



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

«Χρήση βιοεξανθρακώματος φύλλων φοίνικα για την επεξεργασία διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ ΉΛΙΑΣ



ΧΑΝΙΑ, 2021



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

«Χρήση βιοεξανθρακώματος φύλλων φοίνικα για την επεξεργασία διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ ΉΛΙΑΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Επικουρος Καθηγητής Απόστολος Γιαννής (επιβλέπων)

Καθηγητής Νικόλαος Νικολαΐδης

Αναπληρωτής Καθηγητής Απόστολος Βουλγαράκης

"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".

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνησή της.

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Απόστολο Γιαννή, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα, την επιστημονική του καθοδήγηση, τις υποδείξεις του και την άριστη συνεργασία μας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον διδάκτορα Ιωάννη Μουκαζή για τον πολύτιμο χρόνο και τις συμβουλές του, καθώς και στην συνάδελφο μου, Μαρία Σαμαρά, για την βοήθεια και την υποστήριξή της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, κ. Νικόλαο Νικολαΐδη και κ. Απόστολο Βουλγαράκη, για την παρουσία τους και για τον χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της εργασίας μου.

Τέλος, θα ήθελα εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου και στον αδερφό μου για την αμέριστη συμπαράσταση και στήριξή τους στην πορεία των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	8
ABSTRACT.....	9
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	10
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	11
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	12
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	13
2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	15
2.1 Διαστάλαγμα Χώρου Υγειονομικής Ταφής (Landfill leachate).....	15
2.1.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά διασταλάγματος.....	15
2.1.2 Επεξεργασία διασταλαγμάτων.....	17
2.1.3. Συστήματα Διαλείπουσας Λειτουργίας (SBR).....	20
2.2 Κυκλική Οικονομία.....	21
2.2.1 Αγρο-βιομηχανικά Απόβλητα.....	23
2.2.2 Υπολείματα φοίνικα.....	25
2.2.3 Θερμικές Τεχνολογίες.....	26
2.2.4 Η μέθοδος της πυρόλυσης.....	27
2.3 Φαινόλες.....	31
2.4 Προσρόφηση.....	34
2.4.1 Είδη προσροφητικών υλικών.....	35
2.4.3 Κινητική Προσρόφησης.....	36
2.4.4 Προσρόφηση σε στήλες.....	37
2.4.5 Είδη Προσροφητών.....	39
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	42
3.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	42
3.2 Αναλυτικές τεχνικές για χαρακτηρισμό διασταλάγματος ΧΥΤΑ.....	42
3.2.1 Μέτρηση φαινολών.....	42
3.2.2. Μέτρηση χρώματος.....	42
3.2.3 Μέτρηση pH.....	45
3.2.4 Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD).....	45
3.2.5 Μέτρηση Ολικών Αιωρούμενων Στερεων – Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TSS-TDS).....	46
3.3 Διεργασίες πυρόλυσης και ενεργοποίησης.....	48
3.4 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων.....	52

3.4.1 Ειδική επιφάνεια (BET).....	52
3.4.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	53
3.4.3 Αναλύσεις SEM-EDS.....	53
3.5 Πειράματα προσρόφησης	54
3.5.1 Πειράματα Batch	54
3.5.1.1. Πειράματα Κινητικής.....	54
3.5.1.2. Πειράματα Κινητικής.....	55
3.5.2 Πειράματα σε στήλες (Fixed-bed column experiments)	55
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ	60
4.1 Χαρακτηρισμός υλικών	60
4.1.1 Υγρασία φύλλων φοίνικα	60
4.1.2 Χαρακτηρισμός διασταλάγματος.....	60
4.1.3 Απόδοση πυρόλυσης και ενεργοποίησης	61
4.1.4 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων	61
4.1.4.1 Ειδική επιφάνεια BET.....	61
4.1.4.2 Αναλύσεις Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR).....	62
4.1.4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	63
4.1.4.4 Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS).....	66
4.5 Πειράματα Batch.....	68
4.5.1 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για διαφορετικές δόσεις με χρόνο επαφής 4 h.....	68
4.5.2 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για διαφορετικές δόσεις με χρόνο επαφής 1 d.....	70
4.5.3 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για πειράματα κινητικής με δόση υλικού 0,2 g.....	71
4.5.4 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για πειράματα κινητικής με δόση υλικού 1 g.....	73
4.6 Πειράματα σε στήλες.....	74
4.6.1 Σύγκριση των δύο υλικών (ενεργοποιημένου και μη) ως προς την αποδοτικότερη απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων με αραίωση λύματος 1:20.....	74
4.6.2 Ανάλυση και σύγκριση των διαφορετικών αραιώσεων του λύματος.....	75
4.6.3 Ανάλυση και σύγκριση των διαφορετικών ταχυτήτων ροής του λύματος για αραίωση 1:20	75
4.6.4 Ανάλυση και σύγκριση των διαφορετικών κύκλων αναγέννησης του προσροφητικού υλικού για αραίωση 1:20.....	77
4.6.5 Ανάλυση και σύγκριση ως προς την απομάκρυνση χρώματος	79
4.6.5.1 Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές αραιώσεις του διασταλάγματος, για ταχύτητα ροής 1 mL/min.....	80

4.6.5.2 Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές ταχύτητες ροής του διασταλλάγματος, για αραίωση 1:20.....	81
4.6.5.3 Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης, για αραίωση 1:20 και ταχύτητα ροής 1 mL/min.....	82
4.6.5.4 Συγκεντρωτικά διαγράμματα απομάκρυνσης φαινολών και χρώματος, για ταχύτητα ροής 1 mL/min.....	83
4.7 Μοντελοποίηση αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης σε στήλες .	84
4.7.1 Μοντέλο Thomas.....	84
4.7.2 Μοντέλο Bohart-Adams.....	87
4.7.3 Μοντέλο Yoon – Nelson	91
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	95
6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	97
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	98
8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	103

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση των ολικών φαινολών από διασταλάγματα ΧΥΤΑ που συλλέχθηκαν από την έξοδο Δεξαμενής Διαλείποντος Έργου (Sequencing Batch Reactor, SBR). Αυτό επιτεύχθηκε με την χρήση αγρο-βιομηχανικών υπολειμμάτων και συγκεκριμένα με την χρήση φύλλων φοίνικα. Το υλικό αρχικά μετατράπηκε σε βιοεξανθράκωμα με την διεργασία της πυρόλυσης στους 600 °C. Το προϊόν της πυρόλυσης ενεργοποιήθηκε με την προσθήκη ΚΟΗ στην θερμοκρασία των 800 °C. Τα δυο (2) υλικά που προέκυψαν (πυρολυμένο και ενεργοποιημένο) χαρακτηρίστηκαν ως προς την ειδική επιφάνεια, δομή της επιφάνειας, και μορφολογία τους. Έπειτα, τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα προσρόφησης τόσο διαλείποντος έργου (batch) όπου εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου επαφής (κινητικής) και της δόσης του προσροφητή, όσο και με τη χρήση στηλών όπου μελετήθηκε η επίδραση της αραιώσης του αρχικού αποβλήτου, της ροής εισαγωγής του διασταλάγματος στην στήλη και της αναγέννησης του προσροφητικού υλικού. Επιπρόσθετα, για τα πειράματα σε στήλες εκπονήθηκε μοντελοποίηση με την χρήση των γραμμικών μοντέλων Thomas, Bohart-Adams και Yoon-Nelson. Για τα πειράματα batch, η συμπεριφορά των δύο υλικών ήταν παρόμοια ως προς την απομάκρυνση φαινολών και χρώματος, με τις μεγαλύτερες δόσεις βιοεξανθράκωματος να παρουσιάζουν τα βέλτιστα αποτελέσματα. Σχετικά με τα πειράματα σε στήλες, ο χρόνος κορεσμού (breakthrough time) ανήλθε στα 270, 285 και 300 λεπτά για τις αραιώσεις 1:15, 1:20 και 1:25, αντίστοιχα. Τέλος, τα μοντέλα που περιγράφουν ιδανικότερα την προσρόφηση σε στήλες κρίνονται τα μοντέλα Thomas και Yoon-Nelson, καθώς εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές R^2 και για τις τρεις εξεταζόμενες αραιώσεις.

ABSTRACT

The purpose of this study was the adsorption of total phenolic compounds from landfill leachate using waste palm leaves. The waste material was initially pyrolysed into biochar at 600°C. Then, the pyrolysis product was chemically activated with KOH at 800°C. The two (2) materials were characterized for specific surface area, morphology and surface structure by BET, SEM-EDS and FTIR analyses. A series of experiments were conducted to determine the most efficient adsorbent. The experiments were carried out using both batch and fixed bed column. In the batch experiments, it was studied the contact time and adsorbent dose, while in the fixed bed column it was investigated the influence of leachate dilution, flow rate of leachate in the column, and adsorbent regeneration. Subsequently, the findings of the column experiments were fit into the Thomas, Adams-Bohart and Yoon Nelson models. Based on the results, it was observed that the highest doses of biochar presented best results for the batch experiments. In addition, the activated biochar was used in the fixed-bed column tests with landfill leachate dilution ratios 1:15, 1:20, and 1:25. The breakthrough time was 270 min, 285 min, and 300 min, respectively. Overall, the models that best described the column adsorption were both the Thomas and the Yoon-Nelson model, as it demonstrated the best correlation coefficient.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Μονάδα Επεξεργασίας Στραγγισμάτων Ε.Μ.Α.Κ. – Χ.Υ.Τ.Υ.....	18
Εικόνα 2: Μέρη φύλλων φοίνικα.....	26
Εικόνα 3: Προϊόντα Πυρόλυσης της Βιομάζας.....	28
Εικόνα 4: : Μορφή υλικού έπειτα από την συλλογή του.....	43
Εικόνα 5: Μέθοδος Folin-Ciocalteu.....	43
Εικόνα 6: Παραμονή των δειγμάτων στο σκοτάδι για 1 ώρα για την μέθοδο FC.....	44
Εικόνα 7: Φασματοφωτόμετρο SHIMADZU UV mini 1240.....	45
Εικόνα 8: Κυψελίδες Μέτρησης.....	45
Εικόνα 9: Μέτρηση pH.....	45
Εικόνα 10: Θερμο-αντιδραστήρας MERCK TR 420.....	46
Εικόνα 11: Κατακράτηση στερεών με αντλία κενού για την μέτρηση των TSS.....	47
Εικόνα 12: Μορφή υλικού έπειτα από τον τεμαχισμό του.....	48
Εικόνα 13: Μορφή υλικού έπειτα από την κονιορτοποίησή του.....	49
Εικόνα 14: Προετοιμασία δείγματος για τον φούρνο.....	49
Εικόνα 15: Χημική ενεργοποίηση βιοεξανθρακώματος.....	50
Εικόνα 16: Προσθήκη HCl σε ενεργοποιημένο char.....	51
Εικόνα 17: Ρύθμιση pH βιοεξανθρακώματος με χρήση διήθησης.....	51
Εικόνα 18: Φιαλίδια για το πείραμα Batch στην τράπεζα ανάδευσης.....	54
Εικόνα 19: Πείραμα στήλης.....	57
Εικόνα 20: Περισταλτική αντλία GILSON.....	57
Εικόνα 21: Αναδευτήρας με θερμή πλάκα Heidolph MR Hei-Tec.....	59
Εικόνα 22: Δομή επιφάνειας μη ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος.....	63
Εικόνα 23: Δομή επιφάνειας μη ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος.....	64
Εικόνα 24: Δομή επιφάνειας ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος.....	65
Εικόνα 25: Δομή επιφάνειας ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος.....	65

