

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου με
οξείδωση Photo Fenton



Μαραγκάκη Εμμανουέλα

Επιβλέπων Καθηγητής
Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Καθηγητής
Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής
Παναγιωτοπούλου Παρασκευή, Επίκουρη Καθηγήτρια

Χανιά, Ιούνιος 2018

Ευχαριστίες

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω τον κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την ανάθεση του θέματος καθώς και για την καθοδήγησή του.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη του εργαστηρίου, κα Ελισάβετ Κουκουράκη, για τη συνεργασία και την πολύτιμη συμβολή της στην ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας, καθώς και στη παροχή του εργαστηριακού εξοπλισμού. Ακόμα, θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω τον κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για την άδεια χρησιμοποίησης εξοπλισμού προκειμένου να πραγματοποιηθούν τα απαραίτητα πειράματα. Επιπλέον, ευχαριστώ το βυρσοδεψείο Βροντάκης Εμμανουήλ & ΣΙΑ Ο.Ε για την παραχώρηση των δειγμάτων.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, Μιχάλη και Αδαμαντία, καθώς και στα αδέρφια μου, Μαρία και Γιώργο για την απεριόριστη στήριξη και κατανόησή τους.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου, των οποίων η δειγματοληψία προήλθε από τη βιομηχανία Βροντάκης Εμμανουήλ & ΣΙΑ Ο.Ε. Είναι γνωστό, ότι το δέρμα αποτελεί οργανική ύλη, έτσι τα απόβλητά του περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο. Για το λόγο αυτό, η επεξεργασία τους καθίσταται αυστηρώς αναγκαία, πριν την διάθεσή τους στον αποδέκτη. Η μέθοδος που επιλέγεται, για την επεξεργασία αυτού του είδους αποβλήτων, είναι η οξείδωση Fenton σε συνθήκες ηλιακής ακτινοβολίας (Photo-Fenton) και απουσίας φωτός.

Στο πρώτο μέρος του θεωρητικού υποβάθρου αναφέρονται τα στάδια επεξεργασίας μιας τυπικής μονάδας βυρσοδεψείου, καθώς και τα απόβλητα που παράγονται από αυτά. Στο δεύτερο μέρος αναλύεται ο μηχανισμός της οξείδωσης Fenton και Photo-Fenton, καθώς και οι παράγοντες που τις επηρεάζουν. Στο τρίτο μέρος γίνεται αναφορά σε άλλες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε υγρά απόβλητα βυρσοδεψείου με εφαρμογή της Photo-Fenton. Τέλος, περιγράφεται η συγκεκριμένη βιομηχανία επεξεργασίας δέρματος από την οποία λήφθηκαν τα υπό μελέτη δείγματα.

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται οι δύο σειρές πειραμάτων που διεξήχθησαν. Η πρώτη αφορά στον προσδιορισμό της βέλτιστης δόσης δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) και αναλογίας σιδήρου με υπεροξείδιο του υδρογόνου ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) σε παρουσία και μη φωτός. Επίσης, πραγματοποιήθηκε διήθηση και για τα τρία δείγματα, διότι περιείχαν αιωρούμενα στερεά προκειμένου να γίνει σύγκριση. Επιπλέον, έγιναν δοκιμές και με τρισθενή σίδηρο σε συνθήκες τόσο παρουσίας, όσο και απουσίας φωτός. Στη δεύτερη σειρά πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα στις βέλτιστες δόσεις δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) και αναλογίας σιδήρου με υπεροξείδιο του υδρογόνου ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) που προέκυψαν από την πρώτη σειρά πειραμάτων σε συνθήκες παρουσία και μη φωτός.

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου κρίνεται από το ποσοστό απομάκρυνσης του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC). Πιο συγκεκριμένα, για το πρώτο δείγμα η βέλτιστη δόση Fe^{2+} είναι η 2 g/L και αναλογία 1:20, η οποία φέρει 84,4% και 81,0% απομάκρυνση DOC υπό συνθήκες απουσίας και παρουσίας φωτός αντίστοιχα. Όσον αφορά στο δεύτερο και τρίτο δείγμα, ως βέλτιστη δόση Fe^{2+} είναι η 2 g/L και αναλογία 1:50. Για το δεύτερο δείγμα επιτυγχάνεται απομάκρυνση DOC 62,2% και 71,9%, ενώ για το τρίτο δείγμα 77,7% και 78,3% υπό συνθήκες απουσίας και παρουσίας φωτός αντίστοιχα.

Abstract

This paper investigates the treatment of tannery waste-water. Samples were obtained from the Vrontakis Tannery in Chania. Leather is a well-known organic matter, so its processing wastes are expected to contain a high organic load. For this reason, wastewater treatment becomes necessary before it is discharged into the environment. The method chosen for the treatment of this type of wastewater in this work, is Fenton oxidation under conditions of absence or presence of light (Photo Fenton).

The leather processing steps of a typical tannery unit, as well as the produced wastewater are mentioned in the first part of the theoretical background. The second part analyzes the mechanisms of Fenton and Photo-Fenton oxidation as well as the factors that affect them. In the third part, reference is made to other studies which have been carried out on tannery wastewater using Photo-Fenton. Finally, a description of the specific tannery and the sampling campaign, are mentioned.

The experimental part presents two series of experiments: The first series aims to determining the optimal dose of ferrous (Fe^{2+}) and the ratio of iron to hydrogen peroxide ratio ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) in the presence and absence of light. Because the samples contained suspended solids, a set of experiments was conducted with filtered samples for comparison purposes. In the second series, kinetic experiments were carried out at the optimal doses of ferrous (Fe^{2+}) and ferric (Fe^{3+}) salts under optimal $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ ratio as resulted from the first series of experiments, in the presence and absence of light.

Treatment efficiency was evaluated by the percentage of dissolved organic carbon (DOC) removal. In particular, for the first sample the optimal conditions were: Fe^{2+} dose 2 g/L and $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ ratio 1:20. This achieved, 84.4% and 81.0% removal of DOC under conditions of absence and presence of light, respectively. For the second and third samples, the optimal Fe^{2+} dose was 2 g/L and the ratio 1:50. For the second sample DOC removal was 62.2% and 71.9%, while for the third sample 77.7% and 78.3%, under conditions of absence and presence of light, respectively.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	5
2	Θεωρητικό μέρος.....	6
2.1	Βυρσοδεψείο	6
2.1.1	Κατηγορίες ακατέργαστου δέρματος	7
2.1.2	Μέθοδοι επεξεργασίας δερμάτων.....	7
2.1.3	Παραγωγική διαδικασία	8
2.1.4	Απόβλητα βυρσοδεψείου.....	11
2.2	Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων βυρσοδεψίας	19
2.2.1	Μέθοδος Fenton και Photo-Fenton.....	19
2.2.2	Φωτοκατάλυση με σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων	19
2.2.3	Διεργασίες Fenton	20
2.3	Μέθοδος Photo – Fenton και απόβλητα βυρσοδεψείου	29
2.4	Η μονάδα επεξεργασίας δέρματος BPONTAKΗΣ EMMANOYHΛ & ΣΙΑ Ο.Ε.	35
2.4.1	Πρώτες ύλες.....	35
2.4.2	Μέθοδος επεξεργασίας δερμάτων	36
2.4.3	Τελικά προϊόντα	36
2.4.4	Στάδια επεξεργασίας δερμάτων στη μονάδα BPONTAKΗΣ EMMANOYHΛ & ΣΙΑ Ο.Ε. ..	37
2.4.5	Διάγραμμα ροής.....	40
3	Πειραματικό μέρος	42
3.1	Δείγματα και υλικά.....	42
3.2	Εκτέλεση Πειραμάτων.....	43
3.2.1	Προσδιορισμός βέλτιστων δόσεων και αναλογίας.....	43
3.2.2	Κινητικά πειράματα.....	46
3.3	Αναλυτικές μέθοδοι.....	47
4	Αποτελέσματα	50
4.1	Χαρακτηρισμός δειγμάτων.....	50
4.2	Προσδιορισμός βέλτιστων δόσεων και αναλογίας.....	51
4.3	Κινητικά πειράματα.....	63
4.4	Σύγκριση αποτελεσμάτων με βιβλιογραφία	66
5	Συμπεράσματα.....	67
6	Βιβλιογραφία	68
7	Παραρτήματα	70
7.1	Παράρτημα 1: Καμπύλες βαθμονόμησης.....	70
7.2	Παράρτημα 2: Πειραματικές μετρήσεις	73

1 Εισαγωγή

Από την αρχαιότητα έως σήμερα, το δέρμα αποτελεί ένα σημαντικό μέσο ένδυσης και υπόδησης. Έτσι, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί το δέρμα πρέπει να περάσει από διάφορα στάδια επεξεργασίας. Ανάμεσα στα βασικά μειονεκτήματα της επεξεργασίας δερμάτων αποτελούν τα απόβλητα που προκύπτουν στα διάφορα στάδια. Ειδικά, τα απόβλητα βυρσοδεψείου αποτέλεσαν την αιτία για την παρακμή και το κλείσιμο αρκετών εργοστασίων βυρσοδεψείου.

Κάνοντας μια ιστορική αναδρομή για την επεξεργασία των δερμάτων, η οποία είναι γνωστή και ως βυρσοδεψία, φαίνεται ότι απασχόλησε τους ανθρώπους από τα πρώτα κιόλας χρόνια προκειμένου να προστατευτούν από τις δυσμενείς κλιματολογικές συνθήκες. Ήδη κατά την Παλαιολιθική εποχή λαμβάνει χώρα μια στοιχειώδη επεξεργασία με πολλά εργαλεία, οστέινα ή λίθινα, που χρησιμοποιούνταν για τον σκοπό αυτό. Ακόμα, οι αναφορές στη χρήση και την κατεργασία των δερμάτων στον Πλάτωνα, τον Ξενοφώντα, το Λουκιανό, είναι συχνές και ενδεικτικές για την αρχαιότητα του κλάδου. Οι βυζαντινοί χρησιμοποίησαν ευρύτατα τα δερμάτινα ενδύματα, υποδήματα και αντικείμενα, έτσι ανακάλυψαν ποιότητες και μεθόδους που αργότερα εξελίχθηκαν στην προβιομηχανική βυρσοδεψία. Κατά την Οθωμανική Αυτοκρατορία η κατεργασία των δερμάτων εξελίχθηκε ακόμη περισσότερο με τη δημιουργία βυρσοδεψικών κέντρων στον ελλαδικό χώρο με σημαντικές εμπορικές συναλλαγές στα Βαλκάνια, τη Μικρά Ασία, τη Ρωσία και τη Δύση.

Στην σύγχρονη εποχή η πορεία της βυρσοδεψίας εμφανίζεται στο σύνολο της φθίνουσα, τόσο σε εθνικό, όσο και σε Κοινοτικό επίπεδο. Οι εναπομείνουσες παραγωγικές μονάδες αντιμετωπίζουν προβλήματα που απαιτούν συντονισμένες προσπάθειες και παρεμβάσεις, ώστε να εξασφαλιστεί η βιώσιμη λειτουργία τους [1].

Ως προς τον τρόπο επεξεργασίας του δέρματος, με τον καιρό εξελίχθηκαν κάποια τυποποιημένα στάδια, που λίγο διέφεραν από περιοχή σε περιοχή. Η διαδικασία παραμένει σχεδόν ίδια μέχρι σήμερα. Βασικές διαφορές είναι η αντικατάσταση των φυτικών ουσιών κυρίως στη βαφή των δερμάτων με χημικές ισχυρότερης δράσης, το χάραγμα και τέντωμα των δερμάτων που πολλαπλασιάζει την επιφάνεια τους [1].

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βυρσοδεψείο της περιοχής των Χανίων με την εφαρμογή μιας καινοτόμου μεθόδου, της οξειδωσης Fenton. Η βιομηχανία αυτή χρησιμοποιεί αποκλειστικά τη φυτική επεξεργασία δέρματος (vegetable tanned-leather) και ως πρώτη ύλη αποτελούν ημιεπεξεργασμένα δέρματα είτε με τη χρήση της τεχνικής "wet white tanning" (υγρό – λευκό μαύρισμα) ή με την προσθήκη πίκλας (pickle) για τη συντήρησή τους.

2 Θεωρητικό μέρος

2.1 Βυρσοδευσείο

Αρχικά, ως βυρσοδεψία ορίζεται η διαδικασία που επιτρέπει στο δέρμα να διατηρήσει τις φυσικές του ιδιότητες, να σταθεροποιήσει τη δομή του και παράλληλα το προφυλάσσει από τη σήψη. Κατά τον τρόπο αυτό η δορά, δηλαδή το ακατέργαστο δέρμα, μετατρέπεται σε αξιοποιήσιμο και εμπορεύσιμο προϊόν, το δέρμα [1]. Είναι γνωστό ότι η βιομηχανία του δέρματος των ζώων παρέχει ένα ευρύ φάσμα καταναλωτικών αγαθών όπως υποδήματα, ενδύματα και τσάντες.

Η παραγωγή δέρματος από τις δορές εξαρτάται από το είδος και την προέλευση της πρώτης ύλης, το επιδιωκόμενο προϊόν και το είδος της εφαρμοζόμενης επεξεργασίας [2]. Έτσι, ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης, παρατίθενται στους Πίνακες 1 και 2 στατιστικά στοιχεία που αφορούν στην παραγωγή τόσο σε δορές όσο και σε δέρμα σε παγκόσμιο και εθνικό επίπεδο. Αξίζει να αναφερθεί ότι η συνολική αξία των εξαγωγών βασικών δερμάτινων ειδών ήταν 39 δισεκατομμύρια δολάρια, στην Κίνα το 2007 [3], ενώ η συνολική αξία για εξαγωγές κυρίως δερμάτινων υποδημάτων ήταν 27,2 εκατομμύρια δολάρια για την Ελλάδα το 2011 [4].

Πίνακας 1: Στατιστικά στοιχεία για την παραγωγή δοράς το 2014 ανάλογα με το είδος [4]

Παραγωγή ακατέργαστου δέρματος το 2014 (thousand pieces)		
	Παγκόσμια	Ελλάδα
Βόειο	371.117	302
Πρόβειο	553.368	7.902
Αιγοειδή	493.015	4.905

Πίνακας 2: : Στατιστικά στοιχεία για την παραγωγή δέρματος το 2013 ανάλογα με το είδος [4]

Παραγωγή δέρματος το 2013 (million ft ²)		
	Παγκόσμια	Ελλάδα
Βόειο	14171,0	13,3
Πρόβειο - Αιγοειδή	5405,6	48,7

Για τη μετατροπή της δοράς σε αξιοποιήσιμο δέρμα ακολουθείται μια σύνθετη διαδικασία αποτελούμενη από μια αλληλουχία διεργασιών, χημικών και μηχανικών. Από τη διαδικασία προκύπτουν τα απόβλητα που χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο και των οποίων η επεξεργασία αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την βιώσιμη λειτουργία της εκάστοτε μονάδας.

2.1.1 Κατηγορίες ακατέργαστου δέρματος

Τα ακατέργαστα δέρματα κατατάσσονται ως εξής [2]:

- Δορές μεγάλων ζώων (hides), όπως τα βοοειδή
- Δορές μικρών ζώων (skins), όπως πρόβατα, αρνιά, κατσίκες
- Ερπετά, όπως φίδια, κροκόδειλοι
- Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται και δέρματα από ψάρια, πτηνά

Η δομή και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά της δοράς μικρών και μεγάλων ζώων διαφέρει ανάλογα με [2]:

- τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν στη χώρα προέλευσής τους,
- τη διατροφή και τον τρόπο ζωής τους,
- τις εποχές του χρόνου,
- την ηλικία και το φύλλο τους

2.1.2 Μέθοδοι επεξεργασίας δερμάτων

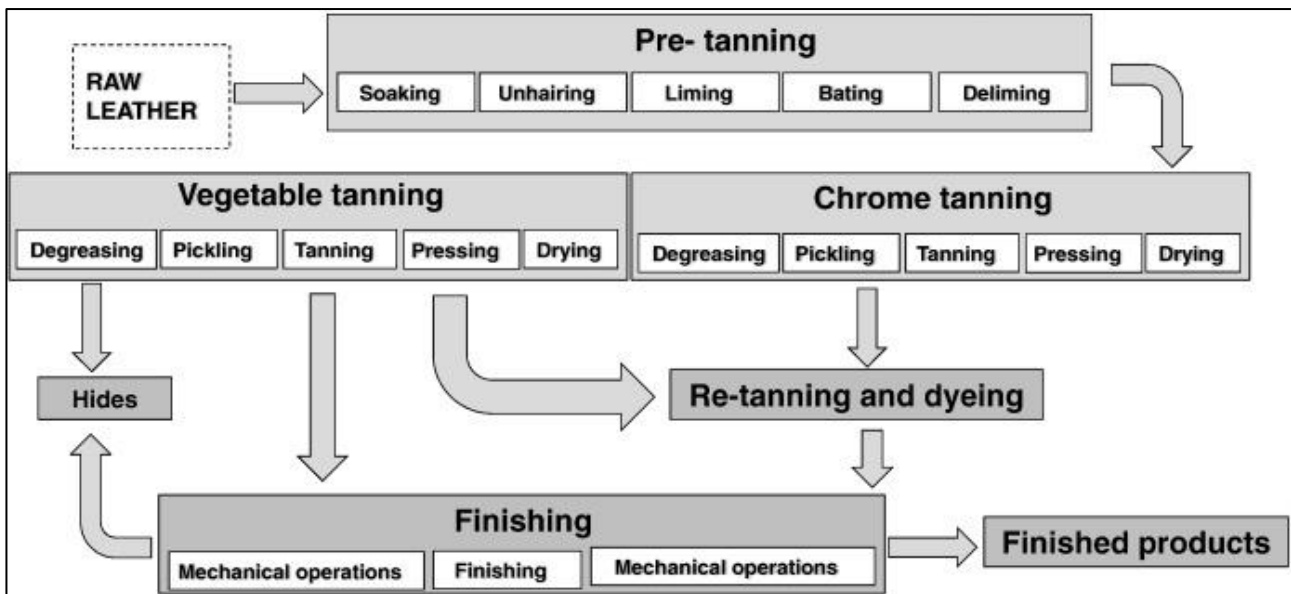
Ανάλογα με την τελική χρήση του δέρματος, χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι για την επεξεργασία του, η φυτική δέψη (vegetable tanning) και η δέψη με χρώμιο (chrome tanning). Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία της φυτικής δέψης συνήθως απαιτεί τρεις εβδομάδες, ώστε η χρωστική ουσία να διεισδύσει στο δέρμα. Επιπλέον, οι δορές βυθίζονται σε μεγάλου μεγέθους βαρέλια (drums), τα οποία περιέχουν είτε διττανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) είτε θειικό οξύ (H_2SO_4) προκειμένου να υποστούν λεύκανση και να πραγματοποιηθεί η απομάκρυνση ταννινών που δεσμεύονται στην επιφάνεια. Πριν την ξήρανση των δορών, μπορεί να προστεθούν λιγνοθειικό, σάκχαρο καλαμποκιού και έλαια, τα οποία θα απομακρυνθούν σε περαιτέρω βήματα. Από την άλλη μεριά, η δέψη με χρώμιο πραγματοποιείται με αντίδραση μεταξύ του δέρματος με άλας τρισθενούς χρωμίου, με συνηθέστερη χρήση, αυτή του θειικού χρωμίου. Το πλύσιμο, η αφαίρεση της πέτσας, η λείανση/αφαίρεση της τρίχας, η διαπλάτυνση και τα στάδια της ξήρανσης και του φινιρίσματος είναι ίδια με αυτά της φυτικής δέψης εκτός από μια πρόσθετη διαδικασία μετάδεψης, ξήρανσης και λίπανσης. Πολλές φορές προστίθεται έλαιο στο δέρμα πριν στεγνώσει, ώστε να αντικατασταθεί το φυσικό έλαιο που αφαιρείται κατά το στάδιο της προετοιμασίας και της δέψης, με τη διαδικασία αυτή να καλείται λίπανση [5].

Σχετικά με την παραγωγική διαδικασία, η δέψη με χρώμιο είναι απλούστερη και ταχύτερη από αυτήν της φυτικής δέψης και απαιτείται μικρότερος χώρος. Παρόλα αυτά, προκαλεί και αυτή αντίστοιχα σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση [2].

2.1.3 Παραγωγική διαδικασία

Όπως προαναφέρθηκε, η επεξεργασία του ακατέργαστου δέρματος στοχεύει στην μετατροπή του σε εμπορεύσιμα προϊόντα. Προκειμένου να επιτευχθεί η παραγωγή δέρματος, λαμβάνει χώρα μία αλληλουχία διεργασιών. Οι βασικότερες από αυτές τις διεργασίες είναι οι εξής (Σχήμα 1):

- Προετοιμασία για δέψη
- Φυτική δέψη ή δέψη με χρώμιο
- Μετάδεψη και χρωματισμός
- Φινίρισμα



Σχήμα 1: Τυπικό διάγραμμα ροής για την παραγωγή δέρματος [6]

Ενυδάτωση και πλύσιμο (Soaking and Washing)

Με τη διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται η επαναφορά της υγρασίας της συντηρημένης δοράς και ο καθαρισμός από τα διάφορα ξένα σώματα και τις ακαθαρσίες (αλάτι, αίμα, κοπριά, λάσπη και μικροοργανισμούς). Με τον τρόπο αυτό, η δορά αποκτά μαλακότητα, ευκαμψία και καθαρότητα και είναι εύκολο να επεξεργαστεί. Ανάλογα με τον τρόπο συντήρησης του ακατέργαστου δέρματος, η ενυδάτωση μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως και αρκετές ημέρες και πραγματοποιείται μέσα σε μεγάλου μεγέθους βαρέλια (drums) [2].

Αποτρίχωση και ασβέστωση (Unhairing and Liming)

Αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές διαδικασίες, καθώς καθορίζει την τελική ποιότητα του δέρματος. Σε αυτό το στάδιο επιτυγχάνεται η καταστροφή του τριχωτού και της επιδερμίδας με τη χρήση θειούχου νατρίου, η διάνοιξη του συνεκτικού πλέγματος των ινών του χορίου και ο διαχωρισμός των ινών και των ινιδίων για να καταστεί αργότερα δυνατή η διείσδυση των χημικών με τη χρήση ασβέστη, καθώς και η σαπωνοποίηση του φυτικού λίπους της δοράς. Οι στόχοι αυτοί

πραγματοποιούνται με τη χρήση αλκαλικών λουτρών μέσα σε μεγάλα αργόστροφα βαρέλια και διαρκεί 18 έως 24 ώρες [2].

Αποσάρκωση (Bating)

Ακολουθεί η διαδικασία της αποσάρκωσης, όπου αφαιρείται μηχανικά ο υποδόριος συνεκτικός ιστός για να διευκολυνθεί η διείσδυση των χημικών ουσιών. Έτσι, προκύπτει ένα δέρμα καθαρό και απαλλαγμένο από κάθε ξένη ουσία, μέτρια διογκωμένο, μαλακό και πλαδαρό που αποτελείται από καθαρό κολλαγόνο, το οποίο στη συνέχεια θα μετατραπεί σε δέρμα [2].

Απασβέστωση και Απολίπανση (Deliming and Degreasing)

Το δέρμα που προκύπτει από την αποσάρκωση αποψιλώνεται με κατάλληλα χημικά μέσα (ασθενή οξέα ή άλατά τους). Στη συνέχεια, ακολουθεί η προσθήκη μικρής ποσότητας ενζύμων που αποδομούν μερικώς το κολλαγόνο. Με τον τρόπο αυτό, το δέρμα χαλαρώνει και συγχρόνως συμπληρώνεται η διάνοιξη του πλέγματος των ινών και ο διαχωρισμός τους, ενώ παράλληλα αποβάλλονται άχρηστες ουσίες και ένα μέρος από φυσικά λίπη. Στην περίπτωση λιπαρών δερμάτων γίνεται απολίπανση, διότι το λίπος προκαλεί σοβαρά προβλήματα στη μετέπειτα επεξεργασίας (δέψη, βαφή και φινίρισμα) [2].

Οξίνιση (Pickling)

Κατά τη διαδικασία αυτή γίνεται εξουδετέρωση τυχόν αλκαλικότητας και αναστολή της δράσης των ενζύμων. Ακόμα, η διαμόρφωση ομοιόμορφης οξύτητας για την καλύτερη διείσδυση των δεσικών προϊόντων. Τα δέρματα επεξεργάζονται σε διάλυμα νερού, αλατιού και οξέος, συνήθως θειικό και μυρμηκικό οξύ [2].

Δέψη

Η δέψη είναι το σημαντικότερο από τα στάδια επεξεργασίας του δέρματος, καθώς μετατρέπει ένα άσηπτο υλικό, που αντέχει στο ζεστό νερό, στις χημικές ουσίες και δεν διογκώνεται με την απορρόφηση νερού ούτε αποδιογκώνεται με την απώλειά του, σε δέρμα. Η δέψα που προκύπτει δεν έχει εμπορική αξία ως έτοιμο προϊόν, αλλά πρέπει να ακολουθήσουν κι άλλες διαδικασίες προκειμένου η δέψα να διαθέτει τις απαραίτητες ιδιότητες για τη χρήση της. Παρόλα αυτά, η δέψα, στην μορφή αυτή, μπορεί να έχει εμπορική αξία όταν διακινείται για εξαγωγές (wet blue) [2].

Τα δέρματα που κατασκευάζονται από διαφορετικές δέψεις παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά στη βαφή και το φινίρισμα, καθώς διαθέτουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες που οφείλονται στους διαφορετικούς μηχανισμούς δέψης. Η διαδικασία της δέψης μπορεί να κατηγοριοποιηθεί στις ακόλουθες ομάδες [2]:

- Δέψη με ανόργανες ουσίες (χρώμιο, αλουμίνιο, σίδηρο, τιτάνιο)

- Δέψη με οργανικές ουσίες (φυτικές και τεχνητές ταννίνες)
- Συνδυασμένες ή μικτές δέψεις (χρώμιο-φυτικά)
- Διάφορες άλλες δέψεις (δέψεις με λίπη, πολυμερή)

Η πιο σημαντική και διαδεδομένη δέψη είναι εκείνης με χρώμιο που έχει αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό την παραδοσιακή με φυτικές ουσίες.

Ισοπάχυνση (Pressing)

Είναι μια μηχανική διαδικασία λέπτυνσης και ισοπάχυνσης των δερμάτων στο επιθυμητό τελικό πάχος. Πριν την λέπτυνση οι δέψεις αποστραγγίζονται μηχανικά προκειμένου το ποσοστό υγρασίας να κυμαίνεται σε 52-54% για τη διευκόλυνση της διαδικασίας της λέπτυνσης [2].

Εξουδετέρωση

Μετά την κατεργασία η δέψα έχει όξινο pH, γύρω στο 3,6-4,0 που προέρχεται τόσο από τα ελεύθερα οξέα της οξίνισης όσο και από την υδρόλυση των βασικών θεικών αλάτων της δέψης. Αν τα οξέα αυτά δεν εξουδετερωθούν έτσι ώστε το pH να ανέλθει στο 5,5-6,0, τότε η βαφή και η λίπανση δεν θα δώσουν τα αναμενόμενα ποιοτικά χαρακτηριστικά που απαιτούνται και θα δημιουργηθούν προβλήματα κατά τη διαδικασία. Η εξουδετέρωση γίνεται σε περιστρεφόμενα βαρέλια με χλιαρό νερό και προσθήκη μικρών ποσοτήτων όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO_3) ή άλλων αλκαλικών ουσιών για την επίτευξη του ζητούμενου pH. Στη συνέχεια τα δέρματα πλένονται καλά για το επόμενο στάδιο [2].

Μετάδεψη (Re - tanning)

Κατά το στάδιο αυτό, ρυθμίζονται οι βασικές τελικές ιδιότητες της δέψας, όπως η μαλακότητα, η εκτατότητα, η πυκνότητα, η αφή, η συνεκτικότητα κ.ά. Με την πληθώρα φυσικών και συνθετικών προϊόντων που διαθέτει σήμερα η βιομηχανία δέρματος, είναι εφικτό τόσο να αποδοθούν οι ιδιότητες αυτές, όσο και να αναβαθμιστεί η ποιότητα των δεψασμένων δερμάτων με διάφορους τεχνητούς τρόπους ανάλογα με το τελικό επιθυμητό προϊόν [2].

Βαφή (Dyeing)

Η βαφή αποτελεί μία από τις πιο κρίσιμες και σημαντικές διαδικασίες της επεξεργασίας δερμάτων και είναι η απαρχή μιας σειράς χημικών και μηχανικών διαδικασιών που στοχεύουν στον εξευγενισμό των δεψασμένων δερμάτων για την εμπορική τους αξιοποίηση. Σκοπός της διαδικασίας αυτής είναι ο καλλωπισμός των δερμάτων και η αποτελεσματικότητα της εξαρτάται τόσο από την υφή του υποστρώματος, όσο και από τη επιλογή των χρωστικών υλών [2].

Λίπανση

Η λειτουργία της λίπανσης είναι να περιβάλει τα στοιχεία της ίνας του δεψασμένου δέρματος με ένα στρώμα λίπους που ενεργεί ως λιπαντικό και έτσι προσδίδει στο δέρμα την μαλακότητα και

την αφή που χρειάζεται για ορισμένη χρήση. Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του δέρματος επηρεάζονται σημαντικά από αυτό το στάδιο και έχουν σημαντικές επιπτώσεις στη συμπεριφορά του δέρματος κατά το φινίρισμα. Τέλος, τα λιπαντικά που χρησιμοποιούνται είναι ζωικά, φυτικά και συνθετικά προϊόντα που τροποποιούνται χημικά για να μπορέσουν να συνδεθούν χημικά με τις ίνες του δέρματος. Μερικά παραδείγματα είναι τα ιχθυέλαια, λανολίνη, ελαιόλαδο, η σόγια και συνθετικοί λιπαροί εστέρες κ.ά. [2].

Στέγνωμα (Drying)

Μετά την ολοκλήρωση της βαφής, τα δέρματα ξεπλένονται για να απομακρυνθούν τα κατάλοιπα χρωμάτων και στη συνέχεια στοιβάζονται. Η επιλογή της διαδικασίας του στεγνώματος εξαρτάται από το επιθυμητό είδος του τελικού δέρματος. Οι συνήθεις τρόποι στεγνώματος είναι: το κρέμασμα (suspension drying) κατά το οποίο τα δέρματα απλά κρεμιούνται στον ελεύθερο αέρα, το στέγνωμα στα "τζάμια" (paste drying) και το στέγνωμα υπό κενό [2].

Φινίρισμα (Finishing)

Αποτελεί το τελικό στάδιο της επεξεργασίας του δέρματος για την παραγωγή ενός αξιοποιήσιμου υλικού για τις ανάγκες της υποδηματοποιίας και των δερματικών ειδών. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνει την κάλυψη των διάφορων ελαττωμάτων, την προστασία του από εξωγενείς παράγοντες, την εξασφάλιση των απαραίτητων αντοχών κατά τη χρήση, καθώς και την απόδοση των χαρακτηριστικών του [2].

2.1.4 Απόβλητα βυρσοδεψείου

Η βιομηχανία επεξεργασίας του δέρματος αποτελεί μια σημαντική οικονομική πηγή σε διάφορες χώρες όπως η Ινδία, η Βραζιλία, η Κίνα και το Πακιστάν. Ωστόσο, η μεγάλη ποσότητα υπολειμμάτων, που παράγεται καθόλη τη διάρκεια της επεξεργασίας, επηρεάζει το περιβάλλον, καθώς και την υγεία των οργανισμών που έρχονται σε επαφή με τα απόβλητα αυτά [7].

Ανάλογα με το τελικό προϊόν, η επεξεργασία του δέρματος διαφέρει και το είδος και η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων μπορεί να ποικίλλει σε ευρεία κλίμακα. Οξέα, αλκάλια άλατα χρωμίου, ταννίνες, διαλύτες, σουλφίδια, βαφές και άλλες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη μετατροπή των ακατέργαστων ή ημικατεργασμένων δερμάτων σε εμπορικά προϊόντα, δεν έχουν σταθεροποιηθεί πλήρως και παραμένουν στα λύματα [8].

