μεγάλο βαθμό αδιάλυτες στο νερό.

Οι φαινόλες είναι άχρωμες ενώσεις, αλλά οξειδώνονται εύκολα. Πολλές φαινόλες αν δεν καθαριστούν επιμελώς είναι έγχρωμες, λόγω της παρουσίας των προϊόντων οξειδώσεως. Οι φαινόλες έχουν ασθενώς όξινο χαρακτήρα, ο οποίος ενισχύεται όταν στην ο- και π- θέση υπάρχουν ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων. Έτσι η φαινόλη έχει $pK_a \sim 10$, η π-νιτρο-φαινόλη έχει 7 και 2,4-δινιτροφαινόλη 4 (δηλαδή είναι πιο όξινη από το οξικό οξύ, που έχει $pK_a = 4,7$). Η σταθερά διαστάσεως των φαινολών είναι μεγαλύτερη αυτής των αλκοολών, αυτό οφείλεται στο $+K$ φαινόμενο του υδροξειδίου, λόγω του οποίου εμφανίζονται στο οξυγόνο θετικά φορτία, τα οποία υποβοηθούν την απόσπαση του υδρογόνου με τη μορφή του πρωτονίου.

Οι νιτροομάδες μπορούν να δεχθούν αρνητικά φορτία, λόγω του φαινομένου $-R$ που διαθέτουν και διευκολύνουν έτσι περισσότερο τη διάσπαση.

Οι φαινόλες, όπως και οι αλκοόλες, δίνουν άλατα με αλκαλιμέταλλα και με τα υδρίδια του νατρίου (NaH), με αποβολή υδρογόνου. Τα άλατα αυτά που ονομάζονται φαινοξείδια δεν διασπώνται από το νερό, όπως τα αλκοξείδια, γι'

αυτό παρασκευάζονται κατά προτίμηση από φαινόλες και καυστικά αλκάλια. Τα άλατα των πολύ όξινων φαινολών διασπώνται από ισχυρότερα τους οξέα, όπως π.χ. το ανθρακικό οξύ ($pK_a=6,4$).

Απλές φαινόλες είναι δύο ισομερείς αλκυλο-φαινόλες, η καρβακρόλη και η θυμόλη, που απαντούν στα αιθέρια έλαια του θυμαριού και της ρίγανης.

Οι νιτροφαινόλες παρασκευάζονται με νίτρωση της φαινόλης, ενώ με περαιτέρω νίτρωση της νιτροφαινόλης σε ο-θέση σχηματίζεται 2,4-δινιτροφαινόλη και τέλος και σε π-θέση η 2,4,6-τρινιτροφαινόλη (πικρικό οξύ). Τα άλατα του πικρικού οξέος με αμμωνία χρησιμοποιούνται ως ισχυρά εκρηκτικά.

Ενδιαφέρον έχουν ορισμένες φυσικές, ονομαζόμενες και βιολογικές φαινόλες, όπως οι τυραμίνη, μεζκαλίνη, αδρεναλίνη και εφεδρίνη.

Οι δισθενείς ο-, μ- και π-φαινόλες είναι οι γνωστές ισομερείς πυροκατεχόλη, ρεσορκίνη και υδροκινόνη, που είναι ισχυρά αναγωγικά σώματα.

3.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Από την επεξεργασία του ελαιολάδου παραλαμβάνουμε το λάδι, ελαιοπυρήνα, που συνίσταται από τα αλεσμένα στερεά συστατικά του καρπού (εξωκάρπιο, σαρκώδες μεσοκάρπιο, αποξυλωμένο ενδοκάρπιο), λιοφύλλα που έχουν μεταφερθεί με τον ελαιοκαρπο και μια σημαντική σε όγκο και οργανικό φορτίο ποσότητα υγρών αποβλήτων, γνωστά ως απόνερα ελαιουργείου ή συνηθέστερα ως κατσίγαρος.

Η ποιότητα του ελαιολάδου εξαρτάται από τα φυσικά, τα χημικά και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τα οποία, τελικά, είναι το αποτέλεσμα της πραγματικής χημικής του σύνθεσης. Η χημική σύσταση του ελαιολάδου διαφέρει πολύ ανάλογα με την ποικιλία του καρπού, το κλίμα, το υψόμετρο, το βαθμό ωριμότητας των καρπών, αλλά επίσης μπορεί να μεταβληθεί υπό την επίδραση των συνθηκών της καλλιέργειας, της συγκομιδής του καρπού, του χρόνου παραμονής του, της έκθλιψης και της διατήρησης του ελαιολάδου.

Το ελαιόλαδο, όπως τα πλείστα φυτικά έλαια, είναι σύνθετο μίγμα δύο κυρίως κατηγοριών συστατικών, των σαπωνοποιήσιμων και των μη σαπωνοποιήσιμων.

3.3.1 Σαπωνοποιήσιμα

Αποτελούν το 99% της σύνθεσης του ελαιολάδου και τα βασικά φυσικά, χημικά και μεταβολικά χαρακτηριστικά του εξαρτώνται από αυτά.

Τα σαπωνοποιήσιμα συστατικά αποτελούνται από γλυκερίδια και κυρίως τριγλυκερίδια, τα οποία περιλαμβάνουν ακόρεστα και κορεσμένα λιπαρά οξέα.

Ακόρεστα λιπαρά οξέα:

Το ελαιόλαδο περιέχει κυρίως Ελαϊκό οξύ, Λινελαϊκό οξύ, Λινολενικό οξύ, Αραχιδονικό οξύ, όπως επίσης και άλλα σε μικρές ποσότητες.

Κορεσμένα λιπαρά οξέα:

Σε αυτά περιλαμβάνεται κυρίως το Παλμικό οξύ, το Στεατικό οξύ, το Μυριστικό οξύ, όπως επίσης και άλλα σε μικρές ποσότητες.

Δυο είναι οι τύποι ελαιολάδου που μπορούν να περιγραφούν με βάση τη σύνθεση των λιπαρών οξέων: Ο ένας τύπος έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε Λινελαϊκό και Παλμιτικό οξύ και υψηλή περιεκτικότητα σε Ελαϊκό οξύ, και ο άλλος έχει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Λινελαϊκό και Παλμιτικό οξύ και χαμηλή περιεκτικότητα σε Ελαϊκό οξύ. Αυτή η διαφορά όσον αφορά τη σύνθεση των λιπαρών οξέων δεν φαίνεται να εξαρτάται από τη γεωγραφική προέλευση, ούτε από το υψόμετρο στο οποίο καλλιεργούνται τα δέντρα, αφού όλες οι ελαιοπαραγωγικές χώρες έχουν και τους δυο τύπους. Εκτός από τα λιπαρά οξέα, υπάρχουν και ίχνη άλλων στοιχείων, που μπορεί επίσης να βρεθούν και στα σαπωνοποιήσιμα συστατικά του λαδιού, όπως φωσφατίδια, πράσινα πηγματα που περιλαμβάνουν χλωροφύλλη και προϊόντα αποσύνθεσής της, γλυκόζη κ.ά.

Η χλωροφύλλη, στην οποία οφείλεται το πράσινο χρώμα του λαδιού και προέρχεται από τους άωρους καρπούς, ενεργεί σαν οξειδωτικό παρουσία φωτός και σαν αντιοξειδωτικό στο σκοτάδι.

3.3.2 Μη σαπωνοποιήσιμα

Αποτελούν το 1% περίπου της σύνθεσης του ελαιολάδου και περιλαμβάνουν τα εξής: Υδατάνθρακες (αποτελούν το κύριο στοιχείο στα μη σαπωνοποιήσιμα συστατικά και περιλαμβάνουν περίπου Σκουαλένιο), Στερόλες (προστατεύουν το λάδι από το μαύρισμα και τον πολυμερισμό), Τριτερπενοειδείς αλκοόλες, Ανώτερες λιπαρές αλκοόλες, Καρωτινοειδή, Τοκοφερόλες, Πτητικές ενώσεις, Φαινόλες (κυρίως υδροξυτυροσόλη, με έντονη αντιοξειδωτική δράση).

Γενικά τα αντιοξειδωτικά προστατεύουν το λάδι από την τάγγιση, η οποία προκαλείται από μικρόβια παρουσία αέρα, υγρασίας, θερμότητας και ιχνών από μέταλλα, όπως χαλκός, νικέλιο, σίδηρος και ψευδάργυρος.

Η χλωροφύλλη, που δρα σαν οξειδωτικό παρουσία φωτός, οπωσδήποτε δεν παρουσιάζει οξειδωτική δράση στο σκοτάδι. Αντίθετα δρα συνεργιστικά με τα φαινολικά αντιοξειδωτικά. Υπό την επίδραση του φωτός τέσσερις χρωστικές, χλωροφύλλη α και β και φαιοφυτίνη α και β, υφίστανται οξείδωση ενώ στο σκοτάδι δρουν σαν αντιοξειδωτικά.

3.3.3 Φαινόλες

Οι φαινόλες στο ελαιόλαδο συναντώνται σε σημαντική ποσότητα και προέρχονται από τον καρπό και τα φύλλα της ελιάς. Η ποσότητα των φαινολικών ουσιών, που συναντώνται στο ελαιόλαδο, κυμαίνεται και εξαρτάται από τις καλλιεργητικές φροντίδες και τους περιβαλλοντικούς παράγοντες. Επίσης ο βαθμός ωριμότητας του καρπού πριν εξαγωγή και ο τύπος του ελαιουργείου που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του ελαιολάδου μπορεί να επηρεάσουν την περιεκτικότητά του σε φαινόλες. Απλής αλλά και πολύπλοκης δομής φαινολικές ουσίες έχουν εντοπιστεί στον καρπό της ελιάς.

Οι κυριότερες από τις φαινόλες που έχουν εντοπιστεί στο ελαιόλαδο είναι η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη. Η τελευταία μάλιστα παρουσιάζει αξιόλογη αντιοξειδωτική δράση. Εκτός από τις δυο αυτές φαινολικές ουσίες, έχουν ανιχνευτεί στο ελαιόλαδο και φαινολικά οξέα, όπως είναι το καφεϊκό, το πρωτοκατεχικό κ.ά. Η τυροσόλη βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα ελαιόλαδα. Τόσο η τυροσόλη όσο και η υδροξυτυροσόλη πιστεύεται ότι προέρχονται από την υδρόλυση της ελευροπαίνης, ενώ οι άλλες (βενζοϊκό και κινναμικό οξύ) από την υδρόλυση των φλαβονοειδών (ανθοκυάνες, φλαβόνες), οι οποίες βρίσκονται σε σημαντικές ποσότητες, ειδικά στον ώριμο καρπό.

Η διάλυση των κολλοειδών ουσιών (πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες) οι οποίες είναι υδατοδιαλυτές και συνυπάρχουν με τις φαινολικές, συντελεί και στη μερική διάλυση των φαινολικών ουσιών, κατά την επεξεργασία του ελαιολάδου στο ελαιουργείο. Η διάλυση αυτή έχει σαν συνέπεια ένα μεγάλο μέρος των φαινολικών ουσιών, οι οποίες υπάρχουν στη σάρκα του καρπού, να απομακρύνονται με τα απόνερα. Για το λόγο αυτό στα απόνερα συναντάται το σύνολο των απλών και πολύπλοκων φαινολικών ενώσεων του καρπού. Επομένως συνίσταται λογική χρήση του νερού που χρησιμοποιείται κατά την επεξεργασία, στο ελαιουργείο, ώστε να παραμένουν ποσότητες πολυφαινολών

στο ελαιόλαδο. Η παρουσία των τελευταίων ενισχύει σημαντικά την αντοχή του ελαιολάδου στην οξείδωση.

Ελαιόλαδα που έχουν εξαχθεί με μηχανικά μέσα (πίεση, φυγοκέντριση) παρουσίασαν μικρότερη αντοχή στην οξείδωση από ελαιόλαδα που η εξαγωγή τους έγινε με τη χρήση διαλύτη (μείγμα χλωροφορμίου-μεθανόλης), εξαιτίας του μεγαλύτερου ποσοστού πολυφαινολών που περιείχαν τα τελευταία. Συγκεκριμένα αυτά που έχουν ληφθεί με πίεση περιείχαν 50-157 ppm πολυφαινόλες, ενώ αυτά με εκχύλιση 321-574 ppm. Ελαιόλαδο, το οποίο παραλήφθηκε με φυγοκέντριση, περιείχε 120 ppm φαινολών.

3.4 ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΙΑΣ

3.4.1 Ελαιοπυρήνα - Απόνερα

Μετά την εξαγωγή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο, παραλαμβάνεται σαν κύριο υποπροϊόν η ελαιοπυρήνα και απομακρύνονται τα απόνερα. Το μεγαλύτερο μέρος της ελαιοπυρήνας οδηγείται στο πυρηνελαιουργείο για περαιτέρω επεξεργασία και εξαγωγή του πυρηνελαίου.

Επίσης σαν υποπροϊόν της ελαιουργίας μπορεί να θεωρηθεί και η ποσότητα των φύλλων ελιάς που απομακρύνονται από το αποφυλλωτήριο. Τα ελαιόφυλλα χρησιμοποιούνται συνήθως για τον εμπλουτισμό του εδάφους του ελαιώνα σε οργανική ουσία.

- **ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΠΟΝΕΡΩΝ**

Τα υγρά απόβλητα συνίστανται από το υδατικό κλάσμα του χυμού του ελαιόκαρπου, το νερό εκπλύσεως του και το νερό που προστίθεται κατά την μάλαξη της ελαιομάζας, καθώς και στον διαχωριστήρα.

Ο κασίγαρος περιέχει κατά μέσο όρο 83-92 % νερό, 7-15 % πτητικά και οργανικά χαρακτηριστικά, 1-2 % ορυκτά στερεά, 0.3-30 % λάδι, 2-8 % σάκχαρα, 1-1.5 % πολυαλκοόλες, 0.5-7.5 % πρωτεΐνες, 1-1.5 % πεκτίνες και τανίνες, πολυφαινόλες, 35-40 gr/lιt αιωρούμενα στερεά (SS), BOD₅ 65-70 gr/lιt, COD 40-400 gr/lιt.

Στα χαρακτηριστικά των απόνερων των ελαιουργείων που αναφέρονται παραπάνω υπάρχει ένα μεγάλο εύρος διακύμανσης των τιμών, το οποίο είναι δυνατό μερικές φορές να αιτιολογηθεί από τις μεγάλες διακυμάνσεις στην τιμή των οργανικών (λαδιού και σακχάρων) συστατικών του ελαιόκαρπου και στο

βαθμό της ωριμότητάς του, καθώς και στα θρεπτικά του συστατικά που καθορίζονται από τα θρεπτικά στοιχεία που περιέχει το έδαφος. Επίσης η χρήση νερού στα ελαιουργεία, ο όγκος νερού που απαιτείται καθώς και το στάδιο στο οποίο χρησιμοποιείται, ποικίλει λόγω του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται σε κάθε ελαιουργείο. Όπου γίνεται φυγοκέντρωση, οι ποσότητες νερού είναι πολύ σημαντικότερες σε σχέση με τα ελαιουργεία κλασσικού τύπου.

Μετά από έρευνα υπολογίστηκαν οι παρακάτω χαρακτηριστικές τιμές απόνερων ελαιουργείου, κλασσικού και φυγοκεντρικού τύπου:

Τύπος Ελαιουργείου

Χαρακτηριστικά	Κλασσικός	Φυγοκεντρικός	Κλασσικός	Φυγοκεντρικός
	mg/ltr	mg/ltr	kg/Mg olives	kg/Mg olives
SS	7.700	18.200	9,1	30,6
VSS	7.200	17.200	8,5	28,9
COD	69.700	72.000	82,2	121,0
SCOD	56.400	40.700	66,6	68,4
BOD ₅	31.300	31.800	36,9	53,4
SBOD ₅	27.100	20.000	32,0	33,6
Oil (Total)	5.100	7.400	6,0	12,4
Grease (In solids)	2.200	4.400	2,6	7,4
TKN	580	710	0,68	1,19
sTKN	400	290	0,47	0,49
Total P	200	130	0,24	0,22
Stotal P	170	120	0,20	0,20

Τα τελευταία χρόνια οι εταιρείες που κατασκευάζουν ελαιουργικά συγκροτήματα, με στόχο τη μείωση του όγκου, προώθησαν στην αγορά ένα νέου τύπου Decanter δύο φάσεων που λειτουργεί με τέτοιο τρόπο ώστε να δίνει στην υγρή φάση μόνο ελαιόλαδο και στην στερεά ελαιοπυρήνα μαζί με τα υγρά του καρπού. Στον τύπο αυτό των ελαιουργείων δεν προστίθεται ελαιοζύμη, με αποτέλεσμα την χρήση νερού μόνο στον διαχωριστήρα του λαδιού, εν αντιθέσει με τα παλαιού τύπου ελαιουργεία (Κλασσικού τύπου και Τριών φάσεων) που στην υγρή φάση δίνουν λάδι και απόνερα (κασίγαρος) και στην στερεή ελαιοπυρήνα. Έτσι τα φυσικά υγρά του ελαιοκάρπου παραμένουν στον ελαιοπυρήνα και το παραγόμενο ελαιόλαδο παρουσιάζει μεγάλη συγκέντρωση σε φαινόλες και κατά συνέπεια μεγάλη σταθερότητα έναντι στην αυτοοξείδωση.

Παρακάτω γίνεται μια σύγκριση των αποβλήτων ελαιουργείων δύο και τριών φάσεων για ποικιλίες Κορωνεικής και Καλαμών, από ένα ελαιουργείο.

	ΚΟΡΩΝΑΪΚΗ		ΚΑΛΑΜΩΝ	
	Δυο φάσεις	Τρεις φάσεις	Δυο φάσεις	Τρεις φάσεις
Φαινόλες(mg/l)	540.6	767.1	463.9	1079.3
Ελαιόπερ/τητα (%)	0.22	0.39	0.27	0.69
Ολικά Στερεά (%)	2.29	4.17	2.42	5.77
Οργανική Ουσία (%)	2.21	3.94	-	-
pH	5.27	4.9	5.23	4.88

Όπως απλά διαπιστώνουμε, τα απόβλητα ελαιουργείων τριών φάσεων έχουν πάντα υψηλότερες τιμές και πολύ μεγαλύτερες ποσότητες.

Συγκεκριμένα, για τις μείζονος σημασίας πολυφαινόλες, οι τιμές συγκέντρωσης μέγιστη, ελάχιστη, και μέση ήταν ως εξής στους τρεις τύπους ελαιουργείων (Α:κλασσικό, Β:με διήθηση, Γ:φυγοκεντρικό) εκφρασμένες σε ισοδύναμα Καφεϊκού και Γαλλικού οξέος.

Πολυφαινόλες (σαν Γαλλικό οξύ σε ppm)			
A	197	111	158
B	185	103	157
Γ	158	87	121

Πολυφαινόλες (σαν Καφεϊκό οξύ σε ppm)			
A	154	66	100
B	140	62	99
Γ	92	32	61

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ -ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Ως απόβλητο χαρακτηρίζεται όπως είπαμε ένα νερό, το οποίο εξαιτίας της χρήσης του μέσω του ανθρώπου και των δραστηριοτήτων του υπέστη μία αλλαγή των φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων του και ως εκ τούτου δεν δύναται να χρησιμοποιηθεί καθ' εαυτού, για τον ίδιο σκοπό. Η κατανόηση της φύσης των αποβλήτων είναι βασικής σημασίας στην διαστασιολόγηση, διαμόρφωση και λειτουργία συστημάτων περιβαλλοντικής μηχανικής για συλλογή, επεξεργασία και διάθεση αυτών. Στα ακόλουθα θα ασχοληθούμε με τον φυσικό, χημικό και βιολογικό χαρακτηρισμό αποβλήτων, με δεδομένα που αφορούν την σύστασή τους, με ιδιαίτερα προβληματικούς ρυπαντές και με τις αναλυτικές μεθόδους που εφαρμόζονται στην πράξη.

4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Τα υγρά απόβλητα χαρακτηρίζονται από την φυσική, χημική και βιολογική τους σύσταση. Θα πρέπει να λάβει κανείς υπόψη ότι πολλές από τις αναφερόμενες παραμέτρους αλληλεπιδρούν, π.χ. η θερμοκρασία, μία φυσική παράμετρος, επηρεάζει και τα δύο, την βιολογική δραστηριότητα και της περιεκτικότητα διαλυμένων αερίων στο απόβλητο. Όσον αφορά τα οργανικά συστατικά, τα οποία μετρώνται υπό μορφή αθροιστικών παραμέτρων (TOC, COD, BOD₅, AOX), διακρίνονται σε βιολογικά εύκολα αποικοδομήσιμα ή και βιολογικά προβληματικά μέχρι και μη βιοαποικοδομήσιμα. Κατά τον προσδιορισμό οργανικών συστατικών χρησιμοποιούμε τις αναφερθείσες αθροιστικές παραμέτρους, γιατί η πληθώρα των επί μέρους συστατικών (χημικών ενώσεων) ή δεν επιτρέπει μία πλήρη ανάλυση ή τέτοιου είδους αναλύσεις θα ήταν χρονοβόρες και θα είχαν υψηλό κόστος.