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Κατηγορίες ηλικίας ΧΥΤΑ.....	16
Πίνακας 2: Κατηγοριοποίηση χαρακτηριστικών στραγγισμάτων.....	16
Πίνακας 3: Κατηγορίες πορώδους.....	29
Πίνακας 4: Βασικά χημικά χαρακτηριστικά φαινόλης.....	33
Πίνακας 5: Συντομογραφίες υλικών.....	52
Πίνακας 6: Πειράματα προσρόφησης batch.....	55
Πίνακας 7: Ποσοστό Υγρασίας.....	60
Πίνακας 8: Χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτου.....	60
Πίνακας 9: Απόδοση πυρόλυσης βιοεξανθρακώματος.....	61
Πίνακας 10: Ειδική επιφάνεια υλικών (BET).....	61
Πίνακας 11: Σύνθεση μη ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος.....	66
Πίνακας 12: Σύνθεση ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος.....	66
Πίνακας 13: Τιμές Μοντέλου Thomas.....	67
Πίνακας 14: Τιμές Μοντέλου Bohart-Adams.....	90
Πίνακας 15: Τιμές Μοντέλου Yoon-Nelson.....	94
Πίνακας 16: Υπολογισμός απόδοσης πυρόλυσης βιοεξανθρακωμάτων.....	103
Πίνακας 17: Αποτελέσματα πειραμάτων batch.....	103
Πίνακας 18: Αποτελέσματα από πειράματα σε στήλες για διαφορετικές αραιώσεις.....	104
Πίνακας 19: Αποτελέσματα από πειράματα σε στήλες με διαφορετικές ταχύτητες ροής.....	104
Πίνακας 20: Αποτελέσματα από πειράματα σε στήλες για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης.....	105
Πίνακας 21: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές αραιώσεις.....	105
Πίνακας 22: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές ταχύτητες ροής.....	106
Πίνακας 23: Απομάκρυνση χρώματος διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης.....	107
Πίνακας 24: Μοντέλο Thomas.....	107
Πίνακας 25: Μοντέλο Bohart-Adams.....	108
Πίνακας 26: Μοντέλο Yoon-Nelson.....	108
Πίνακας 27: Ανάλυση κορυφών FTIR.....	111

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Στάδια επεξεργασίας και λειτουργίας ΜΕΣ.....	19
Διάγραμμα 2: Οικονομικό μοντέλο κυκλικής οικονομίας.....	22
Διάγραμμα 3: Διάγραμμα ανάλυσης FTIR.....	62
Διάγραμμα 4: Αποτελέσματα σύνθεσης μη ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος (EDS).....	67
Διάγραμμα 5: Αποτελέσματα σύνθεσης ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος (EDS).....	68
Διάγραμμα 6: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων με χρόνο επαφής 4 h.....	69
Διάγραμμα 7: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος με χρόνο επαφής 4 h.....	69
Διάγραμμα 8: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων με χρόνο επαφής 1 d.....	70
Διάγραμμα 9: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος με χρόνο επαφής 1 d.....	71
Διάγραμμα 10: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολών για πείραμα κινητικής με δόση 0,2 g.....	72
Διάγραμμα 11: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος με δόση 0,2 g.....	72
Διάγραμμα 12: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολών για πείραμα κινητικής με δόση 1 g.....	74
Διάγραμμα 13: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος με δόση 1 g.....	74
Διάγραμμα 14: Σύγκριση βιοεξανθρακωμάτων ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης φαινολών.....	75
Διάγραμμα 15: Καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικές αραιώσεις του λύματος.....	76
Διάγραμμα 16: Καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικές ροές.....	77
Διάγραμμα 17: Καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης.....	78
Διάγραμμα 18: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές αραιώσεις.....	79
Διάγραμμα 19: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές ταχύτητες ροής.....	80
Διάγραμμα 20: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης.....	81
Διάγραμμα 21: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την αραίωση 1:15.....	82
Διάγραμμα 22: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την αραίωση 1:20.....	83
Διάγραμμα 23: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την αραίωση 1:25.....	84
Διάγραμμα 24: Μοντέλο Thomas για αραίωση 1:15.....	84
Διάγραμμα 25: Μοντέλο Thomas για αραίωση 1:20.....	85
Διάγραμμα 26: Μοντέλο Thomas για αραίωση 1:25.....	
Διάγραμμα 27: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μοντέλου Thomas για διαφορετικές αραιώσεις.....	86
Διάγραμμα 28: Μοντέλο Bohart-Adams για αραίωση 1:15.....	87
Διάγραμμα 29: Μοντέλο Bohart-Adams για αραίωση 1:20.....	88
Διάγραμμα 30: Μοντέλο Bohart-Adams για αραίωση 1:20.....	89
Διάγραμμα 31: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μοντέλου Bohart-Adams για διαφορετικές αραιώσεις.....	89
Διάγραμμα 32: Μοντέλο Yoon-Nelson για αραίωση 1:15.....	91
Διάγραμμα 33: Μοντέλο Yoon-Nelson για αραίωση 1:20.....	92
Διάγραμμα 34: Μοντέλο Yoon-Nelson για αραίωση 1:25.....	92
Διάγραμμα 35: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μοντέλου Yoon-Nelson για διαφορετικές αραιώσεις.....	93
Διάγραμμα 36: Καμπύλη βαθμονόμησης για την μέτρηση φαινολών.....	103
Διάγραμμα 37: Διάγραμμα ροής στραγγιδίων ΔΕΔΙΣΑ.....	110

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ενδιαφέρον και η ανησυχία για την προστασία του περιβάλλοντος έχουν ενταθεί με την πάροδο του χρόνου σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι τελευταίες δεκαετίες χαρακτηρίζονται από την εκθετική αύξηση του πληθυσμού και παγκοσμιοποίηση, τις μεταβολές στην παραγωγική διαδικασία και καταναλωτικές συνήθειες, καθώς και τον απαιτητικό τρόπο ζωής μιας κοινωνίας της αφθονίας και την αλόγιστη χρήση των πόρων. Παράλληλα με τη βιομηχανική και τεχνολογική ανάπτυξη, τα παραπάνω έχουν οδηγήσει στην αυξημένη παραγωγή αστικών και βιομηχανικών στερεών αποβλήτων [1]. Από το 2005 μέχρι το 2018, η μέση ποσότητα αστικών αποβλήτων (κατά κεφαλή) μειώθηκε στην ΕΕ, ωστόσο παρατηρούνται διαφορετικές τάσεις ανά χώρα. Συγκεκριμένα, στην Ελλάδα τα αστικά απόβλητα ανήλθαν στα 497 κιλά κατά κεφαλήν το 2016, ενώ τα στοιχεία για το 2017 δείχνουν πως μόλις το 19 % των αποβλήτων ανακυκλώθηκε ή/και κομποστοποιήθηκε, ενώ το 80 % διατέθηκε κυρίως σε χώρους υγειονομικής ταφής [2]. Στην χώρα μας, το ποσοστό ανεξέλεγκτης απόρριψης ή ελλιπούς εφαρμογής της υγειονομικής ταφής παραμένει υψηλό, προκαλώντας προβλήματα ρύπανσης των επιφανειακών και υπογείων υδάτων, ενώ η αυτανάφλεξη των απορριμμάτων στους χώρους αυτούς επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με τοξικά αέρια και σε ένα ποσοστό της τάξης του 10% ευθύνεται για την πρόκληση πυρκαγιών [3]. Συνεπώς, σε έναν πλανήτη όπου οι πόροι είναι πεπερασμένοι, ο παγκόσμιος πληθυσμός και η καταναλωτική συμπεριφορά αυξάνονται και οδηγούν σε μεταβολές στην παροχή και προμήθεια πρώτων υλών, διαφαίνεται πως η κυκλική οικονομία προσφέρει μια νέα προοπτική η οποία αφορά στο περιβάλλον, την οικονομία, τους ανθρώπους και κυρίως την ηθική επιταγή να γίνει μείωση της ζήτησης και της χρήσης των πόρων του πλανήτη [4].

Οι φαινόλες αποτελούν μία μεγάλη ομάδα χημικών ενώσεων οι οποίες είναι αρκετά διαδεδομένες στη φύση σε ελεύθερη κατάσταση ή σε μορφή συμπλόκων, με περισσότερο ή λιγότερο πολύπλοκη δομή. Αναλυτικότερα, φαινολικές ενώσεις ονομάζονται οι ουσίες οι οποίες αποτελούνται από ένα βενζολικό δακτύλιο ο οποίος περιέχει απευθείας ενωμένες μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες. Στον οργανισμό μας η φαινόλη σχηματίζεται κατά την αποδόμηση της τυροσίνης και την οξείδωση του βενζολίου, ενώ αποβάλλεται με τα ούρα σε μορφή νατριούχου άλατος του όξινου θειικού εστέρα της. Είναι τοξική ένωση και προκαλεί ηπατικές και νεφρικές βλάβες, κυάνωση, σπασμούς, κ.α. [5]. Λόγω του υψηλού οργανικού τους φορτίου, ο βαθμός βιοαποδόμησης τους είναι χαμηλός, με αποτέλεσμα η ανεξέλεγκτη διάθεση των συγκεκριμένων ενώσεων σε φυσικούς ή υδάτινους αποδέκτες να επιφέρει σοβαρούς 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 [6].

