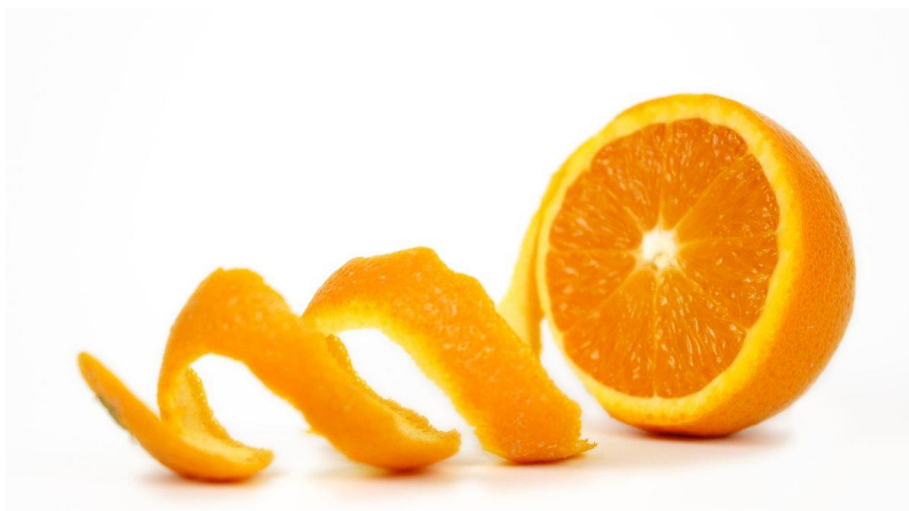




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Μελέτη προσρόφησης διασταλαγμάτων σε στήλες με τη χρήση βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΗΣ
ΣΑΜΑΡΑ ΜΑΡΙΑΣ



Χανιά, Ιούλιος, 2021



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Μελέτη προσρόφησης διασταλαγμάτων σε στήλες με τη χρήση βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΗΣ
ΣΑΜΑΡΑ ΜΑΡΙΑΣ**

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Επίκουρος Καθηγητής Απόστολος Γιαννής (επιβλέπων)

Καθηγήτρια Ελευθερία Ψυλλάκη

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης".

*Αφιερωμένη στην μνήμη της
μητέρας μου, Άρτεμις Κοτσώλη*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας διεξήχθη κατά το ακαδημαϊκό έτος 2020-2021, στο εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Γιαννή Απόστολο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας, αλλά και για την άψογη συνεργασία μας. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Ιωάννη Μουκαζή, ο οποίος συνέβαλλε έμπρακτα στην αναλυτική επεξήγηση των πειραματικών μας διαδικασιών και σε συνδυασμό με τους συναδέλφους μου, δημιούργησαν ένα ευχάριστο κλίμα θετικής ενέργειας.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Ψυλλάκη Ελευθερία και την κυρία Βενιέρη Δανάη, για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν, κατά τη διάρκεια της παρουσίας της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω τον καταλυτικό ρόλο που έπαιξε η οικογένεια μου, αλλά και οι αγαπημένοι μου φίλοι, οι οποίοι ανέκαθεν με στήριζαν.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	9
ABSTRACT	10
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ	11
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	12
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	13
2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	16
2.1 Αγροβιομηχανικά απόβλητα	16
2.1.1 Υπολείμματα πορτοκαλιού	17
2.2 Κυκλική οικονομία.....	19
2.3 Θερμικές Τεχνολογίες.....	20
2.3.1 Η μέθοδος της πυρόλυσης.....	20
2.3.2 Προϊόντα της πυρόλυσης	22
2.4 Φαινόλες	23
2.4.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	23
2.4.2 Μέθοδος Folin-Ciocalteu	24
2.5 Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ).....	24
2.5.1 Κατηγορίες Αποβλήτων	25
2.5.2 Ποιοτική σύσταση απορριμμάτων.....	25
2.5.3 Ποιοτική σύσταση στραγγισμάτων	26
2.5.4 Μονάδα Επεξεργασίας Στραγγισμάτων.....	27
2.5.5 Βιολογική Επεξεργασία Διασταλαγμάτων	27
2.5.6 Συστήματα Διαλείπουσας Λειτουργίας (SBR).....	28
2.5.7 Διαδικασία Οξείδωσης.....	30
2.5.8 Μονάδα Ενεργού Άνθρακα	30
2.6 Προσρόφηση	31
2.6.1 Βασικές Αρχές Προσρόφησης.....	31
2.6.2 Εφαρμογές προσρόφησης	31
2.6.3 Είδη Προσροφητών	32
2.6.4 Κινητική Προσρόφησης.....	33
2.6.5 Προσρόφηση σε στήλες.....	35
3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	38
3.1 Χαρακτηρισμός πορτοκαλιού - Εισαγωγικά στοιχεία.....	38
3.1.1 Μέτρηση υγρασίας	38
3.1.2 Χημικά αντιδραστήρια.....	39
3.2 Αναλυτικές τεχνικές διασταλαγμάτων	39
3.2.1 Μέτρηση φαινολών	39

3.2.2 Μέτρηση χρώματος	39
3.2.3 Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)	40
3.2.4 Μέτρηση Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TDS) – Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS)	40
3.2.5 Μέτρηση pH.....	41
3.3 Διεργασίες Πυρόλυσης και Ενεργοποίησης.....	41
3.4 Χαρακτηρισμός βιο-εξανθρακώματος.....	43
3.4.1 Ειδική Επιφάνεια (BET)	43
3.4.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	43
3.4.3 Αναλύσεις SEM-EDS.....	43
3.5 Πειράματα προσρόφησης	43
3.5.1 Πειράματα Batch	44
3.5.2 Πειράματα με στήλες.....	45
4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ	48
4.1 Χαρακτηρισμός υλικών	48
4.1.1 Υγρασία πορτοκαλιού	48
4.1.2 Χαρακτηρισμός διασταλαγμάτων	48
4.2 Απόδοση πυρόλυσης και ενεργοποίησης.....	48
4.3 Χαρακτηρισμός βιο-εξανθρακώματος.....	48
4.3.1 Ειδική Επιφάνεια (BET)	48
4.3.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	49
4.3.3 Αναλύσεις SEM-EDS.....	50
4.4 Πειράματα batch	54
4.4.1 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για διαφορετικές δόσεις, με χρόνο επαφής 4 h ..	54
4.4.2 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για διαφορετικές δόσεις, με χρόνο επαφής 1 d ..	55
4.4.3 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για διαφορετικούς χρόνους επαφής, με δόση υλικού 1 g	56
4.5 Πειράματα σε στήλες.....	57
4.5.1 Σύγκριση των δύο υλικών (ενεργοποιημένου και μη) ως προς την αποδοτικότερη απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων, με αραιώση λύματος 1/50 και ύψος στρώματος 5 cm....	57
4.5.2 Ανάλυση και σύγκριση των διαφορετικών αραιώσεων του λύματος, με ύψος στρώματος 5 cm	58
4.5.3 Ανάλυση και σύγκριση των διαφορετικών ταχυτήτων ροής του λύματος, με ύψος στρώματος 5 cm και αραιώση (1/40).	59
4.5.4 Ανάλυση και σύγκριση των διαφορετικών κύκλων αναγέννησης του προσροφητικού υλικού, με ύψος στρώματος 5 cm και αραιώση (1/40).....	60
4.5.5 Ανάλυση και σύγκριση ως προς την απομάκρυνση χρώματος, για ύψος στρώματος 5 cm	60
4.5.6 Συγκεντρωτικά διαγράμματα απομάκρυνσης φαινολών και χρώματος, για ταχύτητα ροής 1 ml/min και ύψος στρώματος 5 cm	63
4.6 Μοντελοποίηση αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης με στήλες	65

4.6.1 Μοντέλο Thomas.....	65
4.6.2 Μοντέλο Bohart – Adams	67
4.6.3 Μοντέλο Yoon - Nelson.....	69
5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	71
6 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	73
7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	73
8 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	76

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η προσρόφηση φαινολικών ενώσεων από διαστάλαγμα σε βιοεξανθράκωματα υπολειμμάτων πορτοκαλιού, τα οποία κατατάσσονται στην κατηγορία των αγροβιομηχανικών αποβλήτων. Τα υπολείμματα πορτοκαλιού αρχικά πυρολύθηκαν στους 600°C και στη συνέχεια, το βιο-εξανθράκωμα ενεργοποιήθηκε με ΚΟΗ στους 800°C. Τα δύο υλικά εξετάστηκαν ως προς την ειδική επιφάνεια, την δομή και την μορφολογία της επιφάνειάς τους με την βοήθεια αναλύσεων BET, SEM-EDS και FTIR. Ακολούθησε η μελέτη επίδρασης διάφορων παραμέτρων, όπως η δόση του προσροφητή και ο χρόνος επίδρασης για πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου (batch), αλλά και η αραίωση, η ταχύτητα ροής και η αναγέννηση για την χρήση στηλών. Στα πειράματα στηλών, πραγματοποιήθηκε επιπλέον μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων με τη χρήση των μη-γραμμικών μοντέλων Thomas, Bohart – Adams και Yoon – Nelson. Παρατηρήθηκε πως για τα πειράματα batch, η συμπεριφορά των δύο υλικών ήταν παρόμοια ως προς την απομάκρυνση φαινολών και χρώματος, με τη δόση 1 g και χρόνο προσρόφησης 48 h να εμφανίζουν θετική επίδραση. Όσον αφορά τα πειράματα προσρόφησης σε στήλες, προέκυψε πως για διαφορετικές αραιώσεις του υγρού δείγματος, όπως (1/20), (1/40) και (1/50), ο χρόνος ολοκλήρωσης της διαδικασίας (breakthrough time) ήταν 180, 240 και 345 min. Όσον αφορά την αναγέννηση του βιο-εξανθρακώματος κρίθηκε καλύτερος ο πρώτος κύκλος πειραμάτων. Τέλος, το μοντέλο που περιέγραψε ιδανικότερα την προσρόφηση με στήλες ήταν του Thomas, καθώς εμφάνισε τον καλύτερο συντελεστή συσχέτισης ($R^2 = 0,7602$). Αξιολογώντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων, το ενεργοποιημένο υλικό με ΚΟΗ αποδείχθηκε το καλύτερο εκ των δύο, ως προς την απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων και χρώματος.

ABSTRACT

The aim of this thesis was to evaluate the phenolic compound adsorption from landfill leachate on activated biochars produced from orange peels. Initially, the orange peels were pyrolyzed at 600°C, in order to convert the material into biochar. The biochars were chemically activated by potassium hydroxide (KOH) at 800°C. The two materials were analyzed for specific surface area, morphology and their surface structure by BET, SEM-EDS and FTIR. Studies on the effect of various parameters such as the adsorbent dose and the effect time were conducted in batch adsorption experiments, whereas the dilution ratio, flow rate and regeneration cycles were investigated in fixed-bed column experiments. The results obtained from the column experiments were then modeled using the Thomas, Bohart – Adams and Yoon – Nelson models. It was observed that for the batch experiments, the behavior of the two materials was similar, in terms of phenol and color removal, with a dose of 1 g and processing for 48 h. Regarding the fixed-bed column experiments, it was concluded that for different dilutions, such as (1/20), (1/40) and (1/50), the breakthrough time varied from 180, 240 and 345 min, respectively. Concerning the biochar regeneration, it was shown that after the first cycle the adsorption efficiency was reduced. Finally, the model that best described the column adsorption was the Thomas model, as it showed the best correlation coefficient ($R^2 = 0.7602$). In conclusion, the activated biochar presented the best removal efficiency in terms of phenolic compounds and color.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Δομή πορτοκαλιού.....	18
Εικόνα 2.2: Μοντέλο κυκλικής οικονομίας.....	19
Εικόνα 2.3: Χημική δομή διάφορων φαινολικών ενώσεων.....	24
Εικόνα 2.4: Ποσοστιαία σύσταση αστικών στερεών αποβλήτων.....	25
Εικόνα 2.5: Στάδια επεξεργασίας ΜΕΣ.....	30
Εικόνα 3.1: Υπολείμματα πορτοκαλιού.....	38
Εικόνα 3.2: Μέθοδος Folin-Ciocalteu.....	39
Εικόνα 3.3: Θερμο-αντιδραστήρας MERCK TR 420.....	40
Εικόνα 3.4: Ενεργοποίηση βι-εξανθρακώματος με καυστικό κάλιο (KOH).....	42
Εικόνα 3.5: Ανάδευση ενεργοποιημένου δείγματος με υδροχλωρικό οξύ (HCl).....	42
Εικόνα 3.6: Διήθηση ενεργοποιημένου δείγματος με απιονισμένο νερό.....	43
Εικόνα 3.7: Ανάδευση δειγμάτων για πειράματα batch.....	44
Εικόνα 3.8: Φασματοφωτόμετρο SHIMADZU UV mini 1240.....	44
Εικόνα 3.9: Πλαστικές κυψελίδες μέτρησης.....	45
Εικόνα 3.10: Πείραμα προσρόφησης σε στήλες.....	46
Εικόνα 3.11: Αντλία GILSON.....	46
Εικόνα 3.12: Αναδευτήρας με θερμή πλάκα Heidolph MR Hei-Tei.....	45
Εικόνα 4.1: Δομή επιφάνειας βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C.....	50
Εικόνα 4.2: Δομή βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C.....	51
Εικόνα 4.3: Δομή ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού με KOH.....	51
Εικόνα 4.4: Δομή ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού με KOH.....	52

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Κατηγορίες πορώδους.....	22
Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά φαινόλης.....	23
Πίνακας 2.3: Κατηγορίες ηλικίας ΧΥΤΑ.....	26
Πίνακας 2.4: Κατηγοριοποίηση χαρακτηριστικών στραγγισμάτων.....	26
Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά πειράματος για την μέτρηση TSS	40
Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά πειράματος για την μέτρηση TDS	41
Πίνακας 3.3: Συντομογραφίες υλικών	43
Πίνακας 3.4: Πειράματα προσρόφησης batch	45
Πίνακας 4.1: Προσδιορισμός υγρασίας.....	48
Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά διασταλάγματος.....	48
Πίνακας 4.3: Απόδοση πυρόλυσης.....	48
Πίνακας 4.4: Ειδική επιφάνεια BET.....	49
Πίνακας 4.5: Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C.....	52
Πίνακας 4.6: Σύνθεση ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού με καυστικό κάλιο (ΚΟΗ).....	53
Πίνακας 4.7: Τιμές μοντέλου Thomas	67
Πίνακας 4.8: Τιμές μοντέλου Bohart – Adams	69
Πίνακας 4.9: Τιμές μοντέλου Yoon – Nelson	71

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2.1: Διάγραμμα παραγωγής πορτοκαλιού.....	17
Διάγραμμα 4.1: Διάγραμμα ανάλυσης FTIR Orange.....	49
Διάγραμμα 4.2: Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C.....	53
Διάγραμμα 4.3: Σύνθεση ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού με καυστικό κάλιο (KOH).....	54
Διάγραμμα 4.4: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολών με χρόνο επαφής 4 h.....	54
Διάγραμμα 4.5: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος με χρόνο επαφής 4 h.....	55
Διάγραμμα 4.6: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολών με χρόνο επαφής 1 d.....	55
Διάγραμμα 4.7: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος με χρόνο επαφής 1 d.....	56
Διάγραμμα 4.8: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολών για πείραμα κινητικής.....	56
Διάγραμμα 4.9: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος για πείραμα κινητικής.....	57
Διάγραμμα 4.10: Σύγκριση ενεργοποιημένου υλικού και μη ως προς την ικανότητα προσρόφησης φαινολών.....	58
Διάγραμμα 4.11: Σημαντικές καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικές αραιώσεις λύματος.....	58
Διάγραμμα 4.12: Σημαντικές καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικές ταχύτητες ροής.....	59
Διάγραμμα 4.13: Σημαντικές καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης.....	60
Διάγραμμα 4.14: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές αραιώσεις.....	61
Διάγραμμα 4.15: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές ταχύτητες ροής.....	62
Διάγραμμα 4.16: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης.....	62
Διάγραμμα 4.17: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την αραιώση (1/20).....	63
Διάγραμμα 4.18: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την αραιώση (1/40).....	64
Διάγραμμα 4.19: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την αραιώση (1/50).....	64
Διάγραμμα 4.20: Μοντέλο Thomas για αραιώση (1/20).....	65
Διάγραμμα 4.21: Μοντέλο Thomas για αραιώση (1/40).....	65
Διάγραμμα 4.22: Μοντέλο Thomas για αραιώση (1/50).....	66
Διάγραμμα 4.23: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μοντέλου Thomas για διαφορετικές αραιώσεις.....	66
Διάγραμμα 4.24: Μοντέλο Bohart – Adams για αραιώση (1/20).....	67
Διάγραμμα 4.25: Μοντέλο Bohart – Adams για αραιώση (1/40).....	67
Διάγραμμα 4.26: Μοντέλο Bohart – Adams για αραιώση (1/50).....	68
Διάγραμμα 4.27: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μοντέλου Bohart – Adams για διαφορετικές αραιώσεις.....	68
Διάγραμμα 4.28: Μοντέλο Yoon – Nelson για αραιώση (1/20).....	69
Διάγραμμα 4.29: Μοντέλο Yoon – Nelson για αραιώση (1/40).....	69
Διάγραμμα 4.30: Μοντέλο Yoon – Nelson για αραιώση (1/50).....	70
Διάγραμμα 4.31: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μοντέλου Yoon – Nelson για διαφορετικές αραιώσεις.....	70

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ραγδαίας αστικοποίησης του πληθυσμού καθώς και της τεχνολογικής αλλά και καταναλωτικής εξέλιξης της κοινωνίας, η παραγωγή των στερεών αποβλήτων αυξάνεται σημαντικά. Στατιστικές μελέτες έχουν δείξει ταχεία αύξηση των στερεών αποβλήτων τον 21ο αιώνα με παγκόσμια παραγωγή στα 1,2 δισεκατομμύρια τόνους. Από την ποσότητα αυτή, περίπου το 10% αποτελείται από αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ), τα οποία αφορούν κυρίως τα απόβλητα νοικοκυριών και σε μικρότερο βαθμό τα απόβλητα που προέρχονται από μικρές επιχειρήσεις και δημόσια κτήρια. Το έτος 2018 σημειώθηκε στην Ευρώπη συνολική παραγωγή των 481 κιλών αστικών αποβλήτων ανά άτομο (ΕΕΑ, 2019). Στην Ελλάδα, η παραγωγή αστικών αποβλήτων το 1997 μετρήθηκε στα 4 εκατομμύρια τόνους, ενώ το 2011 ξεπέρασε τα 6 εκατομμύρια (Βαλαβανίδης & Βλαχογιάννη, 2015). Αποτελούν δικαιολογημένα ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα καθώς συνδέονται άμεσα με την ρύπανση του εδάφους και των υδάτινων οικοσυστημάτων, λόγω των διάφορων τοξικών ενώσεων που περιέχουν, όπως είναι οι φαινολικές ενώσεις.

Οι φαινόλες είναι οργανικές ενώσεις, οι οποίες διαθέτουν τουλάχιστον μία υδροξυλομάδα (-OH) που συνδέεται απευθείας με μία αρωματική ομάδα υδρογονάνθρακα. Παράγονται είτε με βιομηχανικό τρόπο είτε μέσω διαφόρων φυτών και μικροοργανισμών. Καθώς διαθέτουν υψηλό οργανικό φορτίο, ο βαθμός βιοαποδόμησής τους είναι χαμηλός, με αποτέλεσμα η ανεξέλεγκτη διάθεση των συγκεκριμένων ενώσεων σε φυσικούς ή υδάτινους αποδέκτες να επιφέρει σοβαρούς περιβαλλοντικούς κινδύνους. Λόγω της φύσης των φαινολών ως το κύριο παραπροϊόν διάφορων βιομηχανιών παραγωγής ελαιόλαδου, πλαστικών, δέρματος κ.α. συνδέονται άμεσα με την ρύπανση των υδάτων, το φαινόμενο του ευτροφισμού αλλά και την δημιουργία δυσάρεστων οσμών (Κοντός, 2018).

Επιπτώσεις μπορεί να αποφέρουν και στην ανθρώπινη υγεία, καθώς λόγω της τοξικότητας τους προκαλούν ερεθισμούς στο δέρμα και καταστροφή ευαίσθητων κυττάρων. Επίσης, η εκτεταμένη έκθεση σε φαινολικές ενώσεις συνδέεται με γαστρεντερικές διαταραχές, πνευμονικά οιδήματα αλλά και δυσλειτουργία των νεφρών και του παγκρέατος (Κοντός, 2018).

Η προσρόφηση αποτελεί μία αρκετά διαδεδομένη και αποτελεσματική μέθοδο, όσον αφορά την απομάκρυνση τοξικών ουσιών από τα απόβλητα, όπως είναι οι φαινόλες. Μέσω της διαδικασίας της προσρόφησης, ο εκάστοτε ρύπος συσσωρεύεται σε στερεή επιφάνεια μέσω της οποίας απομακρύνεται σε σημαντικά επίπεδα. Ωστόσο, τα προσροφητικά υλικά που υπάρχουν στο εμπόριο, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας, οι ζεόλιθοι, το silica gel, συνήθως λόγω του αυξημένου κόστους τους, καθιστούν δυσκολότερη την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου. Για τον συγκεκριμένο λόγο, η αναζήτηση οικονομικότερων προσροφητικών υλικών εντείνεται σημαντικά.

Άλλο ένα ζήτημα που τίθεται λόγω του αυξανόμενου αριθμού των αστικών αποβλήτων αποτελεί η ορθή διαχείριση τους, όπως επίσης των αγροβιομηχανικών αποβλήτων αλλά και η επανένταξη αυτών στο μοντέλο της κυκλικής οικονομίας μέσω της επαναχρησιμοποίησης τους. Η χρήση, επομένως, αυτού του είδους των αποβλήτων είτε ως έχουν, είτε για την παραγωγή πολύτιμων υλικών, βοηθά στην αντιμετώπιση των προβλημάτων διάθεσης και διαχείρισης αλλά και στην εύρεση οικονομικών και αποδοτικών προσροφητικών υλικών, αντίστοιχα, για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων (Πελλερά, 2010).

Με σκοπό τη παραγωγή πολύτιμων υλικών από στερεά αγροβιομηχανικά απόβλητα, μπορεί να εφαρμοστεί μία θερμική μέθοδος επεξεργασίας, όπως είναι η πυρόλυση. Πιο συγκεκριμένα, κατά την πυρολυτική διεργασία, λαμβάνουν χώρα ενδόθερμες αντιδράσεις, απουσία οξυγόνου. Σαν πρώτη ύλη αυτής, μπορούν να χρησιμοποιηθούν υλικά που προέρχονται από αγροτοβιομηχανικά απόβλητα. Κατά την πυρόλυση, παράγονται διάφορα υλικά, όπως είναι το βιο-εξανθράκωμα, το οποίο διαθέτει καλές ιδιότητες (Ζωγράφος, 2020).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, επιλέχθηκαν υπολείμματα πορτοκαλιού ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιο-εξανθράκωματος. Αφού προσδιορίστηκε το ποσοστό υγρασίας, τέφρας και πτητικής ύλης, το υλικό τοποθετήθηκε σε κεραμικά χωνευτήρια με καπάκι και πυρολύθηκε στους 600°C για 4 ώρες. Στη

συνέχεια, το στερεό προϊόν ενεργοποιήθηκε χημικά με την προσθήκης μικρής ποσότητας καυστικού καλίου (ΚΟΗ) και τοποθετήθηκε ξανά για 4 ώρες σε θερμοκρασία 800°C. Προκειμένου να ετοιμαστεί το υλικό, τοποθετήθηκε για 1 μέρα σε τράπεζα ανάδευσης μαζί με ποσότητα υδροχλωρικού οξέος (HCl), ενώ σε δεύτερο στάδιο διηθήθηκε με απιονισμένο νερό, με σκοπό τη ρύθμιση του pH κοντά στο 7-8. Τα δύο παραγόμενα προϊόντα χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό την εκπόνηση πειραμάτων προσρόφησης διασταλλαγμάτων από ΧΥΤΑ σε στήλες και διαλείποντος έργου (batch). Όσον αφορά τα πειράματα διαλείποντος έργου (batch), μελετήθηκε η ικανότητα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων και χρώματος μέσω πειραμάτων κινητικής και επίδρασης διαφορετικού χρόνου παραμονής και ποσότητας βιο-εξανθρακώματος. Στα πειράματα με στήλες, εξετάστηκαν διάφοροι παράμετροι, όπως η αραίωση του δείγματος, η ταχύτητα ροής του αλλά και η ικανότητα αναγέννησης του στερεού υλικού. Ακολούθησε η μέτρηση των δειγμάτων με την χρήση φασματοφωτόμετρου για τον προσδιορισμό του επιπέδου απομάκρυνσης χρώματος και φαινολικών ενώσεων. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων από τα πειράματα σε στήλες, με τη βοήθεια των μοντέλων προσρόφησης Thomas, Adams-Bohart και Yoon-Nelson, με σκοπό τον προσδιορισμό διαφόρων παραμέτρων προσρόφησης με την καλύτερη δυνατή ακρίβεια.

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αγροβιομηχανικά απόβλητα

Τα αγροβιομηχανικά απόβλητα παράγονται κυρίως από βιομηχανίες επεξεργασίας αγροτικών προϊόντων. Μερικές από τις εν λόγω διαδικασίες είναι το άλεσμα σιτηρών, η εξαγωγή ελαιούχων σπόρων, η παραγωγή βύνης, η ζυθοποιεία αλλά και η επεξεργασία φρούτων και λαχανικών. Τα συγκεκριμένα απόβλητα αποτελούνται από λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και τανίνες, με περισσότερες από δύο υδροξυλικές ομάδες ανά άτομο, που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία πολυονόλης ή πολυουρεθάνης.

- Η **λιγνίνη** αποτελείται από μια αρωματική, τρισδιάστατη πολυμερή δομή με πιθανό άπειρο μοριακό βάρος, το οποίο κατά τις πολυμερικές αλλαγές της λιγνίνης κυμαίνεται από 200 έως 15.000 g/mol. Καθώς δεν συναντάται πάντα ελεύθερη στη φύση, η λιγνίνη είναι πάντα στενά συνδεδεμένη με την παρουσία της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών. Μέσω του σχηματισμού και της εναπόθεσης των πολυσακχαριτών στα κυτταρικά τοιχώματα επιτυγχάνεται η βιολογική εναπόθεση της λιγνίνης, η οποία πραγματοποιείται κατά το τερματικό στάδιο της ανάπτυξης των κυττάρων (Φιλίππου, 2020).
- Η **κυτταρίνη** είναι ο κυριότερος πολυσακχαρίτης που συναντάται στη φύση. Αυτό συμβαίνει καθώς είναι το βασικότερο πολυμερικό συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος των φυτικών κυττάρων παρουσιάζοντας σημαντικές φυσικές, μηχανικές και χημικές ιδιότητες. Αναπαράγεται με φυσικό τρόπο μέσω της φωτοσύνθεσης και αποτελεί ένα σχετικά φθινό πολυμερές υλικό, κατάλληλο για την παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού βιομηχανικών προϊόντων (χαρτί, τεχνητό μετάξι, ίνες, ραγιόν, φιλμ, ζάχαρη, χημικά, σύνθετα και νανοσύνθετα βιοπολυμερή, ενέργεια κλπ). Κατά τον σχηματισμό του μακρομορίου της κυτταρίνης πραγματοποιείται συνένωση μορίων γλυκόζης καθώς και απομάκρυνση ενός μορίου νερού για κάθε προστιθέμενο μόριο γλυκόζης στην αλυσίδα του μακρομορίου (Φιλίππου, 2020).
- Οι **ημικυτταρίνες** αποτελούνται από ένα μίγμα συμπολυμερών ουσιών (πολυσακχαριτών), οι οποίες μαζί με την κυτταρίνη και την λιγνίνη συγκροτούν τα κυτταρικά τοιχώματα των ξύλινων ιστών. Η αξιοποίηση των ημικυτταρινών είναι πολύ περιορισμένη παρά το γεγονός ότι αποτελούν υπολείμματα σε πολλές διεργασίες όπως είναι η πολτοποίηση. Είναι άμορφες και έντονα υγροσκοπικές, ενώ η χημική δραστηριότητα είναι υψηλή και ο βαθμός πολυμερισμού χαμηλός. Βασικές δομικές μονάδες τους συνιστούν η γλυκόζη, η μαννόζη και η ξυλόζη (Φιλίππου, 2020).
- Τα **εκχυλίσματα**, τα οποία αποτελούν οργανικές ενώσεις, χαμηλού μοριακού βάρους, διαλυτές στο νερό σε ουδέτερους διαλύτες. Παραδείγματα εκχυλισμάτων είναι τα λιπαρά οξέα, οι αλκοόλες, οι ρητίνες καθώς και τα φλαβονοειδή (Πελλέρα, 2010).

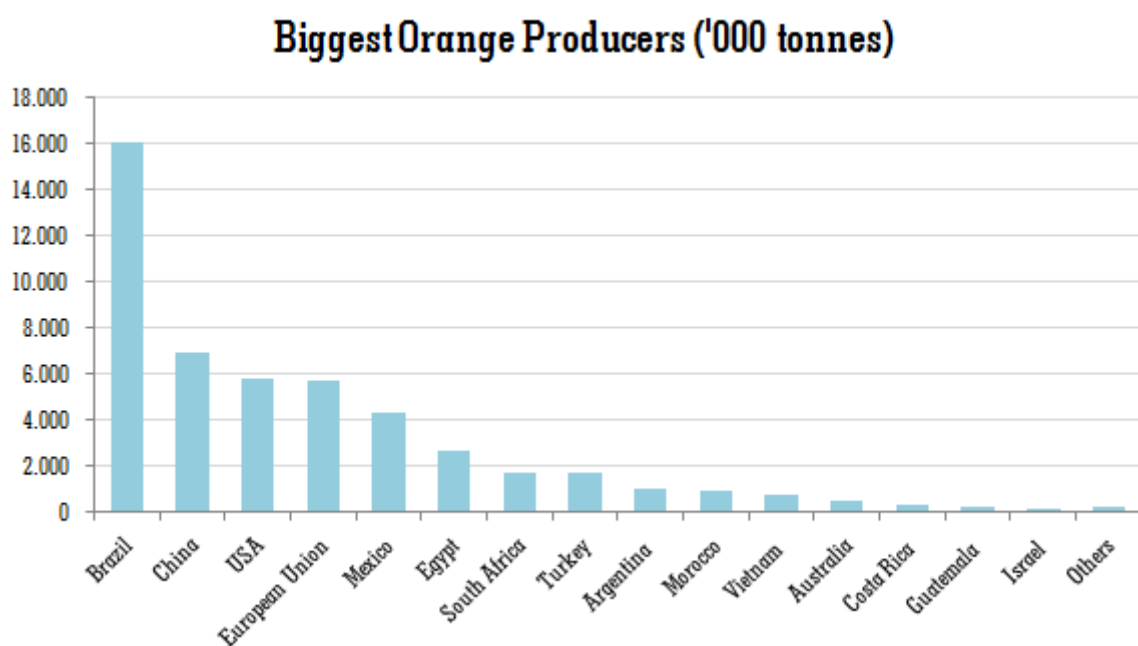
Η αυξανόμενη παραγωγή των αγροβιομηχανικών αποβλήτων καθιστά πλέον αναγκαία την αναζήτηση αποτελεσματικών μεθόδων για την αξιοποίηση τους σε επαρκή επίπεδο. Μία ήδη υπάρχουσα και διαδεδομένη μέθοδο αποτελεί η παραγωγή ενέργειας, μέσω υγρών ή αέριων καυσίμων (Πελλέρα, 2010). Πιο συγκεκριμένα, υγρά καύσιμα που παράγονται είναι η βιοαιθανόλη και το biodiesel, μέσω της ενζυματικής πυρόλυσης, ενώ αέρια καύσιμα είναι το βιοαέριο, το υδρογόνο και το μεθάνιο, μέσω της μεθόδου της αναερόβιας χώνευσης, της αεριοποίησης και της ταχείας πυρόλυσης.

Επίσης, τα συγκεκριμένα στερεά απόβλητα (υπολείμματα) πολλές φορές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα σε μικροβιακές διεργασίες, όπως είναι η ανάπτυξη μυκήτων. Στη συνέχεια, με την κατάλληλη επεξεργασία αυτών, παράγονται ένζυμα, λιπίδια, πρόσθετα γεύσης και βιο-λιπάσματα (Πελλέρα, 2010). Άλλη εναλλακτική μέθοδος για την επαναχρησιμοποίηση των υπολειμμάτων αποτελεί η εφαρμογή τους για την προσρόφηση τοξικών ουσιών είτε στην ακατέργαστη μορφή τους, είτε μετά από την επεξεργασία τους.

Η προσρόφηση ρύπων σε ενεργό άνθρακα συγκεκριμένα, έχει μελετηθεί πως μπορεί να απομακρύνει σε σημαντικό βαθμό ρύπους, όπως τα βαρέα μέταλλα και οι φαινολικές ενώσεις.

2.1.1 Υπολείμματα πορτοκαλιού

Το πορτοκάλι αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή εσπεριδοειδή σε όλο τον κόσμο, γεγονός απόλυτα δικαιολογημένο λόγω της μεγάλης θρεπτικής αξίας που έχει καθώς και του χαμηλού κόστους της καλλιέργειας του (Mahmood et al, 1998). Η παραγωγή του γίνεται στις περισσότερες χώρες και απαιτεί κατά κύριο λόγο τροπικό κλίμα, με θερμοκρασίες όχι πιο κάτω από 4 βαθμούς Κελσίου. Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 2.1), παρουσιάζονται οι χώρες με την μεγαλύτερη παραγωγή πορτοκαλιού.