Τα ανόργανα συστατικά περιλαμβάνουν οξέα και βάσεις, άλατα, κυανιούχα, βαρέα μέταλλα, αζωτούχες και φωσφορικές ενώσεις. Παρακάτω παρουσιάζεται μία υποδιαίρεση αποβλήτων ως προς τα κύρια συστατικά και με παραδείγματα για κάθε μία από τις ομάδες. Γενικά ισχύει ότι όσο πιο σύνθετη είναι η σύσταση ενός υγρού αποβλήτου, τόσο πιο πολύπλοκη και η επεξεργασία του. Έχουμε απόβλητα με λίγα επιμέρους συστατικά, φθάνουμε με απλές διεργασίες στο επιθυμητό αποτέλεσμα. Σε άλλες περιπτώσεις αποβλήτων με πολύπλοκη σύσταση αυξάνεται αντιστοίχως ο αριθμός των απαραίτητων διεργασιών και ως εκ τούτου και το κόστος επεξεργασίας.

4.2 ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Το πλέον σπουδαίο φυσικό χαρακτηριστικό των αποβλήτων είναι η ολική περιεκτικότητα στερεών συστατικών στην οποία συμβάλλουν επιπλέοντα, καθιζάνοντα, κολλοειδή και διαλελυμένα συστατικά επηρεάζοντας το χρώμα, την θερμοκρασία, την πυκνότητα και την θολερότητα.

<u>ΑΠΟΒΛΗΤΟ</u>			
<u>ΦΥΣΙΚΑ</u> <u>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ</u>	<u>ΑΝΟΡΓΑΝΑ</u> <u>ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ</u>	<u>ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ</u> <u>ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ</u>	
-ΟΣΜΗ	-ΟΞΕΑ	-NH ₄ ⁺	-ΖΩΑ
-ΧΡΩΜΑ	-ΒΑΣΕΙΣ	-PO ₄ ³⁻	-ΦΥΤΑ
-ΣΤΕΡΕΑ	-HCO ₃ ⁻	-CN ⁻	-ΑΡΧΑΙΟΒΑΚΤΗΡΙΑ
-ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	-ΑΛΑΤΑ	-ΒΑΡΕΑ	-ΠΡΟΚΑΡΥΩΤΙΚΑ
		ΜΕΤΑΛΛΑ	-ΕΥΚΑΡΥΩΤΙΚΑ
		-SO ₄ ²⁻	
		-Cl ⁻	
		-H ₂ S	
		-CH ₄	
		-O ₂	
	<u>ΟΡΓΑΝΙΚΑ</u> <u>ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ</u>		
<u>ΒΙΟΑΠΟΙΚΟ-</u> <u>ΔΟΜΗΣΙΜΑ</u>	<u>ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΙΚΑ</u> <u>Ή ΜΗ-ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ</u>		
-ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ	-ΦΑΙΝΟΛΕΣ		
-ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ	-ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ		
-ΛΙΠΗ, ΕΛΑΙΑ	-ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ		

4.2.1 Στερεά Συστατικά

Αναλυτικά ορίζεται ως η ολική περιεκτικότητα στερεών σε υγρά απόβλητα το στερεό υλικό που απομένει μετά από εξάτμιση σε 103-105°C. Καθιζάνοντα συστατικά είναι αυτά που κατακαθίζουν σε ένα κωνικό δοχείο, ονομαζόμενο Imhoff, σε διάστημα 60' (Σχήμα 8.4). Τα συστατικά αυτά εκφράζονται σε ml/l και είναι π.χ. ένα μέτρο της ποσότητας λάσπης που απομακρύνεται μερικώς στην πρωτοβάθμια καθίζηση. Ολικά στερεά διαφοροποιούνται σε διηθήσιμα και μη-διηθήσιμα. Εδώ χρησιμοποιούνται κυρίως διηθητικές μεμβράνες με μεγέθη πόρων ≤1,2μm από οργανικά πολυμερή ή γυάλινες ίνες. Το διηθήσιμο τμήμα διαφοροποιείται σε κολλοειδή και διαλελυμένα συστατικά. Το κολλοειδές τμήμα

αποτελείται από μικροσωματίδια μεγέθους 0,001-1μm. Το διαλυτό αποτελείται από οργανικά και ανόργανα μόρια και ιόντα σε "πραγματικά" ομογενή διαλελυμένη κατάσταση. Το κολλοειδές τμήμα δεν απομακρύνεται μέσω καθίζησης, αλλά στην περίπτωση αυτή απαιτείται βιολογική οξείδωση ή μικροδιήθηση ή κροκίδωση / συσσωμάτωση με ακόλουθη καθίζηση.

ΑΠΟΒΛΗΤΑ

ΩΣ ΕΠΙ ΤΟ ΠΛΕΙΣΤΟΝ

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

- ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΟΤΩΝ
- ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΟΝΣΕΡΒΩΝ
- ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΖΑΧΑΡΗΣ
- ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΑΜΥΛΟΥ

ΩΣ ΕΠΙ ΤΟ ΠΛΕΙΣΤΟΝ

ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

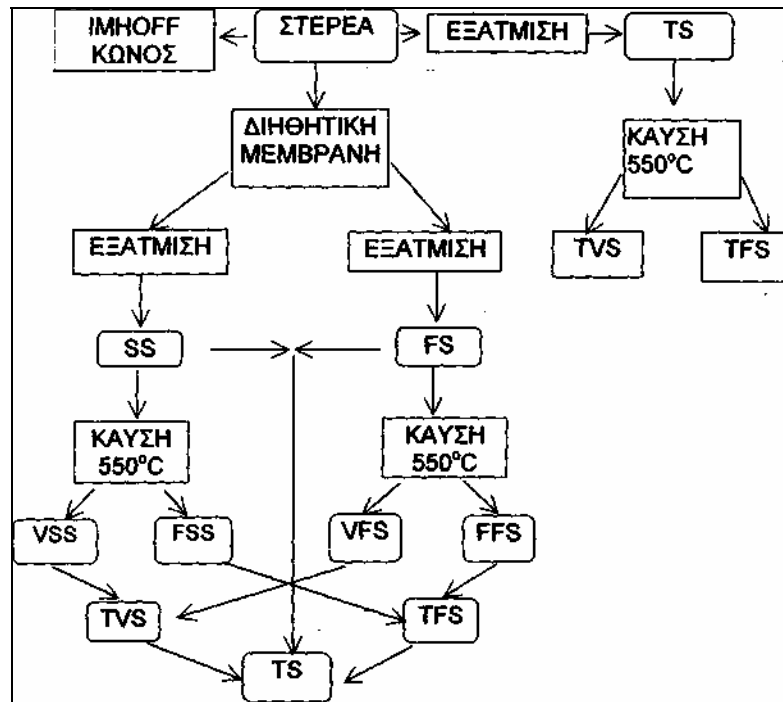
- ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
- ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΞΕΩΝ, ΒΑΣΕΩΝ, ΑΛΑΤΩΝ
- ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ
- ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΛΙΓΝΙΤΗ

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΑ

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

- ΣΤΡΑΓΓΙΣΜΑΤΑ ΧΥΤΑ
- ΥΓΡΑ ΤΟΞΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ
- ΧΡΩΜΑΤΑ
- ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΦΑΡΜΑΚΩΝ
- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΡΕΑΤΩΝ
- ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ

Χαρακτηρισμός αποβλήτων ως προς τα κύρια συστατικά



TS: ΟΛΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ
 SS: ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ
 VSS: ΠΤΗΤΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ
 FSS: ΜΗ-ΠΤΗΤΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ
 TVS: ΟΛΙΚΑ ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ
 FS: ΔΙΗΘΗΣΙΜΑ ΣΤΕΡΕΑ (ΔΙΑΛΥΤΑ)
 VFS: ΠΤΗΤΙΚΑ ΔΙΗΘΗΣΙΜΑ
 FFS: ΜΗ-ΠΤΗΤΙΚΑ ΔΙΗΘΗΣΙΜΑ
 TFS: ΟΛΙΚΑ ΜΗ-ΠΤΗΤΙΚΑ

Σχέσεις μεταξύ στερεών σε νερά και απόβλητα

4.2.2 Οσμή

Οσμές σε αστικά υγρά απόβλητα προκύπτουν συνήθως από εκλυόμενα αέρια κατά την αποσύνθεση οργανικών υλικών ή ουσιών που προστίθενται στο απόβλητο. Η πλέον χαρακτηριστική οσμή σηπτικών υγρών απόβλητων είναι αυτή των "κλούβιων" αβγών που προέρχεται από το H_2S , το οποίο παράγεται μέσω θειοαναγωγικών μικροοργανισμών. Βιομηχανικά απόβλητα μπορεί να περιέχουν ουσίες που μυρίζουν ή παράγουν οσμές κατά την διαδικασία επεξεργασίας. Ενώ άλλα χαρακτηριστικά αποβλήτων (ίσως με εξαίρεση το χρώμα) διαφεύγουν των αισθήσεων μας και τα αγνοούμε, η οσμή διεγείρει άμεσα το οργανοληπτικό μας σύστημα. Όλες αυτές οι ενώσεις μπορούν να είναι συστατικά ή να προκληθούν σε αστικά λύματα.

Η οσμή μπορεί να μετρηθεί με οργανοληπτικές μεθόδους και ορισμένες συγκεντρώσεις οσμηρών ουσιών δύνανται να προσδιοριστούν με ενόργανη ανάλυση. Αποδείχθηκε ότι υπό ελεγχόμενες συνθήκες, η μέτρηση μέσω ανθρώπινων αισθητήρων παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα και χρησιμοποιείται συχνά για την εκτίμηση οσμών από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων. Από την άλλη μεριά διατίθενται σήμερα φορητά όργανα, τα οποία επιτρέπουν την μέτρηση συγκεντρωμένων πτητικών ουσιών μέχρι και 1 ppbv .

Οσμηρές ουσίες που συνδέονται με ακατέργαστα λύματα

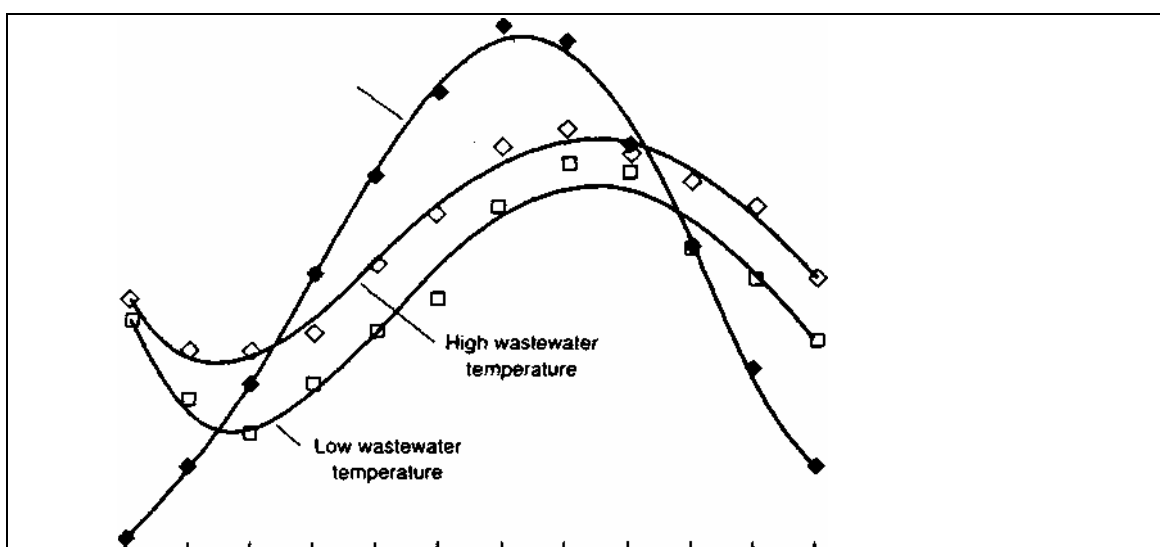
ΟΣΜΗΡΗ ΟΥΣΙΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΟΣΜΗ
ΑΜΙΝΕΣ	CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{H}$	ΨΑΡΙΛΑ
ΑΜΜΩΝΙΑ	NH_3	ΑΜΜΩΝΙΑ
ΔΙΑΜΙΝΕΣ	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	
ΥΔΡΟΘΕΙΟ	H_2S	ΚΛΟΥΒΙΑ ΑΒΓΑ
ΜΕΡΚΑΠΤΑΝΕΣ	CH_3SH , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{SH}$ $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΟΥΛΦΙΔΙΑ	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	
ΣΚΑΤΟΛΗ	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	ΑΚΑΘΑΡΣΙΑ

Όρια ανίχνευσης οσμηρών ουσιών που υπάρχουν σε ακατέργαστα λύματα

ΟΣΜΗΡΗ ΟΥΣΙΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΟΡΙΟ ppmv	
		ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ	ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗΣ
ΑΜΜΩΝΙΑ	NH_3	17	37
ΧΛΩΡΙΟ	Cl_2	0.080	0.314
ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΟΥΛΦΙΔΙΟ	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	0.001	0.001
ΔΙΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΙΔΙΟ	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	0.0001	0.0021
ΑΙΘΥΛΟΜΕΡΚΑΠΤΑΝΗ	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	0.0003	0.001
ΥΔΡΟΘΕΙΟ	H_2S	<0.00021	0.00047
ΙΝΔΟΛΗ	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	0.0001	-
ΜΕΘΥΛΑΜΙΝΗ	CH_3NH_2	4.7	-
ΜΕΘΥΛΟΜΕΡΚΑΠΤΑΝΗ	CH_3SH	0.0005	0.001
ΣΚΑΤΟΛΗ	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	0.001	0.019

4.2.3 Θερμοκρασία

Η Θερμοκρασία υγρών αποβλήτων είναι εν γένει υψηλότερη από αυτή του πόσιμου νερού και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ένα μέρος του νερού θερμαίνεται κατά τις οικιακές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Επειδή η θερμική χωρητικότητα του νερού είναι υψηλότερη από αυτή του αέρα, οι παρατηρούμενες θερμοκρασίες υγρών αποβλήτων είναι υψηλότερες από ότι οι τοπικές θερμοκρασίες αέρα κατά την μέγιστη διάρκεια του έτους και είναι μόνο κατά τους θερμούς καλοκαιρινούς μήνες χαμηλότερες. Ανάλογα με την γεωγραφική τοποθέτηση ή κατά μέσο όρο ετήσια θερμοκρασία των λυμάτων κυμαίνεται στους 10-21°C. Η ετήσια διακύμανση της θερμοκρασίας αποβλήτων στην είσοδο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας παρουσιάζεται παρακάτω.



Χαρακτηριστικές διακυμάνσεις στις μηνιαίες θερμοκρασίες αποβλήτων

Η θερμοκρασία του νερού είναι μία σημαντική παράμετρος ένεκα της επίδρασης της στις χημικές /βιοχημικές αντιδράσεις και στις ταχύτητες της, στην υδρόβια ζωή και στην καταλληλότητα νερού για διάφορες χρήσεις. Αυξανόμενες θερμοκρασίες π.χ. μπορούν να προκαλέσουν μια αλλαγή στα είδη ψαριών που υπάρχουν στον αποδέκτη. Η διαλυτότητα του οξυγόνου μειώνονται με αυξανόμενη θερμοκρασία, η οποία σε συνδυασμό με την μεγαλύτερη ταχύτητα βιοαντιδράσεων που προκύπτει σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσει σοβαρή έλλειψη οξυγόνου, ιδιαίτερα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Το άριστο θερμικό πλαίσιο για ανάπτυξη μικροοργανισμών είναι 20-35°C. Στους 10°C μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί γίνονται αδρανείς και στους 5°C υποκύπτει η νιτροποιητική ικανότητα των αυτότροφων. Στους 2°C οι χημειοετερότροφοι οργανισμοί πέφτουν σε λήθαργο.

4.2.4 Πυκνότητα, Χρώμα, Θολερότητα

Η πυκνότητα αστικών λυμάτων που δεν περιέχουν σημαντικές ποσότητες βιομηχανικών αποβλήτων είναι ουσιαστικά η ίδια με αυτή του νερού στη ίδια θερμοκρασία. "Φρέσκα" απόβλητα εμφανίζουν ένα ελαφρύ καφέ-γκρίζο χρώμα. Με αυξανόμενο χρόνο παραμονής στο δίκτυο και δημιουργία ανασερόβιων συνθηκών, το χρώμα μεταβάλλεται σταδιακά από γκριζο σε σκούρο γκρι και τέλος σε μαύρο. Στην τελευταία περίπτωση χαρακτηρίζεται το απόβλητο ως σπητικό. Η αλλαγή αυτή οφείλεται στην κατακρήμνιση MeS , δηλ. θειούχων μετάλλων κατά την αντίδραση ιόντων μετάλλων με S^{2-} από την αναγωγή SO_4^{2-} . Η θολερότητα, ένα μέτρο των χαρακτηριστικών διάδοσης του φωτός μέσω του νερού, είναι ακόμη ένα ενδεικτικό τεστ της ποιότητας αποβλήτων ως προς κολλοειδείς ενώσεις και αιωρούμενα συστατικά. Η μέτρηση της θολερότητας βασίζεται στην σύγκριση διαθλασης ή απορρόφησης φωτός σε σχέση με ένα πρότυπο διάλυμα. Κολλοειδή συστατικά διαθλούν ή απορροφούν φως χαρακτηριστικού μήκους κύματος και δεν επιτρέπουν την διαπέραση. Γενικά δεν υπάρχει καμία άμεση σχέση μεταξύ θολερότητας και συγκέντρωσης αιωρούμενων συστατικών σε ένα ακατέργαστο λύμα.

4.3 ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Σε αστικά λύματα, το 60-70% των αιωρούμενων συστατικών και το 40% των διηθήσιμων συστατικών είναι οργανικής φύσης. Τα στερεά αυτά προέρχονται από το φυτικό και το ζωικό βασίλειο και τις ανθρώπινες δραστηριότητες σε σχέση με την σύνθεση οργανικών υλικών. Οργανικά συστατικά αποτελούνται κατά κανόνα από C, H, O, N σαν «μακροστοιχεία» και N, P, σαν «μικροστοιχεία». Οι σπουδαιότερες ομάδες σε αστικά λύματα είναι οι πρωτεΐνες (40-60%), οι υδατάνθρακες (25-50%) και τα λίπη / έλαια (10%). Ουρία είναι με 12-30 g/κάτοικο και ημέρα το κύριο συστατικό των ούρων. Επειδή όμως αποικοδομείται πολύ γρήγορα, απαντάται μόνο σε "πολύ φρέσκα" λύματα.

Τα απόβλητα αυτά περιλαμβάνουν μικρές ποσότητες διάφορων συνθετικών οργανικών μορίων, από απλή, μέχρι και σύνθετη δομή. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι τασιενεργές ουσίες που περιλαμβάνονται σε απορρυπαντικά, οι πτητικές οργανικές ουσίες, τα μυκητοκτόνα, τα εντομοκτόνα και τα λοιπά φυτοφάρμακα, ως και μία σειρά ιδιαίτερα τοξικών, τερατογόνων, καρκινογόνων και μεταλαξιογόνων χημικών. Ένα τμήμα των ανόργανων συστατικών προέρχεται ουσιαστικά από το χρησιμοποιούμενο φυσικό νερό, το οποίο κατά την πορεία του στο υπέδαφος διαλύει ανόργανα συστατικά. Η

συγκέντρωση ιόντων H_3O^+ , δηλαδή το pH είναι μια σημαντική παράμετρος και των δυο, φυσικών νερών και υγρών αποβλήτων. Το πλαίσιο συγκέντρωσης H_3O^+ κατάλληλο για την ύπαρξη ζωής είναι ιδιαίτερα στενό και κρίσιμο. Απόβλητα με υψηλό ή χαμηλό pH δεν δύνανται (δίχως προτεταμένη εξουδετέρωση) να επεξεργαστούν βιολογικά. Η συγκέντρωση ιόντων χλωρίου σε φυσικά νερά προέρχεται από την εκχύλιση πετρωμάτων που περιέχουν Cl^- , εδαφών και σε παράκτιες περιοχές από την διείσδυση θαλασσινού νερού. Πέραν αυτών, γεωργικά βιομηχανικά και αστικά απόνερα που εκπέμπονται σε επιφανειακά νερά είναι επίσης πηγές ιόντων χλωρίου. Με τα ούρα αποδίδονται π.χ. $\sim 6\text{g Cl}^-$ ανά άτομο και ημέρα.

Η αλκαλικότητα σε υγρά απόβλητα προέρχεται από την παρουσία υδροξειδίων και ανθρακικών και όξινων ανθρακικών αλάτων των στοιχείων, ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου, καλίου ως και της αμμωνίας. Η αλκαλικότητα βοηθά στην αποφυγή βαθμιδώσεων pH μετά από προσθήκη οξέων. Ο προσδιορισμός λαμβάνει χώρα με ογκομέτρηση έναντι ενός πρότυπου οξέως και εκφράζεται σε mg/l CaCO_3 . Η αλκαλικότητα έχει σημασία στα υγρά απόβλητα σε περίπτωση χημικής επεξεργασίας, στην βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών και στην εκφύσηση NH_3 με αέρα.