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, υπάρχει η ανάγκη ανάπτυξης μιας οικονομικής και αποτελεσματικής μεθόδου επεξεργασίας των διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ. Πολυάριθμες μέθοδοι επεξεργασίας έχουν εφαρμοστεί για την απομάκρυνση ρύπων από τα λύματα, ωστόσο μια διεργασία που παρουσιάζει υψηλή αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ανόργανων και οργανικών ουσιών είναι η προσρόφηση. Η μέθοδος της προσρόφησης θεωρείται καλύτερη σε σύγκριση με άλλες μεθόδους για λόγους ευκολίας στην λειτουργία, απλότητα στον σχεδιασμό και καθολική χρήση. Καθώς καθιστά δυνατή την απομάκρυνση ή τη μείωση διαφορετικών τύπων οργανικών και ανόργανων ρύπων, παρουσιάζει μια ευρεία δυνατότητα εφαρμογής στον έλεγχο της ρύπανσης. Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις πιο εύχρηστες μεθόδους που χρησιμοποιούνται στις λιγότερο ανεπτυγμένες χώρες και επί του παρόντος χρησιμοποιείται εκτεταμένα για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από υδατικά μέσα. Διάφορα υλικά, όπως ο ενεργός άνθρακας, το silica gel, και οι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικά υλικά [7].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, το αγροβιομηχανικό απόβλητο που επιλέχθηκε για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος είναι τα φύλλα φοίνικα. Το υλικό αρχικά ξηράθηκε, αλέστηκε κι έπειτα πυρολύθηκε στους 600 °C για 4 ώρες. Στη συνέχεια, το στερεό προϊόν ενεργοποιήθηκε χημικά με την προσθήκη μικρής ποσότητας καυστικού καλίου (KOH) και πυρολύθηκε ξανά για 4 ώρες σε θερμοκρασία 800 °C. Στην συνέχεια το υλικό, τοποθετήθηκε για 1 μέρα (24 h) σε τράπεζα ανάδευσης μαζί με ποσότητα υδροχλωρικού οξέος (HCl), ενώ σε δεύτερο στάδιο διηθήθηκε με απιονισμένο νερό, με σκοπό τη μείωση του pH στο 7-8. Τα δύο παραγόμενα προϊόντα (ενεργοποιημένο και μη-ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα) χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό την εκτέλεση πειραμάτων προσρόφησης σε στήλες και batch. Στα πειράματα με στήλες, εξετάστηκαν διάφορες παράμετροι, όπως η αραίωση του δείγματος, η ταχύτητα ροής του αλλά και η ικανότητα αναγέννησης του στερεού υλικού. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε, με την χρήση φασματοφωτόμετρου, ο προσδιορισμός της απομάκρυνσης του χρώματος και των φαινολικών ενώσεων με την χρήση της μεθόδου Folin-Ciocalteu. Τέλος, τα αποτελέσματα από τα πειράματα σε στήλες επεξεργάστηκαν σύμφωνα με τα γραμμικά μοντέλα προσρόφησης Thomas, Adams-Bohart και Yoon-Nelson προκειμένου να προσδιοριστούν διάφορες παράμετροι προσρόφησης με την καλύτερη δυνατή ακρίβεια, καθώς και να επιλεγεί το μοντέλο που προσαρμόζεται καλύτερα στα εκάστοτε αποτελέσματα.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Διαστάλαγμα Χώρου Υγειονομικής Ταφής (Landfill leachate)

Το στραγγισμα ή διαστάλαγμα ενός χώρου υγειονομικής ταφής (landfill leachate) ορίζεται ως οποιαδήποτε εκροή υγρής μορφής η οποία διέρχεται μέσω των αποτιθέμενων αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) ή σε χωματερές ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων (ΧΑΔΑ). Αναλυτικότερα, είναι το αποτέλεσμα κατείσδυσης ομβρίων, ανεξέλεγκτης επιφανειακής απορροής, ύδατος που περιέχεται αρχικά στα απόβλητα και υπογείου ύδατος σε περιοχές ρηχού υδροφόρου ορίζοντα [8]. Η απόπλυση των απορριμμάτων και των προϊόντων αποσύνθεσης τους έχουν ως επακόλουθο την δημιουργία του τοξικού αυτού υγρού αποβλήτου. Η ποσότητα του παραγόμενου στραγγίσματος είναι συνάρτηση της ποσότητας των ομβρίων που φτάνουν στο ΧΥΤΑ πριν καλυφθούν από απορρίμματα, της αποτελεσματικότητας της στραγγίσης μετά την κάλυψη και της υγρασίας των απορριμμάτων [1,9].

Αν δεν γίνει ορθολογική διαχείριση των στραγγισμάτων, ενδέχεται να αποτελέσει πηγή υδρο-γεωλογικής ρύπανσης λόγω του κινδύνου διείσδυσης τους στο φυσικό περιβάλλον και στον υπόγειο υδροφόρο. Ως εκ τούτου, ενδέχεται να προκαλέσουν αθροιστική και συνεργική τοξικότητα, καρκινογένεση και οξεία τοξικότητα και γενotoξικότητα [10]. Η γνώση της σύνθεσης του στραγγίσματος αποτελεί μια ένδειξη για τους τύπους της επεξεργασίας που λαμβάνουν χώρα στους ΧΥΤΑ και την σχετική υγρασία του σώματος των αποβλήτων [11]. Γενικά, τα στραγγίσματα παράγονται υπό αναερόβιες συνθήκες, με αποτέλεσμα να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων οργανικών ενώσεων, οι οποίες προέρχονται από την αποσύνθεση οργανικών υλικών. Για την παραγωγή του στραγγίσματος απαιτείται ο κορεσμός των συμπυκνωμένων απορριμμάτων σε νερό. Ανεξαρτήτως των αλλαγών στην συγκέντρωση, που ποικίλλουν βασιζόμενες σε έναν πολύπλοκο συνδυασμό αλληλένδετων παραγόντων, η πολυπλοκότητα του στραγγίσματος μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με βάση τέσσερις μεγάλες ομάδες ρύπων: διαλυμένες οργανικές ενώσεις, ανόργανα μακρο-συστατικά, βαρέα μέταλλα και ξενοβιοτικές οργανικές ενώσεις [9,12]. Η παρουσία μιας δυσανάλογης ποσότητας ξενοβιοτικών οργανικών ενώσεων προέρχεται από τα χημικά οικιακής και βιομηχανικής χρήσης και την επεξεργασμένη ιλύ, περιέχοντας μια ευρεία ποικιλία αρωματικών υδρογονανθράκων, φαινολών και χλωριωμένων αλειφατικών ενώσεων [11]. Ειδικότερα, τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων (κατσίγαρος) αποτελούν ένα παραπροϊόν με μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικών ουσιών και κυρίως φαινολών, οι οποίες προκαλούν περιβαλλοντικά προβλήματα στα οικοσυστήματα, όπως ρύπανση των εδαφών και υδάτων [13].

2.1.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά διασταλάγματος

Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την σύσταση του στραγγίσματος, όπως η ηλικία του ΧΥΤΑ, η βροχόπτωση, το κλίμα της περιοχής, οι εποχικές διακυμάνσεις, ο τύπος και η σύνθεση των απορριμμάτων [14]. Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι η σύσταση του διασταλάγματος ποικίλλει σημαντικά μεταξύ διαφορετικών ΧΥΤΑ, καθώς και ανάλογα την εποχή ακόμη και για την ίδια εγκατάσταση [15]. 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 [16]. 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 [8]. Η ηλικία των ΧΥΤΑ μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες, όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Κατηγορίες ηλικίας ΧΥΤΑ [17]

Κατηγορίες ΧΥΤΑ	Ηλικία (years)
Νέος	<5
Μέτριος	5-10
Ωριμος	>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 Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Κατηγοριοποίηση χαρακτηριστικών στραγγισμάτων [1]

Είδος στραγγίσματος	Νεό	Μέτριο	Ωριμο
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 nitrogen(mg/L)	<400	N.A.	>400

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 αιωρουμένων στερεών (SS), των βαρέων μετάλλων και του αμμωνιακού αζώτου (NH₃-N), καθώς επίσης η μικροβιακή ανάπτυξη και η θολότητα (turbidity).

2.1.2 Επεξεργασία διασταλαγμάτων

Η μονάδα Επεξεργασίας Στραγγισμάτων είναι από τις σημαντικότερες υποδομές σε μια εγκατάσταση Ολοκληρωμένης Διαχείρισης Απορριμμάτων. Η σωστή της λειτουργία, καθιστά ένα Χώρο Υγειονομικής Ταφής περιβαλλοντικά αποδεκτό ως προς την διαχείριση των στραγγισμάτων, ενώ η κακή λειτουργία τον μετατρέπει σε Χώρο Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων (ΧΑΔΑ).



Εικόνα 1: Μονάδα Επεξεργασίας Στραγγισμάτων Ε.Μ.Α.Κ. – Χ.Υ.Τ.Υ [18]

Στο Παράρτημα (σελ. 110) βρίσκεται το διάγραμμα ροής της εγκατάστασης το οποίο μας παραχωρήθηκε από την ΔΕΔΙΣΑ.

Αρχικά, τα στραγγίσματα του ΧΥΤΥ οδηγούνται προς τα αντίστοιχα αντλιοστάσια ανύψωσης των στραγγισμάτων. Ετησίως επεξεργάζονται 12.500 m³ στραγγισμάτων. Τα στραγγίσματα μέσω αντλιών οδηγούνται στις δεξαμενές εξισορρόπησης. Τα αστικά λύματα που προέρχονται από τις καθημερινές χρήσεις των χώρων υγιεινής και εξυπηρέτησης του προσωπικού, καθώς και τα λύματα από τα πλυσίματα των δαπέδων και των μηχανημάτων, από το τμήμα υποδοχής των απορριμμάτων και από την μονάδα κομποστοποίησης, συλλέγονται με δίκτυο σωληνώσεων και καταλήγουν στο αντλιοστάσιο εκπλυμάτων. Στο αντλιοστάσιο αυτό υπάρχουν δύο υποβρύχιες αντλίες, δυναμικότητας 5,5 m³/h, οι οποίες οδηγούν τα λύματα στη πρώτη δεξαμενή εξισορρόπησης.