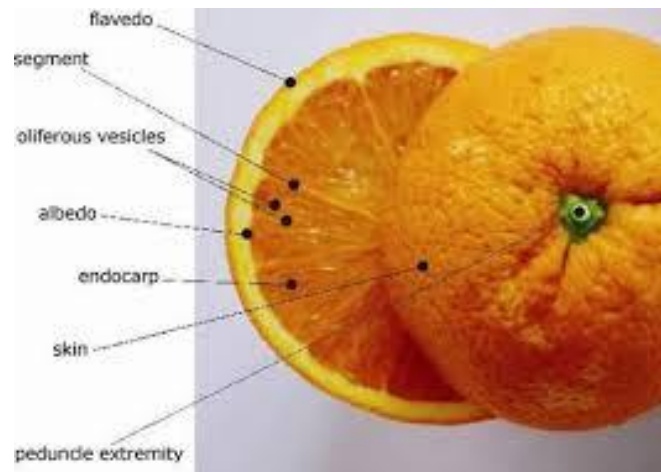
Διάγραμμα 2.1: Διάγραμμα παραγωγής πορτοκαλιού (USDA,2014)

Το πορτοκάλι έχει σφαιρικό σχήμα και καλύπτεται εξωτερικά από την φλούδα, η οποία περιέχει έλαια, εστέρες, αλκοόλες, κετόνες και αποτελείται από δύο στρώματα. Ένα λεπτό εξωτερικό στρώμα (flavedo) και ένα πιο χοντρό εξωτερικό στρώμα (albedo). Το πρώτο περιέχει τα λεγόμενα καροτένια, τα οποία είναι συστατικά που ευθύνονται για το χρώμα του πορτοκαλιού, ενώ στο εσωτερικό στρώμα εντοπίζονται συστατικά όπως ένζυμα, πηκτίνες, φλαβονοειδή που διαβρώνουν την ποιότητα του χυμού του πορτοκαλιού αν περάσουν σε αυτόν (agrogreece.gr).

Το κύριο μέρος του πορτοκαλιού ονομάζεται περικάρπιο κι αποτελείται από ένα κεντρικό πυρήνα, αλλά και διάφορα τμήματα που διαχωρίζονται μεταξύ τους μέσω τριχοειδών μεμβρανών.

Ο χυμός του πορτοκαλιού περιέχει σημαντική ποσότητα βιταμίνης C αλλά και ασβέστιο, θειαμίνη, κάλιο, βιταμίνη B5, B6 κ.α., αποτελώντας έτσι καθοριστικό ρόλο σε μία υγιεινή και ισορροπημένη διατροφή, καθώς η τακτική κατανάλωση του προλαμβάνει πολλές ασθένειες του ανθρώπου.

Στην Ελλάδα, η καλλιέργεια πορτοκαλιού καταλαμβάνει έκταση περίπου 360.000 στρέμματα, με μέση παραγωγή ένα εκατομμύριο τόνους τον χρόνο (teicm.gr).



Εικόνα 2.1: Δομή πορτοκαλιού (dspace.lib.ntua.gr)

Κατά την παραγωγική διαδικασία του φυσικού χυμού πορτοκαλιού πραγματοποιούνται σημαντικές απώλειες, με αποτέλεσμα ένα ποσοστό 50-60% του νωπού βάρους του φρούτου να θεωρείται απόβλητο, καθώς αποτελείται από την φλούδα, τον πολτό και τους σπόρους (FAOSTAT). Το 95% του υπολείμματος αυτού αντιπροσωπεύει την φλούδα του πορτοκαλιού (Bejar et al, 2012), δημιουργώντας έτσι σημαντικό πρόβλημα για τις επιπτώσεις που μπορεί να φέρει ένα τέτοιο ποσό αποβλήτων κατά τη διάθεση τους στο περιβάλλον.

Έναν τρόπο αντιμετώπισης του συγκεκριμένου προβλήματος αποτελεί η ανάκτηση προϊόντων προστιθέμενης αξίας από τις φλούδες του πορτοκαλιού, όπως τα αιθέρια έλαια (D-λιμονένιο) και η πηκτίνη, εφόσον η παραγωγή των υπολειμμάτων είναι μεγάλη και το κόστος είναι χαμηλό (Dweck et al., 2015). Με την απομάκρυνση αυτή, το στερεό μέρος του πορτοκαλιού που απομένει μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων, όπως το βιοαέριο. Η συγκεκριμένη παραγωγή χαρακτηρίζεται από μία εξώθερμη αντίδραση, την οποία ακολουθεί. Τα αιθέρια έλαια στη συνέχεια βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή ως αρωματικές ουσίες στην παραγωγή αρωμάτων και τροφίμων, αλλά και στη χημική βιομηχανία, στη παραγωγή καλλυντικών και στην παραγωγή προϊόντων οικιακής χρήσης (Καντιφεδάκη, 2016).

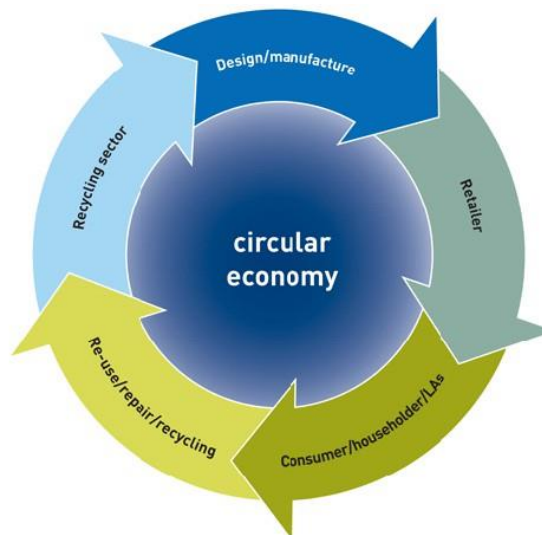
Επίσης, εξίσου διαδεδομένη χρήση των υπολειμμάτων του πορτοκαλιού είναι η μετατροπή τους σε αμυλώδη ζωοτροφή, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε υδατάνθρακες και φυτικές ίνες. Μία μέθοδος παραγωγής της συγκεκριμένης ζωοτροφής μπορεί να είναι η αναερόβια ζύμωση.

Εφόσον το ένα μέρος του συγκεκριμένου απόβλητου μπορεί να αξιοποιηθεί για παραγωγή ζωοτροφής μετά από την ξήρανση του, το υπόλοιπο αφού αποξηραθεί χρησιμοποιείται για την παραγωγή πηκτίνης και εσπεριδίνης.

Η παραγωγή κόμποστ είναι ακόμη εφικτή, με απλή εφαρμογή ως εδαφοβελτιωτικό ή είδος λιπάσματος. Τέλος, ιδιαίτερα σημαντική εφαρμογή αποτελεί η χρήση των υπολειμμάτων του πορτοκαλιού για την προσρόφηση ουσιών ή ρύπων, όπως για παράδειγμα βαρέα μέταλλα, φαινολικές ενώσεις, κ.α. Η συγκεκριμένη εφαρμογή αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους επαναχρησιμοποίησης των αποβλήτων πορτοκαλιού, παρά το υψηλό κόστος. Η βασική θερμική διεργασία για την μετατροπή των υπολειμμάτων πορτοκαλιού σε προσροφητικά υλικά είναι η πυρόλυση, κατά την οποία μέσω χαμηλών επιπέδων οξυγόνου παράγεται στερεό βιο-εξανθράκωμα, βιο-έλαιο και πυρολυτικά αέρια. Το στερεό προϊόν που προκύπτει λοιπόν από την παραπάνω επεξεργασία, μπορεί να ενισχύσει το έδαφος αυξάνοντας τις φυσικές ιδιότητες του και συμβάλλοντας στην διατήρηση των θρεπτικών συστατικών που διαθέτει, καθώς και να δημιουργήσει ένα ιδανικό περιβάλλον για την ανάπτυξη μικροβίων (Sugumaran et al., 2016).

2.2 Κυκλική οικονομία

Η δημιουργία ενός μοντέλου ανάπτυξης, το οποίο θα περιορίζει την αυξανόμενη παραγωγή αποβλήτων ενώ ταυτόχρονα θα μειώνει την χρήση νέων πόρων μεγάλου οικονομικού και περιβαλλοντικού κόστους, μπορεί να αποτελέσει τη λύση του προβλήματος ορθής διαχείρισης των αποβλήτων και να οδηγήσει την κοινωνία προς την βιώσιμη ανάπτυξη. Το παραπάνω μοντέλο περιγράφεται ως το **οικονομικό μοντέλο της κυκλικής οικονομίας** και διαχείρισης των αποβλήτων, το οποίο προωθεί την αειφόρο ανάπτυξη και περιορίζει την σπατάλη των πόρων που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία. Παρακάτω φαίνεται το σχεδιάγραμμα της λειτουργίας του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας.



Εικόνα 2.2: Μοντέλο κυκλικής οικονομίας (EcoMENA,2020)

Αρκετές φορές το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας έχει συνδεθεί με την έννοια της ανακύκλωσης. Λόγω της επαναχρησιμοποίησης των υλικών και στις δύο περιπτώσεις, η υπόθεση αυτή μπορεί να θεωρηθεί βάσιμη έως ένα βαθμό. Η διαφοροποίηση τους έγκειται στο μοντέλο της κυκλικής οικονομίας, στο οποίο το προϊόν δεν αξιοποιείται μέσω της αποσύνδεσης του σε πρώτες ύλες, όπως ορίζει η διαδικασία της ανακύκλωσης, αλλά εξ αρχής κατασκευάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε με διάφορες απλές επισκευές και αλλαγές να λειτουργήσει ξανά για τον ίδιο σκοπό (ΕΥ, 2016).

Για την επίτευξη ωστόσο του συγκεκριμένου μοντέλου βασική προϋπόθεση αποτελεί η επαναχρησιμοποίηση των υλικών μέσω της μέγιστης δυνατής ανάκτησης αυτών, προκειμένου να αποφευχθεί η πιθανή εξάντληση των φυσικών πόρων σε μελλοντικές γενιές, να μειωθεί ο όγκος των απορριμμάτων που καταλήγουν στους χώρους υγειονομικής ταφής αλλά και το κόστος περιβαλλοντικών δαπανών και η κατανάλωση ενέργειας. Το απόβλητο, λοιπόν, επαναχρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη και δεν αντιμετωπίζεται ως άχρηστο υλικό. Στόχος της κυκλικής οικονομίας είναι η ένταξη προϊόντων σε κύκλους υλικών, χωρίς αυτά να χάνουν την προστιθέμενη αξία τους καθώς μεταφέρονται, ενώ παράλληλα το πλήθος των υπολειμματικών αποβλήτων να παραμένει σε πολύ χαμηλό επίπεδο.

Ωστόσο, προκειμένου το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας να εφαρμοστεί σωστά και αποτελεσματικά είναι αναγκαίο να πληρούνται τρεις βασικές αρχές (ΕΥ, 2016):

1. Η ενίσχυση του φυσικού κεφαλαίου μέσω της διαχείρισης των πεπερασμένων αποθεμάτων και της σωστής χρήσης ανανεώσιμων πόρων, όταν κρίνεται αναγκαία, αλλά και της αναγέννησης υλικών, όπως το χώμα του εδάφους.
2. Η βελτιστοποίηση της απόδοσης παραγωγής μέσω κατάλληλης βιώσιμης σχεδίασης υλικών, η οποία συνεισφέρει στην οικονομία, αυξάνοντας τον χρόνο ζωής των υλικών και ενισχύοντας τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του.

3. Η προώθηση αποτελεσματικότητας του συστήματος μέσω της αποφυγής αρνητικών εξωτερικών χαρακτηριστικών, όπως είναι ο θόρυβος, η ρύπανση του αέρα και του νερού αλλά και η απελευθέρωση τοξικών ουσιών στο περιβάλλον.

Σύμφωνα με την ορθή εφαρμογή του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας, όπως υπολογίστηκε από το Συμβούλιο ΣΕΒ για τη Βιώσιμη Ανάπτυξη το 2016, η Ευρώπη μπορεί να επωφεληθεί κατά 1,3 τρισεκατομμύρια ευρώ (€) μέχρι το έτος 2030.

2.3 Θερμικές Τεχνολογίες

Οι τεχνολογίες θερμικής επεξεργασίας των αποβλήτων αποτελούν τη δεύτερη πιο διαδεδομένη τεχνολογία, μετά την υγειονομική ταφή των αποβλήτων, ενώ σε ορισμένες χώρες εμφανίζονται ως η κυρίαρχη τεχνολογία (Καραγιαννίδης, 2020). Η ιδιαίτερη σημασία που έχει αποκτήσει η θερμική επεξεργασία οφείλεται στη μείωση του όγκου των αποβλήτων, στην ανάκτηση της ενέργειας, καθώς και στη μετατροπή των αποβλήτων σε υλικά μη επιβλαβή για την υγεία (Σάκκας, 2012). Τέτοιες μεθόδους αποτελούν η διεργασία της καύσης(ή αποτέφρωσης), η πυρόλυση, η αεριοποίηση καθώς και η τεχνική πλάσματος. Οι συγκεκριμένες τεχνολογίες μπορούν να εφαρμοστούν είτε αυτόνομα, ως μοναδική μέθοδο θερμικής επεξεργασίας, είτε συνδυαστικά με άλλες μεθόδους επεξεργασίας (Μηχανική Διαλογή, Κομποστοποίηση, κλπ)(Καραγιαννίδης, 2020). Κατά την πραγματοποίηση της θερμικής επεξεργασίας απομακρύνονται κυρίως οργανικοί ρύποι από τα αστικά απόβλητα μέσω εξαέρωσης ή/και καταστροφής τους. Επίσης, οι θερμικές διεργασίες επιδρούν στη φυσική και χημική σύσταση των αποβλήτων, προκειμένου να μειωθεί η τοξικότητα των ρύπων, όπως τα βαρέα μέταλλα. Η μέση θερμοκρασία που επικρατεί ποικίλλει μεταξύ 500 και 650°C (Zevenbergen et al., 1997).

Σήμερα, μέσω των μεθόδων της θερμικής επεξεργασίας διατίθενται 130 εκατομμύρια τόνοι αστικών αποβλήτων ετησίως ανά τον κόσμο σε πάνω από 600 εγκαταστάσεις, εκ των οποίων οι 400 εγκαταστάσεις βρίσκονται στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Καραγιαννίδης, 2020).

2.3.1 Η μέθοδος της πυρόλυσης

Η διεργασία της πυρόλυσης αποτελεί μία διαδεδομένη μέθοδο θερμικής επεξεργασίας των αστικών αποβλήτων απουσία αέρα, κατά την οποία πραγματοποιείται διαχωρισμός μέσω ενός συνδυασμού θερμικής διάσπασης και συμπίκνωσης σε αέρια,υγρά και στερεά κλάσματα (Γιδαράκος, 2015).

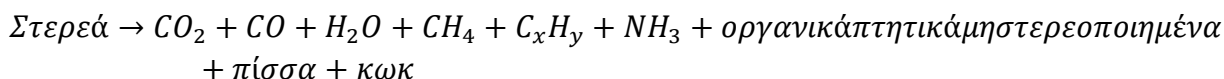
Η πυρολυτική διεργασία, αποτελεί μία ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση, η οποία προϋποθέτει τη χρήση μίας εξωτερικής πηγής ενέργειας. Βασικά κριτήρια για την εφαρμογή της αποτελούν η σύσταση των αποβλήτων, η θερμογόνος δύναμη τους, η περιεχόμενη υγρασία, κ.α. (Γιδαράκος, 2015). Μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες: 1) την αργή ή συμβατική πυρόλυση, 2) τη γρήγορη πυρόλυση και 3) την ακαριαία πυρόλυση. Κατά τη πρώτη, επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου 400-500°C) και μεγάλος χρόνος παραμονής, ενώ το κύριο προϊόν της διεργασίας είναι στερεής μορφής (βιο-εξανθράκωμα). Στην γρήγορη πυρόλυση, διατηρείται υψηλή θερμοκρασία (περίπου 800°C) απουσία οξυγόνου καθώς το υλικό εξατμίζεται γρήγορα και σχηματίζει κατά κύριο λόγο υγρό προϊόν (βιο-έλαιο) (Λίντζος & Σαμαντάς, 2018). Τέλος, στη τρίτη κατηγορία της ακαριαίας πυρόλυσης, σημειώνονται οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες (περίπου 1000°C) (Ζωγράφος, 2020).

Η πυρόλυση, χρησιμοποιείται για την παραγωγή άνθρακα από τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα και μπορεί να μετατραπεί σε τρία χρήσιμα υλικά στερεής, υγρής ή αέριας μορφής, όπως το βιο-εξανθράκωμα (biochar), το βιο-έλαιο και τα πυρολυτικά αέρια αντίστοιχα. Εφόσον πραγματοποιηθεί βελτιστοποίηση των συνθηκών, τότε η παραγωγή του βιο-ελαίου θα είναι μέγιστη ενώ τα υπόλοιπα προϊόντα θα προσφέρουν την απαραίτητη θερμότητα κατά την πυρόλυση, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιηθεί σχηματισμός αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, ως βέλτιστες συνθήκες χαρακτηρίζονται οι εξής (Λαζαρίδης, 2014):

1. Βέλτιστη θερμοκρασία περίπου 500°C
2. Γρήγορη διάσπαση των σωματιδίων
3. Ταχεία μετατροπή των ατμών της διεργασίας σε βιο-έλαιο
4. Αντιπροσωπευτική κατανομή των προϊόντων πυρόλυσης

Η συγκεκριμένη διεργασία είναι αρκετά διαδεδομένη, καθώς μπορεί να εφαρμοστεί και σε μικρές πόλεις προκειμένου να αποφευχθεί η ανάγκη για περαιτέρω μεταφορές. Επιπρόσθετα, προσφέρει ασφάλεια όσον αφορά τα περιβαλλοντικά ζητήματα καθώς και δεν απαιτεί υψηλό κόστος συντήρησης (Chen et al., 2014).

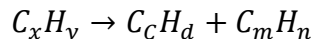
Τυπικά κατά την πυρόλυση των οξυγονομένων υδρογονανθράκων σε στερεά μορφή ακολουθείτε η εξής διαδικασία (Γιδαράκος, 2015):



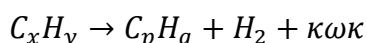
Στη πίσσα εντοπίζονται πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ενώ στο κωκ (ή biochar) εκτός από άνθρακα περιέχεται οξυγόνο και υδρογόνο.

Οι περισσότερες οργανικές ουσίες που περιέχονται στα απόβλητα πυρολύονται κατά 75-90% σε πτητικές ενώσεις και 10-25% σε στερεό υπόλειμμα κωκ. Λόγω όμως της υγρασίας και των ανόργανων ουσιών που παρατηρούνται οι πτητικές ενώσεις και το κωκ συναντώνται σε ποσοστά 60-70% και 30-40% αντίστοιχα (Γιδαράκος, 2015).

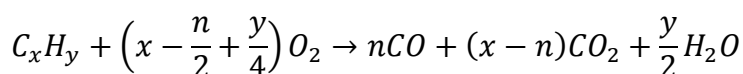
Κατά την μέθοδο αυτή λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις, από τις οποίες πρώτη αποτελεί η διάσπαση των οργανικών ενώσεων, με αποτέλεσμα τα προϊόντα που δεν είναι ιδιαίτερα πτητικά να διασπώνται σε νέα πτητικά υλικά (Πελλέρα, 2010). Η παραπάνω αντίδραση εκφράζεται ως εξής:



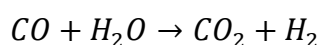
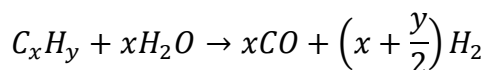
Ταυτόχρονα, μέσω συμπυκνώσεων, αφυδρογονώσεων και αντιδράσεων σχηματισμού δακτυλίων σχηματίζεται το στερεό υπόλειμμα (κωκ):



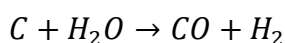
Λόγω της αδυναμίας να επικρατούν συνθήκες πλήρους απουσίας οξυγόνου, θα προκύψουν και κάποια επιπλέον αέρια μέσω της παρακάτω αντίδρασης (Ζωγράφος, 2020).

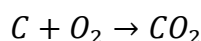
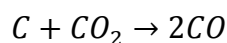


Ωστόσο, αν στο υλικό που τροφοδοτείται υπάρχουν πτητικές ή μη πτητικές ενώσεις, θα λάβει χώρα και η διεργασία της θερμικής προσρόφησης. Ακόμη, μπορεί να υπάρξει και αλληλεπίδραση των οργανικών συστατικών με το νερό ως εξής (Πελλέρα, 2010):



Το στερεό υπόλειμμα (κωκ) επίσης, μπορεί να εξαερωθεί σε CO₂ ή O, ανάλογα με της ακόλουθες αντιδράσεις (Πελλέρα, 2010):





2.3.2 Προϊόντα της πυρόλυσης

- **Βιο-εξανθράκωμα**

Το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει κατά την πυρολυτική διεργασία ονομάζεται βιο-εξανθράκωμα, και παράγεται κάτω από ολική ή μερική απουσία οξυγόνου σε θερμοκρασία πάνω από 250°C. Αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από οργανικό άνθρακα, πτητικές ενώσεις και τέφρα και σχηματίζει συχνά αρωματικές ενώσεις. Μία ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα του, αποτελεί η σταθερότητα που παρουσιάζει στο περιβάλλον μέσω της ικανότητας δέσμευσης άνθρακα περιορίζοντας έτσι την κλιματική αλλαγή (Μαγγόλης, 2014). Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό στοχεύοντας στην γρήγορη ανάπτυξη φυτών, παροχή θρεπτικών ουσιών και φωσφόρου στο έδαφος, καθώς ακόμα και στην προστασία των καλλιεργειών από αρρώστιες παρέχοντας του ανθεκτικότητα (Ζωγράφος, 2020). Ακόμα μία εφαρμογή του βιο-εξανθρακώματος είναι η χρήση του ως στερεό βιοκαύσιμο (Μπούρας, 2012).

Η απώλεια μάζας της πρώτης ύλης που πραγματοποιείται κατά την πυρολυτική διεργασία, οδηγεί στον σχηματισμό κενών και πόρων. Όσο, λοιπόν, η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξάνεται, το εξανθράκωμα που παράγεται αποκτά μεγαλύτερη επιφάνεια και συνεπώς μεγαλύτερο πορώδες. Είναι φανερό πως οι συνθήκες της διεργασίας, καθώς και το είδος του υλικού που θα χρησιμοποιηθεί, επηρεάζουν αισθητά το πορώδες και την επιφάνεια του εξανθρακώματος (Μογγόλης, 2014). Για τον συγκεκριμένο λόγο, το βιο-εξανθράκωμα διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 2.1**).

Πίνακας 2.1: Κατηγορίες πορώδους (Μογγόλης, 2014)

Κατηγορίες πορώδους	Μέγεθος (nm)
Μικροπορώδη	<2
Μεσοπορώδη	2-50
Μακροπορώδη	>50

Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων, διαμορφώνονται οι εδαφικές παράμετροι του βιο-εξανθρακώματος (κατακράτηση νερού και θρεπτικών) αλλά και η ικανότητα προσρόφησης ιχνοστοιχείων και οργανικού υλικού. Όσον αφορά την επιφάνεια, ο προσδιορισμός της γίνεται κυρίως με τη μέθοδο της αέριας απορρόφησης ή με αυτή της απορρόφησης N₂ (Μπούρας, 2012).

Η δομή του βιο-εξανθρακώματος επηρεάζεται άμεσα από τη θερμοκρασία της πυρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες μικρότερες από 400°C η δομή εμφανίζεται άμορφη, ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 700°C παρατηρείται κρυσταλλική δομή με ισχυρά συζευμένες αρωματικές ενώσεις. Για θερμοκρασίες ακόμα υψηλότερες, εντοπίζεται γραφιτική δομή με παράλληλες τις συζευμένες στοίβες αρωματικού άνθρακα (Μπούρας, 2012).

- **Βιο-έλαιο**

Το βιο-έλαιο ή πυρολυτικό έλαιο είναι το υγρό προϊόν της πυρολυτικής διεργασίας και το χρώμα του ποικίλει από σκούρο κόκκινο-καφέ έως μαύρο. Τα χαρακτηριστικά που διαθέτει εξαρτώνται από τη πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται, καθώς και από τις συνθήκες που επικρατούν κατά την πυρόλυση, ωστόσο μπορεί να διαφοροποιηθούν μέσω της διαδικασίας της “ωρίμανσης” (aging). Κατά τη διαδικασία αυτή, το ιξώδες αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου, ενώ ταυτόχρονα η υγρή φάση

διαχωρίζεται από αυτή του οργανικού ιξώδους (Matayeva et al., 2019). Κατά κύριο λόγο περιέχει οξέα, εστέρες, αλδεύδες, κετόνες, αλκοόλες, φουράνια, σάκχαρα, φαινόλες και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Οι φαινολικές ενώσεις οφείλονται στο πολυμερές της λιγνίνης, ενώ όλες οι υπόλοιπες ενώσεις προέρχονται από τους πολυσακχαρίτες, δηλαδή τη κυτταρίνη και ημικυτταρίνη της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (Λαζαρίδης, 2014). Ωστόσο, λόγω της πολυπλοκότητας και του μεγάλου αριθμού οξυγονούχων οργανικών ενώσεων, χρησιμοποιούνται απλοποιημένες μέθοδοι ανάλυσης με σκοπό τον χημικό χαρακτηρισμό του πυρολυτικού ελαίου. Ορισμένες από αυτές είναι, α) η χρωματογραφία προσρόφησης, β) η εκχύλιση διαλύτη και γ) η μοριακή απόσταση. Στη συνέχεια, μέσω των κλασμάτων που προκύπτουν, πραγματοποιείται περαιτέρω ανάλυση μέσω μεθόδων όπως, α) η αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας (GC-MS), β) η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), γ) ορισμένες θερμοβαρυμετρικές τεχνικές και δ) η χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής (GPC) (Lyu et al., 2015).

- **Πυρολυτικά αέρια**

Τα πυρολυτικά αέρια (pyrolytic gases/syngas) είναι το αέριο κλάσμα που παράγεται κατά την διεργασία της πυρόλυσης και μπορεί να αποτελεί μέχρι και το 10% των προϊόντων της πυρολυτικής διεργασίας (Jouhara et al., 2017). Παρουσιάζει υψηλή θερμογόνο δύναμη έως 42 MJ/kg και για αυτό το λόγο μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αποτελείται από ένα μίγμα αερίων όπως διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, μικρές ποσότητες υδρογονανθράκων (μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο) και μικρές ποσότητες άλλων αερίων, όπως προπάνιο, οξείδια του αζώτου και του θείου και διάφορες αλκοόλες (Ζωγράφος, 2020).

2.4 Φαινόλες

2.4.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν οργανικές ενώσεις, οι οποίες περιέχουν τουλάχιστον μία υδροξυλομάδα (-OH) που συνδέεται άμεσα με ένα βενζολικό δακτύλιο, απλούστερη μορφή των οποίων είναι η φαινόλη ή φαινολικό οξύ. Ο χημικός τύπος της φαινόλης είναι C_6H_5OH και ανήκει στις αρωματικές ενώσεις, με δομή που αποτελείται από το φαινύλιο και το υδροξύλιο. Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 2.2**) παρουσιάζονται ορισμένα από τα χαρακτηριστικά της:

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά φαινόλης (Σκάρου, 2011)

Πυκνότητα	1,07 g/cm ³
Σημείο τήξης	40,5°C
Σημείο βρασμού	181,7°C
pH	9,95

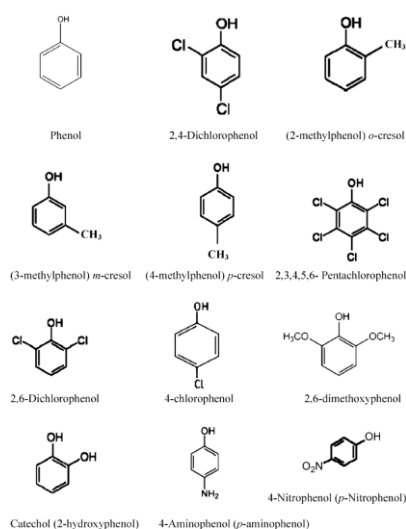
Το υψηλό σημείο βρασμού που εμφανίζουν οι φαινόλες οφείλεται στον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, όπως παρατηρείται στις αλκοόλες και στο νερό. Τα μόρια συγκρατούνται μέσω μίας ασθενούς δύναμης, η οποία δημιουργείται μέσω της ένωσης ενός θετικά πολωμένου -OH υδρογόνου ενός μορίου με ένα μοναχικό ζεύγος ηλεκτρονίων στο αρνητικά πολωμένο οξυγόνο ενός άλλου μορίου.

Ωστόσο, οι φαινόλες που εμφανίζουν τουλάχιστον δύο υδροξυλομάδες ονομάζονται πολυφαινόλες και προκύπτουν από τον πολυμερισμό και την αυτοοξειδωση των απλών φαινολών (Σκάρου, 2011).

Η παραγωγή τους πραγματοποιείται είτε μέσω της αποσύνθεσης φυτών είτε μέσω της βιομηχανικής σύνθεσης τους. Η βιοαποδόμιση τους, ωστόσο, καθίσταται αρκετά δύσκολη, λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου που διαθέτουν ενώ η εκτεταμένη διάθεση τους σε φυσικούς ή υδάτινους αποδέκτες επιφέρει ιδιαίτερους κινδύνους, μερικοί εκ των οποίων είναι το φαινόμενο του ευτροφισμού, η ρύπανση των υδάτων,

αλλά και οι δυσάρεστες οσμές στο περιβάλλον. Επιπρόσθετα, φέρουν σοβαρές επιπτώσεις και στην ανθρώπινη υγεία, όπως δερματικούς ερεθισμούς, καταστροφή ευαίσθητων κυττάρων αλλά και πιθανές γαστρεντερικές διαταραχές, δυσλειτουργία των νεφρών και του παγκρέατος και πνευμονικά οιδήματα. Επομένως, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διάθεση στο περιβάλλον, η συγκέντρωσή τους στα παραπροϊόντα δεν θα πρέπει να ξεπερνάει το 1 mg/L (Κοντός, 2018).

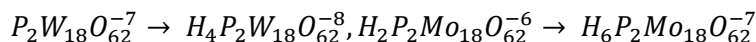
Ωστόσο, το ενδιαφέρον μελέτης των φαινολικών ενώσεων έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία 10 χρόνια, λόγω της αντιοξειδωτικής δράσης που διαθέτουν, της μεγάλης αφθονίας τους στην διατροφή του ανθρώπου καθώς και της πιθανότητας πρόληψης ασθενειών, όπως ο καρκίνος και οι καρδιαγγειακές και νευροεκφυλιστικές παθήσεις. Επομένως, μπορούν να χαρακτηριστούν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας (Γεωργακά, 2005). Η φαινόλη, συγκεκριμένα, σε μικρές συγκεντρώσεις χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό σε καθαριστικά νοικοκυριών και σε στοματικά διαλύματα, ενώ βιομηχανικά αποτελεί βάση για την παραγωγή πλαστικών, εκρηκτικών και φαρμάκων. Επίσης, μίγματα φαινολών, όπως είναι οι κρεζόλες, αποτελούν συστατικά σε συντηρητικά ξύλου (Κοντός, 2018). Στην παρακάτω εικόνα (**Εικόνα 2.3**), φαίνεται η χημική δομή διάφορων από τις πιο διαδεδομένες φαινολικές ενώσεις.



Εικόνα 2.3: Χημική δομή διάφορων φαινολικών ενώσεων (El-Naas, 2012)

2.4.2 Μέθοδος Folin-Ciocalteu

Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί μία φωτομετρική τεχνική με σκοπό τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού περιεχομένου σε φυσικά προϊόντα, βασιζόμενο στην αναγωγική ικανότητα παρουσία πολυφαινολικών ομάδων, η οποία συνιστά μια ιδιαίτερα διαδεδομένη μέθοδο (Τζάθας, 2021). Βασική αρχή της μεθόδου αποτελεί η χρωματομετρική οξειδοαναγωγική αντίδραση, κατά την οποία προσδιορίζεται το ολικό περιεχόμενο σε φαινολικές ενώσεις, χωρίς να πραγματοποιείται διαχωρισμός μεταξύ των μονομερών, διμερών και ιόντων που σχηματίζονται από φωσφομολυβδενικά και φωσφοβολφραμικά ετεροπολυμερή οξέα, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (**Εξίσωση 2.1**).



Εξίσωση 2.1: Εξίσωση αντίδρασης του Folin-Ciocalteu αντιδραστήριου (Τζάθας, 2021)

Το προϊόν της συγκεκριμένης εξίσωσης αποτελεί ένα σύμπλεγμα μολυβδαινίου βολφραμίου (Mo-W) και διαθέτει χαρακτηριστικό μπλε χρώμα που πραγματοποιεί απορρόφηση στο ορατό φως (765nm).

2.5 Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ)

2.5.1 Κατηγορίες Αποβλήτων

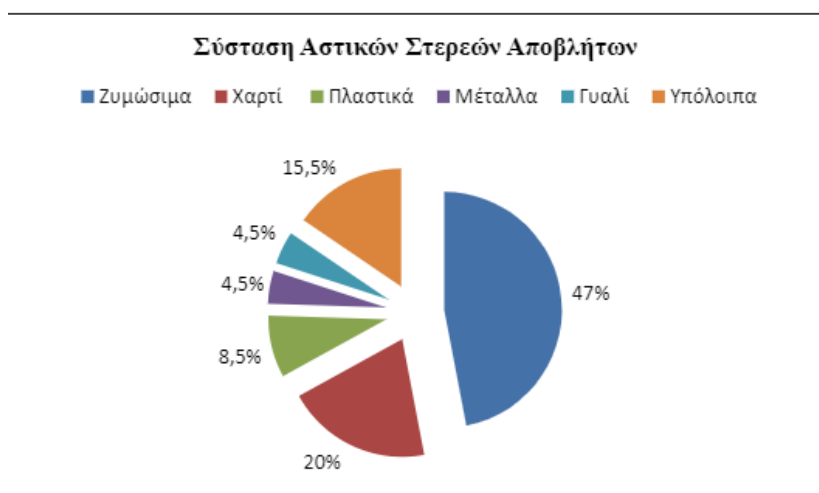
Προκειμένου η διαχείριση των αποβλήτων να διευκολυνθεί και να γίνει πιο αποτελεσματική, τα απόβλητα διακρίνονται σε κατηγορίες ανάλογα με την φυσική τους κατάσταση. Έτσι, προκύπτουν οι εξής τρεις κατηγορίες (modernanalytics.gr):

- Τα στερεά απόβλητα, ή αλλιώς απορρίμματα, προκύπτουν κυρίως από τις δραστηριότητες των νοικοκυριών, τις βιομηχανικές και εμπορικές εγκαταστάσεις, τις γεωργικές καλλιέργειες αλλά και τις εξορυκτικές διαδικασίες. Αποτελούν ουσίες ή αντικείμενα που βρίσκονται κυρίως σε στερεή κατάσταση ή διαθέτουν ελάχιστο υγρό περιεχόμενο και ο κάτοχος τους υποχρεούται ή επιθυμεί να απαλλαγεί από αυτά.
- Τα υγρά απόβλητα παράγονται λόγω της χρήσης νερού σε διάφορες δραστηριότητες. Οι απορροές κατοικιών, εμπορικών και βιομηχανικών εγκαταστάσεων αλλά και άλλων ειδών δραστηριοτήτων που προκύπτουν από την χρήση νερού, οδηγούν στην μετατροπή του σε υγρό απόβλητο.
- Τα αέρια απόβλητα, ορίζονται ως τα αέρια παραπροϊόντα φυσικών και χημικών διεργασιών, όπως για παράδειγμα αυτή της καύσης. Ορισμένα από τα συστατικά που εντοπίζονται στο συγκεκριμένο είδος αποβλήτων είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του άνθρακα καθώς και τα οξείδια του θείου και του αζώτου.