Τα στοιχεία N και P είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη ζώων και φυτών. Επειδή τα ιόντα αζώτου είναι απαραίτητα δομικά συστατικά στην σύνθεση πρωτεϊνών, δηλ. βιομάζας, απαιτούνται τα αντίστοιχα δεδομένα για την αξιολόγηση της επεξεργασιμότητας αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα υδατανθράκων ή χαμηλομοριακών οργανικών οξέων. Έτσι καθίσταται αναγκαία η προσθήκη αζώτου για αποκατάσταση της βιοαποικοδομησιμότητας. Το ολικό άζωτο αποτελείται από οργανικό άζωτο, NH_3 , NO_2^- , και NO_3^- .

Ο φώσφορος είναι επίσης ένα απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη των οργανισμών. Ένεκα της δημιουργίας εκτεταμένων «φυκοκαλλιεργειών» σε επιφανειακά ευτροφικά νερά, υπάρχει μία μεγάλη πίεση για περιορισμό των ποσοτήτων $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ που ελευθερώνονται στο περιβάλλον. Μία σημαντική πηγή φωσφορικών ήταν στο παρελθόν (δεκαετίες '70-'80) η μεγάλη ποσότητα τριφωσφορικών στα απορρυπαντικά για συμπλοκοποίηση του ασβεστίου και διατήρηση του σε διαλυτή μορφή. Την τρέχουσα δεκαετία έχουν αντικατασταθεί οι φωσφορικές ενώσεις από άλλα συστατικά, ενώ στους βιολογικούς καθαρισμούς συμπεριλαμβάνεται όλο και περισσότερο η αποφωσφοροποίηση, ούτως ώστε αναμένεται μία σημαντική βελτίωση. Αστικά λύματα περιέχουν 10-20 $\text{mg/l PO}_4^{3-}\text{-P}$. Οι συνήθεις μορφές φωσφόρου που απαντώνται σε υδάτινα διαλύματα είναι το ορθοφωσφορικό, το πολυφωσφορικό και τα οργανικά φωσφορικά.

Το θειϊκό ιόν (SO_4^-) απαντάται φυσικά σε κάθε νερό και συνεπώς και σε κάθε υγρό απόβλητο. Το στοιχείο θείο απαιτείται βιολογικά για την σύνθεση αμινοξέων και προκύπτει από την αποικοδόμησή τους. Το παραγώμενο θειϊκό οξύ δρα διαβρωτικά στο υλικό των σωληνώσεων, που είναι κατά κανόνα τσιμέντο, με τεράστια τεχνικά και οικονομικά προβλήματα.

Διάφορα κατιόντα είναι ένεκα της τοξικότητάς τους ιδιαίτερα κρίσιμα στην επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων. Ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο άργυρος, το χρώμιο, το αρσένιο και το βόριο είναι τοξικά προς μικροοργανισμούς και θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στον σχεδιασμό βιολογικών καθαρισμών. Βαρέα μέταλλα όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο, ο μόλυβδος, το κάδμιο, το χρώμιο και ο υδράργυρος σε υψηλή συγκέντρωση αντιδρούν με τα μικροβιακά ένζυμα επιβραδύνοντας ή αναστέλλοντας τον μεταβολισμό τους.

Βαρέα μέταλλα υπό μορφή κατακρημνισμάτων αλάτων μπορούν πάλι να διαλυθούν με αλλαγή του pH, επιδρώντας έτσι ανασταλτικά στην βιολογική δραστηριότητα.

Μερικά τοξικά ανιόντα, συμπεριλαμβανομένων των CN^- και CrO_4^{2-} , είναι επίσης παρόντα σε βιομηχανικά απόβλητα της επεξεργασίας μετάλλων. Γενικά μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι, εάν ένα απόβλητο περιέχει υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων ή άλλων τοξικών συστατικών, τότε θα πρέπει τα συστατικά αυτά να απομακρύνονται άμεσα στον τόπο προέλευσής τους με κατάλληλες (κυρίως χημικές) μεθόδους, αντί να αναμιχθούν με τα αστικά λύματα.

Αέρια που απαντώνται συχνά σε λύματα και βιομηχανικά απόβλητα είναι το άζωτο (N_2), το οξυγόνο (O_2), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το υδρόθειο (H_2S), η αμμωνία (NH_3), και το μεθάνιο (CH_4). Τα τρία πρώτα είναι συνήθη αέρια της ατμόσφαιρας και περιλαμβάνονται σε υγρά απόβλητα εκτεθειμένα στον αέρα. Τα τρία τελευταία προέρχονται από την αποσύνθεση οργανικού υλικού των αποβλήτων. Επειδή η ταχύτητα των αερόβιων αντιδράσεων αυξάνεται με υψηλότερη θερμοκρασία, τείνουν τα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου, ιδιαίτερα κατά τους θερινούς μήνες, να γίνουν περιοριστικά. Η παρουσία O_2 σε απόβλητα είναι απαραίτητη ως προς την αποφυγή αναερόβιων συνθηκών και δυσάρεστων οσμών.

4.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Όπως είδαμε, ρυπαντές σε υγρά απόβλητα είναι συνήθως πολύπλοκα, μείγματα οργανικών και ανόργανων συστατικών. Στην πράξη είναι περίπου αδύνατο να λάβουμε μία αναλυτική πρόσβαση σε όλα τα οργανικά συστατικά. Για το λόγο αυτό προέκυψε ένας αριθμός εμπειρικών μεθόδων για την αξιολόγηση της συγκέντρωσης οργανικών συστατικών σε υγρά απόβλητα, ή χρήση των οποίων δεν απαιτεί υποχρεωτικά την πλήρη γνώση της χημικής σύστασης. Οι εργαστηριακές μέθοδοι για την μέτρηση των οργανικών συστατικών κατατάσσονται σε δύο ομάδες:

A) Μέθοδοι βασιζόμενες στην απαίτηση οξυγόνου:

1. Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BAO), Biochemical Oxygen Demand (BOD)
2. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΧΑΟ), Chemical Oxygen Demand (COD)

B) Μέθοδοι βασιζόμενες στην περιεκτικότητα άνθρακα (C)

1. Ολικός Οργανικός Άνθρακας (ΟΟΑ), Total Organic Carbon (TOC)

Γ) Μέθοδοι για τον προσδιορισμό οργανοχλωριωμένων συστατικών

1. Adsorbed Organic Halogen / Χ(ΧΑΟ)

4.4.1 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BAO, BOD)

Το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο αντιστοιχεί στην ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση των οργανικών συστατικών ενός αποβλήτου από μικροοργανισμούς σε αερόβιες συνθήκες.

4.4.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΧΑΟ, COD)

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο, ΧΑΟ αντιστοιχεί στην ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για οξείδωση των συστατικών ενός υγρού αποβλήτου που είναι προσβάσιμο σε ισχυρά χημικά οξειδωτικά, όπως MnO_4^- ή $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο διάλυμα. Πρόκειται κυρίως για το οργανικό τμήμα αλλά και ανόργανα οξειδώσιμα συστατικά (π.χ. NO_2^- , H_2S , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^-). Σήμερα χρησιμοποιείται αποκλειστικά το διχρωμικό κάλιο ($Cr_2O_7^{2-}$) εξαιτίας του υψηλότερου οξειδωτικού δυναμικού σε σχέση με το υπερμαγγανικό.

Η πρότυπη μέθοδος (μακρομέθοδος) με διχρωμικό κάλιο διεξάγεται κάτω από συνθήκες ζέσεως του διαλύματος, παρουσία H_2SO_4 , Ag_2SO_4 ως καταλύτη και $HgSO_4$. Το οργανικό υλικό του δείγματος οξειδώνεται και σαν αποτέλεσμα το (κίτρινο) διχρωμικό καταναλώνεται και αντικαθίσταται από το (πράσινο) Cr^{3+} .



Η μέτρηση πραγματοποιείται φωτομετρικά, προσδιορίζοντας το προκύπτουν Cr^{3+} .

4.4.3 Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΣΑΟ, TOD)

Το Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο αντιστοιχεί στην ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την χημική οξείδωση των οργανικών(και ορισμένων ανόργανων) ουσιών σε τελικά σταθερά προϊόντα σε θερμοκρασία $900^{\circ}C$ και με παρουσία καταλύτη Pt.

4.4.4 Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΘΑΟ, ThOD)

Το Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΘΑΟ) αντιστοιχεί στην στοιχειομετρική ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για ολική οξείδωση μιας δοθείσας χημικής ένωσης. Συνήθως εκφράζεται σε mg/l , g/l ή Kg/m^3 και μπορεί μόνο τότε να υπολογιστεί, εάν υπάρχει αντιστοίχως μία πλήρης ανάλυση των συστατικών. Έτσι είναι η χρησιμότητα του περιορισμένη. Επειδή η οξείδωση κατά το τεστ COD στο εργαστήριο λαμβάνει χώρα μη-πλήρως, δεν αντιστοιχεί υποχρεωτικά το μετρούμενο ΧΑΟ με το ΘΑΟ, αλλά οι τιμές ΧΑΟ είναι κατά 15-20% χαμηλότερες χρησιμοποιώντας την πρότυπη μέθοδο και μέχρι και 30% χαμηλότερες εφαρμόζοντας τις κατά τα τελευταία χρόνια εξελιγμένες μεθόδους βραχύχρονου χαρακτήρα (τεστ 2 ωρών). Οι τιμές BOD_5 / BOD_{20} είναι ακόμη χαμηλότερες σε σχέση με το ΘΑΟ, όπου προσεγγίζουμε στην περίπτωση BOD_{20} το 60% περίπου, ενώ στην περίπτωση του BOD_5 μόλις το 55%.

Μέσες τιμές παραμέτρων οξυγόνου σε απόβλητα σαν ποσοστά του ΘΑΟ (=100).	
ΘΑΟ	100
ΧΑΟ (Standard, 8h)	83
ΧΑΟ (Μικρομέθοδος, 2h)	78
ΧΑΟ (rapid test, 18min)	70
ΒΑΟ ₂₀	
ΜΕ ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ	65
ΔΙΧΩΣ ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ	55
ΒΑΟ ₅	
ΜΕ ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ	58
ΔΙΧΩΣ ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ	52

4.4.5 Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα (ΟΟΑ, ΤΟC)

Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (ΟΟΑ), Total Organic Carbon (ΤΟC) χρησιμοποιείται σαν μέτρο των οργανικών συστατικών ενός αποβλήτου επειδή ο άνθρακας είναι το κύριο συστατικό του και η βασική πηγή απαίτησης οξυγόνου. Προσδιορίζεται με οξείδωση σε CO_2 και μέτρηση του CO_2 ή με απορρόφηση σε KOH ή με έναν υπέρυθρο φασματογράφο. Επειδή το ΘΑΟ αναφέρεται στο απαιτούμενο O_2 για οξείδωση και ο θεωρητικός Οργανικός Άνθρακας (ΘΟΑ) στον παρόντα άνθρακα, η σχέση ΘΑΟ προς ΘΟΑ υπολογίζεται εύκολα από την στοιχειομετρία της αντίδρασης οξείδωσης.

Ο βασικός τρόπος λειτουργίας των συστημάτων μέτρησης ΤΟC είναι η καύση του οργανικού υλικού σε CO_2 και H_2O . Τα καυσαέρια περνούν στην ακολουθία, μετά από αφαίρεση υγρασίας, έναν υπέρυθρο φασματογράφο όπου μετράται η μοριακή απορρόφηση σε ένα ειδικό μήκος κύματος φωτός και το αποτέλεσμα καταγράφεται. Ένα τέτοιο μηχάνημα επιτρέπει χωριστή μέτρηση του ολικού άνθρακα (ΟΑ, Total Carbon, TC) και του ανόργανου άνθρακα (CO_2). Ο ολικός άνθρακας περιλαμβάνει τον οργανικό άνθρακα και τον ανόργανο. Στην μία στήλη αντίδρασης σε υψηλή θερμοκρασία ($850^\circ - 950^\circ C$) μετράται ο ολικός άνθρακας και στην άλλη, σε χαμηλότερη θερμοκρασία ($150^\circ C$), μετά από εκφύσηση, ο ανόργανος άνθρακας. Από την διαφορά ολικού και ανόργανου προκύπτει ο ολικός οργανικός άνθρακας. Παρακάτω παρουσιάζονται σχέσεις μεταξύ απαιτούμενου οξυγόνου και οργανικού άνθρακα για διάφορες χημικές ενώσεις.

Σχέσεις μεταξύ απαιτούμενου οξυγόνου και ολικού άνθρακα για οργανικές ενώσεις

ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΘΑΟ / ΘΟΑ (θεωρητικές)	ΧΑΟ / ΘΟΑ (μετρημένες)
ΑΚΕΤΟΝΗ	3,56	2,44
ΑΙΘΑΝΟΛΗ	4,00	3,35
ΦΑΙΝΟΛΗ	4,12	2,96
ΒΕΝΖΟΛΙΟ	3,34	0,84
ΠΥΡΙΔΙΝΗ	3,34	~0
ΣΑΛΙΚΙΛΙΚΟ ΟΞΥ	2,86	2,83
ΜΕΘΑΝΟΛΗ	4,00	3,89
ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ	2,86	2,90
ΓΛΥΚΟΖΗ	2,67	2,44

4.4.6 Προσροφούμενο Οργανικό Αλογόνο (ΑΟΧ)

Η έννοια Προσροφούμενο Οργανικό Αλογόνο (Adsorbed Organic (X) Halogen) αναφέρεται επίσης σαν αθροιστική παράμετρος, σε οργανοχλωριωμένες και άλλες οργανικές ενώσεις με Br, F και I, οι οποίες έχουν τοξικό χαρακτήρα. Η αρχικά χρησιμοποιούμενη μέθοδος με εκχύλιση (Extracted Organic X, ΕΟΧ) αντικατεστάθη μέσω της προσρόφησης, η οποία είναι αποτελεσματικότερη ως προς την ποσοτική παραλαβή των αντίστοιχων ενώσεων. Η προσρόφηση γίνεται σε ενεργό άνθρακα, ο οποίος ακολούθως καίγεται, τα αέρια προϊόντα απορροφώνται σε υδάτινο διάλυμα και τα ιόντα αλογόνου προσδιορίζονται ογκομετρικά.

4.5 ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Τα λύματα περιέχουν διάφορα μικρόβια, που προέρχονται από τις κοπρανώδεις ουσίες. Σ' αυτά περιλαμβάνονται η ομάδα των κολοβακτηριοειδών, ο εντερόκοκκος, το διαθλαστικό κλωστηρίδιο (τροφική δηλητηρίαση) και κατά περίπτωση παθογόνα εντεροβακτηρίδια, όπως π.χ. η σαλμονέλα, οι συγκέλλες (δυσεντερία), το δονάκιο της χολέρας ή διάφοροι ιοί π.χ. της λοιμώδους ηπατίτιδας και της πολιομυελίτιδας. Επίσης, μπορεί να περιέχονται εντερικά παράσιτα, όπως αμοιβάδες ή αυγά σκουληκιών.

Η ανίχνευση της παρουσίας των διαφόρων παθογόνων παραγόντων στα υγρά απόβλητα απαιτεί σημαντική εργαστηριακή προσπάθεια και χρόνο. Γι' αυτό κατά τη μικροβιολογική εξέταση του νερού και των λυμάτων χρησιμοποιείται σαν γενικός δείκτης η ομάδα των κολοβακτηριοειδών και ειδικότερα για τη μόλυνση με περιττωματικές ουσίες, τα κολοβακτηρίδια.

4.5.1 Δείκτες Ρύπανσης

Η μικροβιακή καταλληλότητα ελέγχεται με την καταμέτρηση των μικροβιακών δεικτών. Οι δείκτες αυτοί είναι αλλόχθονοι μικροοργανισμοί, οι οποίοι περνούν μέσα στο υδάτινο οικοσύστημα προερχόμενοι από το γαστρεντερικό σωλήνα του ανθρώπου και των ζώων. Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι σήμερα δείκτες είναι τα ολικά κολοβακτηριοειδή, τα κοπρανώδη κολοβακτηριοειδή και οι κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι.

Εκτός των ανωτέρω δεικτών, είναι σημαντικός και ο συστηματικός προσδιορισμός των ολικών αερόβιων και προαιρετικά αναερόβιων ετεροτρόφων βακτηρίων στα νερά και απόβλητα. Η εργαστηριακή εξέταση για την ανίχνευση και εκτίμηση του αριθμού των κολοβακτηριοειδών και κολοβακτηριδίων ακολουθεί ορισμένες τυποποιημένες μεθοδολογίες, όπως η δοκιμή των πολλαπλών σωλήνων και η μέθοδος των διηθητικών μεμβρανών.

4.5.2 Τοξικότητα Αποβλήτων

Για την μέτρηση οξείας τοξικότητας χρησιμοποιείται ως πρότυπο το μέσο όριο ανεκτικότητας (median tolerance limit, TLm). Αυτό χαρακτηρίζεται σαν η συγκέντρωση απόβλητου στην οποία 50% των επιλεγμένων ζώων είναι ικανό να επιζήσει για ένα κανονισμένο χρονικό διάστημα έκθεσης. Είναι σημαντικό να διαφοροποιούμε μεταξύ θανάτου του οργανισμού ένεκα έλλειψης οξυγόνου από τον θάνατο ένεκα τοξικότητας. Συνεπώς επαρκή επίπεδα οξυγόνου πρέπει να διατηρούνται κατά την διάρκεια του τεστ. Η επιλογή κατάλληλων ειδών ζώων είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας. Συνήθως χρησιμοποιούνται ψάρια σε τεστ-ενυδρεία, που περιέχουν διάφορες συγκεντρώσεις του υπό εξέταση υγρού απόβλητου και παρατηρείται αντίδραση του "βιοαισθητήρα".

Η τιμή TLm χαρακτηρίζεται επίσης ως LC₅₀ (Lethal Concentration, 50%). Η μέθοδος στηριζόμενη στις τιμές αυτές αναπτύχθηκε για μέτρηση της οξείας τοξικότητας. Χρόνια τοξικότητα είναι αυτή η επίπτωση που διαρκεί μικρά χρονικά διαστήματα, 1/10 και περισσότερο του ορίου ζωής. Τα φαινόμενα αυτά μπορούν να περιλαμβάνουν θάνατο, ελαττωμένη ανάπτυξη, ή μειωμένη αναπαραγωγή.

4.6 ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η σύσταση ενός αποβλήτου συσχετίζεται, ως ευνόητο, με την προέλευση του και αναφέρεται στην επίκαιρη ποσότητα φυσικών, χημικών και βιολογικών συστατικών. Σημειακές πηγές έχουν μία διακεκριμένη καταγωγή και η σύσταση τους καθορίζεται ποιοτικά και ποσοτικά από αυτήν. Η σύσταση μπορεί όμως να μεταβάλλεται χρονικά, π.χ. στην βιομηχανία, με αλλαγές στην διαδικασία παραγωγής και στα αστικά λύματα με αλλαγές των συνηθειών κατανάλωσης των κατοίκων σε εορτές και ακόμη κατά την διάρκεια την ημέρας. Γενικά, απόβλητα

σημειακών πηγών με διακεκριμένη σύσταση είναι εύκολα προσπελάσιμα σε επεξεργασία. Μη-σημειακές πηγές ρύπανσης που προκύπτουν από την διάχυτη χρήση (αυξημένη εντροπία) καταναλωτικών αγαθών, π.χ. φυτοφαρμάκων, λιπασμάτων, προωθητικών αερίων Spray και της ρύπανσης που περιέχεται σε νερά καταιγίδων είναι ιδιαίτερα δύσκολο να ελεγχθούν.

4.7 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

Αστικά λύματα χαρακτηρίζονται κυρίως από τις ανθρώπινες ακαθαρσίες, τα ούρα και τα απόνερα της οικιακής χρήσης

Εκτιμώμενη κατανάλωση νερού σε οίκους (lt /άτομο /ημέρα).	
ΝΕΡΟ ΓΙΑ ΠΟΣΗ ΚΑΙ ΜΑΓΕΙΡΕΜΑ	3-6
ΥΓΙΕΙΝΗ ΣΩΜΑΤΟΣ	8-12
ΜΠΑΝΙΟ / ΝΤΟΥΣ	30-45
ΟΙΚΙΑΚΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΑ	6-10
ΠΛΥΣΙΜΟ ΡΟΥΧΩΝ	20-30
ΠΛΥΣΙΜΟ ΠΙΑΤΩΝ	6-9
ΤΟΥΑΛΕΤΑ	30-45
ΠΛΥΣΙΜΟ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟΥ	3-5
ΠΟΤΙΣΜΑ	4-8

Όπως βλέπουμε, οι διαδικασίες πλυσίματος καταναλώνουν πολύ νερό και εμπλουτίζουν το λύμα με τα συστατικά των τασιενεργών ουσιών, οι οποίες αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό τμήμα του οργανικού φορτίου. Η σύσταση αστικών λυμάτων παρουσιάζεται παρακάτω. Ανάλογα με την συγκέντρωση αυτών των συστατικών κατατάσσεται το απόβλητο σε ισχυρό μέσο και ασθενές. Τα συστατικά και οι συγκεντρώσεις υπόκεινται σε ημερήσιες, εβδομαδιαίες, μηνιαίες και ετήσιες διακυμάνσεις.