Κατά την επεξεργασία του δέρματος με χρώμιο, η οποία χρησιμοποιείται σε ποσοστό που φτάνει το 90% της παγκόσμιας παραγωγής δέρματος, παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων που προκαλούν σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων σε άλατα και βαρέα μέταλλα τόσο στα υγρά όσο και στα στερεά απόβλητα. Έχει γίνει γνωστό ότι η επεξεργασία 1000 kg ακατέργαστου και αλατισμένου δέρματος παράγει περίπου 22 m³

υπολειμματικών εκροών με σημαντικές συγκεντρώσεις ρύπων και 60 kg αλάτων χρωμίου, αποδεικνύοντας έτσι την αναγκαιότητα εναλλακτικών μορφών διάθεσης των αποβλήτων αυτών [9].

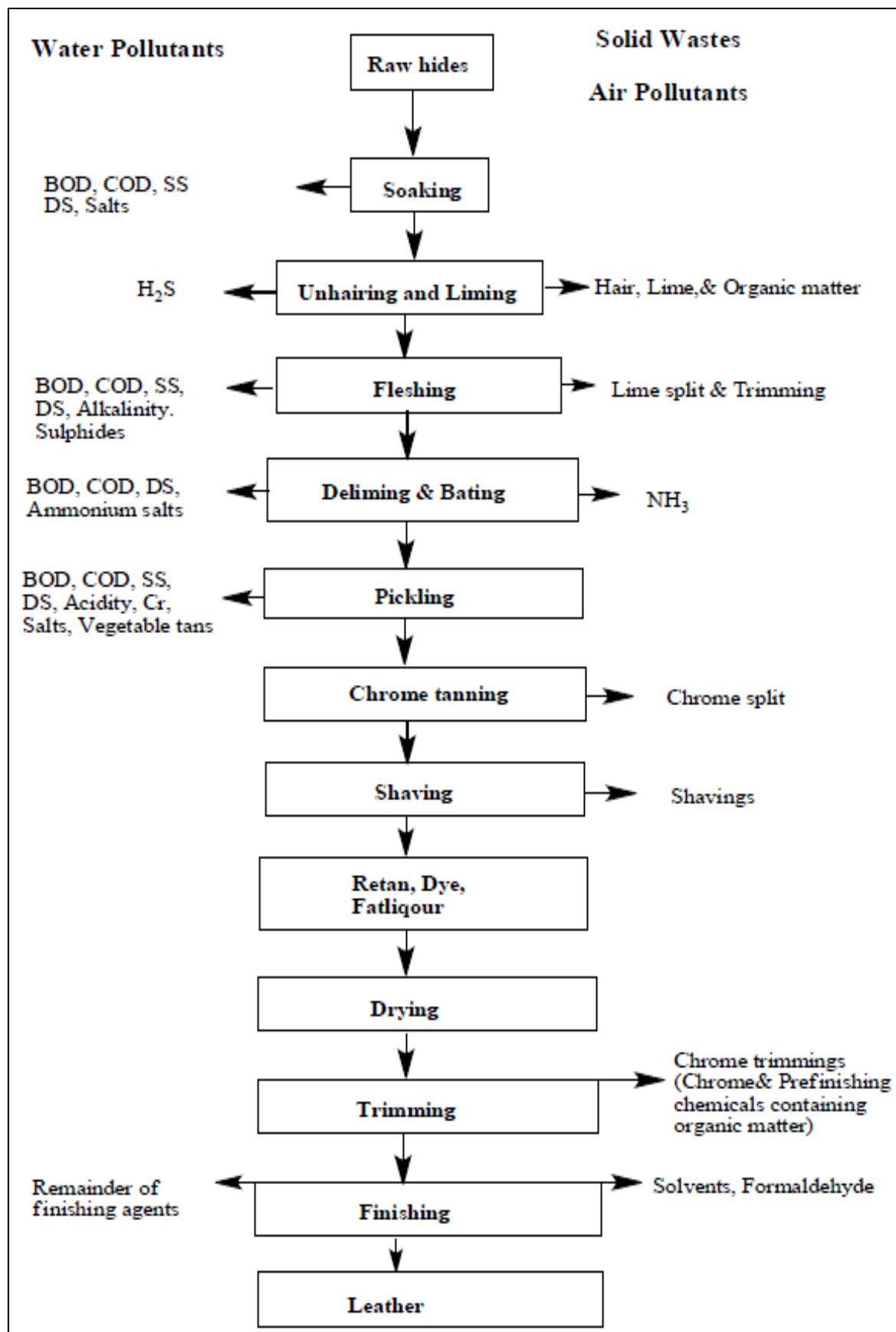
Ακόμα, πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι οι φυσικοχημικές παράμετροι των εκροών βυρσοδεψείων είναι υψηλότερες από το εύρος που ορίζει ο νόμος για την απόθεσή τους στα εγχώρια ύδατα και στις αποχετεύσεις [8]. Η δυσκολία επεξεργασίας των αποβλήτων αυτών οφείλεται στη σύνθετη φύση της βιομηχανίας και στη χρήση του μεγάλου αριθμού χημικών ουσιών για τη μεταποίηση του δέρματος. Ο διαχωρισμός κάθε ρεύματος προκειμένου να υποστεί ξεχωριστή επεξεργασία απαιτεί υψηλό ποσό επένδυσης, έκτασης κ.ά. Μερικές προτάσεις μείωσης των αποβλήτων παρουσιάζονται στο Πίνακα 3 [8].

Πίνακας 3: Προτάσεις και πλεονεκτήματα τους [8]

Πρόταση	Επιρροή στο φορτίο ρύπανσης
Mechanical desalting	Μείωση ποσότητας αλάτων και TDS
Green fleshing & Liming splitting	Μείωση χημικών και στερεών αποβλήτων
Hair saving unhairing-liming	Μείωση της συγκέντρωσης νιτρικών, BOD, COD
Direct recycling of liming floats	Μείωση χημικών, νερού, BOD, COD και σουλφιδίων
Ammonia free deliming using carbon dioxide	Μείωση της συγκέντρωσης νιτρικών στα λύματα
Chrome recovery, high chrome exhaustion and/or chrome liquor recycle	Μείωση της συγκέντρωσης χρωμίου στα λύματα

Στο Σχήμα 2 απεικονίζεται η παραγωγική διαδικασία μιας τυπικής μονάδας επεξεργασίας δέρματος, καθώς και τα απόβλητα (αέρια, υγρά και στερεά), που προκύπτουν από κάθε στάδιο.

Αναλυτικότερα, στο στάδιο προετοιμασίας για δέψη γίνεται απόρριψη μεγάλων ποσοτήτων σουλφιδίων, ασβεστίων, αμμωνιακών αλάτων, χλωριδίων, θεικών αλάτων και πρωτεϊνών. Ως συνέπεια τα λύματα του βυρσοδεψείου χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο BOD και COD. Τα υγρά από το μούλιασμα των δερμάτων περιέχουν αιωρούμενα στερεά (SS), κοπριά, αίμα, καθώς και διαλυμένο ασβέστη, θειούχο νάτριο και υψηλή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου και οργανικής ύλης. Το ρεύμα της αφαίρεσης της τρίχας και της ασβέστωσης περιέχει μια λιπαρή ουσία στο αιώρημα. Το στάδιο της απασβέστωσης φέρει σημαντικό φορτίο BOD. Τα υγρά από την αποσάρκωση περιέχουν υψηλή ποσότητα σε αμμωνιακά άλατα και πρωτεΐνες, ενώ αυτά από το πικλάρισμα είναι όξινα και περιέχουν υψηλή ποσότητα αλάτων. Τα υγρά που προέρχονται από τη δέψη με χρώμιο φέρουν ενώσεις χρωμίου και ουδέτερα άλατα. Τα λύματα από μετάδεψη, το βάψιμο και τη λίπανση επίσης συμβάλλουν στην ρύπανση. Τέλος, κατά τη διεργασία του φινιρίσματος, οι διαλύτες οδηγούν στην εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) [8].



Σχήμα 2: Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας δέρματος και παραγωγή αποβλήτων [8]

2.1.4.1 Αέρια απόβλητα βυρσοδεψείου

Η αέρια ρύπανση από την επεξεργασία του δέρματος προκαλεί επιβάρυνση του περιβάλλοντος και κυρίως των εργασιακών χώρων από οσμές, αέριες εκπομπές, ατμούς, καπνό, σκόνες και αιωρούμενα σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, κατά την αφαίρεση της τρίχας οι εκπομπές υδρόθειου (H_2S) είναι ελάχιστες, αλλά όταν το pH του λουτρού είναι κάτω από 8,5, τότε είναι δυνατή η έκλυση υδρόθειου. Επίσης, εκπομπές αμμωνίας προκύπτουν ως προϊόν αντίδρασης των αμμωνιακών αλάτων που χρησιμοποιούνται κατά την απασβέστωση. Διάφορες πτητικές οργανικές ενώσεις, όπως είναι οι υδρογονάνθρακες και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, μπορούν να προέλθουν κατά την απολίπανση με διαλύτες. Ακόμα, ο έλεγχος των εκπομπών φορμαλδεΰδης (HCHO), που χρησιμοποιείται για την σκλήρυνση της καζεΐνης στο στάδιο του εξευγενισμού των δερμάτων, κρίνεται αναγκαίος εξαιτίας των επιπτώσεων στην υγεία (οσμή, ερεθισμός βλεννογόνου, πιθανή καρκινογένεση). Τέλος, εκπομπές σκόνης που προέρχονται είτε από το δέρμα και τις μηχανικές παραγωγικές διαδικασίες είτε από την μεταφορά των χημικών υλών είναι μεγαλύτερες των αποδεκτών ορίων για εκπομπές σωματιδίων στο εργασιακό περιβάλλον [1].

2.1.4.2 Υγρά απόβλητα βυρσοδεψείου

Τα υγρά απόβλητα είναι σύνθετα και αποτελούν ένα από τα πιο δύσκολα προβλήματα των βυρσοδεψείων. Πιο συγκεκριμένα, τα απόβλητα που προέρχονται από τα στάδια της ενυδάτωσης και της απασβέστωσης αποτελούν το 31% των συνολικών εκροών, ενώ τα υγρά απόβλητα της διεργασίας της δέψης αποτελούν το 11% των συνολικών αποβλήτων. Τα υπόλοιπα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν τα απόβλητα μετάδεψης (25%), τα απόβλητα εκπλύσεων (26%) και τα νερά των μηχανών (7%). Η τυπική συνολική απορροή βυρσοδεψείου είναι αλκαλική και χαρακτηρίζεται από υψηλή απαίτηση οξυγόνου και υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα (άλατα χρωμίου, θειούχα, χλωριόντα), αμμωνία και χρώμιο, οι οποίοι αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες για κάθε είδους βιολογική επεξεργασία [10].

Πίνακας 4: Απόβλητα παραγωγικών σταδίων βυρσοδεψείων [10]

Στάδιο επεξεργασίας	Πηγή αποβλήτων
Ενυδάτωση	Υπερχειλίσσεις
Αποτρίχωση και ασβέστωση	Χρησιμοποιημένο αλκαλικό υγρό
Απασβέστωση	Χρησιμοποιημένο υγρό Νερά εκπλύσεων Χημικές υπερχειλίσσεις
Οξίνιση	Χρησιμοποιημένα υγρά λουτρών
Δέψη	Χρησιμοποιημένα υγρά λουτρών Νερά εκπλύσεων
Εξουδετέρωση	Χρησιμοποιημένα υγρά
Μετάδεψη – Λίπανση - Βαφή	Χρησιμοποιημένα υγρά λουτρών
Φινίρισμα	Εκλύσεις

Πίνακας 5: Τιμές ρυπαντικού φορτίου εκροών βυρσοδεψείου ανά τόνο ακατέργαστης πρώτης ύλης [10]

Παράμετρος	Βοδινά	Αρνίσια	Αιγοειδή	Χοιρινά
Όγκος αποβλήτων (m ³ /tn)	45	90	85	50
BOD (kg/tn)	90	67	120	113
COD (kg/tn)	220	204	360	325
SS (kg/tn)	140	200	365	180
Θειούχα (kg S ²⁻ /tn)	3,8	7,4	7,6	6,3
Χρώμιο (kg Cr ₂ O ₃ /tn)	6,5	16	23,2	6,6
Χλωριούχα (kg Cl ⁻ /tn)	163	240	215	180

Η παραδοσιακή ενυδάτωση και η ασβέστωση του δέρματος οδηγεί σε περισσότερο από 50% ρύπανση στα βυρσοδεψεία. Η υδράσβεστος, σε ανάμιξη με θειούχο νάτριο, χρησιμοποιείται για την χαλάρωση του μαλλιού και των τριχών. Αυτή η διεργασία είναι υπεύθυνη για το μεγαλύτερο μέρος του φορτίου COD και του BOD ενός βυρσοδεψείου. Οι οργανικοί ρύποι (λιπιδικά συστατικά) προέρχονται από δορές ή τροφοδοτούνται κατά τον κύκλο εργασίας (π.χ. ταννίνες) και θεωρούνται ιδιαίτερα τοξικοί. Οι ανόργανοι ρυπαντές αποτελούν το υπόλειμμα των χρησιμοποιημένων χημικών που δεν έχουν απορροφηθεί πλήρως από τις δορές λόγω της χαμηλής απόδοσης των διεργασιών [10].

2.1.4.3 Στερεά απόβλητα βυρσοδεψείου

Κατά την επεξεργασία του δέρματος παράγονται σημαντικές ποσότητες στερεών αποβλήτων από διάφορες φάσεις της παραγωγικής διαδικασίας, τα οποία μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στα μικτά στερεά και στα ιζήματα. Τα μεν μικτά στερεά μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα, αφού δεν ελέγχονται και αποτελούνται από [1]:

- Υπολείμματα δερμάτων
- Μαλλιά από τα ζώα
- Ξέσματα αποσάρκωσης
- Αποκόμματα δεψασμένα
- Σκόνη τροχίσματος

Τα δε ιζήματα παράγονται από τις διαδικασίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, ενώ η ποσότητα και η σύστασή τους μπορεί να διαφέρουν σημαντικά, αφού οι παραγωγικές διαδικασίες, τόσο χημικές όσο και μηχανικές, ποικίλουν ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ποσότητα και οι αναλογίες μεταξύ ανόργανων και οργανικών ουσιών, που περιέχονται στα ιζήματα, να μεταβάλλονται και να χαρακτηρίζονται τόσο από την ακολουθούμενη παραγωγική διαδικασία, όσο και από τις εφαρμοζόμενες διαδικασίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων [1].

2.1.4.4 Χαρακτηριστικοί παράμετροι αποβλήτων βυρσοδεψείου

Η ανάλυση των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων βυρσοδεψείου για κάθε διεργασία επεξεργασίας αποτελεί το βασικό στάδιο για την αντιμετώπιση της ρύπανσης, αφού οι τιμές των παραμέτρων pH, BOD, COD, SS, σουλφιδίων, χρωμίου, αλάτων, αμμωνίας και ελαίων και λιπών, είναι μεταβαλλόμενες. Εν συνεχεία, γίνεται η περιγραφή των παραμέτρων αυτών.

- pH

Τα αποδεκτά όρια του pH, ώστε να απελευθερώνουν τα λύματά τους τα βυρσοδεψεία σε επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται από 5,5 έως 10,0, γεγονός που καθιστά αναγκαία την επεξεργασία τους, αφού τα απόβλητα χαρακτηρίζονται από χαμηλό pH. Αν και η νομοθεσία είναι αυστηρή, μερικές φορές γίνεται ανεκτά και υψηλότερα pH, διότι αυτό θα μειωθεί με ειδικές διεργασίες από το διοξείδιο του άνθρακα [11].

- Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)

Ο δείκτης αυτός αποτελεί μια ένδειξη για την ποσότητα σε οξυγόνο που χρειάζεται για την βιοχημική αποδόμηση των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα απόβλητα από μικροοργανισμούς. Κάποιες από αυτές τις ουσίες διασπώνται, ενώ άλλες δεν επηρεάζονται. Κατά μέσο όρο, η διάσπαση των αποβλήτων βυρσοδεψείου γίνεται ως και 20 μέρες, καθώς χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά για την επεξεργασία του δέρματος, όπως χρωστικές ουσίες και λιπαρά [11].

- Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Το COD είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο, τα βυρσοδεψεία ελέγχουν το οξυγόνο που απαιτείται για την οξείδωση κατά την εκροή [11].

- Αιωρούμενα στερεά (SS)

Τα αιωρούμενα στερεά είναι η ποσότητα της αδιάλυτης ύλης που περιέχεται στα λύματα. Τα στερεά αυτά δημιουργούν προβλήματα στα βυρσοδεψεία, όταν αποφορτιστούν και μπορούν να διακριθούν στα στερεά με ταχύ ρυθμό καθίζησης, που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλου όγκου λάσπης, τα ημι-κολλοειδή στερεά, που είναι πολύ λεπτά και δεν αποβάλλονται από την λάσπη και τα μικτά στερεά, που είναι τα μεγαλύτερα από αυτά που μπορεί να εντοπίσει μια ειδική μηχανή δειγματοληψίας [11].

- Σουλφίδια

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων εντοπίζονται θειούχα, τα οποία προκύπτουν όταν πραγματοποιείται η αφαίρεση της τρίχας. Σε αυτό το στάδιο χρησιμοποιείται θειούχο νάτριο που

δημιουργεί προβλήματα στα βυρσοδεψεία. Τα σουλφίδια, όταν βρίσκονται υπό αλκαλικές συνθήκες, εντοπίζονται σε μεγάλες ποσότητες. Επομένως, όσο πιο χαμηλό είναι το pH τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του υδρόθειου και η παραγωγή δυσοσμίας [11].

- Ενώσεις χρωμίου

Η μορφή του χρωμίου, που εμφανίζεται κυρίως μετά από την διαδικασία επεξεργασίας του δέρματος, είναι η τρισθενής (Cr^{3+}). Όταν το τρισθενές χρώμιο αναμειχθεί με τα λύματα κατά τη διάρκεια άλλων διεργασιών και εφόσον υπάρχουν πρωτεΐνες, τότε αντιδρά γρήγορα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται λάσπη από τα ιζήματα χρωμίου-πρωτεϊνών [11].

- Θεικά άλατα

Τα θεικά άλατα παράγονται ως βασικό συστατικό της εκροής, αφού πολλές ουσίες που χρησιμοποιούν βοηθητικά τα βυρσοδεψεία περιέχουν υψηλές τιμές σε θεικό νάτριο, όπως οι σκόνες δέψης χρωμίου. Τα θεικά άλατα καθιζάνουν, όταν ενώνονται με ασβέστιο και έτσι παράγεται το θεικό ασβέστιο που προκαλεί δυσκολίες στη διαλυτότητά του [11].

- Χλωρίδια

Το χλώριο εντοπίζεται στα λύματα του βυρσοδεψείου λόγω της χρήση του χλωριούχου νατρίου κατά την επεξεργασία και συντήρηση του δέρματος και κατά τη διεργασία της οξίνισης. Οι ποσότητες των αλάτων που παράγουν τα βυρσοδεψεία είναι μεγάλες και δημιουργούν προβλήματα στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα [11].

- Άζωτο

Το άζωτο περιέχεται ως βασική ουσία των χημικών ενώσεων πολλών συστατικών εκροής. Συνήθως, εμφανίζεται ως αμμωνία, κατά τη διαδικασία της απασβέστωσης των δορών ή ως άζωτο που παράγεται κατά τα στάδια της ασβέστωσης και της αφαίρεσης της τρίχας. Η εμφάνισή του και στις δύο μορφές προκαλεί προβλήματα στο περιβάλλον. Έτσι, οι βιομηχανίες επεξεργασίας δέρματος επιδιώκουν να διασπάσουν τις ενώσεις του αζώτου, ώστε να μην απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες στη φύση. Παρόλα αυτά, το λειτουργικό κόστος είναι πολύ υψηλό [11].

- Έλαια και λίπη

Κατά την επεξεργασία του δέρματος απελευθερώνονται έλαια και λίπη. Αν το λίπος δεν αφαιρεθεί σωστά, τότε στην απόρριψη των λυμάτων ενώνεται με άλλες ουσίες. Τα λίπη επιπλέουν και σχηματίζουν μια στοιβάδα με αποτέλεσμα να δημιουργείται πρόβλημα απόφραξης [11].

Οι τιμές των παραμέτρων των εκροών βυρσοδεψείων βρέθηκαν να είναι υψηλότερες σε σχέση με τα νομοθετικά εύρη για απόρριψη σε εγχώρια ύδατα και αποχέτευση (Πίνακας 6) [8]. Ακόμα, εκτιμάται ότι περισσότερα από 55000 εκτάρια γης έχουν ρυπανθεί από απόβλητα βυρσοδεψείου και περίπου 5 εκατομμύρια άνθρωποι επηρεάζονται από την χαμηλή ποιότητα του κοινωνικού περιβάλλοντος και του πόσιμου νερού [5].

Πίνακας 6: Νομοθετικά εύρη παραμέτρων αποβλήτων βυρσοδεψείου [8]

Παράμετρος	Απευθείας απόρριψη σε εγχώρια ύδατα	Απόρριψη σε αποχέτευση
pH	5,0-10,0	5,0-10,0
Θερμοκρασία (°C)	25-40	30-40
BOD ₅ (mg/L)	5-200	125-1000
COD (mg/L)	50-450	300-3000
SS (mg/L)	20-200	75-1000
Σουλφίδια (mg/L)	0-10	0-10,0
Cr III (mg/L)	0,1-5,0	1,0-10
Cr VI (mg/L)	Απειροελάχιστο-1,0	Απειροελάχιστο-1,0
Έλαια & λίπη (mg/L)	2,5-100	30-500
Φαινόλες (mg/L)	0,05-5,0	1,0-90
Χλωρίδες (mg/L)	200-4000	400-600
Θειικά	150-1000	300-400

Η ποσότητα της κατανάλωσης νερού, καθώς και τα χαρακτηριστικά φορτία ρύπανσης των παραμέτρων των αποβλήτων για το εκάστοτε στάδιο της επεξεργασίας του δέρματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Ποσότητα λυμάτων και φορτίο ρύπανσης ανά στάδιο επεξεργασίας [12]

Ρυπαντικό φορτίο	Παραγωγική διαδικασία (kg /τόνο ακατέργαστου δέρματος / δέρματος)					
	Πλύσιμο	Αποτρίχωση/ Ασβέστωση	Απασβέστωση/ αποσάρκωση	Δέψη χρωμίου	Μετάδεψη	Φινίρισμα
Παραγόμενα απόβλητα (m ³)	9,0-12,0	4,0-6,0	1,5-2,0	1,0-2,0	1,0-1,5	1,0-2,0
TSS	11-17	53-97	8-12	5-10	6-11	0-2
COD	22-23	79-122	13-20	7-11	24-40	0-5
BOD	7-11	28-45	5-9	2-4	8-15	0-2
Cr	-	-	-	2-5	1-2	-
Σουλφίδια	-	3,9-8,7	0,1-0,3	-	-	-
NH ₃ -N	0,1-0,2	0,4-0,5	2,6-3,9	0,6-0,9	0,3-0,5	-
TKN	1-2	6-8	3-5	0,6-0,9	1-2	-
Χλωρίδια	85-113	5-15	2-4	40-60	5-10	-
Θειικά	1-2	1-2	10-26	30-35	10-25	-

2.2 Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων βυρσοδεψίας

Γενικά, υπάρχουν αρκετές μέθοδοι επεξεργασίας των αποβλήτων βυρσοδεψίας. Πιο συγκεκριμένα, η κροκίδωση αποτελεί μία από αυτές, καθώς και βιολογικές διεργασίες, που διακρίνονται σε αερόβιες και αναερόβιες περιλαμβάνοντας βιοαντιδραστήρες και φίλτρα. Άλλη μια ενδιαφέρουσα λύση είναι η εναπόθεση των υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου σε τεχνητούς υγροβιότοπους με χρήση συγκεκριμένων φυτών ή τεχνολογίες συστημάτων μεμβρανών [13]. Τέλος, μια σημαντική κατηγορία επεξεργασίας είναι οι προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης (Fenton, Photo – Fenton, UV/H₂O₂, UV/O₃), από τις οποίες η μέθοδος Fenton και Photo – Fenton αποτελούν κύριο θέμα της παρούσας εργασίας και αναλύεται λεπτομερώς στη συνέχεια.

2.2.1 Μέθοδος Fenton και Photo-Fenton

Οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης διακρίνονται σε ομογενείς και ετερογενείς διεργασίες ανάλογα με τη φύση του καταλύτη που χρησιμοποιούν. Μία από τις ετερογενείς διεργασίες είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση, ενώ στις ομογενείς ανήκουν η υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/H₂O₂), η υπεριώδης ακτινοβολία με όζον (UV/O₃) και φωτοαναγωγικές διεργασίες συμπλόκων των μεταβατικών μετάλλων (ομογενής φωτοκατάλυση – διεργασίες Fenton), η οποία θα αναπτυχθεί στη συνέχεια.

Το πλεονέκτημα των ομογενών διεργασιών έναντι των ετερογενών είναι ότι παρουσιάζουν μικρή αντίσταση στη μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων και επομένως επιτυγχάνονται μεγαλύτερες ταχύτητες αποδόμησης των οργανικών ουσιών.

2.2.2 Φωτοκατάλυση με σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων

Οι μέθοδοι των συμπλόκων των μεταβατικών μετάλλων είναι μεγάλης σημασίας δεδομένου ότι οι ενώσεις αυτές συμμετέχουν στον περιβαλλοντικό κύκλο των μετάλλων, καθώς και στους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού των νερών και επομένως είναι πιο επιθυμητές από ό,τι άλλες "μη πράσινες" τεχνικές [14].

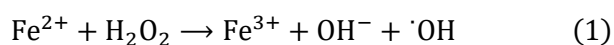
Τα σύμπλοκα των ιόντων με υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα, όπως ο τρισθενής σίδηρος Fe³⁺ και ο δισθενής χαλκός Cu²⁺, υφίστανται φωτοαναγωγή σε Fe²⁺ και Cu⁺ αντίστοιχα, η οποία συνοδεύεται από οξείδωση του οργανικού υποκαταστάτη ή κάποιου άλλου δότη. Αυτή η φωτοχημική αντίδραση των συμπλόκων μπορεί να οδηγήσει σε ικανοποιητική αποδόμηση του οργανικού ρύπου μόνο όταν η ενέργεια που απαιτείται για την διέγερση είναι αρκετά μικρή, ώστε να μπορεί να αποδοθεί από φωτόνια του ηλιακού φάσματος. Η απενεργοποίηση των διεγερμένων συμπλόκων γίνεται μέσω μιας φωτοευαισθητοποιημένης μεταφοράς ηλεκτρονίου με τον μηχανισμό εσωτερικής ή εξωτερικής σφαίρας. Στην πρώτη περίπτωση, παράγεται η ρίζα του υποκαταστάτη (L^{•+}), η οποία αποτελεί τον πρόδρομο της οξειδωμένης μορφής του υποκαταστάτη, ενώ το ακόρεστο σύμπλοκο

$[M^nL_{n-1}]$ αναπαράγει την αρχική ένωση $[M^{n+1}L_n]$ αντιδρώντας με ένα μόριο του υποκαταστάτη και το μοριακό οξυγόνο. Στον μηχανισμό εξωτερικής σφαίρας, η αναγωγή του $[M^{n+1}L_n]$ σε $[M^nL_n]$ πραγματοποιείται με αντίδραση του διεγερμένου $\{M^{n+1}L_n\}^*$ με κάποιο δότη ηλεκτρονίων (D). Τελικά, αναπαράγεται η αρχική ένωση εύκολα με αντίδραση του $[M^{n+1}L_n]$ με το οξυγόνο [14].

Γενικά, οι ενώσεις του τρισθενούς σιδήρου που απαντώνται στο περιβάλλον μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, τις υδρόξυ – ενώσεις και τα χηλικά σύμπλοκα ανάλογα με τη φύση των προϊόντων οξείδωσης των υποκαταστάτων τους, τα οποία είναι οι ρίζες OH^\cdot και L^\cdot αντίστοιχα [14].

2.2.3 Διεργασίες Fenton

Η ονομασία αντιδραστήριο Fenton, αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, ο σίδηρος δρα ως καταλύτης για τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) προς τον σχηματισμό εξαιρετικά αντιδραστικών ελεύθερων ριζών υδροξυλίου (OH^\cdot), οι οποίες έχουν την ιδιότητα να οξειδώνουν πολλούς οργανικούς ρύπους μετατρέποντάς τους σε χαμηλότερου μοριακού βάρους ενώσεις και τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Έτσι, η αντίδραση μεταξύ του υπεροξειδίου του υδρογόνου και των αλάτων του δισθενούς σιδήρου που είναι ευρέως γνωστή ως αντίδραση Fenton είναι η ακόλουθη [15]:



Μελέτες έχουν δείξει ότι η αντίδραση Fenton διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις οξειδώσεις που πραγματοποιούνται στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια νερού. Παρόλα αυτά, η διεργασία Fenton είναι γνωστή για τις εφαρμογές της στην οξείδωση οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Το αντιδραστήριο Fenton είναι αποδοτικό σε τιμές pH μεταξύ 2 και 4, ως συνέπεια να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα στα περισσότερα φυσικά νερά (pH 5 έως 8). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε pH μεγαλύτερο του 4 σχηματίζεται οξύ-υδροξείδιο του σιδήρου ($Fe(OH)$), το οποίο διαθέτει μικρή καταλυτική δράση και καθιζάνει στο pH αυτό [15].

Η διεργασία Fenton μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων. Πολλές φορές, όμως, επιλέγεται η μερική οξείδωση ως στόχος της διεργασίας, καθώς για την πλήρη ανοργανοποίηση απαιτείται μεγάλη ποσότητα αντιδραστηρίων [15].

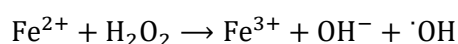
Η οξειδωτική δράση του συστήματος H_2O_2/Fe^{2+} μειώνεται σημαντικά από τη στιγμή που ο δισθενής σίδηρος έχει μετατραπεί σε τρισθενή. Παράλληλα, η κατανάλωση υψηλών ποσοτήτων αντιδραστηρίων, η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης, καθώς και η μερική μόνο οξείδωση πολλών οργανικών ρύπων αποτελούν μειονεκτήματα της μεθόδου [15, 16]. Η βελτιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος, που αποτελεί στόχο πολλών ερευνητικών ομάδων διεθνώς, μπορεί να

επιτευχθεί με το συνδυασμό του με μεθόδους ικανές να επαναγάγουν τον τρισθενή σίδηρο σε δισθενή με αποτέλεσμα τη σημαντικά μικρότερη κατανάλωση αντιδραστηρίων και την παραγωγή λάσπης [15]. Ένας από τους πιο διαδομένους τρόπους για να επιτευχθεί αυτό είναι η περίπτωση του Photo – Fenton, όπου επιτυγχάνεται καλύτερη φωτόλυση του τρισθενούς σιδήρου. Η μέθοδος του αντιδραστηρίου Photo – Fenton είναι αυτή που εφαρμόζεται στην παρούσα εργασία και αναλύεται παρακάτω.

2.2.3.1 Μηχανισμός και αντιδράσεις Fenton υπό συνθήκες απουσίας φωτός

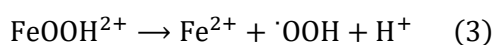
Στη διεργασία Fenton, εκτός από την αντίδραση (1) συμπεριλαμβάνεται πλήθος αντιδράσεων, οι οποίες στην περίπτωση που δεν υπάρχουν άλλες ενώσεις στο διάλυμα είναι οι εξής [14]:

➤ Αντιδράσεις έναρξης



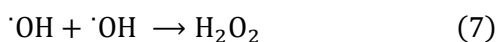
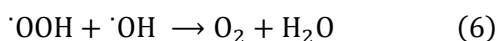
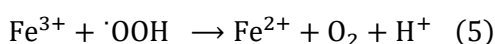
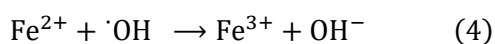
Οι ρίζες υδροξυλίου, που παράγονται, αντιδρούν στη συνέχεια με το υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγοντας και άλλες ρίζες.