Στις δύο δεξαμενές εξισορρόπησης, που έχουν χωρητικότητα 1.080 m³ και 1.155 m³ αντίστοιχα, πραγματοποιείται ομογενοποίηση των ρευμάτων των στραγγισμάτων και των λυμάτων του εργοστασίου και εξισορρόπηση της ροής. Τα στραγγίσματα και τα λύματα αντλούνται, με σταθερή παροχή προς δύο δεξαμενές βιολογικής επεξεργασίας sequencing batch reactor (SBR) 570 m³ έκαστη. Οι δύο αυτές δεξαμενές που λειτουργούν παράλληλα, αποτελούν αντιδραστήρες διαδοχικής φορτίσεως διαλείποντος έργου (sequencing batch reactor), είναι πλήρους αναμείξεως και περιλαμβάνουν όλα τα στάδια μιας συμβατικής βιολογικής επεξεργασίας, δηλαδή αερισμό, ανάμειξη, καθίζηση, απομάκρυνση των επεξεργασμένων και απομάκρυνση της ιλύος. Οι δεξαμενές είναι εξοπλισμένες με μετρητές pH, αιωρούμενων στερεών, διαλυμένου οξυγόνου για τον έλεγχο της βιολογικής επεξεργασίας και σταθμήμετρα για τον έλεγχο της στάθμης των δεξαμενών. Για τον αερισμό των στραγγισμάτων έχουν εγκατασταθεί σε κάθε δεξαμενή από τρεις αεριστήρες.

Τα επεξεργασμένα στραγγίσματα από τις δεξαμενές SBR αντλούνται προς τις δεξαμενές κροκίδωσης. Η προσθήκη αντιδραστηρίων βοηθάει στην αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων και τον σχηματισμό κροκίδων στο απόβλητο. Μετά από βάρυνση και καθίζηση που ακολουθεί, επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των αιωρούμενων και κολλοειδών σωματιδίων. Η συγκεκριμένη διεργασία συμβάλλει στη μείωση των αιωρούμενων στερεών, των βαρέων μετάλλων, της θολερότητας, του χρώματος και του οργανικού φορτίου. Η χρήση της αυξάνει την απόδοση συστημάτων με φίλτρανση. Η ιλύς που προκύπτει από τη διεργασία της κροκίδωσης οδηγείται σε φυγοκεντρικό διαχωριστήρα για την αφυδάτωσή της.

Τα επεξεργασμένα στραγγίσματα μετά την έξοδο από τις δεξαμενές κροκίδωσης οδηγούνται σε διάταξη χημικής οξείδωσης. Η οξείδωση με χρήση οξειδωτικών και ρύθμιση του pH, χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση θειικών και θειωδών, φορμαλδεϋδών, κυανιδίων και φαινολών, την μείωση βακτηρίων και άλλων παθογόνων οργανισμών.

Ακολούθως μέσω αντλιών ξηρού τύπου οδηγούνται στην μονάδα του ενεργού άνθρακα, η οποία περιλαμβάνει:

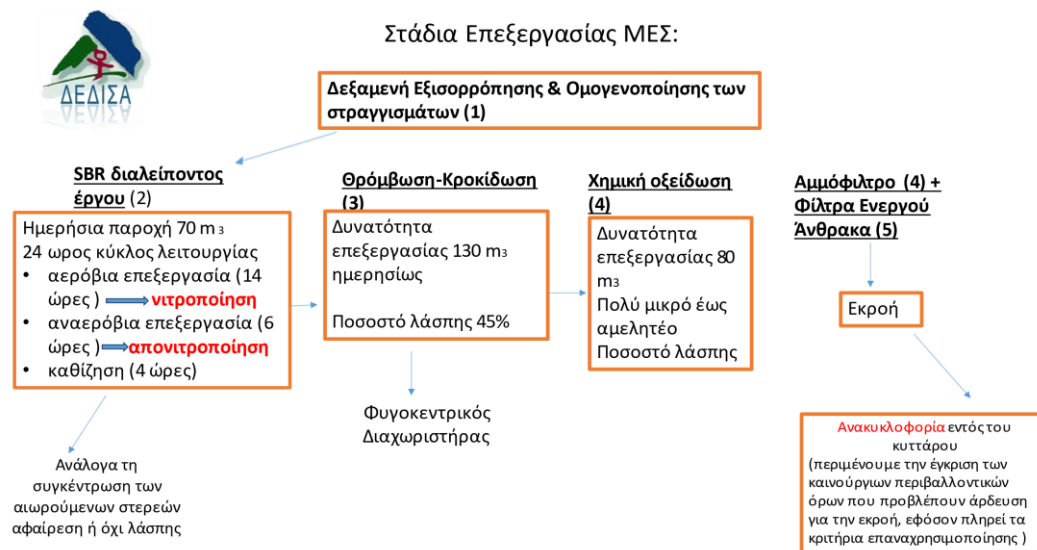
- ένα φίλτρο άμμου – ανθρακίτη, για την κατακράτηση των αιωρούμενων στερεών, το οποίο καθαρίζεται με αντίστροφη έκπλυση.
- δύο φίλτρα ενεργού άνθρακα, παράλληλης λειτουργίας, μέσω των οποίων γίνεται η τριτοβάθμια επεξεργασία των στραγγισμάτων.

Στη συνέχεια, τα επεξεργασμένα στραγγίσματα καταλήγουν στην δεξαμενή αποθήκευσης – άρδευσης, απ' όπου μέσω πιεστικού αντλητικού συγκροτήματος τροφοδοτούνται προς το δίκτυο άρδευσης.

Σε περίπτωση που δεν υπάρχει ανάγκη άρδευσης, υπερχειλίζουν από τη δεξαμενή άρδευσης προς την δεξαμενή επανακυκλοφορίας, απ' όπου μέσω δύο αντλιών ξηρού τύπου επανακυκλοφορούν προς τον χώρο του ΧΥΤΥ.

Η περίσσεια ιλύος, που δημιουργείται στην βιολογική βαθμίδα, αντλείται στη δεξαμενή αποθήκευσης και πάχυνσης και στην συνέχεια η παχυμένη και χωνευμένη ιλύς τροφοδοτείται προς τον χώρο του ΧΥΤΥ.

Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται σχηματικά το Διάγραμμα λειτουργίας της Μονάδας Επεξεργασίας Στραγγισμάτων (ΜΕΣ) του Χ.Υ.Τ. Χανίων.



Διάγραμμα 1: Στάδια επεξεργασίας και λειτουργίας ΜΕΣ [18]

2.1.3 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 [18]. Η λειτουργία του αντιδραστήρα μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε αερόβιες είτε σε αναερόβιες συνθήκες και διαρκεί από 30 λεπτά έως 2 ώρες [8]. 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 [8].
- 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 νιτρωδών στο αμμωνιακό άζωτο [8].
- 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 азώτου και της διάσπασης του οργανικού φορτίου θα πρέπει να πραγματοποιηθούν με την απουσία οξυγόνου (αναερόβιες συνθήκες) [8].
- 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 [19]. 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 [5]. 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 [8].

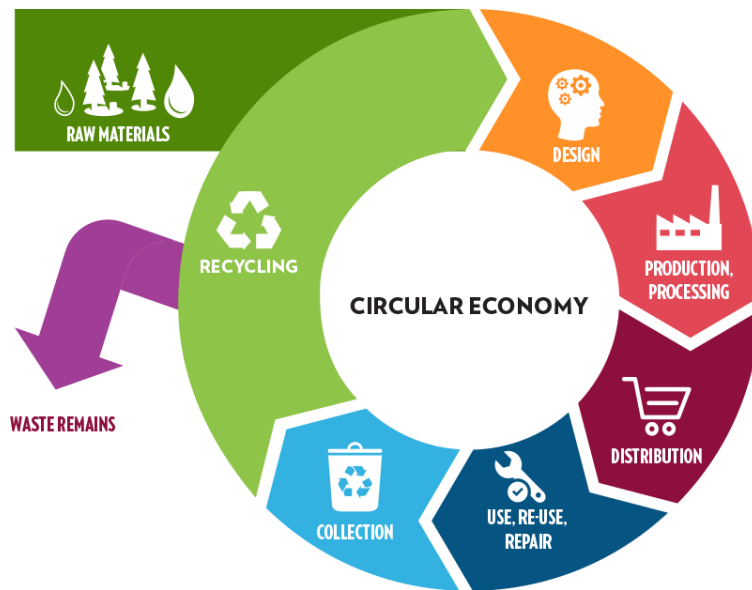
Στις εν λόγω δεξαμενές μπορούν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις για το pH, τα αιωρούμενα στερεά, του διαλυμένου οξυγόνου (DO), αλλά και της στάθμης των δεξαμενών μέσω σταθμήμετρων [18].

2.2 Κυκλική Οικονομία

Η κυκλική οικονομία είναι ένα μοντέλο παραγωγής και κατανάλωσης, το οποίο περιλαμβάνει την ανταλλαγή, εκμίσθωση, επαναχρησιμοποίηση, επισκευή, ανακαίνιση και ανακύκλωση των υπαρχόντων υλικών και προϊόντων όσο το δυνατόν περισσότερο προκειμένου να παραταθεί ο κύκλος ζωής τους. Στην πράξη, συνεπάγεται τη μείωση των αποβλήτων στο ελάχιστο δυνατό επίπεδο.

Όταν ένα προϊόν φτάσει στο τέλος της ζωής του, τα υλικά του διατηρούνται στην οικονομία όπου είναι εφικτό. Αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν παραγωγικά ξανά και ξανά, δημιουργώντας έτσι προστιθέμενη αξία. Πρόκειται για μια απόκλιση από το παραδοσιακό, γραμμικό οικονομικό μοντέλο, το οποίο βασίζεται στο πρότυπο "παίρνω-φτιάχνω-καταναλώνω-πετώ". Αυτό το μοντέλο βασίζεται σε μεγάλες ποσότητες φθηνών, εύκολα προσιτών υλικών και ενέργειας [20].