Σύσταση αστικών λυμάτων

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΜΟΝΑΔΑ	ΑΣΘΕΝΕΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	
			ΜΕΣΟ	ΙΣΧΥΡΟ
ΟΛΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ (TS)	mg/l	350	720	1200
ΔΙΑΛΥΤΑ ΣΤΕΡΕΑ (ΟΛΙΚΑ)	mg/l	250	500	850
ΜΗ-ΠΤΗΤΙΚΑ	mg/l	145	300	525
ΠΤΗΤΙΚΑ	mg/l	105	200	325
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ	mg/l	100	220	350
ΜΗ-ΠΤΗΤΙΚΑ	mg/l	20	55	75
ΠΤΗΤΙΚΑ	mg/l	80	165	275
ΚΑΘΙΖΑΝΟΝΤΑ ΣΤΕΡΕΑ	mg/l	5	10	20
BOD ₅	mg/l	110	220	400
TOC	mg/l	80	160	290
COD	mg/l	250	500	1000
ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ	mg/l	20	40	85
ΟΡΓΑΝΙΚΟ	mg/l	8	15	35
NH ₄ ⁺	mg/l	12	25	50
NO ₂ ⁻	mg/l	0	0	0
NO ₃ ⁻	mg/l	0	0	0
ΟΛΙΚΟ P	mg/l	4	8	15
ΟΡΓΑΝΙΚΟ P	mg/l	1	3	5
ΑΝΟΡΓΑΝΟ P	mg/l	3	5	10
Cl	mg/l	30	50	100
SO ₄ ²⁻	mg/l	20	30	50
ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ	mg/l	50	100	200
ΛΙΠΟΕΙΔΗ / ΕΛΑΙΑ	mg/l	50	100	150
ΟΛΙΚΑ ΚΟΛΟΒΑΚΤΗΡΙΟΕΙΔΗ	Αρ./100ml	10 ⁶ -10 ⁷	10 ⁷ -10 ⁸	10 ⁷ -10 ⁸
ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ(VOC's)	mg/l	<100	100-400	>400

Ο μηχανικός εργάζεται στην πράξη με μέσες εμπειρικές τιμές, οι οποίες περιγράφουν τον ημερήσιο φορτίο ρύπανσης του αστικού λύματος ανά άτομο και την σύσταση του απόβλητου και θεωρούνται σημαντικές για την μελέτη και διαστασιολόγηση (design) μιας ΜΕΥΑ.

Μέσες τιμές της ημερήσιας ρύπανσης ανά κάτοικο (g/d)

	ΑΝΟΡΓΑΝΟ	ΟΡΓΑΝΙΚΟ	ΣΥΝΟΛΟ	BOD ₅	COD
ΚΑΘΙΖΑΝΟΝΤΑ ΥΛΙΚΑ	20	30	50	20	40
ΜΗ-ΚΑΘΙΖΑΝΟΝΤΑ	5	10	15	10	15
ΔΙΑΛΥΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	75	50	125	30	65
ΣΥΝΟΛΟ	100	90	190	60	120

Μέσες τιμές σύστασης αστικών λυμάτων (mg/l)

	ΑΝΟΡΓΑΝΟ	ΟΡΓΑΝΙΚΟ	ΣΥΝΟΛΟ	BOD ₅	COD
ΚΑΘΙΖΑΝΟΝΤΑ ΥΛΙΚΑ	20	30	50	20	40
ΜΗ- ΚΑΘΙΖΑΝΟΝΤΑ	5	10	15	10	15
ΔΙΑΛΥΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	75	50	125	30	65
ΣΥΝΟΛΟ	100	90	190	60	120

4.8 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

Οι ποσότητες των διαφόρων συστατικών του γάλακτος κυμαίνονται. Μονάχα κάποια όρια της διακύμανσης αυτής μπορούν να δοθούν. Αυτά φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Βασικό συστατικό	Όρια διακύμανσης	Μέση τιμή
Νερό	85,5-89,5	87,5
Ολικά στερεά	10,5-14,5	13,0
Λίπος	2,5-6,0	3,9
Πρωτεΐνες	2,9-5,0	3,4
Λακτόζη	3,6-5,5	4,8
Μέταλλα	0,6-0,9	0,8

Πέρα από τα ολικά στερεά, για τη μελέτη της σύστασης του γάλακτος χρησιμοποιείται και το μέγεθος των στερεών χωρίς τα λίπη (SNF), το οποίο προκύπτει από τα ολικά στερεά αφαιρώντας τα λίπη. Το pH του γάλακτος κυμαίνεται από 6,5 έως 6,7.

Είναι εμφανές ότι η σύσταση του γάλακτος προσεγγίζει ικανοποιητικά τη σύσταση των αστικών λυμάτων, κυρίως επειδή τα περισσότερα συστατικά των αστικών λυμάτων προέρχονται από την ανθρώπινη διατροφή, και το γάλα περιέχει τα περισσότερα από τα οργανικά συστατικά που λαμβάνει ο άνθρωπος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ-ΠΑΛΑΙΟΤΕΡΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ

Το ζήτημα της απομάκρυνσης φαινολών και ρυπαντικών φορτίων από υδατικά διαλύματα από γαιάνθρακα, εξαιτίας του φαινομένου της προσρόφησης, έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές. Το αντικείμενό μας ήταν πρωτοποριακό γιατί όλοι οι άλλοι χρησιμοποίησαν συστήματα τύπου batch και όχι στήλη, ενώ τόσο οι ποσότητες δειγμάτων άνθρακα όσο και οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων σε φαινόλες ή άλλους ρυπαντές ήταν πολύ χαμηλές. Εμείς χρησιμοποιήσαμε ρεαλιστικές ποσότητες και πετύχαμε ουσιαστικό καθαρισμό αποβλήτων.

Οι C.Moreno-Castilla et al. το 1994 δημοσίευσαν paper στο οποίο παρουσίασαν τα αποτελέσματά τους πάνω στην προσρόφηση κάποιων φαινολών από ενεργοποιημένα δείγματα μη-επεξεργασμένου και ξηρού βιτουμενούχου γαιάνθρακα. Αυτοί κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, όσον αφορά τον άνθρακα, η ικανότητα προσρόφησης των δειγμάτων εξαρτάται από το εμβαδόν της επιφάνειας και το πορώδες του δείγματος. Άνθρακες με μεγαλύτερο βαθμό ενεργοποίησης έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα. Οι δεσμοί συγκράτησης ήταν ηλεκτρικής φύσης και δημιουργούνταν μεταξύ της επιφάνειας του άνθρακα και του αρωματικού δακτυλίου των μορίων της φαινόλης. Επίσης η ικανότητα προσρόφησης εξαρτάται από το pH, και μάλιστα όσο το pH αυξάνει, η προσρόφηση μειώνεται.

Σύμφωνα με δημοσίευση που έγινε το 2000 στο «Journal of Colloid and Interface Science» πάνω στην προσρόφηση φαινολών σε υδατικά διαλύματα, σε ενεργοποιημένα δείγματα βιτουμενιούχου άνθρακα με διαφορετικά επίπεδα ενεργοποίησης, η ικανότητα προσρόφησης φαινολών αυξάνει μεν, αλλά δεν αυξάνει αναλογικά με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του άνθρακα.

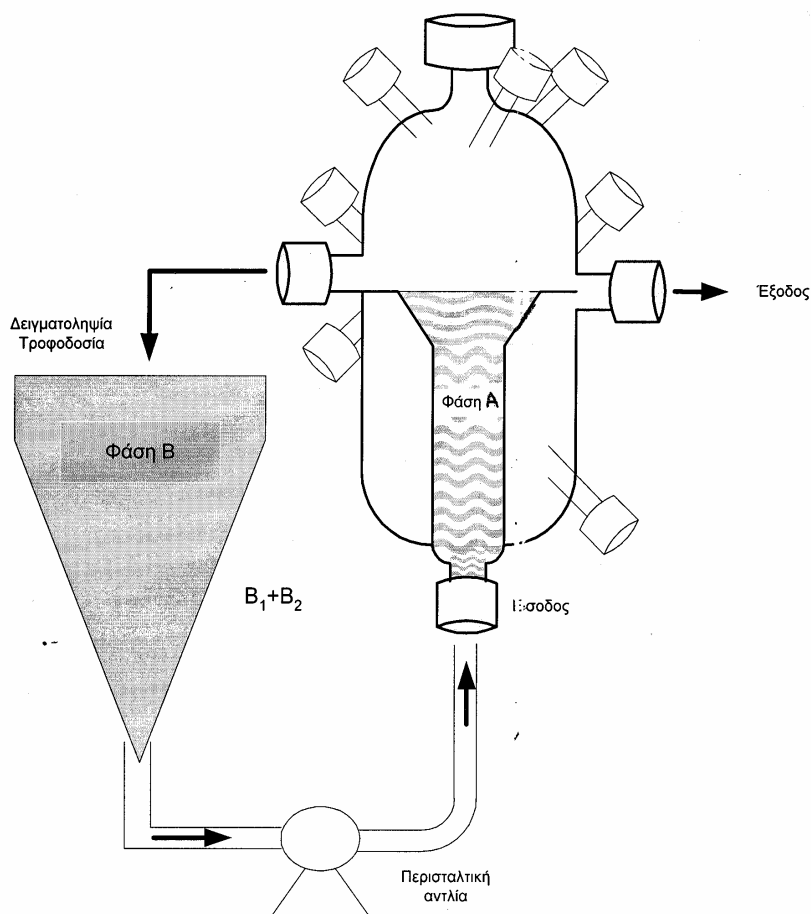
Οι Stephen J. Allen, Lisa J. Whitten, Margaret Murray, Orna Duggan & Pauline Brown το 1996 δημοσίευσαν paper στο οποίο παρουσίασαν τα αποτελέσματά τους πάνω στην προσρόφηση κάποιων ρυπαντών από ενεργοποιημένα και μη δείγματα τύρφης και λιγνίτη. Ερεύνησαν την ικανότητα προσρόφησης χρωστικών και μετάλλων από λύματα και NO₂ από αέρια, από ενεργοποιημένα και μη δείγματα τύρφης και λιγνίτη. Καθορίστηκαν οι ισόθερμες, έτσι ώστε να επιτευχθεί η πλήρης προσροφητική ικανότητα ρυπαντών από τα δείγματα. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε συνθήκες batch και έγιναν για τον προσδιορισμό της κινητικής προσρόφησης των χρωστικών και των μεταλλικών ιόντων, ενώ μοντέλα μεταφοράς εξετάστηκαν για να προβλέψουν την πτώση της συγκέντρωσης των ρυπαντών. Αποδείχθηκε ότι η κινητική της προσρόφησης ακολουθούσε το Μοντέλο Langmuir. Ένα προηγούμενο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει τη διαδικασία και

προέβλεψε επιτυχώς την προσρόφηση μεταλλικών ιόντων σε συνθήκες batch. Δεν συνέβη το ίδιο με την προσρόφηση χρωστικής οργανικής ουσίας από τύρφη, όπου οι προβλέψεις του μοντέλου δεν ήταν επιτυχείς. Όσον αφορά το NO₂, ο τύπος καθώς και ο βαθμός της ενεργοποίησης επηρεάζουν άμεσα την προσρόφηση. Όσο αυξάνει ο βαθμός ενεργοποίησης αυξάνει η επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων του δείγματος, και μαζί τους και η ικανότητα προσρόφησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα πειράματα διεξήχθησαν στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος «Η χρήση των Ελληνικών γαιανθράκων για τον καθαρισμό απόνερων ελαιουργείων, αστικών λυμάτων και πόσιμου νερού». Συγκεκριμένα, το πειραματικό μέρος της διπλωματικής ετούτης εργασίας ασχολήθηκε με τα δύο πρώτα, δηλαδή με τον καθαρισμό απόνερων ελαιουργείων (κατσίγαρος) και αστικών λυμάτων. Για να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα των διαφόρων δειγμάτων λιγνίτη που χρησιμοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Γαλλικού οξέος (3,4,5 τριυδροξυβενζοϊκό οξύ) σαν προσομοίωση κατσίγαρου και διάλυμα ορού γάλακτος σαν προσομοίωση αστικών λυμάτων.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται παρακάτω. Το δείγμα εισαγόταν στη δεξαμενή ανακύκλωσης, από όπου παίρναμε τα δείγματα για μέτρηση. Με τη βοήθεια παλμικής αντλίας το διάλυμα περνούσε από τη στήλη λιγνίτη, η οποία ήταν ρευστοστερεή, και κατέληγε πάλι στην δεξαμενή, ανακυκλώνονταν δηλαδή συνεχώς.



Συγκεκριμένα, όσον αφορά τη στήλη του λιγνίτη, ο όγκος της μέχρι το σημείο εξόδου είναι 230ml. Ο όγκος της κυλινδρικής, ο οποίος και πληρωνόταν με το δείγμα λιγνίτη, είναι 130ml ενώ για να πληρωθεί τελείως συνήθως απαιτούνταν περί τα 85-90gr δείγματος λιγνίτη.

Η δεξαμενή ήταν αρκετά μεγάλη, ίσως πολύ μεγαλύτερη από ότι χρειαζόταν, με όγκο 20lt. Ο όγκος των διαλυμάτων τα οποία και μεταφέρονταν στη στήλη ήταν 3lt. Αυτό δεν είχε κάποια συνέπεια στα πειράματά μας, απλά κάποιες διαδικασίες όπως για παράδειγμα το πλύσιμό της μετά το πέρας κάθε πειράματος, ήταν πιο επίπονες. Παρά τις αρκετές προσπάθειές μας, δεν στάθηκε ικανό να βρεθεί κατάλληλη δεξαμενή μικρότερου όγκου στην τοπική αγορά.

Οι σωλήνες έχουν διάμετρο 0,8cm και είναι εξαιρετικά ευλύγιστοι για να μην υπάρχουν προβλήματα με την παλμική αντλία. Ο συνολικός όγκος τους που καταλαμβάνεται από το όποιο διάλυμα σε αυτούς είναι 150ml.

Όσον αφορά την ταχύτητα της παλμικής αντλίας, επιλέχθηκε η χαμηλότερη δηλαδή οι 20rpm, και η ροή σε όλα τα πειράματα ήταν σταθερή και ίση με 250ml/min.

5.1 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΠΟΝΕΡΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΟΥ

Η κύρια τοξικότητα του Κατσίγαρου οφείλεται στο σύνολο των φαινολών που περιέχει, οι οποίες μετρούνται συνολικά σε ισοδύναμα ppm Γαλλικού ή Καφεϊκού οξέος. Για την προσομοίωση των Απόνερων Ελαιουργείου είχαμε σκοπό να χρησιμοποιήσουμε διάλυμα Γαλλικού ή Καφεϊκού οξέος σε συγκεντρώσεις κοντινές στις αντίστοιχες ισοδύναμες του Κατσίγαρου. Τελικά επιλέχθηκε η χρήση διαλύματος Γαλλικού οξέος.

5.1.1 Πρότυπες Καμπύλες

Για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση Γαλλικού οξέος, τα δείγματα μετά από κατάλληλη αραιώση φωτομετρούνταν για την μέτρηση της απορρόφησης με χρήση φασματοφωτομέτρου. Από την ένδειξη του φασματοφωτομέτρου με κατάλληλη αναγωγή θα υπολογίζαμε την συγκέντρωση. Για να γίνει όμως αυτό έπρεπε να γίνουν οι κατάλληλες καμπύλες αναφοράς που να συνδέουν συγκέντρωση σε φαινόλη με απορρόφηση. Οι καμπύλες αναφοράς που έγιναν ήταν τέσσερις, ούτως ώστε να επιλεγεί η ακριβέστερη και ενδεικτικότερη για την περίπτωση μας. Συγκεκριμένα έγιναν οι εξής καμπύλες αναφοράς:

ΚΑΜΠΥΛΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΚΑΦΕΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ - 725nm

Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια FC και Na₂CO₃ 35%. Αφού φτιάχναμε τα διαλύματα Καφεϊκού οξέος σε απιονισμένο νερό, με την κατάλληλη κάθε φορά συγκέντρωση, προσθέταμε 250μl αντιδραστηρίου FC, μετά από 3 λεπτά προσθέταμε 1ml αντιδραστηρίου Na₂CO₃ 35% και μετά από 1 ώρα φωτομετρούσαμε για την μέτρηση της απορρόφησης στο φασματοφωτόμετρο στα 725nm με πλαστικές κυψελίδες, έχοντας σαν τυφλό διάλυμα αναφοράς απιονισμένο νερό στο οποίο είχε ακολουθηθεί η ίδια διαδικασία προσθήκης αντιδραστηρίων. Η μορφή της καμπύλης είναι:

$$\psi = 0,0084x + 0,061 \quad , \quad R^2 = 0,9947$$

όπου x:συγκέντρωση διαλύματος σε Καφεϊκό οξύ(μg/10ml) και ψ:απορρόφηση

ΚΑΜΠΥΛΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΓΑΛΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ - 725nm

Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια FC και Na₂CO₃ 35%. Αφού φτιάχναμε τα διαλύματα Γαλλικού οξέος σε απιονισμένο νερό, με την κατάλληλη κάθε φορά συγκέντρωση, προσθέταμε 250μl αντιδραστηρίου FC,

μετά από 3 λεπτά προσθέταμε 1ml αντιδραστηρίου Na_2CO_3 35% και μετά από 1 ώρα φωτομετρούσαμε για την μέτρηση της απορρόφησης στο φασματοφωτόμετρο στα 725nm με πλαστικές κυψελίδες, έχοντας σαν τυφλό διάλυμα αναφοράς απιονισμένο νερό στο οποίο είχε ακολουθηθεί η ίδια διαδικασία προσθήκης αντιδραστηρίων. Η μορφή της καμπύλης είναι:

$$\psi = 0,0089x + 0,0221 \quad , \quad R^2 = 0,9882$$

όπου x:συγκέντρωση διαλύματος σε Γαλλικό οξύ($\mu\text{g}/10\text{ml}$) και ψ :απορρόφηση

Ο τρόπος με τον οποίο έγιναν οι μετρήσεις για να κατασκευαστούν οι παραπάνω καμπύλες αποτελούν την παραδοσιακή μέθοδο, καθιερωμένη μέχρι προσφάτως. Αυτή η μέθοδος είναι εξαιρετικά χρονοβόρα και επίπονη, ενώ ενέχει πολλές πιθανότητες σφάλματος εξαιτίας της πολυπλοκότητάς της. Τέλος δεν πρέπει να παραβλέπουμε την επικινδυνότητά της από την χρήση του ιδιαιτέρως τοξικού αντιδραστηρίου FC.

Πρόσφατα δημοσιεύτηκε μια άλλη πρωτοποριακή μέθοδος μετρήσεων. Σύμφωνα με αυτήν το διάλυμα φωτομετρείται χωρίς την προσθήκη αντιδραστηρίων απευθείας στα 280nm. Αυτή τη φορά όμως απαιτείται η χρήση κυψελίδων χαλαζία, οι οποίες είναι πολύ ακριβές και ευαίσθητες. Η χρήση της παραπάνω μεθόδου μπορούμε να πούμε ότι θα μας «έλυne τα χέρια», έπρεπε όμως πρώτα να την δοκιμάσουμε και να την αξιολογήσουμε.

ΚΑΜΠΥΛΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΚΑΦΕΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ - 280nm

Σε αυτή την περίπτωση φτιάχναμε τα διαλύματα Καφεϊκού οξέος σε απιονισμένο νερό, με την κατάλληλη κάθε φορά συγκέντρωση, και κατόπιν φωτομετρούσαμε για την μέτρηση της απορρόφησης στο φασματοφωτόμετρο στα 725nm, με χρήση κυψελών χαλαζία, έχοντας σαν τυφλό διάλυμα αναφοράς απιονισμένο νερό. Η μορφή της καμπύλης είναι:

$$\psi = 0,0067x + 0,0342 \quad , \quad R^2 = 0,9993$$

όπου x:συγκέντρωση διαλύματος σε Καφεϊκό οξύ($\mu\text{g}/10\text{ml}$) και ψ :απορρόφηση

ΚΑΜΠΥΛΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΓΑΛΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ - 280nm

Σε αυτή την περίπτωση φτιάχναμε τα διαλύματα Γαλλικού οξέος σε απιονισμένο νερό, με την κατάλληλη κάθε φορά συγκέντρωση, και κατόπιν φωτομετρούσαμε για την μέτρηση της απορρόφησης στο φασματοφωτόμετρο στα 280nm, με χρήση κυψελών χαλαζία, έχοντας σαν τυφλό διάλυμα αναφοράς απιονισμένο

νερό. Η μορφή της καμπύλης είναι:

$$\psi = 0,0033x - 0,0064 \quad , \quad R^2 = 0,9993$$

όπου x:συγκέντρωση διαλύματος σε Γαλλικό οξύ(μg/10ml) και ψ:απορρόφηση

Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες που κατασκευάστηκαν με χρήση της τελευταίας μεθόδου εκτός από απλούστερες αποδείχτηκαν και ακριβέστερες.