➤ Αντιδράσεις διάδοσης

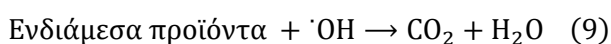
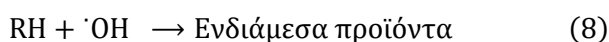


Μπορούν παράλληλα να αντιδράσουν με τον δισθενή και τον τρισθενή σίδηρο ή/και μεταξύ του οδηγώντας στην απενεργοποίησή τους και στον τερματισμό της διεργασίας.

➤ Τερματισμός



Οι ρίζες υδροξυλίου, όπως αναφέρθηκε, αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις και οδηγούν στη διάσπασή τους.

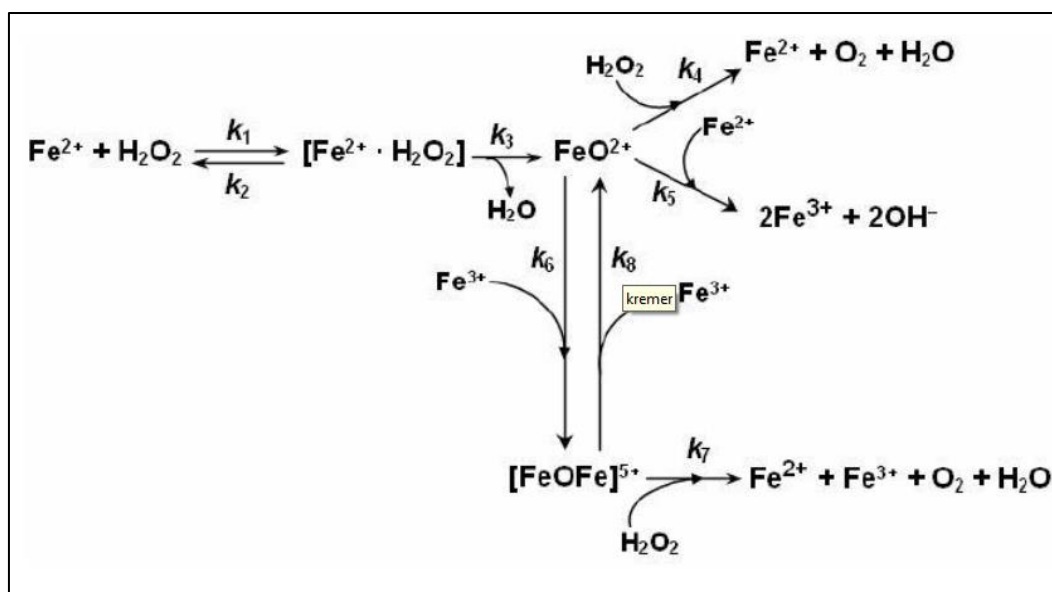
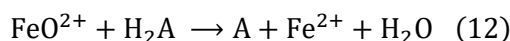
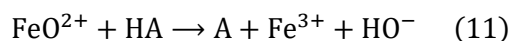


Από τις παραπάνω αντιδράσεις γίνεται σαφές ότι ο σίδηρος δρα ως καταλύτης. Όμως, εξαιτίας του ό,τι η αναγωγή του τριθενούς σιδήρου, Fe^{3+} , είναι πολύ πιο αργή από την οξείδωση του διθενούς σιδήρου, Fe^{2+} , ο σίδηρος υπάρχει κυρίως στη μορφή Fe^{3+} .

Ένας άλλος απλούστερος μηχανισμός που προτείνεται αποτελεί ο σχηματισμός του ενδιάμεσου ιόντος FeO^{2+} . Σε αυτή την περίπτωση το ιόν FeO^{2+} θεωρείται ως δραστικό οξειδωτικό είδος (έναντί του OH^\cdot) και μπορεί να προκαλέσει οξείδωση των οργανικών ενώσεων σύμφωνα με τις εξής αντιδράσεις:



Στην συνέχεια το FeO^{2+} είναι δυνατόν να αντιδράσει με έναν ή δύο ισοδύναμους αναγωγικούς παράγοντες. Τέλος, ο μηχανισμός οξείδωσης μέσω του ενδιάμεσου ιόντος FeO^{2+} περιγράφεται στο Σχήμα 5.

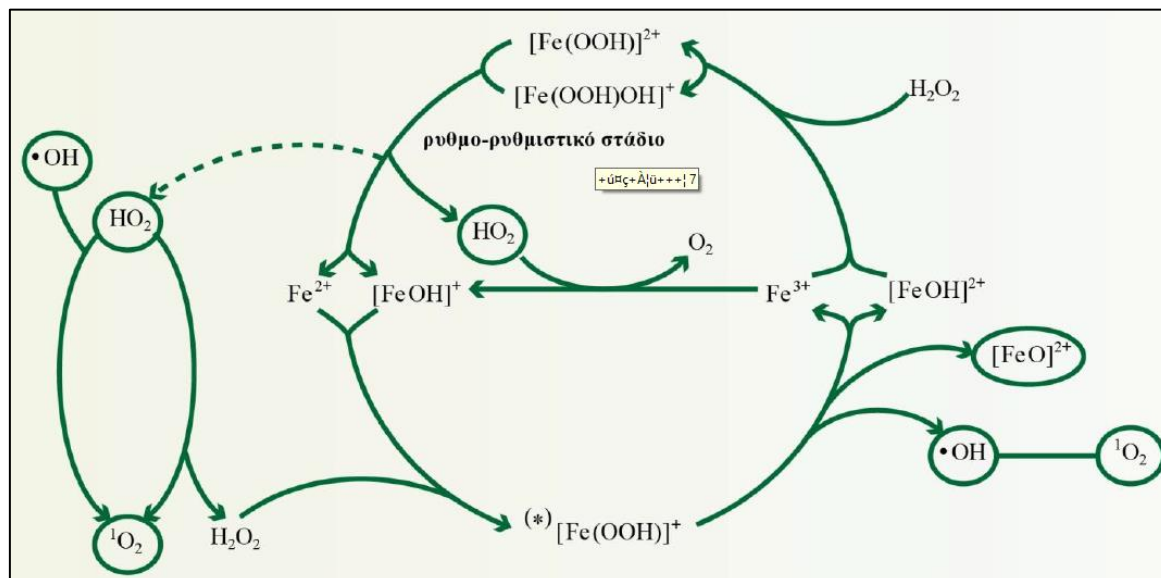
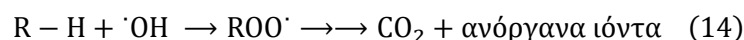
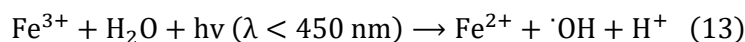


Σχήμα 3: Μηχανισμός της διεργασίας Fenton [14]

2.2.3.2 Αντιδραστήριο Photo – Fenton

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου μπορεί να αυξηθεί σημαντικά κατά τον φωτισμό του συστήματος είτε με τεχνητό είτε με ηλιακό φως (αντιδραστήριο Photo–Fenton). Αποτέλεσμα του φωτισμού είναι η επιπρόσθετη δημιουργία ριζών υδροξυλίου (OH^\cdot), η παραγωγή μικρότερης ποσότητας ιλύος, καθώς και η πλήρης οξείδωση των περισσότερων

οργανικών ενώσεων (Σχήμα 6). Το αντιδραστήριο Photo – Fenton περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση [16]:

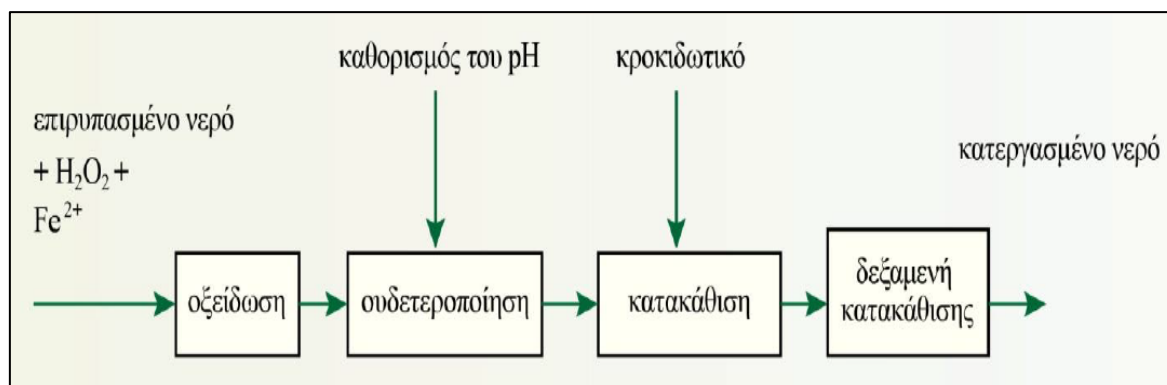


Σχήμα 4: Μηχανική παρουσίαση των πιθανών αντιδράσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση Photo – Fenton [17]

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση ακτινοβολήσης, ο τρισθενής σίδηρος καταλύει τον σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) και έτσι παράγονται επιπλέον ρίζες. Ταυτόχρονα, καταλύεται η αργή αναγωγή του Fe^{3+} και ο σίδηρος μεταβαίνει από την μια οξειδωτική κατάσταση (Fe^{3+}) στην άλλη (Fe^{2+}) σύμφωνα με την αντίδραση (13). Η παραγωγή $\text{OH}\cdot$ (ή ιόντων FeO^{2+}) εξαρτάται από τη διαθέσιμη ακτινοβολία και την ποσότητα του H_2O_2 . Θεωρητικά, η αντίδραση (13) ολοκληρώνει έναν καταλυτικό κύκλο, ο οποίος παράγει δυο ρίζες υδροξυλίου για κάθε μόριο υπεροξειδίου του υδρογόνου που διασπάται. Τα σύμπλοκα σιδήρου που σχηματίζονται διαδραματίζουν μεγάλο ρόλο στη διαδικασία, καθώς λαμβάνει χώρα πληθώρα αντιδράσεων [14]. Τα στάδια μιας διαδικασίας οξείδωσης μέσω του αντιδραστήριου Photo – Fenton είναι τα εξής [17]:

- Καθορισμός pH
- Αντίδραση οξείδωσης με παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτός
- Ουδετεροποίηση
- Κροκίδωση
- Καθίζηση

Συνεπώς, οι οργανικές ενώσεις απομακρύνονται στα στάδια της οξείδωσης και της κροκίδωσης.



Σχήμα 5: Στάδια οξείδωσης μέσω του αντιδραστήριου Photo – Fenton [17]

Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την επαναενεργοποίηση του καταλύτη (Fe^{3+}) αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστηκής μείωσης των λειτουργικών εξόδων και καθιστά δυνατή την εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις. Επιπλέον, επιτρέπει την ουσιαστική συμβολή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην προστασία και αποκατάσταση του περιβάλλοντος [17].

2.2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν το αντιδραστήριο Photo – Fenton

Το αποτέλεσμα μιας διαδικασίας οξείδωσης μέσω του αντιδραστήριου Photo – Fenton εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι το pH, οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται, το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, η θερμοκρασία κ.ά.

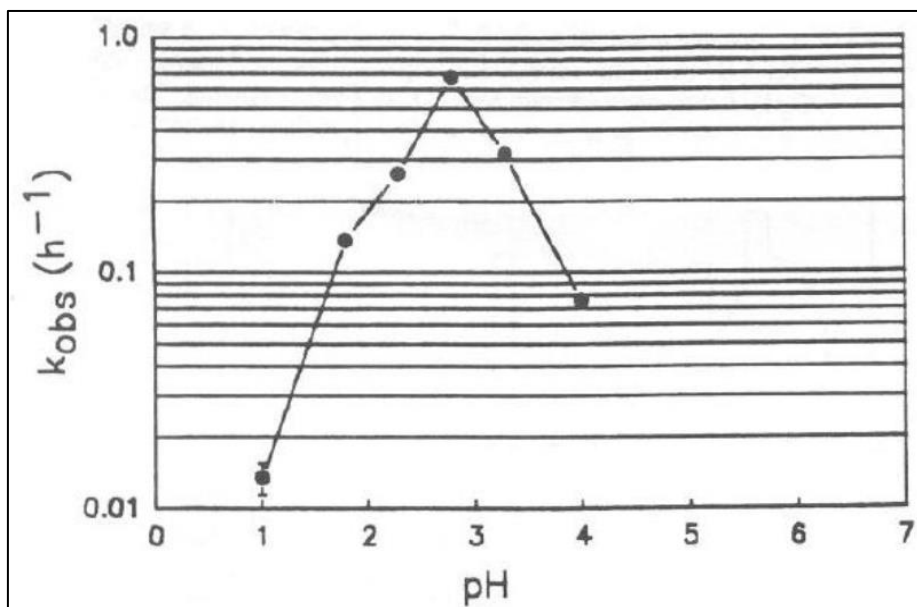
➤ pH

Έχει παρατηρηθεί ότι το σύστημα $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ είναι περισσότερο ευαίσθητο στις μεταβολές του pH από ό,τι η αντίδραση Fenton. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί βάσει της εξάρτησης των ιόντων Fe^{3+} από την παράμετρο αυτή. Σε τιμές pH μικρότερες από 2 εμφανίζεται πρόωρη συμπλοκοποίηση των ιόντων Fe^{3+} από το H_2O_2 , ενώ όταν το pH αυξάνεται σε τιμές μεγαλύτερες από 3, η μετατροπή του Fe^{3+} σε άμορφα υδροξείδια (Fe_2O_3 ή H_2O) μειώνει τη συγκέντρωση των ιόντων σιδήρου στο διάλυμα [16].

Σε βασικά διαλύματα, το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι ασταθές και μπορεί να διασπαστεί σε οξυγόνο και νερό πριν ακόμα σχηματιστούν οι ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot), ως συνέπεια αυτό να χάνει τις οξειδωτικές του ιδιότητες. Επιπλέον, καθιζάνει ο διαλυμένος σίδηρος με τη μορφή του υπεροξειδίου του σιδήρου, $\text{Fe}(\text{HO})_3$. Η καθίζηση αυτή γίνεται εμφανής σε τιμές pH μεγαλύτερες από 4.

Επομένως, το pH του διαλύματος θα πρέπει να διατηρείται σε χαμηλές τιμές, αφού σε υψηλές υπάρχει κίνδυνος το σύστημα $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ να μην λειτουργήσει. Ωστόσο, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι η επίτευξη των απαιτούμενων αυτών συνθηκών αποτελεί παράγοντα που αυξάνει το κόστος (προσθήκη οξέος) [16]. Τέλος, το pH τείνει να αλλάζει κατά τη διάρκεια της διεργασίας, συνεπώς απαιτείται συχνός έλεγχός του.

Στο Σχήμα 8 απεικονίζεται η επίδραση του pH στη σταθερά ταχύτητας της καταλυτικής διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία τρισθενούς σιδήρου.



Σχήμα 6: Επίδραση του pH στη σταθερά ταχύτητας της καταλυτικής διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία τρισθενούς σιδήρου [14].

➤ Συγκέντρωση σιδήρου

Όπως έχει αναφερθεί, οι ρίζες OH^\cdot απελευθερώνονται κατά την αντίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου. Συνεπώς, η ποσότητα του σιδήρου που χρησιμοποιείται επηρεάζει τόσο την παραγωγή των ριζών OH^\cdot , όσο και την πορεία της οξείδωσης. Μελέτες έχουν δείξει ότι καθώς αυξάνεται η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου σιδήρου, αυξάνει και η ταχύτητα της αντίδρασης οξείδωσης. Παρόλα αυτά, υπάρχει μια μέγιστη τιμή συγκέντρωσης πέρα από την οποία δεν παρατηρείται καμία αύξηση στην ταχύτητα μείωσης του οργανικού φορτίου [16].

Επιπλέον, οι υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα λόγω της τάσης του σιδήρου να σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις (λάσπη σιδήρου). Σε αρκετά χαμηλές τιμές pH, τα σύμπλοκα διαλυτοποιούνται. Ο τρισθενής σίδηρος σχηματίζει κυρίως σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής 6. Τα σύμπλοκα αυτά μέσω μιας θερμικής ή φωτοχημικής διαδικασίας οδηγούν στη μετατροπή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή [16].

➤ Συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και η εφαρμογή του στην κατεργασία τόσο οργανικών, όσο και ανόργανων ρύπων είναι πλέον δεδομένη. Σήμερα, χρησιμοποιείται για την οξείδωση ρύπων και αποτελεί το οξειδωτικό μέσο και στην αντίδραση Fenton. Από μελέτες προκύπτει ότι με την απουσία H_2O_2 , τα ιόντα σιδήρου δεν προκαλούν μείωση του οργανικού φορτίου [16].

Έτσι, η προσθήκη H_2O_2 σε μικρές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μικρή απόδοση της διεργασίας Fenton, λόγω της παραγωγής ριζών υδροξυλίου, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις ανταγωνίζεται τις ρίζες OH^\cdot και αποσυντίθεται. Η βέλτιστη συγκέντρωση οξειδωτικού εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος του ρύπου.

➤ Λόγος $H_2O_2:Fe$

Σε κάθε περίπτωση είναι αναγκαία η εύρεση της βέλτιστης αναλογίας ιόντων σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Έτσι, ο βέλτιστος λόγος $H_2O_2:Fe$ προσδιορίζεται πειραματικά και εξαρτάται από το οργανικό φορτίο που περιέχουν τα προς επεξεργασία απόβλητα. Έχουν βρεθεί αναλογίες από 1:1 έως 1:100 με συνηθέστερες να είναι η 1:5, 1:10 και 1:20 [15].

➤ Συγκέντρωση και χημικά χαρακτηριστικά υποστρώματος

Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος επηρεάζει τη διαδικασία, αυξάνοντας το χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της ανοργανοποίησης. Ως προς τα χημικά χαρακτηριστικά μπορεί να ειπωθεί ότι η διεργασία Photo – Fenton ανταποκρίνεται επιτυχώς σε αρωματικούς και φαινολικούς ρύπους, ενώ οι αλειφατικές ενώσεις παρουσιάζουν μικρότερη αποικοδόμηση. Παράλληλα, η διεργασία Photo – Fenton επηρεάζεται άμεσα από ανόργανα ιόντα που ελευθερώνονται κατά τη διεργασία, τα οποία είτε "παγιδεύσουν" τις ρίζες HO^\cdot είτε σχηματίζουν μη δραστικά σύμπλοκα με τον Fe^{3+} . Επίσης, τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}) και τα όξινα φωσφορικά ιόντα ($H_2PO_4^-$) μειώνουν τη δραστικότητα του τρισθενούς σιδήρου, ενώ τα χλωριόντα λειτουργούν ως παγίδες των ριζών OH^\cdot . Τέλος, η αυξημένη ποσότητα αμμωνίας δημιουργεί πρόβλημα στο σύστημα λόγω αύξησης του pH του δείγματος και συνεπαγόμενης καταβύθισης του καταλύτη [14].

➤ Οξυγόνο

Στις περισσότερες περιπτώσεις έχει βρεθεί ότι η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου στο προς επεξεργασία απόβλητο/διάλυμα οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων Fenton, δηλαδή αύξηση του ποσοστού ανοργανοποίησης των οργανικών ενώσεων. Το οξυγόνο μπορεί να αντικαταστήσει μερικώς το υπεροξείδιο του υδρογόνου ως οξειδωτικό στις αντιδράσεις Fenton [15].

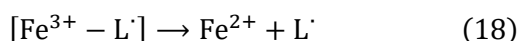
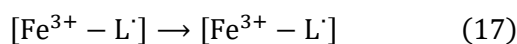
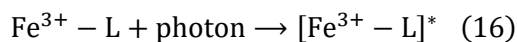
➤ Ακτινοβολία

Ο ρυθμός της αποικοδόμησης των οργανικών ρύπων μέσω των αντιδράσεων τύπου Fenton επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό με την επίδραση ακτινοβολίας με μήκη κύματος μικρότερα από 450 nm (υπεριώδους/ορατού). Σε αυτές τις συνθήκες, η φωτόλυση του τρισθενούς σιδήρου έχει ως αποτέλεσμα την αναγέννηση του δισθενούς σιδήρου και τη διατήρηση της αντίδρασης Fenton παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου [16].

Η επίδραση της ακτινοβολίας είναι συνυφασμένη με την άμεση παραγωγή ριζών υδροξυλίου και την αναγέννηση του δισθενούς σιδήρου μέσω της φωτόλυσης των συμπλόκων ενώσεων της μορφής $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, που βρίσκονται στο διάλυμα [16]:



Ο ρυθμός της φωτόλυσης των συμπλόκων αυτών από την ηλιακή ακτινοβολία είναι συχνά πολύ γρήγορος (από λίγα δευτερόλεπτα έως μερικές ώρες). Τα φωτόνια που προέρχονται από την ηλιακή ακτινοβολία διαθέτουν αρκετή ενέργεια προκειμένου να εκκινήσουν μια σειρά από αντιδράσεις, με αποτέλεσμα τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από ένα τροχιακό του ligand σε ένα τροχιακό του Fe^{3+} , σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο ελεύθερο σίδηρο στη δισθενή του μορφή Fe^{2+} και ελεύθερες ρίζες ligand [16].



➤ Θερμοκρασία

Η κατανάλωση του H_2O_2 αυξάνει με τη θερμοκρασία έτσι ώστε να φτάσει σε συγκεκριμένο επίπεδο ανοργανοποίησης του ολικού οργανικού άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω θερμικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα για την αναγωγή του Fe^{3+} .

Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και το φαινόμενο αυτό είναι πιο ισχυρό σε θερμοκρασίες μικρότερες των 20°C . Παρόλα αυτά, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί πάνω από τους 40°C έως 50°C , η απόδοση του H_2O_2 μειώνεται. Αυτό οφείλεται στην επιταχυνόμενη αποσύνθεση του σε οξυγόνο και νερό. Σε εφαρμογές του αντιδραστήριου Fenton για προεπεξεργασία ρύπων απαιτείται ελεγχόμενη ή σταδιακή προσθήκη H_2O_2 για να περιοριστεί η αύξηση της θερμοκρασίας που προκαλείται, καθώς η αντίδραση προχωρά. Αυτό είναι αναμενόμενο όταν οι δόσεις του H_2O_2 υπερβαίνουν τα 10-20 mg/L. Επομένως, ο περιορισμός της θερμοκρασίας είναι σημαντικός όχι μόνο για οικονομικούς λόγους, αλλά και για λόγους ασφαλείας.

2.2.3.4 Εφαρμογές

Η μέθοδος Photo – Fenton διαθέτει τη δυνατότητα να οξειδώσει τα πολύπλοκα μόρια των συνθετικών χρωστικών ουσιών και σε πολλές περιπτώσεις να φτάσει σε πλήρη αποδόμηση αυτών προς διοξείδιο του άνθρακα. Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμογή σε [14]:

- Βιομηχανικά απόβλητα
- Επεξεργασία υπογείων υδάτων και αποκατάσταση εδαφών
- Προεπεξεργασία της βιοαποδόμησης
- Προεπεξεργασία της κροκίδωσης

2.2.3.5 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα

Το αντιδραστήριο Photo – Fenton παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα καθώς [14]:

- Ο σίδηρος δεν είναι τοξικός και βρίσκεται σε αφθονία στη φύση
- Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι περιβαλλοντικά ασφαλές
- Επιτυγχάνονται μεγάλοι ρυθμοί αποδόμησης πολλών οργανικών ενώσεων
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ηλιακή ακτινοβολία
- Το κόστος είναι χαμηλό
- Ο εξοπλισμός της μεθόδου είναι απλός

Ωστόσο, η μέθοδος αυτή παρουσιάζει και μειονεκτήματα όπως:

- Το χαμηλό pH στο οποίο εφαρμόζεται
- Η απομάκρυνση του καταλύτη μετά το πέρας της διεργασίας

Για την αντιμετώπιση των παραπάνω έχουν διεξαχθεί ποικίλες έρευνες. Πιο συγκεκριμένα, για την απομάκρυνση του καταλύτη έχει προταθεί να χρησιμοποιείται στερεός καταλύτης πάνω σε υπόστρωμα ή μεμβράνη (ετερογενής Fenton), έτσι ώστε να μην απαιτούνται διεργασίες απομάκρυνσής του από το δείγμα. Στην κατεύθυνση της εφαρμογής της μεθόδου σε ουδέτερο pH, έχει βρεθεί ότι κάποια χηλικά σύμπλοκα του σιδήρου είναι διαλυτά σε ουδέτερο pH και μπορούν να ενεργοποιήσουν το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Τέλος, αξίζει να αναφερθούν έρευνες που έχουν γίνει για διάφορες οργανικές ενώσεις χρησιμοποιώντας το αντιδραστήριο Photo – Fenton σε ουδέτερο pH χωρίς αυτό να αποτελεί περιοριστικό παράγοντα [14].

2.3 Μέθοδος Photo – Fenton και απόβλητα βυρσοδεψείου

Η μη επεξεργασμένη απόρριψη των εκροών βυρσοδεψείων στα υδάτινα σώματα, τα οποία περιέχουν υψηλές τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου, (BOD), τρισθενούς χρωμίου, σουλφιδίων, χλωριούχου νατρίου, Ca, Mg και άλλα οργανικά καθώς και τοξικά συστατικά, επηρεάζουν τόσο την χλωρίδα και την πανίδα των οικοσυστημάτων, όσο και την ανθρώπινη υγεία. Για τον λόγο αυτό, έχουν διεξαχθεί ποικίλες έρευνες στα απόβλητα αυτά προκειμένου να επεξεργαστούν κατάλληλα και μην δημιουργούν προβλήματα. Μία από τις πιο ευρέως διαδεδομένες και αποτελεσματικές τεχνικές είναι αυτή του αντιδραστήριου Photo – Fenton.

Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε μελέτη σε βυρσοδεψικά απόβλητα στην Καλκούτα της Ινδίας, σύμφωνα με την οποία έγινε η εφαρμογή αερόβιας επεξεργασίας που περιλαμβάνει *Thiobacillus ferrooxidans* και το αντιδραστήριο Fenton, καθώς και τον συνδυασμό τους. Τα απόβλητα του βυρσοδεψείου συλλέχθηκαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα για δειγματοληψία και χαρακτηρισμό. Οι μέσες τιμές καθώς και η σύνθεση των λυμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά αποβλήτων βυρσοδεψείου της περιοχής Tangra, Καλκούτα, Ινδία.

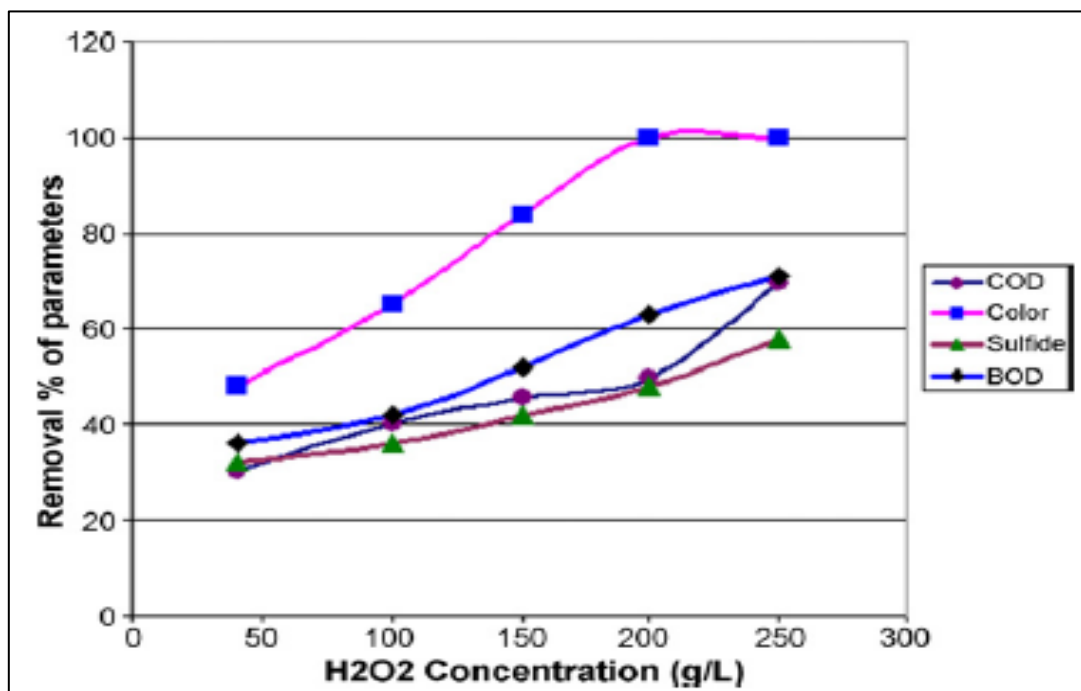
Parameters	Unit	Value	Indian standard for inland surface water
Odour	-	Ενοχλητική	-
pH	-	7.9-9.2	6.0-9.0
Temperature	°C	30	-
COD	mg/L	2533	250
BOD ₅	mg/L	977	30 (3 d, 27 °C)
Salinity	-	49.80	-
Suspended solid (TSS)	mg/L	1244	100
Total dissolved solid	mg/L	21,620	-
Ammonia – N	mg/L	118	15
Phosphorus	mg/L	62	5.0
Sulfide	mg/L	860	2.0
Chloride	mg/L	6528	1000
Conductivity	mS/cm	20,42 (at 25 °C)	-
Total chromium	mg/L	258	2
Total iron	mg/L	2.56	-

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Μελετήθηκαν η επίδραση του pH, της θερμοκρασίας, του χρόνου αντίδρασης και των δόσεων του FeSO₄ και H₂O₂. Ο ρόλος

του pH στο σύστημα αντίδρασης είναι πολύ σημαντικός και συνεπώς στον μηχανισμό παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Εν συντομία, σε κωνική φιάλη των 250 mL έγινε η προσθήκη 100 mL αποβλήτου και η απαιτούμενη ποσότητα FeSO_4 και H_2O_2 . Το pH ρυθμίστηκε στο 3.5 και το διάλυμα αναδεύτηκε για 30 λεπτά στις 180 rpm. Τα επεξεργασμένα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία για 30 λεπτά. Έτσι, στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό αναλύθηκαν οι παράμετροι [18].

Πιο συγκεκριμένα, η τοις εκατό απομάκρυνση COD, BOD, αλατότητας και χρώματος από το αντιδραστήριο του Fenton με FeSO_4 (6 g/L) και μεταβαλλόμενη συγκέντρωση H_2O_2 από 44,40 g/L έως 266,40 g/L έχει μελετηθεί σε pH 3,5, θερμοκρασία 30 °C και χρόνο επεξεργασίας 30 min. Το ποσοστό απομάκρυνσης του COD, BOD, των σουλφιδίων και του χρώματος έχει βρεθεί ότι αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 (Σχήμα 7).