Ο στόχος της κυκλικής οικονομίας είναι η αποσύνδεση της οικονομικής ανάπτυξης από την συνεχή κατανάλωση πόρων, εστιάζοντας στη διατήρηση της αξίας των ήδη υφιστάμενων και στην συνεχή ροή τους μέσα στον οικονομικό κύκλο. Με τον τρόπο αυτό εκτός του ότι η οικονομία αναπτύσσεται, το περιβάλλον σταθεροποιείται και οι πόροι δεν εξαντλούνται [21].



Διάγραμμα 2: Οικονομικό μοντέλο κυκλικής οικονομίας [21]

Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί ότι η κυκλική οικονομία και η οικονομία χαμηλού άνθρακα είναι βασικά στοιχεία του πανευρωπαϊκού και παγκόσμιου πρότυπου οικονομικού μοντέλου.

Τα αναμενόμενα οφέλη της Κυκλικής Οικονομίας με βάση ευρωπαϊκά στατιστικά στοιχεία εντυπωσιάζουν: μείωση των εκπομπών του θερμοκηπίου από 2% έως 4%, εξοικονόμηση 600 δις. ευρώ για τις ευρωπαϊκές επιχειρήσεις, που ισοδυναμεί με το 6%-8% του κύκλου εργασιών τους, δημιουργία άνω των 2 εκατομμυρίων θέσεων εργασίας στην Ευρωπαϊκή Ένωση, ανάπτυξη έως 6 % και μεγάλη εξοικονόμηση πόρων με δεδομένο ότι σήμερα το 80% των προϊόντων μετατρέπονται σε απόβλητα μέσα στους πρώτους 6 μήνες από τη διάθεσή τους στην αγορά [21].

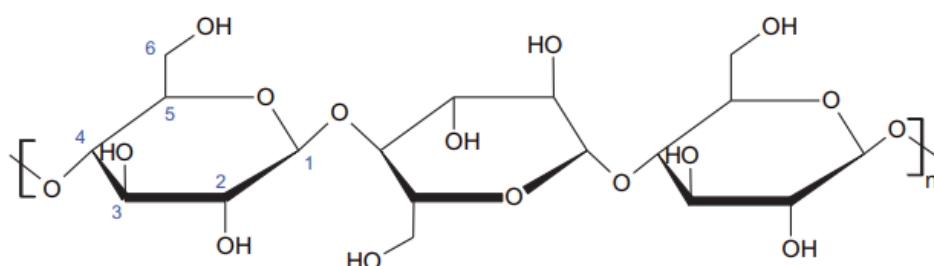
Σύμφωνα με το σχέδιο έκθεσης που συντάχθηκε τον Οκτώβριο του 2020 σχετικά με το νέο σχέδιο δράσης για την κυκλική οικονομία (2020/2077(INI)) από την Επιτροπή Περιβάλλοντος, Δημόσιας Υγείας και Ασφάλειας των Τροφίμων (εισηγητής: Huitema J.), σχετικά με τις Αλυσίδες αξίας βασικών προϊόντων: τρόφιμα, νερό και θρεπτικές ουσίες:

Η Επιτροπή παροτρύνεται να υποβάλει προτάσεις για την υλοποίηση του στόχου της μείωσης κατά το ήμισυ της σπατάλης τροφίμων έως το 2030. Τονίζεται ο σημαντικός ρόλος των προϊόντων βιολογικής προέλευσης, συμπεριλαμβανομένης της καλύτερης ανάκτησης των βιολογικών αποβλήτων, στη μετάβαση σε μια κυκλική οικονομία με ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα. Η Επιτροπή καλείται να λάβει μέτρα για να κλείσει ο κύκλος των γεωργικών θρεπτικών στοιχείων λαμβάνοντας παράλληλα υπόψη την προστασία του περιβάλλοντος και των οικοσυστημάτων [22].

2.2.1 Αγρο-βιομηχανικά Απόβλητα

Τα αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, τα οποία προέρχονται από γεωργικές και βιομηχανικές δραστηριότητες στον τομέα της γεωργίας, αποτελούν σημαντικό ποσοστό του συνόλου των αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι μεγάλες ποσότητες των παραγόμενων αυτών αποβλήτων έχουν μεγάλη αξία στην επεξεργασία λυμάτων καθώς το κόστος τους είναι ελάχιστο, παρουσιάζουν χημική σταθερότητα, είναι φιλικά προς το περιβάλλον ενώ ταυτόχρονα είναι ένας τρόπος παραγωγής ενέργειας. Μερικές από τις ιδιότητες της δομής τους που τα καθιστούν ικανά για την επεξεργασία λυμάτων είναι το υψηλό πορώδες και η ειδική επιφάνεια τους. Τα κύρια συστατικά από τα οποία αποτελούνται τα αγρο-βιομηχανικά απόβλητα είναι η κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Ολοένα και περισσότερα απόβλητα τέτοιου είδους χρησιμοποιούνται σαν προσροφητικά υλικά καθώς μετά από διάφορες εφαρμογές, τα συγκεκριμένα υλικά είναι ικανά για την προσρόφηση ρύπων από υδατικά διαλύματα.

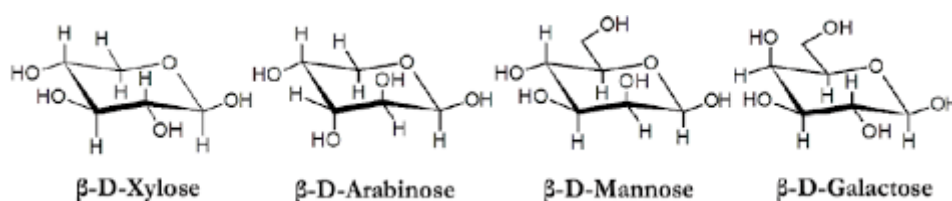
Η κυτταρίνη αποτελεί έναν αδιάλυτο πολυσακχαρίτη και εμφανίζεται στο κυτταρικό τοίχωμα, το οποίο περιέχει πολυσακχαρίτες όπου κύριο συστατικό τους είναι η κυτταρίνη. Συγκεκριμένα "αποτελείται από ένα γραμμικό πολυμερές μονάδων D-γλυκόζης, συνδεδεμένων μεταξύ τους με β -1,4 γλυκοζιτικό δεσμό". Εξαιτίας του δεσμού που προαναφέρθηκε, ο δισακχαρίτης κελλοβιόζη (Cellulose) εμφανίζεται ως επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα στην αλυσίδα της κυτταρίνης, σχηματίζοντας κρυσταλλικές περιοχές μέσω των διαφόρων δεσμών υδρογόνου που δημιουργούνται ανάμεσα στα μόρια της γλυκόζης και την αλυσίδα της κυτταρίνης. Οι δεσμοί αυτοί τοποθετούν τις αλυσίδες σε παράλληλη επίπεδη διάταξη πυροδοτώντας έτσι τον σχηματισμό επιμέρους υδρογονικών δεσμών ανάμεσα στα διάφορα επίπεδα κυτταρίνης. Αυτό έχει ως συνέπεια την κατασκευή κρυσταλλικών και ταυτόχρονα υπερμοριακών δομών. Ακόμη ένα βασικό χαρακτηριστικό της κυτταρίνης είναι ότι είναι αδιάλυτη από τους περισσότερους διαλύτες [23,24].



Σχήμα 1: Γραμμική αλυσίδα κυτταρίνης [23]

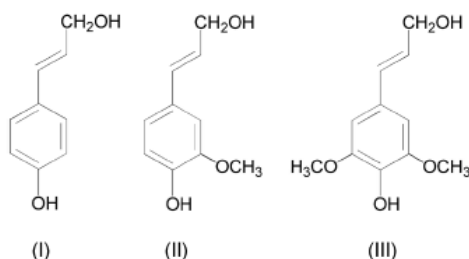
Η ημικυτταρίνη στη φύση είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την κυτταρίνη και την λιγνίνη και ουσιαστικά δομείται μέσω μιας ποικιλίας ουρωνικών ομάδων οξέων, όπου αυτές αποτελούνται από ένα διακλαδισμένο ετεροπολυμερές όπως D-ξυλόζη, L-αραβινόζη, D-γαλακτόζη, D-γλυκόζη, D-μαννόζη και D-γλυκουρονικό οξύ. Αναλυτικότερα εμφανίζεται ως ένα πλέγμα φυτικών και μη-κυτταρινικών πολυσακχαριτών διατηρώντας έτσι ενωμένες τις ίνες της κυτταρίνης. Υπάρχουν διάφοροι τύποι

ημικυτταρινών όπου ο διαχωρισμός τους οφείλεται στο κυριότερο μονομερές σάκχαρο. Τα είδη των ημικυτταρινών είναι οι γλυκάνες, οι μαννάνες, οι αραβινάνες, οι γαλακτάνες και οι ξυλάνες. Ακόμη υπάρχουν και διαφορετικά είδη στην αλυσίδα των ημικυτταρινών, κάτι που εξαρτάται από την φύση των πολυμερών που εμφανίζονται και διακρίνονται σε ομοπολυμερές και ετεροπολυμερές. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε ίδιο τύπο σακχάρων ενώ στην δεύτερη παρουσιάζεται ένα σύνολο διαφορετικών σακχάρων. Τέλος, το βασικότερο συστατικό της ημικυτταρίνης είναι η ξυλάνη όπου στην φύση υπάρχει σε αφθονία ενώ ταυτόχρονα, στην παρούσα μορφή της, αποτελεί σχεδόν το ένα τρίτο της ανανεώσιμης πηγής άνθρακα στον πλανήτη [23,24,25].



Σχήμα 2: Μονοσακχαρίτες ημικυτταρίνης [23].