2.5.2 Ποιοτική σύσταση απορριμμάτων

Τα αστικά απορρίμματα με προορισμό τον Χώρο Υγειονομικής Ταφής των Αποβλήτων(ΧΥΤΑ), περιέχουν έναν πολύ μεγάλο αριθμό οργανικών ουσιών και στοιχείων που εξυπηρετούν στην κατηγοριοποίηση τους προκειμένου να διευκολύνεται η επεξεργασία τους. Πιο συγκεκριμένα, στο μεγαλύτερο ποσοστό τους (75-85%) αποτελούνται από οργανικές ουσίες, όπως πρωτεΐνες, κυτταρίνη, λιγνίνη, σάκχαρα και άμυλο, οι οποίες μπορούν στην συνέχεια να αποδομηθούν σε πιο απλές και διαχειρίσιμες ουσίες. Ακολουθεί το πυρίτιο, σε ποσοστό περίπου 10-30%, το ασβέστιο με 6% και το θείο με ποσοστό μεταξύ 0,5 και 2%. Επίσης, υπάρχει άζωτο σε ποσοστό 0,5% καθώς και κάλιο και φώσφορος σε ποσοστό 0,3-0,4%. Τέλος, μπορεί να εντοπισθεί σε ένα μικρό ποσοστό 0,6% και μαγνήσιο (Χάβας,2005).

Όσον αφορά τη σύσταση στερεών αποβλήτων σε εθνικό επίπεδο, τα στοιχεία φαίνονται στην παρακάτω **Εικόνα 2.4** και αναφέρονται στην ΚΥΑ 50910/2727/03 (Σάκκας,2012).



Εικόνα 2.4: Ποσοστιαία σύσταση αστικών στερεών αποβλήτων (Σάκκας,2012)

Καθώς τα απορρίμματα παραμένουν εντός του ΧΥΤΑ, παράγοντες όπως το μεγάλο ποσοστό υγρασίας που περιέχουν (25-60%), η πιθανή βροχόπτωση ή οι καιρικές κατακρημνίσεις της συγκεκριμένης περιόδου, η επιφανειακή απορροή, η βιολογική αποικοδόμηση αλλά και η υπόγεια ροή του νερού οδηγούν στην δημιουργία των λεγόμενων στραγγισμάτων (leachates) (Χάβας, 2005).

2.5.3 Ποιοτική σύσταση στραγγισμάτων

Η χημική σύσταση των στραγγισμάτων μεταβάλλεται ανάλογα με την ηλικία του ΧΥΤΑ. Πιο συγκεκριμένα, κατά την όξινη φάση παραγωγής των στραγγισμάτων σημειώνονται χαμηλότερες τιμές pH, αλλά σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC), θρεπτικών συστατικών όπως και βαρέων μετάλλων. Μερικά από τα βαρέα μέταλλα που συναντώνται είναι ο υδράργυρος, το νικέλιο, το κάδμιο, ο ψευδάργυρος και ο χαλκός, οι ποσότητες των οποίων εξαρτώνται από το pH αλλά και την ταχύτητα ροής των στραγγισμάτων (Παναγιωτακόπουλος, 2002). Κατά την φάση μεθανογένεσης ωστόσο, οι τιμές του pH αυξάνονται ενώ οι συγκεντρώσεις του BOD, COD, TOC, θρεπτικών και βαρέων μετάλλων μειώνονται. Ο λόγος BOD₅/COD για εύρος τιμών μεγαλύτερο ή ίσο από 0,5 και διακύμανση 0,4 έως 0,6 δηλώνουν ότι το περιεχόμενο των στραγγισμάτων είναι εύκολα βιοαποδομήσιμο. Για λόγο από 0,05 έως 0,2 εμφανίζεται χαμηλότερος βαθμός βιοαποδόμησης των στραγγισμάτων, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη χουμικών και φουλβικών οξέων λόγω μεγάλης ηλικίας του ΧΥΤΑ (Χάβας, 2005). Η ηλικία των ΧΥΤΑ μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες, όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 2.3**).

Πίνακας 2.3: Κατηγορίες ηλικίας ΧΥΤΑ (Miao et al., 2019)

Κατηγορίες ΧΥΤΑ	Ηλικία (years)
νέος	<5
Μέτριος	5-10
Ώριμος	>10

Ανάλογα με την κατηγορία του ΧΥΤΑ, τα στραγγίσματα ποικίλουν στα χαρακτηριστικά που διαθέτουν, όπως οι συγκεντρώσεις BOD, COD, κ.α. Οι διαφορές αυτές, φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 2.4**).

Πίνακας 2.4: Κατηγοριοποίηση χαρακτηριστικών στραγγισμάτων (Foo & Hameed, 2009)

Είδος στραγγίσματος	Νέος	Μέτριος	Ώριμος
pH	<6.5	6.5-7.5	>7.5
COD(mg/L)	>10.000	4.000-10.000	<4.000
BOD ₅ /COD(mg/L)	0.5-1.0	0.1-0.5	<0.1
Organic compounds	80% volatile fatty acids(VFA)	5-30% VFA+humic and fulvic acids	Humic and fulvic acids
Ammonia	<400	N.A.	>400

nitrogen(mg/L)			
TOC/COD	<0.3	0.3-0.5	>0.5
Kjedahl nitrogen(g/L)	0.1-0.2	N.A.	N.A.
Heavy metals(mg/L)	Low to medium	Low	Low
Biodegradability	Important	Medium	Low

Επομένως, ο καλύτερος τρόπος προσδιορισμού των χαρακτηριστικών των στραγγισμάτων είναι η διεξαγωγή μετρήσεων ως προς τις συγκεντρώσεις του BOD, COD, TOC, BOD₅/COD, pH. Όμως, για πιο εύστοχα αποτελέσματα πραγματοποιούνται επιπλέον μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων στερεών (SS), των βαρέων μετάλλων και του αμμωνιακού αζώτου (NH₃-N), καθώς επίσης η μικροβιακή ανάπτυξη και η θολότητα (turbidity).

2.5.4 Μονάδα Επεξεργασίας Στραγγισμάτων

Η Μονάδα Επεξεργασίας Στραγγισμάτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες υποδομές σε μία εγκατάσταση Ολοκληρωμένης διαχείρισης απορριμμάτων. Στην εν λόγω μονάδα της περιοχής των Χανίων, επεξεργάζονται ετησίως 12.500 m³ στραγγισμάτων (ΔΕΔΙΣΑ). Τα λύματα που καταλήγουν στην εν λόγω μονάδα προέρχονται και από την καθημερινή χρήση και εξυπηρέτηση του προσωπικού, από την πλύση των δαπέδων και των μηχανημάτων, από τον χώρο υποδοχής των απορριμμάτων αλλά και από την μονάδα κομποστοποίησης. Τα παραπάνω ρεύματα συλλέγονται με σύστημα σωληνώσεων και οδηγούνται προς το αντλιοστάσιο εκπλημάτων.

Στον συγκεκριμένο χώρο υπάρχουν δύο αντλίες με δυναμικότητα 5,5 m³/h, οι οποίες μεταφέρουν τα διασταλλάγματα προς την πρώτη δεξαμενή εξισορρόπησης.

Η μονάδα που διαθέτει η ΔΕΔΙΣΑ στα Χανιά Κρήτης περιλαμβάνει δύο δεξαμενές εξισορρόπησης, χωρητικότητας 1080 m³ και 1155 m³ αντίστοιχα, στις οποίες τα ρεύματα των λυμάτων ομογενοποιούνται καθώς και εξισορροπείται η ροή τους (dedisa.gr).

2.5.5 Βιολογική Επεξεργασία Διασταλλαγμάτων

Οι μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας αποτελούν σημαντικό τμήμα για τις περισσότερες μονάδες διαχείρισης στραγγισμάτων, ακόμα και για αυτές που δέχονται επικίνδυνα απόβλητα (Χαβάς, 2005). Βασικό σκοπό τους αποτελεί η αποδόμηση των επικίνδυνων ρύπων και ουσιών σε μη τοξικές ενώσεις, μέσω της δράσης κατάλληλων μικροοργανισμών. Η συγκεκριμένη επεξεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με την παρουσία οξυγόνου (αερόβια αποδόμηση), είτε με την απουσία του (αναερόβια αποδόμηση). Καθώς πραγματοποιείται σημαντική απομάκρυνση οργανικού υλικού από τα στραγγίσματα, πρόβλημα δημιουργεί η σημαντική ποσότητα λάσπης που παράγεται κατά τη διάρκεια των διαδικασιών της αερόβιας βιοδιάσπασης (Μάχος & Αποστολόπουλος, 2004). Επιπλέον, η ρόφηση οργανικών συστατικών και βαρέων μετάλλων από την παραγόμενη λάσπη μπορεί να εντείνει το πρόβλημα. Η λύση δίνεται από την χρήση κατάλληλων μικροοργανισμών που χρησιμοποιεί η βιολογική επεξεργασία, προκειμένου να ροφηθεί ορισμένη ποσότητα βαρέων μετάλλων και να διασπαστούν τα πολύπλοκα οργανικά συστατικά. (Γκούσκος, 2004).

Κατά την αναερόβια αποδόμηση, παράγεται μικρή ποσότητα ιλύος και απαιτείται χαμηλή παροχή ενέργειας. Αντιθέτως, καθώς δημιουργείται βιοαέριο, υπάρχει επιπρόσθετη ποσότητα ενέργειας που παράγεται κατά την αποδόμηση απουσία οξυγόνου (Schroeder, 2003).

Όσον αφορά την αερόβια αποδόμηση που ακολουθεί, το οξυγόνο παρέχεται από ειδικό σύστημα αερισμού. Τα βακτήρια στη συνέχεια, χρησιμοποιούν το διαλυμένο οξυγόνο για την μετατροπή του υγρού απόβλητου σε διοξείδιο του άνθρακα και βιομάζα. Ταυτόχρονα, πραγματοποιείται μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου και οξείδωση της αμμωνίας και του νιτρώδους άλατος για την παραγωγή νιτρικού άλατος (Schroeder, 2003). Κύριοι παράγοντες για την επιτυχία της διαδικασίας αποτελούν η κατάλληλη θερμοκρασία, το pH, η απουσία τοξικών ουσιών και η επαρκής ποσότητα θρεπτικών συστατικών σε σχέση με αυτή της βιομάζας (Hyninen, 2000). Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την αερόβια αποδόμηση των στραγγισμάτων, οι οποίες είναι:

- Αεριζόμενες λίμνες (Aerated Lagoons)
- Εγκαταστάσεις δραστικής λάσπης (Activated Sludge Plants)
- Περιστρεφόμενα βιολογικά φίλτρα (Rotating Biological Contactors)
- Βιολογικά φίλτρα (Trickling filters)
- Νιτροποίηση/Απονιτροποίηση (Nitrification/Denitrification)
- Αντιδραστήρες διαλείπουσας λειτουργίας (Sequencing Batch Reactors)

Για στραγγίσματα τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις BOD, εφαρμόζονται κυρίως οι μέθοδοι των αεριζόμενων λιμνών, ενεργοποιημένης λάσπης και διαλείπουσας λειτουργίας χρησιμοποιώντας διάφορους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς σε αναστολή καθώς και αφομοίωση $\text{NH}_3\text{-N}$ στη βιομάζα. Όσον αφορά τα μεθανογενή στραγγίσματα, αποτελεσματικές μέθοδοι για την μείωση των συγκεντρώσεων $\text{NH}_3\text{-N}$ αποτελούν τα περιστρεφόμενα και μη βιολογικά φίλτρα (Matthews et al., 2006).

2.5.6 Συστήματα Διαλείπουσας Λειτουργίας (SBR)

Ο συγκεκριμένος τρόπος επεξεργασίας των στραγγισμάτων αποτελεί μία σχετικά νέα μέθοδο, η οποία εφαρμόζεται κυρίως σε έργα στο εξωτερικό. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόζονται οι διεργασίες του αερισμού και της καθίζησης εντός μίας κοινής δεξαμενής, εφαρμόζοντας διάφορες φάσεις λειτουργίας, οι οποίες είναι οι εξής:

- Αρχικά επικρατεί η **φάση τροφοδοσίας**, κατά την οποία γίνεται εισαγωγή των στραγγισμάτων εντός της δεξαμενής, διατηρώντας σταθερή την παροχή άντλησης (dedisa.gr). Η λειτουργία του αντιδραστήρα μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε αερόβιες είτε σε αναερόβιες συνθήκες και διαρκεί από 30 λεπτά έως 2 ώρες (Χαβάς, 2005). Η άντληση που πραγματοποιείται σε αυτή τη φάση καλύπτει το 65% του όγκου της δεξαμενής, ενώ το 25% καλύπτεται από τον προηγούμενο κύκλο διεργασιών. Επομένως, το μίγμα καταλαμβάνει το 85% του συνολικού όγκου της δεξαμενής (Χάβας, 2005).
- Σε επόμενη φάση, η λεγόμενη **φάση αερισμού**, πραγματοποιείται η διαδικασία της ανάμιξης και του αερισμού, όπου γίνεται απομάκρυνση των μικροοργανισμών μέσω μικρής παροχής αέρα από εγκατεστημένους αεριστήρες εντός του αντιδραστήρα. Ανάλογα με την ποιότητα των εισερχόμενων στραγγισμάτων, προσαρμόζεται και η διάρκεια της συγκεκριμένης φάσης μεταξύ 10 και 24 ωρών, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή βιοαποδόμηση του οργανικού φορτίου και νιτροποίηση των συγκεντρώσεων νιτρικών και νιτρώδων στο αμμωνιακό άζωτο (Χάβας, 2005).

- Στο τρίτο στάδιο λαμβάνει χώρα η **φάση καθίζησης** της ιλύος στον πυθμένα της δεξαμενής, με χρονική διάρκεια από 30 λεπτά έως 1 ώρα, μέσω των συνθήκων ηρεμίας που δημιουργούνται από την παύση της ανάμιξης και του αερισμού. Το υπερκείμενο υγρό που προκύπτει κατά την διάρκεια της συγκεκριμένης φάσης είναι απαλλαγμένο από αιωρούμενα στερεά. Κάτι τέτοιο πραγματοποιείται με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στα συστήματα SBR από τα συστήματα συνεχούς ροής, λόγω της πλήρους ηρεμίας που επικρατεί στα πρώτα. Λόγω της διακοπής του αερισμού σε αυτή τη φάση το διαλυμένο οξυγόνο(DO) καταναλώνεται σταδιακά δημιουργώντας ανοξικές συνθήκες, κατά τις οποίες οι βιολογικές διεργασίες της απονιτροποίησης του οργανικού αζώτου και της διάσπασης του οργανικού φορτίου θα πρέπει να πραγματοποιηθούν με την απουσία οξυγόνου(αναερόβιες συνθήκες) (Χάβας, 2005).
- Από εκεί τα επεξεργασμένα υγρά οδηγούνται σε κάποιον υδάτινο αποδέκτη ή σε σύστημα φιλτραρίσματος, ενώ η ιλύς που έχει καθιζάνει απομακρύνεται από την δεξαμενή, μέσω άντλησης, και μεταφέρεται προς τον χώρο ξήρανσης (Μαμούνας & Πατινιώτη, 2009). Η φάση αυτή ονομάζεται **φάση άντλησης/απομάκρυνσης**, και διαρκεί περίπου 15 λεπτά. Η ποσότητα των επεξεργασμένων υγρών που απομακρύνεται ισούται με την ποσότητα τροφοδοσίας στην πρώτη φάση (Χάβας, 2005). Με την ολοκλήρωση και του τελευταίου σταδίου, έχει επιτευχθεί μείωση του οργανικού φορτίου σε ποσοστό περίπου 70%, ενώ παρατηρείται και σημαντική μείωση στο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD).
- Τέλος, ακολουθεί η **φάση ηρεμίας**, όπου ο αντιδραστήρας βρίσκεται σε αναμονή προκειμένου να ξεκινήσει η νέα τροφοδοσία, ενώ ταυτόχρονα διατηρούνται αναερόβιες συνθήκες. Επιπλέον, με σκοπό την αποφυγή συσσώρευσης βλαβερών ουσιών πραγματοποιείται αερισμός κατά την συγκεκριμένη φάση, με χρονική διάρκεια από 20 λεπτά έως 4 ώρες (Χάβας, 2015).

Στις εν λόγω δεξαμενές μπορούν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις για το pH, τα αιωρούμενα στερεά, του διαλυμένου οξυγόνου (DO), αλλά και της στάθμης των δεξαμενών μέσω σταθμήμετρων (dedisa.gr).

Η Μονάδα Επεξεργασίας Στραγγισμάτων που διαθέτει η ΔΕΔΙΣΑ Χανίων, αποτελείται από δύο δεξαμενές διαλείπουσας λειτουργίας SBR ημερήσιας, παροχής 70 και 24ωρου κύκλου λειτουργίας, σε πρώτο στάδιο. Στη συνέχεια, ακολουθεί η διεργασία της κροκίδωσης, για την οποία έχουν εγκατασταθεί τρεις δεξαμενές επεξεργασίας 130 ανά ημέρα. Τρίτο στάδιο αποτελεί η χημική οξείδωση, για την οποία διατίθενται τέσσερις δεξαμενές επεξεργασίας 80. Τέλος, έχουν εγκατασταθεί τέσσερα αμμόφιλτρα και πέντε φίλτρα ενεργού άνθρακα, προτού πραγματοποιηθεί εκροή του επεξεργαζόμενου λύματος. Τα παραπάνω στάδια παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.5 που ακολουθεί.

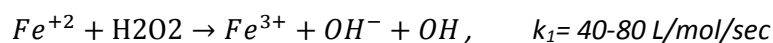


Εικόνα 2.5: Στάδια επεξεργασίας ΜΕΣ (ΔΕΔΙΣΑ,2021)

2.5.7 Διαδικασία Οξείδωσης

Στη συνέχεια, ακολουθεί η διαδικασία της χημικής οξείδωσης, κατά την οποία μέσω κατάλληλων οξειδωτικών και ρυθμίσεων pH απομακρύνονται βακτήρια, παθογόνοι μικροοργανισμοί αλλά και φαινόλες, θειικά και θειώδη, φορμαλδεΐδες και κυανίδια (dedisa.gr).

Στη Μονάδα που διαθέτει η ΔΕΔΙΣΑ Χανίων, ο μηχανισμός αντίδρασης που χρησιμοποιείται είναι η χημική οξείδωση Fenton. Πιο συγκεκριμένα, η παραπάνω μέθοδος οξείδωσης περιγράφεται από την καταλυτική αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) από ιόντα δισθενούς σιδήρου (Fe^{+2}), με σκοπό τον σχηματισμό ισχυρών οξειδωτικών ριζών υδροξυλίου (OH) σε όξινο περιβάλλον (Μαραγκουδάκη, 2019). Η εξίσωση που περιγράφει την παραπάνω διεργασία είναι η εξής (**Εξίσωση 2.2**):



Εξίσωση 2.2: Εξίσωση διαδικασίας οξείδωσης (Μαραγκουδάκη, 2019)

2.5.8 Μονάδα Ενεργού Άνθρακα

Η μονάδα περιλαμβάνει ένα φίλτρο άμμου και δύο φίλτρα ενεργού άνθρακα. Το πρώτο φίλτρο αποτελείται από ένα μίγμα άμμου και ανθρακίτη προκειμένου τα αιωρούμενα στερεά να απομακρυνθούν μέσω συγκράτησής τους σε αυτό. Τα φίλτρα ενεργού άνθρακα τοποθετούνται παράλληλα το ένα με το άλλο ώστε να πραγματοποιηθεί τριτοβάθμια επεξεργασία (dedisa.gr).

Τέλος, τα επεξεργασμένα στραγγίσματα αποθηκεύονται σε δεξαμενή, από όπου τροφοδοτούνται στο δίκτυο άρδευσης, είτε επανακυκλοφορούνται προς τον χώρο του ΧΥΤΥ (Χώρος Υγειονομικής Ταφής Υπολειμμάτων).

2.6 Προσρόφηση

2.6.1 Βασικές Αρχές Προσρόφησης

Η διαδικασία της προσρόφησης είναι ένα φαινόμενο, κατά το οποίο πραγματοποιείται συσσώρευση των ενώσεων στην επιφάνεια στερεών επιφανειών που βρίσκονται σε επαφή με μία αέρια ή υγρή φάση. Σε αυτή τη φάση, περιέχονται οι παραπάνω ενώσεις, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται σημαντική επιρροή στην συμπεριφορά των ρύπων στο νερό και στο έδαφος, αποτελώντας έτσι μία από τις βασικότερες φυσικοχημικές διεργασίες. Η επιφάνεια του υλικού που γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent), ενώ η ουσία που προσροφάται ονομάζεται προσροφημένη ένωση (adsorbate).

Η μέθοδος της προσρόφησης μπορεί να διακριθεί σε τέσσερα στάδια, τα οποία είναι τα εξής (Metcalf & Eddy, 2007):

1. Μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού, όπου το υλικό που θα προσροφηθεί μετακινείται από τον κύριο όγκο του υγρού προς το οριακό στρώμα της επιφανειακής στοιβάδας, η οποία περιβάλλει τον προσροφητή.
2. Διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας, όπου λόγω διάχυσης το οργανικό υλικό μεταφέρεται από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητή.
3. Μεταφορά μέσα στους πόρους, κατά την οποία το υλικό με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μεταφέρεται μέσω των πόρων μέσα στο υγρό και διαχέεται στην επιφάνεια του προσροφητή
4. Προσρόφηση ή ρόφηση, η οποία περιλαμβάνει την κατακράτηση της προσροφώμενης ένωσης στο προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά την διαδικασία της προσρόφησης είναι οι εξής (Metcalf & Eddy, 2007):

- Δεσμοί υδρογόνου
- Δυνάμεις London ή Van der Waals
- Ομοιοπολικοί δεσμοί με αντίδραση
- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ δίπολου και σημειακού φορτίου
- Αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου

Η προσρόφηση, ανάλογα με την φύση των ελκτικών δυνάμεων που εμφανίζονται κάθε φορά, μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες:

- Προσρόφηση ανταλλαγής, όπου η χημική ουσία συσσωρεύεται λόγω της επίδρασης ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
- Χημική προσρόφηση, κατά την οποία πραγματοποιείται συσσώρευση της χημικής ουσίας λόγω χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
- Φυσική προσρόφηση, όπου λόγω ασθενών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων πραγματοποιείται συσσώρευση της χημικής ουσίας μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

2.6.2 Εφαρμογές προσρόφησης

Κύριες εφαρμογές της προσρόφησης αποτελούν (Διαμαντόπουλος, 2004):

- Απομάκρυνση οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό
- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.
- Απομάκρυνση οσμής και γεύσης από το πόσιμο νερό.

- Απομάκρυνση ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια.
- Αποχρωματισμός νερού ή υγρών τροφίμων.
- Αποχλωρίωση νερού.
- Μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου.

2.6.3 Είδη Προσροφητών

Τα στερεά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητές παρουσιάζουν μεγάλο εύρος ως προς την χημική τους μορφή αλλά και τη δομή της επιφάνειάς τους. Ορισμένα από τα βασικά χαρακτηριστικά που καθορίζουν την αποτελεσματική λειτουργία ενός προσροφητή αποτελούν, α) η μεγάλη ειδική επιφάνεια, β) οι διαθέσιμοι πολικοί χώροι και γ) η αναπαραγωγικότητα κατά την ενεργοποίηση (Pietrzyk et al., 1979). Μερικοί από τους πιο διαδεδομένους και σημαντικούς προσροφητές είναι οι ζεόλιθοι, η ενεργοποιημένη αλούμινα, το silica gel και ο ενεργός άνθρακας. Ωστόσο, έχουν μελετηθεί και άλλα υλικά λιγότερο γνωστά, όπως είναι το άλας αλγινικού οξέος, η χιτοζάνη, η ερυθρά ιλύς και οι ρητίνες ιονανταλλαγής (Crini et al., 2019).

• Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι αποτελούν τεκτοपुरιτικά ορυκτά ένυδρων αργιλοपुरιτικών ενώσεων, των οποίων η αναλογία (Si+Al)/O ισούται με 0,5. Η δομή τους είναι τρισδιάστατη (κυψελοειδούς μορφής) και σχηματίζεται από τετράεδρα πυριτίου και οχτάεδρα αργίλου, συνδεδεμένα με άτομα οξυγόνου. Η ικανότητα προσρόφησης που διαθέτουν συνδέεται με την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, αμμωνιακών ιόντων, κατιόντων και ραδιενεργών στοιχείων. Ωστόσο, η αποδοτικότητα τους μπορεί να εξαρτηθεί από το μέγεθος των πόρων που διαθέτουν, το εμβαδόν της ειδικής επιφάνειας, το pH, την θερμοκρασία καθώς και από την συγκέντρωση των κατιόντων (Αγαθού, 2017).

• Silica gel

Το silica gel μπορεί να ταξινομηθεί ανάλογα με την πυκνότητα σε κανονικής, μεσαίας και χαμηλής πυκνότητας gel. Το silica gel κανονικής πυκνότητας ετοιμάζεται με τη χρήση ενός μέτριου οξέος και διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια ($750 \text{ m}^2/\text{g}$). Το gel μεσαίας και χαμηλής πυκνότητας εμφανίζει μικρότερη ειδική επιφάνεια, περίπου 300-350 και $100-200 \text{ m}^2/\text{g}$ αντίστοιχα. Τροποποιημένες μορφές του έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί στις βιομηχανίες για την απομάκρυνση διαφόρων ρύπων (Bhatnagar et al., 2015).

• Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα είδη προσροφητή, λόγω της πορώδους δομής του αλλά και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που κατέχει ($600-2000 \text{ m}^2/\text{g}$). Η παραγωγή του γίνεται είτε με φυσική είτε με χημική ενεργοποίηση. Στη πρώτη περίπτωση, αφού το υλικό ανθρακοποιηθεί, ενεργοποιείται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία ($700-1100^\circ\text{C}$). Κατά την χημική διεργασία, προστίθενται στον ενεργό άνθρακα κατάλληλα χημικά προκειμένου να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια μέσω της θέρμανσης του σε θερμοκρασίες έως 750°C (Bhatnagar et al., 2010).

• Ενεργοποιημένη αλούμινα

Η ενεργοποιημένη αλούμινα είναι μία μορφή ενεργοποιημένων οξειδίων αργίλου (Al_2O_3) και εφαρμόζεται σε πολλές διεργασίες βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Η μεγάλη προσροφητική της ικανότητα τόσο σε αέρια όσο και σε υγρά δείγματα, είναι ένας από τους κυριότερους λόγους που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση διάφορων ουσιών στο βιομηχανικό τομέα και οφείλεται κυρίως στην μεγάλη ειδική επιφάνεια που διαθέτει ($200-300 \text{ m}^2/\text{g}$). Ως προσροφητικό μέσο, είναι περισσότερο διαδεδομένη για το αποτελεσματικό φιλτράρισμα του νερού, λόγω του χαμηλού κόστους καθώς και την απομάκρυνση φθορίου και στη συνέχεια αρσενικού, μόλυβδου και θείου (Ebben and Carlson, 2019).

- **Βιομηχανικά απόβλητα**

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει προσροφητές χαμηλού κόστους καθώς προκύπτουν από ακατέργαστα υλικά υψηλού οργανικού φορτίου που υπάρχουν σε αφθονία και δεν απαιτούν ιδιαίτερη επεξεργασία (Πελλερά,2010). Μερικά από αυτά είναι η υπάμενη τέφρα, απόβλητα βυρσοδεψείων, απόβλητα χαρτοβιομηχανιών και απόβλητα βιομηχανιών αλουμινίου.

- **Αγροτικά και αγροβιομηχανικά απόβλητα**

Τα βασικά χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων χαμηλού κόστους προσροφητικών υλικών είναι η λιγνίνη, οι ημικυτταρίνες, τα λιπίδια και οι πρωτεΐνες. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε στη φυσική τους μορφή είτε μετά από επεξεργασία. Στην πρώτη περίπτωση, το υλικό καθαρίζεται, κονιορτοποιείται και κοσκινίζεται μέχρι να αποκτήσει το επιθυμητό μέγεθος προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητής. Στην δεύτερη περίπτωση, λαμβάνει χώρα η κατάλληλη προ επεξεργασία προκειμένου, να ενισχυθεί η προσροφητική ικανότητα μέσω της αύξησης των λειτουργικών ομάδων (καρβοξυλομάδες, αμινομάδες, φαινολικές, θειικές και φωσφορικές ομάδες) και εν συνεχεία των ενεργών θέσεων (De Gisi et al., 2016). Επίσης, τα συγκεκριμένα απόβλητα μπορεί να παρουσιάζουν και άλλα είδη λειτουργικών ομάδων όπως οι αλκοόλες, αλδεύδες και κετόνες. Οι παραπάνω λειτουργικές ομάδες δημιουργούν σύμπλοκα ιόντων, μέσω της προσφοράς ενός ζεύγους ηλεκτρονίων, προκειμένου να επιτευχθεί δέσμευση μετάλλων, τα οποία ενδεχομένως προσκολλώνται σε διαφορετικά είδη θέσεων κάθε φορά (Πελλερά, 2010). Ορισμένα από τα αγροβιομηχανικά απόβλητα χαμηλού κόστους και μεγάλης αφθονίας στη φύση είναι τα εξής: φλούδα πορτοκαλιού, κέλυφος αμυγδάλου, φλούδα σκόρδου, υπόλειμμα φλούδας μάνγκο, φλούδα μπανάνας, φλοιός καρύδας, πίτουρο ρυζιού και σιταριού, φλούδες βαμβακόσπορου και σόγιας, φλούδες φιστικιού, πριονίδι και ξύλο, πολτός ζαχαροκάλαμων, κλπ. (De Gisi et al., 2016).

2.6.4 Κινητική Προσρόφησης

Μέσω της ισορροπίας προσρόφησης προκύπτει ο μέγιστος βαθμός προσροφητικής ικανότητας του ανάλογου προσροφητή. Ωστόσο, λόγω της ανικανότητας επίτευξης ισορροπίας σε αρκετές περιπτώσεις, κρίνεται αναγκαία η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης. Επίσης, μέσω της κινητικής της προσρόφησης, μπορούν να προκύψουν πληροφορίες διατύπωσης υποθέσεων τόσο για τον μηχανισμό που λαμβάνει χώρα όσο και για τα στάδια σχηματισμού των τελικών προϊόντων. Λόγω της πολυπλοκότητας προσδιορισμού του κατάλληλου μοντέλου, καθώς το σύστημα μπορεί να περιλαμβάνει περισσότερες από μία διεργασίες, συνήθως γίνεται η παραδοχή ότι μία κυρίαρχη διεργασία είναι και αυτή που αποτελεί το στάδιο καθορισμού του ρυθμού (Καρασαββίδης, 2014). Για τον κατάλληλο προσδιορισμό της μαθηματικής έκφρασης της κινητικής, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα ελέγχου του ρυθμού προσρόφησης, τα πιο διαδεδομένα των οποίων αποτελούν το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης (Πελλερά, 2010).

Μοντέλο Ψευδο-πρώτης Τάξης Lagergen

Εκφράζεται ως (Εξίσωση 2.3) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1^*(q_e - q_t)$$

Εξίσωση 2.3: Εξίσωση μοντέλου Ψευδο-πρώτης Τάξης (Πελλερά, 2010)

όπου:

- q_e , q_t : Οι ποσότητες της ουσίας που έχουν προσροφηθεί, σε συνθήκες ισορροπίας και σε χρόνο t αντίστοιχα (M/M)
- k_1 : Η σταθερά ισορροπίας της ψευδο-πρώτης τάξης απορρόφησης (min^{-1})

Μετά από ολοκλήρωση για τις οριακές συνθήκες: για $t=0$ $q_t=0$ και για $t=t$ $q_t=q_t$,προκύπτει:

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 * t})$$

ενώ λογαριθμίζοντας προκύπτει ότι:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$$

Εξίσωση 2.4: Λογαριθμική εξίσωση Ψευδο-πρώτης τάξης (Καρασαββίδης, 2014)

Ο προσδιορισμός της σταθεράς ισορροπίας της ψευδο-πρώτης τάξης απορρόφησης, k_1 , προκύπτει από την κλίση της ευθείας του $\log(q_e - q_t)$, σε σχέση με τον χρόνο.

Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης Τάξης

Μπορεί να εκφραστεί ως εξής (Εξίσωση 2.5):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2$$

Εξίσωση 2.5: Εξίσωση μοντέλου Ψευδο-δεύτερης Τάξης (Πελλέρα, 2010)

όπου:

- k_2 : Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης σε κατάσταση ισορροπίας [Μ στερεών/(Μ στερεών*Τ)]

Ολοκληρώνοντας για τις οριακές συνθήκες, η εξίσωση εκφράζεται ως εξής (Εξίσωση 2.6) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Εξίσωση 2.6: Γραμμική εξίσωση μοντέλου Ψευδο-δεύτερης τάξης (Kumar, 2006)

όπου:

- $k_2 * q_e^2$: Ο αρχικός ρυθμός απορρόφησης [Μ στερεών/(Μ στερεών/Τ)]

Η κλίση της ευθείας προσδιορίζεται από τον όρο $1/q_e$ σε σχέση με τον χρόνο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της προσρόφησης σε συνθήκες ισορροπίας, q_e (Καρασαββίδης, 2014).