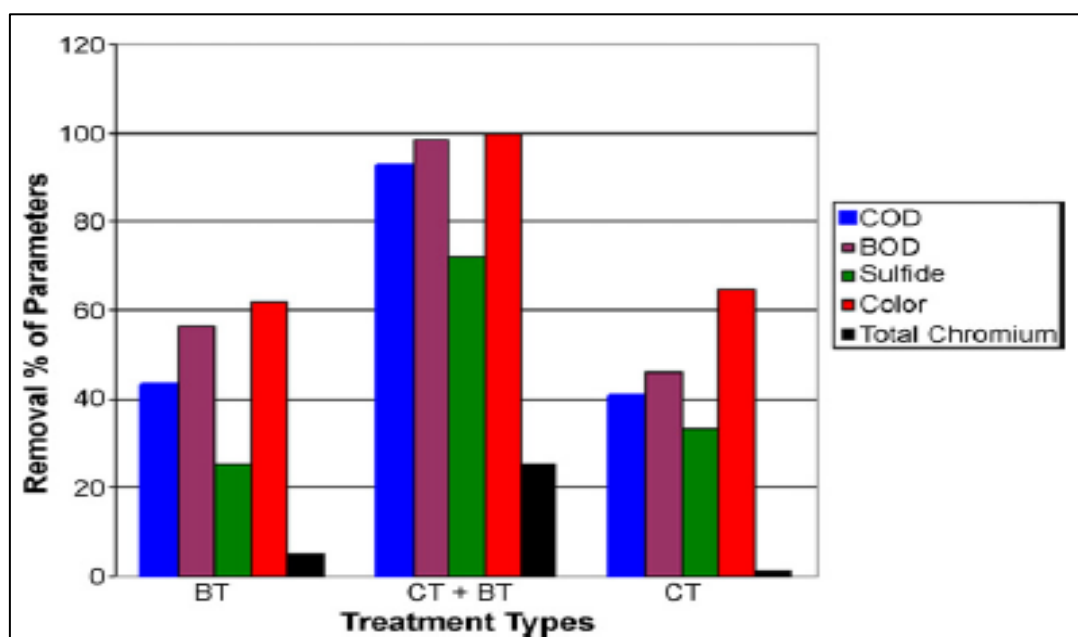
Στην περίπτωση της προσθήκης 6 g/L FeSO_4 και 111 g/L H_2O_2 , οι παράμετροι BOD, COD, χρώμα και αλατότητα μειώθηκαν κατά 46%, 40,5%, 65%, 75%, αντίστοιχα. Με την αύξηση της δόσης του H_2O_2 στα 266,6 g/L επιτεύχθηκε μέγιστη αφαίρεση COD κατά 68,40%, καθώς και μείωση των παραμέτρων BOD, σουλφίδια, ολικό χρώμιο και χρώμα με απόδοση 72%, 88 %, 5 %, 100% αντίστοιχα. Αυτό δείχνει ότι υπάρχει μόνο 1,7 φορές αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του COD με την αύξηση της δόσης του H_2O_2 κατά 2,3 φορές. Συνεπώς, εξαιτίας του κόστους της μεθόδου Fenton, επιλέγεται ως βέλτιστη αναλογία, αυτή της προσθήκης 111 g/L H_2O_2 και 6 g/L FeSO_4 για τα εν λόγω λύματα [18].



Σχήμα 7: Συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου συναρτήσει του ποσοστού απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο [18].

Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας με το αντιδραστήριο Fenton (Chemical Treatment, CT), καθώς και αυτής με το *Thiobacillus ferrooxidans* (Biochemical Treatment, BT) έδειξαν ότι η απομάκρυνση των ρύπων από τα απόβλητα βυρσοδεψείου ήταν ικανοποιητική, αλλά με κάποιους περιορισμούς. Η προηγμένη διαδικασία οξείδωσης, αντιδραστήριο Fenton, είναι αρκετά δαπανηρή και η βιοχημική επεξεργασία με *Thiobacillus ferrooxidans* πολύ χρονοβόρα. Ο συνδυασμός των δύο αυτών μεθόδων, δηλαδή προεπεξεργασία των αποβλήτων με την μέθοδο Fenton και στη συνέχεια εφαρμογή της βιοχημικής επεξεργασίας με *Thiobacillus ferrooxidans*, είναι πιο αποτελεσματικός από ό,τι καθεμία μεμονωμένα, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 8 [18].

Παρόλα αυτά, η παραγωγή ανόργανης λάσπης που περιέχει σίδηρο, οξείδια, ένυδρο θειικό άλας (jarosite), το οποίο αποτελεί μια πορώδη ανόργανη ουσία με γενικό χημικό τύπο $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, όπου A μπορεί να είναι K^+ , Na^+ , NH_4^+ ή H_3O , είναι αρκετά υψηλή. Η ποσότητα της ιλύος εξαρτάται από τη δόση των αντιδραστηρίων Fenton που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συγκεκριμένη μελέτη, παρήχθησαν 4,56 g (ξηρό βάρος) ιλύος για 1 L υγρών αποβλήτου με δόση 111 g/L H_2O_2 και 6 g/L $FeSO_4$. Η ποσότητα της ιλύος μπορεί να μειωθεί με την επαναχρησιμοποίηση του $FeSO_4$ [18].



Σχήμα 8: Μέθοδος που εφαρμόζεται συναρτήσει του ποσοστού απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο [18].

Μια άλλη έρευνα διεξήχθη σε ακατέργαστες εκροές βυρσοδεψείου εφαρμόζοντας τη μέθοδο Photo – Fenton για επεξεργασία. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από τη διαδικασία του φινιρίσματος του δέρματος της βιομηχανίας επεξεργασίας δέρματος, που βρίσκεται στο Toledo, Paraná της Βραζιλίας. Οι αρχικές τιμές των χαρακτηριστικών των αποβλήτων αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά αποβλήτων βυρσοδεψείου της περιοχής Toledo, Paraná της Βραζιλίας [19].

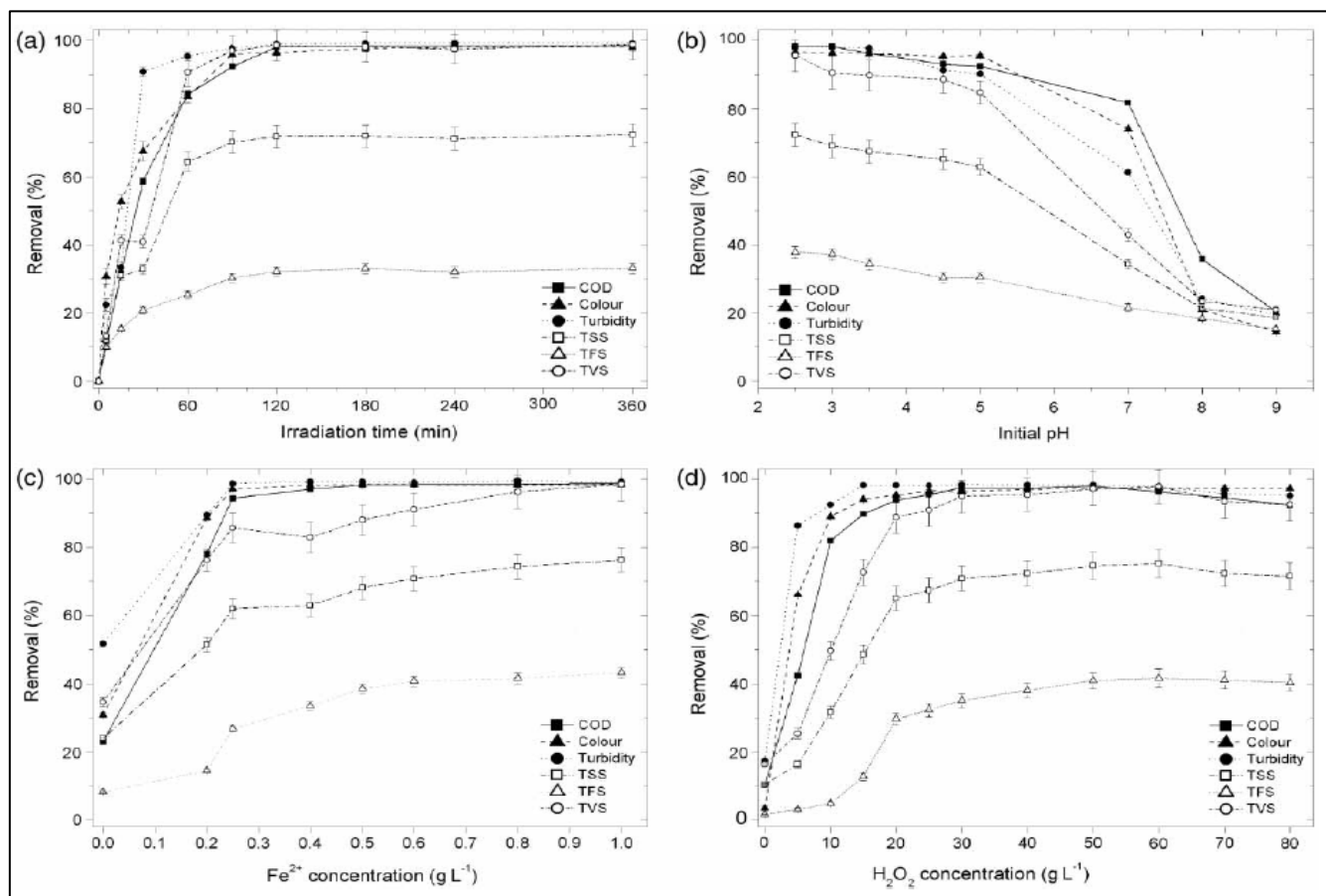
Parameters	Unit	Value
Turbidity	NTU	2405 ±75
pH	-	8.3
Colour	(g Pt – Co)/L ⁻¹ (at 430 nm)	1684 ±61
COD	mg/L	11,878± 132
TSS	mg/L	24,406 ±284
TFS	mg/L	9822 ±390
TVS	mg/L	14,587 ±322

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9, η απομάκρυνση COD μειώθηκε μεταξύ 57% και 98%, ενώ οι σειρές TSS και TVS ήταν μεταξύ 22% και 69%, και 25% και 91% αντίστοιχα [19].

Run	ROP value			Physicochemical removal (%)								
				COD removal			TSS removal			TVS removal		
	q ₁	q ₂ (g L ⁻¹)	q ₃	COD ₁	COD ₂	COD ₃	TSS ₁	TSS ₂	TSS ₃	TVS ₁	TVS ₂	TVS ₃
1	0.25	15.0	3.0	83.6	84.0	84.3	38.3	37.4	38.9	47.3	46.9	47.7
2	0.25	15.0	5.0	94.3	94.2	94.3	64.3	65.8	65.4	88.0	87.9	88.1
3	0.25	15.0	7.0	98.0	98.0	97.7	70.4	72.1	72.8	93.1	93.2	93.3
4	0.25	22.5	3.0	70.5	70.7	71.0	33.4	33.2	34.5	43.9	44.5	44.1
5	0.25	22.5	5.0	89.9	90.3	89.0	42.1	41.6	42.8	54.2	54.5	54.3
6	0.25	22.5	7.0	91.5	91.5	90.9	67.4	67.9	66.7	90.8	90.2	90.7
7	0.25	30.0	3.0	78.4	78.0	79.0	34.5	34.1	33.7	44.2	44.9	44.7
8	0.25	30.0	5.0	93.0	93.2	93.1	40.3	39.5	38.8	51.6	51.1	51.4
9	0.25	30.0	7.0	94.6	94.2	94.7	50.9	51.3	50.8	75.0	74.3	75.0
10	0.375	15.0	3.0	85.2	85.0	85.0	35.6	35.7	36.3	46.3	47.2	47.1
11	0.375	15.0	5.0	96.0	96.0	95.3	61.2	61.3	61.5	84.2	85.0	84.7
12	0.375	15.0	7.0	95.9	95.7	95.7	64.3	64.0	63.8	82.5	83.6	83.3
13	0.375	22.5	3.0	87.2	87.0	86.6	31.0	31.2	30.0	39.0	39.4	39.3
14	0.375	22.5	5.0	90.3	90.2	89.9	36.5	35.8	36.2	45.7	45.2	45.7
15	0.375	22.5	7.0	95.0	95.0	94.4	61.8	61.4	60.9	83.4	83.5	83.2
16	0.375	30.0	3.0	76.1	76.2	75.6	32.4	30.1	30.7	40.8	40.9	40.7
17	0.375	30.0	5.0	88.8	88.5	88.1	34.6	34.8	34.5	42.3	42.7	42.2
18	0.375	30.0	7.0	93.2	93.2	92.9	49.7	50.3	49.2	65.3	65.0	65.1
19	0.5	15.0	3.0	70.6	70.6	70.9	35.3	34.7	34.2	47.1	46.8	47.2
20	0.5	15.0	5.0	95.0	94.8	94.9	60.5	60.5	60.4	88.5	88.3	88.3
21	0.5	15.0	7.0	95.2	95.0	95.4	63.2	63.2	63.8	88.9	88.8	88.7
22	0.5	22.5	3.0	75.6	75.3	75.8	29.7	29.3	30.2	41.2	40.3	40.1
23	0.5	22.5	5.0	90.7	90.5	91.0	31.2	30.9	32.0	39.4	38.7	39.2
24	0.5	22.5	7.0	95.5	95.5	96.0	49.3	52.4	52.0	70.1	69.0	69.0
25	0.5	30.0	3.0	65.7	65.4	66.0	31.2	30.8	29.6	41.1	40.0	40.5
26	0.5	30.0	5.0	89.5	89.0	90.4	31.0	31.9	32.4	41.0	39.9	40.4
27	0.5	30.0	7.0	92.0	92.4	91.8	39.5	44.3	44.6	55.3	55.3	55.1

Σχήμα 9: Τα πειραματικά δεδομένα της Photo - Fenton για το ποσοστό απομάκρυνσης COD, TSS και TVS σε συνδυασμό τριών μεταβλητών με χρόνο ακτινοβολίας 120 λεπτών. Οι μεταβλητές Photo - Fenton, συγκεκριμένα q₁, q₂ και q₃, αντιπροσωπεύουν την ποσότητα των Fe²⁺, H₂O₂ και τιμές pH, αντίστοιχα [19].

Όσον αφορά στις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες και διατηρώντας δύο από τις τρεις μεταβλητές Photo – Fenton σταθερές (Fe^{2+} , H_2O_2 και τιμές pH) για χρόνο ακτινοβολήσης 120 min προκύπτουν τα αποτελέσματα του σχήματος 10. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές απομάκρυνσης COD, χρώματος, θολερότητας, TSS, TFS και TVS καταγράφηκαν, ενώ μεταβάλλονταν ο χρόνος ακτινοβολίας UV (Σχήμα 2a), το αρχικό pH (Σχήμα 2b), η συγκέντρωση Fe^{2+} (Σχήμα 2c) και η συγκέντρωση H_2O_2 (Σχήμα 2d) [19].



Σχήμα 10: Προφίλ για την απομάκρυνση COD, χρώματος, θολερότητας, TSS, TFS και TVS ως συνάρτηση του (α) χρόνου αντίδρασης, (β) αρχικού pH, (γ) συγκέντρωση Fe^{2+} , δ) συγκέντρωση H_2O_2 , που λαμβάνεται από πειράματα Photo - Fenton που διεξάγονται σε βέλτιστες τιμές παραμέτρων λειτουργίας των αντιδραστήρων (αρχικό pH 3, συγκέντρωση 30 g/L H_2O_2 , συγκέντρωση 0,5 g/L Fe^{2+}) [19].

Σύμφωνα με το Σχήμα 10, επιτεύχθηκε απομάκρυνση COD, χρώματος και θολερότητας σε χρόνο ακτινοβολίας των 120 min, ενώ οι τιμές απομάκρυνσης για τα TVS, TSS και TFS ήταν 98%, 72% και 32% αντίστοιχα (βλ. Σχήμα 2a), με αρχικό pH 3, συγκέντρωση Fe^{2+} 0,5 g/L και τιμή συγκέντρωσης H_2O_2 30 g/L. Για πάνω από 120 λεπτά χρόνο ακτινοβολήσης δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική αλλαγή στην αφαίρεση των ρύπων. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν ότι η τεχνική Photo - Fenton είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την αποδόμηση οργανικής ύλης, αλλά όχι κατάλληλη μέθοδος αφαίρεση ανόργανης. Ωστόσο, σε χαμηλές τιμές pH και με κατάλληλες συγκεντρώσεις Fe^{2+} (0,5 g/L) και H_2O_2 (30 g/L), παρατηρείται αύξηση της αποδόμησης οργανικής ύλης (βλ. Σχήμα 2b) [19].

Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις 0,3-0,4 g/L Fe^{2+} (βλ. Σχήμα 2c), οι τιμές απομάκρυνσης για COD, χρώμα και θολερότητα είναι πάνω από 95%, ενώ οι τιμές απομάκρυνσης για τα TVS, TSS και TFS είναι περίπου 90%, 80% και 40% αντίστοιχα. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη τις συγκεντρώσεις των 20-30 g/L H_2O_2 (βλ. Σχήμα 2d), παρατηρείται μια παρόμοια θετική επίδραση στην αφαίρεση του COD, χρώματος και θολερότητας, οι οποία φτάνει σχεδόν στο 100%, ενώ μικρότερες τιμές απομάκρυνσης παρατηρήθηκαν για το TVS (88-95%), το TSS (65-70%) και το TFS (30-35%) [19].

Μια σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της μεθόδου Photo - Fenton και αυτών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία από δύο άλλες τεχνικές που βασίζονται στην ηλεκτροκροκίδωση (Electrocoagulation) και τις συμβατικές διαδικασίες για την επεξεργασία των εκροών βυρσοδεψείων που έχουν παρόμοια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, παρουσιάζεται στο Σχήμα 11 [19].

Αναλύοντας το ποσοστό της απομάκρυνσης της οργανικής ύλης, της θολότητας, COD, TSS και TVS, η διαδικασία Photo - Fenton έχει μεγαλύτερη απόδοση από τις δύο άλλες μεθόδους ηλεκτροκροκίδωσης (χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Fe και Al) και συμβατικές (χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό διήθησης, χημικών διεργασιών καθίζησης). Παρόλα αυτά, η βελτίωση στη μείωση των οργανικών και ανόργανων ρύπων έχει επιτευχθεί και με την ενσωμάτωση και των δύο μεθόδων, Photo - Fenton και ηλεκτροκροκίδωσης, μειώνοντας την ποσότητα της παραγόμενης ιλύος κατά πέντε φορές συγκριτικά με μια συμβατική μέθοδο [19].

Parameter	Removal (%)			
	Photo-Fenton based on UV light	Electrocoagulation based on Fe electrodes	Electrocoagulations based on Al electrodes	Conventional method
Turbidity	99	98.7	97.5	95
COD	98	54.6	81.6	53
TSS	72	69.9	44.6	63
TVS	98	88.3	68.2	37

Σχήμα 11: Σύγκριση των αποτελεσμάτων με την αφαίρεση ορισμένων φυσικοχημικών παραμέτρων από τη θεραπεία των εκροών βυρσοδεψείων με παρόμοια χαρακτηριστικά με την εφαρμογή Photo - Fenton, ηλεκτροκροκίδωση και συμβατικών μεθόδων [19].

2.4 Η μονάδα επεξεργασίας δέρματος BRONTAKΗΣ EMMANOYΗΛ & ΣΙΑ Ο.Ε.

Η βιομηχανία BRONTAKΗΣ EMMANOYΗΛ & ΣΙΑ Ο.Ε. ιδρύθηκε το 1952 και βρίσκεται στην περιοχή της Χαλέπας Χανίων και δραστηριοποιείται κυρίως στην επεξεργασία δερμάτων. Η συγκεκριμένη επιχείρηση τριπλασίασε το μέγεθος της, περίπου στα 520 m², ενώ έχει αυξηθεί σημαντικά το εργατικό της δυναμικό. Ταυτόχρονα, με την εισαγωγή νέων μηχανημάτων και τεχνολογίας, η παραγωγή της αυξήθηκε και τα πλέον επεξεργασμένα δέρματα καλύπτουν τις ανάγκες τροφοδοσίας αρκετών βιοτεχνιών και εργοστασίων σε Ελλάδα και εξωτερικό. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παραγωγή δέρματος δεν ξεπερνούσε τα 480 m² ετησίως, ενώ έχει ανέλθει σε 17786,6 m² το έτος 2014 [20].

2.4.1 Πρώτες ύλες

Τα δέρματα ως πρώτη ύλη, αναφέρονται ως τύπου "wet white" και αποτελούν ημιεπεξεργασμένα δέρματα διατηρημένα με την προσθήκη πίκλας (pickle). Αναλυτικότερα, η παρούσα βιομηχανία προμηθεύεται τα εξής είδη ακατέργαστου δέρματος [20]:

- Βοδινά

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι ταύροι και οι αγελάδες που είναι αρσενικά και θηλυκά ενηλικιωμένα ζώα. Το βόδι και το μεγάλο μοσχάρι είναι τα αρσενικά ευνουχισμένα βοοειδή. Όσον αφορά στη δομή των ινών τους, είναι συνεκτικότερη στη ράχη και χαλαρότερη στις κοιλίες. Η επιφάνεια του δέρματός τους διαθέτει μεγάλους πόρους που απλώνονται σχεδόν ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια. Το δέρμα αγελάδας και μοσχαριού χρησιμοποιείται κυρίως για δερμάτινα ενδύματα, παπούτσια, επενδύσεις επίπλων, ενώ από βαρύτερα δέρματα βοοειδών κατασκευάζονται σόλες, σέλες και λουριά. Ως συνήθεις χώρες προέλευσης αποτελούν η Νότια Αφρική, η Γαλλία, η Ουκρανία και η Πολωνία.

- Kudu

Αποτελεί ένα είδος αντιλόπης που ζει στην νοτιοανατολική Αφρική. Κύριο χαρακτηριστικό του είναι η κακή ποιότητα της επιφάνειας που διαθέτουν, αλλά ταυτόχρονα λόγω του ότι τα συγκεκριμένα ζώα δεν αναπτύσσονται σε προστατευόμενο χώρο, το δέρμα τους έχει εξαιρετική αντοχή [20].

2.4.2 Μέθοδος επεξεργασίας δερμάτων

Η συγκεκριμένη μονάδα επεξεργασίας δέρματος εφαρμόζει αποκλειστικά την επεξεργασία με φυτική δέψη (vegetable tanning). Η φυτική επεξεργασία δέρματος αποτελεί εν μέρει ξεπερασμένη μέθοδος, αλλά συγχρόνως σπάνια μιας και τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι όλα φυτικά, χωρίς την προσθήκη χημικών ουσιών και διαλυμάτων όπως το χρώμιο [20]. Έτσι, όπως όλες οι μέθοδοι, διαθέτει ένα βασικό μειονέκτημα, το οποίο είναι ότι η διαδικασία της είναι χρονοβόρα και δαπανηρότερη σε υλικά και εργατικό δυναμικό.

2.4.3 Τελικά προϊόντα

Τα βοδινά δέρματα, αφρικανικής κυρίως προέλευσης, προορίζονται για δέρματα τύπου σολόδερμα, βακέτα, σολόδερμα βαμμένο και βακέτα βαμμένη, ενώ τα τύπου kudu δέρματα για φόδρα και δερμάτινα κορδόνια. Τα τελικά προϊόντα διακρίνονται σε τρεις γενικές κατηγορίες [20]:

- Σολόδερμα και σολόδερμα βαμμένο

Παράγονται από την κατεργασία βοδινών δερμάτων και χαρακτηρίζονται από την σκληρή και άκαμπτη επιφάνεια τους για αυτό είναι κατάλληλα κυρίως για σόλες διαφόρων υποδημάτων.

- Βακέτα και βακέτα βαμμένη

Παράγονται επίσης από την κατεργασία βοδινών δερμάτων και χαρακτηρίζονται κυρίως από την απαλή υφή τους καθώς και από την γυαλιστερή και εύκαμπτη επιφάνεια τους. Ακόμα, χρησιμοποιούνται για το πάνω μέρος των υποδημάτων, για την κατασκευή τσαντών, διαφόρων τύπων ζωνών κ.ά..

- Kudu

Παράγονται από την κατεργασία δερμάτων kudu και βασικό χαρακτηριστικό τους είναι η μεγάλη αντοχή και ελαστικότητά τους, αλλά και η επιφάνεια που όμως διαθέτει αρκετά ελαττώματα. Χρησιμοποιούνται κυρίως στην κατασκευή δερμάτινων κορδονιών, αλλά και για φόδρες υποδημάτων και τσαντών.

2.4.4 Στάδια επεξεργασίας δερμάτων στη μονάδα ΒΡΟΝΤΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ & ΣΙΑ Ο.Ε.

Στην υπό μελέτη μονάδα, η επεξεργασία του δέρματος πραγματοποιείται σε επτά στάδια, τα οποία διαφοροποιούνται ανάλογα με τον τύπο δέρματος και περιγράφονται στην συνέχεια [20].

- Προετοιμασία

Σε αυτό το στάδιο τα δέρματα, όλων των τύπων, ως πρώτη ύλη προετοιμάζονται για την περαιτέρω επεξεργασία τους. Η πρώτη ύλη κόβεται σε δύο ίσα κομμάτια με σκοπό τη σωστή και εύκολη επεξεργασία τους. Εν συνεχεία, πραγματοποιείται μια πρώτη εκχόνδριση από την εσωτερική πλευρά του δέρματος με τη χρήση της παστρευτικής μηχανής έτσι ώστε να επιτευχθεί το ίδιο πάχος σε όλη την επιφάνεια. Έπειτα ακολουθεί το καθάρισμα διά χειρός των υπολειμμάτων και τα δέρματα είναι έτοιμα να προχωρήσουν στο επόμενο στάδιο.

- Πρόδεψη

Σε αυτό το στάδιο γίνεται μία πρώτη (πιο ήπια) δέψη των δερμάτων, όλων των τύπων. Μετά την προετοιμασία των δερμάτων, εισάγονται στο 1^ο Drum (βαρέλα) μαζί με Tanigan OS και Tanigan CN και νερό για περίπου 180 min. Έπειτα αφαιρείται όσο μίγμα έχει απομείνει και εισάγεται Unitan μαζί με νερό, τα οποία ανακατεύονται για περίπου 150 min. Τα δέρματα αφαιρούνται από το 1^ο Drum και είναι έτοιμα για την τελική δέψη τους.

- Δέψη

Αποτελεί το σημαντικότερο στάδιο της επεξεργασίας, αφού προσδίδεται στο δέρμα η επιθυμητή σκληρότητα μετατρέποντας το σε πιο επεξεργάσιμη μορφή για τον άνθρωπο. Η διαφορά ανάμεσα στους τρεις διαφορετικούς τύπους δερμάτων βρίσκεται στην ποσότητα των υλικών που τοποθετούνται. Πιο συγκεκριμένα, στα δέρματα τύπου σολόδεσμα είναι αρκετά μεγαλύτερη η ποσότητα λόγω του ότι οι απαιτήσεις σε σκληρότητα είναι μεγαλύτερες. Με το πέρας του σταδίου της πρόδεψης, τα δέρματα εισάγονται στο 2^ο Drum μαζί Unitan και νερό, όπου η ποσότητα διαφέρει ανά τύπο δέρματος, και αναμιγνύονται μέχρι το μίγμα να εισχωρήσει στο εσωτερικό του δέρματος (ελέγχεται με δοκιμή). Όταν τα δέρματα είναι έτοιμα, μεταφέρονται στον ξεζουμιστήρα με σκοπό την όσο το δυνατόν καλύτερη αφαίρεση της υγρασίας από το εσωτερικό τους.

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

- Διαπλάτυνση

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

Σολόδεσμα

Τα δέρματα που προορίζονται για τύπου σολόδεσμα, εισάγονται στο 1^ο Drum για να ανακατευτούν μαζί με Portoline και μαγνήσιο. Μετά από περίπου μία ώρα αφαιρούνται και οδηγούνται στον στρωτήρα με σκοπό την αύξηση της επιφάνειάς τους. Έπειτα τοποθετούνται σε ειδικές κατασκευές με σκοπό την μερική αφαίρεση της υγρασία που υπάρχει στο εσωτερικό τους. Εν συνεχεία, η τελική διαπλάτυνσή τους πραγματοποιείται στο κυλινδράκι και αφού στεγνώσουν ολοκληρωτικά πλέον στο στεγνωτήριο, πραγματοποιείται μία διαλογή για το ποια δέρματα θα προχωρήσουν στο στάδιο του φινιρίσματος και ποια στο στάδιο του βαψίματος.

Βακέτα, Kudu

Τα δέρματα που προορίζονται για τύπου βακέτα και kudu, εισάγονται και αυτά στο 1^ο Drum μαζί με Portoline και λάδι. Αντίστοιχα με το σολόδεσμα, οδηγούνται και αυτά προς τον στρωτήρα για την αύξηση της επιφάνειάς τους. Η αύξηση αυτή ολοκληρώνεται με τη χρήση ενός εργαλείου χειρός, την τουναλέτα. Τα δέρματα στεγνώνουν σε ειδικές κατασκευές και είναι έτοιμα για να προχωρήσουν στο επόμενο στάδιο, το φινίρισμα.

- Φινίρισμα

Κατά το στάδιο αυτό, όλες οι εργασίες που πραγματοποιούνται, σχετίζονται με την τελική επιφάνεια και υφή που θα αποκτήσουν τα δέρματα. Ο τρόπος εκτέλεσης της εκάστοτε εργασίας σχετίζεται κυρίως με τις απαιτήσεις του πελάτη. Το στάδιο αυτό πραγματοποιείται διαφορετικά ανά είδος δέρματος.

Σολόδεσμα

Μετά το στάδιο της διαπλάτυνσης, τα δέρματα αυτά επικαλύπτονται με ένα ειδικό φυτικό υγρό που ονομάζεται καζεΐνη, το οποίο τους προσδίδει γυαλιστερή επιφάνεια. Αφού στεγνώσουν καθαρίζονται τα περιττά μέρη από τις άκρες τους και οδηγούνται στον κύλινδρο. Σε αυτό το στάδιο τα δέρματα, με την πίεση που τους ασκείται, γίνονται σκληρότερα και ταυτόχρονα αυξάνεται σε σημαντικό ποσοστό η επιφάνεια τους. Τέλος, πραγματοποιείται έλεγχος ποιότητας για το ποια δέρματα θα οδηγηθούν προς το τελικό στάδιο, δηλαδή το πακετάρισμα και ποια στο στάδιο του βαψίματος.

Βακέτα

Αρχικά, επικαλύπτονται με φυτικό υγρό (καζεΐνη) και τοποθετούνται σε ειδικές κατασκευές με σκοπό την ολοκληρωτική αφαίρεση της υγρασίας που έχει δημιουργηθεί από την τελευταία επικάλυψη. Έπειτα με την χρήση του παστρευτήρα, ορίζεται το τελικό πάχος, προσδίδοντάς τους καστόρι υφή στο κάτω μέρος τους. Εν συνεχεία, τα δέρματα οδηγούνται στη μηχανή που τους προσδίδει την επιθυμητή γυαλιστερή επιφάνεια. Τέλος, πραγματοποιείται μία διαλογή ως προς το ποια δέρματα θα οδηγηθούν προς το τελικό στάδιο, δηλαδή το πακετάρισμα και ποια στο στάδιο του βαψίματος.

Kudu

Η μόνη διαφορά για αυτού του τύπου δέρματος είναι ότι οδηγούνται αμέσως στον παστρευτήρα και έπειτα στην μηχανή για γυάλισμα. Αυτό συμβαίνει διότι ο υποψήφιος αγοραστής δερμάτων τέτοιου τύπου, ενδιαφέρεται κυρίως για τις φυσικές τους ιδιότητες και όχι για την τελική επιφάνειά τους. Πιο συγκεκριμένα, επειδή προορίζονται για χρήση ως φόδρες ή για την κατασκευή δερμάτινου κορδονιού, η τελική ποιότητα της επιφάνειας τους δεν επηρεάζει τον υποψήφιο αγοραστή. Τέλος, πραγματοποιείται έλεγχος ποιότητας και τα δέρματα οδηγούνται στο στάδιο του πακεταρίσματος.