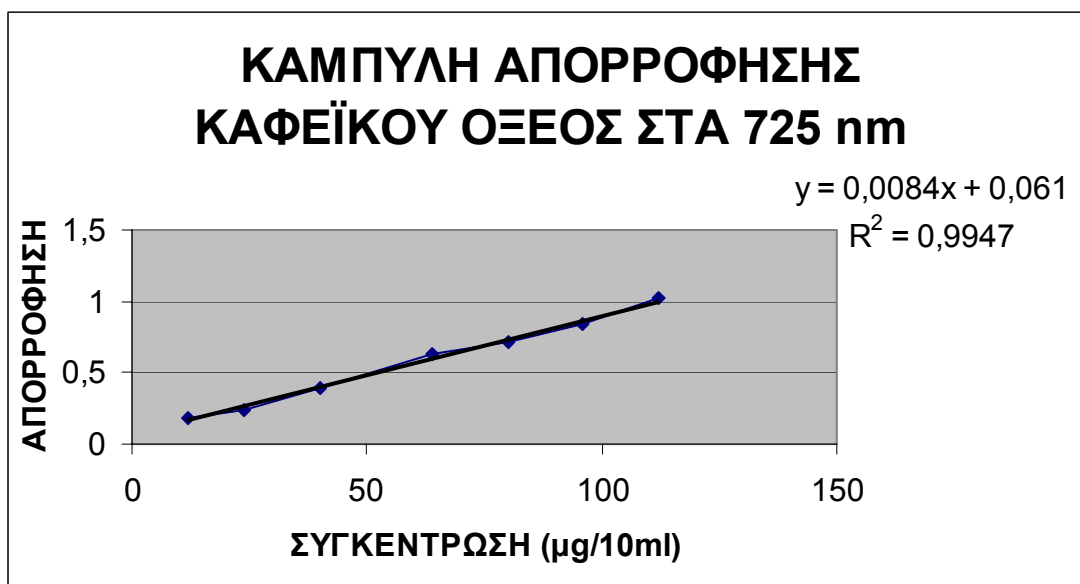
Μετά από προσεκτική αξιολόγηση και σύγκριση των παραπάνω πρότυπων καμπυλών επιλέχθηκε η τελευταία λόγω της αξιοπιστίας και συνάμα απλότητάς της. Έτσι σε όλα τα πειράματα οι μετρήσεις απορρόφησης έγιναν στα 280nm ενώ για την αντιστοίχιση της μετρούμενης απορρόφησης με συγκέντρωση χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση

$$\psi = 0,0033x - 0,0064$$

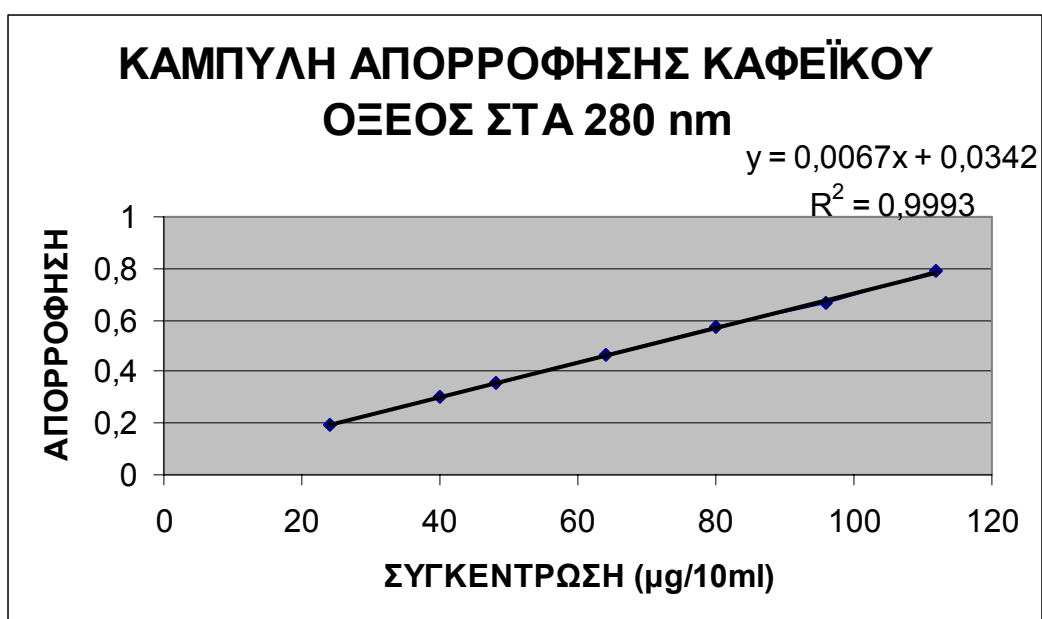
όπου x:συγκέντρωση διαλύματος σε Γαλλικό οξύ(μg/10ml) και ψ:απορρόφηση

Οι πίνακες συγκέντρωσης - απορρόφησης καθώς και οι γραφικές παραστάσεις ακολουθούν παρακάτω.

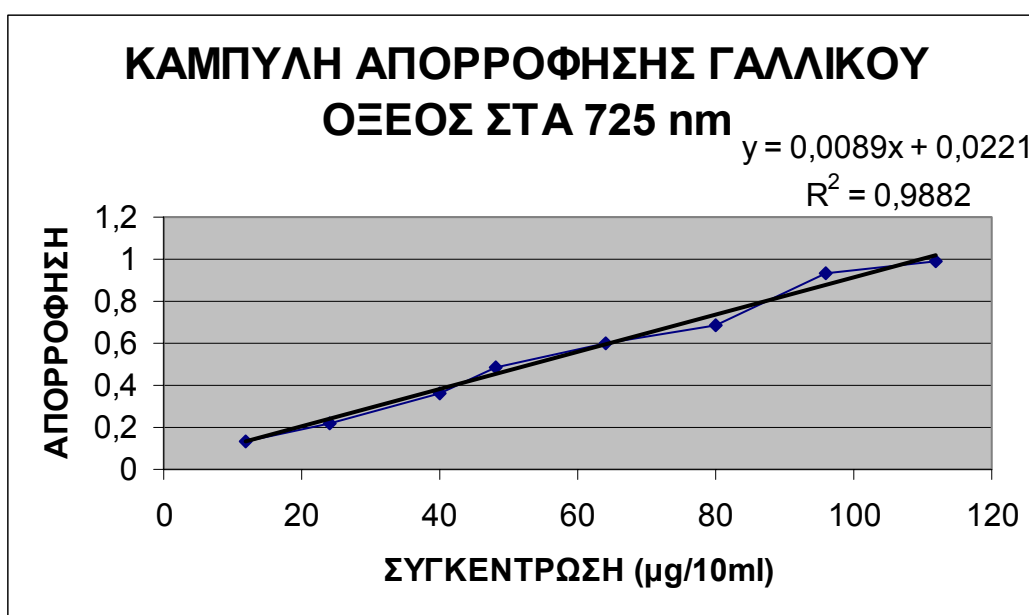
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(μg/10ml)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ
12	0,1853
24	0,2321
40	0,3917
64	0,6285
80	0,7198
96	0,8478
112	1,0166



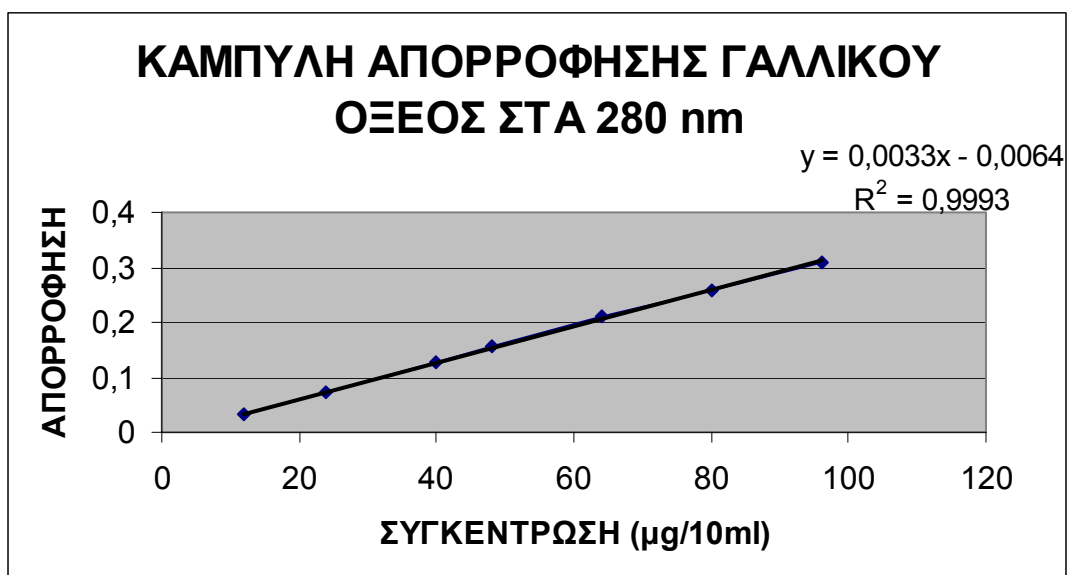
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(μg/10ml)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ
24	0,1934
40	0,2992
48	0,3591
64	0,4688
80	0,574
96	0,6671
112	0,7894



ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(μg/10ml)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ
12	0,1302
24	0,2228
40	0,3646
48	0,4822
64	0,5963
80	0,6819
96	0,9318
112	0,9906



ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(μg/10ml)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ
12	0,0326
24	0,0712
40	0,1259
48	0,1547
64	0,2108
80	0,2567
96	0,3099



5.1.2 Διαδικασία Πειράματος

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Αρχικά παρασκευάζαμε το διάλυμά μας. Στα πρώτα τρία πειράματα παρασκευάσαμε 3lt διαλύματος Γαλλικού οξέος συγκέντρωσης 3000 ppm, ενώ στα υπόλοιπα 3lt διαλύματος Γαλλικού οξέος συγκέντρωσης 2000 ppm. Για να γίνει αυτό διαλύσαμε 9gr και 6gr αντιστοίχως καθαρού Γαλλικού οξέος σε 3lt απιονισμένου νερού και το μεταφέραμε στη δεξαμενή ανακύκλωσης.

ΠΛΗΡΩΣΗ ΣΤΗΛΗΣ

Η στήλη πληρωνόταν κάθε φορά με το δείγμα λιγνίτη, το οποίο πριν την έναρξη κάθε πειράματος ξεπλενόταν καλά με 3 περίπου lt απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση μικρών σωματιδίων, που με τη μορφή θολερότητας δημιουργούσαν προβλήματα στις μετρήσεις.

ΑΝΤΛΙΑ

Η αντλία που χρησιμοποιήθηκε είναι περισταλτική. Η ταχύτητα που ορίζαμε ήταν 20 rpm και η ροή ήταν συνεχώς ίση περίπου με 250 ml/min.

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Πριν από κάθε δειγματοληψία ανακινούσαμε καλά την δεξαμενή ανακύκλωσης, ούτως ώστε να έχουμε τη μέγιστη δυνατή ομογενοποίηση στο δείγμα. Κατόπιν, με τη βοήθεια ενός σιφωνίου των 10ml, παίρναμε περίπου 10ml δείγματος από την δεξαμενή, το οποίο και διηθίζαμε δυο φορές με τη χρήση syringe filter και φίλτρα hydrophilic acrylic copolymer 0,45μm για την απομάκρυνση σωματιδίων λιγνίτη που εξαιτίας της ρευστοστερεής μορφής της στήλης πάντα υπήρχαν. Αυτή η διαδικασία ακολουθούταν και στην αρχή του πειράματος, πριν την έναρξη και γι'αυτό στα πειράματα όπου το αρχικό διάλυμα ήταν 2000 ppm η αρχική συγκέντρωση μετριοίταν λίγο χαμηλότερη, αφού παρατηρούνταν φαινόμενα προσρόφησης λόγω της μεμβράνης. Έπειτα, για να ετοιμάσουμε το δείγμα για μέτρηση, κάνουμε αραιώση 1:250 . Κάνοντας χρήση της μικροπιπέτας παίρναμε 1ml από το ήδη διηθημένο δείγμα, το μεταφέραμε σε μια ογκομετρική φιάλη των 250ml και συμπληρώναμε με απιονισμένο νερό(249ml). Στα πρώτα τρία πειράματα η αραιώση ήταν 1:200 .

ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ(hrs μετά την έναρξη του πειράματος)

0 , 0.5 , 1 , 2 , 3 , 4 , 8 , 12 , 24

*Τις περισσότερες φορές δεν έγιναν όλες οι παραπάνω μετρήσεις, εξαιτίας του εκάστοτε δείγματος λιγνίτη.

ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Μετρούσαμε πάντα την απορρόφηση του διαλύματος, με χρήση φασματοφωτόμετρου, στα 280nm χρησιμοποιώντας κυψέλες χαλαζία. Αντιστοιχίζαμε τις τιμές αυτές τις απορρόφησης με τιμές συγκέντρωσης του διαλύματος σε Γαλλικό οξύ κάνοντας χρήση της καμπύλης αναφοράς που έχουμε ετοιμάσει.

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

-Φασματοφωτόμετρο SHIMADZU Co, UV mini-1240 για μέτρηση αποσβέσεων στα 280nm.

-Ορθογώνιες κυψελίδες χαλαζία.

-Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0,001 gr.

-Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0,01 gr.

-Φορητό pHμετρο CRISON 507.

-Φασματοφωτόμετρο HACH INDUSTRIES για μέτρηση COD με κωδικοποιημένες μετρήσεις.

-Περισταλτική αντλία PERCOM N-M στις 20rpm.

-Φίλτρα GELMAN SCIENCES 0,45μm.

-Φίλτρα απλά WHATMAN 1 για διήθηση υπό κενό.

-Αντλία για διήθηση υπό κενό.

-Μικροπιπέτα ακριβείας.

-Καφεϊκό οξύ SIGMA C0625.

- Γαλλικό οξύ SIGMA G7384.
- Αντιδραστήρια για μέτρηση COD HACH reactors.
- Σιφώνια των 1,2,5,10 ml.
- Διάφορες ογκομετρικές φιάλες.
- Διάφορα ποτήρια ζέσεως.
- Syringe Filter των 25 ml.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΛΙΓΝΙΤΗ

Τα δείγματα λιγνίτη που εξετάστηκαν σε κάθε πείραμα καθώς και η ποσότητα και το κλάσμα του δείγματος κάθε φορά παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

ΔΕΙΓΜΑ ΛΙΓΝΙΤΗ	ΚΛΑΣΜΑ(ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ)	ΠΟΣΟΤΗΤΑ
K1B	- 4,75 +3,35 mm	80,41gr
K1A	- 4,75 +3,35 mm	79,79gr
K1A(ΣΥΝΕΧΕΙΑ)*	- 4,75 +3,35 mm	79,79gr
ΑΡΓΙΛΩΔΕΣ	- 4,75 +3,35 mm	97,85gr
K1A	- 3,35 +2,36 mm	90,02gr
K1A(ΣΥΝΕΧΕΙΑ)*	- 3,35 +2,36 mm	90,02gr
K1A	- 2 +1 mm	87,25gr
K1A ph1(φυσικά ενεργ.)	- 3,35 +2,36 mm	15,04gr
K1A ph (φυσικά ενεργ.)	- 3,35 +2,36 mm	11,20gr
K1 chem6(χημικά ενεργ.)	900/100/0,5/150	12,40gr
K1 chem5(χημικά ενεργ.)	900/10/9/150	10,99gr

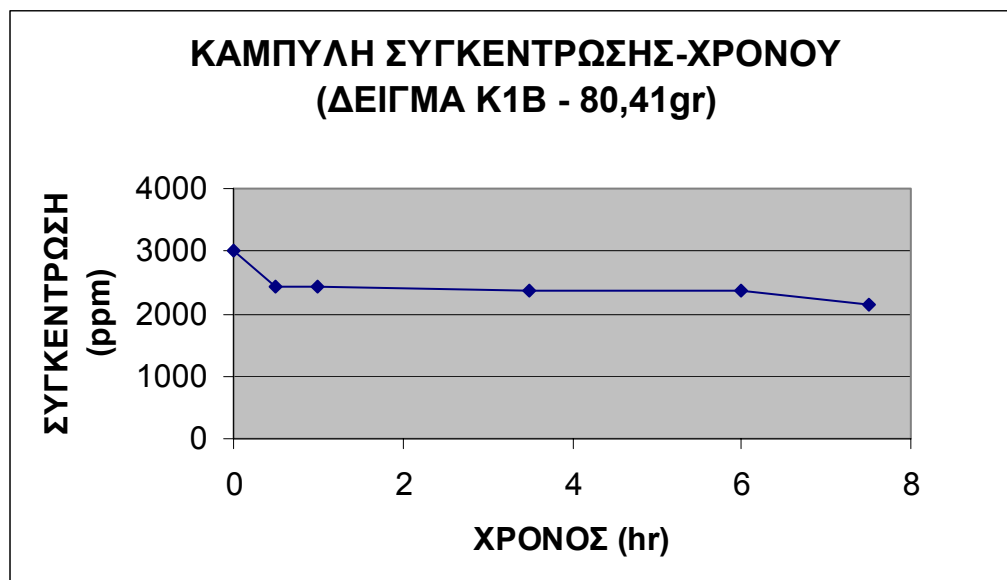
*Στις δυο περιπτώσεις όπου αναφέρεται η επεξήγηση ΣΥΝΕΧΕΙΑ τα δείγματα λιγνίτη είναι τα ίδια που χρησιμοποιήθηκαν στο αμέσως προηγούμενο πείραμα, τα οποία ξεπλύθηκαν καλά με 5 περίπου lt απιονισμένο νερό και επαναχρησιμοποιήθηκαν.

5.1.3 Αποτελέσματα

Οι πίνακες συγκέντρωσης - χρόνου - απορρόφησης καθώς και οι γραφικές παραστάσεις χρόνου - απορρόφησης ακολουθούν παρακάτω.

K1B - 80,41gr

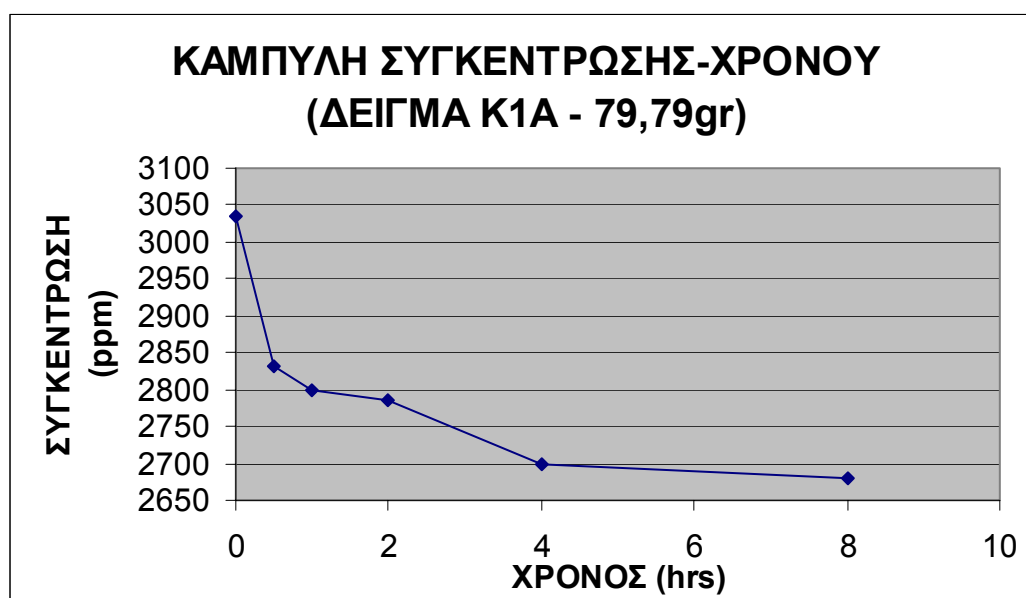
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ(hr)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Δ/ΤΟΣ(%)
0,4687	0	3000	0
0,3776	0,5	2421	19
0,3771	1	2417	19
0,3717	3,5	2383	21
0,3689	6	2365	21
0,3359	7,5	2152	28



Το δείγμα αυτό έδωσε πάρα πολύ καλά αποτελέσματα, αλλά οι μετρήσεις είναι λίγο επισφαλείς, καθότι ήταν το πρώτο πείραμα που κάναμε και χρησιμοποιήθηκαν μόνο ενδεικτικά.