Η λιγνίνη αποτελείται από τρεις αρωματικές αλκοόλες. Ουσιαστικά είναι μια ένωση αρωματικού πολυμερούς με αποτέλεσμα να προστατεύει τα αλλά δύο συστατικά την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη με τα οποία ενώνεται με χημικούς δεσμούς, καθώς έχει μεγάλη αντοχή σε κάμψη, θλίψη και κρούση. Τα πολυμερή αυτά είναι η π-κουμαριλική αλκοόλη (p-coumaryl alcohol), κωνοφερυλική αλκοόλη (coniferyl alcohol) και σιναιπυλική αλκοόλη (sinapyl alcohol). Η λιγνίνη έχει μια περίπλοκη τρισδιάστατη δομή με βασική μονάδα το φαινυλοπροπάνιο. Τα διαφορετικά είδη φαινυλοπροπανίου διαχωρίζουν τα πλατύφυλλα από τα κωνοφόρα ενώ οι δεσμοί της, είναι αιθερικοί και άνθρακα-άνθρακα. Παράλληλα η λιγνίνη είναι μια ουσία που δεν μπορεί να διαλυθεί στο νερό με αποτέλεσμα την δύσκολη υδρόλυση της με αλκαλικά διαλύματα κατά κύριο λόγο [23,24,25].

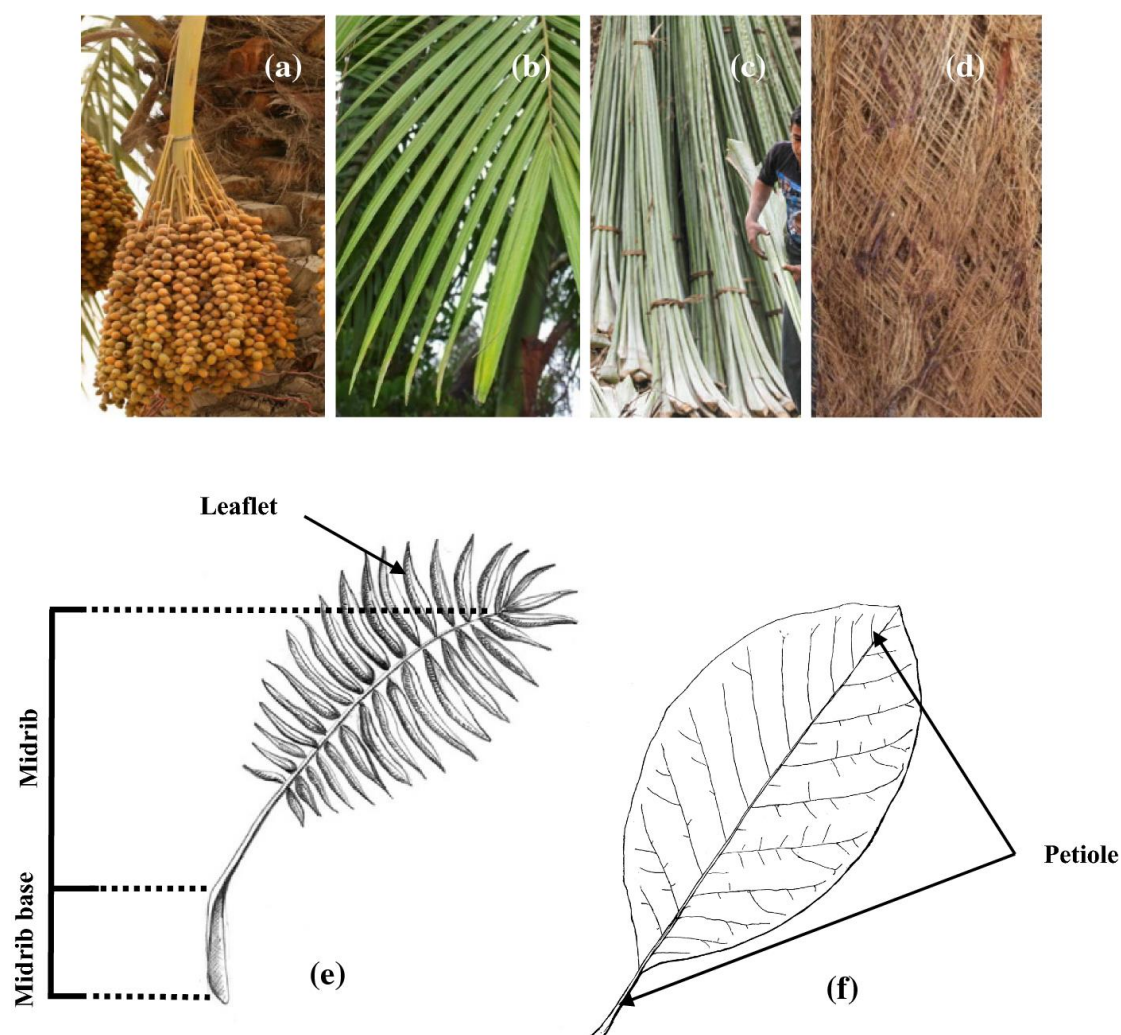


Σχήμα 3: Τα φαινυλοπροπάνια της λιγνίνης [24]

2.2.2 Υπολείματα φοίνικα

Η χουρμαδιά ή αλλιώς φοίνικας (*Phoenix dactylifera* L., είδος της οικογένειας των φοινικοειδών *Arecaceae*) είναι από τα παλαιότερα καρποφόρα δέντρα στον κόσμο. Οι φοίνικες καλλιεργούνται συνήθως σε ξηρές, τροπικές και υπο-τροπικές περιοχές. Οι καρποί που παράγονται από τους φοίνικες ονομάζονται χουρμάδες, καταναλώνονται ως φρούτα και έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία επεξεργασίας τροφίμων για την παρασκευή ενός ευρέος φάσματος βρώσιμων προϊόντων.

Στην Εικόνα 2 απεικονίζονται τα ανατομικά χαρακτηριστικά του φυτού.



Εικόνα 2: Μέρη φύλλων φοίνικα (a) μίσχοι ανθέων (b) φυλλάρια (c) κεντρικό νεύρο (d) πλέγμα ινών (e) ανατομία φύλλου φοίνικα συγκριτικά με (f) ανατομία απλού φύλλου) [26]

Σύμφωνα με πρόσφατες αναφορές, υπάρχουν περισσότεροι από 100-120 εκατομμύρια φοίνικες παγκοσμίως, ενώ οι χώρες της Μέσης Ανατολής και της

Βόρειας Αφρικής (MENA) εκτιμάται ότι έχουν πάνω από το 70-90% του συνολικού μεριδίου [26]. Εκτός από την παροχή φρούτων πλούσιων σε θρεπτικά συστατικά, τα διάφορα μέρη του δέντρου έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την κατασκευή σκαφών, καταφυγίων και χρωστικών για τον άνθρωπο, καθώς και για την παραγωγή ορισμένων προϊόντων όπως δίσκοι τροφίμων, σχοινιά, παγίδες ψαριών, βούρτσες και έπιπλα. Σήμερα, αυτή η χρήση δεν εφαρμόζεται πλέον, και ως εκ τούτου, οι τεράστιες ποσότητες αποβλήτων που παράγονται ετησίως κατά τη διάρκεια της συγκομιδής δεν χρησιμοποιούνται. Τα περισσότερα απόβλητα είτε μετατρέπονται σε κομπόστ, καίγονται σε λέβητες για την παραγωγή ατμού είτε αποστέλλονται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Είναι σαφές ότι οι δύο τελευταίες επιλογές δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον λόγω των σχετικών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.

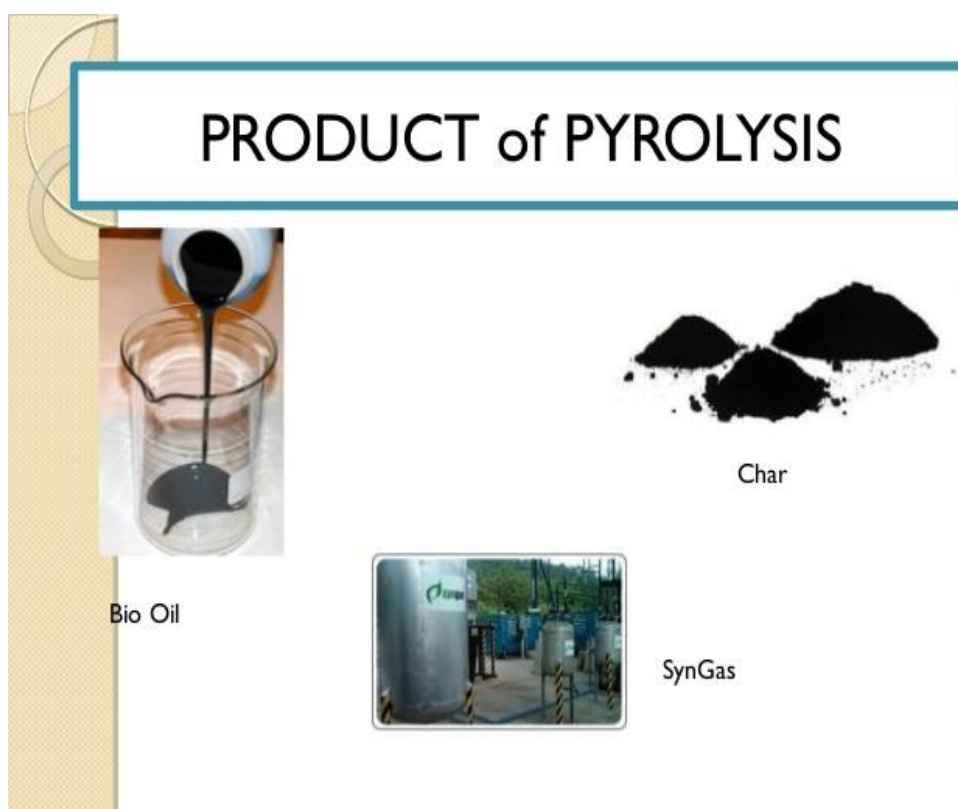
Αρκετές μελέτες ως τώρα εξέτασαν τις εναλλακτικές λύσεις για την αντιμετώπιση των υπολειμμάτων του φοίνικα. Αυτό περιλαμβάνει τη χρήση συστατικών φοινίκων ως πρόδρομων ουσιών για την ανάπτυξη ενεργοποιημένων προσροφητικών υλικών ως άνθρακα ή ως πρώτη ύλη για βιοκαύσιμα και βιοεξανθράκωμα. Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για την παραγωγή αποβλήτων σε ενέργεια, ιδίως μέσω θερμοχημικής μετατροπής. Η γρήγορη πυρόλυση είναι μια από τις θερμοχημικές διεργασίες μετατροπής που επιτρέπει τη μετατροπή της στερεάς βιομάζας σε καύσιμο σε περιβάλλον με συνθήκες περιορισμένου οξυγόνου. Η μέθοδος διεξάγεται συμβατικά σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 500 ° C για την παραγωγή αερίου και ατμών πυρόλυσης, και στερεού βιολογικού φορτίου. Με την ταχεία ψύξη και συμπύκνωση, το πρώτο μπορεί να μετατραπεί σε υγρό βιο-έλαιο και ένα μόνιμο αέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας, ενώ το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό [26].