- Βάψιμο

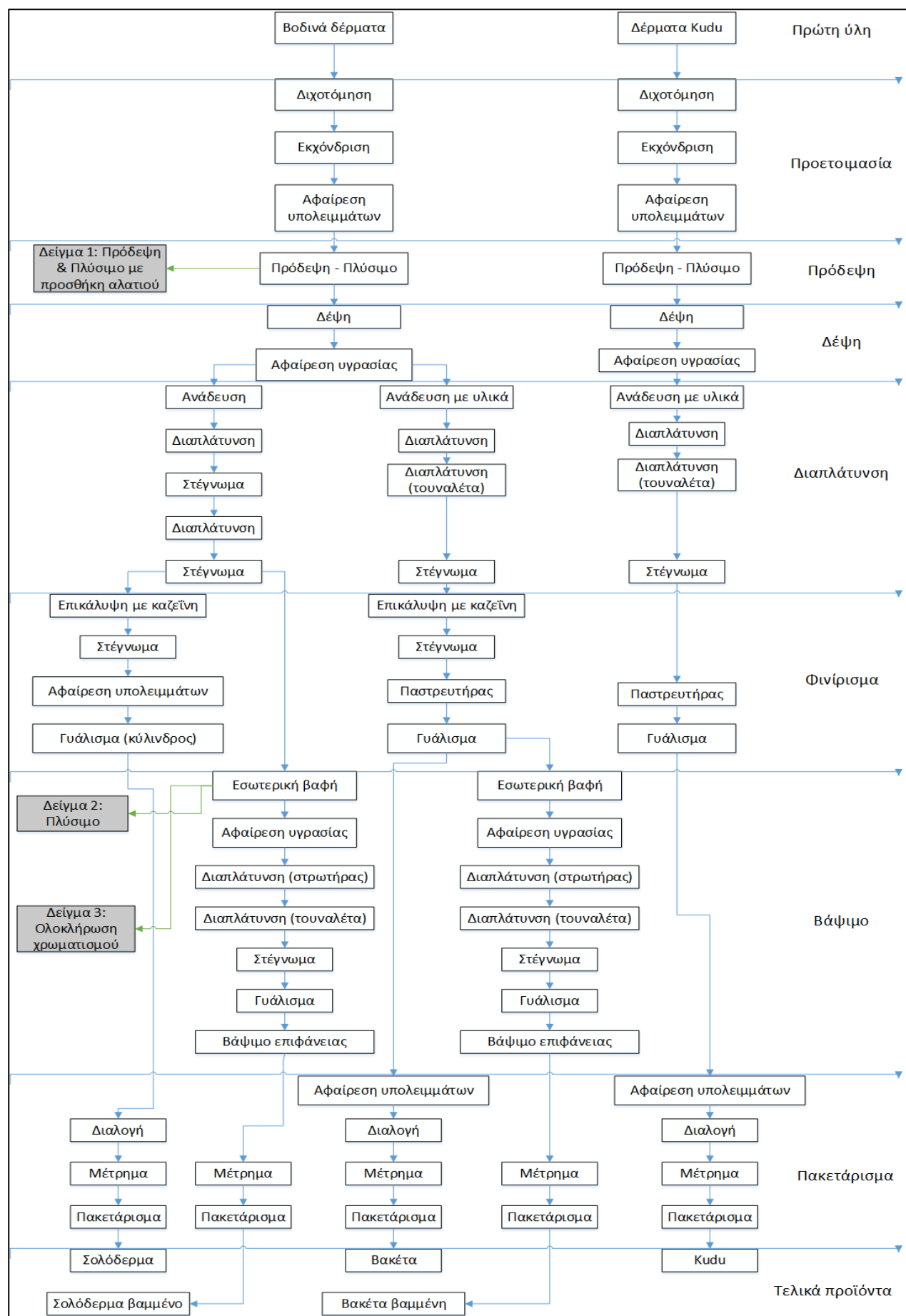
Η διαδικασία αυτή είναι ίδια και για τους δύο τύπους δερμάτων, σολόδερμα και βακέτα. Τα δέρματα, εισάγονται εκ νέου στο 1^ο Drum μαζί με νερό, με σκοπό την αφαίρεση κάποιων υλικών που έχουν προστεθεί και κυρίως της καζεΐνης. Στην συνέχεια, αναμιγνύονται μαζί με χρώμα για περίπου 225 min, ώστε να εισχωρήσει καλά στο εσωτερικό τους. Έπειτα οδηγούνται στον ξεζουμιστήρα για την εν μέρει αφαίρεση της υγρασίας τους και στον στρωτήρα και τουναλέτα, όπου πραγματοποιείται εκ νέου η διαπλάτυνση τους. Τα δέρματα, αφού στεγνώσουν, βάφονται με τη χρήση ενός πιστολιού αέρος και περνάνε από το κυλινδράκι για να αποκτήσουν πιο γυαλιστερή επιφάνεια, όπου κρίνεται αναγκαίο.

- Πακετάρισμα

Σε αυτό το στάδιο όλα τα δέρματα οδηγούνται σε αυστηρό έλεγχο ποιότητας σε συνδυασμό με την αφαίρεση τυχόν ατελειών στην περιφέρεια τους. Έπειτα οδηγούνται σε ειδική μηχανή για τη μέτρηση της επιφάνειας τους και συσκευάζονται σε πακέτα των δέκα ή είκοσι δερμάτων.

2.4.5 Διάγραμμα ροής

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του βυρσοδεψείου, δηλαδή η αλληλουχία των επιμέρους διεργασιών του εκάστοτε σταδίου, που εκτελούνται στην υπό μελέτη μονάδα για την παραγωγή των πέντε διαφορετικών τελικών προϊόντων, καθώς και από ποια σημεία προέρχονται τα δείγματα που πρόκειται να επεξεργαστούν. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα προϊόντα, σολόδερμα και σολόδερμα βαμμένο, περιλαμβάνουν περίπου τις ίδιες διεργασίες με την ίδια χρονική διάρκεια και για αυτό το λόγο απεικονίζονται σε ένα κοινό διάγραμμα ροής. Αντίστοιχα και για τα δέρματα τύπου βακέτα και βακέτα βαμμένη. Σύμφωνα με καταγραφές της μονάδας, περίπου το 10% οδηγείται στο στάδιο της βαφής για την παραγωγή δεμάτων τόσο τύπου σολοδέρματος βαμμένου όσο και τύπου βακέτας βαμμένης, μετά τη διαδικασία του στεγνώματος και του γυαλίσματος αντίστοιχα, βάσει ποιοτικού ελέγχου [20].



Σχήμα 12: Διάγραμμα ροής της βιομηχανίας BRONTAKIS EMMANOUIL & SIA Ο.Ε.

3 Πειραματικό μέρος

3.1 Δείγματα και υλικά

Δείγματα

Τα δείγματα για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προέρχονται από τα υγρά απόβλητα του βυρσοδεψείου ΒΡΟΝΤΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ & ΣΙΑ Ο.Ε., το οποίο εδρεύει στην περιοχή της Χαλέπας των Χανίων. Πιο συγκεκριμένα, το πρώτο δείγμα προήλθε από τη διαδικασία της πρόδεψης και του πλυσίματος των δερμάτων με την προσθήκη αλατιού. Το δεύτερο δείγμα ελήφθη κατά το δεύτερο πλύσιμο των δερμάτων, το οποίο προηγείται της βαφής τους, ενώ το τρίτο δείγμα μετά την ολοκλήρωση του σταδίου της βαφής με την προσθήκη μυρμηκικού οξέος.

Αξίζει να αναφερθεί ότι τα δείγματα προήλθαν από την επεξεργασία βοδινού δέρματος αφρικανικής προέλευσης. Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της συγκεκριμένης βιομηχανίας, καθώς και τα στάδια από τα οποία προέρχονται τα υπό μελέτη δείγματα.

Υλικά

Για την επεξεργασία των δειγμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκαν:

- H_2O_2 30% w/w aqueous solution της εταιρείας Fluka
- Sodium Sulfite (Na_2SO_3), anhydrous, $\geq 98\%$ (RT) της εταιρείας Sigma
- Iron (II) sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), της εταιρείας Sigma- Aldrich
- Iron (III) chloride Hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), της εταιρείας Fluka
- Peroxide test 0,5 – 25 mg/l H_2O_2 της εταιρείας MERCK
- Test COD Vario της εταιρείας Aqualytic

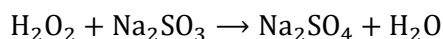
3.2 Εκτέλεση Πειραμάτων

3.2.1 Προσδιορισμός βέλτιστων δόσεων και αναλογίας

Η επεξεργασία των εν λόγω δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της οξείδωσης Fenton υπό απουσία φωτός και σε φως. Στη συγκεκριμένη μέθοδο γίνεται αντίδραση δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) με αποτέλεσμα την απομάκρυνση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) και του οργανικού φορτίου (COD) από τα απόβλητα βυρσοδεψίας.

➤ Οξείδωση Fenton υπό συνθήκες απουσίας φωτός

Η παρασκευή των διαλυμάτων έγινε σε κωνικές φιάλες με 50 ml δείγματος, οι οποίες επικαλύπτονταν με φύλλο αλουμινίου επιτυγχάνοντας συνθήκες απουσίας φωτός. Με βάση τις συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) που επιλέχθηκαν, γίνεται η προσθήκη άλατος θειικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), καθώς και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 30% w/w) με κριτήριο τον αντίστοιχο λόγο $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$. Τα διαλύματα τοποθετούνται σε τράπεζα ανάδευσης για χρονικό διάστημα μίας ώρας με ταχύτητα ανάδευσης 150 rpm. Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη θειώδους νατρίου (Na_2SO_3), έτσι ώστε να δεσμευτεί η περίσσεια ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου προκειμένου να σταματήσει η περαιτέρω οξείδωση, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η προσθήκη της ποσότητας του θειώδους νατρίου έγινε με βάση την ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου που περιείχε το δείγμα. Επιπλέον, η ύπαρξης ή μη της ποσότητας H_2O_2 στο δείγμα ελέγχεται με ειδικές ταινίες (peroxide test strips), οι οποίες ανάλογα με το χρώμα τους δείχνουν την ποσότητα H_2O_2 που έχει απομείνει. Ακόμα, η επεξεργασία επιλέχτηκε να γίνει και σε διηθημένα δείγματα σε όλες τις δόσεις κρατώντας σταθερή την καλύτερη αναλογία $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ με βάση το δείγμα. Η διήθηση πραγματοποιήθηκε με φίλτρα GF/C της εταιρείας Whatman. Μετά το πέρας της αντίδρασης γινόταν η μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) σε όλα τα δείγματα και σε όλες τις δόσεις Fe^{2+} και αναλογίες $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$. Στον Πίνακα 10 και 11 παρουσιάζονται όλες οι δόσεις Fe^{2+} και αναλογίες $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ που εφαρμόστηκαν ανά 50 ml δείγματος.

Πίνακας 10: Δόση δισθενούς σιδήρου και αναλογία $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ απουσία φωτός του δείγματος 1.

Συγκέντρωση Fe^{2+}	0,2 g/L			0,5 g/L			2,0 g/L		
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,050 g/50 ml			0,125 g/50 ml			0,500 g/50 ml		
$\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$	1:2	1:5	1:20	1:2	1:5	1:20	1:2	1:5	1:20
H_2O_2 (30%)	0,0365 ml	0,0912 ml	0,365 ml	0,0912 ml	0,228 ml	0,912 ml	0,365 ml	0,912 ml	3,650 ml

Πίνακας 11: Δόση δισθενούς σιδήρου και αναλογία $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ απουσία φωτός των δειγμάτων 2 και 3.

Συγκέντρωση Fe^{2+}	1,0 g/L		2,0 g/L		4,0 g/L	
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,25 g/50 ml		0,50 g/50 ml		1,00 g/50 ml	
$\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$	1:20	1:50	1:20	1:50	1:20	1:50
H_2O_2 (30%)	1,825 ml	4,650 ml	3,650 ml	9,300 ml	7,300 ml	18,50 ml

Επιπροσθέτως, για την επεξεργασία των δειγμάτων έγιναν δοκιμές με τρισθενή σίδηρο (Fe^{3+}) μέσω της προσθήκης άλατος χλωριούχου σιδήρου ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) στις βέλτιστες δόσεις και στην καλύτερη αναλογία $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ ακολουθώντας την ίδια διαδικασία για χρόνο ανάδευσης μίας ώρας. Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι δόσεις Fe^{3+} στις αναλογίες 1:20 και 1:50 που εφαρμόστηκαν ανά 50 ml δείγματος.

Πίνακας 12: Δόση τρισθενούς σιδήρου και αναλογία $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ απουσία φωτός.

Συγκέντρωση Fe^{3+}	0,5 g/L	1,0 g/L	2,0 g/L
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,120 g/50 ml	0,240 g/50 ml	0,480 g/50 ml
$\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$	1:20	1:50	1:20 & 1:50
H_2O_2 (30%)	0,910 ml	4,600 ml	3,670 ml & 9,170 ml

➤ Οξείδωση Fenton υπό συνθήκες φωτός, Photo Fenton

Όπως προαναφέρθηκε, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες με 50 ml δείγματος, όπου γινόταν η προσθήκη θειικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) και υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 ανάλογα με τη συγκέντρωση Fe^{2+} και το λόγο $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$. Η μόνη διαφορά έγκειται στο ότι το κάθε διάλυμα τοποθετείται πάνω σε συσκευή ανάδευσης τύπου C-MAG HS 7 (IKA) και το διάλυμα αναδεύεται συνεχώς με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα για μια ώρα. Για την ακτινοβολία του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport, ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150 W, καθώς και κατάλληλα φίλτρα για την προσομοίωσή της, επιτυγχάνοντας με αυτόν τον τρόπο συνθήκες φωτός. Η προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, την οποία εκπέμπει η συσκευή περιέχει 54,7% ορατή ακτινοβολία, 5,3% UVA και 0,1 UVB. Στη συνέχεια, σε κάθε δείγμα που λαμβάνεται προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα θειώδους νατρίου (Na_2SO_3) προκειμένου να σταματήσει η αντίδραση και γίνεται έλεγχος για τυχόν εναπομείναν H_2O_2 με ειδικές ταινίες (peroxide test strips). Τέλος, μετριέται ο διαλυμένος οργανικός

άνθρακα (DOC) σε όλα τα δείγματα και στις καλύτερες δόσεις και αναλογίες το οργανικό φορτίο (COD).

Πίνακας 13: Δόση δισθενούς σιδήρου και αναλογία Fe^{2+} : H_2O_2 παρουσία φωτός για το δείγμα 1.

Συγκέντρωση Fe^{2+}	0,2 g/L	0,5 g/L	2,0 g/L
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,050 g/50 ml	0,125 g/50 ml	0,500 g/50 ml
Fe^{2+} : H_2O_2	1:20	1:20	1:20
H_2O_2 (30%)	0,365 ml	0,912 ml	3,650 ml

Πίνακας 14: Δόση δισθενούς σιδήρου και αναλογία Fe^{2+} : H_2O_2 παρουσία φωτός των δειγμάτων 2 και 3.

Συγκέντρωση Fe^{2+}	1,0 g/L	2,0 g/L	4,0 g/L
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,25 g/50 ml	0,50 g/50 ml	1,00 g/50 ml
Fe^{2+} : H_2O_2	1:50	1:50	1:50
H_2O_2 (30%)	4,65 ml	9,30 ml	18,50 ml

Επιπροσθέτως, έγιναν δοκιμές με τις ίδιες συγκεντρώσεις τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) και αναλογίας Fe^{3+} : H_2O_2 με τον Πίνακα 12 για χρόνο ανάδευσης μίας ώρας, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Η επεξεργασία και των τριών δειγμάτων έγινε και σε διηθημένα σε όλες τις δόσεις Fe^{2+} κρατώντας σταθερή την καλύτερη αναλογία Fe^{2+} : H_2O_2 (1:20 και 1:50).

3.2.2 Κινητικά πειράματα

Προκειμένου να διεξαχθούν τα κινητικά πειράματα επιλέχθηκε η καλύτερη δόση δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} (2 g/L) και αναλογία $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ (1:20 και 1:50) και για τα τρία δείγματα. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε τόσο η οξείδωση Fenton υπό συνθήκες απουσίας φωτός, όσο και η Photo Fenton. Πιο συγκεκριμένα, υπό συνθήκες απουσίας φωτός τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για τα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 20, 30, 60 και 90 min. Αντίθετα, τα πειράματα έλαβαν χώρα για χρόνους 2, 5, 10, 20, 30 και 60 min υπό παρουσία φωτός.

Για την εκτέλεση των κινητικών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν κωνικές φιάλες με 50 ml δείγματος, όπου για συγκέντρωση 2 g/L δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) και λόγο $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ ίσο με 1:20 ή 1:50 γινόταν η προσθήκη 0,5 g άλατος θεικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) και 3,65 ml ή 9,3 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Επίσης, για το κάθε δείγμα και μέθοδο απαιτούνταν έξι κωνικές φιάλες, μια για κάθε χρονική στιγμή. Όπως προαναφέρθηκε στον προορισμό της βέλτιστης δόσης και αναλογίας, οι κωνικές φιάλες τοποθετούνταν σε μαγνητικό αναδευτήρα με λάμπα ηλιακού φωτός και σε τράπεζα ανάδευσης με ταχύτητα 150 rpm για συνθήκες ύπαρξης ή μη φωτός αντίστοιχα. Επιπλέον, μετά το πέρας κάθε χρονικού διαστήματος γινόταν η κατάλληλη προσθήκη θειώδους νατρίου (Na_2SO_3), έτσι ώστε να δεσμευτεί η περίσσεια ποσότητα H_2O_2 και να σταματήσει η αντίδραση. Τέλος, γινόταν η μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) σε όλα τα δείγματα και σε όλους τους χρόνους.

3.3 Αναλυτικές μέθοδοι

Πριν την προσθήκη του αντιδραστηρίου Fenton, δηλαδή στα αρχικά δείγματα, γινόταν μέτρηση των παραμέτρων DOC, COD, pH, αγωγιμότητας, PO₄-P, TSS και θολότητας για τον χαρακτηρισμό τους. Μετά την επεξεργασία των δειγμάτων, η μέτρηση του DOC γινόταν για κάθε δόση και αναλογία, ενώ επιλέχτηκε, όπου κρινόταν αναγκαίο να γίνει και μέτρηση COD. Οι αναλυτικές μέθοδοι των παραμέτρων αυτών περιγράφονται λεπτομερώς παρακάτω.

- DOC

Για τη μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (Dissolved Organic Carbon, DOC), ήταν αναγκαίο να γίνει διήθηση των δειγμάτων με φίλτρα μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0,45 nm και αραίωση με υπερκάθαρο νερό ανάλογα με το δείγμα. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της εταιρείας Whatman. Η μέτρηση του DOC έγινε με την χρήση αναλυτή οργανικού άνθρακα, TOC analyzer της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο 5000-A. Το μηχάνημα αυτό υπολογίζει το TOC από τη διαφορά του ολικού άνθρακα (TC) και του ανόργανου άνθρακα (IC). Η τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) ταυτίζεται με αυτήν του διαλυμένου οργανικού (DOC), αφού τα δείγματα είχαν υποστεί διήθηση. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται από τον αναλυτή για τη μέτρηση του TC βασίζεται στη μέθοδο 5310 από το Standard Methods [21], κατά την οποία γίνεται οξείδωση του δείγματος στους 680°C με καταλύτη σφαιρίδια αλουμίνας επικαλυμμένα με πλατίνα μετατρέποντας το TC σε CO₂. Το CO₂ μετρίεται από το ανιχνευτή υπέρυθρης ακτινοβολίας με μορφή κορυφών (peak).

- COD

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) αποτελεί το ισοδύναμο οξυγόνο που απαιτείται για την οξείδωση της οργανικής ύλης στα δείγματα. Η μέτρηση του COD πραγματοποιήθηκε με τη χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων Test COD Vario της εταιρείας Aqualytic με βάση στη μέθοδο 5220 D (closed reflux, Colometric Method) από το Standard Methods [21]. Τα αντιδραστήρια περιέχονταν σε ειδικά φιαλίδια και αποτελούνταν από διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇), το οποίο οξειδώνει την οργανική ύλη των δειγμάτων. Ανάλογα με το δείγμα γινόταν η κατάλληλη αραίωση και ακολουθούσε η προσθήκη 2 ml από τα δείγματα στα φιαλίδια. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια τοποθετούνταν σε θερμοαντιδραστήρα, στον οποίο λάμβανε χώρα χώνευση στους 148°C για δύο ώρες. Μετά το πέρας της χώνευσης τα φιαλίδια αφήνονταν σε ηρεμία για να επέλθει θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, γινόταν μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων σε φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 610 nm. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το UV-1202 Spectrophotometer της εταιρείας SHIMADZU. Επιπλέον, για τον ποσοτικό προσδιορισμό του COD

έχουν δημιουργηθεί καμπύλες βαθμονόμησης μέσω πρότυπων διαλυμάτων. Οι απορροφήσεις των πρότυπων διαλυμάτων καθώς και οι καμπύλες βαθμονόμησης παρουσιάζονται στο Παράρτημα 1.

- pH

Ο προσδιορισμός της τιμής του pH γινόταν με τη χρήση πεχάμετρου με ηλεκτρόδια υάλου της εταιρείας Crison, μοντέλο 2002. Η βαθμονόμηση του οργάνου γινόταν με ρυθμιστικά διαλύματα.

- Αγωγιμότητα

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

- TP και $\text{PO}_4\text{-P}$

Η μέτρηση των φωσφορικών ιόντων πραγματοποιείται σύμφωνα με τη μέθοδο 4500-P E. Ascorbic Acid Method [21]. Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στο ότι τα φωσφορικά ιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα με τα μολυβδαινικά ιόντα, τα οποία έχουν αναχθεί με ασκορβικό οξύ. Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται διαθέτουν ιώδες χρώμα, το οποίο εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φωσφορικών. Τέλος, γινόταν μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων σε φασματοφωτόμετρο με μήκος κύματος 880 nm. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το UV-1202 Spectrophotometer της εταιρείας SHIMADZU. Ακόμη, για τη μετατροπή του ολικού φώσφορου σε φωσφορικά ιόντα προηγήθηκε χώνευση με προσθήκη 1 ml πυκνό θειικό οξύς (98%) και 5 ml πυκνό νιτρικό οξύ (69%) σε ήπιο βρασμό καθώς και εξουδετέρωση του pH με την προσθήκη NaOH. Επιπλέον, για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φωσφορικών ιόντων έχουν δημιουργηθεί καμπύλες βαθμονόμησης μέσω πρότυπων διαλυμάτων από τον οποίο γίνεται αναγωγή στο φώσφορο. Οι απορροφήσεις των πρότυπων διαλυμάτων καθώς και οι καμπύλες βαθμονόμησης παρουσιάζονται στο Παράρτημα 1.

- TSS

Η μέτρηση των ολικά αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS) πραγματοποιήθηκε μέσω της διεργασίας της διήθησης. Πιο συγκεκριμένα, ο όγκος δείγματος διηθούνταν από υαλόφιλτρα 1 μm τύπου GF/C μέσω αντλίας κενού. Πριν τη διήθηση, ζυγίστηκε η μάζα του υαλόφιλτρου στον εργαστηριακό ζυγό. Αφού έγινε η διήθηση του δείγματος, τα φίλτρα τοποθετήθηκαν σε φούρνο για ξήρανση στους 105°C για περίπου μισή ώρα. Στη συνέχεια, μετρήθηκε η μάζα του υαλόφιλτρου, το οποίο περιείχε και τα στερεά. Η διαφορά της μάζας των φίλτρων μετά και πριν την ξήρανση αποτελεί το καθαρό βάρος των στερεών. Έτσι, η διαίρεση της συγκεκριμένης

τιμής με τον διηθούμενο όγκο του δείγματος αποτελεί τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στο εξεταζόμενο δείγμα και εκφράζεται σε mg/L.

- Θολότητα

Η μέτρηση της θολότητας έγινε μέσω της συσκευής μέτρησης θολερότητας LOVIBOND, αφού γινόταν μηδενισμός με υπερκάθαρο νερό. Η θολότητα μετριέται με βάση τη νεφελομετρική μέθοδο και εκφράζεται σε μονάδες νεφελομετρικής θολότητας (Nephelometric Turbidity Units, NTU).

4 Αποτελέσματα

4.1 Χαρακτηρισμός δειγμάτων

Για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων του βυρσοδεψείου έγινε ο ποσοτικός προσδιορισμός των παρακάτω παραμέτρων:

- Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)
- Διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC)
- pH
- Αγωγιμότητα
- Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)
- Θολερότητα
- Φωσφορικά ιόντα (PO_4^{3-}) και ολικός φώσφορος (TP)

Αξίζει να αναφερθεί ότι για να είναι τα δείγματα αντιπροσωπευτικά, τα υγρά απόβλητα του κάθε σταδίου συλλέχθηκαν από την αρχή και το τέλος της εκάστοτε διαδικασίας και στη συνέχεια γινόταν ανάμιξη. Τα δείγματα αναλύθηκαν και οι τιμές των παραμέτρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων της μονάδας.

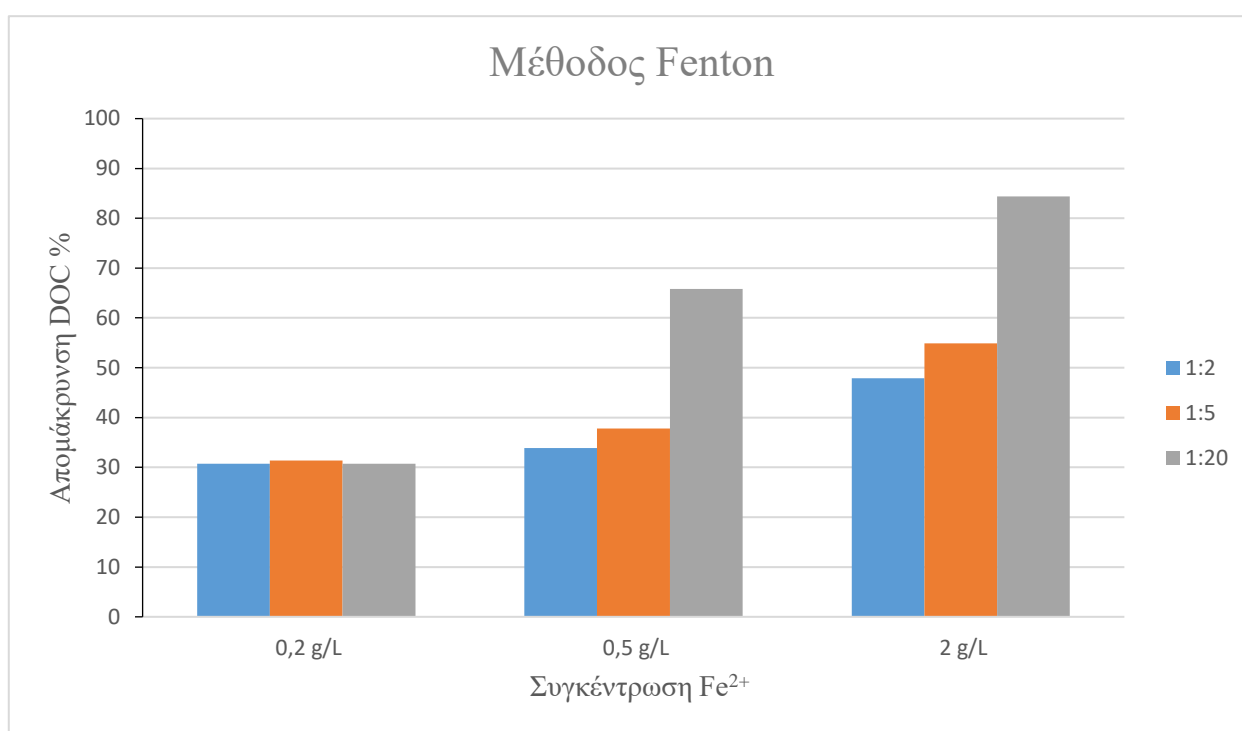
Δείγμα	1	2	3
DOC (mg/L)	1983,5	1703	4706
Ολικό COD (mg/L)	4522	6962	19924
Διαλυτό COD (mg/L)	3602	5962	9524
pH	2,87	4,08	2,17
Αγωγιμότητα (mS/cm)	62,6	5,26	7,62
TSS (mg/L)	542	690	1426
Θολερότητα (NTU)	90-140	219-237	152-158
Φωσφορικά ιόντα, $\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/L)	8,3	16,1	2,7
Ολικός φώσφορος, TP (mg/L)	10,1	25,3	10,4

4.2 Προσδιορισμός βέλτιστων δόσεων και αναλογίας

Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης δόσης και αναλογίας γίνεται σύγκριση της επί τοις εκατό (%) απομάκρυνσης του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) των συνδυασμών που δοκιμάστηκαν με βάση την αρχική τιμή του μετρήθηκε κατά το χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Στις τιμές των συγκεντρώσεων έχει υπολογισθεί η αραίωση του δείγματος λόγω της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου.

➤ Δείγμα 1

Η αρχική τιμή του DOC στο πρώτο δείγμα είναι ίση με 1983,5 mg/L. Στο Σχήμα 13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου Fenton σε συνθήκες απουσίας φωτός με χρόνο ανάδευσης μιας ώρας.

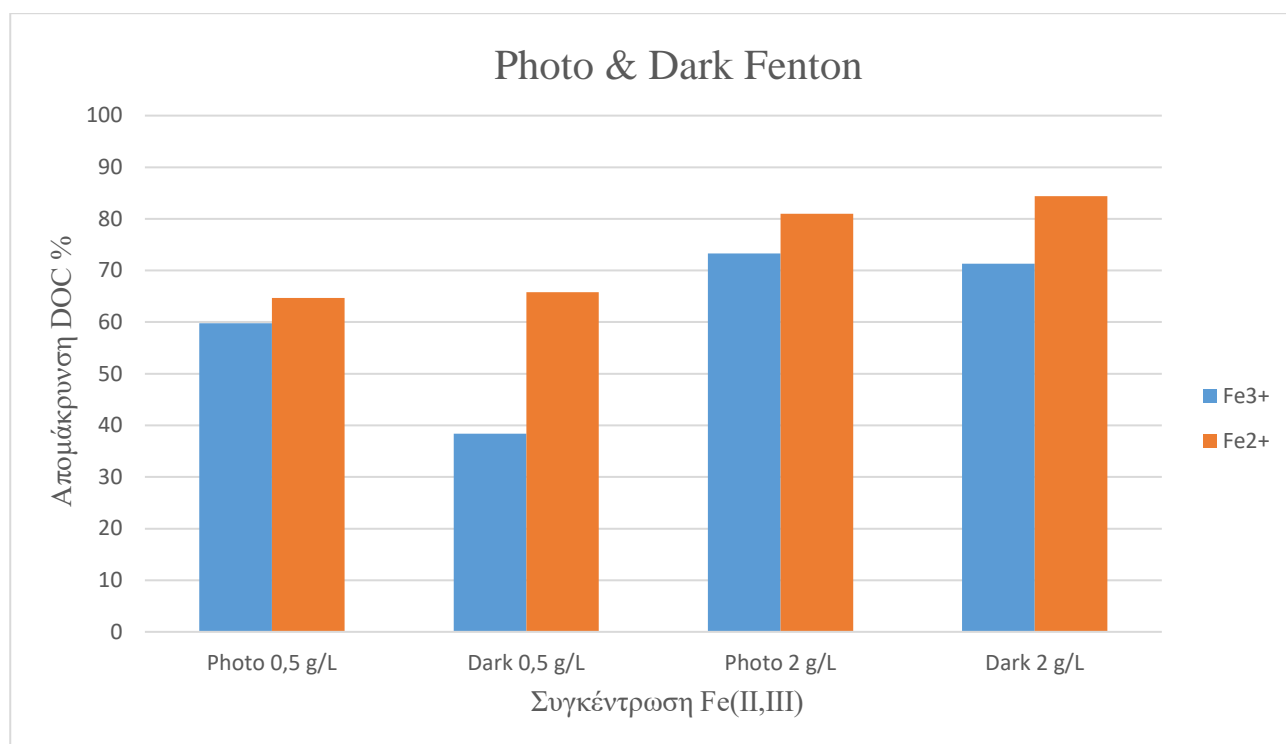


Σχήμα 13: Απομάκρυνση DOC σε όλες τις δόσεις Fe²⁺ και αναλογίες Fe²⁺: H₂O₂.

Αρχικά, παρατηρείται ότι η μικρότερη δόση δισθενούς σιδήρου, 0,2 g/L είχε παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης DOC σε όλες τις αναλογίες Fe²⁺: H₂O₂ με τιμές 30,7%, 31,4% και 30,7% όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 13. Στη συνέχεια, εφαρμόζοντας τη συγκέντρωση 0,5 g/L Fe²⁺ για τις αναλογίες 1:2 και 1:5, η απομάκρυνση DOC είναι 33,9% και 37,8% αντίστοιχα, οι οποίες είναι ελάχιστα καλύτερες από αυτές της μικρής δόσης (0,2 g/L Fe²⁺), ενώ για τη μεσαία δόση Fe²⁺ στην αναλογία 1:20, η απομάκρυνση DOC φτάνει στο 65,8%. Για τη συγκέντρωση 2,0 g/L Fe²⁺ παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τις προηγούμενες δόσεις στις αντίστοιχες αναλογίες Fe²⁺: H₂O₂. Πιο συγκεκριμένα, η απομάκρυνση DOC για κάθε αναλογία είναι 47,9%, 54,9% και 84,4%. Έτσι, η μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού

φορτίου, η οποία φτάνει στο 84,4% υπάρχει όταν στο δείγμα έχει εφαρμοστεί η μεγαλύτερη δόση Fe^{2+} και αναλογία $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$, 2,0 g/L και 1:20 αντίστοιχα.