K1A - 79,79gr

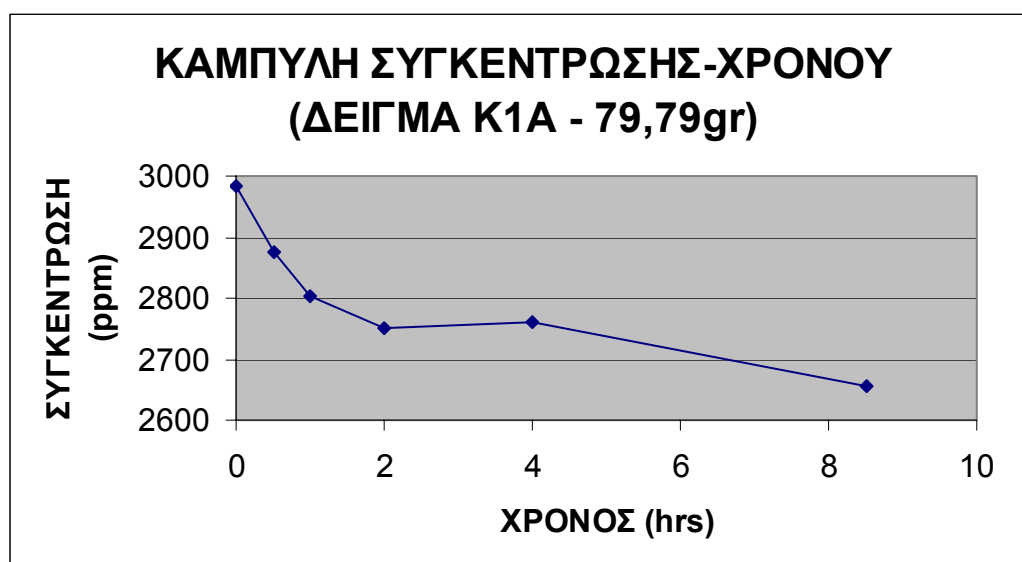
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ(hr)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Δ/ΤΟΣ(%)
0,4728	0	3035	0
0,4413	0,5	2832	7
0,4364	1	2800	8
0,4342	2	2786	8
0,4209	4	2700	11
0,4178	8	2680	12



Έχουμε αρκετά καλά αποτελέσματα και ορθή μορφή της γραφικής μας παράστασης.

K1A - 79,79gr

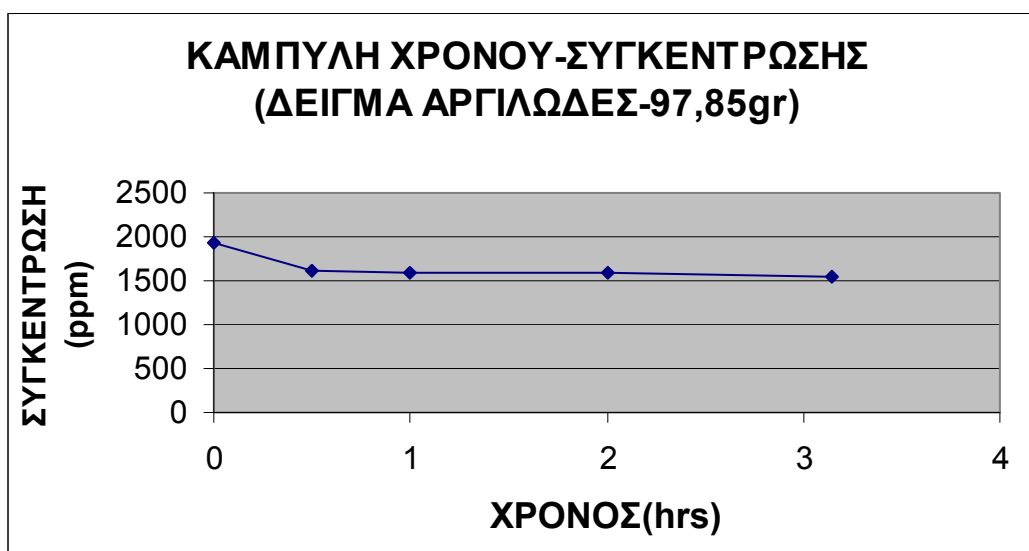
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Δ/ΤΟΣ(%)
0,4647	0	2983	0
0,4482	0,5	2876	4
0,4368	1	2803	6
0,4287	2	2750	8
0,4301	4	2759	7
0,4141	8,5	2656	11



Παρότι το δείγμα K1A είχε ήδη χρησιμοποιηθεί μείωνε ικανοποιητικά τη συγκέντρωση Γαλλικού οξέος για πάνω από 8hrs. Αυτό μας δείχνει είτε ότι το δείγμα λιγνίτη δεν είχε κορεστεί, είτε ότι το ξέπλυμα το αναζωογόνησε.

ΑΡΓΙΛΩΔΕΣ - 97,85gr

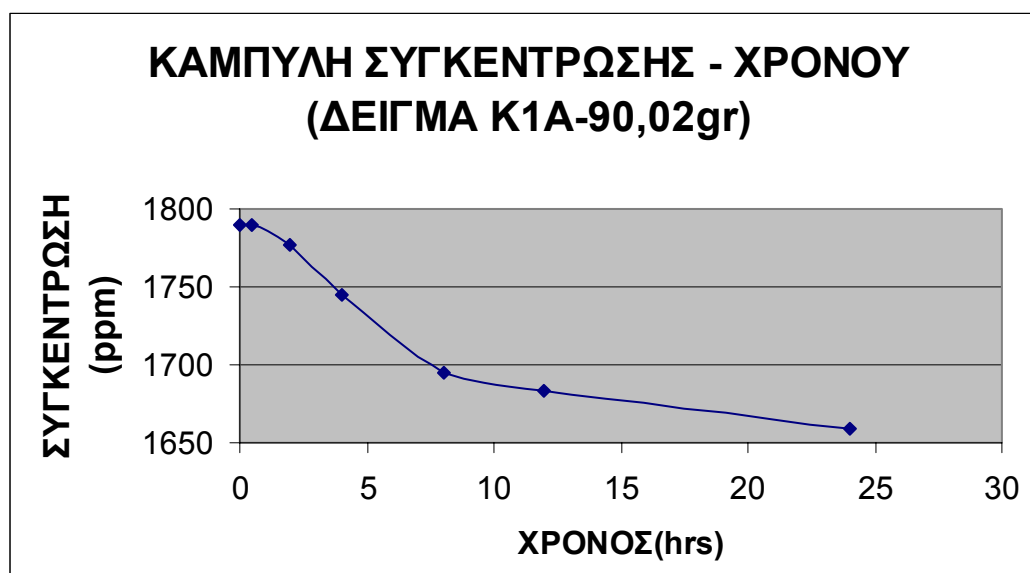
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Δ/ΤΟΣ(%)
0,2422	0	1934	0
0,2034	0,5	1621	16
0,1998	1	1592	18
0,2004	2	1597	17
0,1945	3,15	1549	20



Το αργιλώδες δείγμα έδωσε πάρα πολύ καλά αποτελέσματα, αν και λόγω της υφής του ένα μεγάλο μέρος του διαβρώθηκε και μεταφέρθηκε ακόμα και μέσα στη δεξαμενή ανακύκλωσης. Γι' αυτό και το πείραμα διήρκεσε μόνο 3,15hrs.

K1A- 90,02gr

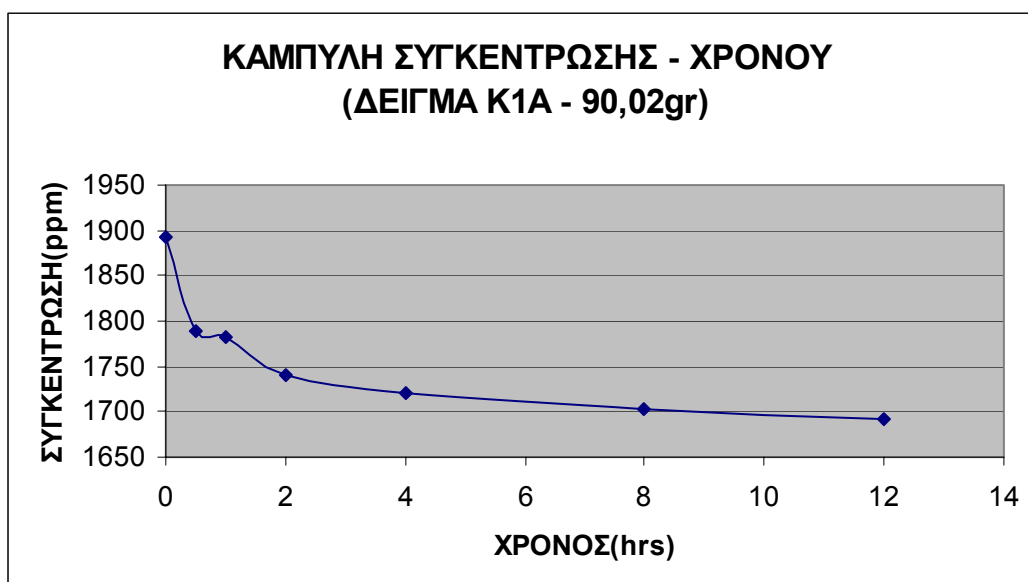
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Δ/ΤΟΣ(%)
0,2244	0	1790	0
0,2244	0,5	1790	0
0,2227	2	1777	1
0,2187	4	1744	3
0,2126	8	1695	5
0,2112	12	1684	6
0,2081	24	1659	7



Σε αυτό το δείγμα βλέπουμε ότι έχουμε ομοιόμορφη πτώση της συγκέντρωσης, η οποία αν και δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη είναι συνεχής για 24hrs!

K1A- 90,02gr

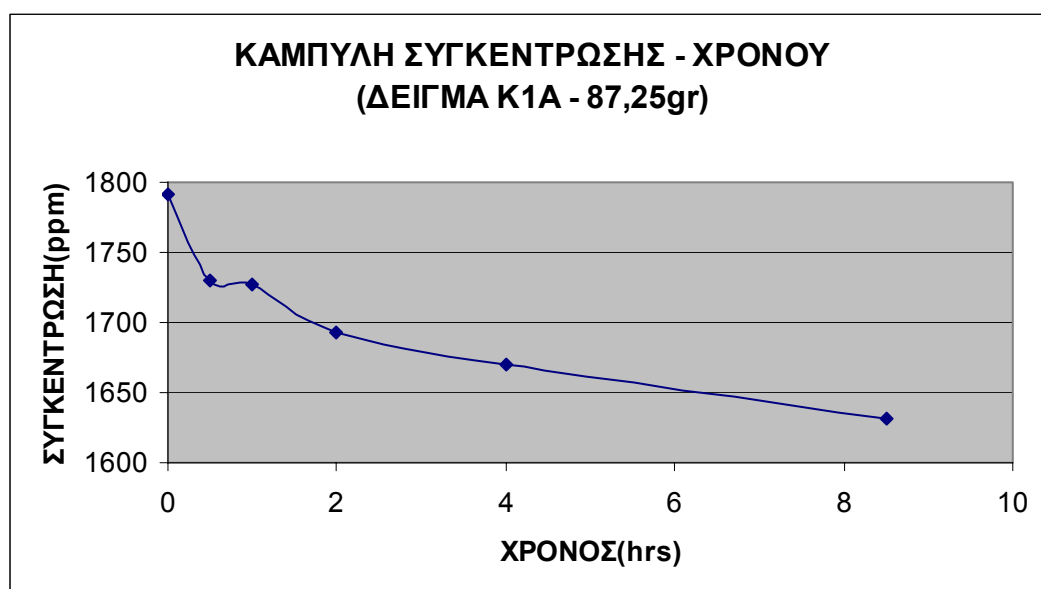
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Δ/ΤΟΣ(%)
0,2372	0	1894	0
0,2241	0,5	1788	6
0,2234	1	1782	6
0,2181	2	1740	8
0,2158	4	1721	9
0,2137	8	1704	10
0,2123	12	1693	11



Παρότι το δείγμα K1A είχε ήδη χρησιμοποιηθεί, μείωνε ικανοποιητικά τη συγκέντρωση Γαλλικού οξέος για πάνω από 12hrs και μάλιστα με καλύτερα αποτελέσματα. Αυτό μας δείχνει είτε ότι το δείγμα λιγνίτη δεν είχε κορεστεί, είτε ότι το ξέπλυμα το αναζωογόνησε. Αν λάβουμε υπόψη ότι το προηγούμενο δείγμα είχε χρησιμοποιηθεί για 24hrs, μάλλον μιλάμε για αναζωογόνηση.

K1A - 87,25gr

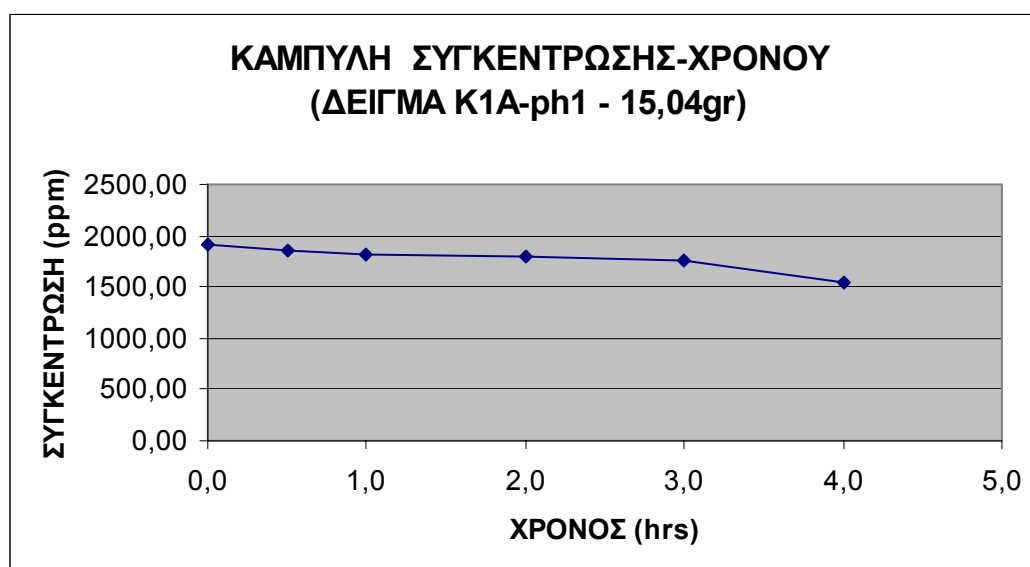
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Δ/ΤΟΣ(%)
0,2245	0	1791	0
0,2170	0,5	1731	3
0,2165	1	1727	4
0,2124	2	1694	5
0,2094	4	1669	7
0,2047	8,5	1631	9



Έχουμε επίσης πολύ καλά αποτελέσματα από μια διαφορετική και μικρότερη κοκκομετρία που, τηρουμένων των αναλογιών, είναι η καλύτερη μέχρι στιγμής.

K1A ph1 - 15,04gr

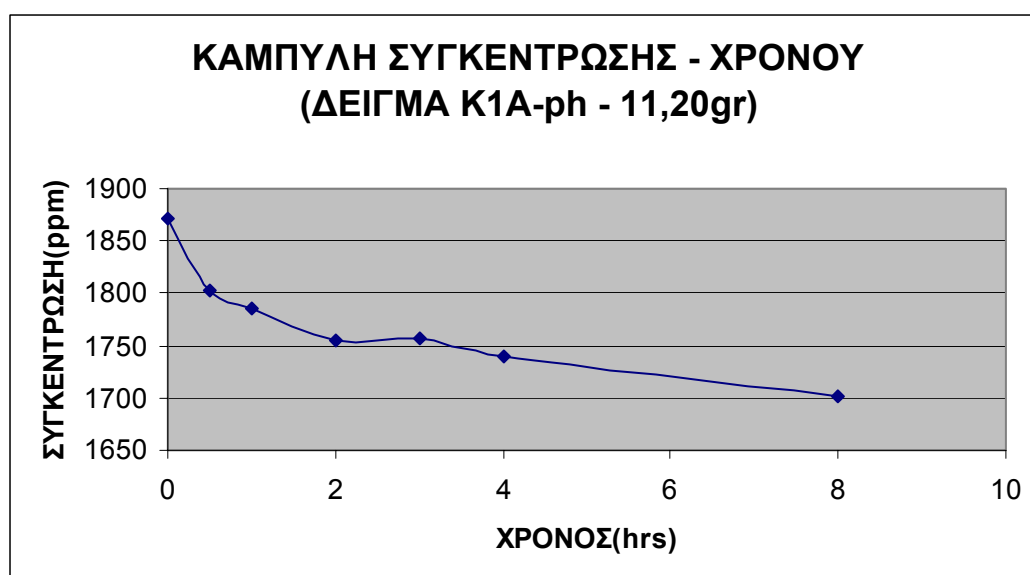
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Δ/ΤΟΣ(%)
0,2401	0	1917	0
0,2316	0,5	1848	4
0,2278	1	1818	5
0,2264	2	1806	6
0,2205	3	1759	8
0,1948	4	1552	19



Το πρώτο πείραμα με ενεργοποιημένο δείγμα είχε τουλάχιστον εντυπωσιακά αποτελέσματα. Μόλις 15gr δείγματος μας έδωσαν πτώση συγκέντρωσης που αγγίζει το 20%, και μάλιστα σε 4hrs μόνο! Αυτό βέβαια ως ένα βαθμό ήταν αναμενόμενο λόγω της αύξησης της ειδικής επιφάνειας του λιγνίτη που προκάλεσε η ενεργοποίηση.

K1A ph - 11,20gr

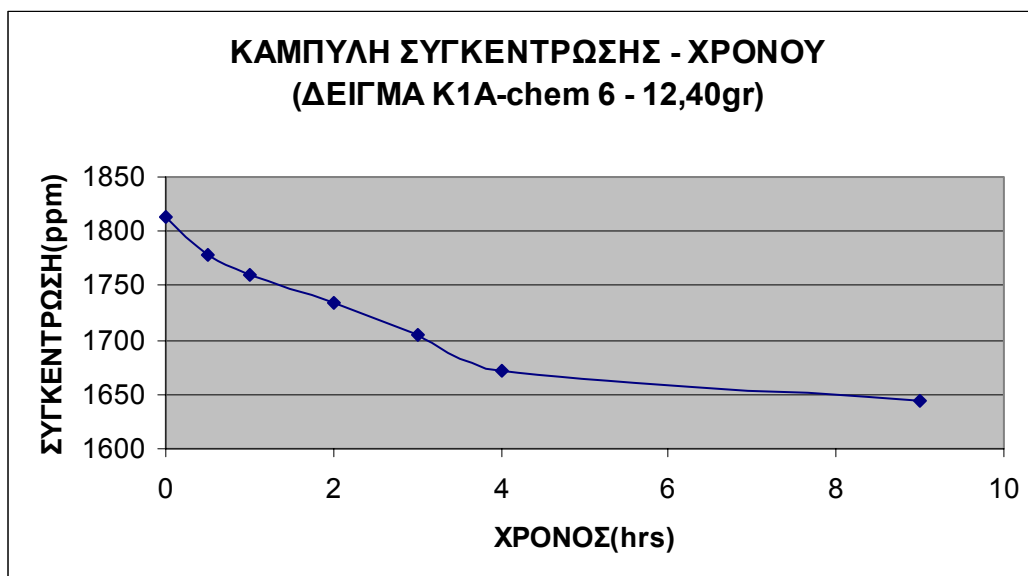
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Δ/ΤΟΣ(%)
0,2344	0	1871	0
0,2260	0,5	1803	4
0,2238	1	1785	5
0,2200	2	1755	6
0,2202	3	1756	6
0,2181	4	1740	7
0,2135	8	1702	9



Επίσης πολύ καλά αποτελέσματα από μια πολύ μικρή ποσότητα φυσικά ενεργοποιημένου δείγματος.