Μοντέλο Διασωματιδιακής διάχυσης

Ο μηχανισμός κατά τον οποίο ο προσροφητής μεταφέρεται από την υγρή φάση στην επιφάνεια των προσροφητικών σωματιδίων, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε τρία στάδια. Τα στάδια αυτά είναι :

- ✓ Η διάχυση μέσω της διεπιφάνειας
- ✓ Η διάχυση μέσω των πόρων
- ✓ Η διασωματιδιακή διάχυση

Το μοντέλο του τρίτου σταδίου εκφράζεται ως εξής (Εξίσωση 2.7) :

$$q_t = k_i * t^{(1/2)} + C$$

Εξίσωση 2.7: Εξίσωση μοντέλου Διασωματιδιακής διάχυσης (Πελλέρα, 2010)

όπου:

- k_i : Η σταθερά του ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης
- C : Σταθερά

Εάν η ευθεία που προκύπτει από την παραπάνω εξίσωση εμφανίζει απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα ή δεν είναι η μοναδική ευθεία που προκύπτει, τότε ενδεχομένως υπάρχουν διαφορές μεταξύ της προσρόφησης που συμβαίνει στην αρχή και αυτής που συμβαίνει στο τέλος της διεργασίας. Κάτι τέτοιο

υποδηλώνει επίσης ότι το στάδιο της διασωματιδιακής διάχυσης δεν είναι το μόνο στάδιο που ελέγχει την διεργασία της προσρόφησης (Μουργελά, 2018).

2.6.5 Προσρόφηση σε στήλες

Η πραγματοποίηση πειραμάτων προσρόφησης με τη χρήση στηλών, αποτελεί μία απλή και λειτουργική μέθοδο κατά την οποία γίνεται αποτελεσματική απομάκρυνση διαφόρων μετάλλων και βαφών. Η αποδοτικότητα της μπορεί να μελετηθεί από διάφορες παραμέτρους, όπως οι σημαντικές καμπύλες (breakthrough curves) και η αναπαράσταση των συγκεντρώσεων του ρύπου σε σχέση με τον χρόνο (Himanshu, 2019). Ο μηχανισμός της συγκεκριμένης διεργασίας βασίζεται σε διάφορα φαινόμενα, όπως η αξονική διασπορά, η αντοχή μεμβράνης κατά τη διάχυση, η αντοχή ενδοσωματιδιακής διάχυσης αλλά και η ισορροπία προσρόφησης με τον προσροφητή (Kafshgari et al., 2013). Ωστόσο, χαρακτηριστικά όπως η προσροφητική ικανότητα του προσροφητή, ο λειτουργικός χρόνος ζωής, η πρόβλεψη του αναγκαίου χρόνου αποτελούν εξίσου αναπόσπαστο κομμάτι για τη μοντελοποίηση κατά τη διεργασία της προσρόφησης σε στήλες (Himanshu, 2019).

Η διεργασία της προσρόφησης σε στήλες ευνοεί την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς δημιουργούν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Η παρουσία φαινολικών ενώσεων στα λύματα, αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα το οποίο καθιστά αναγκαία την προ επεξεργασία του νερού προτού διατεθεί στον υδάτινο αποδέκτη. Η προσρόφηση των φαινολικών ρύπων μπορεί να μεταβληθεί από τις συγκεντρώσεις των φαινολών, την ροή της τροφοδοσίας στη στήλη καθώς και από το ύψος της κλίνης. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ακόμα και η ύπαρξη φαινολικών ενώσεων σε χαμηλές συγκεντρώσεις επιφυλάσσει σοβαρό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία καθώς και για το υδάτινο οικοσύστημα (Chauhan et al., 2018).

Έχουν αναπτυχθεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα με σκοπό την αξιολόγηση της αποδοτικότητας της συγκεκριμένης μεθόδου ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης οργανικών ρύπων, όπως οι φαινόλες. Ορισμένα από αυτά είναι τα εξής:

- **Μοντέλο Thomas (1944)**

Το μοντέλο Thomas χρησιμοποιείται κυρίως για την περιγραφή της απόδοσης της διεργασίας προσρόφησης, αλλά και για τη πρόβλεψη των σημαντικών καμπύλων (breakthrough curves). Ακολουθεί την κινητική ισόθερμο του Langmuir, θεωρώντας αμελητέα την αξονική διασπορά καθώς η κινητήριος δύναμη ακολουθεί την κινητική αντιστρεπτής αντίδρασης δεύτερης τάξης (Hasfalina et al., 2012). Σε θεωρητικό επίπεδο, είναι θεμιτός ο προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας να πραγματοποιείται σε σημεία όπου οι εσωτερικές και οι εξωτερικές αντιστάσεις διάχυσης, είναι πολύ μικρές (Xu et al., 2013).

Εκφράζεται ως εξής (**Εξίσωση 2.8**) :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{(1 + \exp \frac{(k_{Th} * q_0 * x)}{Q}) - k_{Th} * C_0 * t)}$$

Εξίσωση 2.8: Εξίσωση μοντέλου Thomas (Ζωγράφος, 2020)

όπου:

- C_t : Η συγκέντρωση εκροής του ρύπου σε χρόνο t (mg/L)
- C_0 : Η συγκέντρωση του ρύπου (mg/L)
- x : Η μάζα του προσροφητή (g)
- Q : Ο ρυθμός ροής του υγρού (mL/min)
- k_{Th} : Η σταθερά ρυθμού του μοντέλου [mL/(min*mg)]
- q_0 : Η μέγιστη ποσότητα προσρόφησης ρύπου ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού (mg/g)
- t : Ο χρόνος (min)

Η γραμμική μορφή της παραπάνω εξίσωσης εκφράζεται ως:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} * q_0 * x}{Q} - k_{Th} * C_0 * t$$

Εξίσωση 2.9: Γραμμική μορφή μοντέλου Thomas (Lopez-Cervantes et al., 2017)

Από την κλίση και την τομή της γραφικής παράστασης μπορούν να προσδιοριστούν η σταθερά k_{Th} και η μέγιστη ποσότητα προσρόφησης ρύπου ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού, q_0 , αντίστοιχα (Hasfalina et al., 2012).

- **Μοντέλο Bohart-Adams (1920)**

Το συγκεκριμένο μοντέλο λόγω της απλότητας του βρίσκει πολλές εφαρμογές σε διεργασίες προσρόφησης, ενώ κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για τον σχεδιασμό προσροφητών ενεργού άνθρακα. Αποτελεί μία αναλυτική έκφραση, στηριζόμενη στη θεωρία ορθογωνικής ισόθερμης (μη αντιστρέψιμης), σε αντίθεση με το μοντέλο Thomas το οποίο υποθέτει ισόθερμη Langmuir (Chu, 2010).

Αναλυτικότερα, το μοντέλο Bohart-Adams βασίζεται στην υπόθεση ότι η διεργασία της προσρόφησης είναι μια συνεχόμενη διαδικασία, κατά την οποία η ισορροπία δεν επιτυγχάνεται ακαριαία και ο ρυθμός προσρόφησης είναι ανάλογος της υπολειπόμενης χωρητικότητας του προσροφητικού μέσου (Kiran and Kaushik, 2008). Χρησιμοποιείται για την περιγραφή του πρώτου μέρους της σημαντικής καμπύλης (breakthrough curve) για τα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν (Πετρωτός, 2015) και εκφράζεται ως εξής (**Εξίσωση 2.10**) :

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(k_{AB} * C_0 * t - \frac{k_{AB} * N_0 * Z}{U_0}\right)$$

Εξίσωση 2.10: Εξίσωση μοντέλου Bohart-Adams (Saadi et al., 2013)

όπου:

- C_t : Η συγκέντρωση εκροής του ρύπου σε χρόνο t (mg/L)
- C_0 : Η συγκέντρωση του ρύπου (mg/L)
- k_{ab} : Η κινητική σταθερά του μοντέλου [mL/(min*mg)]
- Z : Το ύψος του προσροφητή εντός της στήλης (m)
- N_0 : Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης ανά μονάδα όγκου του προσροφητικού υλικού (mg/L)
- U_0 : Η επιφανειακή ταχύτητα (cm/min)

Η επιφανειακή ταχύτητα προκύπτει από το πηλίκο του ογκομετρικού ρυθμού παροχής με το εμβαδόν διατομής της κλίνης. Η γραμμική μορφή της εξίσωσης του μοντέλου Bohart-Adams διαμορφώνεται ως εξής (**Εξίσωση 2.11**):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{AB} * C_0 * t - k_{AB} * N_0 * \left(\frac{Z}{U_0}\right)$$

Εξίσωση 2.11: Γραμμική μορφή εξίσωσης Bohart-Adams (Saadi et al., 2013)

Μέση της γραμμικής αναπαράστασης της εξίσωσης του μοντέλου μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα N_0 και η σταθερά K_{AB} , αντίστοιχα (Kiran and Kaushik, 2008).

- **Μοντέλο Yoon and Nelson (1984)**

Το συγκεκριμένο μοντέλο είναι ιδιαίτερα συνοπτικό στην έκφραση του και προϋποθέτει ότι ο ρυθμός μείωσης της πιθανότητας προσρόφησης της κάθε προσροφούμενης ένωσης είναι ανάλογος με την ικανότητα προσρόφησης του (Ζωγράφος, 2020). Με βάση το συγκεκριμένο μοντέλο, η ποσότητα του οργανικού ρύπου που προσροφάται από τη στήλη αποτελεί τη μισή από τη συνολική ποσότητα του ρύπου που εισέρχεται στη διάταξη σε χρόνο $2 * \tau$ (Chauhan et al., 2018). Η εξίσωση που απεικονίζει το μοντέλο Yoon and Nelson, είναι η εξής (**Εξίσωση 2.12**) :

$$\frac{C_t}{C_0 - C_t} = k_{YN} * t - \tau * k_{YN}$$

Εξίσωση 2.12: Εξίσωση μοντέλου Yoon and Nelson (Ζωγράφος, 2020)

όπου:

- C_t : Η συγκέντρωση εκροής του ρύπου σε χρόνο t (mg/L)
- C_0 : Η συγκέντρωση του ρύπου (mg/L)
- t : Ο χρόνος (min)
- k_{YN} : Η σταθερά ρυθμού του μοντέλου (min^{-1})
- τ : Ο χρόνος που απαιτείται για να προσροφηθεί το 50% του ρύπου (min)

Η γραμμική μορφή της παραπάνω εξίσωσης, εκφράζεται ως εξής:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN} * t - \tau * k_{YN}$$

Εξίσωση 2.13: Γραμμική μορφή εξίσωσης Yoon and Nelson (Chauhan et al., 2018)

Η σταθερά K_{YN} καθώς και ο απαιτούμενος χρόνος τ μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τομή της γραφικής παράστασης της εξίσωσης, αντίστοιχα.

Η ποσότητα του ρύπου που θα προσροφηθεί προσδιορίζεται από την παρακάτω σχέση **(Εξίσωση 2.14)** :

$$q_0 = \frac{C_0 * Q * \tau}{m}$$

Εξίσωση 2.14: Εξίσωση ποσότητας απορρόφησης ρύπου (Chauhan et al., 2018)

όπου:

- Q : Ο ρυθμός ροής του υγρού (mL/min)
- m : Η μάζα του προσροφητή (g)

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Χαρακτηρισμός πορτοκαλιού- Εισαγωγικά στοιχεία

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η προσρόφηση και εξευγενισμός διασταλλαγμάτων ΧΥΤΑ χρησιμοποιώντας βιο-εξανθράκωμα, το οποίο κατασκευάστηκε από υπολείμματα πορτοκαλιού που συλλέχθηκαν από καφετέριες και σούπερ μάρκετ των Χανίων. Παρακάτω φαίνονται τα υπολείμματα του πορτοκαλιού αφού συλλεχθούν και κοπούν σε λεπτές λωρίδες.



Εικόνα 3.1: Υπολείμματα πορτοκαλιού

Λόγω της υγρασίας που περιέχει το υλικό, τοποθετείται σε φούρνο ξήρανσης για μία ημέρα στους 100°C, ενώ στη συνέχεια τεμαχίζεται σε μαχαίρομυλο προκειμένου να αποκτήσει την επιθυμητή μορφή (<0,5 mm). Ακολούθησε η πυρόλυση του υλικού σε θερμοκρασία 600°C για χρονικό διάστημα 4 ωρών. Αφού το υλικό έχει πυρολυθεί υποβλήθηκε στη διεργασία της ενεργοποίησης μέσω της προσθήκης καυστικού καλίου σε αυτό σε θερμοκρασία 800° C για χρονικό διάστημα 4 ωρών. Με τις παραπάνω διαδικασίες έχουν προκύψει δύο είδη βιο-εξανθράκωματος, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο σε πειράματα batch, όσο και σε πειράματα προσρόφησης με στήλες.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν και οι ανάλογες μετρήσεις για τον προσδιορισμό της υγρασίας, της ειδικής επιφάνειας του βιο-εξανθράκωματος με την μέθοδο Brunauer, Emmett and Teller (BET), της χημικής δομής τους με την μέθοδο Fourier- Transform Infrared spectroscopy (FTIR) αλλά και της δομής της επιφάνειας του υλικού μέσω των αναλύσεων Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS).

3.1.1 Μέτρηση υγρασίας

Αφού τα υπολείμματα πορτοκαλιού τοποθετήθηκαν σε ταψί, παρέμειναν στον φούρνο ξήρανσης για μία ημέρα στους 100°C, προκειμένου να απομακρυνθεί όλη η υγρασία που μπορεί να περιέχουν. Ο υπολογισμός της εν λόγω υγρασίας πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο E790-87 της American Society for Testing and Materials (ASTM). Πιο συγκεκριμένα, το υλικό ζυγίζεται πριν οδηγηθεί για ξήρανση αλλά και μετά, προκειμένου να προσδιοριστεί η υγρασία με βάση τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Υγρασία(\%)} = \frac{W_{in} - W_{fin}}{W_{fin}} * 100$$

Όπου:

- W_{in} : Η μάζα του υλικού πριν την ξήρανση (g)
- W_{fin} : Η μάζα του υλικού μετά την ξήρανση (g)

Στη συνέχεια, το ξηρό δείγμα τεμαχίζεται σε μαχαίρομυλο Pulverisette 19 από την εταιρία FRITSCH, με σκοπό την απόκτηση μεγέθους μικρότερο των 500 μm. Το αλεσμένο πλέον υλικό τοποθετείται σε πλαστικά σακουλάκια μέσα στον ξηραντήρα, έτσι ώστε να διατηρηθεί ξηρό προτού επεξεργαστεί περαιτέρω.

3.1.2 Χημικά αντιδραστήρια

Για την ενεργοποίηση του βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού χρησιμοποιήθηκε ποσότητα καυστικού καλίου (KOH), το οποίο είχε την μορφή pellets από την εταιρία PENTA.

Με σκοπό την διήθηση του ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος προστέθηκε μικρή ποσότητα υδροχλωρικού οξέος (HCl), της εταιρίας Honeywell Fluka.

Στην περίπτωση ιδιαίτερα αυξημένου pH, πραγματοποιούνταν προσθήκη μικρής ποσότητας καυστικού καλίου (KOH) προτού επαναληφθεί διήθηση του υλικού.

Κατά την μέθοδο προσδιορισμού της απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων μέσω της μεθόδου Folin-Ciocalteu το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), προήλθε από την εταιρία Iachner.

3.2 Αναλυτικές τεχνικές διασταλαγμάτων

3.2.1 Μέτρηση φαινολών

Η απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου του Folin-Ciocalteu. Πιο συγκεκριμένα, με γυάλινο σιφόνι και πουάρ συλλέχθηκε η ποσότητα των 5ml από το δείγμα και μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 25 cm³. Στη συνέχεια, προστίθενται στην φιάλη 0,25 ml από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu με τη βοήθεια πιπέτας. Το διάλυμα αναδεύτηκε χειροκίνητα για 3 λεπτά και ακολούθησε η προσθήκη 1 ml ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) 35% w/w. Τέλος, συμπληρώθηκε η απαιτούμενη ποσότητα στη φιάλη με απιονισμένο νερό και το τελικό διάλυμα παρέμεινε στο σκοτάδι για 1 ώρα ακριβώς, πριν μπορέσει να μετρηθεί. Μετά το πέρας της συγκεκριμένης διαδικασίας, μετρήθηκε η απομάκρυνση μέσω φασματοφωτομέτρου UV mini 1240 της εταιρίας SHIMADZU, για μήκος κύματος 725 μm. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε πλαστικές κυψελίδες και καταχωρήθηκε η αντίστοιχη μέτρηση.



Εικόνα 3.2: Μέθοδος Folin-Ciocalteu

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η προβλεπόμενη μέτρηση, κατασκευάστηκε και η καμπύλη βαθμονόμησης της συγκεκριμένης μεθόδου χρησιμοποιώντας διάλυμα καφεϊκού οξέος (caffeic acid) με συγκεντρώσεις 0, 5, 10, 15 και 20 mg/L και ακολουθώντας την ίδια διαδικασία προσδιορισμού των φαινολικών ενώσεων. Η εξίσωση που προέκυψε από την εν λόγω καμπύλη χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να υπολογιστούν οι ανάλογες παράμετροι κατά την διεκπεραίωση του πειραματικού μέρους.

3.2.2 Μέτρηση χρώματος

Μετά το πέρας των πειραμάτων προσρόφησης με στήλες, το δείγμα που συλλέχθηκε τοποθετήθηκε σε πλαστικές κυψελίδες στο φασματοφωτόμετρο, με μήκος κύματος 580 μm. Κατά αυτό τον τρόπο, προσδιορίστηκε η απομάκρυνση χρώματος που πραγματοποιείται. Τα αποτελέσματα, στη συνέχεια,

εξετάστηκαν συγκριτικά με την απομάκρυνση χρώματος που παρατηρείται κατά την αραίωση του διασταλλάγματος (A₀).

3.2.3 Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία αποσκοπεί στη μέτρηση της ποσότητας οξυγόνου που προέρχεται από το διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇), καθώς αυτό αντιδράει με τις ουσίες που περιέχονται σε 1 L νερού και μπορούν να οξειδωθούν. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε το Spectroquant COD Cell Test της εταιρίας Supelco. Εφόσον, προστεθεί το εξεταζόμενο δείγμα (3 mL) στο αντιδραστήριο πραγματοποιείται χειροκίνητη ανάδευση προκειμένου να γίνει ανάμιξη και να ξεκινήσει η αντίδραση. Στη συνέχεια, το φιαλίδιο του μίγματος τοποθετείται σε θερμο-αντιδραστήρα στους 148°C, για 2 ώρες. Τέλος, το φιαλίδιο αφαιρείται από την θέρμανση και αφήνεται να κρυώσει για περίπου 30 λεπτά προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μέτρηση σε φωτόμετρο. Το αποτέλεσμα μετριέται σε mg/L O₂. Χρησιμοποιήθηκε υγρό δείγμα αραιωμένο 20 φορές σε απιονισμένο νερό.



Εικόνα 3.3: Θερμο-αντιδραστήρας MERCK TR 420

3.2.4 Μέτρηση Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TDS) – Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS)

Για την πραγματοποίηση των συγκεκριμένων μετρήσεων, πραγματοποιήθηκε η εξής διαδικασία. Αρχικά, έγινε η προ επεξεργασία του φίλτρου από ίνες ύαλου, οι οποίες τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 103°C, προκειμένου να ζυγιστεί και να καταγραφεί το βάρος του. Το υγρό δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν από το διαστάλαγμα που συλλέχθηκε για την διεκπεραίωση της συγκεκριμένης εργασίας, το οποίο αναμείχθηκε πολύ καλά. Το δείγμα επίσης ζυγίστηκε, αφού τοποθετήθηκε σε κάψα.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε αντλία κενού στοχεύοντας στην κατακράτηση των στερεών, που περιέχονται στο υγρό δείγμα. Ακολούθησε η ξήρανση του φίλτρου για 1 ώρα σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας στους 105°C, προτού ζυγιστεί. Με παρόμοιο τρόπο ζυγίστηκε και το υπόλοιπο υγρό δείγμα.

Τα TSS υπολογίστηκαν με τη χρήση της παρακάτω εξίσωσης (**Εξίσωση 3.1**):

$$TSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{\{([A - B] * 1000)\}}{C}$$

Εξίσωση 3.1: Υπολογισμός TSS

Όπου:

- A = βάρος στο τέλος του φίλτρου
- B = αρχικό βάρος του φίλτρου
- C = ο όγκος του δείγματος που φιλτράρεται

Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικά πειράματος για την μέτρηση TSS

Μάζα φίλτρου και ύαλου (χωρίς το υπόλειμμα)	W ₁	27,3943 g
Μάζα φίλτρου και ύαλου (με το υπόλειμμα)	W ₂	27,3956 g
Μάζα υπολείμματος	W	0,0013 g
Όγκος δείγματος λύματος	V	25 mL

Τα TDS υπολογίστηκαν με τη χρήση της παρακάτω εξίσωσης (**Εξίσωση 3.2**):

$$TDS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{\{([A - B] * 1000)\}}{C}$$

Εξίσωση 3.2: Υπολογισμός TDS

Όπου:

- A= μάζα κάψας με το υπόλειμμα
- B= μάζα κάψας αρχικά
- C = ο όγκος του δείγματος που φιλτράρεται

Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικά πειράματος για την μέτρηση TDS

Μάζα χωνευτηρίου (χωρίς το υπόλειμμα)	W ₁	81,5413 g
Μάζα χωνευτηρίου (με το υπόλειμμα)	W ₂	81,5544 g
Μάζα υπολείμματος	W	0,0131 g
Όγκος δείγματος λύματος	V	25 mL

3.2.5 Μέτρηση pH

Όσον αφορά το αρχικό υγρό δείγμα, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH του, με σκοπό τον καλύτερο προσδιορισμό των χαρακτηριστικών του. Χρησιμοποιήθηκε φορητό πολύμετρο HACH HQ30d flexi, το οποίο τοποθετήθηκε στο αρχικό αραιωμένο δείγμα (1/20) και μέσω τους ηλεκτροδίου που βρίσκεται στην άκρη πραγματοποιήθηκε η συγκεκριμένη μέτρηση.

3.3 Διεργασίες Πυρόλυσης και Ενεργοποίησης

Για την πραγματοποίηση της πυρόλυσης, το υλικό τοποθετείται σε κεραμικά χωνευτήρια σε πεπιεσμένη μορφή, αφού πρώτα ζυγιστεί το κάθε χωνευτήριο με το καπάκι του ξεχωριστά. Όταν τοποθετηθεί το υλικού μέσα στο χωνευτήριο ξαναζυγίζεται με σκοπό τον υπολογισμό του συνολικού βάρους αλλά και της απόδοσης της διεργασίας. Στη συνέχεια, το χωνευτήριο τοποθετείται στον κλίβανο της εταιρίας Nabertherm κλεισμένο με το αντίστοιχο καπάκι, σε θερμοκρασία 600°C για χρονικό διάστημα 4 ωρών με τη χρήση μεταλλικής λαβίδας. Μετά την ολοκλήρωση της παραπάνω διαδικασίας, τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα για να κρυώσουν προτού ζυγιστούν ξανά.

Η απόδοση της πυρόλυσης υπολογίζεται ποσοστιαία και προκύπτει από τον εξής τύπο:

$$\text{Απόδοση Πυρόλυσης(\%)} = \frac{\text{Μάζα Εξανθρακώματος}}{\text{Ξηρή Μάζα Ακατέργαστου υλικού}} * 100\%$$

Όσον αφορά τη διεργασία της ενεργοποίησης, το πυρολυμένο υλικό τοποθετείται ξανά σε κεραμικό χωνευτήριο, αφού κονιορτοποιηθεί σε ένα γουδί, μαζί με μία ποσότητα καυστικού καλίου σε αναλογία 4:1. Το μίγμα που προκύπτει ομογενοποιήθηκε με την προσθήκη μικρής ποσότητας απιονισμένου νερού. Στη

συνέχεια, αφού σφραγίστηκε με το αντίστοιχο καπάκι τοποθετήθηκε στον κλίβανο σε θερμοκρασία 800°C για 4 ώρες. Μετά το πέρας της διαδικασίας και αφού το υλικό φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου, απομακρύνεται η ποσότητα τέφρας που μπορεί να έχει δημιουργηθεί και το δείγμα ξαναζυγίζεται.



Εικόνα 3.4: Ενεργοποίηση βιο-εξανθρακώματος με καυστικό κάλιο (KOH)

Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν κάθε φορά 30 με 40 g ενεργοποιημένου υλικού σε κωνική φιάλη μαζί με απιονισμένο νερό σε αναλογία περίπου 1 g δείγματος προς 10 ml διαλύματος προκειμένου να προστεθεί μία μικρή ποσότητα υδροχλωρικού οξέος (περίπου 5-6 ml) ώστε να συμβάλει στη μείωση του pH, το οποίο τείνει να αυξάνεται ιδιαίτερα λόγω της ισχυρής βάσης που προστέθηκε κατά την διεργασία της ενεργοποίησης (καυστικό κάλιο). Αφού το μίγμα ομογενοποιηθεί με χειροκίνητη ανάδευση 5 λεπτών τοποθετείται στην τράπεζα ανάδευσης GFL 3015 για 1 ημέρα. Ακολούθησε η διαδικασία της διήθησης, κατά την οποία το μίγμα τοποθετήθηκε σε κεραμικό σκεύος μορφής χωνιού, χρησιμοποιώντας διηθητικό χαρτί ως φίλτρο, προκειμένου να μην υπάρχουν απώλειες στερεού δείγματος. Η συγκεκριμένη διαδικασία πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αντλίας κενού της εταιρίας PALL Gelman Laboratory. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH του δείγματος με μετρητή PH 25 της εταιρίας CRISON INSTRUMENTS.



Εικόνα 3.5: Ανάδευση ενεργοποιημένου δείγματος με υδροχλωρικό οξύ (HCl)



Εικόνα 3.6: Διήθηση ενεργοποιημένου δείγματος με απιονισμένο νερό

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.1), παρουσιάζονται οι συντομογραφίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 3.1: Συντομογραφίες υλικών

Υλικά	Συντομογραφίες
Non- activated orange char 600°C	Char
Activated orange char 800°C (600°C)	act char

3.4 Χαρακτηρισμός βιο-εξανθρακώματος

3.4.1 Ειδική Επιφάνεια (BET)

Η ειδική επιφάνεια για τα δυο υλικά υπολογίστηκε με τη βοήθεια της μεθόδου Brunauer-Emmet-Teller (BET), μέσω της οποίας εκφράζεται η επιφάνεια του υλικού ανά μονάδα βάρους (m^2/g). Σε πρώτο στάδιο, ζυγίστηκε η ποσότητα του κάθε υλικού και ύστερα τοποθετήθηκε για ξήρανση 10-12 ωρών στους 100°C. Στη συνέχεια, αφού το δείγμα τοποθετηθεί σε γυάλινο κελί, θερμαίνεται υπό συνθήκες κενού ή μέσω ροής αερίου για 12 ώρες. Εφόσον ολοκληρωθεί η θέρμανση, το κελί τοποθετείται σε ειδική συσκευή όπου εισάγονται μικρές ποσότητες αζώτου. Τέλος, πραγματοποιείται η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων.

3.4.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη ανάλυση, το υλικό μετατρέπεται σε ειδικές ταμπλέτες με την βοήθεια βρωμιούχου καλίου (KBr), εφαρμόζοντας την αναλογία των 100 mg KBr προς 1 mg υλικού. Μέσω ειδικής πρέσας πίεσης 10 tn, το δείγμα συμπιέζεται για περίπου 1 λεπτό και προκύπτει το επιθυμητό σχήμα, το οποίο θα προχωρήσει στην ανάλυση του μέσω συσκευών φασματοσκοπίας.

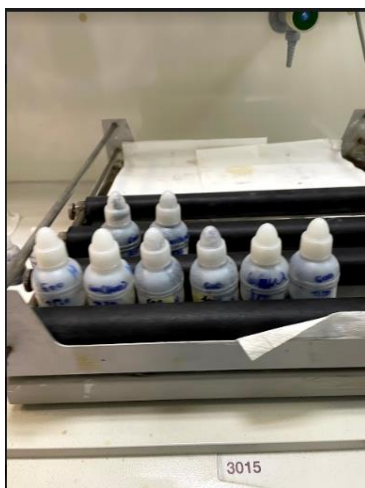
3.4.3 Αναλύσεις SEM-EDS

Με σκοπό τις αναλύσεις αυτές, χρησιμοποιήθηκαν μικροσκόπια ηλεκτρονικής σάρωσης. Μέσω αυτών, προέκυψαν εικόνες υψηλής ευκρίνειας με την ανάπτυξη μίας εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων, προκειμένου να μελετηθεί η δομή της επιφάνειας του κάθε υλικού. Οι αναλύσεις EDS εμφανίζουν την χημική δομή του κάθε υλικού.

3.5 Πειράματα προσρόφησης

3.5.1 Πειράματα Batch

Στα πειράματα Batch χρησιμοποιήθηκε υγρό απόβλητο (διασταλλάγματα ΧΥΤΑ) αραιωμένο 20 φορές σε απιονισμένο νερό, το οποίο ανακτήθηκε μετά από την διεργασία SBR (Sequencing Batch Reactor) που πραγματοποιείται στον Χώρο Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) στα Χανιά. Αρχικά, με τη βοήθεια χωνιού, τοποθετήθηκε σε πλαστικά φιαλίδια ποσότητα του στερεού βιο-εξανθρακώματος μαζί με 20 mL του αποβλήτου σε κάθε φιαλίδιο. Ακολούθησε η ανάδευση των φιαλιδίων στην τράπεζα ανάδευσης GFL 3015 για τον εκάστοτε χρόνο με ένταση ανάδευσης 200 rpm. Όταν ολοκληρώθηκε η διαδικασία της ανάδευσης, τα φιαλίδια παρέμειναν σε ηρεμία, έτσι ώστε το στερεό να καθιζάνει στον πυθμένα όσο περισσότερο γίνεται. Για περαιτέρω καθαρότητα του δείγματος, το δείγμα επανατοποθετήθηκε σε πλαστικά μπουκαλάκια falcon μέσω σύριγγας και φίλτρων Membrane Solutions Syringe Filters Nylon με διάμετρο πόρων 0,45 μm .



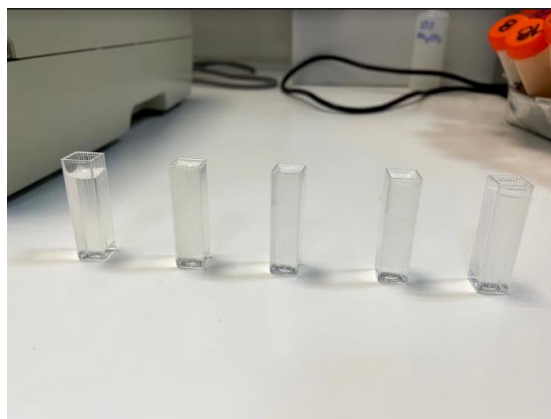
Εικόνα 3.7: Ανάδευση δειγμάτων για πειράματα batch

Προκειμένου να υπολογιστεί η απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων στο δείγμα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του Folin-Ciocalteu.

Επιπρόσθετες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του χρώματος για το κάθε δείγμα. Όσον αφορά το χρώμα, το δείγμα που ανακτήθηκε από τα πειράματα τοποθετήθηκε σε πλαστική κυψελίδα και μετρήθηκε στο φασματοφωτόμετρο UV mini 1240 της εταιρίας SHIMADZU, για μήκος κύματος 580nm.



Εικόνα 3.8: Φασματοφωτόμετρο SHIMADZU UV mini 1240



Εικόνα 3.9: Πλαστικές κυψελίδες μέτρησης

3.5.1.1 Επίδραση δόσης προσροφητικού υλικού

Ο σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος ήταν να υπολογιστεί η επίδραση της δόσης του στερεού υλικού στην προσρόφηση του διαλύματος του υγρού αποβλήτου. Χρησιμοποιήθηκε το υλικό 600 και το υλικό 600(800), στα οποία προστέθηκαν 20ml υγρού λύματος αραιωμένο 20 φορές σε απιονισμένο νερό. Οι δόσεις του προσροφητή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: 0.1, 0.2, 0.4, 1 και 2 g.

3.5.1.2 Πειράματα κινητικών (χρόνου επαφής)

Ο σκοπός των συγκεκριμένων πειραμάτων είναι ο προσδιορισμός της επίδρασης του χρόνου επαφής του λύματος με το στερεό υλικό καθώς και η κινητική της προσρόφησης του υγρού αποβλήτου. Για αυτό το λόγο, μελετήθηκε η επίδραση για χρόνους επαφής 0.5, 1, 2, 4, 24, και 48 ωρών για ποσότητα 1 g στερεού υλικού σε 20 ml υγρού αποβλήτου σε κάθε φιαλίδιο. Η συγκεκριμένη ποσότητα επιλέχθηκε λόγω των ικανοποιητικών αποτελεσμάτων προσρόφησης που εμφάνισε σε αρχικό δοκιμαστικό πείραμα που πραγματοποιήθηκε.

Παρακάτω ακολουθεί ένας συγκεντρωτικός πίνακας (Πίνακας 3.2) των πειραματικών συνθηκών που επικράτησαν στα πειράματα προσρόφησης batch.