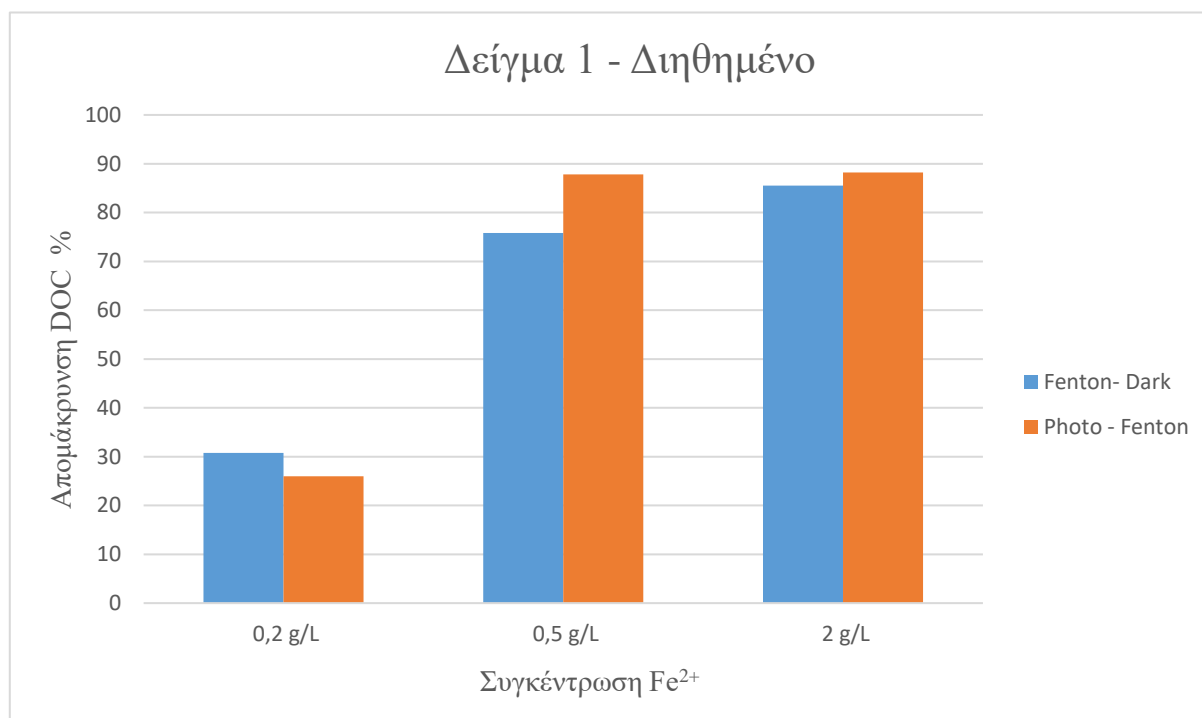
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, έγιναν δοκιμές με δισθενή και με τρισθενή σίδηρο στις δύο καλύτερες δόσεις (0,5 και 2,0 g/L) στην αναλογία 1:20 σε συνθήκες παρουσίας και μη φωτός. Τα ποσοστά απομάκρυνσης DOC του πειράματος αυτού παρουσιάζονται στο Σχήμα 14 που ακολουθεί.



Σχήμα 14: Απομάκρυνση DOC με δόσεις 0,5 g/L και 2,0 g/L και αναλογία 1:20 με Fe^{2+} και Fe^{3+} σε παρουσία και μη φωτός.

Στο Σχήμα 14 απεικονίζεται η απομάκρυνση DOC στις δόσεις 0,5 g/L και 2,0 g/L σε αναλογία 1:20 για Fe^{2+} και Fe^{3+} και στις δύο συνθήκες. Αναλυτικότερα, στη συγκέντρωση 0,5 g/L φαίνεται ότι ο δισθενής σίδηρος φέρει καλύτερη απομάκρυνση και με την παρουσία και μη φωτός, ενώ ο τρισθενής σίδηρός έχει παρόμοια απομάκρυνση με τον δισθενή σε συνθήκες φωτός, αλλά εμφανώς μικρότερη σε απουσία φωτός. Τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 59,8% και 64,7% σε φως, καθώς και 38,4% και 65,8% σε απουσία φωτός για Fe^{3+} και Fe^{2+} αντίστοιχα. Ομοίως και για τη συγκέντρωση 2,0 g/L, όπου με τον δισθενή σίδηρο γίνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση DOC σε σχέση με τον τρισθενή, αν και σε συνθήκες φωτός είναι αρκετά κοντά. Οι τιμές της απομάκρυνσης DOC είναι 73,3% και 81,0% σε φως, καθώς και 71,3% και 84,4% απουσία φωτός για Fe^{3+} και Fe^{2+} αντίστοιχα. Γενικά, η απομάκρυνση του DOC είναι αρκετά υψηλότερη στη δόση 2,0 g/L.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, αφού ο τρισθενής σίδηρος δεν επέφερε κάποια βελτίωση στην απομάκρυνση DOC, για τις δοκιμές του διηθημένου δείγματος 1 επιλέχθηκε ο δισθενής σίδηρος σε όλες τις δόσεις με αναλογία Fe^{2+} : H_2O_2 , 1:20. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 15.



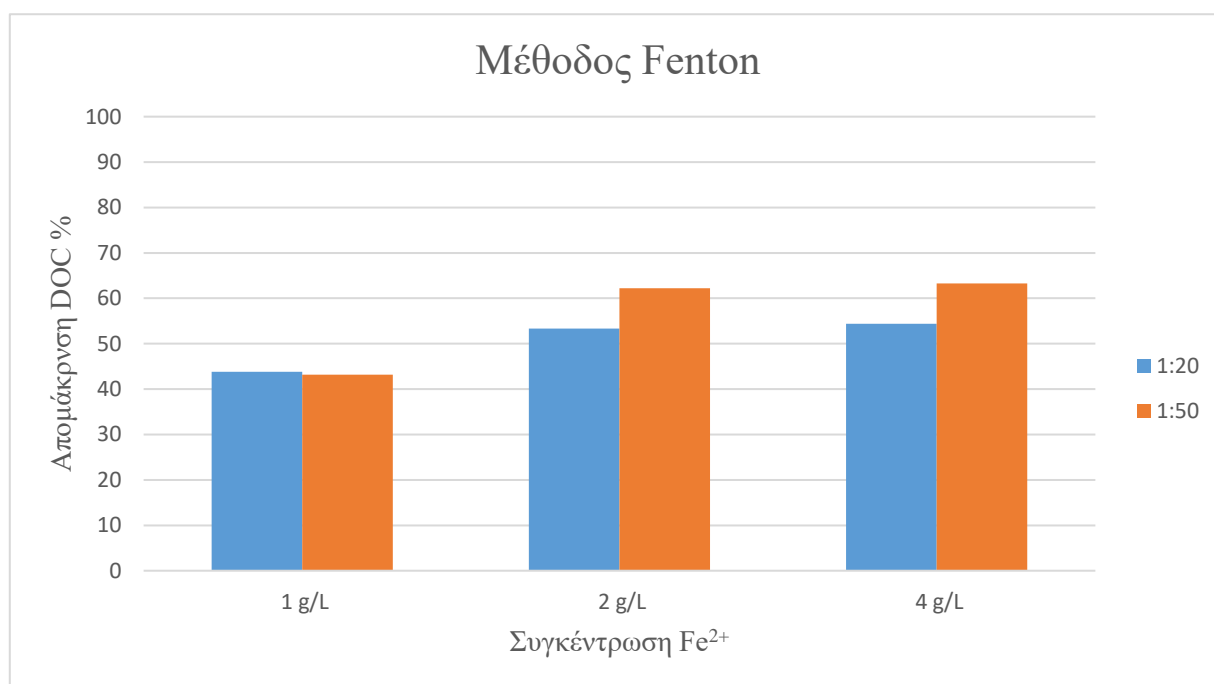
Σχήμα 15: Απομάκρυνση DOC σε διηθημένα δείγματα σε όλες τις δόσεις Fe^{2+} για αναλογία 1:20 σε παρουσία και μη φωτός.

Από το Σχήμα 15 παρατηρείται ότι η μέθοδος Photo Fenton έχει καλύτερη απομάκρυνση DOC σε σχέση με τη Fenton υπό συνθήκες απουσίας φωτός σε διηθημένα δείγματα έκτος από την περίπτωση της 0,2 g/L Fe^{2+} . Πιο συγκεκριμένα, στη συγκέντρωση 0,2 g/L Fe^{2+} η απομάκρυνση DOC φτάνει στο 30,8% και 26,0% για απουσία και μη φωτός αντίστοιχα. Οι δύο αυτές τιμές είναι αρκετά κοντά και δεν μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα ότι στη δόση αυτή είναι καλύτερη η μέθοδος Fenton υπό απουσία φωτός. Στη συνέχεια, για δόση 0,5 g/L Fe^{2+} , η απομάκρυνση DOC είναι υψηλή και ανέρχεται στα 75,8% και 87,8%, ενώ για 2,0 g/L Fe^{2+} 85,5% και 88,2%. Και οι δύο αυτές συγκεντρώσεις φέρουν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης DOC στα διηθημένα δείγματα και στις δύο μεθόδους. Αν και το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης συναντάται στη συγκέντρωση 2,0 g/L Fe^{2+} εφαρμόζοντας τη μέθοδο Photo Fenton (88,2%), ως βέλτιστη στην προκειμένη περίπτωση επιλέγεται η δόση 0,5 g/L Fe^{2+} σε συνθήκες παρουσίας φωτός, διότι με υποτετραπλάσια ποσότητα Fe^{2+} επιτυγχάνεται παρόμοια απομάκρυνση DOC (87,8%). Τέλος, σε σύγκριση με το Σχήμα 13 συμπεραίνεται ότι η διήθηση, από τη μία αυξάνει την απομάκρυνση DOC, αλλά όχι κατά μεγάλο βαθμό για τη βέλτιστη δόση (84,4% έναντι 85,5%) σε συνθήκες απουσίας φωτός. Σύμφωνα, όμως, με το Σχήμα 14 υπάρχει μια διαφορά 23% για το διηθημένο δείγμα στη δόση 0,5 g/L (64,7% έναντι 87,8) και μια 7,2% (81% έναντι 88,2%) για τη δόση 2,0 g/L σε συνθήκες παρουσίας φωτός.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων του δείγματος 1, από τις οποίες προέκυψαν τα Σχήματα 13, 14 και 15, αναγράφονται αναλυτικά στους Πίνακες 3, 4 και 5 στο Παράρτημα 2.

➤ Δείγμα 2

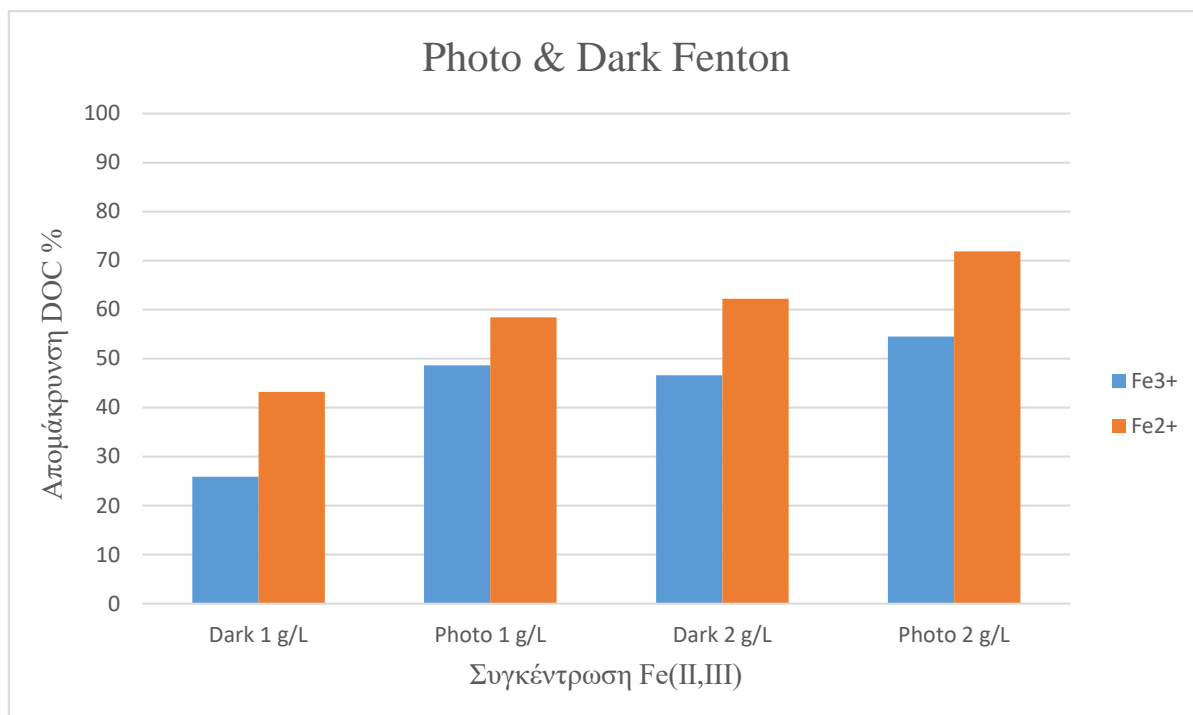
Η αρχική τιμή του DOC στο δεύτερο δείγμα είναι ίση με 1703 mg/L. Στο Σχήμα 16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου Fenton σε συνθήκες απουσίας φωτός με χρόνο ανάδευσης μιας ώρας.



Σχήμα 16: Απομάκρυνση DOC σε όλες τις δόσεις Fe^{2+} και αναλογίες $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$

Από το Σχήμα 16 παρατηρείται ότι η μικρότερη δόση δισθενούς σιδήρου, 1,0 g/L, είχε παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης DOC στις δύο αναλογίες $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ με τιμές 43,8% και 43,2%. Στη συνέχεια, εφαρμόζοντας τη συγκέντρωση 2,0 g/L Fe^{2+} για τις δύο αναλογίες 1:20 και 1:50 η απομάκρυνση DOC αυξάνει μέχρι 53,3% και 62,2% αντίστοιχα, οι οποίες είναι καλύτερες σε σχέση με αυτές της δόσης 1,0 g/L. Για τη συγκέντρωση 4,0 g/L Fe^{2+} παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου που επιτυγχάνεται είναι ελάχιστα μεγαλύτερη σε σχέση με την προηγούμενη δόση στις αντίστοιχες αναλογίες $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$. Πιο συγκεκριμένα, η απομάκρυνση DOC για κάθε αναλογία είναι 54,4% και 63,3%. Έτσι, η μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου, η οποία φτάνει στο 63,3%, υπάρχει όταν στο δείγμα έχει εφαρμοστεί η μεγαλύτερη δόση Fe^{2+} και αναλογία $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$, 4,0 g/L και 1:50 αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, ως βέλτιστη δόση επιλέγεται αυτή των 2,0 g/L σε αναλογία 1:50 (62,2% απομάκρυνση DOC), διότι με τη μισή δόση Fe^{2+} επιτυγχάνεται παρόμοια απομάκρυνση.

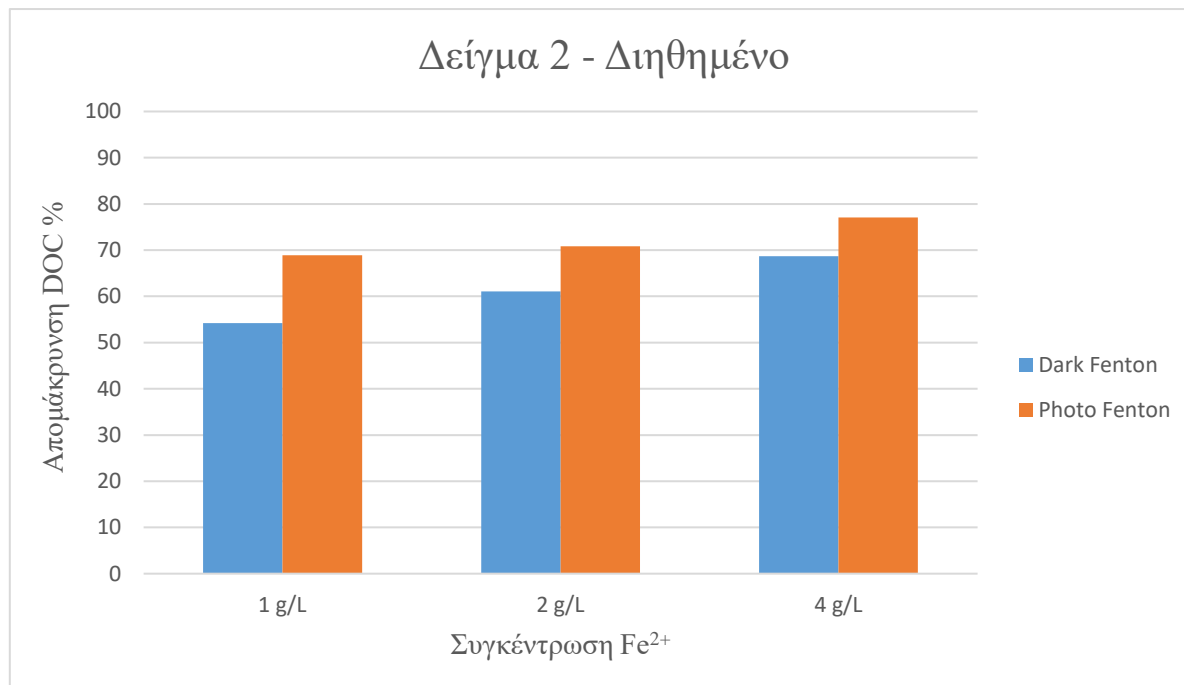
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, έγιναν δοκιμές στις δύο δόσεις (1,0 και 2,0 g/L) στην 1:50 με τρισθενή και δισθενή σίδηρο σε συνθήκες παρουσίας και μη φωτός. Τα ποσοστά απομάκρυνσης DOC του πειράματος αυτού παρουσιάζονται στο Σχήμα 17 που ακολουθεί.



Σχήμα 17: Απομάκρυνση DOC με δόσεις 1,0 g/L και 2,0 g/L και αναλογία 1:50 με Fe²⁺ και Fe³⁺ σε παρουσία και μη φωτός.

Στο Σχήμα 17 απεικονίζεται η απομάκρυνση DOC στις δόσεις 1,0 g/L και 2,0 g/L σε αναλογία 1:50 για Fe²⁺ και Fe³⁺ και στις δύο συνθήκες. Πιο αναλυτικά, στη συγκέντρωση 1,0 g/L φαίνεται ότι ο δισθενής σίδηρος φέρει καλύτερη απομάκρυνση τόσο με την παρουσία, όσο και με την απουσία φωτός, ενώ ο τρισθενής σίδηρος έχει καλύτερη απομάκρυνση σε συνθήκες φωτός, αλλά εμφανώς μικρότερη σε απουσία φωτός. Τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 48,6% και 58,4% σε φως, καθώς και 25,9% και 43,2% σε απουσία φωτός για Fe³⁺ και Fe²⁺ αντίστοιχα. Ομοίως, για τη συγκέντρωση 2,0 g/L, όπου με τον δισθενή σίδηρο γίνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση DOC σε σχέση με τον τρισθενή. Οι τιμές της απομάκρυνσης DOC είναι 54,5% και 71,9% σε φως, καθώς και 46,6% και 62,2% σε απουσία φωτός για Fe³⁺ και Fe²⁺ αντίστοιχα. Γενικά, η απομάκρυνση του DOC είναι αρκετά υψηλότερη υπό παρουσία φωτός και στις δύο δόσεις με τη μεγαλύτερη απομάκρυνση DOC (71,9%) να επιτυγχάνεται στη δόση 2,0 g/L με δισθενή σίδηρο.

Εξαιτίας του γεγονότος ότι και στο δεύτερο δείγμα ο τρισθενής σίδηρος δεν επέφερε κάποια βελτίωση στην απομάκρυνση DOC, η σειρά πειραμάτων για το δείγμα 2 που είχε υποστεί διήθηση πραγματοποιήθηκε με δισθενή σίδηρο σε όλες τις δόσεις με αναλογία Fe^{2+} : H_2O_2 1:50. Αυτά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 18.



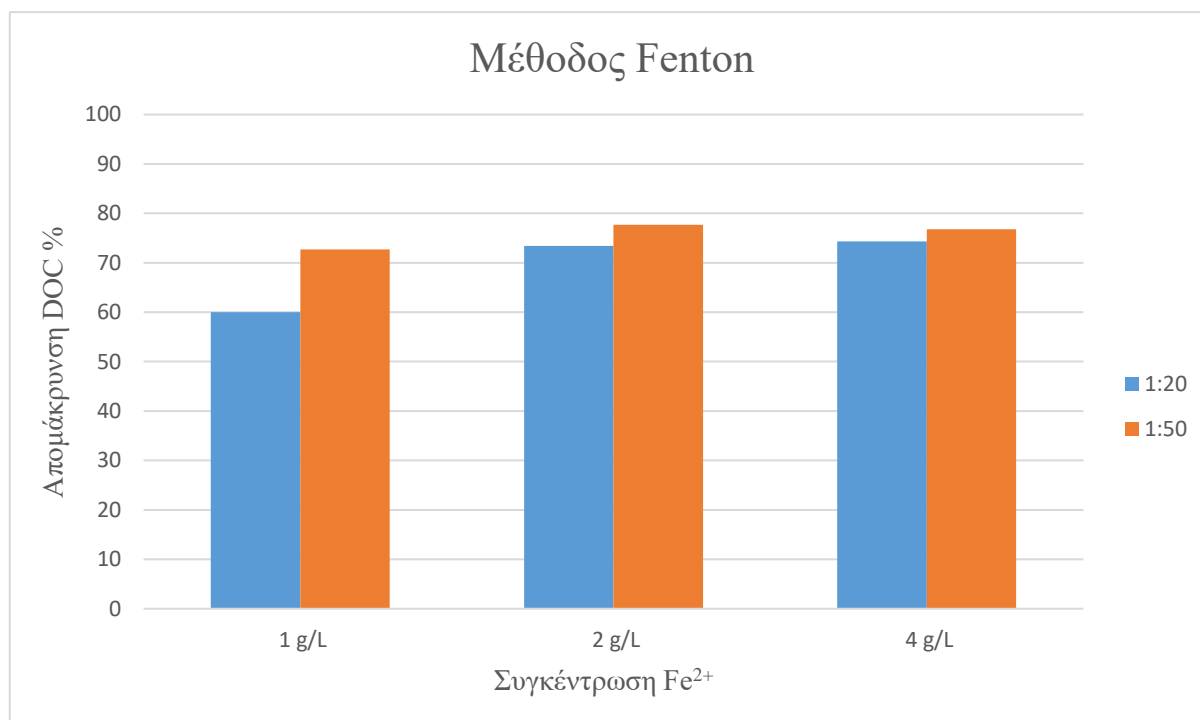
Σχήμα 18: Απομάκρυνση DOC σε διηθημένα δείγματα σε όλες τις δόσεις Fe^{2+} για αναλογία 1:50 σε παρουσία και μη φωτός.

Από το Σχήμα 18 παρατηρείται ότι η μέθοδος Photo Fenton έχει καλύτερη απομάκρυνση DOC σε σχέση με τη Fenton υπό συνθήκες απουσίας φωτός σε διηθημένα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, στη συγκέντρωση 1,0 g/L Fe^{2+} η απομάκρυνση DOC φτάνει στο 68,9% και 54,2% για παρουσία και μη φωτός αντίστοιχα. Στη συνέχεια, για δόση 2,0 g/L Fe^{2+} , η απομάκρυνση DOC είναι αρκετά υψηλή και ανέρχεται στα 61,1% και 70,8%, ενώ για 4,0 g/L Fe^{2+} 68,7% και 77,1%. Και οι δύο αυτές συγκεντρώσεις φέρουν ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης DOC στα διηθημένα δείγματα και στις δύο μεθόδους. Αν και το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης συναντάται στη συγκέντρωση 4,0 g/L Fe^{2+} εφαρμόζοντας τη μέθοδο Photo Fenton (77,1%), ως βέλτιστη στην προκειμένη περίπτωση επιλέγεται η δόση 2,0 g/L Fe^{2+} σε συνθήκες παρουσίας φωτός, διότι με μισή ποσότητα Fe^{2+} επιτυγχάνεται απομάκρυνση DOC 70,8%. Τέλος, σε σύγκριση με το Σχήμα 17 συμπεραίνεται ότι η διήθηση δεν επιφέρει βελτίωση στην απομάκρυνση DOC για τη δόση 2,0 g/L Fe^{2+} και στις δύο συνθήκες. Όσον αφορά, όμως, στη δόση 1,0 g/L Fe^{2+} η διήθηση αυξάνει κατά περίπου 11% την απομάκρυνση DOC τόσο σε συνθήκες παρουσίας, όσο και σε απουσίας φωτός, 68,9% έναντι 58,4% και 54,2% έναντι 43,2 αντίστοιχα.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων του δείγματος 2, από τις οποίες προέκυψαν τα Σχήματα 16, 17 και 18, αναγράφονται αναλυτικά στους Πίνακες 8, 9 και 10 στο Παράρτημα 2.

➤ Δείγμα 3

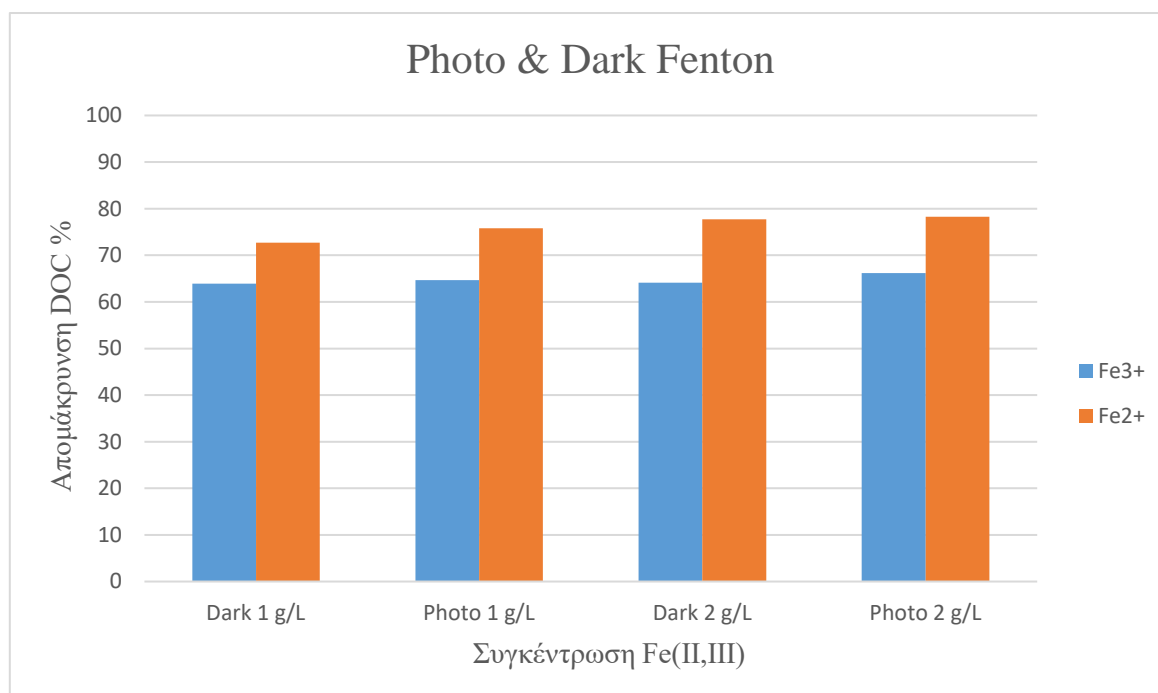
Η αρχική τιμή του DOC στο τρίτο δείγμα είναι ίση με 4706 mg/L. Στο Σχήμα 19 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου Fenton σε συνθήκες απουσίας φωτός με χρόνο ανάδευσης μιας ώρας.



Σχήμα 19: Απομάκρυνση DOC σε όλες τις δόσεις Fe^{2+} και αναλογίες $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$

Σύμφωνα με το Σχήμα 19 προκύπτει ότι από τη μικρότερη δόση δισθενούς σιδήρου, 1,0 g/L, τα ποσοστά απομάκρυνσης DOC είναι αρκετά ικανοποιητικά στις δύο αναλογίες $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ με τιμές 60,0% και 72,7%. Όσον αφορά στη συγκέντρωση 2,0 g/L Fe^{2+} για τις δύο αναλογίες 1:20 και 1:50, η απομάκρυνση DOC αυξάνει μέχρι 73,4% και 77,7% αντίστοιχα, οι οποίες είναι καλύτερες σε σχέση με αυτές της δόσης 1,0 g/L. Εφαρμόζοντας τη συγκέντρωση 4,0 g/L Fe^{2+} παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου που επιτυγχάνεται είναι αρκετά κοντά σε σχέση με την προηγούμενη δόση στις αντίστοιχες αναλογίες $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$. Πιο συγκεκριμένα, η απομάκρυνση DOC για κάθε αναλογία είναι 74,3% και 76,8%. Έτσι, η μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου, η οποία φτάνει στο 77,7% υπάρχει όταν στο δείγμα έχει εφαρμοστεί η μεσαία δόση Fe^{2+} και αναλογία $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$, 2,0 g/L και 1:50 αντίστοιχα, η οποία επιλέγεται και ως βέλτιστη δόση και αναλογία.

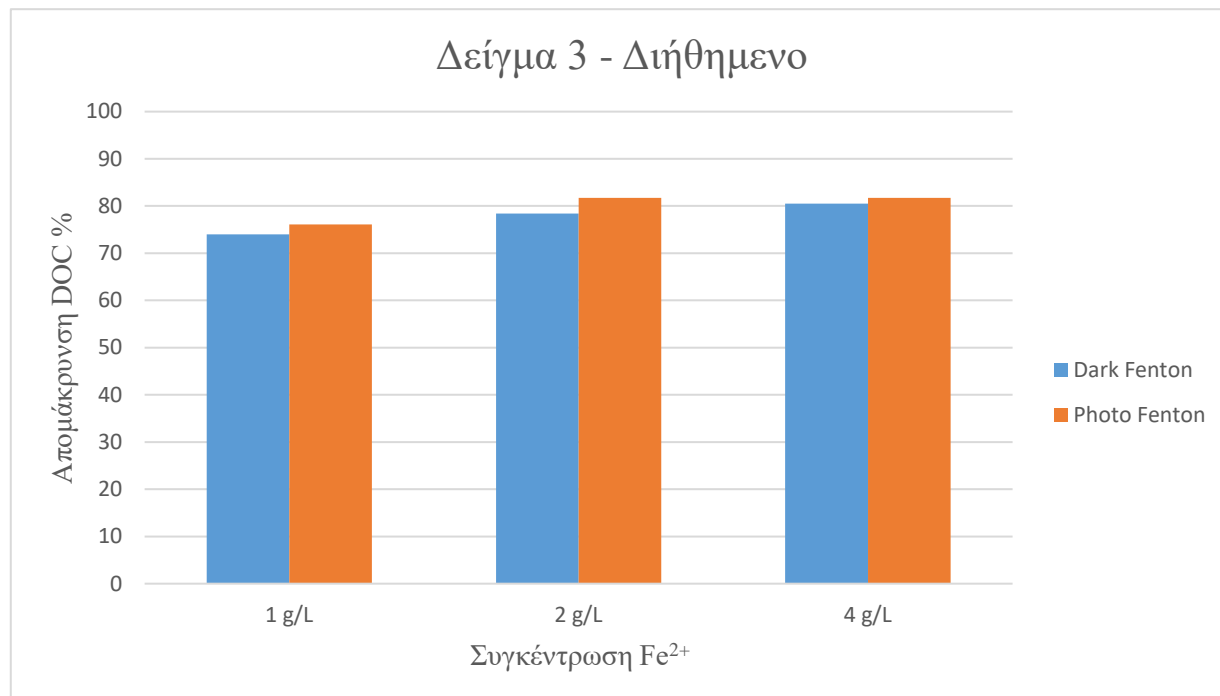
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, έγιναν δοκιμές στις δύο δόσεις (1,0 και 2,0 g/L) στην αναλογία 1:50 με τρισθενή και δισθενή σίδηρο σε συνθήκες παρουσίας και μη φωτός. Τα ποσοστά απομάκρυνσης DOC του πειράματος αυτού παρουσιάζονται στο Σχήμα 20.