2.2.3 Θερμικές Τεχνολογίες

Με τον όρο θερμικές τεχνολογίες ή θερμικές μέθοδοι, νοείται η μετατροπή του αρχικού μας υλικού σε κάτι διαφορετικό όχι μόνο στην όψη αλλά και στις ιδιότητες που εμφανίζονται σε αυτό (αύξηση πορώδους ή ευθραυστότητας). Στη συνέχεια περιγράφεται η τεχνολογία της πυρόλυσης. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι αλλάζουν τόσο οι φυσικές ιδιότητες του υλικού όσο και οι χημικές προσδίδοντας με αυτόν τον τρόπο νέες ικανότητες αξιοποίησης του αρχικού δείγματος [27]. Συγκρίνοντας το αρχικό υλικό με το επεξεργασμένο θα δούμε πως το πυρολυμένο είναι σαφώς καλύτερο από το αρχικό καθώς μέσω των διεργασιών αυτών το δείγμα ομογενοποιείται, γίνεται υδρόφοβο, μειώνεται η περιεκτικότητα του σε υγρασία και αποκτά υψηλότερη θερμιδική αξία [28]. Προκειμένου να μην αξιοποιείται η παραγόμενη βιομάζα, πρέπει να εφαρμόζονται αποτελεσματικά οι τεχνολογίες βελτίωσης της, ώστε να επιτευχθεί ο στόχος για την παραγωγή «πράσινης ενέργειας» [29]. Ο τομέας αυτός δημιουργεί ένα νέο επιστημονικό ενδιαφέρον με αποτέλεσμα όλο και περισσότερες έρευνες σε όλο τον κόσμο να λαμβάνουν χώρα.

2.2.4 Η μέθοδος της πυρόλυσης

Η πυρόλυση είναι μια από τις πιο γνωστές θερμικές μεθόδους μετατροπής του αρχικού προϊόντος σε κάτι νέο, με διαφορετικές και ταυτόχρονα καλύτερες ιδιότητες με σκοπό την αξιοποίηση τους σε διάφορους τομείς. Κατά την διεργασία αυτή που είναι εξαιρετικά ενδόθερμη και χρειάζεται μια εξωτερική πηγή που θα την τροφοδοτεί ενέργεια [30] , το υλικό θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (300-900°C) [31], απουσία οξυγόνου με αποτέλεσμα τα οργανικά μέρη της πρώτης ύλης να αποσυντίθενται παράγοντας πυρολυτικά αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα. Τα υγρά κλάσμα είναι το βιο-έλαιο ενώ το στερεό βιολογικό φορτίο είναι πλούσιο σε άνθρακα (ξυλάνθρακας) και μικρές ποσότητες τέφρας [32].



Εικόνα 3: Προϊόντα Πυρόλυσης της Βιομάζας

- Το βιο-έλαιο (bio-oil) όπως προαναφέρθηκε συναντάται σε πυρόλυση βιομάζας και είναι το υγρό κλάσμα της διεργασίας αυτής. Η όψη του είναι καφέ σκούρο με το νερό να καταλαμβάνει μεγάλη ποσότητα του ενώ οι ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν είναι το υψηλό ιξώδες και η υψηλή πυκνότητα του. Περιλαμβάνει αρκετές οξυγονωμένες οργανικές ενώσεις (κετόνες, αλδεΐδες κ.α), ρητίνες, φουράνια, αρωματικές ενώσεις, διάφορα οξυγονικά άλατα κ.α. [30,32]. Όταν το παραγόμενο βιο-έλαιο επεξεργαστεί περεταίρω τότε βρίσκει χρήσεις ως βιοκαύσιμο (βιο-πετρέλαιο). Στις περιπτώσεις που

αξιοποιούμε την βιομάζα για τέτοιου είδους παραγωγή, υπάρχουν δύο είδη πυρόλυσης, η αργή και η γρήγορη που θα αναλυθούν στην συνέχεια [32]. Όσον αφορά την αργή πυρόλυση, αυτή συμβαίνει σε θερμοκρασία (450-650 °C) ενώ το μέγεθος των σωματιδίων δεν πρέπει να ξεπερνά τα 2 χιλιοστά (mm). Τα προϊόντα της είναι το βιο-έλαιο, αέριο και άνθρακας με την απόδοση της να κυμαίνεται μεταξύ του 60-70% κ.β. Στην δεύτερη κατηγορία που αφορά την γρήγορη πυρόλυση (flash) έχουμε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (800-1000 °C) και το επιτρεπόμενο μέγεθος των σωματιδίων ανέρχεται στα 200 χιλιοστά (mm). Η απόδοση που έχει υπολογιστεί είναι περίπου 75% κ. β. [32] Τέλος, τα βιο-έλαια βρίσκουν χρήσεις και στην φαρμακευτική, τις βιομηχανίες, αλλά και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών (φαινόλες) [32].

- Το πυρολυτικό αέριο (pyrolytic gas) είναι ένα από τα τρία προϊόντα της πυρόλυσης. Αποτελείται από διάφορες προσμίξεις αερίων όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογόνο (H_2), μικρές ποσότητες υδρογονανθράκων όπως (CH_4), αιθάνιο (C_2H_6), αιθυλένιο (C_2H_4) και ελάχιστες ποσότητες διαφόρων άλλων αερίων όπως προπάνιο ($-\text{C}_3\text{H}_8$), οξείδια του αζώτου (NO_x), οξείδια του θείου (SO_x) και διάφορες αλκοόλες χαμηλού άνθρακα. [30] Το αέριο αυτό παρουσιάζει υψηλή θερμογόνο δύναμη της τάξης του 12500 – 46000 kJ/Nm³ κάτι που μπορεί να βρει χρήσεις σε διάφορες εγκαταστάσεις ως παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [31]. Μια ακόμη χρήση του πυρολυτικού αερίου προκύπτει μέσω της υψηλής θερμοκρασίας του, επιστρέφοντας στον αντιδραστήρα όπου πραγματοποιείται η πυρόλυση ως άν φέρον αέριο [30].
- Το βιο-εξανθράκωμα (biochar) είναι το τρίτο κλάσμα που παράγεται κατά τη διεργασία της πυρόλυσης. Είναι ένα οργανικό προϊόν, πορώδες στερεό πλούσιο σε άνθρακα όπου κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό μεταβάλλοντας έτσι τις ιδιότητες του εδάφους (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, πορώδες, ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και επίπεδα θρεπτικής αξίας) με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι αποδόσεις των καλλιεργειών [33]. Δεν πρέπει να αμεληθεί ότι όταν το βιοεξανθράκωμα εναποτίθεται στο έδαφος, τότε λόγω των ιδιοτήτων του, περιορίζονται σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα καθώς εξαιτίας των διαφόρων συμπλόκων που δημιουργούνται, αυτά προσροφούν τα διάφορα φυτοφάρμακα όπως ζιζανιοκτόνα. Με αυτόν τον τρόπο περιορίζεται τόσο η ρύπανση του εδάφους όσο και του υδροφόρου ορίζοντα και ως φυσική συνέχεια η θάλασσα και το πόσιμο νερό που εισέρχεται στο σπίτι μας [33]. Οι ιδιότητες του biochar εξαρτώνται από το αρχικό υλικό. Διαφορετικά υλικά προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες στο προϊόν της πυρόλυσης με αποτέλεσμα όταν αυτά συγκριθούν να βλέπουμε όχι μόνο διαφορετικές ιδιότητες αλλά και διαφορές στην ποιότητα. Σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τελικού υλικού διαδραματίζει και η διαδικασία της πυρόλυσης δηλαδή η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής, το οξυγόνο, ο ρυθμός θέρμανσης, η πίεση και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια [33,34]. Για την κατακράτηση φυτοφαρμάκων και γενικά ρύπων όπως προαναφέρθηκε

σημαντική παράμετρος προς εξέταση αποτελεί η επιφάνεια του εξανθρακώματος όπως και το πορώδες του. Όσο μεγαλύτερο το πορώδες τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η προσρόφηση των ουσιών [32,33,34]. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες που διακρίνεται το πορώδες οι οποίες εμφανίζονται στον Πίνακα που ακολουθεί.

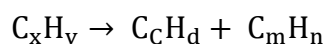
Πίνακας 3 : Κατηγορίες πορώδους [32]

Είδη Πορώδους	Μέγεθος (nm)
Μικροπορώδη	<2
Μεσοπορώδη	2-50
Μακροπορώδη	>50

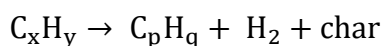
Με διάφορες τεχνικές όπως αύξηση της θερμοκρασίας ή του ρυθμού θέρμανσης μπορούμε να πετύχουμε μεγαλύτερο μέγεθος πόρων αυξάνοντας έτσι την απόδοση της κατακράτησης ουσιών. [36] Ανάλογα με την θερμοκρασία διεξαγωγής της διεργασίας, η δομή του biochar τροποποιείται δηλαδή σε θερμοκρασίες εκατέρωθεν των 400°C κατά το πλείστον εμφανίζεται μια άμορφη δομή. Στον αντίποδα, με θερμοκρασίες 700°C και πάνω έχει παρατηρηθεί μια “κρυσταλλική δομή με ισχυρά συζευγμένες αρωματικές ενώσεις” [32] ενώ εμφανίζεται γραφитική δομή όσο αυξάνει παραπάνω η θερμοκρασία [32,34]. Εκτός από την χρήση του biochar σαν εδαφοβελτιωτικό όπως προαναφέρθηκε, το υλικό αυτό βρίσκει χρήσεις και στον επιστημονικό κλάδο ως προσροφητικό υλικό με αποτέλεσμα να απομακρύνει οργανικές ενώσεις από λύματα. Η ικανότητα αυτή οφείλεται στη ειδική επιφάνεια του που ορίζεται ως η συνολική επιφάνεια των πόρων προς την συνολική μάζα του βιο-εξανθρακώματος [35]. Η χρήση βιομάζας για την παραγωγή biochar ως προσροφητικό μέσο κάνει την μέθοδο όχι μόνο φθηνότερη αλλά και φιλική προς το περιβάλλον συγκριτικά με την χρήση χημικών υλικών [34].