Πίνακας 3.2: Πειράματα προσρόφησης batch

Πειράματα	Υλικό	Δόση διασταλλάγματος (mL)	Δόση char (g)	Χρόνος επαφής (h)
Επίδραση Χρόνου Επαφής	char, act char	20	1	0.5, 1, 2, 4, 24, 48
Επίδραση char	char, act char	20	0.1, 0.2, 0.4, 1, 2	4, 24

3.5.2 Πειράματα με στήλες

Προκειμένου να εκπονηθούν τα πειράματα προσρόφησης με στήλες χρησιμοποιήθηκαν δύο γυάλινες στήλες, διαμέτρου και μήκους, με δύο εξόδους. Μαζί με τα δύο υλικά που παράχθηκαν αναγκαία ήταν και η χρήση λεπτόκοκκης άμμου. Τα πειράματα που έλαβαν μέρος ήταν για ύψος 5 εκατοστών βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού για το κάθε πείραμα. Πιο συγκεκριμένα, στην στήλη, πάνω από το ενσωματωμένο φιλτράκι που διαθέτει, τοποθετείται με τη βοήθεια χάρτινου χωνιού 1 εκατοστό άμμου, 5 εκατοστά από το εκάστοτε υλικό και 2 εκατοστά άμμου ακόμη. Για την πραγματοποίηση του πειράματος χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υγρού λύματος επεξεργασίας SBR αραιωμένο 20, 40 και 50 φορές σε απιονισμένο νερό, αποσκοπώντας στην σύγκριση των αποτελεσμάτων. Η διαδικασία της εισαγωγής του

λύματος έγινε με τη βοήθεια αντλίας GILSON με ρυθμό ροής 1 ml/min και διήρκησε 4 ώρες για τα πειράματα με αραιώσεις 1/20 και 1/40, και 6 ώρες για την αραιώση 1/50. Στη συνέχεια για την μεγαλύτερη αραιώση, πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετα πειράματα για διαφορετικό ρυθμό ροής 2 και 4 ml/min. Στην έξοδο της στήλης, τοποθετήθηκε πλαστικό σωληνάκι που κατέληγε σε φιαλίδια falcon ενσωματωμένα με διηθητικό χαρτί ώστε να μην υπήρχε ανεπιθύμητη μεταφορά στερεού στο δείγμα. Τα φιαλίδια αριθμήθηκαν ανάλογα με τον χρόνο δειγματοληψίας του πειράματος. Αφού ολοκληρώθηκαν τα πειράματα σε στήλες ακολούθησε ο προσδιορισμός του φαινολικού περιεχομένου στα δείγματα με την μέθοδο του Folin-Ciocalteu, με τον ίδιο τρόπο που εφαρμόστηκε και στα πειράματα με batch.



Εικόνα 3.10: Πείραμα προσρόφησης σε στήλες



Εικόνα 3.11: Αντλία GILSON

Για το επόμενο σκέλος του πειράματος, πραγματοποιήθηκε αναγέννηση του υλικού διεξαχθεί η διαδικασία της προσρόφησης με στήλες. Αρχικά, συλλέχθηκε το υλικό από τα δύο πειράματα που προηγήθηκαν για τις ροές των 2 και 4 ml/min. Τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα στους 100°C για 1 ημέρα και στην συνέχεια, σε δύο κωνικές φιάλες μοιράστηκαν περίπου 20g του υλικού αντίστοιχα μαζί με περίπου 400ml διαλύματος καυστικού καλίου συγκέντρωσης 0.1 M στην κάθε φιάλη. Το διάλυμα που προέκυψε παρέμεινε στην τράπεζα ανάδευσης για 1 ημέρα με ένταση ανάδευσης 200 rpm. Ακολούθησε η διήθηση του με τη βοήθεια αντλίας, από την εταιρία PALL Gelman Laboratory, και με μεγάλη ποσότητα απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, το στερεό δείγμα επανατοποθετήθηκε σε κωνική φιάλη μαζί με ποσότητα απιονισμένου νερού και αναδεύτηκε για 1 ώρα στους 80°C και για ταχύτητα 400 rpm, με τη χρήση μαγνήτη, σε αναδευτήρα της εταιρίας Heidolph MR Hei-Tec. Τέλος, το διάλυμα ξανά διηθήθηκε με τον ίδιο τρόπο με αρκετή ποσότητα απιονισμένου νερού και τοποθετήθηκε για ξήρανση με σκοπό την χρήση του στα πειράματα προσρόφησης.



Εικόνα 3.12: Αναδευτήρας με θερμή πλάκα Heidolph MR Hei-Tec

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

4.1 Χαρακτηρισμός υλικών

4.1.1 Υγρασία πορτοκαλιού

Όσον αφορά τον προσδιορισμό της υγρασίας στα αρχικά υλικά, κατασκευάστηκε ο **Πίνακας 4.1**.

Πίνακας 4.1: Προσδιορισμός υγρασίας

Υλικά	Υγρασία (%)
Υπολείμματα πορτοκαλιού	75,07

4.1.2 Χαρακτηρισμός διασταλαγμάτων

Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 4.2**) παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του διασταλάγματος, όπως υπολογίστηκαν για αραιώση του δείγματος 20 φορές σε απιονισμένο νερό.

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά διασταλάγματος

Χαρακτηριστικά	Τιμή
TPh (mg/L)	14,8
Abs ₅₈₀ (-)	0,192
COD (mg/L)	540
TSS (mg/L)	13
TDS (mg/L)	131
pH (-)	8,2

Μπορεί να παρατηρηθεί πως η συγκέντρωση του COD εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή στο αραιωμένο δείγμα, ενώ λίγο χαμηλότερη συγκέντρωση παρατηρείται για τα TDS. Η παρουσία ολικών διαλυμένων στερεών (TSS) είναι πολύ χαμηλή, καθώς η συγκέντρωση που εμφανίζει είναι αισθητά μικρότερη.

4.2 Απόδοση πυρόλυσης και ενεργοποίησης

Κατά την διεκπεραίωση του πειράματος, πραγματοποιήθηκε ζύγισμα των χωνευτηρίων με τα αντίστοιχα καπάκια πριν και μετά την διεργασία της πυρόλυσης. Σκοπό της συγκεκριμένης διαδικασίας αποτέλεσε ο προσδιορισμός της απόδοσης της πυρόλυσης, όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 4.3**).

Πίνακας 4.3: Απόδοση πυρόλυσης

Υλικά	Απόδοση πυρόλυσης (%)
Char	28,3
Act char	23,6

4.3 Χαρακτηρισμός βιο-εξανθρακώματος

4.3.1 Ειδική Επιφάνεια (BET)

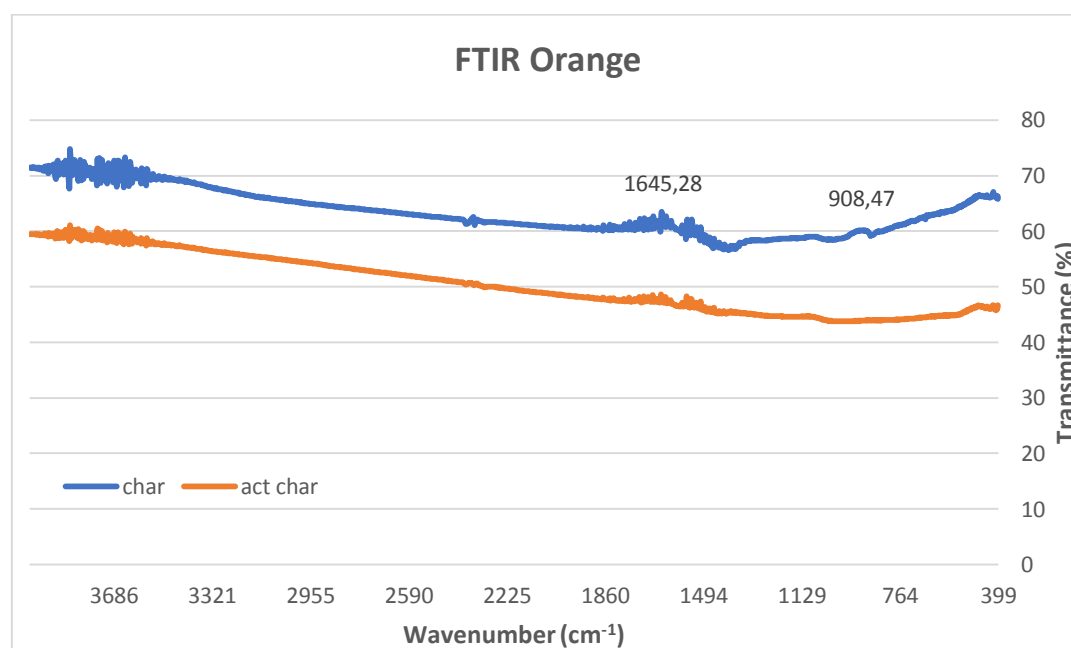
Για τα δύο υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με την μέθοδο BET, με σκοπό τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας (m^2/g), τον συνολικό όγκο πόρων (mL/g), τον όγκο των μικροπόρων (mL/g) καθώς και το μέσο μέγεθος πόρων. Οι παραπάνω μετρήσεις παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.4**. Μπορεί να παρατηρηθεί πως μέσω της ενεργοποίησης του υλικού με καυστικό κάλιο (KOH), αυξάνεται σημαντικά η ειδική επιφάνεια αλλά και ο όγκος των μικροπόρων. Επομένως, θα αυξηθεί και η προσροφητική ικανότητα του υλικού, λόγω της μεγαλύτερης ενεργής περιοχής.

Πίνακας 4.4: Ειδική Επιφάνεια (BET)

Sample	BET surface area (m^2/g)	Total pore volume ($P/P_0=0,95-0,96$) (mL/g)	Micropore volume (t-plot) (mL/g)	Microporosity (%)
Char	2	<0.01	<0.01	-
Act char	122	0,06	0,05	78

4.3.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Το διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.1**) που ακολουθεί παρουσιάζει τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την συγκεκριμένη ανάλυση.



Διάγραμμα 4.1: Διάγραμμα ανάλυσης FTIR Orange

Με βάση το **Διάγραμμα 4.1**, μπορεί να παρατηρηθεί ότι στο εύρος $1800-1600 \text{ cm}^{-1}$ για το μη ενεργοποιημένο υλικό (char), και συγκεκριμένα στην τιμή $1645,28$, εμφανίζεται μία κορυφή. Κάτι τέτοιο μπορεί να οφείλεται σε δεσμούς άνθρακα οξυγόνου C-O που έχουν δημιουργηθεί. Λόγω των δεσμών αυτών, υποδεικνύεται ότι υπάρχουν υδροξυλικά, καρβοξυλικά, μεθοξυλικά προϊόντα και λακτόνες στο εξεταζόμενο υλικό. Επιπρόσθετα, μία ακόμη κορυφή εμφανίζεται στην τιμή $908,47$, η οποία εξηγείται από τους δεσμούς άνθρακα υδρογόνου που έχουν προκύψει, όπως αιτιολογεί και η έρευνα των Wei et al. (2014).

Η ανάλυση του ενεργοποιημένου υλικού με καυστικό κάλιο (act char), δεν εμφανίζει κορυφές, όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο ότι κατά την επεξεργασία του καταστράφηκε η κρυσταλλική δομή της μοριακής αλυσίδας της κυτταρίνης που περιέχει.

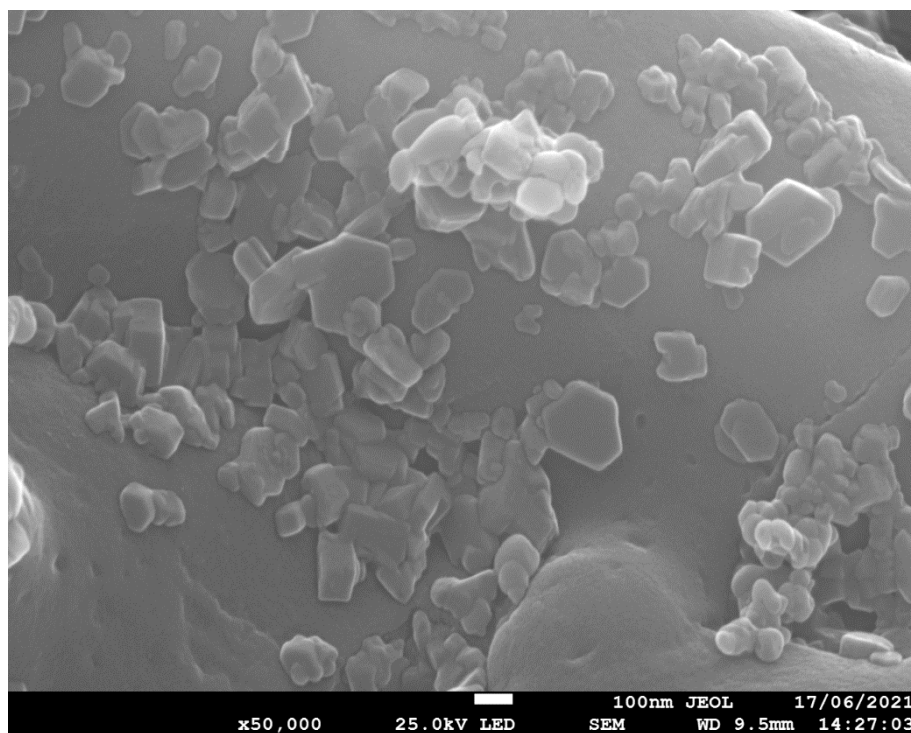
4.3.3 Αναλύσεις SEM-EDS

4.3.3.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)

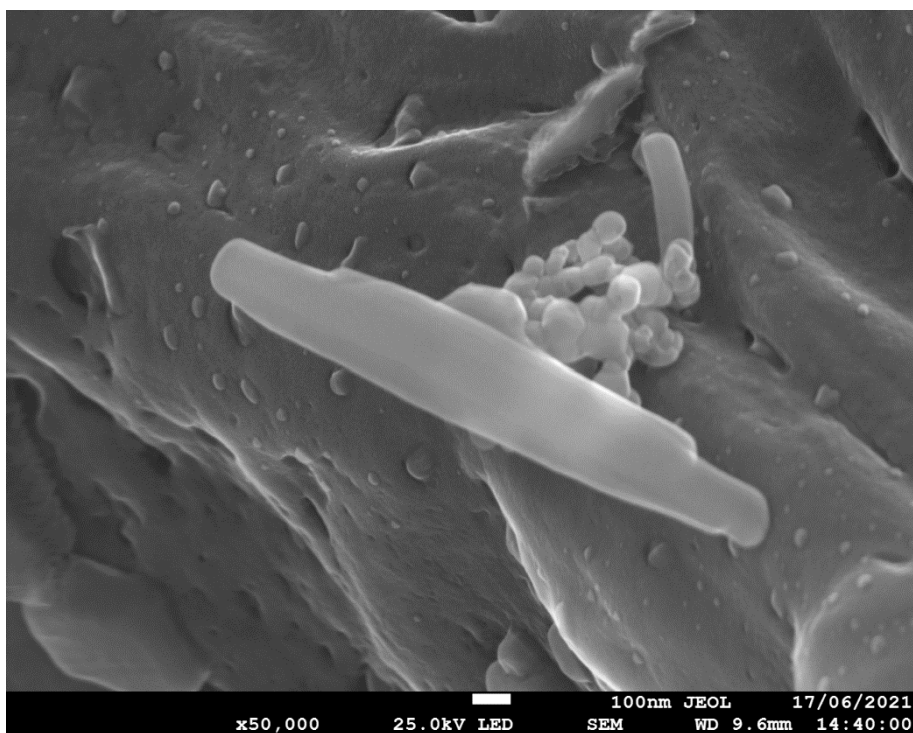
- Δομή επιφάνειας υπολειμμάτων πορτοκαλιού

Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζεται η δομή της επιφάνειας των υπολειμμάτων πορτοκαλιού, μέσω της ανάλυσης SEM. Στις πρώτες δύο εικόνες (**Εικόνα 4.1** και **Εικόνα 4.2**) εμφανίζεται η δομή του υπολείμματος, το οποίο δεν έχει υποστεί ενεργοποίηση, ενώ οι δύο τελευταίες εικόνες (**Εικόνα 4.3** και **Εικόνα 4.4**) αντιστοιχούν στο ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού. Όσον αφορά το πρώτο υλικό, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το υλικό δεν είναι ιδιαίτερα πορώδες. Επίσης, στις αντίστοιχες εικόνες, φαίνονται και διαφόρων μεγεθών σωματίδια άνθρακα.

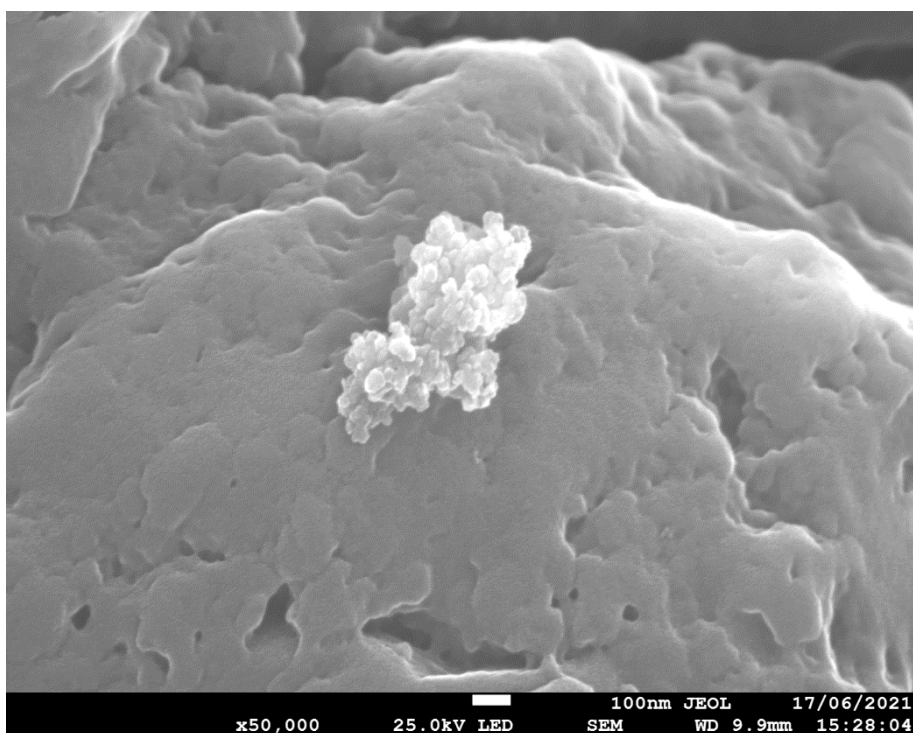
Στην **Εικόνα 4.3**, που παρουσιάζει το ενεργοποιημένο υλικό με αρκετά μεγάλη μεγέθυνση (x50,000), παρατηρούνται αρκετοί μεσοπόροι και νανοπόροι. Εφόσον και η ειδική επιφάνεια έχει πλέον αυξηθεί, το συγκεκριμένο υλικό είναι ιδιαίτερα πορώδες. Η **Εικόνα 4.4**, εμφανίζει αρκετά μικρότερη μεγέθυνση (x250), με αποτέλεσμα το υλικό, το οποίο μετρίεται σε κλίμακα 100 μm , να φαίνεται ακαθόριστο.



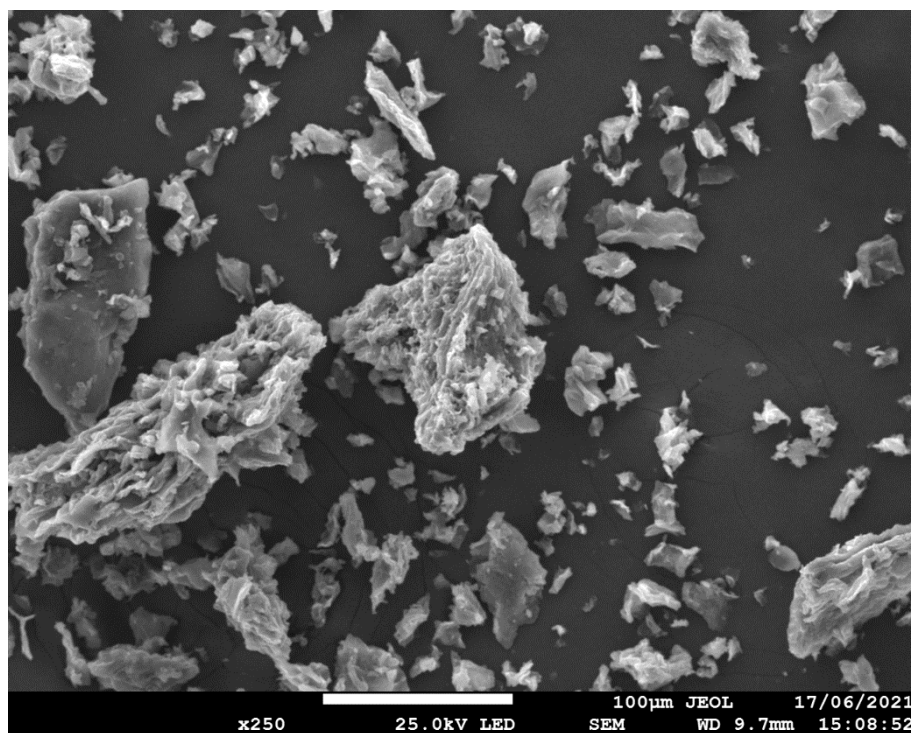
Εικόνα 4.1: Δομή επιφάνειας βιο-εξανθράκωματος πορτοκαλιού στους 600°C



Εικόνα 4.2: Δομή βιο-εξανθράκωματος πορτοκαλιού στους 600°C



Εικόνα 4.3: Δομή ενεργοποιημένου βιο-εξανθράκωματος πορτοκαλιού με KOH



Εικόνα 4.4: Δομή ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού με KOH

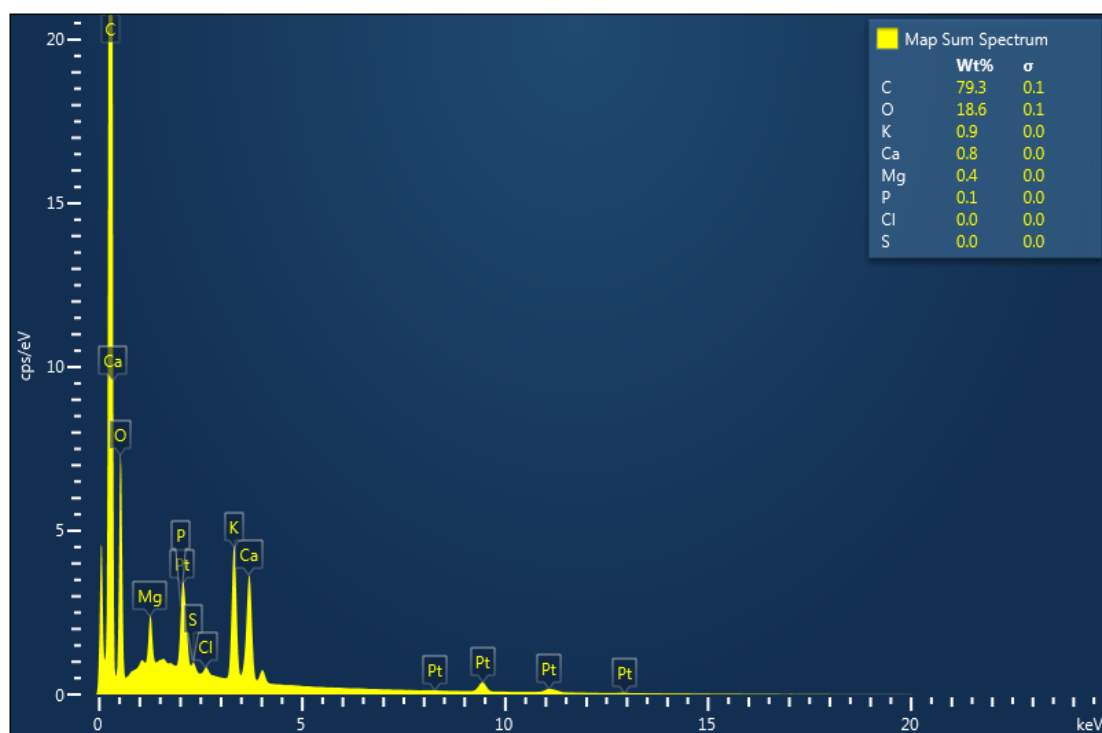
4.3.3.2 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

- Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C

Με βάση το παρακάτω διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.2**), μπορεί να παρατηρηθεί πως το βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 600°C, περιέχει διάφορα στοιχεία τα οποία συμβάλλουν στην σύνθεση του. Ξεκινώντας από το κυριότερο, κατασκευάστηκε ο **Πίνακας 4.5**.

Πίνακας 4.5: Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C

Άνθρακας (C)	79,3 %
Οξυγόνο (O)	18,6 %
Κάλιο (K)	0,9 %
Ασβέστιο (Ca)	0,8 %
Μαγνήσιο (Mg)	0,4 %
Φώσφορος (P)	0,1 %



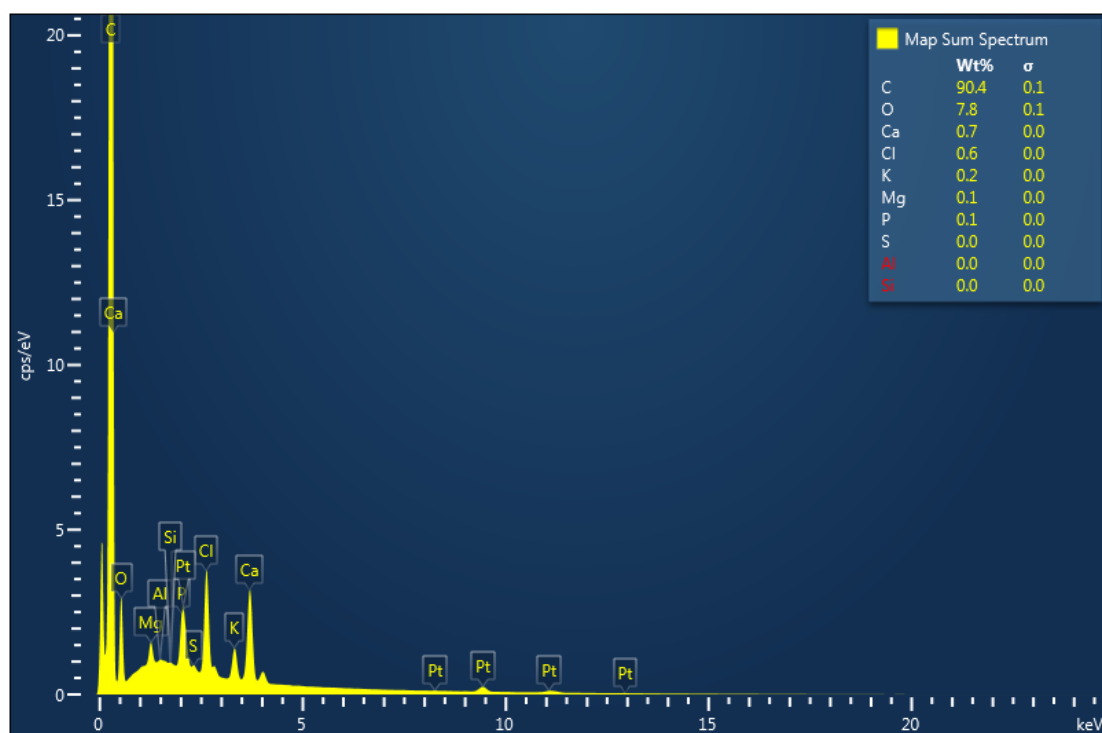
Διάγραμμα 4.2: Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C

- Σύνθεση ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού με καυστικό κάλιο (KOH)

Στο **Διάγραμμα 4.3**, παρουσιάζονται τα κυριότερα στοιχεία που συμβάλλουν στην σύνθεση του βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού, το οποίο έχει ενεργοποιηθεί με καυστικό κάλιο (KOH). Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 4.6**), εμφανίζονται τα στοιχεία αυτά ξεκινώντας από το επικρατέστερο.

Πίνακας 4.6: Σύνθεση ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού με καυστικό κάλιο (KOH)

Άνθρακας (C)	90,4 %
Οξυγόνο (O)	7,8 %
Ασβέστιο (Ca)	0,7 %
Χλώριο (Cl)	0,6 %
Κάλιο (K)	0,2 %
Μαγνήσιο (Mg)	0,1 %
Φωσφορος (P)	0,1 %



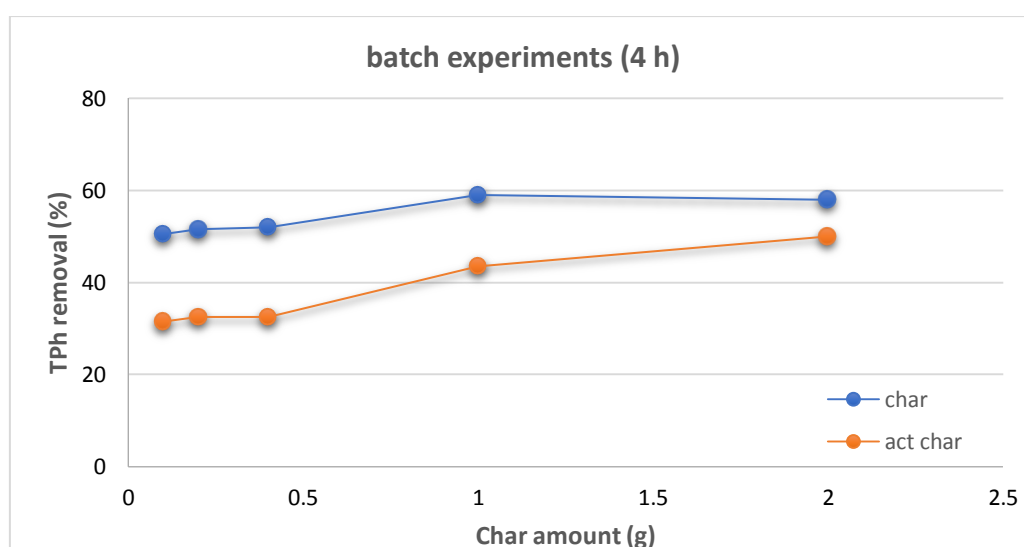
Διάγραμμα 4.3: Σύνθεση ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού με καυστικό κάλιο (ΚΟΗ)

4.4 Πειράματα batch

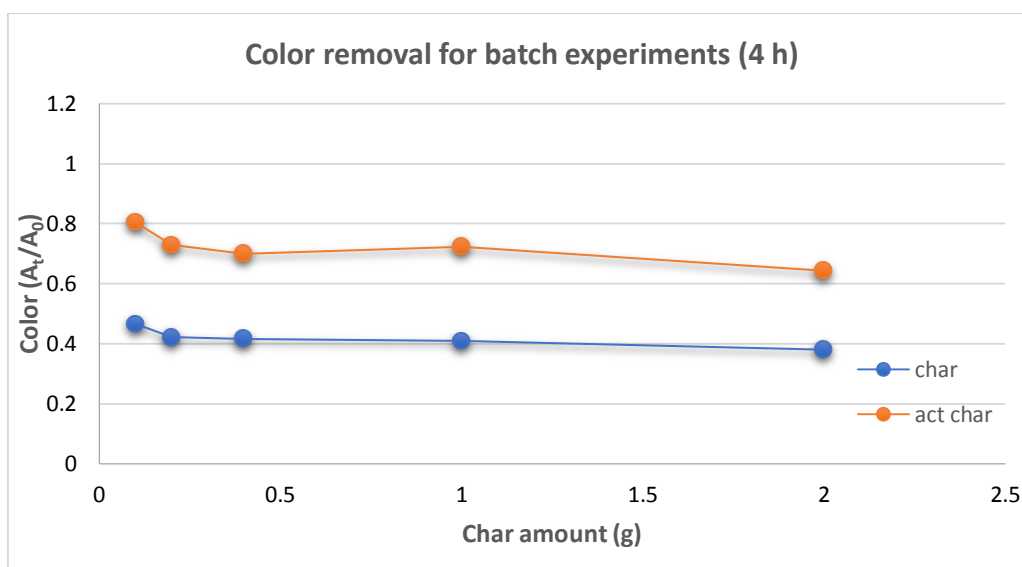
Στα batch πειράματα προσρόφησης, εξετάστηκε η προσροφητική ικανότητα των δύο υλικών (ενεργοποιημένου και μη) με την επίδραση διαφορετικών παραμέτρων, ως προς τη δόση του υλικού και τον χρόνο επίδρασης. Η δόση του διασταλλάγματος παρέμεινε σταθερή για όλη την πειραματική διαδικασία στα 20 mL με αραιώση (1/20).

4.4.1 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για διαφορετικές δόσεις, με χρόνο επαφής 4 h

Σε αυτή την πειραματική διαδικασία, μελετήθηκε η απόδοση των δύο υλικών ως προς την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων και χρώματος για χρόνο επαφής 4 h, η οποία παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 4.4** και **Διάγραμμα 4.5**, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.4: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολών με χρόνο επαφής 4 h



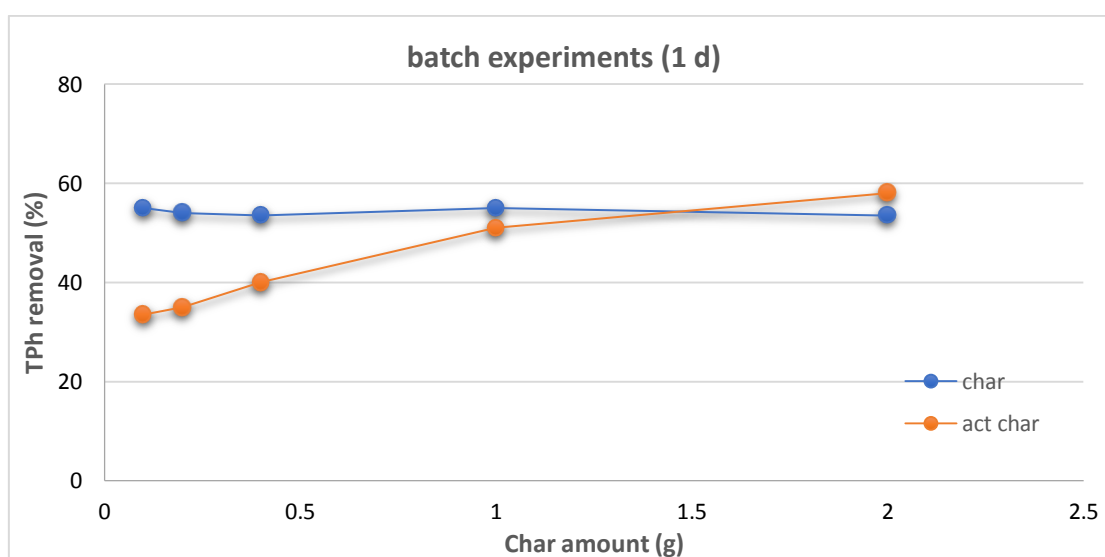
Διάγραμμα 4.5: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος με χρόνο επαφής 4 h

Όσον αφορά το **Διάγραμμα 4.4**, παρουσιάζεται η προσροφητική ικανότητα του ενεργοποιημένου και μη υλικού για το χρονικό διάστημα των 4 ωρών. Παρατηρείται ότι για το μη ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα, το ποσοστό απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων είναι συγκριτικά καλύτερο, καθώς φτάνει περίπου το 60% για μεγαλύτερες δόσεις υλικού, δηλαδή 1 και 2 g. Αντιθέτως, για τις ίδιες δόσεις, το ενεργοποιημένο υλικό παρουσιάζει ποσοστό απομάκρυνσης 50% περίπου. Μολονότι η διαφορά μεταξύ των δύο υλικών δεν είναι ιδιαίτερα αισθητή, το μη ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα είναι αποδοτικότερο.