Σχήμα 20: Απομάκρυνση DOC με δόσεις 1,0 g/L και 2,0 g/L και αναλογία 1:50 με Fe²⁺ και Fe³⁺ σε παρουσία και μη φωτός.

Στο Σχήμα 20 παριστάνεται η απομάκρυνση DOC στις δόσεις 1,0 g/L και 2,0 g/L σε αναλογία 1:50 για Fe²⁺ και Fe³⁺ και στις δύο συνθήκες. Αναλυτικότερα, στη συγκέντρωση 1,0 g/L φαίνεται ότι ο δισθενής σίδηρος φέρει καλύτερη απομάκρυνση και με την παρουσία και μη φωτός, ενώ ο τρισθενής σίδηρος έχει καλύτερη απομάκρυνση σε συνθήκες φωτός, αλλά ελάχιστα μικρότερη σε απουσία φωτός. Τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 64,7% και 75,8% σε φως, καθώς και 63,9% και 72,7% σε απουσία φωτός για Fe³⁺ και Fe²⁺ αντίστοιχα. Ομοίως, για τη συγκέντρωση 2,0 g/L, όπου με τον δισθενή σίδηρο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση DOC σε σχέση με τον τρισθενή. Οι τιμές της απομάκρυνσης DOC είναι 66,2% και 78,3% σε φως, καθώς και 64,1% και 77,7% σε απουσία φωτός για Fe³⁺ και Fe²⁺ αντίστοιχα. Γενικά, η απομάκρυνση του DOC είναι αρκετά υψηλότερη υπό παρουσία φωτός και στις δύο δόσεις με τη μεγαλύτερη απομάκρυνση DOC (78,3%) να επιτυγχάνεται στη δόση 2,0 g/L με δισθενή σίδηρο, ο οποίος επιφέρει καλύτερες απομακρύνσεις από του τρισθενή.

Εξαιτίας του γεγονότος ότι και στο δεύτερο δείγμα ο τρισθενής σίδηρος δεν επέφερε κάποια βελτίωση στην απομάκρυνση DOC, η σειρά πειραμάτων για το δείγμα 3 που είχε υποστεί διήθηση πραγματοποιήθηκε με δισθενή σίδηρο σε όλες τις δόσεις με αναλογία Fe^{2+} : H_2O_2 1:50. Αυτά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 21.



Σχήμα 21: Απομάκρυνση DOC σε διηθημένα δείγματα σε όλες τις δόσεις Fe^{2+} για αναλογία 1:50 σε παρουσία και μη φωτός.

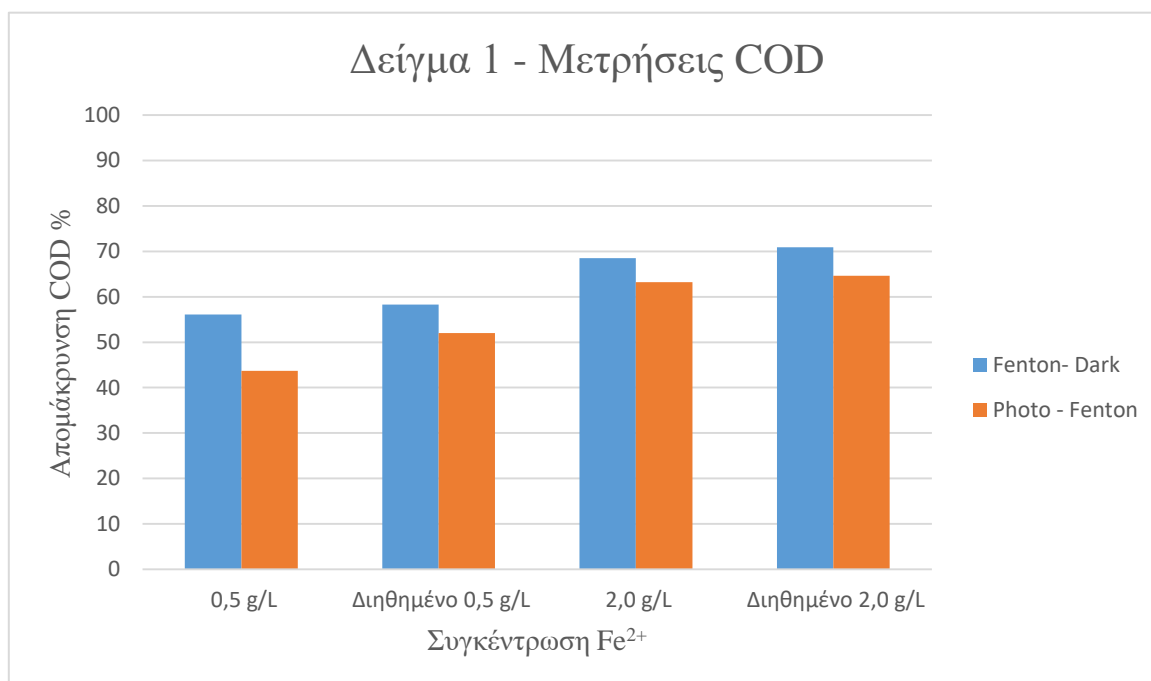
Από το Σχήμα 21 παρατηρείται ότι η μέθοδος Photo Fenton έχει καλύτερη απομάκρυνση DOC σε σχέση με τη Fenton υπό συνθήκες απουσίας φωτός σε διηθημένα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, στη συγκέντρωση 1,0 g/L Fe^{2+} η απομάκρυνση DOC φτάνει στο 76,1% και 74,0% για παρουσία και μη φωτός αντίστοιχα. Στη συνέχεια, για δόση 2,0 g/L Fe^{2+} , η απομάκρυνση DOC είναι αρκετά υψηλή και ανέρχεται στα 78,4% και 81,7%, ενώ για 4,0 g/L Fe^{2+} 80,5% και 81,7%. Και οι δύο αυτές συγκεντρώσεις φέρουν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης DOC στα διηθημένα δείγματα και στις δύο μεθόδους. Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης συναντάται στις συγκεντρώσεις 2,0 και 4,0 g/L Fe^{2+} εφαρμόζοντας τη μέθοδο Photo Fenton (81,7%), ως βέλτιστη επιλέγεται η δόση 2,0 g/L Fe^{2+} με τη μέθοδο Photo Fenton, διότι με μισή ποσότητα Fe^{2+} επιτυγχάνεται ίδια απομάκρυνση DOC. Τέλος, σε σύγκριση με το Σχήμα 20 συμπεραίνεται ότι η διήθηση δεν επιφέρει βελτίωση στην απομάκρυνση DOC για τη δόση 1,0 και 2,0 g/L Fe^{2+} και στις δύο συνθήκες, αφού τα ποσοστά είναι πολύ κοντά.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων του δείγματος 3, από τις οποίες προέκυψαν τα Σχήματα 19, 20 και 21, αναγράφονται αναλυτικά στους Πίνακες 13, 14 και 15 στο Παράρτημα 2.

Μετρήσεις COD

Για κάθε δείγμα επιλέχθηκαν να γίνουν μετρήσεις COD στις δύο καλύτερες δόσεις δισθενούς σιδήρου (0,5 g/L, 1,0 g/L και 2,0 g/L) και στις βέλτιστες αναλογίες 1:20 και 1:50 ανάλογα με το δείγμα σε παρουσία και μη φωτός. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν τόσο σε αδιήθητα, αλλά όσο και σε διηθημένα δείγματα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στα Σχήματα 22, 23 και 24.

Η αρχική τιμή του COD στο πρώτο δείγμα είναι ίση με 4522 mg/L. Στο Σχήμα 22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου Fenton σε συνθήκες παρουσίας και απουσίας φωτός στις δύο δόσεις (0,5 και 2,0 g/L) στην αναλογία 1:20 με δισθενή σίδηρο, τόσο σε διηθημένα όσο και σε αδιήθητα δείγματα.

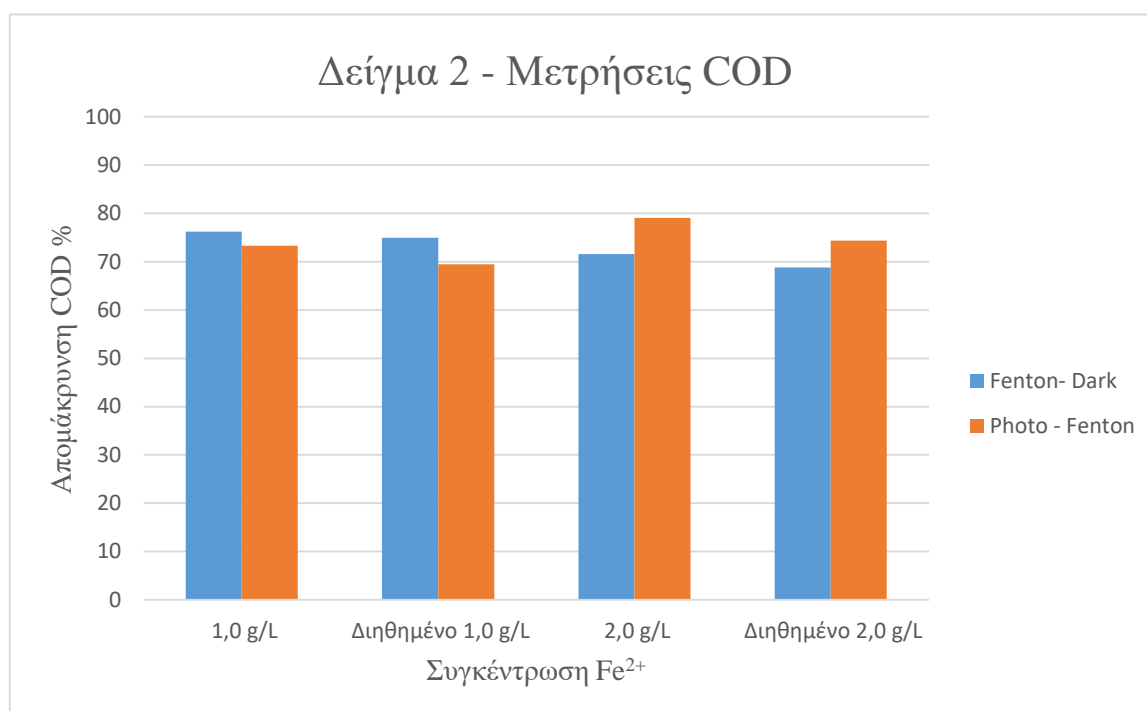


Σχήμα 22: Απομάκρυνση COD % με δόσεις Fe^{2+} 0,5 g/L και 2,0 g/L και αναλογία 1:20 με και Fe^{2+} σε παρουσία και μη φωτός.

Στο Σχήμα 22 παρατηρείται ότι η μέθοδος Fenton σε συνθήκες απουσίας φωτός έχει καλύτερη απομάκρυνση COD σε σχέση με συνθήκες παρουσίας φωτός, τόσο σε διηθημένα όσο και σε αδιήθητα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, στη συγκέντρωση 0,5 g/L φαίνεται ότι τα διηθημένα δείγματα φέρουν ελαφρώς καλύτερη απομάκρυνση και με την παρουσία και μη φωτός. Τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 43,7% και 52,0% σε φως, καθώς και 56,1% και 58,3% σε απουσία φωτός για αδιήθητα και διηθημένα δείγματα αντίστοιχα. Ομοίως, για τη συγκέντρωση 2,0 g/L, όπου στα διηθημένα δείγματα επιτυγχάνεται ελάχιστα μεγαλύτερη απομάκρυνση COD σε σχέση με τα αδιήθητα. Οι τιμές της απομάκρυνσης COD είναι 63,2% και 64,6% σε φως, καθώς και 68,5% και 70,9% σε απουσία φωτός για αδιήθητα και διηθημένα δείγματα αντίστοιχα. Σε σύγκριση με την

απομάκρυνση DOC συμπεραίνεται ότι είναι μικρότερη αυτή του COD, τόσο σε διηθημένα όσο και σε αδιήθητα δείγματα και στις δύο συνθήκες. Στο δείγμα 1, η βέλτιστη δόση COD ταυτίζεται με την αντίστοιχη του DOC, η οποία είναι η 2,0 g/L σε αναλογία 1:20. Τέλος, η διήθηση δεν επιφέρει σημαντική βελτίωση στην απομάκρυνση COD όπως και στην απομάκρυνση DOC.

Η αρχική τιμή του COD στο πρώτο δείγμα είναι ίση με 6962 mg/L. Στο Σχήμα 23 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου Fenton σε συνθήκες παρουσίας και απουσίας φωτός στις δύο δόσεις (1,0 και 2,0 g/L) στην αναλογία 1:50 με δισθενή σίδηρο, τόσο σε διηθημένα όσο και σε αδιήθητα δείγματα.

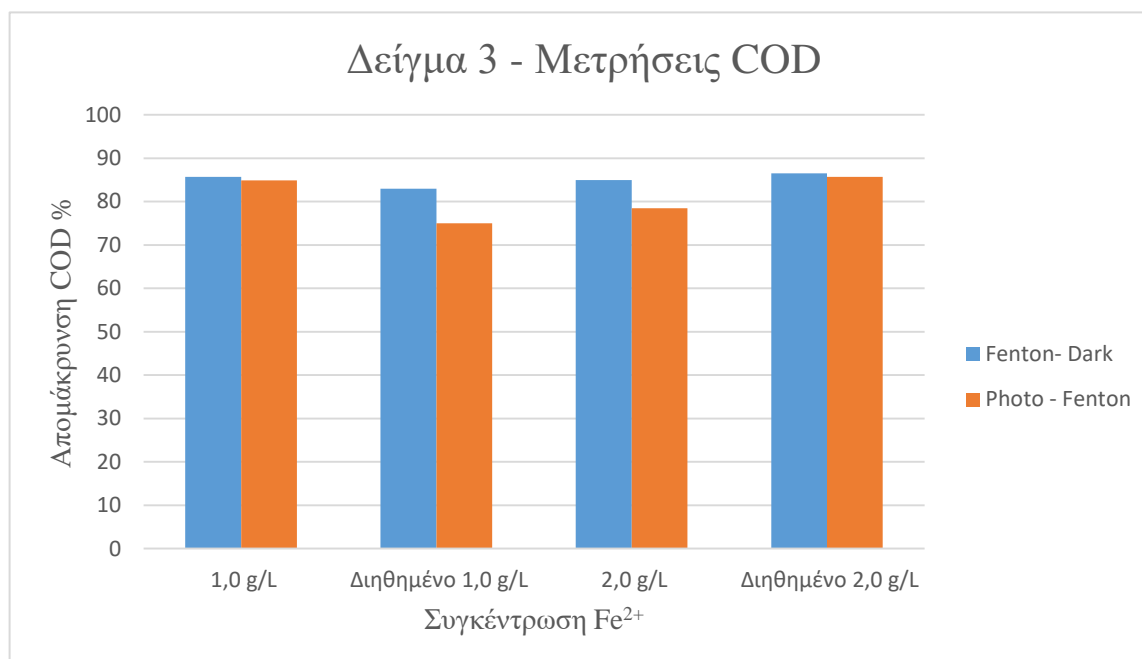


Σχήμα 23: Απομάκρυνση COD % με δόσεις Fe^{2+} 1,0 g/L και 2,0 g/L και αναλογία 1:50 με και Fe^{2+} σε παρουσία και μη φωτός.

Στο Σχήμα 23 παρατηρείται ότι η μέθοδος Fenton σε συνθήκες απουσίας φωτός έχει καλύτερη απομάκρυνση COD σε σχέση με συνθήκες παρουσίας φωτός, τόσο σε διηθημένα όσο και σε αδιήθητα δείγματα. Εξάιρεση αποτελεί η δόση 2,0 g/L σε αδιήθητο δείγμα. Αναλυτικότερα, στη συγκέντρωση 1,0 g/L φαίνεται ότι τα αδιήθητα δείγματα φέρουν ελαφρώς καλύτερη απομάκρυνση και με την παρουσία και μη φωτός. Τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 73,3% και 69,5% σε φως, καθώς και 76,2% και 75,0% σε απουσία φωτός για αδιήθητα και διηθημένα δείγματα αντίστοιχα. Ομοίως, για τη συγκέντρωση 2,0 g/L, όπου στα αδιήθητα δείγματα επιτυγχάνεται ελάχιστα μεγαλύτερη απομάκρυνση COD σε σχέση με τα διηθημένα. Οι τιμές της απομάκρυνσης COD είναι 79,1% και 74,4% σε φως, καθώς και 71,6% και 68,8% σε απουσία φωτός για αδιήθητα και διηθημένα δείγματα αντίστοιχα. Σε σύγκριση με την απομάκρυνση DOC συμπεραίνεται ότι είναι μικρότερη από αυτή του COD, τόσο σε διηθημένα όσο και σε αδιήθητα δείγματα και στις δύο συνθήκες. Στο δείγμα 2, η

βέλτιστη δόση COD ταυτίζεται με την αντίστοιχη του DOC, η οποία είναι η 2,0 g/L σε αναλογία 1:50. Τέλος, η διήθηση δεν επιφέρει καμία βελτίωση στην απομάκρυνση COD.

Η αρχική τιμή του COD στο πρώτο δείγμα είναι ίση με 19924 mg/L. Στο Σχήμα 24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου Fenton σε συνθήκες παρουσίας και απουσίας φωτός στις δύο δόσεις (1,0 και 2,0 g/L) στην αναλογία 1:50 με δισθενή σίδηρο, τόσο σε διηθημένα όσο και σε αδιήθητα δείγματα.



Σχήμα 24: Απομάκρυνση COD % με δόσεις Fe^{2+} 1,0 g/L και 2,0 g/L και αναλογία 1:50 με και Fe^{2+} σε παρουσία και μη φωτός.

Στο Σχήμα 24 παρατηρείται ότι η μέθοδος Fenton σε συνθήκες απουσίας φωτός έχει ελαφρώς καλύτερη απομάκρυνση COD σε σχέση με συνθήκες παρουσίας φωτός, τόσο σε διηθημένα όσο και σε αδιήθητα δείγματα. Πιο αναλυτικά, στη συγκέντρωση 1,0 g/L τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 84,9% και 75,0% σε φως, καθώς και 85,7% και 83,0% σε απουσία φωτός για αδιήθητα και διηθημένα δείγματα αντίστοιχα. Για τη συγκέντρωση 2,0 g/L, οι τιμές της απομάκρυνσης COD είναι 78,5% και 85,7% σε φως, καθώς και 85,0% και 86,5% σε απουσία φωτός για αδιήθητα και διηθημένα δείγματα αντίστοιχα. Σε σύγκριση με την απομάκρυνση DOC συμπεραίνεται ότι είναι μικρότερη από αυτή του COD, τόσο σε διηθημένα όσο και σε αδιήθητα δείγματα και στις δύο συνθήκες. Τέλος, η διήθηση δεν επιφέρει σημαντική βελτίωση στην απομάκρυνση COD όπως και στην απομάκρυνση DOC.

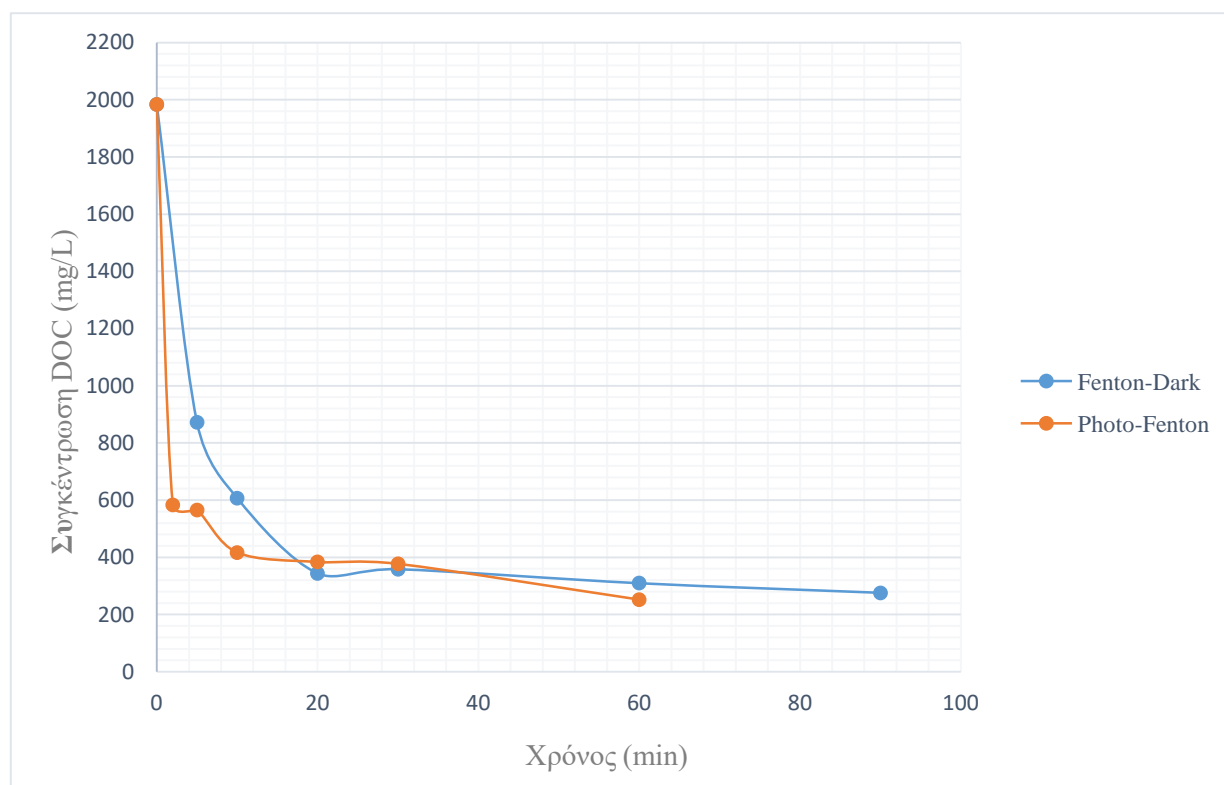
Οι τιμές των συγκεντρώσεων COD των δειγμάτων 1, 2 και 3, από τις οποίες προέκυψαν τα Σχήματα 22, 23 και 24, αναγράφονται αναλυτικά στους Πίνακες 18 και 19 στο Παράρτημα 2.

4.3 Κινητικά πειράματα

Με αυτήν τη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η κινητική της αντίδρασης Fenton και Photo Fenton στα δείγματα με βάση τις βέλτιστες δόσεις Fe^{2+} και αναλογίες $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ που επιλέχθηκαν στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων. Στις τιμές των συγκεντρώσεων έχει υπολογισθεί η αραίωση του δείγματος λόγω της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου.

➤ Δείγμα 1

Η κινητική της αντίδρασης Fenton και Photo Fenton πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση 2,0 g/L δισθενούς σιδήρου και αναλογίας $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ ίση με 1:20. Επίσης, μετρήθηκε η συγκέντρωση του DOC σε χρονικά διαστήματα των 5, 10, 20, 30, 60 και 90 min υπό συνθήκες απουσίας φωτός και σε χρόνους 2, 5, 10, 20, 30 και 60 min υπό παρουσία φωτός. Στο Σχήμα 25 παρουσιάζεται η επίδραση του αντιδραστήριου Fenton στην αρχική συγκέντρωση DOC του δείγματος 1 σε αυτούς τους χρόνους.



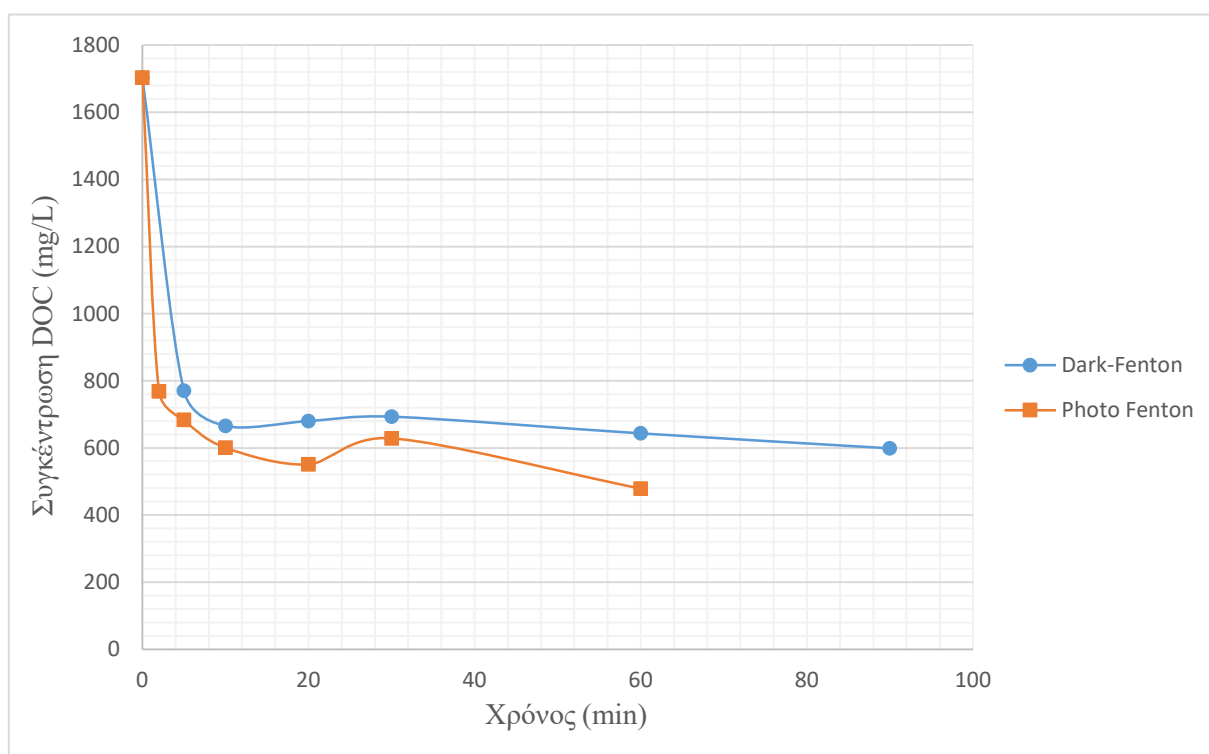
Σχήμα 25: Συγκέντρωση DOC συναρτήσει του χρόνου για 2,0 g/L Fe^{2+} και αναλογία 1:20 σε παρουσία και μη φωτός.

Από το Σχήμα 25 παρατηρείται ότι από τα πρώτα 30 λεπτά η απομάκρυνση του DOC έχει ολοκληρωθεί και για τις δύο συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, στα 5 λεπτά η μέθοδος Photo Fenton έχει συγκέντρωση 564,8 mg/L, η οποία αντιστοιχεί σε ποσοστό απομάκρυνσης 71,5%, ενώ σε συνθήκες απουσίας φωτός έχει 871,8 mg/L που αντιστοιχεί σε 56,0% απομάκρυνση. Όπως είναι φανερό, η απομάκρυνση DOC που επιφέρει η μέθοδος Photo Fenton στα 5 λεπτά (71,5%) είναι παρόμοια με

αυτή που γίνεται στα 10 λεπτά της μεθόδου υπό συνθήκες απουσίας φωτός (69,4%). Μετά τα 10 λεπτά σε παρουσία και μη φωτός, τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμαίνονται αρκετά κοντά. Επομένως, η μόνη διαφορά των δύο συνθηκών έγκειται στο γεγονός ότι η Photo Fenton επιφέρει μεγαλύτερη απομάκρυνση DOC σε μικρότερο χρονικό διάστημα σε σχέση με συνθήκες απουσίας φωτός.

➤ Δείγμα 2

Η κινητική της αντίδρασης Fenton και Photo Fenton πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση 2,0 g/L δισθενούς σιδήρου και αναλογίας $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ ίση με 1:50. Επίσης, μετρήθηκε η συγκέντρωση του DOC σε χρονικά διαστήματα των 5, 10, 20, 30, 60 και 90 min υπό συνθήκες απουσίας φωτός και σε χρόνους 2, 5, 10, 20, 30 και 60 min υπό παρουσία φωτός. Στο Σχήμα 26 παρουσιάζεται η επίδραση του αντιδραστήριου Fenton στην αρχική συγκέντρωση DOC του δείγματος 2 σε αυτούς τους χρόνους.



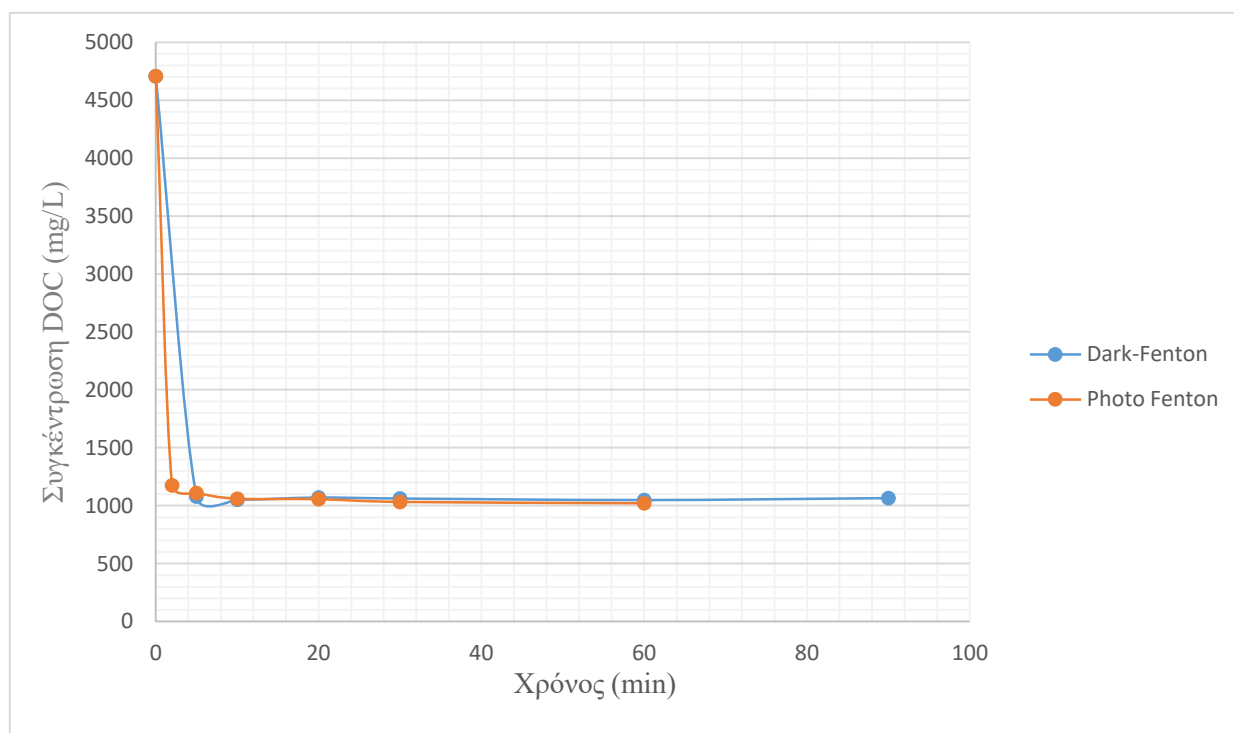
Σχήμα 26: Συγκέντρωση DOC συναρτήσει του χρόνου για 2,0 g/L Fe^{2+} και αναλογία 1:50 σε παρουσία και μη φωτός.