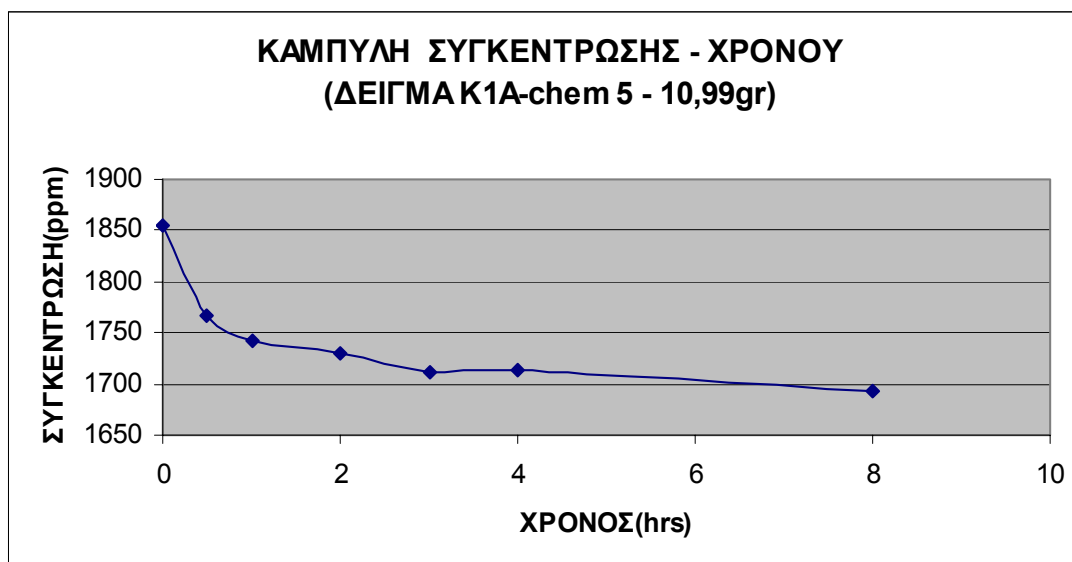
K1A chem6 - 12,40gr

ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Δ/ΤΟΣ(%)
0,2273	0	1814	0
0,2228	0,5	1777	2
0,2207	1	1760	3
0,2174	2	1734	4
0,2137	3	1704	6
0,2098	4	1673	8
0,2062	9	1644	9



K1A chem5 - 10,99gr

ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Δ/ΤΟΣ(%)
0,2323	0	1854	0
0,2216	0,5	1768	5
0,2185	1	1743	6
0,2170	2	1731	7
0,2145	3	1710	8
0,2148	4	1713	8
0,2124	8	1694	9



Και τα χημικά ενεργοποιημένα δείγματα λιγνίτη μας δίνουν πολύ καλές τιμές, όχι όμως όπως το πρώτο φυσικά ενεργοποιημένο δείγμα, του οποίου βέβαια η ποσότητα ήταν αναλογικά πολύ μεγαλύτερη.

5.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

Για την προσομοίωση αστικών λυμάτων χρησιμοποιήσαμε ορό γάλακτος σε σκόνη, περιεκτικότητας 35,535% σε πρωτεΐνη, 51,706% σε υδατάνθρακες και 0,8034% σε λιπαρά. Αρχικά έγινε καμπύλη αναφοράς που να συνδέει συγκέντρωση σε πρωτεΐνη με απορρόφηση, ενώ το σύνολο υδατανθράκων και λιπαρών (~υδατανθράκων, γιατί τα λιπαρά ήταν ελάχιστα) θα προσδιορίζονταν με μέτρηση COD, από την ολική πτώση του φορτίου του διαλύματος.

ΚΑΜΠΥΛΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΠΡΩΤΕΪΝΗΣ - 280nm

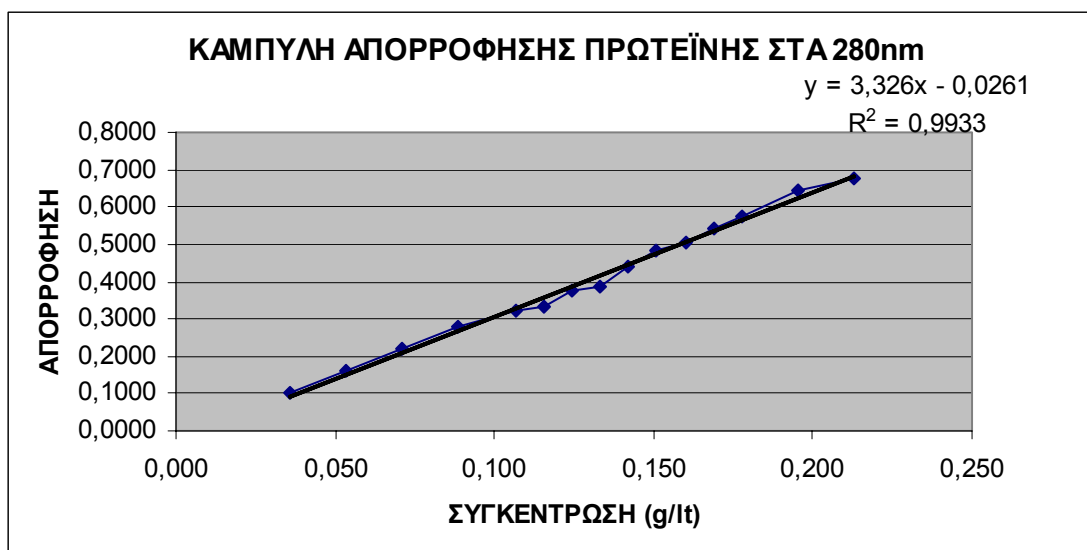
Με τη χρήση σκόνης γάλακτος φτιάξαμε πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης σε πρωτεΐνη και μετρώντας την απορρόφηση κάθε διαλύματος στα 280 nm με κυψέλες χαλαζία, φτιάξαμε την πρότυπη καμπύλη. Η μορφή της καμπύλης είναι:

$$\psi = 3,326x - 0,0261 \quad , \quad R^2 = 0,9933$$

όπου x:συγκέντρωση διαλύματος σε Πρωτεΐνη (g/l) και ψ:απορρόφηση

Ο πίνακας συγκέντρωσης - απορρόφησης καθώς και η γραφική παράσταση ακολουθούν παρακάτω.

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(g/l)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ
0,213	0,6781
0,195	0,6454
0,178	0,5754
0,169	0,5447
0,160	0,5049
0,151	0,4825
0,142	0,4397
0,133	0,3884
0,124	0,3776
0,115	0,3305
0,107	0,3240
0,089	0,2799
0,071	0,2184
0,053	0,1586
0,036	0,1013



5.2.1 Διαδικασία Πειράματος

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Αρχικά παρασκευάζαμε το διάλυμά μας. Παρασκευάζαμε 3lt διάλυμα ορού γάλακτος συγκέντρωσης 10gr/lt. Για να γίνει αυτό διαλύαμε 30gr σκόνης γάλακτος σε 3lt απιονισμένου νερού και το μεταφέραμε στη δεξαμενή ανακύκλωσης.

ΠΛΗΡΩΣΗ ΣΤΗΛΗΣ

Η στήλη πληρωνόταν κάθε φορά με το δείγμα λιγνίτη, το οποίο πριν την έναρξη κάθε πειράματος ξεπλενόταν καλά με 3 περίπου lt απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση μικρών σωματιδίων, που με τη μορφή θολερότητας δημιουργούσαν προβλήματα στις μετρήσεις.

ΑΝΤΛΙΑ

Η αντλία που χρησιμοποιήθηκε είναι περισταλτική. Η ταχύτητα που ορίζαμε ήταν 20 rpm και η ροή ήταν συνεχώς ίση περίπου με 250 ml/min.

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Πριν από κάθε δειγματοληψία ανακινούσαμε καλά την δεξαμενή ανακύκλωσης, ούτως ώστε να έχουμε τη μέγιστη δυνατή ομογενοποίηση στο δείγμα. Κατόπιν, με τη βοήθεια ενός σιφωνίου των 10ml, παίρναμε περίπου 10ml δείγματος από την δεξαμενή, το οποίο και διηθίζαμε δυο φορές με τη χρήση syringe filter και φίλτρα hydrophilic acrylic copolymer 0,45μm για την απομάκρυνση σωματιδίων λιγνίτη που εξαιτίας της ρευστοστερεής μορφής της στήλης πάντα υπήρχαν.

Αυτή η διαδικασία ακολουθούταν και στην αρχή του πειράματος, πριν την έναρξη. Έπειτα, για να ετοιμάσουμε το δείγμα για μέτρηση, κάνουμε αραιώση 1:20 . Κάνοντας χρήση της μικροπιπέτας παίρναμε 2,5ml από το ήδη διηθημένο δείγμα, το μεταφέραμε σε μια ογκομετρική φιάλη των 50ml και συμπληρώναμε με απιονισμένο νερό(49ml).

ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ(hrs μετά την έναρξη του πειράματος)

0 , 0.5 , 1 , 1.5 , 2 , 2.5 , 3 , 4 ή 0 , 0.5 , 1 , 2 , 3 , 4 , 8

ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Μετρούσαμε πάντα την απορρόφηση του διαλύματος, με χρήση φασματοφωτομέτρου, στα 280nm χρησιμοποιώντας κυψέλες χαλαζία. Αντιστοιχίζαμε τις τιμές αυτές τις απορρόφησης με τιμές συγκέντρωσης του διαλύματος σε πρωτεΐνη κάνοντας χρήση της καμπύλης αναφοράς που έχουμε ετοιμάσει.

*Αξίζει να σημειωθεί ότι σε κάθε δειγματοληψία παίρναμε ένδειξη της θερμοκρασίας του διαλύματος με κατάλληλο θερμόμετρο, καθώς και της τιμής pH του με χρήση pHμέτρου.

ΜΕΤΡΗΣΗ COD

Πριν από κάθε δειγματοληψία ανακινούσαμε καλά την δεξαμενή ανακύκλωσης, ούτως ώστε να έχουμε τη μέγιστη δυνατή ομογενοποίηση στο δείγμα. Κατόπιν, με τη βοήθεια ενός σιφωνίου των 10ml, παίρναμε περίπου 20ml δείγματος από την δεξαμενή, το οποίο και διηθίζαμε δυο φορές με τη χρήση syringe filter και φίλτρα hydrophilic acrylic copolymer 0,45μm για την απομάκρυνση σωματιδίων λιγνίνη που εξαιτίας της ρευστοστερεής μορφής της στήλης πάντα υπήρχαν. Έπειτα, για να ετοιμάσουμε το δείγμα για μέτρηση, κάνουμε αραιώση 1:20 . Κάνοντας χρήση της μικροπιπέτας παίρναμε 2,5ml από το ήδη διηθημένο δείγμα, το μεταφέραμε σε μια ογκομετρική φιάλη των 50ml και συμπληρώναμε με απιονισμένο νερό(49ml).

Ανάβαμε τον χωνευτήρα (digestor). Όταν έφτανε στους 150 βαθμούς C, βάζαμε μέσα τα αντιδραστήρια (HACH reactors), αφού τα είχαμε ετοιμάσει, και βάζαμε σε λειτουργία τον χρονοδιακόπτη στους 120 βαθμούς C. Αφήναμε τα δείγματα να κρυώσουν για τουλάχιστον 2-3 ώρες και έπειτα μετρούσαμε.

Για να ετοιμάσουμε τα αντιδραστήρια, από κάθε αραιωμένο δείγμα που είχαμε ετοιμάσει, κάνοντας χρήση της μικροπιπέτας, παίρναμε 2ml, όπως και 2ml απιονισμένο νερό για το τυφλό διάλυμα, και τα βάζαμε σε ισάριθμα έτοιμα αντιδραστήρια. Κατόπιν αναδεύαμε καλά.

Για να μετρήσουμε το ολικό φορτίο COD των δειγμάτων, πρώτα ανοίγαμε το φασματοφωτόμετρο και εισάγαμε τον κωδικό μέτρησης COD (435). Μηδενίζαμε με χρήση του τυφλού διαλύματος και στη συνέχεια, μέσω της απορρόφησης, λαμβάναμε την ένδειξη COD.

ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ(hrs μετά την έναρξη του πειράματος)
0 , 2 , 4 ή 0 , 4 , 8

Τα δείγματα λιγνίτη που εξετάστηκαν σε κάθε πείραμα καθώς και η ποσότητα και το κλάσμα του δείγματος κάθε φορά παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

ΔΕΙΓΜΑ ΛΙΓΝΙΤΗ	ΚΛΑΣΜΑ(ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ)	ΠΟΣΟΤΗΤΑ
ΤΗ7	- 2 +1 mm	50gr
ΤΗ8	- 2 +1 mm	50gr
ΤΗ6	- 2 +1 mm	50gr
ΤΗ5	- 2 +1 mm	50gr
ΤΗ4	- 2 +1 mm	50gr

Οι τιμές της απορρόφησης δεν έδειξαν ιδιαίτερη πτώση, γεγονός που θα μπορούσε να σημαίνει ότι δεν υπήρξε ουσιαστική κατακράτηση οργανικών φορτίων. Όμως οι μετρήσεις COD μας δείχνουν ότι υπήρχε ουσιαστική πτώση στις τιμές των ρυπαντικών φορτίων και πιθανότατα άλλοι λόγοι ήταν η αιτία να μην παρατηρηθεί η πτώση αυτή στις τιμές απορρόφησης.

5.2.2 Αποτελέσματα

Οι τιμές COD για κάθε δείγμα, όπου το COD έχει εκφραστεί σε mg/l, είναι οι ακόλουθες:

ΔΕΙΓΜΑ ΛΙΓΝΙΤΗ	COD ₀	COD ₂	COD ₄	COD ₈
ΤΗ7	551	-	485	420
ΤΗ8	551	-	437	375
ΤΗ6	567	541	506	-
ΤΗ5	567	565	546	-
ΤΗ4	567	550	452	-

* Μέτρηση COD παίρναμε στην αρχή του πειράματος (Χρόνος 0), στην μέση και στο τέλος. Αρχικά τα πειράματα διαρκούσαν 8 ώρες (πρώτα 2 δείγματα), ενώ τα υπόλοιπα 4 ώρες κι αυτό γιατί λόγω των πολύ υψηλών θερμοκρασιών της εποχής (33-35 °C) ήταν πολύ πιθανό να παρατηρηθούν αλλοιώσεις λόγω σήψης στο διάλυμα γάλακτος σε 8 ώρες.

Παρατηρούμε ότι με βάση το ολικό οργανικό φορτίο, εκφρασμένο από το COD, έχουμε πτώση η οποία ορισμένες φορές είναι ιδιαίτερα αξιόλογη. Ο λόγος που η πτώση αυτή δεν παρατηρήθηκε στις τιμές απορρόφησης ήταν τόσο η ύπαρξη ιδιαίτερα έντονης θολερότητας, οι οποία και μεταβάλλοντας το χρώμα επηρέαζε τις τιμές, και στην οποία ιδιαίτερος λόγος θα γίνει παρακάτω, όσο και η ύπαρξη μακρομορίων στο γάλα τα οποία και προκαλούν σφάλματα στη φωτομέτρηση.

Συγκεκριμένα η ολική μείωση του συνολικού φορτίου, επί του αρχικού, είναι η εξής:

ΔΕΙΓΜΑ ΛΙΓΝΙΤΗ	COD ₀	COD ₂ (πτώση%)	COD ₄ (πτώση%)	COD ₈ (πτώση%)
ΤΗ7	551	-	12	24
ΤΗ8	551	-	21	32
ΤΗ6	567	5	11	-
ΤΗ5	567	0,3	4	-
ΤΗ4	567	3	20	-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αρχικά πρέπει να επισημανθεί για ακόμα μια φορά ότι η στήλη μας σε κάθε περίπτωση ήταν ρευστοστερεή. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την παντελή έλλειψη φαινομένων διήθησης και την ομοιόμορφη κατανομή των ρύπων στο πορώδες των δειγμάτων λιγνίτη.

Γενικά μπορούμε να πούμε ότι τόσο για τα διαλύματα Γαλλικού οξέος (προσομοίωση Κατσίγαρου), όσο και για τα διαλύματα ορού γάλακτος (προσομοίωση αστικών λυμάτων) τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά και ιδιαίτερα ενθαρρυντικά για την συνέχεια του ερευνητικού προγράμματος.

Συγκεκριμένα όσον αφορά τα πειράματα με διαλύματα Γαλλικού οξέος, μπορούμε να πούμε ότι τα ενεργοποιημένα δείγματα -φυσικά και χημικά- προκαλούν ιδιαίτερα μεγάλη πτώση στις συγκεντρώσεις φαινόλης, αφού αρκεί μια ποσότητα 12-15 gr για να προκαλέσει μείωση ακόμα και κατά 20%. Αυτό το φαινόμενο παρατηρήθηκε έντονα στο πρώτο δείγμα λιγνίτη φυσικά ενεργοποιημένου. Ακόμα βλέπουμε ότι όσο μικρότερη είναι η κοκκομετρία του λιγνίτη, για τα μη ενεργοποιημένα δείγματα, τόσο καλύτερα αποτελέσματα έχουμε. Σαν ιδανική φαντάζει η κοκκομετρία $-2 +1 \text{ mm}$. Είναι γεγονός ότι τα αργιλώδες δείγμα μας έδωσε εξαιρετικά αποτελέσματα, αλλά ο υψηλός βαθμός του διάβρωσης το καθιστά δύσχρηστο σε αυτή την φάση. Η θολερότητα που προκαλεί στο διάλυμα αυξάνει πολύ την πιθανότητα εσφαλμένων τιμών. Επίσης πρέπει να επισημανθεί ότι όσες φορές δοκιμάσαμε να χρησιμοποιήσουμε ήδη χρησιμοποιημένα δείγματα λιγνίτη, μετά από ξέπλυμα, φάνηκε ότι δεν ήταν κορεσμένα αφού απέδωσαν αρκετά καλά, ή το ξέπλυμα τα αναγεννάει, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό και χρήσιμο.

Όσον αφορά τα πειράματα με διαλύματα ορού γάλακτος, είχαμε σημαντική μείωση των φορτίων με τα δείγματα TH4, TH7, και TH8 να προβάλλουν ως τα αποδοτικότερα με καθαρισμό που ξεπερνάει το 30%! Επίσης φαίνεται ότι κυρίως η απομάκρυνση του φορτίου γίνεται μετά τις 4hrs. Ίσως θα ήταν καλύτερα να είχαν γίνει πειράματα και με άλλα δείγματα διαφορετικών κοκκομετριών και φυσικά ή χημικά ενεργοποιημένα, όμως αυτό δεν ήταν εφικτό, αφενός λόγω του περιορισμένου αριθμού δειγμάτων που από την αρχή μας είχαν δοθεί, αφετέρου λόγω της χρονικής περιόδου διεξαγωγής των πειραμάτων (Ιούλιος - Αύγουστος 2003) όπου οι περισσότερες υπηρεσίες υπολειπορούσαν και δεν ήταν ιδιαίτερα εύκολη η περαιτέρω προμήθεια δειγμάτων από την ερευνητική μας ομάδα. Επίσης σε μελλοντικά πειράματα καλό είναι να βρεθεί ένα εναλλακτικό συστατικό το οποίο θα αντικαταστήσει το γάλα λόγω της ευαισθησίας του στις υψηλές θερμοκρασίες(σήψη) και της ύπαρξης μακρομορίων, που σε κάποιο βαθμό κατακρατούνται από τις

μεμβράνες και προκαλούν σφάλματα τιμών στο φασματοφωτόμετρο.

Ένα πρόβλημα που συνεχώς αντιμετωπίζαμε, ιδιαίτερα έντονο αρκετές φορές, ήταν η θολερότητα. Η θολερότητα προερχόταν από τα σωματίδια του λιγνίτη και η τέλεια απομάκρυνσή της δεν ήταν εφικτή, τόσο λόγω του πολύ μικρού μεγέθους που καθιστούσε αδύνατη την πλήρη συγκράτησή της από κάποιο φίλτρο, όσο και της συνεχούς δημιουργίας της από την τριβή των σωματιδίων του λιγνίτη μεταξύ τους. Έτσι πολλές φορές είχαμε τιμές απορρόφησης υψηλότερες άρα ουσιαστικά η πτώση στη συγκέντρωση ήταν μεγαλύτερη από ότι φαινόταν! Για την απομάκρυνση της περισσότερης θολερότητας πριν την έναρξη του κάθε πειράματος γινόταν καλή έκπλυση του δείγματος λιγνίτη με απιονισμένο νερό. Αυτή η απαραίτητη για εμάς διαδικασία ενδεχομένως να προκαλούσε μείωση της ικανότητας προσρόφησης του δείγματος, εξαιτίας του κορεσμού κάποιων πόρων. Αυτό είναι ένας προβληματισμός για τους συνεχιστές του συγκεκριμένου ερευνητικού προγράμματος. Να βρεθεί ένας τρόπος για την πλήρη απομάκρυνση του φαινομένου της θολερότητας, χωρίς την έκπλυση του δείγματος με νερό πριν την έναρξη.

Στο μέλλον επιβάλλεται και η διεξαγωγή πειραμάτων για να βρεθεί η συσχέτιση της προσρόφησης του άνθρακα με το pH των υδατικών διαλυμάτων τα οποία χρησιμοποιούμε. Κάτι τέτοιο, όσο και να ήταν επιθυμητό, δεν ήταν εφικτό να γίνει από εμάς, τόσο λόγω του ότι ο χρόνος μας δεν ήταν επαρκής, όσο και εξαιτίας του σχετικά μικρού συνολικά όγκου δειγμάτων που μας δόθηκε στην αρχή του ερευνητικού μας προγράμματος.

Τέλος καλό, όλα καλά...