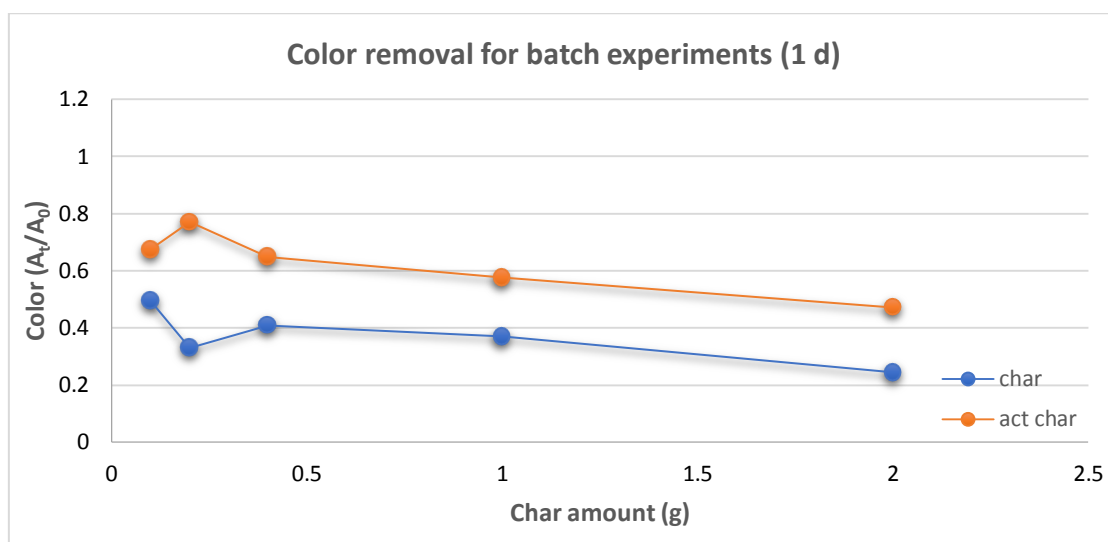
Παρόμοιο συμπέρασμα προκύπτει και για την ικανότητα απομάκρυνσης χρώματος (**Διάγραμμα 4.5**), καθώς για όλες τις δόσεις το πρώτο υλικό εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα.

4.4.2 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για διαφορετικές δόσεις, με χρόνο επαφής 1 d

Οι ίδιες δόσεις υλικού χρησιμοποιήθηκαν και σε αυτό το πείραμα, για διαφορετικό χρόνο επαφής σε 1 d. Στα **Διαγράμματα 4.6** και **4.7** που ακολουθούν φαίνεται η πορεία των δύο υλικών όσον αφορά την απομάκρυνση φαινολών και χρώματος, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.6: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολών με χρόνο επαφής 1 d



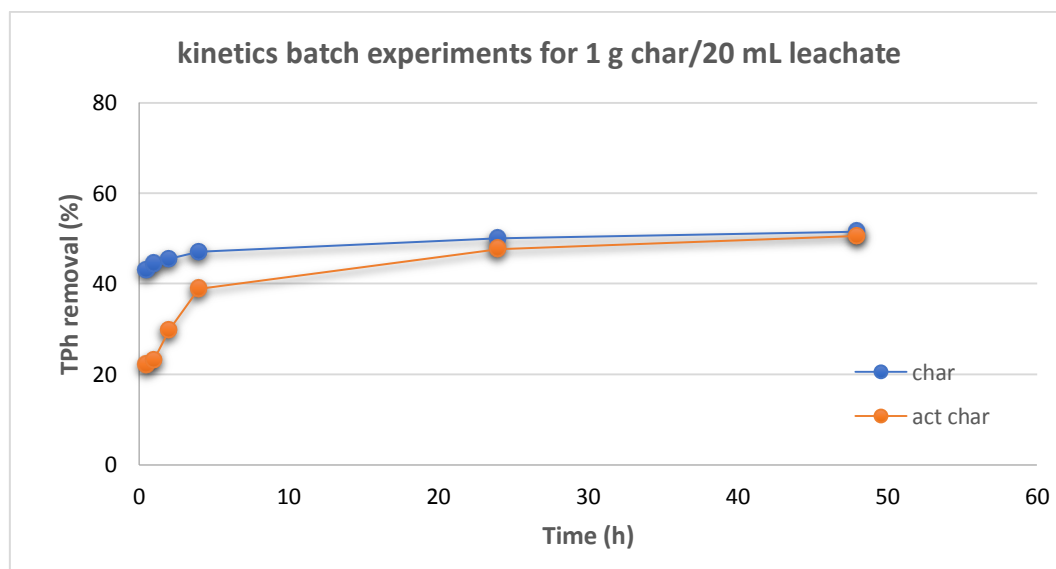
Διάγραμμα 4.7: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος με χρόνο επαφής 1 d

Με βάση το πρώτο **Διάγραμμα 4.6**, παρατηρείται ότι το μη ενεργοποιημένο υλικό παρουσιάζει μία σχετικά σταθερή απομάκρυνση (περίπου 55%). Αντίθετα, το δεύτερο υλικό, ενώ ξεκινά από πολύ χαμηλό ποσοστό, μόλις 33,5 %, και καταλήγει να απομακρύνει το 58% των φαιολικών ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα με δόση 2 g. Επομένως, είναι πιθανό πως αν αυξηθεί και άλλο η δόση του υλικού θα αυξηθεί και η απόδοση προσρόφησης.

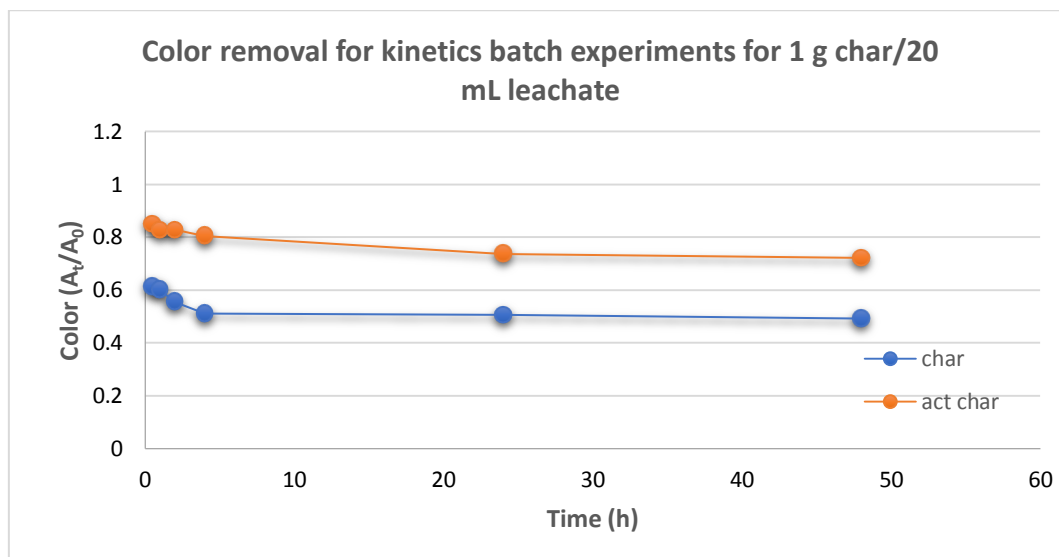
Η απομάκρυνση του χρώματος, και σε αυτή τη πειραματική διαδικασία, εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα για το μη ενεργοποιημένο υλικό. Ωστόσο, η απόδοση των δύο αυξάνεται όσο αυξάνεται και η δόση του υλικού.

4.4.3 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για διαφορετικούς χρόνους επαφής, με δόση υλικού 1 g

Στη πειραματική διαδικασία αυτή, εξετάστηκε η προσροφητική ικανότητα και η ικανότητα απομάκρυνσης χρώματος των δύο υλικών για διαφορετικούς χρόνους επαφής, όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.8** και **4.9**).



Διάγραμμα 4.8: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαιολών για πείραμα κινητικής



Διάγραμμα 4.9: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος για πείραμα κινητικής

Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 4.8**, το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα στα 30 λεπτά της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζει πολύ χαμηλή απόδοση στην προσρόφηση φαινολών, περίπου 22 %, αλλά όσο ο χρόνος επαφής αυξάνεται τόσο αυξάνεται η προσροφητική ικανότητα του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, μετά το πέρας των 48 ωρών το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει το 50 %. Με ανάλογο τρόπο αυξάνεται και η ικανότητα προσρόφησης του μη ενεργοποιημένου υλικού, ωστόσο η διαδικασία ξεκινάει από καλύτερη απόδοση, καθώς μετά από τα πρώτα 30 λεπτά η απόδοση εμφανίζεται στο 43 %. Και τα δύο υλικά δεν ξεπερνούν την απομάκρυνση φαινολών στο 50%, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη δόση του υλικού που χρησιμοποιήθηκε.

Όσον αφορά την ικανότητα απομάκρυνσης χρώματος από τα δείγματα (**Διάγραμμα 4.9**), το πυρολυμένο βιο-εξανθράκωμα εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα, καθώς θα χρειαστεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέχρι να επανέλθει το αρχικό χρώμα στο δείγμα.

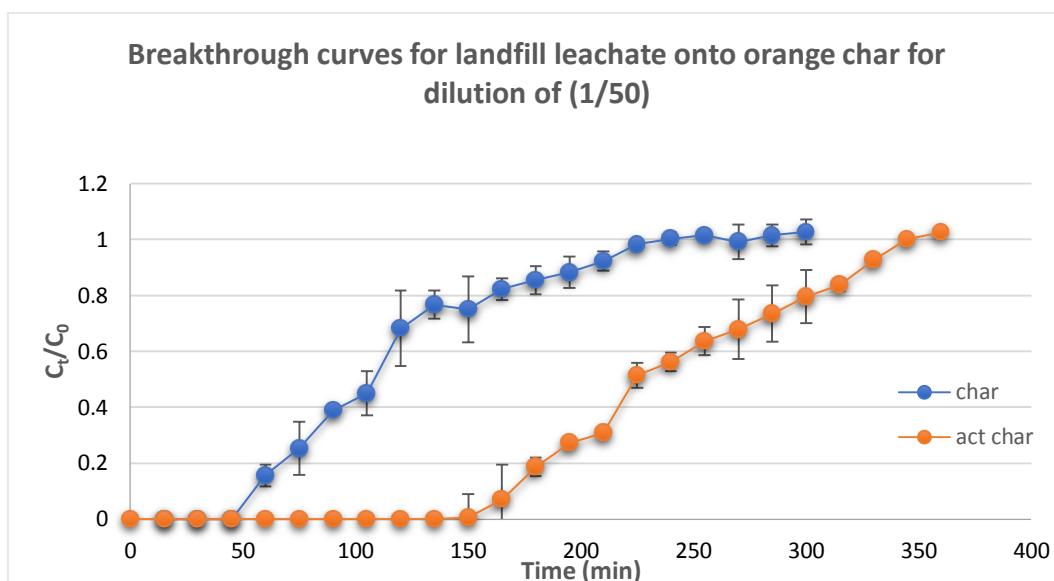
4.5 Πειράματα σε στήλες

Στα συγκεκριμένα πειράματα, εξετάστηκε η επίδραση διάφορων παραμέτρων ως προς την αποτελεσματικότητα προσρόφησης φαινολικών ενώσεων που περιέχονται σε διαστάλλαγμα. Πιο συγκεκριμένα, οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι η επίδραση του υλικού (ενεργοποιημένο ή μη), η ταχύτητα ροής του λύματος, το επίπεδο αραιώσης του καθώς και οι κύκλοι αναγέννησης του βιο-εξανθρακώματος.

Όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

4.5.1 Σύγκριση των δύο υλικών (ενεργοποιημένου και μη) ως προς την αποδοτικότερη απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων, με αραιώση λύματος 1/50 και ύψος στρώματος 5 cm.

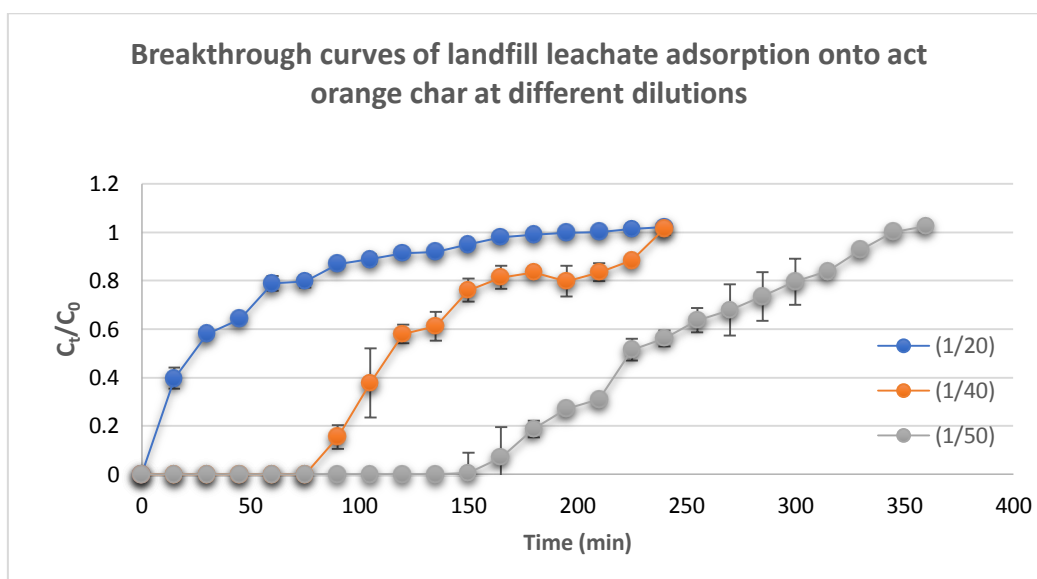
Σκοπός της συγκεκριμένης σύγκρισης αποτελεί η εύρεση του υλικού που αποδίδει καλύτερα στην πειραματική διαδικασία, προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή απόδοση. Και τα δύο πειράματα πραγματοποιήθηκαν για σταθερό ρυθμό ροής 1 ml/min και ύψος στρώματος στη στήλη 5 cm. Στο παρακάτω διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.10**), φαίνεται η απόδοση των δύο υλικών, ενεργοποιημένου και μη, ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων για το χρονικό διάστημα των 6 ωρών. Το υγρό απόβλητο αραιώθηκε 50 φορές σε απιονισμένο νερό και για τα δύο πειράματα. Παρατηρείται ότι για το μη ενεργοποιημένο υλικό, η συγκέντρωση ξεκινά να αυξάνεται μετά από τα πρώτα περίπου 50 λεπτά, ενώ αντίθετα για το ενεργοποιημένο υλικό η αύξηση αυτή παρατηρείται μετά από τα πρώτα 150 λεπτά. Επομένως, μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι το δεύτερο παρουσιάζει αισθητά καλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων και για αυτό το λόγο επιλέγεται για περαιτέρω πειραματική μελέτη.



Διάγραμμα 4.10: Σύγκριση ενεργοποιημένου υλικού και μη ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης φαινολών.

4.5.2 Ανάλυση και σύγκριση των διαφορετικών αραιώσεων του λύματος, με ύψος στρώματος 5 cm

Χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικές αραιώσεις στο υγρό απόβλητο, προκειμένου να εντοπισθεί η βέλτιστη επιλογή με σκοπό την αποδοτικότερη προσρόφηση του ρύπου. Οι 3 αυτές αραιώσεις, 1/20, 1/40, 1/50, παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.11**).



Διάγραμμα 4.11: Σημαντικές καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικές αραιώσεις λύματος.

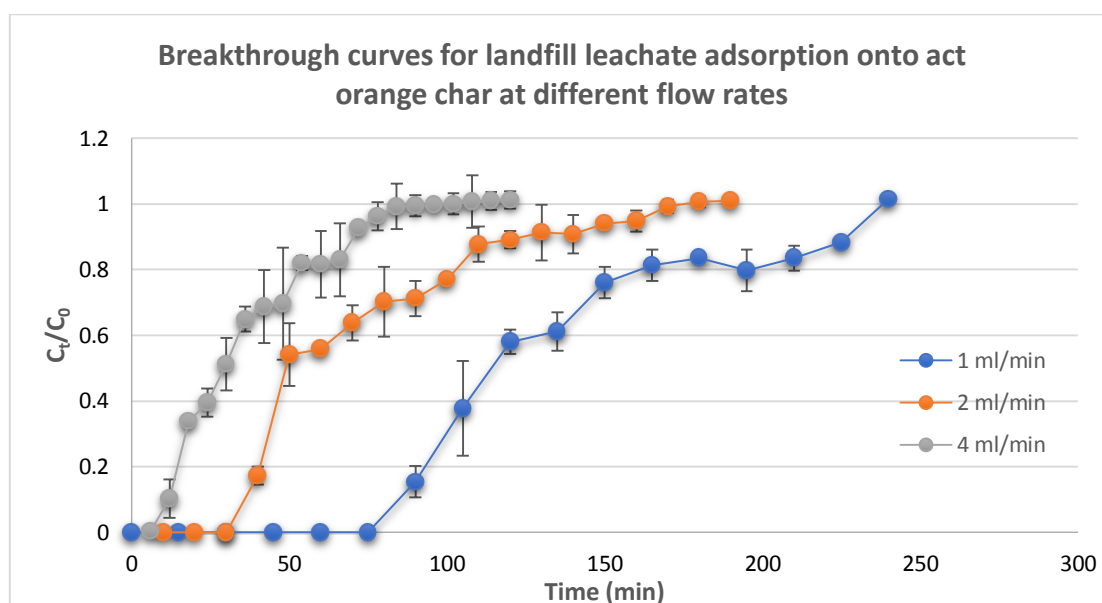
Για την αραιώση (1/20), μπορεί να παρατηρηθεί πως μετά την πρώτη μέτρηση η συγκέντρωση ξεκινά να αυξάνεται ιδιαίτερα, με αποτέλεσμα τα αποτελέσματα να μην είναι ιδιαίτερα καλά. Η ικανότητα προσρόφησης είναι χαμηλή, πιθανόν λόγω της μεγάλης πυκνότητας που διαθέτει το εξεταζόμενο διαστάλαγμα.

Όσον αφορά την αραιώση (1/40), ο κορεσμός αρχίζει να παρατηρείται μετά από 90 λεπτά πραγματοποίησης της πειραματικής διαδικασίας, γεγονός πιο θετικό καθώς η απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων συμβαίνει σε μεγαλύτερο βαθμό.

Στο πείραμα με την αραίωση (1/50), η συγκέντρωση αρχίζει να αυξάνεται μετά από τα 150 λεπτά του πειράματος δίνοντας έτσι την καλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση φαινολών από διαστάλαγμα. Η παραπάνω παρατήρηση μπορεί να επιβεβαιωθεί και από την ανάγκη διεκπεραίωσης του συγκεκριμένου πειράματος για ένα σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα (6 ώρες), λόγω του ότι η αύξηση της συγκέντρωσης πραγματοποιούνταν με πολύ χαμηλό ρυθμό. Επομένως, μπορεί να συμπεραθεί ότι όσο αυξάνεται το επίπεδο αραίωσης του εξεταζόμενου λύματος, τόσο βελτιώνεται και η απόδοση προσρόφησης φαινολικών ενώσεων μέσω βιο-εξανθρακώματος υπολειμμάτων πορτοκαλιού.

4.5.3 Ανάλυση και σύγκριση των διαφορετικών ταχυτήτων ροής του λύματος, με ύψος στρώματος 5 cm και αραίωση (1/40).

Μελετήθηκαν 3 διαφορετικές ταχύτητες ροής, προκειμένου να εντοπισθεί η βέλτιστη επιλογή ως προς την αποτελεσματική απομάκρυνση φαινολών από το υγρό δείγμα. Οι 3 ταχύτητες ροής που εξετάστηκαν είναι 1.12, 2.25 και 4.40 rpm. Αντιστοιχούν σε 1, 2 και 4 ml/min αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 4.12).



Διάγραμμα 4.12: Σημαντικές καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικές ταχύτητες ροής

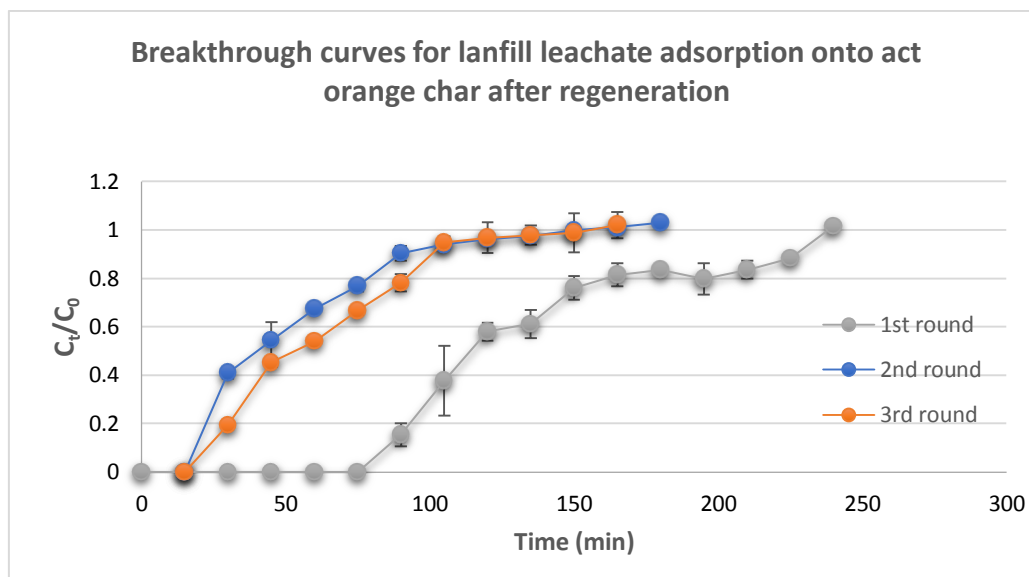
Στη μικρότερη ταχύτητα ροής, 1 ml/min, φαίνεται ο κορεσμός να ξεκινά σταδιακά μετά τα πρώτα 75 λεπτά πραγματοποίησης του πειράματος, σε αντίθεση με την ταχύτητα ροής 2 ml/min, όπου παρατηρείται μετά το χρονικό όριο των 30 λεπτών. Συνεπώς, μεταξύ των δύο ταχυτήτων ροής, η ταχύτητα του 1 ml/min είναι ιδανικότερη για τον επιθυμητό στόχο.

Όσον αφορά την ταχύτητα ροής 4 ml/min, παρατηρείται πως δεν έχει επιτευχθεί απόδοση απομάκρυνσης 100% ούτε ακόμη στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας, παρά τον συχνό χρόνο δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε (ανά 6 λεπτά). Η συγκεκριμένη συνθήκη, επομένως, δεν ήταν δυνατό να παρουσιάσει ιδανικά αποτελέσματα απομάκρυνσης, λόγω του ταχύτατου κορεσμού του υλικού.

Συμπερασματικά, όσο θα αυξηθεί η ταχύτητα ροής στο πείραμα, τόσο θα μειωθεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού. Η παραπάνω συνθήκη επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικές αναφορές, μερικές από τις οποίες είναι των Soto (Soto et al., 2017), De Franco (De Franco et al., 2017) και Khadhri (Khadhri et al., 2018).

4.5.4 Ανάλυση και σύγκριση των διαφορετικών κύκλων αναγέννησης του προσροφητικού υλικού, με ύψος στρώματος 5 cm και αραιώση (1/40).

Πραγματοποιήθηκαν 3 κύκλοι πειραμάτων προσρόφησης με τη χρήση βιο-εξανθρακώματος από υπολείμματα πορτοκαλιού, για την εξέταση των αποτελεσμάτων ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας για τις 3 περιπτώσεις (**Διάγραμμα 4.13**).



Διάγραμμα 4.13: Σημαντικές καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης.

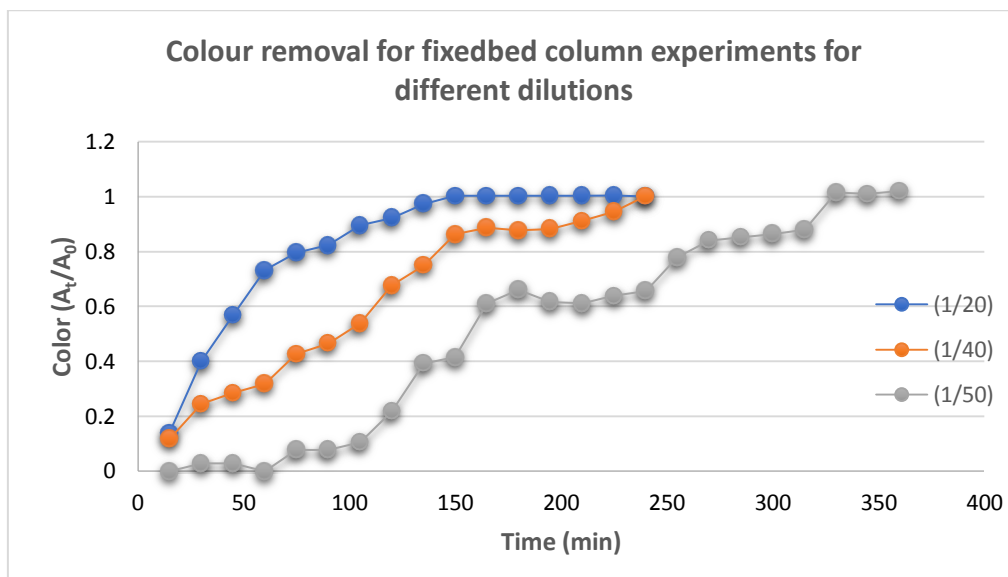
Στον πρώτο κύκλο πειραμάτων η αύξηση της συγκέντρωσης γίνεται αντιληπτή μετά από 90 λεπτά, ενώ στον δεύτερο και στον τρίτο παρατηρείται μετά από τα πρώτα 15 λεπτά, δηλαδή μετά από την πρώτη μόλις τιμή δειγματοληψίας (ανά 15 λεπτά). Η διαφορά είναι αρκετά έντονη καθώς ο κορεσμός στους 2 τελευταίους κύκλους πραγματοποιείται πολύ νωρίς οδηγώντας σε πολύ μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης, από αυτές του πρώτου κύκλου, πολύ πιο σύντομα. Επομένως, το προσροφητικό υλικό μετά από τον πρώτο κύκλο πειραμάτων χάνει σε ένα πολύ μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητά του ως προς την απομάκρυνση φαινόλων. Το παραπάνω συμπέρασμα έχει προκύψει και σε βιβλιογραφικές αναφορές, όπως των *Khadhri (Khadhri et al., 2018)*, όπου η προσροφητική ικανότητα μειώνεται όσο προχωράνε οι κύκλοι αναγέννησης του υλικού.

4.5.5 Ανάλυση και σύγκριση ως προς την απομάκρυνση χρώματος, για ύψος στρώματος 5 cm

4.5.5.1 Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές αραιώσεις του διασταλάγματος, για ταχύτητα ροής 1 ml/min

Όσον αφορά τις 3 διαφορετικές αραιώσεις που εξετάστηκαν πειραματικά, 1/20, 1/40, 1/50, μελετήθηκε η απομάκρυνση χρώματος που πραγματοποιήθηκε για την καθεμία. Τα αποτελέσματα τοποθετήθηκαν στο παρακάτω διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.13**) και συγκρίθηκαν ως προς τις αρχικές τιμές απομάκρυνσης για την κάθε αραιώση, A_0 . Οι τιμές αυτές είναι:

- $A_0 = 0,192$ για την αραιώση 1/20
- $A_0 = 0,102$ για την αραιώση 1/40
- $A_0 = 0,107$ για την αραιώση 1/50



Διάγραμμα 4.14: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές αραιώσεις

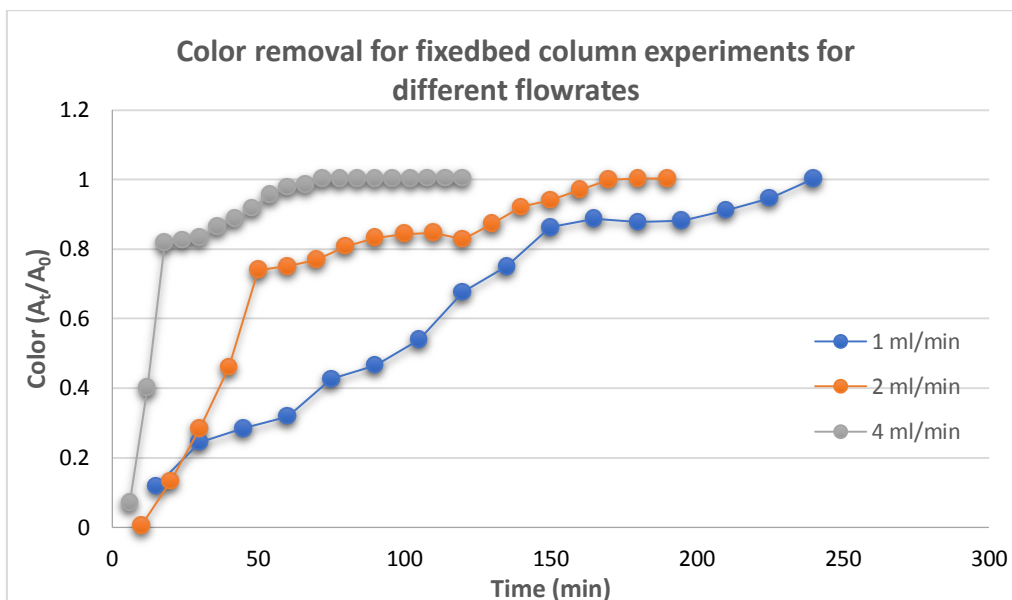
Με βάση το **Διάγραμμα 4.14**, μπορεί να παρατηρηθεί πως ο αποχρωματισμός του δείγματος διαρκεί περισσότερο για την αραιώση (1/50), καθώς το χρώμα αρχίζει σταδιακά να επανέρχεται μετά από τα πρώτα 60 λεπτά της πειραματικής διαδικασίας.

Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει για την αραιώση (1/20), καθώς οι τιμές αυξάνονται με ταχύ ρυθμό με αποτέλεσμα η απομάκρυνση χρώματος των δειγμάτων να μην είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική. Το πείραμα για την αραιώση (1/40) βρίσκεται στη μέση, λόγω της σχετικά ομαλής αύξησης των τιμών, χωρίς όμως η απομάκρυνση του χρώματος να παρουσιάζει ιδανικές τιμές.

Επομένως, όσο η αραιώση του διασταλάγματος αυξάνεται τόσο αυξάνεται η απομάκρυνση του χρώματος των δειγμάτων, η οποία ταυτόχρονα διατηρείται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

4.5.5.2 Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές ταχύτητες ροής του διασταλάγματος, για αραιώση (1/40)

Μελετήθηκε η απομάκρυνση χρώματος για τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τα πειράματα με ταχύτητες ροής 1, 2 και 4 ml/min. Η αρχική απομάκρυνση του δείγματος, για την αραιώση (1/40) είναι $A_0 = 0,102$ και στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται τα αποτελέσματα των διαφορετικών ταχυτήτων ροής (**Διάγραμμα 4.15**).

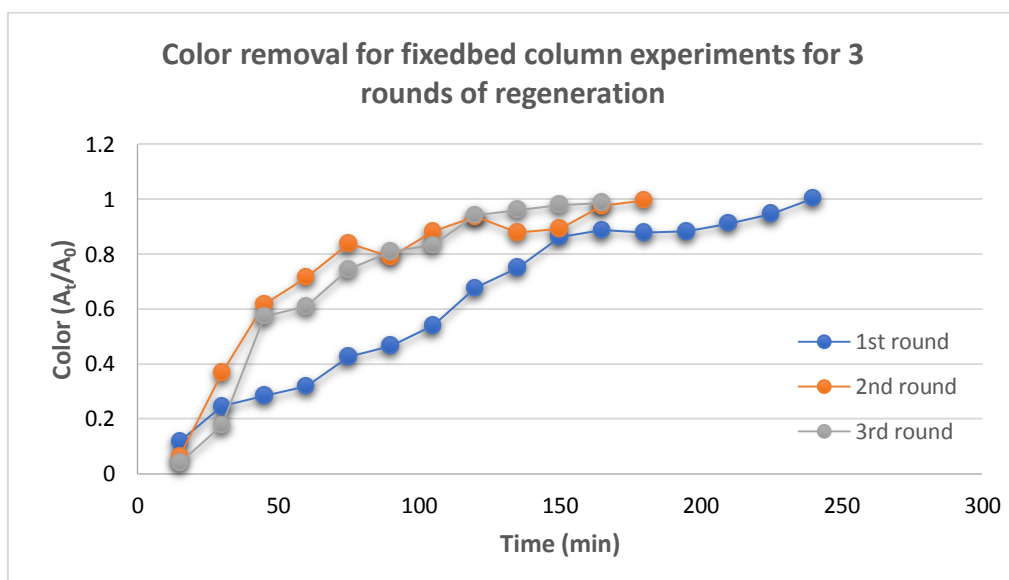


Διάγραμμα 4.15: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές ταχύτητες ροής

Με ταχύτητα ροής 4 ml/min, παρατηρείται μία μικρή και σύντομη απομάκρυνση χρώματος του δείγματος καθώς οι τιμές αυξάνονται και το χρώμα επανέρχεται στην αρχική του μορφή σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Πιο συγκεκριμένα, μέσα στην πρώτη ώρα από την έναρξη του πειράματος το αρχικό χρώμα του δείγματος έχει σχεδόν επανέλθει.

Πιο ομαλή μετάβαση παρατηρείται για την ταχύτητα ροής 1 ml/min, όπου οι τιμές αυξάνονται σχετικά αργά και το χρώμα επανέρχεται πλήρως μετά από 240 λεπτά διεξαγωγής του πειράματος. Για την ταχύτητα ροής 2 ml/min, δίνεται μία ενδιάμεση εικόνα, αφού η αύξηση των τιμών δεν είναι ιδιαίτερα απότομη, όπως με την ταχύτητα ροής 4 ml/min, ενώ το αρχικό χρώμα επανέρχεται μετά από περίπου 160 λεπτά.