Από το Σχήμα 26 φαίνεται ότι η απομάκρυνση DOC έχει ολοκληρωθεί στα πρώτα 30 λεπτά και για τις δύο μεθόδους. Αναλυτικότερα, στα 5 λεπτά η μέθοδος Photo Fenton έχει συγκέντρωση 683,1 mg/L και επιφέρει ποσοστό απομάκρυνσης 59,9%, ενώ σε συνθήκες απουσίας φωτός έχει 770,0 mg/L που αντιστοιχεί σε 54,8% απομάκρυνση. Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 26, η απομάκρυνση DOC που επιτυγχάνεται με τη μέθοδο Photo Fenton στα 5 λεπτά (59,9%) γίνεται στα 20 λεπτά της μεθόδου υπό συνθήκες απουσίας φωτός (60,1%) με ελάχιστα μεγαλύτερη αυτή της

απουσίας φωτός. Επομένως, για το δείγμα 2 η Photo Fenton επιφέρει ελαφρώς μεγαλύτερη απομάκρυνση DOC σε σχέση με συνθήκες απουσίας φωτός και σε μικρότερο χρονικό διάστημα.

➤ Δείγμα 3

Η κινητική της αντίδρασης Fenton και Photo Fenton πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση 2,0 g/L δισθενούς σιδήρου και αναλογίας $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ ίση με 1:50. Επίσης, μετρήθηκε η συγκέντρωση του DOC σε χρονικά διαστήματα των 5, 10, 20, 30, 60 και 90 min υπό συνθήκες απουσίας φωτός και σε χρόνους 2, 5, 10, 20, 30 και 60 min υπό παρουσία φωτός. Στο Σχήμα 27 παρουσιάζεται η επίδραση του αντιδραστήριου Fenton στην αρχική συγκέντρωση DOC του δείγματος 3 σε αυτούς τους χρόνους.



Σχήμα 27: Συγκέντρωση DOC συναρτήσει του χρόνου για 2,0 g/L Fe^{2+} και αναλογία 1:50 σε παρουσία και μη φωτός.

Από το Σχήμα 27 προκύπτει ότι η απομάκρυνση DOC έχει ολοκληρωθεί στα πρώτα 10 λεπτά και για τις δύο μεθόδους. Πιο αναλυτικά, η απομάκρυνση DOC είναι παρόμοια και στις δύο συνθήκες με τη μέθοδο Photo Fenton να έχει συγκέντρωση 1060,3 mg/L και να επιφέρει ποσοστό απομάκρυνσης 77,5%, ενώ σε συνθήκες απουσίας φωτός να έχει 1051,7 mg/L που αντιστοιχεί σε 77,7% απομάκρυνση. Τέλος, παρατηρείται ότι η απομάκρυνση DOC για τη μέθοδο υπό συνθήκες απουσίας φωτός δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική διακύμανση, ενώ η Photo Fenton επιφέρει καλύτερη απομάκρυνση DOC μετά το πέρας των 20 λεπτών.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των δειγμάτων, από τις οποίες προέκυψαν τα Σχήματα 25, 26 και 27, αναγράφονται αναλυτικά στους Πίνακες 6-7, 11-12 και 16-17 στο Παράρτημα 2.

4.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων με βιβλιογραφία

Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης δόσης Fe και αναλογίας Fe: H₂O₂ έχουν διεξαχθεί παρόμοιες μελέτες σε απόβλητα βυρσοδεψείου με την εφαρμογή της μεθόδου Photo Fenton.

Στην Καλκούτα της Ινδίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε σύνθετο δείγμα αποβλήτου βυρσοδεψείου με αρχική τιμή COD 2533 mg/L και κατέληξαν στη βέλτιστη δόση Fe²⁺ 6 g/L και 111 g/L H₂O₂ με χρόνο ανάδευσης 30 min που επέφερε απομάκρυνση COD 46% [18]. Στην παρούσα εργασία, στα δείγματα που προήλθαν από τα τρία διαφορετικά στάδια παραγωγής, οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις COD και DOC (πάνω από 63,2% και 70,8% αντίστοιχα) επιτεύχθηκαν με δόση Fe²⁺ 2 g/L και αναλογίες 1:20 και 1:50 που αντιστοιχούν σε 24,5 και 61,2 g/L H₂O₂ αντίστοιχα, ανάλογα με το δείγμα.

Στην Βραζιλία, τα απόβλητα προέρχονταν από το στάδιο του φινιρίσματος με αρχική τιμή COD 11878 mg/L και δοκιμάστηκαν δόσεις Fe²⁺ 0,25 - 0,5 g/L και 15 - 30 g/L H₂O₂. Οι απομακρύνσεις COD κυμάνθηκαν από 57 έως 98% (Σχήμα 9) [19]. Αν και το αντίστοιχο δείγμα της παρούσας εργασίας (δείγμα 2) είχε αρχικό COD 6962 mg/L επιτεύχθηκαν παρόμοιες απομακρύνσεις, τόσο στο DOC όσο και στο COD με δόσεις Fe²⁺ 1 και 2 g/L και 1:50 αναλογία που αντιστοιχεί σε 61,2 g/L H₂O₂.

Όσον αφορά στα κινητικά πειράματα, παρόμοιες κινητικές έχουν βρεθεί από τους Lucas M. και Peres J. (2005), όπου οι αντιδράσεις οξείδωσης Fenton και Photo Fenton για χρωστικές ουσίες από απόβλητα υφαντουργίας έχουν ολοκληρωθεί περίπου στα 15 min [22]. Στα δείγματα αποβλήτων από τα τρία στάδια παραγωγής δέρματος, η αντίδραση Fenton και Photo Fenton έχει ολοκληρωθεί στα 5 - 20 min ανάλογα με το δείγμα.

5 Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων, εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η επίδραση του αντιδραστήριου Fenton και Photo Fenton στα δείγματα βυρσοδεψείου αποδεικνύεται αποτελεσματική σε όλα τα δείγματα που ελήφθησαν. Όσον αφορά στο πρώτο δείγμα που προερχόταν από το στάδιο του πλυσίματος με προσθήκη αλατιού και της πρόδεσης, η μέθοδος Fenton επέφερε 81,0 και 84,4% υπό συνθήκες παρουσίας και μη φωτός. Για το δεύτερο δείγμα, το οποίο προήλθε κατά το δεύτερο πλύσιμο των δερμάτων πριν τη βαφή, είχε 62,2% και 71,9% απομάκρυνση DOC αντίστοιχα. Μετά την ολοκλήρωση της βαφής των δερμάτων από όπου λήφθηκε το τρίτο δείγμα, η μέθοδος Fenton επιτυγχάνει 78,3% και 77,7% για συνθήκες παρουσίας και μη φωτός.
- Οι απομακρύνσεις της μεθόδου Fenton στις δύο συνθήκες είναι αρκετά κοντά με μεγαλύτερες αυτές της Photo Fenton.
- Η διήθηση των δειγμάτων δεν επέφερε αξιόλογη διαφορά στην απομάκρυνση DOC υπό την ύπαρξη και μη φωτός. Παρόλα αυτά, στο δείγμα 1 παρατηρείται μια διαφορά 22% και 7,2% για τις δόσεις 0,5 και 2,0 g/L και αναλογίας 1:20 υπό την παρουσία φωτός.
- Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με τρισθενή σίδηρο έδειξαν ότι δεν επιφέρει σημαντική βελτίωση στην απομάκρυνση DOC σε κανένα από τα δείγματα. Όμως, υπό παρουσία φωτός αυξάνει την απόδοσή του σε σχέση με απουσία φωτός.
- Η κινητική της αντίδρασης Fenton και Photo Fenton είναι αρκετά γρήγορη, μέχρι τα πρώτα 20 λεπτά η αντίδραση έχει σχεδόν ολοκληρωθεί. Παρόλα αυτά, η Photo Fenton επιφέρει μεγαλύτερη απομάκρυνση DOC σε μικρότερο χρονικό διάστημα σε σχέση με συνθήκες απουσίας φωτός.
- Τα δείγματα χαρακτηρίζονται από όξινο pH γεγονός που επιτρέπει στην αντίδραση Fenton να πραγματοποιηθεί αμέσως χωρίς να χρειάζεται κάποια ρύθμιση σε αυτό. Όμως, και μετά την επεξεργασία τα δείγματα παραμένουν όξινα γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα της μεθόδου τόσο για την εξουδετέρωση του pH, έτσι ώστε η διάθεση των επεξεργασμένων αποβλήτων στον αποδέκτη να είναι ασφαλής όσο και για τη ποσότητα του θειώδους νατρίου που απαιτείται.

6 Βιβλιογραφία

- [1] ΓΙΑΚΟΥΠΗ Π., 2017. Ο κύκλος της επεξεργασίας του δέρματος στο βορειοανατολικό Αιγαίο. Διπλωματική εργασία. Τμήμα κλωστοϋφαντουργών μηχανικών Τ.Ε., ΑΕΙ Πειραιά Τ.Τ.
- [2] ΒΑΓΓΕΛΟΥ Σ., 2014. Το ζωικό δέρμα και η χρήση του στην κατασκευή υποδημάτων. Διπλωματική εργασία. Τμήμα κλωστοϋφαντουργών μηχανικών Τ.Ε., ΑΕΙ Πειραιά Τ.Τ.
- [3] UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION Vienna, 2010. Future Trends in the World Leather and Leather Products Industry and Trade.
- [4] FAO., 2001. World statistical compendium for raw hides and skins, leather and leather footwear 1982e-2014. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 2015.
- [5] Dixit S, Yadav A, Dwivedi PD, Das M. 2014. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. *Journal of Cleaner Production* 87 (2015) 39-49.
- [6] Lofrano G., Meriç S. , Zengin Gülsüm E. , Orhon D., 2013. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of the Total Environment*. 461–462: 265-281.
- [7] Diogo Ferreira do Amara, Mateus Flores Montalvão, Bruna de Oliveira Mendes, Joyce Moreira de Souza, Thales Quintão Chagas, Aline Sueli de Lima Rodrigues, Malafaia G., 2017. Insights about the toxic effects of tannery effluent on *Lithobates catesbeianus* tadpoles. *Science of the Total Environment* 621 (2018) 791–801.
- [8] B.I. Islam, A.E Musa, E.H. Ibrahim, Salma A.A Sharafa, and Babiker M. Elfaki, 2014. Evaluation and Characterization of Tannery Wastewater. *Journal of Forest Products & Industries*, Research Article 141.
- [9] Cardona N., Sandra Vela'squez, Giraldo D., 2016. Characterization of Leather Wastes from Chrome Tanning and its Effect as Filler on the Rheometric Properties of Natural Rubber Compounds. *J Polym Environ* (2017) 25:1190–119.
- [10] ΚΟΡΚΟΛΗ Α., 2013. Μελέτη, Διαχείριση και Αξιοποίηση λυμάτων με υψηλή συγκέντρωση θεικών ανιόντων. Διδακτορική διατριβή. Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.
- [11] ΑΡΒΑΝΙΤΕΛΗΣ Γ., 2015. Τεχνολογικός εξοπλισμός και περιβαλλοντικές επιπτώσεις μονάδας επεξεργασίας δέρματος- Βυρσοδεψείου. Διπλωματική εργασία. Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, ΤΕΙ Δυτικής Ελλάδας.

- [12] Saxena G., Chandra R., Bharagava RN, 2016. Environmental Pollution, Toxicity Profile and Treatment Approaches for Tannery Wastewater and Its Chemical Pollutants. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 240.
- [13] Κασίμης Σ., 2017. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου με χημική οξείδωση Fenton. Διπλωματική εργασία. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [14] Μπόκαρη Φ., 2010. Προηγμένη οξείδωση οργανικού φορτίου εκροής. Μεταπτυχιακή διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [15] ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΣ Ζ., 2011. Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης. Διδακτορική διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [16] ΚΙΤΣΙΟΥ Β., 2007. Φωτοκαταλυτική οξείδωση του φυτοφαρμάκου imidacloprid σε υδατικά διαλύματα. Διπλωματική εργασία. Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.
- [17] Ζουμπούλης Α., Πελέκα Ε., Τριανταφυλλίδης Κ., 2015. ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗ ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ, Κεφάλαιο 7- Η Κατάλυση ως βασική «Αρχή» της Πράσινης Χημείας σελ. 222.
- [18] Mandal T., Dasgupta D., Mandal S., Datta S., 2010. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. Journal of Hazardous Materials 180 (2010) 204–211.
- [19] Borba F., Módenes A., Espinoza-Quiñones F., Manenti D., Bergamasco R. & Nora Diaz Mora, 2013. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. Environmental Technology, 34:5, 653-661, DOI: 10.1080/09593330.2012.710407
- [20] ΒΡΟΝΤΑΚΗΣ Κ., 2015. Αξιολόγηση αποδοτικότητας και μελέτη λειτουργίας μονάδας επεξεργασίας δέρματος. Διπλωματική εργασία. Τμήμα Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [21] APHA. (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th. Washington, DC : American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 1992.
- [22] Marco S. Lucas, Jose´ A. Peres, 2005. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Science direct. Dyes and Pigments 71 (2006) 236-244.

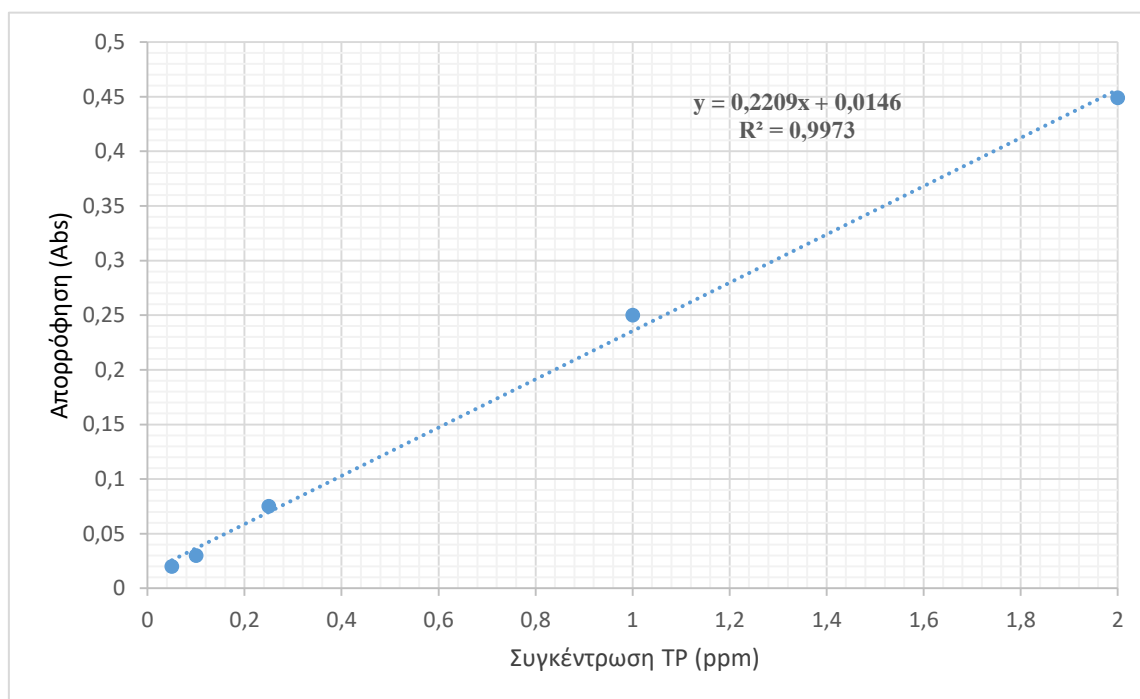
7 Παραρτήματα

7.1 Παράρτημα 1: Καμπύλες βαθμονόμησης

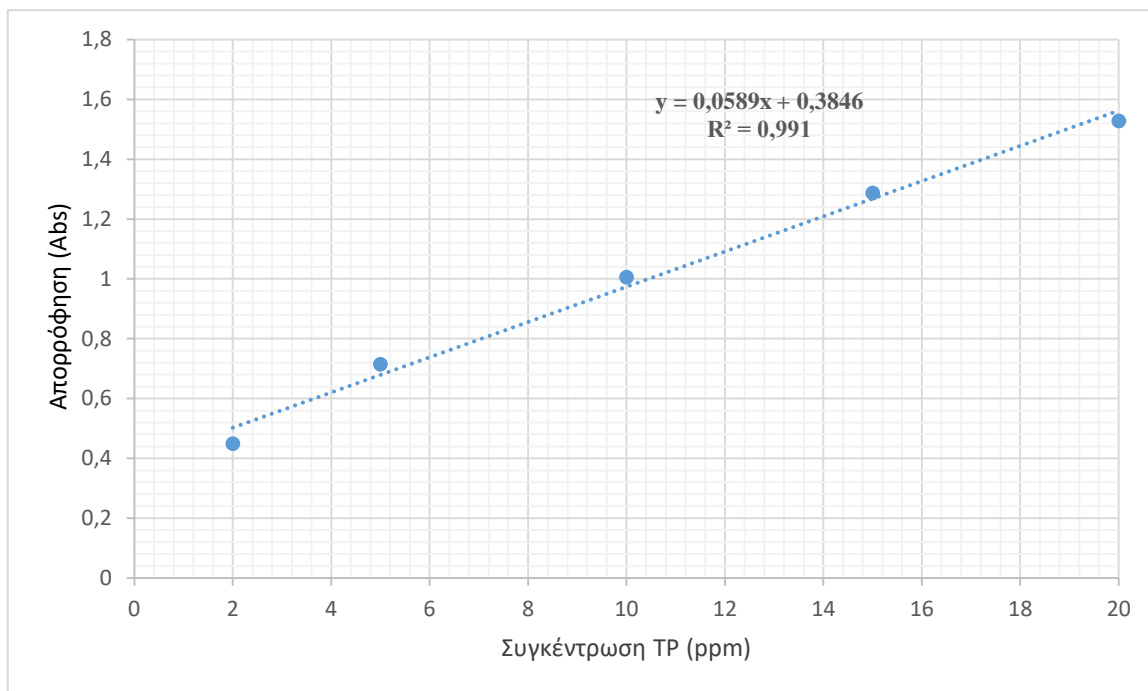
- Για ολικό φώσφορο TP

Πίνακας 1: Τιμές βαθμονόμησης για TP

Συγκέντρωση TP (ppm)	Abs
0,050	0,020
0,100	0,030
0,250	0,075
1,000	0,250
2,000	0,449
5,000	0,715
10,00	1,006
15,00	1,287
20,00	1,528



Διάγραμμα 1: Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου (ppm) συναρτήσει της απορρόφησης.

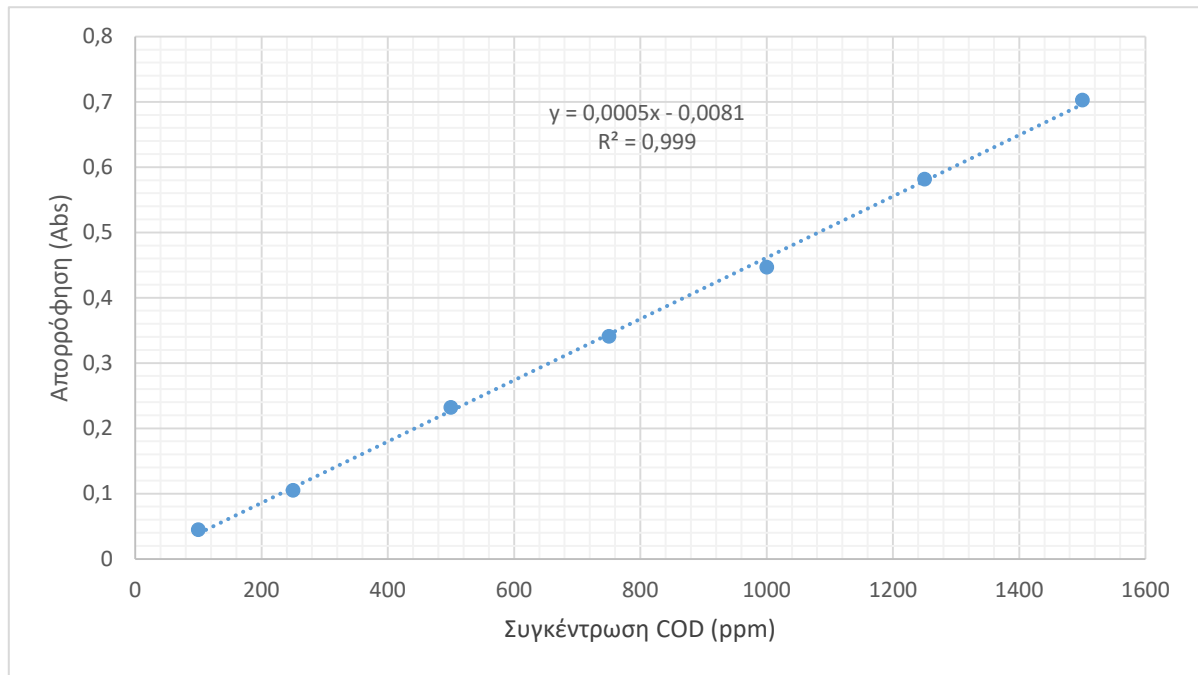


Διάγραμμα 2: Συγκέντρωση ολικού φωσφόρου (ppm) συναρτήσει της απορρόφησης.

➤ Για οργανικό φορτίο, COD:

Πίνακας 2: Τιμές βαθμονόμησης για COD

Συγκέντρωση TP (ppm)	Abs
100	0,045
250	0,105
500	0,232
750	0,341
1000	0,447
12550	0,582
1500	0,703



Διάγραμμα 3: Συγκέντρωση COD (ppm) συναρτήσει της απορρόφησης

7.2 Παράρτημα 2: Πειραματικές μετρήσεις

➤ Δείγμα 1

Πίνακας 3: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC (%) σε όλες τις δόσεις Fe^{2+} και αναλογίες Fe^{2+} : H_2O_2 .

	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
Συγκέντρωση Fe^{2+} 0,2 g/L		
Λόγος 1:2	1373,8	30,7
Λόγος 1:5	1360,1	31,4
Λόγος 1:20	1375,1	30,7
Συγκέντρωση Fe^{2+} 0,5 g/L		
Λόγος 1:2	1312,0	33,9
Λόγος 1:5	1233,6	37,8
Λόγος 1:20	677,70	65,8
Συγκέντρωση Fe^{2+} 2,0 g/L		
Λόγος 1:2	1033,5	47,9
Λόγος 1:5	895,20	54,9
Λόγος 1:20	309,60	84,4

Πίνακας 4: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC (%) με δόσεις 0,5 g/L και 2,0 g/L και αναλογία 1:20 με Fe^{2+} και Fe^{3+} σε παρουσία και μη φωτός.

	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
Δισθενής σιδηρός		
Dark 2,0 g/L & 1:20 (mg/L)	309,60	84,4
Dark 0,5 g/L & 1:20 (mg/L)	677,70	65,8
Photo 2,0 g/L & 1:20 (mg/L)	377,30	81,0
Photo 0,5 g/L & 1:20 (mg/L)	699,70	64,7
Τρισθενής σίδηρος		
Dark 2,0 g/L & 1:20 (mg/L)	569,80	71,3
Dark 0,5 g/L & 1:20 (mg/L)	1221,9	38,4
Photo 2,0 g/L & 1:20 (mg/L)	529,40	73,3
Photo 0,5 g/L & 1:20 (mg/L)	797,70	59,8

Πίνακας 5: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC (%) σε διηθημένα δείγματα σε όλες τις δόσεις Fe^{2+} για αναλογία 1:20 σε παρουσία και μη φωτός.

	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
Dark 2,0 g/L & 1:20 (mg/L)	287,70	85,5
Dark 0,5 g/L & 1:20 (mg/L)	479,40	75,8
Dark 0,2 g/L & 1:20 (mg/L)	1372,3	30,8
Photo 2,0 g/L & 1:20 (mg/L)	234,60	88,2
Photo 0,5 g/L & 1:20 (mg/L)	242,90	87,8
Photo 0,2 g/L & 1:20 (mg/L)	1467,0	26,0

Πίνακας 6: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC συναρτήσει του χρόνου για 2 g/L Fe²⁺ και αναλογία 1:20 σε απουσία φωτός.

Dark Fenton		
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
0	1983,5	
5	871,80	56,0
10	607,30	69,4
20	344,20	82,6
30	358,50	81,9
60	309,60	84,4
90	276,00	86,1

Πίνακας 7: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC συναρτήσει του χρόνου για 2 g/L Fe²⁺ και αναλογία 1:20 σε παρουσία φωτός.

Photo Fenton		
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
0	1983,5	
2	543,20	70,6
5	526,40	71,5
10	388,60	79,0
20	357,60	80,7
30	351,60	81,0
60	235,20	87,3

➤ Δείγμα 2

Πίνακας 8: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC (%) σε όλες τις δόσεις Fe²⁺ και αναλογίες Fe²⁺: H₂O₂.

	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
Συγκέντρωση Fe²⁺ 1,0 g/L		
Λόγος 1:20	957,7	43,8
Λόγος 1:50	967,1	43,2
Συγκέντρωση Fe²⁺ 2,0 g/L		
Λόγος 1:20	795,7	53,3
Λόγος 1:50	643,3	62,2
62,2Συγκέντρωση Fe²⁺ 4,0 g/L		
Λόγος 1:20	776,5	54,4
Λόγος 1:50	625,3	63,3

Πίνακας 9: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC (%) με δόσεις 0,5 g/L και 2,0 g/L και αναλογία 1:20 με Fe^{2+} και Fe^{3+} σε παρουσία και μη φωτός.

	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
Δισθενής σίδηρος		
Dark 1,0 g/L & 1:50 (mg/L)	967,1	43,2
Dark 2,0 g/L & 1:50 (mg/L)	643,3	62,2
Photo 1,0 g/L & 1:50 (mg/L)	708,7	58,4
Photo 2,0 g/L & 1:50 (mg/L)	478,7	71,9
Τρισθενής σίδηρος		
Dark 1,0 g/L & 1:50 (mg/L)	1261,9	25,9
Dark 2,0 g/L & 1:50 (mg/L)	908,9	46,6
Photo 1,0 g/L & 1:50 (mg/L)	874,9	48,6
Photo 2,0 g/L & 1:50 (mg/L)	775,4	54,5

Πίνακας 10: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC (%) σε διηθημένα δείγματα σε όλες τις δόσεις Fe^{2+} για αναλογία 1:50 σε παρουσία και μη φωτός.

	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
Dark 1,0 g/L & 1:50 (mg/L)	780,8	54,2
Dark 2,0 g/L & 1:50 (mg/L)	663,2	61,1
Dark 4,0 g/L & 1:50 (mg/L)	533,8	68,7
Photo 1,0 g/L & 1:50 (mg/L)	530,3	68,9
Photo 2,0 g/L & 1:50 (mg/L)	497,6	70,8
Photo 4,0 g/L & 1:50 (mg/L)	390,2	77,1

Πίνακας 11: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC συναρτήσει του χρόνου για 2 g/L Fe^{2+} και αναλογία 1:50 σε απουσία φωτός.

Dark Fenton		
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
0	1703	
5	770,0	54,8
10	665,6	60,9
20	679,8	60,1
30	693,1	59,3
60	643,3	62,2
90	598,7	64,8

Πίνακας 12: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC συναρτήσει του χρόνου για 2 g/L Fe^{2+} & 1:50 στο φως.

Photo Fenton		
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
0	1703	
2	768,5	54,9
5	683,1	59,9
10	600,6	64,7
20	550,8	67,7
30	628,6	63,1
60	478,7	71,9

➤ Δείγμα 3

Πίνακας 13: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC (%) σε όλες τις δόσεις Fe^{2+} και αναλογίες Fe^{2+} : H_2O_2 .

	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
Συγκέντρωση Fe^{2+} 1,0 g/L		
Λόγος 1:20	1883,8	60,0
Λόγος 1:50	1284,9	72,7
Συγκέντρωση Fe^{2+} 2,0 g/L		
Λόγος 1:20	1254,1	73,4
Λόγος 1:50	1050,8	77,7
62,2Συγκέντρωση Fe^{2+} 4,0 g/L		
Λόγος 1:20	1211,1	74,3
Λόγος 1:50	1091,6	76,8

Πίνακας 14: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC (%) με δόσεις 0,5 g/L και 2,0 g/L και αναλογία 1:20 με Fe^{2+} και Fe^{3+} σε παρουσία και μη φωτός.

	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
Δισθενής σιδηρός		
Dark 1,0 g/L & 1:50 (mg/L)	1284,9	72,7
Dark 2,0 g/L & 1:50 (mg/L)	1050,8	77,7
Photo 1,0 g/L & 1:50 (mg/L)	1139,8	75,81221,5
74,0Photo 2,0 g/L & 1:50 (mg/L)	1020,9	78,3
Τρισθενής σίδηρος		
Dark 1,0 g/L & 1:50 (mg/L)	1700,5	63,9
Dark 2,0 g/L & 1:50 (mg/L)	1688,5	64,1
Photo 1,0 g/L & 1:50 (mg/L)	1662,0	64,7
Photo 2,0 g/L & 1:50 (mg/L)	1591,4	66,2

Πίνακας 15: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC (%) σε διηθημένα δείγματα σε όλες τις δόσεις Fe^{2+} για αναλογία 1:50 σε παρουσία και μη φωτός.

	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
Dark 1,0 g/L & 1:50 (mg/L)	1221,5	74,0
Dark 2,0 g/L & 1:50 (mg/L)	1016,6	78,4
Dark 4,0 g/L & 1:50 (mg/L)	919,5	80,5
Photo 1,0 g/L & 1:50 (mg/L)	1126,2	76,1
Photo 2,0 g/L & 1:50 (mg/L)	859,1	81,7
Photo 4,0 g/L & 1:50 (mg/L)	861,5	81,7

Πίνακας 16: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC συναρτήσει του χρόνου για 2 g/L Fe²⁺ και αναλογία 1:50 σε απουσία φωτός.

Dark Fenton		
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
0	4706	
5	1077,8	77,1
10	1051,7	77,7
20	1070,2	77,3
30	1061,7	77,4
60	1048,4	77,7
90	1065,0	77,4

Πίνακας 17: Συγκέντρωση και απομάκρυνση DOC συναρτήσει του χρόνου για 2 g/L Fe²⁺ και αναλογία 1:50 σε παρουσία φωτός.

Photo Fenton		
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση DOC (mg/L)	Απόδοση (%)
0	4706	
2	1176,0	75,0
5	1110,1	76,4
10	1060,3	77,5
20	1056,0	77,6
30	1032,3	78,1
60	1020,9	78,3

➤ Μετρήσεις COD

Πίνακας 18: Μετρήσεις COD μετά την επεξεργασία των δειγμάτων για το δείγμα 1.

Συγκέντρωση COD (mg/L)	Δείγμα 1	
	Χωρίς διήθηση	Με διήθηση
Αρχική τιμή	4522,0	3802,0
Δισθενής σιδηρός		
Dark 2,0 g/L & 1:20	1424,8 (68,5%)	1104,8 (70,9%)
Photo 2,0 g/L & 1:20	1664,8 (63,2%)	1344,8 (64,6%)
Dark 0,5 g/L & 1:20	1984,8 (56,1%)	1584,8 (58,3%)
Photo 0,5 g/L & 1:20	2544,8 (43,7%)	1824,8 (52,0%)

Πίνακας 19: Μετρήσεις COD μετά την επεξεργασία των δειγμάτων για τα δείγματα 2 & 3.

	Δείγμα 2		Δείγμα 3	
Συγκέντρωση COD (mg/L)	Χωρίς διήθηση	Με διήθηση	Χωρίς διήθηση	Με διήθηση
Αρχική τιμή	6962	6624,5	19924	10462
Δισθενής σιδηρός				
Dark 2,0 g/L & 1:50	1980,5 (71,6%)	2865,5 (58,8%)	2981,0 (85,0%)	2681,0 (86,5%)
Photo 2,0 g/L & 1:50	1455,5 (79,1%)	1780,5 (74,4%)	4281,0 (78,5%)	2841,0 (85,7%)
Dark 1,0 g/L & 1:50	1655,5 (76,2%)	1740,5 (75,0%)	2851,0 (85,7%)	3381,0 (83,0%)
Photo 1,0 g/L & 1:50	1860,5 (73,3%)	2120,5 (69,5%)	3001,0 (84,9%)	4981,0 (75,0%)