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αϊβαζίδης Α., «Τεχνολογία και Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων Ι», Ξάνθη 2000

Βλάχος Γ., «Μελέτη της διηθητικής ικανότητας κεραμικών φίλτρων στην απομάκρυνση υδατικών ρυπαντικών φορτίων», Διπλωματική Εργασία, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά 2002

Γκέκας Βασίλειος «Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών - Επικινδύνων Αποβλήτων», εκδόσεις Τζιόλα, 2002

Γκέκας Βασίλειος - Γκέκας Σπύρος, «Θερμοδυναμική και Περιβάλλον- Προσέγγιση Καραθεοδωρή-Φιλοσοφικές Προεκτάσεις», 2003

Γκέκας Βασίλειος - Πρωιμάκη Σπυριδούλα, «Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμού», εκδόσεις Τζιόλα, 2002

Δροσίδης Γ., «Διαχωρισμός στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με την χρήση μεμβρανών», Διπλωματική Εργασία, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά 2002

Οικονομόπουλος Α., «Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, 2001

Παπανικολάου Κ., «Κοιτασματολογία Ενεργειακών Πόρων (Κοιτασματολογία Γαιανθράκων)», Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Χανιά 2002

Τζωράκη Ο., «Διαχωρισμός και Ανάκτηση Φαινολικών Ενώσεων στον Κατσίγαρο», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά 2002

Ayed Lamia, Ben Othman Nada, Hambi Moktar, «Decolorization of Olive Mill Wastewater and Co-culture of *Geotrichum candidum* and *Lactobacillus planterum*»

C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M.V. Lorez-Ramon and F. Carrasco-Marin, «Adsorption of some Substituted Phenols on Activated Carbons from a Bituminous Coal», Universidad de Granada 1995

Gösta Bylund, «Dairy processing handbook», Lund Universitet 1995

«Liquid-Phase Adsorption of Phenol onto Activated Carbons Prepared with Different Activation Levels», Journal of Colloid and Interface Science, τεύχος 230, 2000

Stephen J. Allen, Lisa J. Whitten, Margaret Murray, Orna Duggan & Pauline Brown, «The Adsorption of Pollutants by Peat, Lignite and Activated Chars», The Queen's University of Belfast- The University of Alabama 1996

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Όπως ήταν αναμενόμενο, δεν ήταν όλα τα πειράματα επιτυχημένα ή άμεσα σχετικά με το αντικείμενο που μας ενδιέφερε. Άλλωστε, λόγω του πιλοτικού χαρακτήρα του ερευνητικού προγράμματος, κάτι τέτοιο δεν θα ήταν εφικτό. Τις μη επιτυχίες μας προσπαθήσαμε να τις αιτιολογήσουμε, έτσι ώστε να μην επαναληφθούν τυχόν λάθη και να μάθουμε από τα λάθη μας όσο το δυνατόν περισσότερο.

ΜΙΚΡΟΔΙΗΘΗΣΗ-ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ

Αρχικά και πριν ξεκινήσουν τα πειράματα με τους Γαϊάνθρακες, έγιναν κάποια πειράματα διήθησης (μικροδιήθησης και υπερδιήθησης) με χρήση μεμβρανών και χρήση τόσο κατσίγαρου, όσο και Γαλλικού οξέος. Ο σκοπός ήταν να μετρηθεί η απορρόφηση του κάθε διηθήματος και να μας δοθεί ένα απολύτως άμεσο μέτρο σύγκρισης και αντιστοίχισης του κάθε μελλοντικού μας δείγματος με τη χρήση στήλης λιγνίτη με τα δείγματα που προκύπτουν από τις εκάστοτε διηθήσεις. Αυτά τα αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται εκτενώς παρακάτω, δεν αξιοποιήθηκαν τελικά από εμάς γιατί πάνω στην μικροδιήθηση και την υπερδιήθηση δόθηκαν τελικά διπλωματικές εργασίες για την συντέλεση των οποίων χρησιμοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα των πειραμάτων μας.

Ξεκινώντας κάναμε υπερδιήθηση χρησιμοποιώντας συσκευή stirred cell με απιονισμένο νερό και Γαλλικό οξύ. Αρχικά στη συσκευή υπερδιήθησης εισάγαμε απιονισμένο νερό. Η ταχύτητα της συσκευής ρυθμίστηκε στις 600rpm και το φίλτρο μας ήταν Polyethersulphone με cut-off 10.000 . Ο σκοπός ήταν να βρούμε τη ροή (FLUX) για το απιονισμένο νερό για τις διάφορες πιέσεις που είχαμε ρυθμίζοντας κατάλληλα την πίεση του αερίου αζώτου. Οι πιέσεις αυτές ήταν 1 bar, 2 bar, 3 bar, 4 bar, 5 bar ενώ η ποσότητα του νερού της οποίας μετρούσαμε το χρόνο που χρειαζόταν να περάσει ήταν πάντα 10ml. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

ΠΙΕΣΗ(bar)	ΧΡΟΝΟΣ(sec)	FLUX(ml/sec)
1	64	0,156
2	34	0,294
3	29	0,345
4	24	0,417
5	21	0,476

Στη συνέχεια η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε με Γαλλικό οξύ. Πρώτα ετοιμάσαμε 500 ml διαλύματος Γαλλικού οξέος συγκέντρωσης **3000 ppm** διαλύοντας 1,5 gr καθαρού Γαλλικού οξέος σε 500 ml απιονισμένου νερού. Μετρούσαμε το χρόνο που χρειαζόταν για να περάσει μια ποσότητα 10 ml από τη συσκευή για διάφορες πιέσεις. Οι πιέσεις αυτές ήταν 1 bar, 2 bar, 3 bar, 4 bar, 4,5 bar. Κατόπιν μετρούσαμε την απορρόφηση του κάθε διηθήματος στο φασματοφωτόμετρο με χρήση κυψελών χαλαζία ρυθμίζοντας το μήκος κύματος στα 280 nm με απιονισμένο νερό σαν τυφλό διάλυμα. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

ΠΙΕΣΗ(bar)	ΧΡΟΝΟΣ(sec)	FLUX(ml/sec)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ(280 nm)
1	125	0,080	3,3113
2	57	0,175	3,3115
3	42	0,238	3,4365
4	34	0,294	3,4366
5	28	0,357	3,4365

Στη συνέχεια δουλέψαμε με Κατσιγάρο. Το συγκεκριμένο δείγμα μας είχε δοθεί από ελαιουργείο δύο φάσεων της περιοχής Βουκολιών Αποκόρωνα. Στο δείγμα αυτό έγινε διαδοχικά διήθηση υπό κενό με απλά διηθητικά φίλτρα Whatman 1 και στη συνέχεια μικροδιήθηση με χρήση Syringe Filter και μεμβράνες Hydrophilic Acrylic Copolymer με μέγεθος πόρων 10μm, 3μm, 1.2μm, 0.8μm και 0.45μm. Μετά από κάθε διήθηση στο δείγμα γινόταν **αραίωση 1:250** παίρνοντας με την μικροπιπέτα 1ml δείγματος, μεταφέροντάς το σε μια ογκομετρική φιάλη των 250ml και προσθέτοντας 249ml απιονισμένου νερού. Τέλος μετρούσαμε την απορρόφηση του κάθε διηθήματος στο φασματοφωτόμετρο με χρήση κυψελών χαλαζία ρυθμίζοντας το μήκος κύματος στα 280 nm με απιονισμένο νερό σαν τυφλό διάλυμα. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

ΠΟΡΩΔΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ(μm)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ(280 nm)
Υπό κενό	0,8096
10	0,8445
3	0,7740
1,2	0,7631
0,8	0,8055
0,45	0,7600

Τέλος προχωρήσαμε σε υπερδιήθηση του ήδη διηθημένου δείγματος Κατσίγαρου. Η διαδικασία της υπερδιήθησης ήταν η ίδια με προηγουμένως, όπου το δείγμα ήταν Γαλλικό οξύ. Συγκεκριμένα, πρώτα περάσαμε απιονισμένο νερό και μετρούσαμε το χρόνο που χρειαζόταν για να περάσει μια ποσότητα 10 ml από τη συσκευή για διάφορες πιέσεις. Ο σκοπός ήταν να βρούμε τη ροή (FLUX) για το απιονισμένο νερό για τις διάφορες πιέσεις που είχαμε ρυθμίζοντας κατάλληλα την πίεση του αερίου αζώτου. Οι πιέσεις αυτές ήταν 1 bar, 2 bar, 3 bar, 4 bar. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

ΠΙΕΣΗ(bar)	ΧΡΟΝΟΣ(sec)	FLUX(ml/sec)
1	52	0,192
2	26	0,385
3	18	0,556
4	16	0,625

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε με Κατσίγαρο. Μετρούσαμε το χρόνο που χρειαζόταν για να περάσει μια ποσότητα 10 ml από τη συσκευή για διάφορες πιέσεις. Οι πιέσεις αυτές ήταν 1 bar, 2 bar, 3 bar, 4 bar. Κατόπιν μετρήσαμε την απορρόφηση του **τελικού** υπερδιηθήματος στο φασματοφωτόμετρο με χρήση κυψελών χαλαζία ρυθμίζοντας το μήκος κύματος στα 280 nm με απιονισμένο νερό σαν τυφλό διάλυμα. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

ΠΙΕΣΗ(bar)	ΧΡΟΝΟΣ(sec)	FLUX(ml/sec)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ(280 nm)
1	1134	0,009	
2	1050	0,010	
3	1148	0,009	
4	1270	0,008	0,4921

«ΤΥΦΛΟ» ΠΕΙΡΑΜΑ

Όταν άρχισαν τα πειράματα με τον λιγνίτη παρατηρήθηκε η έντονη ύπαρξη θολερότητας, η οποία όπως είναι φυσικό παραποιούσε τις μετρήσεις της απορρόφησης εξαιτίας του φαινομένου της σκέδασης του φωτός στα σωματίδια λιγνίτη. Η διήθηση με χρήση Syringe Filter και μεμβράνες Hydrophilic Acrylic Copolymer με μέγεθος πόρων $0.45\mu\text{m}$ δεν απομάκρυνε όλη τη θολερότητα, αφού πολλά σωματίδια λιγνίτη είχαν μικρότερο μέγεθος και συνεπώς περνούσαν. Αυτό το φαινόμενο σε μεγάλο βαθμό αντιμετωπίστηκε με το καλό ξέπλυμα του λιγνίτη πριν από κάθε πείραμα με 3,5 περίπου lt απιονισμένου νερού, όμως εμείς έπρεπε να το εξετάσουμε διεξοδικά κάνοντας ένα «τυφλό» πείραμα.

Έτσι αρχικά πληρώθηκε η στήλη μας με 84,46gr δείγματος K1A κοκκομετρίας $-4,75 +3,35\text{mm}$ και ξεπλύθηκε με 3,5lt απιονισμένου νερού. Το νερό στην έξοδο ήταν ιδιαίτερα σκούρο. Μετά το ξέπλυμα στη δεξαμενή εισάγαμε 3lt απιονισμένου νερού και θέσαμε τη συσκευή σε λειτουργία, για να μετρήσουμε την απορρόφηση, η οποία εξ ολοκλήρου θα οφειλόταν στη θολερότητα, στα ίδια χρονικά σημεία που μετρούσαμε και στα υπόλοιπα πειράματά μας, κατόπιν βεβαίως διήθησης με χρήση Syringe Filter και μεμβράνες Hydrophilic Acrylic Copolymer με μέγεθος πόρων $0.45\mu\text{m}$.

Η διαδικασία δειγματοληψίας, αραίωσης και μέτρησης της απορρόφησης ήταν η ίδια με αυτή των πειραμάτων με χρήση διαλύματος Γαλλικού οξέος. Έτσι μετά την διήθηση ακολουθούσε αραίωση 1:250 και στο δείγμα μετρούσαμε την απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο με χρήση κυψελών χαλαζία ρυθμίζοντας το μήκος κύματος στα 280 nm με απιονισμένο νερό σαν τυφλό διάλυμα.

Τα χρονικά σημεία στα οποία έγιναν μετρήσεις ήταν τα εξής(hrs μετά την έναρξη του πειράματος):

0 , 0.5 , 1 , 2 , 4 , 8 , 12

Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ(280nm)
0	0,0022
0,5	0,0023
1	0,0017
2	0,0005
4	0,0001
8	0.0007
12	0,0004

Οι τιμές της απορρόφησης κρίθηκαν αμελητέες. Εκ των αποτελεσμάτων η διαδικασία του ξεπλύματος κρίθηκε αρκετή και ακολουθούταν πριν από κάθε πείραμα για την απομάκρυνση της θολερότητας που προερχόταν από την προετοιμασία του λιγνίτη (θραύση, κοσκίνηση κλπ).

ΚΑΤΣΙΓΑΡΟΣ - 1

Μετά το πέρας των πειραμάτων με χρήση διαλύματος Γαλλικού οξέος (προσομοίωση Κατσίγαρου) κρίθηκε σκόπιμη η απόπειρα διεξαγωγής πειραμάτων με χρήση Κατσίγαρου. Το συγκεκριμένο δείγμα μας είχε δοθεί από ελαιουργείο δύο φάσεων της περιοχής Βουκολιών Αποκόρωνα, όπως και στο πείραμα της μικροδιήθησης - υπερδιήθησης.

Αρχικά πληρώθηκε η στήλη με 35gr δείγμα G.A.L. κοκκομετρίας -2 +1 mm. Το δείγμα ξεπλύθηκε με αρκετό απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια ετοιμάστηκε ο Κατσίγαρος. Αποψύχθηκαν 4lt κατσίγαρου, τα οποία προετοιμάστηκαν αρχικά με φυγοκέντριση στις 3000 rpm, και στη συνέχεια με διήθηση υπό κενό με απλά φίλτρα Whatman 1. Ο λόγος αυτών των βημάτων ήταν η απομάκρυνση των στερεών συστατικών από τον κατσίγαρο. Τελικά προέκυψαν 1,5lt κατσίγαρου, ενώ η όλη διαδικασία διάρκεσε 8 περίπου ώρες! Αυτό το δείγμα αραιώθηκε με 1,5lt απιονισμένου νερού (1:2) και εισήχθη στη δεξαμενή ανακύκλωσης. Η διαδικασία του πειράματος είναι η ίδια με τα υπόλοιπα πειράματα (αραίωση 1:250, μέτρηση στα 280nm...) με τη μόνη διαφορά ότι αυτή τη φορά η διήθηση έγινε με φίλτρα Whatman 1 με πορώδες >10μm αφού λόγω της σύστασής του το δείγμα δεν μπορούσε να περάσει από μικρότερο φίλτρο. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι γινόταν κάθε 4 hrs γινόταν μέτρηση pH και σε κάθε δειγματοληψία μέτρηση της θερμοκρασίας διαλύματος.

Τα χρονικά σημεία στα οποία έγιναν μετρήσεις ήταν τα εξής(hrs μετά την έναρξη του πειράματος):

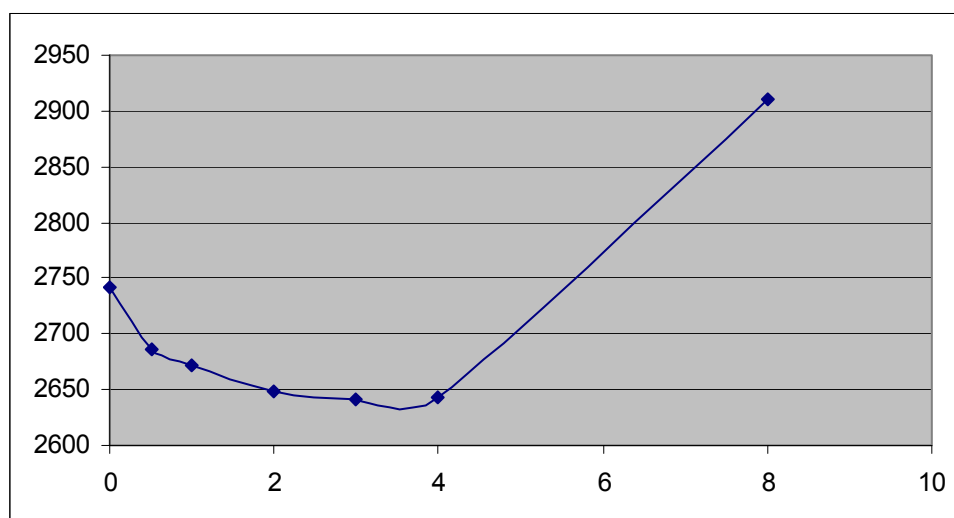
0 , 0.5 , 1 , 2 , 3 , 4 , 8

Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ(280nm)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ(C)	PH
0	0,3423	27,2	5,06
0,5	0,3354	32	
1	0,3338	32,5	
2	0,3307	33	
3	0,3300	34	
4	0,3302	32,5	5,52
8	0,3632	34,5	5,64

Από τον παραπάνω πίνακα, με βάση την πρότυπη καμπύλη μας, προκύπτει ο αντίστοιχος χρόνου(hrs)-συγκέντρωσης κασιόγαρου σε φαινόλες(ppm) και το διάγραμμα.

ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)
0	2741
0,5	2685
1	2673
2	2648
3	2642
4	2644
8	2910



Η μη επιτυχία του παραπάνω πειράματος έθεσε έντονο προβληματισμό. Η έλλειψη πτώσης των τιμών της ισοδύναμης συγκέντρωσης σε ppm Γαλλικού οξέος αποδόθηκε στην πολύ υψηλή συγκέντρωση κατσίγαρου. Γι' αυτό η επανάληψη του πειράματος, με χαμηλότερη συγκέντρωση σε κατσίγαρο αυτή τη φορά, κρίθηκε απαραίτητη.

ΚΑΤΣΙΓΑΡΟΣ - 2

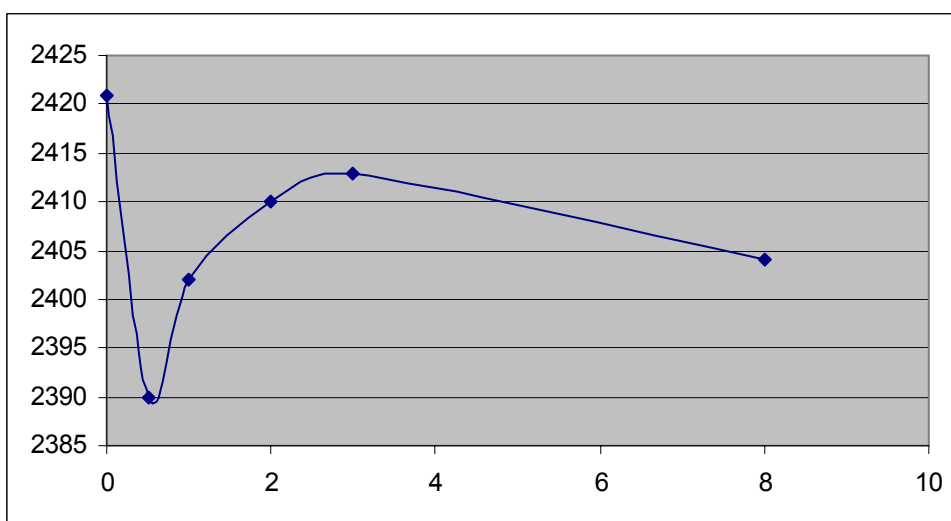
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ίδια με την προηγούμενη φορά, με τη μόνη διαφορά ότι ετοιμάσαμε μόνο 1 lt κατσίγαρο στον οποίο προσθέσαμε 2 lt απιονισμένο νερό, κάναμε δηλαδή αραίωση 1:3. Το δείγμα του λιγνίτη ήταν το προηγούμενο, 35gr G.A.L. κοκκομετρίας -2 +1 mm, το οποίο είχε ξεπλυθεί πρώτα πάρα πολύ καλά.

Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ(280nm)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ(C)	PH
0	0,3026	26	5,05
0,5	0,2987		
1	0,3002		
2	0,3012		
3	0,3016		
4		34,2	5,09
8	0,3005	35	5,1

Από τον παραπάνω πίνακα, με βάση την πρότυπη καμπύλη μας, προκύπτει ο αντίστοιχος χρόνου(hrs)-συγκέντρωσης κατσίγαρου σε φαινόλες(ppm) και το διάγραμμα.

ΧΡΟΝΟΣ(hrs)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ(ppm)
0	2421
0,5	2390
1	2402
2	2410
3	2413
8	2404



Καταλήγοντας, μπορούμε να πούμε ότι τα πειράματα με κασίγαρο δεν πέτυχαν. Αυτό οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση κασίγαρου που τελικά χρησιμοποιήθηκε. Πιθανότατα δεν ήταν τόσο υψηλή η συγκέντρωση σε φαινόλες (ισοδύναμα Γαλλικού οξέος), αλλά η περιεκτικότητα του κασίγαρου σε ολικά στερεά, τα οποία πολύ εύκολα κάθιζαν στους πόρους του λιγνίτη προκαλώντας τον κορεσμό του δείγματος. Μια πολύ μεγαλύτερη αραιώση του δείγματος κασίγαρου θα έδινε πολύ καλύτερα αποτελέσματα. Ενδεχομένως να ήταν καλύτερη η χρήση νέου δείγματος λιγνίτη, αλλά σε αυτό το χρονικό σημείο μια απώλεια ενός ακόμη έτοιμου προς χρήση δείγματος θα μας κόστιζε αρκετά, αφού δυστυχώς τότε ο αριθμός των δειγμάτων ήταν σχετικά περιορισμένος.

*Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά το πέρασμα κασίγαρου η όλη συσκευή μας χρειάστηκε πολύ εκτεταμένο καθάρισμα και τα σωληνάκια αλλαγή. Η εύρεση κατάλληλων σωλήνων διήρκησε δυο μέρες, κατά τις οποίες η αναζήτηση ήταν συνεχής!