4.5.5.3 Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης, για αραιώση (1/40) και ταχύτητα ροής 1 ml/min



Διάγραμμα 4.16: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης

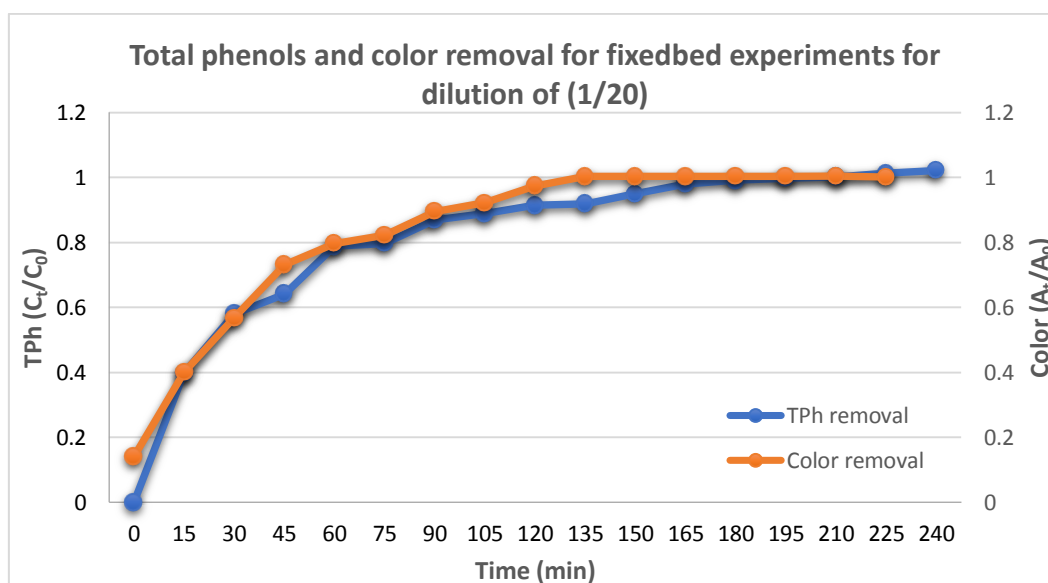
Με τον ίδιο τρόπο, μπορεί να παρατηρηθεί πως η απομάκρυνση χρώματος για τον πρώτο κύκλο πραγματοποιείται με πιο ομαλό ρυθμό με σταδιακή επαναφορά της αρχικής τιμής μετά από περίπου 3 ώρες και 30 λεπτά. Για τον δεύτερο και τρίτο κύκλο της αναγέννησης του προσροφητικού υλικού, παρατηρούνται αρκετές ομοιότητες κατά την πειραματική διαδικασία, με τον δεύτερο κύκλο ωστόσο να διατηρεί την

απομάκρυνση του χρώματος για λίγο μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Πιο συγκεκριμένα, για τον δεύτερο κύκλο η επαναφορά του αρχικού χρώματος ξεκινά μετά από περίπου 165 λεπτά, ενώ για τον τρίτο κύκλο περίπου 120 λεπτά.

4.5.6 Συγκεντρωτικά διαγράμματα απομάκρυνσης φαινολών και χρώματος, για ταχύτητα ροής 1 ml/min και ύψος στρώματος 5 cm

- Αραίωση (1/20)

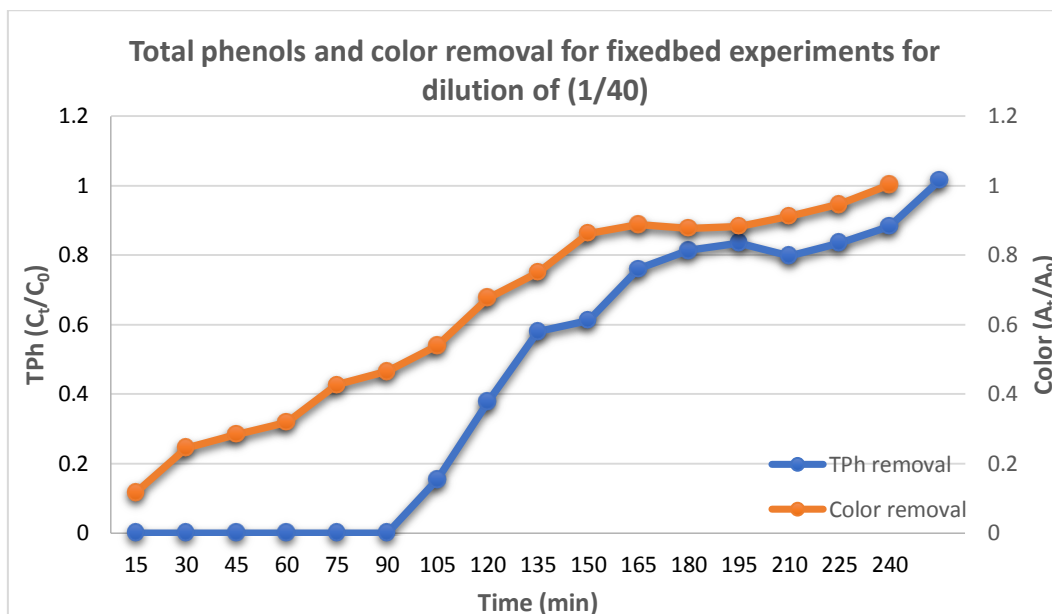
Με βάση το παρακάτω διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.17**), το οποίο παρουσιάζει την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων και χρώματος σε δείγμα διασταλάγματος με αραίωση, γίνεται αντιληπτό πως για τη συγκεκριμένη αραίωση η απομάκρυνση φαινολών και χρώματος παρουσιάζει μία σχετικά κοινή πορεία καθώς η προσροφητική ικανότητα αρχίζει να ελαττώνεται σημαντικά πριν από την πρώτη ώρα (60 λεπτά) της πειραματικής διαδικασίας, όπως αντίστοιχα και η ικανότητα απομάκρυνσης χρώματος από τα δείγματα.



Διάγραμμα 4.17: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την αραίωση (1/20)

- Αραίωση (1/40)

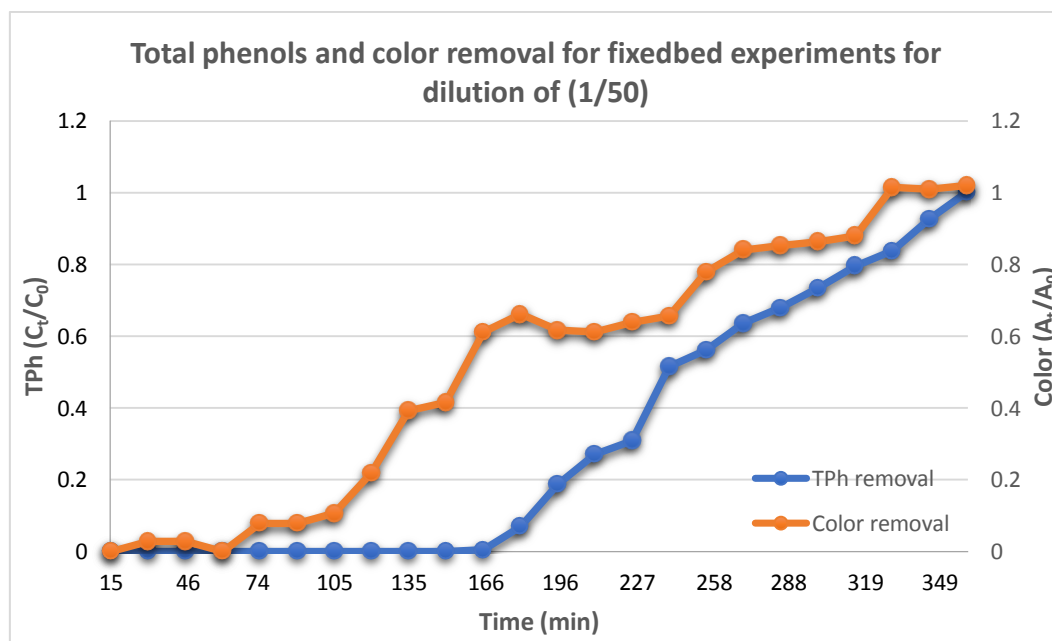
Για το πείραμα με αραίωση διασταλάγματος (1/40) δημιουργήθηκε το παρακάτω διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.18**), το οποίο παρουσιάζει την ικανότητα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων και χρώματος από το δείγμα. Όσον αφορά την πρώτη απομάκρυνση, το δείγμα, αφού κορεστεί μετά τα πρώτα 90 λεπτά της διαδικασίας, αρχίζει να εμφανίζει σταδιακή αύξηση της συκέντρωσης του. Αυτό πραγματοποιείται με χαμηλότερο ρυθμό από ότι συμβαίνει για την ιδιότητα απομάκρυνσης χρώματος. Πιο συγκεκριμένα, το χρώμα επαναφέρεται γρηγορότερα, καθώς εμφανίζει και μεγαλύτερες τιμές για μικρότερο χρονικό διάστημα.



Διάγραμμα 4.18: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την αραιώση (1/40)

- Αραιώση (1/50)

Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν και για το πείραμα αραιώσης (1/50), όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.19**). Όσον αφορά την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων από το εξεταζόμενο δείγμα, ο κορεσμός παρατηρείται να ξεκινάει μετά από 166 λεπτά και να αυξάνεται με χαμηλό ρυθμό. Η επαναφορά του αρχικού χρώματος ξεκινάει σταδιακά μετά από περίπου 60 λεπτά από την αρχή του πειράματος. Επομένως, η απομάκρυνση φαινολών πραγματοποιείται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και με είναι πιο αποτελεσματική απ' ό,τι η απομάκρυνση του χρώματος, για το πείραμα αραιώσης (1/50).

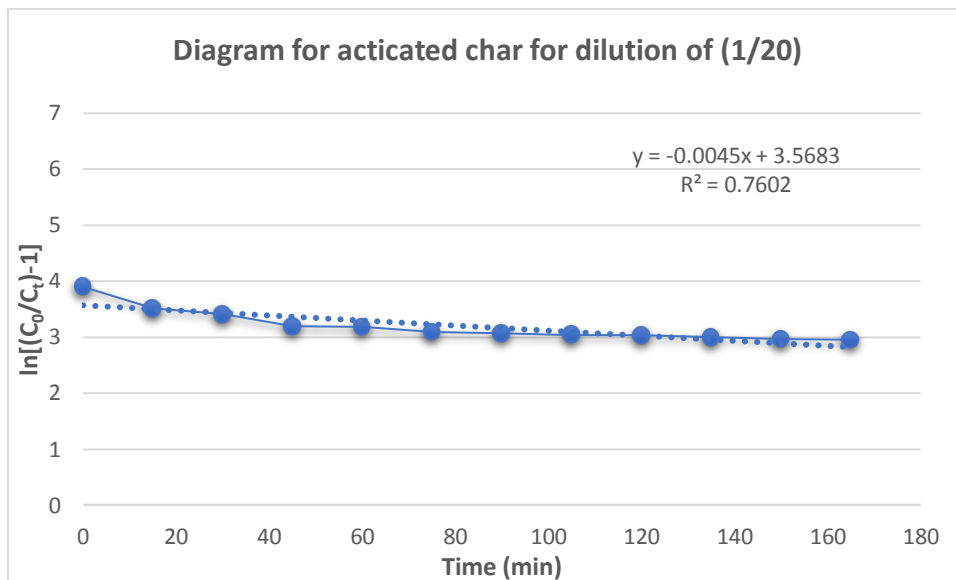


Διάγραμμα 4.19: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την αραιώση (1/50)

4.6 Μοντελοποίηση αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης με στήλες

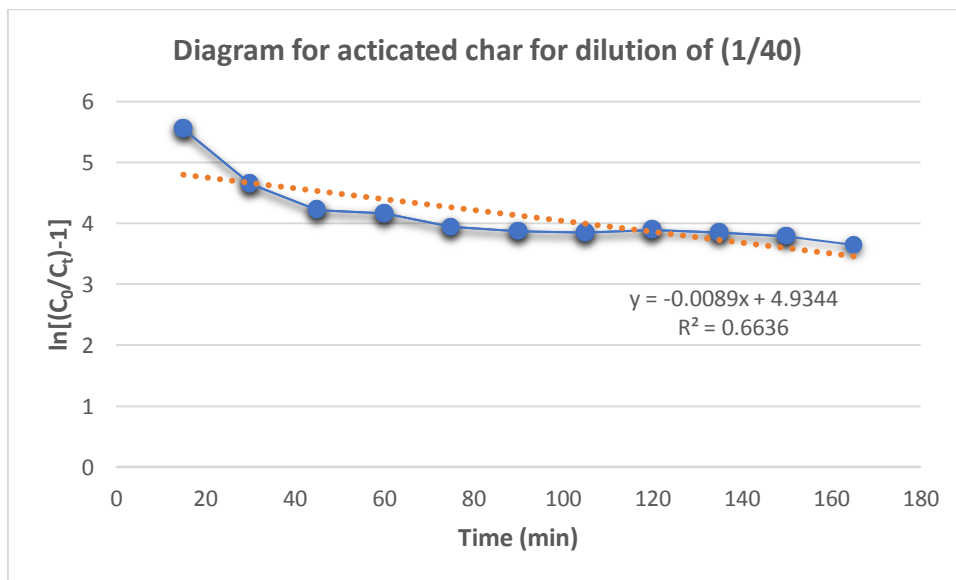
4.6.1 Μοντέλο Thomas

Στο διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.20**) παρουσιάζεται η γραφική παράσταση που προκύπτει για διαστάλαγμα αραίωσης (1/20), όπου η τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 ισούται με 0,7602, τιμή όχι τόσο ικανοποιητική για να πραγματοποιηθεί η περιγραφή του μοντέλου.



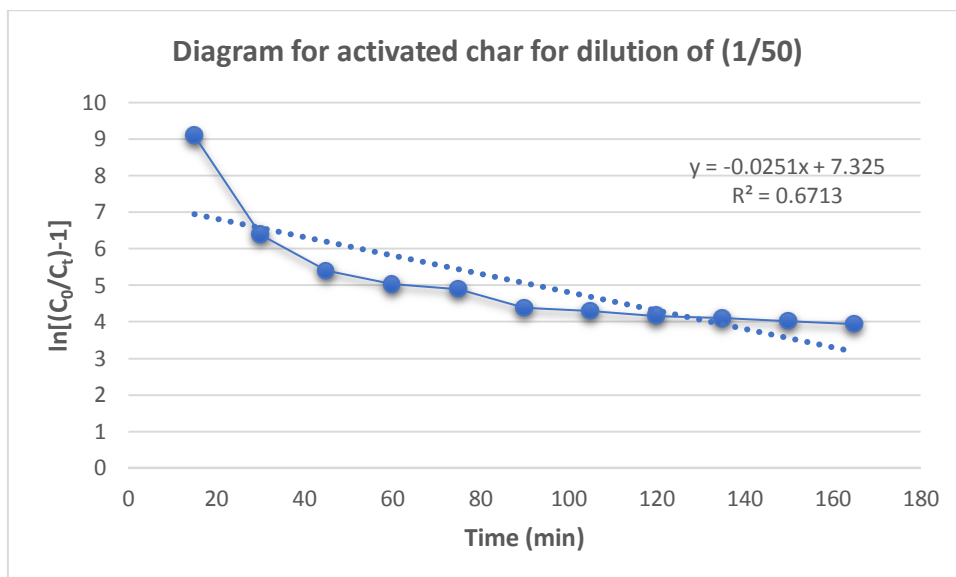
Διάγραμμα 4.20: Μοντέλο Thomas για αραίωση (1/20)

Στο επόμενο διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.21**), φαίνεται η απεικόνιση του μοντέλου Thomas για την αραίωση (1/40), όπου ο εξεταζόμενος συντελεστής R^2 ισούται με 0,6636, τιμή εξίσου χαμηλή.



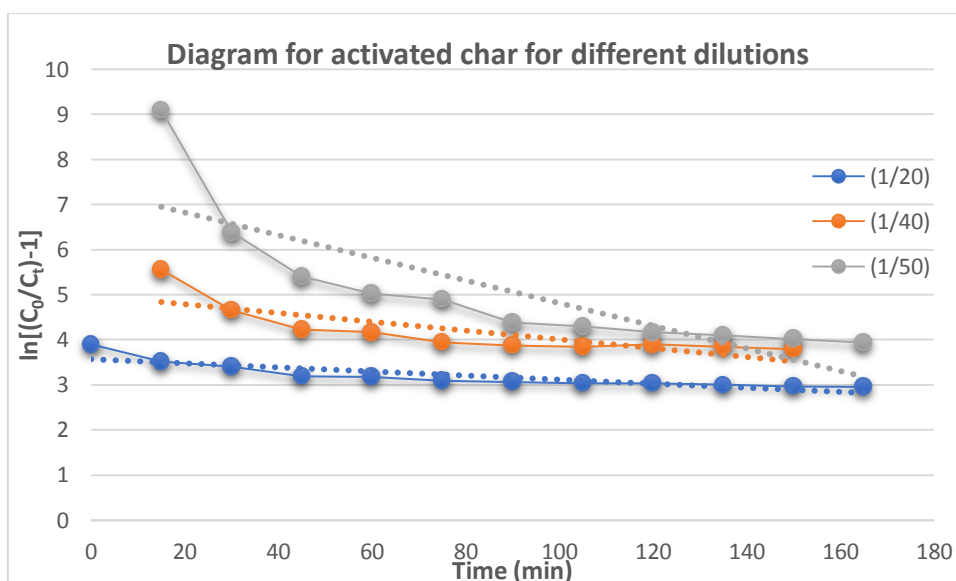
Διάγραμμα 4.21: Μοντέλο Thomas για αραίωση (1/40)

Τέλος, στο **Διάγραμμα 4.22** εμφανίζεται ο συντελεστής συσχέτισης R^2 για αραίωση διασταλάγματος (1/50), ο οποίος έχει την τιμή 0,6713.



Διάγραμμα 4.22: Μοντέλο Thomas για αραιώση (1/50)

Συμπερασματικά, όπως παρουσιάζεται και στο συγκεντρωτικό διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.23**), το μοντέλο Thomas θα περιγράψει καλύτερα το πείραμα αραιώσης (1/20), λόγω του μεγαλύτερου συντελεστή συσχέτισης R^2 που εμφανίζει. Η περιγραφή του πειράματος αραιώσης (1/40) θα εμφανίσει τα λιγότερο αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα, λόγω της χαμηλότερης τιμής που έχει ο συντελεστής συσχέτισης.



Διάγραμμα 4.23: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μοντέλου Thomas για διαφορετικές αραιώσεις

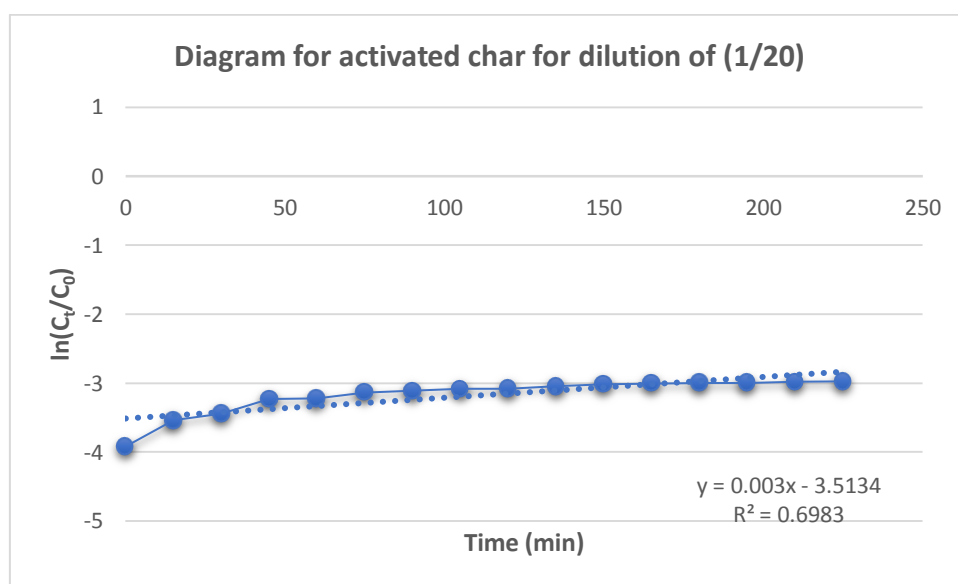
Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 4.7**), παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μοντελοποίηση των διαφορετικών αραιώσεων του διασταλάγματος που εξετάστηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Παρατηρείται ότι, όσο αυξάνεται ο βαθμός αραιώσης του διασταλάγματος τόσο αυξάνεται η σταθερά του μοντέλου (k_{TH}), ενώ η ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί (q_0) μειώνεται. Επομένως, η αραιώση που επιλέγεται είναι η (1/20), καθώς κατά το συγκεκριμένο πείραμα εμφανίζεται η μεγαλύτερη τιμή q_0 , ίση με 220,045 mg/g.

Πίνακας 4.7: Τιμές Μοντέλου Thomas

<i>Thomas Model</i>						
Αραίωση	Q (mL/min)	z (cm)	C ₀ (mg/L)	k _{TH} (mL/mg*min)	q ₀ (mg/g)	R ²
(1/20)	1	5	14,8	0,001267	220,045	0,7602
(1/40)	1	5	7,38	0,005025	76,718	0,6636
(1/50)	1	5	5,90	0,011817	48,426	0,6713

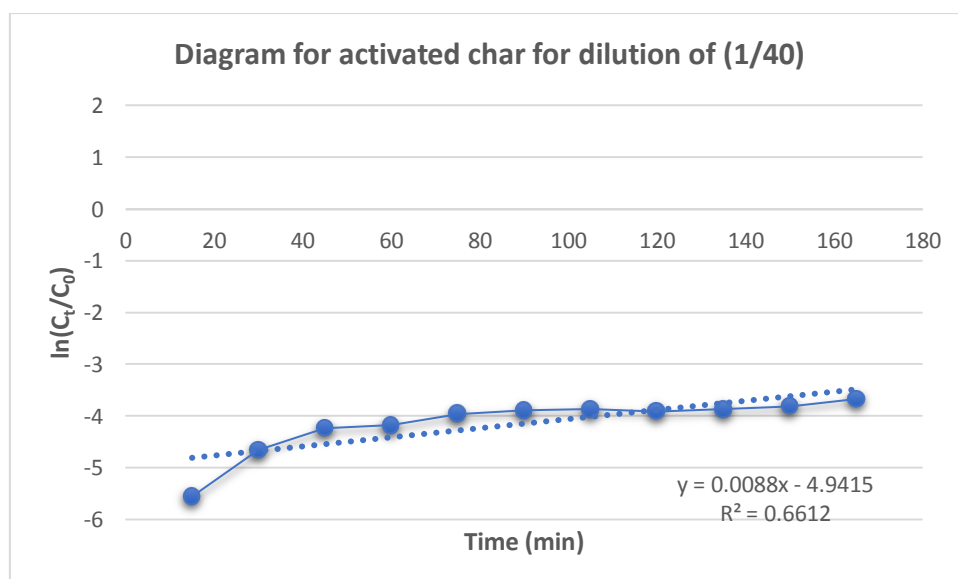
4.6.2 Μοντέλο Bohart – Adams

Στο **Διάγραμμα 4.24**, φαίνεται η γραφική απεικόνιση του συγκεκριμένου μοντέλου για αραίωση (1/20), η οποία υπολογίζει την τιμή του συντελεστή συσχέτισης R² ίση με 0,6983. Το μοντέλο, λοιπόν, δεν περιγράφει αποτελεσματικά το συγκεκριμένο πείραμα.



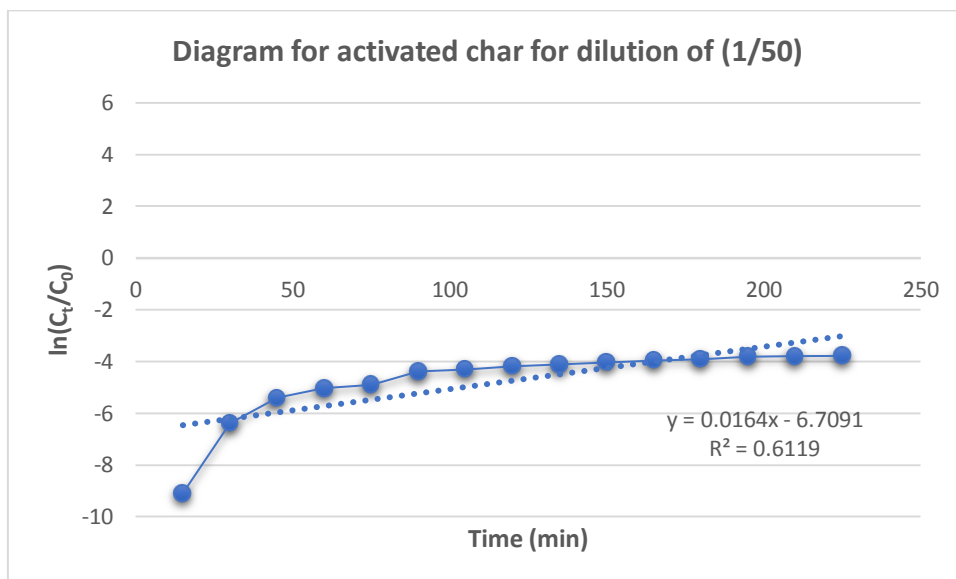
Διάγραμμα 4.24: Μοντέλο Bohart – Adams για αραίωση (1/20)

Ακολουθεί το **Διάγραμμα 4.25**, όπου για την αραίωση διασταλάγματος (1/40) προκύπτει συντελεστής συσχέτισης R² ίσος με 0,6612, τιμή επίσης μη ικανοποιητική για την περιγραφή του πειράματος.



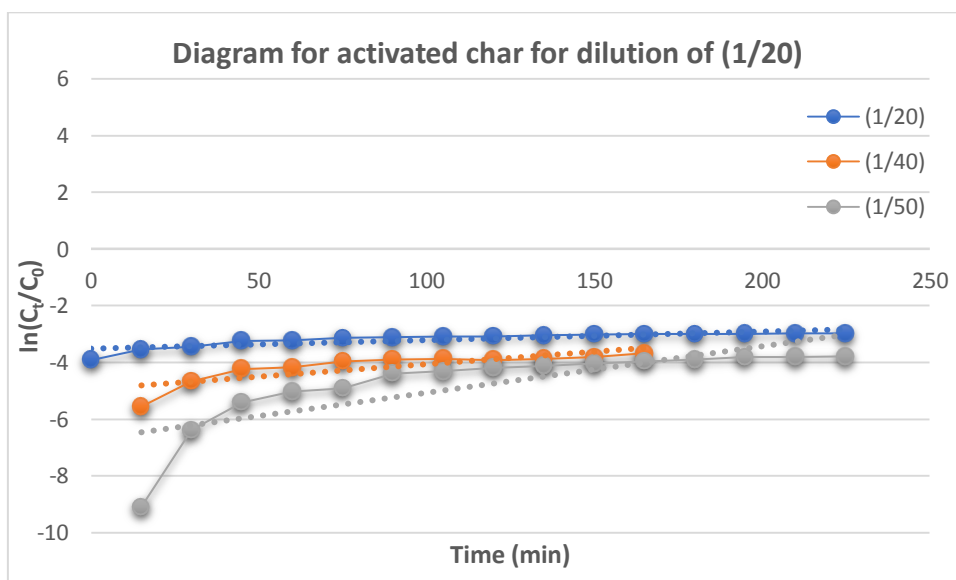
Διάγραμμα 4.25: Μοντέλο Bohart – Adams για αραίωση (1/40)

Όσον αφορά την γραφική αναπαράσταση του μοντέλου για το πείραμα με αραιώση (1/50), προκύπτει το **Διάγραμμα 4.26**, όπου ο συντελεστής εμφανίζει τιμή 0,6119 αποτυγχάνοντας ξανά να περιγράψει με τον επιθυμητό τρόπο το πείραμα.



Διάγραμμα 4.26: Μοντέλο Bohart – Adams για αραιώση (1/50)

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για το μοντέλο Bohart – Adams, όπως παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 4.27**, προκύπτει ότι το πείραμα με αραιώση διασταλάγματος (1/20) περιγράφεται καλύτερα από τα άλλα δύο, χωρίς όμως να αποτελεί αντιπροσωπευτική περιγραφή αυτού, καθώς η τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 είναι ιδιαίτερα χαμηλή.



Διάγραμμα 4.27: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μοντέλου Bohart - Adams για διαφορετικές αραιώσεις

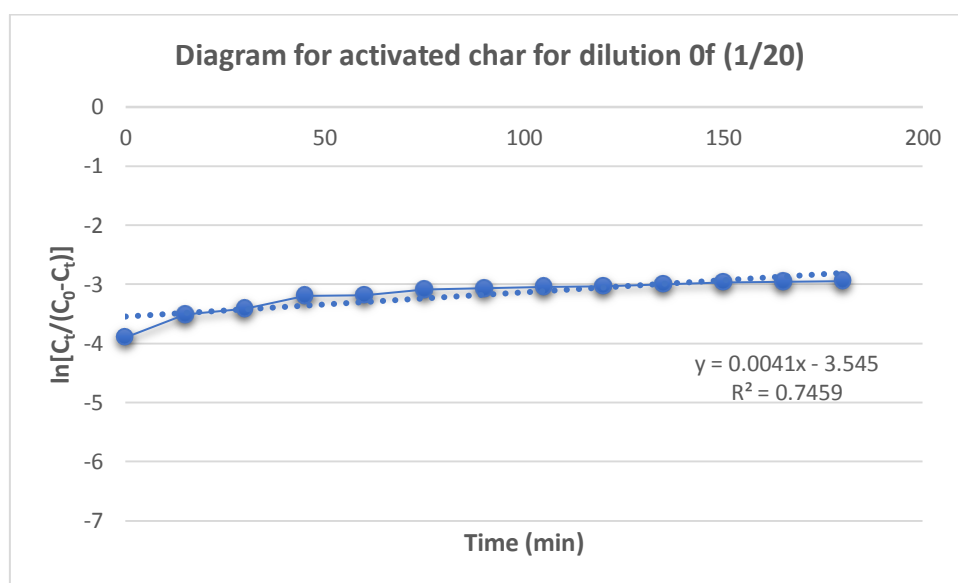
Η μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων μέσω του μοντέλου Bohart – Adams παρουσιάζεται στο παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 4.8**), στον οποίο μπορεί να παρατηρηθεί πως όσο αυξάνεται η αραιώση του διασταλάγματος τόσο αυξάνεται και η σταθερά k_{BA} στο εξεταζόμενο πείραμα. Για το πείραμα αραιώσης (1/20) εμφανίζεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση κορεσμού με τιμή 497542,13, επομένως είναι και αυτό που εμφανίζεται το καλύτερο αποτέλεσμα με το εξεταζόμενο μοντέλο προσρόφησης.

Πίνακας 4.8: Τιμές Μοντέλου Bohart – Adams

<i>Bohart - Adams Model</i>						
Αραίωση	Q (mL/min)	z (cm)	C ₀ (mg/L)	k _{BA} (mL/mg*min)	N ₀ (mg/L)	R ²
(1/20)	1	5	14,8	4,24E-05	497542,13	0,6983
(1/40)	1	5	7,38	0,000184	160866,15	0,6612
(1/50)	1	5	5,9	0,000193	208052,199	0,6119

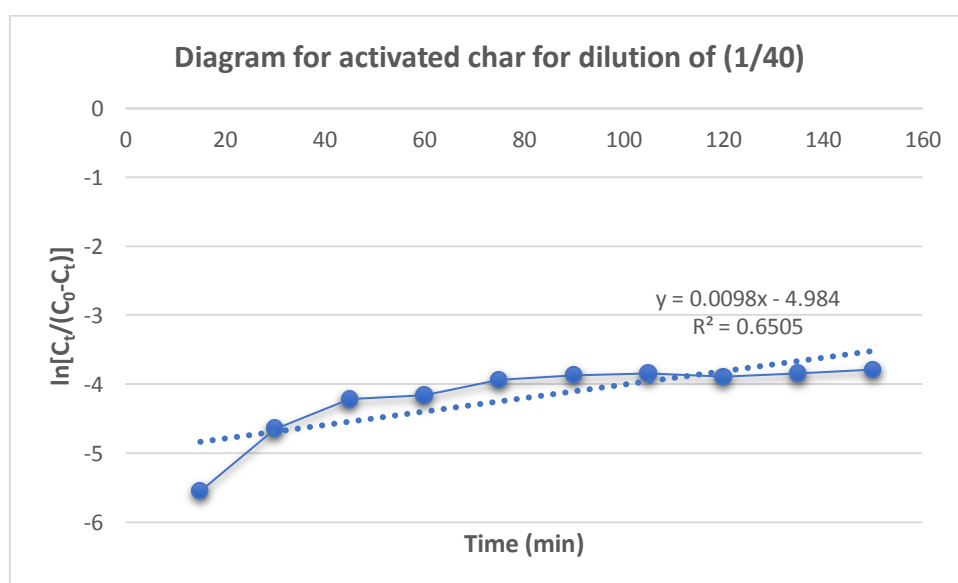
4.6.3 Μοντέλο Yoon- Nelson

Με βάση το παρακάτω διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.27**), παρουσιάζεται η περιγραφή του πειράματος αραίωσης (1/20) από το μοντέλο Yoon – Nelson, δίνοντας συντελεστή συσχέτισης R² ίσο με 0,7459.



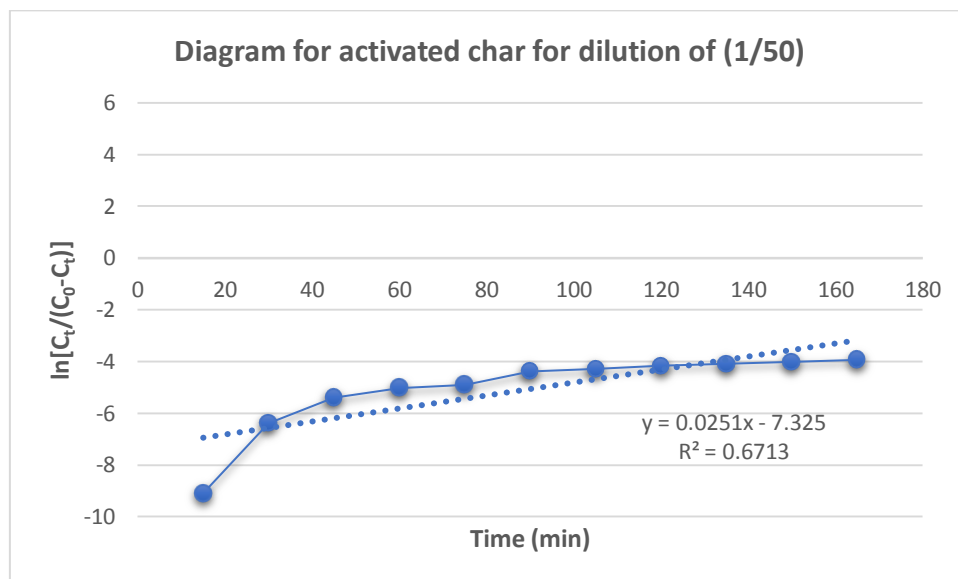
Διάγραμμα 4.28: Μοντέλο Yoon - Nelson για αραίωση (1/20)

Ακολουθεί το **Διάγραμμα 4.29**, όπου περιγράφεται το πείραμα με αραίωση διασταλάγματος (1/40) από το μοντέλο προσρόφησης Yoon – Nelson. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης R² ισούται με 0,6505 και δεν παρουσιάζει ικανοποιητικό αποτέλεσμα ως προς την πειραματική περιγραφή από το μοντέλο προσρόφησης.



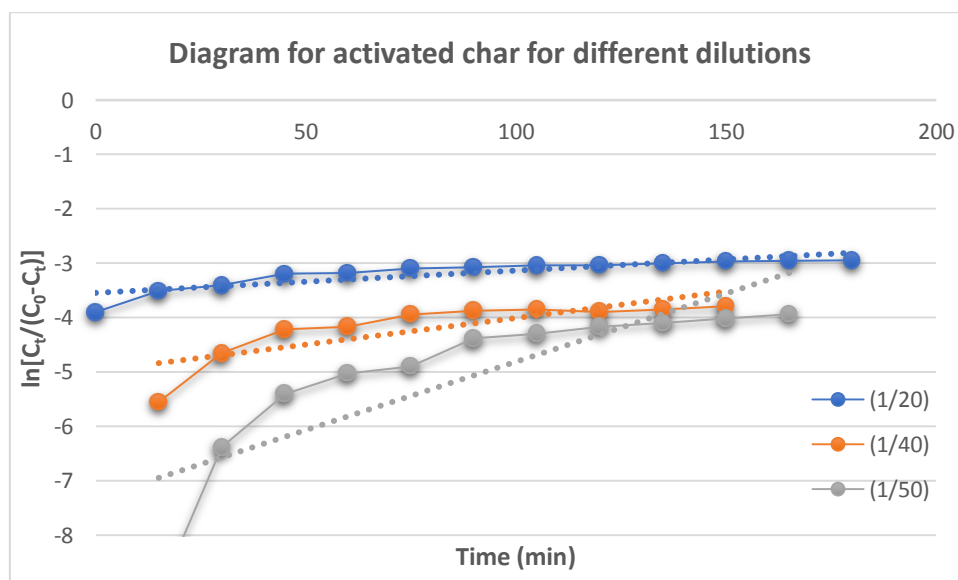
Διάγραμμα 4.29: Μοντέλο Yoon – Nelson για αραίωση (1/40)

Η πειραματική περιγραφή του πειράματος αραίωσης (1/50) από το μοντέλο Yoon – Nelson, παρατίθεται στο **Διάγραμμα 4.29**, που ακολουθεί παρακάτω. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 (0,6713), επίσης, δεν είναι ιδιαίτερα αποδοτική, όπως παρατηρήθηκε και για το προηγούμενο πείραμα.



Διάγραμμα 4.30: Μοντέλο Yoon – Nelson για αραίωση (1/50)

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα (**Διάγραμμα 4.30**) που ακολουθεί, εμφανίζονται τα πειράματα και για τις τρεις αραιώσεις όπως περιγράφονται από το μοντέλο προσρόφησης Yoon – Nelson. Το πείραμα αραίωσης (1/20) περιγράφεται με καλύτερο τρόπο λόγω του μεγαλύτερου συντελεστή συσχέτισης που εμφανίζει. Ωστόσο, μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα αποτελέσματα συγκλίνουν αρκετά με αυτά του μοντέλου Thomas, καθώς οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των δύο είναι αρκετά παρόμοιοι.



Διάγραμμα 4.31: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μοντέλου Yoon - Nelson για διαφορετικές αραιώσεις

Παρακάτω παρουσιάζεται ο **Πίνακας 4.9**, όπου έχει πραγματοποιηθεί η μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων με τη χρήση του μοντέλου προσρόφησης Yoon – Nelson. Με βάση τα δεδομένα που προκύπτουν, το πείραμα με αραίωση (1/20) εμφανίζει τον μεγαλύτερο χρόνο που χρειάζεται για να προσροφηθεί το 50 % (τ), δηλαδή 194542,7, και σχετικά χαμηλή τιμή σταθεράς k_{YN} , δηλαδή $1,82 \cdot 10^{-5}$. Επομένως, επιλέγεται η συγκεκριμένη αραίωση για περαιτέρω μετρήσεις εφόσον εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά.

Πίνακας 4.9: Τιμές Μοντέλου Yoon - Nelson

<i>Yoon - Nelson Model</i>						
Αραίωση	Q (mL/min)	z (cm)	C _o (mg/L)	k _{YN} (mL/mg*min)	τ (min)	R ²
(1/20)	1	5	14,8	1,82E-05	194542,7	0,7459
(1/40)	1	5	7,38	4,36E-05	114428,6	0,6505
(1/50)	1	5	5,9	6,97E-05	105059,8	0,6713

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κύρια συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα εξής:

- ❖ Με βάση την ανάλυση FTIR των υλικών, προέκυψε πως δεν παρατηρούνται πολλές κορυφές στο πυρολυμένο υλικό, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης. Το ενεργοποιημένο υλικό παρουσιάζει μηδενικές κορυφές, λόγω του ότι η ενεργοποίηση με KOH τις έχει καταστρέψει. Ωστόσο, είναι μία ικανοποιητική μέθοδος παραγωγής ενεργού άνθρακα.
- ❖ Οι αναλύσεις παρουσίασαν αρκετά μεγάλη μετατροπή των υπολειμμάτων σε άνθρακα, δίνοντας έμφαση στο ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα, το οποίο παρουσίασε ποσοστό άνθρακα 90,4%.
- ❖ Η ενεργοποίηση του υλικού με καυστικό κάλιο κρίθηκε αποτελεσματική, καθώς αύξησε σημαντικά την ειδική επιφάνεια, όπως έδειξαν οι αναλύσεις BET. Κάτι τέτοιο είχε ως αποτέλεσμα το συγκεκριμένο υλικό να εμφανίζει καλύτερη προσροφητική ικανότητα.
- ❖ Όσον αφορά τα πειράματα batch, η απόδοση των δύο υλικών προσδιορίστηκε με βάση τη δόση καθώς και τον χρόνο επίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πως για μεγαλύτερο χρόνο επίδρασης και μεγαλύτερη δόση προσροφητή, η ικανότητα προσρόφησης ήταν μεγαλύτερη. Το πυρολυμένο βιο-εξανθράκωμα παρουσίασε ποσοστό απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων 51,5 % για δόση 1 g , ενώ το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα για την ίδια δόση παρουσίασε ποσοστό απομάκρυνσης 50,5 %.
- ❖ Η ικανότητα απομάκρυνσης χρώματος για τα πειράματα batch ήταν ικανοποιητική, ωστόσο το πυρολυμένο υλικό θα δράσει καλύτερα, καθώς θα χρειαστεί λίγο παραπάνω χρόνο προτού αρχίσει η επαναφορά του αρχικού χρώματος.
- ❖ Στα πειράματα με στήλες, επιλέχθηκε το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα, καθώς ο κορεσμός επήλθε πολύ αργότερα από το πυρολυμένο υλικό, δηλαδή μετά από 150 λεπτά διεξαγωγής του πειράματος. Για τα εν λόγω πειράματα, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φαινολικών ενώσεων με βάση την επίδραση διαφορετικών αραιώσεων, ταχυτήτων ροής και κύκλων αναγέννησης.
- ❖ Εξετάστηκαν οι αραιώσεις (1/20), (1/40), (1/50). Προέκυψε πως όσο μεγαλύτερη αραιώση πραγματοποιήθηκε στο υγρό δείγμα τόσο καλύτερη προσροφητική ικανότητα θα παρουσιαστεί, καθώς για την αραιώση (1/50) ο κορεσμός άρχισε να εμφανίζεται μετά από τα πρώτα 150 λεπτά διεξαγωγής του πειράματος.
- ❖ Για τις διαφορετικές ταχύτητες ροής που μελετήθηκαν, προέκυψε ότι η ροή 1 mL/min ο κορεσμός ξεκίνησε μετά από τα πρώτα 75 λεπτά, σε αντίθεση με τις ροές 2 mL/min και 4 mL/min. Επομένως, όσο αυξάνεται η ταχύτητα ροής του υγρού δείγματος, τόσο θα μειωθεί η ικανότητα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων του προσροφητή.
- ❖ Τα πειράματα με στήλες πραγματοποιήθηκαν για 3 κύκλους αναγέννησης, με τον πρώτο κύκλο να εμφανίζεται τον χαμηλότερο ρυθμό κορεσμού, μετά από 90 λεπτά διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας. Όσο οι κύκλοι αναγέννησης του υλικού αυξάνονται, τόσο θα μειωθεί η ικανότητα προσρόφησης.
- ❖ Όσον αφορά την ικανότητα απομάκρυνσης χρώματος για τις διαφορετικές παραμέτρους που μελετήθηκαν στα συγκεκριμένα πειράματα, προέκυψε ότι είναι πιο αποδοτική στην μέγιστη αραιώση του υγρού δείγματος (1/50), σε χαμηλή ταχύτητα ροής (1 mL/min) και στον πρώτο κύκλο αναγέννησης του υλικού.
- ❖ Συγκριτικά, μπορεί να παρατηρηθεί πως η απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων για τις αραιώσεις (1/40) και (1/50) είναι καλύτερη από την απομάκρυνση χρώματος, καθώς πραγματοποιείται με χαμηλότερο ρυθμό κορεσμού από ότι ρυθμό επαναφοράς χρώματος.

- ❖ Η μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων μπόρεσε να πραγματοποιηθεί για τις διαφορετικές αραιώσεις του υγρού δείγματος. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η αραιώση τόσο θα αυξηθεί η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα q_0 (mg/g), η συγκέντρωση κορεσμού N_0 (mg/L), καθώς και ο χρόνος που απαιτείται για να προσροφηθεί το 50% του ρύπου τ (min). Υψηλότερες τιμές των παραπάνω εμφάνισε η αραιώση (1/20), την οποία περιέγραψε ικανοποιητικά το μοντέλο Thomas, δίνοντας συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,76$.
- ❖ Σε συνολικό βαθμό, τα αποτελέσματα που παρουσίασε η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία ήταν αρκετά ικανοποιητικά, με αποτέλεσμα τα αγροβιομηχανικά απόβλητα να μπορούν να λειτουργήσουν ως βιο-εξανθράκωμα χαμηλού κόστους.

6 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Οι προτεινόμενες μελλοντικές προτάσεις έρευνας θα μπορούσαν να είναι οι εξής:

- ✓ Διεξαγωγή εκτενέστερης μελέτης των πειραμάτων με στήλες με αλλαγές στις αραιώσεις του υγρού δείγματος, καθώς και στην ταχύτητα ροής του.
- ✓ Μελέτη απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων υγρού αποβλήτου διαφορετικής προέλευσης από τον ΧΥΤΑ.
- ✓ Χρήση διαφορετικού χημικού για την ενεργοποίηση του στερεού υλικού, ώστε να μελετηθεί η αποδοτικότητα του.
- ✓ Εφαρμογή μη- γραμμικών μοντέλων, με σκοπό την καλύτερη γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων και την κατανόηση αυτών.

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

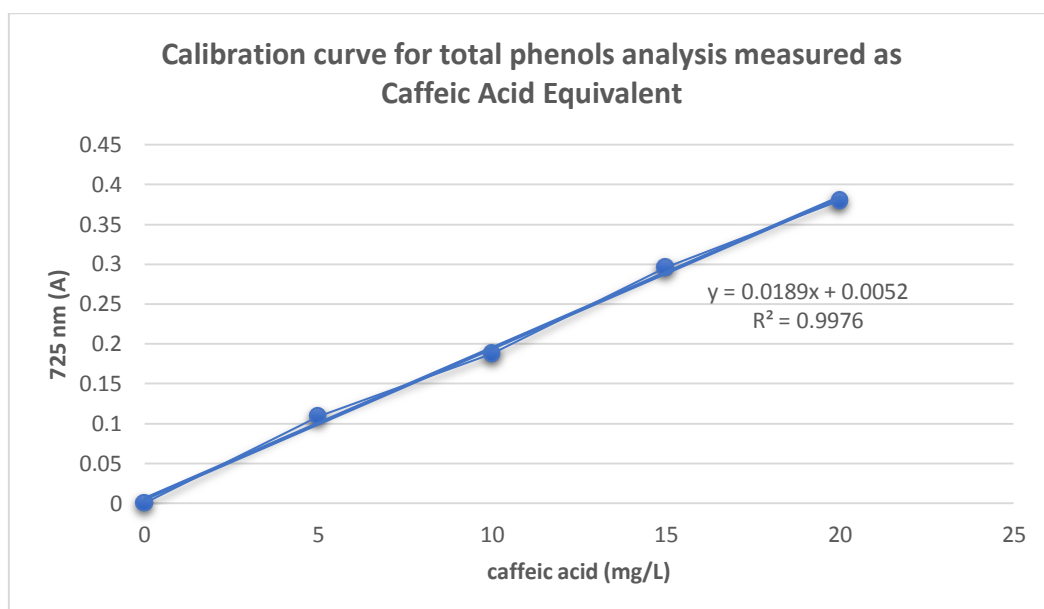
Agarwal, U. P. (2019). *Analysis of Cellulose and Lignocellulose Materials by Raman Spectroscopy: A Review of the Current Status. Molecules*, 24(9), 1659.

- AZIZ, H., ALIAS, S., ADLAN, M., FARIDAH, ASAARI, A., & ZAHARI, M. (2007). *Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes*. *Bioresource Technology*, 98(1), 218–220.
- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). *Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review*. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 277–296.
- Biswas, S., & Mishra, U. (2015). *Continuous Fixed-Bed Column Study and Adsorption Modeling: Removal of Lead Ion from Aqueous Solution by Charcoal Originated from Chemical Carbonization of Rubber Wood Sawdust*. *Journal of Chemistry*, 2015, 1–9.
- Chauhan, Y. P. (2018). *Packed Bed Adsorption study on phenol removal and its modelling*.
- Chen, H. (2015). *Lignocellulose biorefinery feedstock engineering*. *Lignocellulose Biorefinery Engineering*, 37–86.
- Chen, D., Yin, L., Wang, H., & He, P. (2014). *Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review*. *Waste Management*, 34(12), 2466–2486.
- De Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., Soares, R. de P., & Féris, L. A. (2017). *Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling*. *Journal of Cleaner Production*, 161, 947–956.
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). *Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review*. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40.
- Faizal, A. M., & Kutty, S. R. M. (2014). *Modelling of Adams-Bohart and Yoon-Nelson on the Removal of Oil from Water Using Microwave Incinerated Rice Husk Ash (MIRHA)*
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2009). *An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process*. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 54–60.
- Hasfalina, C. M., Maryam, R. Z., Luqman, C. A., & Rashid, M. (2012). *Adsorption of Copper (II) From Aqueous Medium In Fixed-Bed Column By Kenaf Fibres*. *APCBEE Procedia*, 3, 255–263.
- Kafshgari, F., Keshtkar, A. R., & Mousavian, M. A. (2013). *Study of Mo (VI) removal from aqueous solution: application of different mathematical models to continuous biosorption data*. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 10(1), 14.
- Khadhri, N., El Khames Saad, M., ben Mosbah, M., & Moussaoui, Y. (2018). *Batch and continuous column adsorption of indigo carmine onto activated carbon derived from date palm petiole*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- Kumar, K. V. (2006). *Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon*. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1538–1544.
- López-Cervantes, J., Sánchez-Machado, D. I., Sánchez-Duarte, R. G., & Correa-Murrieta, M. A. (2017). *Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent*. *Adsorption Science & Technology*, 36(1-2), 215–232.
- Matayeva, A., Basile, F., Cavani, F., Bianchi, D., & Chiaberge, S. (2019). *Development of Upgraded Bio-Oil Via Liquefaction and Pyrolysis*. *Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis*, 231–256.

- Metcalfe & Eddy, "Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση", Τόμος Β', 4^η Έκδοση, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ 200
- Miao, L., Yang, G., Tao, T., & Peng, Y. (2019). Recent advances in nitrogen removal from landfill leachate using biological treatments – A review. *Journal of Environmental Management*, 235, 178–185.
- Nageeb, M. (2013). *Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*.
- Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(3).
- Pietrzyk, D. J., & Frank C. W. (1979). *Analytical Chemistry (Second Edition)*, 500-516
- R., R., T., J., G., R. K., Jacob, S., R., R., & George, B. K. (2018). Adsorption performance of packed bed column for the removal of perchlorate using modified activated carbon. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 350–362.
- Santos, C. M., Dweck, J., Viotto, R. S., Rosa, A. H., & de Moraes, L. C. (2015). Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. *Bioresource Technology*, 196, 469–479.
- Soto, M. L., Moure, A., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (2017). Batch and fixed bed column studies on phenolic adsorption from wine vinasses by polymeric resins. *Journal of Food Engineering*, 209, 52–60.
- Stella Mary, G., Sugumaran, P., Niveditha, S., Ramalakshmi, B., Ravichandran, P., & Seshadri, S. (2016). Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 5(1), 43–53
- Wang, Z., Yang, C., Yang, Z., Brown, C. E., Hollebone, B. P., & Stout, S. A. (2016). Petroleum biomarker fingerprinting for oil spill characterization and source identification. *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics*, 131–254.
- Xie, Z., Guan, W., Ji, F., Song, Z., & Zhao, Y. (2014). Production of Biologically Activated Carbon from Orange Peel and Landfill Leachate Subsequent Treatment Technology. *Journal of Chemistry*, 2014, 1–9
- Xu, Z., Cai, J., & Pan, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 14(3), 155–176.
- Zevenbergen, C., Honders, A., Orbons, A. J., Viaene, W., Swennen, R., Comans, R. N. J., & van Hasselt, H. J. (1997). Immobilisation of heavy metals in contaminated soils by thermal treatment at intermediate temperatures. *Waste Materials in Construction - Putting Theory into Practice, Proceedings of the International Conference on the Environment and Technical Implications of Construction with Alternative Materials*, 661–672.
- Μ, Σκάρου. 20 "Διερεύνηση απομάκρυνσης φαινολών από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου με χρήση ενεργών υλικών".
- Σ, Κοντός. 2018 "Ανάκτηση και εμπλουτισμός φαινολικών ενώσεων από υγρά παραπροϊόντα με συνδυασμό μεθόδων διήθησης μεμβρανών και ψυχόμενης κρυστάλλωσης".
- Ζ, Γκούσκος. 2004 "Διαχείριση διασταλλαγμάτων από χώρο υγειονομικής ταφής απορριμμάτων".
- Β, Μακρυγιάννη. 2017 "Ανάπτυξη – αξιολόγηση ροφητικών και καταλυτικών υλικών από εξανθράκωμα πυρολυμένων ελαστικών για την απομάκρυνση ρύπων από την υδατική φάση".

- Δ, Γιαννακουδάκης. 2010 “Μελέτη της απομάκρυνσης χρωστικών από υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της προσρόφησης σε ενεργούς άνθρακες”.
- Κ, Πετρωτός. 2015 “Ανάπτυξη μεθόδου ολικής αξιοποίησης αποβλήτων ελαιοτριβείου για παραγωγή βιοδραστικών ουσιών υψηλής προστιθέμενης αξίας και αγρο-υλικών”.
- Κ, Τσαγκαράκης. 2015 “Βιοεξυγίανση χώρων διάθεσης απορριμμάτων”.
- Δ, Τσατήρης. 2009 “Απομάκρυνση ρύπων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα με στήλες προσρόφησης”.
- Δ, Μέμτσας. 2009 “Προσρόφηση τασενεργών ουσιών σε ενεργό άνθρακα”.
- Γ, Γιανναδάκης. 2017 “Μελέτη προσρόφησης του οξειδίου του γραφενίου σε άμμο παρουσία του αργιλικού μοντμοριλλονίτη”.
- Ρ, Μουργελά. 2018 “Προσρόφηση Ni (II) σε βιο-εξανθρακώματα (biochars) διαφορετικών ειδών βιομάζας”.
- Φ, Πελλέρα. 2010 “Προσρόφηση Cu (II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα (biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων”.

8 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Διάγραμμα: Καμπύλη βαθμονόμησης μεθόδου Folin – Ciocalteu

Πίνακας: Πείραμα batch για 4 h

	Char amount (g)	TPh removal (%)
Char	0,1	32
	0,2	33
	0,4	33
	1	44
	2	50
Act char	0,1	51
	0,2	57
	0,4	52
	1	59
	2	58

Πίνακας: Πείραμα batch για 1 d

	Char amount (g)	TPh removal (%)
Char	0,1	55
	0,2	54
	0,4	53,5
	1	55
	2	53,51
Act char	0,1	33,5
	0,2	35
	0,4	40
	1	51
	2	58

Πίνακας: Πείραμα κινητικής για 1 g/10 mL

	Time (min)	TPh removal (%)
--	------------	-----------------

Char	0,5	43
	1	44,5
	2	45,5
	4	47
	24	50
	48	51,5
Act char	0,5	22
	1	23
	2	30
	4	39
	24	48
	48	51

Πίνακας: Πειράματα με στήλες για διαφορετικές αραιώσεις

(1/20)		(1/40)		(1/50)	
Time (min)	C_t/C_0	Time (min)	C_t/C_0	Time (min)	C_t/C_0
0	0	0	0	0	0
15	0,397417443	15	0	15	0
30	0,580344244	30	0	30	0
45	0,641319845	45	0	45	0
60	0,788378646	60	0	60	0
75	0,797345646	75	0	75	0
90	0,869081647	90	0,154255318	90	0
105	0,888809047	105	0,377659572	105	0
120	0,913916647	120	0,579787231	120	0
135	0,919296847	135	0,611702124	135	0
150	0,949784647	150	0,760638294	150	0,004681649
165	0,980272447	165	0,813829783	165	0,07022473
180	0,991032847	180	0,835106379	180	0,187265946
195	0,998206448	195	0,797872336	195	0,271535621
210	1,001793248	210	0,835106379	210	0,308988811
225	1,012553648	225	0,882978719	225	0,514981351
240	1,021520648	240	1,015957441	240	0,561797837
				255	0,636704216
				270	0,678839054
				285	0,735018837
				300	0,79588027
				315	0,838015107
				330	0,926966432
				345	1,00187281
				360	1,025281053

Πίνακας: Πειράματα με στήλες για διαφορετικές ταχύτητες ροής

1.12 rpm	2.25 rpm	4.40 rpm
----------	----------	----------

Time (min)	C_t/C_0	Time (min)	C_t/C_0	Time (min)	C_t/C_0
0	0	10	0	6	0,003799392
15	0	20	0	12	0,102583586
30	0	30	0	18	0,338145895
45	0	40	0,17287234	24	0,395136776
60	0	50	0,540780139	30	0,51291793
75	0	60	0,558510635	36	0,649696045
90	0,154255318	70	0,638297869	42	0,687689966
105	0,377659572	80	0,702836667	48	0,696808507
120	0,579787231	90	0,712588333	54	0,820668689
135	0,611702124	100	0,771276592	60	0,816869297
150	0,760638294	110	0,87765957	66	0,830167173
165	0,813829783	120	0,890957442	72	0,927051667
180	0,835106379	130	0,9132875	78	0,963069904
195	0,797872336	140	0,908687938	84	0,992598779
210	0,835106379	150	0,941312052	90	0,995440724
225	0,882978719	160	0,948581555	96	0,996960481
240	1,015957441	170	0,992907796	102	1,000151971
		180	1,006737583	108	1,006930087
		190	1,01012234	114	1,009726439
				120	1,012006074

Πίνακας: Πειράματα με στήλες για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης

1 st round		2 nd round		3 rd round	
Time (min)	C_t/C_0	Time (min)	C_t/C_0	Time (min)	C_t/C_0
0	0	15	0	15	0
15	0	30	0,409190589	30	0,193604178
30	0	45	0,544038883	45	0,452895487
45	0	60	0,674464253	60	0,539325924
60	0	75	0,768888324	75	0,66724297
75	0	90	0,903778652	90	0,781331146
90	0,154255318	105	0,939763138	105	0,947277584
105	0,377659572	120	0,962243458	120	0,968020889
120	0,579787231	135	0,975735013	135	0,978392541
135	0,611702124	150	0,998215333	150	0,988764194
150	0,760638294	165	1,011706888	165	1,019879151
165	0,813829783	180	1,029692826	180	0
180	0,835106379				
195	0,797872336				

Πίνακας: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές αραιώσεις

(1/20)		(1/40)		(1/50)	
Time (min)	A_t/A_0	Time (min)	A_t/A_0	Time (min)	A_t/A_0
15	0,140625	15	0,117647059	15	0
30	0,401041667	30	0,245098039	30	0,028037383
45	0,567708333	45	0,284313725	45	0,028037383
60	0,731770833	60	0,318627451	60	0
75	0,796875	75	0,426470588	75	0,078504673
90	0,822916667	90	0,465686275	90	0,078504673
105	0,895833333	105	0,539215686	105	0,106542056

120	0,921875	120	0,676470588	120	0,218691589
135	0,973958333	135	0,75	135	0,392523364
150	1,002604167	150	0,862745098	150	0,414953271
165	1,002976354	165	0,887254902	165	0,611214953
180	1,003297917	180	0,87745098	180	0,661682243
195	1,003698453	195	0,882352941	195	0,61682243
210	1,003855729	210	0,911764706	210	0,611214953
225	1,004199875	225	0,946078431	225	0,639252336
240	1,00123546	240	1,00245098	240	0,656074766
				255	0,779439252
				270	0,841121495
				285	0,852336449
				300	0,863551402
				315	0,880373832
				330	1,014953271
				345	1,009345794
				360	1,020560748

Πίνακας: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές ταχύτητες ροής

1.12 rpm		2.25 rpm		4.40 rpm	
Time (min)	A_t/A_0	Time (min)	A_t/A_0	Time (min)	A_t/A_0
15	0,117647059	10	0,004901961	6	0,069607843
30	0,245098039	20	0,132352941	12	0,401960784
45	0,284313725	30	0,284313725	18	0,818627451
60	0,318627451	40	0,460784314	24	0,826078431
75	0,426470588	50	0,740196078	30	0,833333333
90	0,465686275	60	0,75	36	0,864573
105	0,539215686	70	0,769607843	42	0,887462
120	0,676470588	80	0,808823529	48	0,916666667
135	0,75	90	0,832156863	54	0,956253
150	0,862745098	100	0,843137255	60	0,978462
165	0,887254902	110	0,846785	66	0,985294118
180	0,87745098	120	0,828431373	72	1,001960784
195	0,882352941	130	0,87254902	78	1,002294118
210	0,911764706	140	0,921568627	84	1,002347059
225	0,946078431	150	0,941176471	90	1,002574726
240	1,00245098	160	0,970588235	96	1,002838431
		170	1	102	1,002980392
		180	1,002941176	108	1,00326453
		190	1,002941176	114	1,003539216
				120	1,003482353

Πίνακας: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης

1 st round		2 nd round		3 rd round	
Time (min)	A_t/A_0	Time (min)	A_t/A_0	Time (min)	A_t/A_0
15	0,117647059	15	0,06372549	15	0,039215686
30	0,245098039	30	0,367647059	30	0,176470588
45	0,284313725	45	0,617647059	45	0,573529412
60	0,318627451	60	0,715686275	60	0,608823529
75	0,426470588	75	0,838235294	75	0,745098039

90	0,465686275	90	0,789215686	90	0,808823529
105	0,539215686	105	0,882352941	105	0,833333333
120	0,676470588	120	0,93627451	120	0,941176471
135	0,75	135	0,87745098	135	0,960784314
150	0,862745098	150	0,892156863	150	0,9785476
165	0,887254902	165	0,975490196	165	0,985294118
180	0,87745098	180	0,995098039		
195	0,882352941				
210	0,911764706				
225	0,946078431				
240	1,00245098				

Πίνακας: Μοντέλο Thomas

(1/20)		(1/40)		(1/50)	
K _{th}	q _o	K _{th}	q _o	K _{th}	q _o
0	0	0,080397471	4,794926966	0,283615819	2,017749315
0,02027027	13,75282292	0,040198735	9,589853933	0,14180791	4,03549863
0,010135135	27,50564583	0,026799157	14,3847809	0,094538606	6,053247946
0,006756757	41,25846875	0,020099368	19,17970787	0,070903955	8,070997261
0,005067568	55,01129167	0,016079494	23,97463483	0,056723164	10,08874658
0,004054054	68,76411458	0,013399578	28,7695618	0,047269303	12,10649589
0,003378378	82,5169375	0,011485353	33,56448876	0,040516546	14,12424521
0,002895753	96,26976042	0,010049684	38,35941573	0,035451977	16,14199452
0,002533784	110,0225833	0,008933052	43,1543427	0,031512869	18,15974384
0,002252252	123,7754063	0,008039747	47,94926966	0,028361582	20,17749315
0,002027027	137,5282292	0,007308861	52,74419663	0,025783256	22,19524247
0,001842752	151,2810521	0,006699789	57,5391236	0,023634652	24,21299178
0,001689189	165,033875	0,006184421	62,33405056	0,021816601	26,2307411
0,001559252	178,7866979	0,005742676	67,12897753	0,020258273	28,24849041
0,001447876	192,5395208	0,005359831	71,92390449	0,018907721	30,26623973
0,001351351	206,2923438	0,005024842	76,71883146	0,017725989	32,28398904
0,001266892	220,0451667			0,016683283	34,30173836
				0,015756434	36,31948767
				0,014927148	38,33723699
				0,014180791	40,3549863
				0,013505515	42,37273562
				0,012891628	44,39048494
				0,012331123	46,40823425
				0,011817326	48,42598357

Πίνακας: Μοντέλο Adams – Bohart

(1/20)		(1/40)		(1/50)	
K _{BA}	N	K _{BA}	N	K _{BA}	N
0,000677905	31096,38315	0,002948936	10054,13425	0,004643596	8668,84161
0,000338953	62192,76631	0,001474468	20108,26851	0,002321798	17337,68322
0,000225968	93289,14946	0,000982979	30162,40276	0,001547865	26006,52483
0,000169476	124385,5326	0,000737234	40216,53701	0,001160899	34675,36644
0,000135581	155481,9158	0,000589787	50270,67126	0,000928719	43344,20805
0,000112984	186578,2989	0,000491489	60324,80552	0,000773933	52013,04966
9,68436E-05	217674,6821	0,000421277	70378,93977	0,000663371	60681,89127

8,47382E-05	248771,0652	0,000368617	80433,07402	0,00058045	69350,73288
7,53228E-05	279867,4484	0,00032766	90487,20827	0,000515955	78019,57449
6,77905E-05	310963,8315	0,000294894	100541,3425	0,00046436	86688,4161
6,16277E-05	342060,2147	0,000268085	110595,4768	0,000422145	95357,25771
5,64921E-05	373156,5978	0,000245745	120649,611	0,000386966	104026,0993
5,21466E-05	404252,981	0,000226841	130703,7453	0,0003572	112694,9409
4,84218E-05	435349,3641	0,000210638	140757,8795	0,000331685	121363,7825
4,51937E-05	466445,7473	0,000196596	150812,0138	0,000309573	130032,6242
4,23691E-05	497542,1304	0,000184309	160866,148	0,000290225	138701,4658
0,000677905	31096,38315			0,000273153	147370,3074
				0,000257978	156039,149
				0,0002444	164707,9906
				0,00023218	173376,8322
				0,000221124	182045,6738
				0,000211073	190714,5154
				0,000201895	199383,357
				0,000193483	208052,1986

Πίνακας: Μοντέλο Yoon – Nelson

(1/20)		(1/40)		(1/50)	
K _{th}	τ	K _{th}	τ	K _{th}	τ
-	-	0,000653333	7628,571429	0,001673333	4377,49004
0,000273333	12969,5122	0,000326667	15257,14286	0,000836667	8754,98008
0,000136667	25939,02439	0,000217778	22885,71429	0,000557778	13132,47012
9,11111E-05	38908,53659	0,000163333	30514,28571	0,000418333	17509,96016
6,83333E-05	51878,04878	0,000130667	38142,85714	0,000334667	21887,4502
5,46667E-05	64847,56098	0,000108889	45771,42857	0,000278889	26264,94024
4,55556E-05	77817,07317	9,33333E-05	53400	0,000239048	30642,43028
3,90476E-05	90786,58537	8,16667E-05	61028,57143	0,000209167	35019,92032
3,41667E-05	103756,0976	7,25926E-05	68657,14286	0,000185926	39397,41036
3,03704E-05	116725,6098	6,53333E-05	76285,71429	0,000167333	43774,9004
2,73333E-05	129695,122	5,93939E-05	83914,28571	0,000152121	48152,39044
2,48485E-05	142664,6341	5,44444E-05	91542,85714	0,000139444	52529,88048
2,27778E-05	155634,1463	5,02564E-05	99171,42857	0,000128718	56907,37052
2,10256E-05	168603,6585	4,66667E-05	106800	0,000119524	61284,86056
1,95238E-05	181573,1707	4,35556E-05	114428,5714	0,000111556	65662,3506
1,82222E-05	194542,6829			0,000104583	70039,84064
				9,84314E-05	74417,33068
				9,2963E-05	78794,82072
				8,80702E-05	83172,31076
				8,36667E-05	87549,8008
				7,96825E-05	91927,29084
				7,60606E-05	96304,78088
				7,27536E-05	100682,2709
				6,97222E-05	105059,761