Η πυρόλυση χρησιμοποιείται για εμπορικούς λόγους συνήθως καθώς μέσω αυτής παράγονται διάφορα καύσιμα, διαλύτες καθώς και χημικών και άλλων προϊόντων που έχουν ως βασικό και αρχικό υλικό τους την βιομάζα [31,36]. Κατά κύριο λόγο τα προϊόντα της πυρολυμένης βιομάζας είναι ο άνθρακας, το οξυγόνο, το άζωτο, το θείο, η τέφρα, η υγρασία, το χλώριο, το φθόριο, ο υδράργυρος και ορισμένα ακόμα βαρέα μέταλλα [30]. Ο σκοπός της πυρόλυσης είναι να μετατραπεί εξ ολοκλήρου η αρχική ποσότητα που εισάγεται σε τελική, ωστόσο αυτό είναι απίθανο καθώς γνωρίζουμε ότι καμία διεργασία δεν μπορεί να έχει 100% απόδοση, οπότε οι συνθήκες πρέπει να είναι όσο το δυνατόν ιδανικότερες για την επίτευξη της μεγαλύτερης απόδοσης [30]. Όταν λαμβάνει χώρα η διεργασία της πυρόλυσης, ξεκινάει μια πληθώρα αντιδράσεων όπως αφυδάτωση, αποπολυμερισμός, ισομερισμός, αρωματισμός, αποκαρβοξυλίωση και φόρτιση [37]. Σύμφωνα με έρευνες γνωρίζουμε ότι υπάρχουν τρία βασικά στάδια που λαμβάνουν χώρα. Αρχικό στάδιο είναι η εξάτμιση της υγρασίας που περιέχεται στο υλικό μας, έπειτα αρχίζει η πρωτογενής αποσύνθεση και σαν τελικό στάδιο έχουμε τις “δευτερεύουσες αντιδράσεις (πυρόλυση και επαναπολυμερισμός)”. Λόγω χαμηλού κόστους και για τον περιορισμό του μεγάλου όγκου αποβλήτων συχνά χρησιμοποιούμε βιομάζα για την διεργασία της πυρόλυσης με την αποσύνθεση της να ξεκινά μεταξύ των

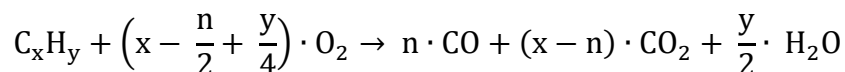
θερμοκρασιών 200-400°C. Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη είναι τα βασικά συστατικά της βιομάζας, με την κυτταρίνη να έχει χημικό σύμβολο $(C_6H_{10}O_5)_n$, η ημικυτταρίνη έχει χημικό σύμβολο $(C_5H_8O_4)_n$ και η λιγνίνη $(C_{31}H_{34}O_{11})_n$ όπου n είναι ο αριθμός υπολειμμάτων της γλυκόζης. Η θερμοκρασία αποσύνθεσης των προαναφερόμενων συστατικών συμβαίνει στους 250-350°C ξεκινώντας με την ημικυτταρίνη, ακολουθεί η κυτταρίνη με θερμοκρασία 325-400°C και τέλος η λιγνίνη που απαιτεί την υψηλότερη θερμοκρασία η οποία ανέρχεται στους 300-550°C λόγω της σταθερότητας που παρουσιάζει [37]. Κατά την διεργασία της πυρόλυσης λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις. Αρχικά ξεκινάει η διάσπαση των οργανικών προϊόντων με αποτέλεσμα τα αρχικά υλικά που δεν είναι τόσο πτητικά να διασπώνται σε νέα με μεγαλύτερη πτητική ικανότητα [31] με την ακόλουθη αντίδραση να περιγράφει την αντίδραση:



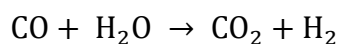
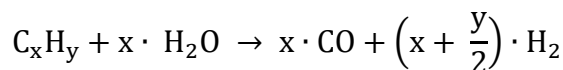
Εκτός από τις αντιδράσεις διάσπασης, ταυτόχρονα δημιουργείται το υπόλειμμα που είναι πλούσιο σε άνθρακα (char) εξαιτίας των συμπυκνώσεων, των αφυδρογονώσεων και των αντιδράσεων σχηματισμού δακτυλίων με την εξής αντίδραση [31] :



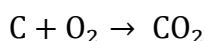
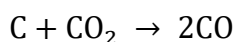
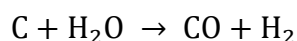
Όπως προαναφέρθηκε η πυρόλυση είναι η θέρμανση του υλικού απουσία οξυγόνου, όμως στην πειραματική μέθοδο είναι γνωστό είναι απίθανο να υπάρξει ολοκληρωτική απουσία οξυγόνου, οπότε λαμβάνει χώρα και μερική οξείδωση με αποτέλεσμα να έχουμε παραγωγή μερικών αερίων ακόμα (CO_2 , CO) όπως προκύπτει από την αντίδραση [31] :



Σε περιπτώσεις ύπαρξης πτητικών ή ημι-πτητικών ενώσεων, δημιουργείται το φαινόμενο της θερμικής εκρόφησης. Όταν υπάρχει νερό στο δείγμα είναι πιθανή η ύπαρξη αντιδράσεων του υλικού μας με το νερό με τη μορφή των αντιδράσεων που ακολουθούν [31] :



Τέλος, το βιο-εξανθράκωμα που παράγεται κατά την πυρόλυση δύναται να μετατρέπεται σε διοξείδιο το άνθρακα ή οξυγόνο όπως προκύπτει από τις εξισώσεις που παρατίθενται παρακάτω [31] :



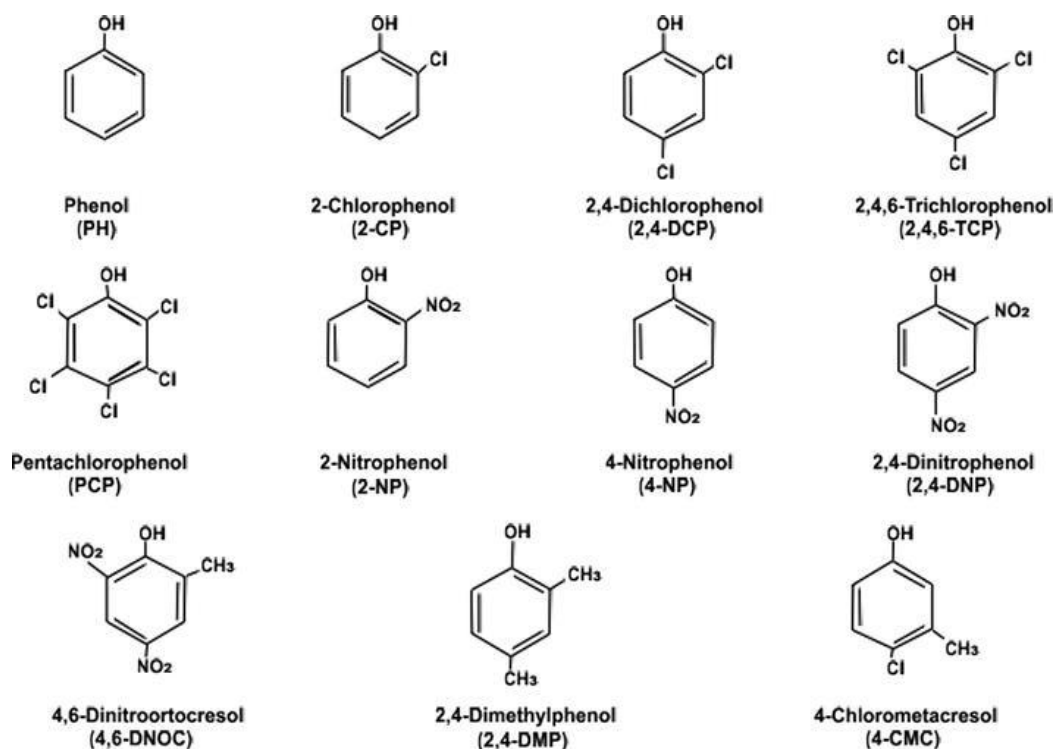
2.3 Φαινόλες

Ως γνωστόν, οι φαινόλες είναι αρωματικές ενώσεις στις οποίες η υδροξυλομάδα είναι απευθείας ενωμένη με τον αρωματικό δακτύλιο. Οι αρωματικοί δακτύλιοι αποτελούν κοινό μέρος πολλών οργανικών δομών και είναι ιδιαίτερα σημαντικοί στη χημεία νουκλεϊκών οξέων και στη χημεία διαφόρων αμινοξέων. Το απλούστερο μέλος είναι το υδροξυβενζόλιο ή φαινόλη με μοριακό τύπο C_6H_5OH . Οι φαινολικές ενώσεις διαχωρίζονται ανάλογα με τον αριθμό των φαινολικών ομάδων που περιέχουν στο μόριο τους σε δυο ομάδες ως εξής :

- Στις απλές φαινολικές ενώσεις. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι είτε άχρωμα υγρά, είτε λευκά στερεά και είναι εξαιρετικά τοξικά και καυστικά [38].
- Στις πολυφαινολικές ενώσεις (TPH) , οι οποίες προκύπτουν από τον πολυμερισμό και την αυτοξειδωση των απλών φαινολών. Πρόκειται για σκουρόχρωμα πολυμερή τα οποία προσδίδουν κυρίως το χρώμα στα απόβλητα [39].

Οι φαινόλες είναι 1.000.000 φορές περίπου πιο όξινες από τις αλκοόλες. Ορισμένες φαινόλες, όπως η 2,4,6-τρινιτροφαινόλη, υπερβαίνουν σε οξύτητα ακόμη και τα καρβοξυλικά οξέα [12,13].

Η υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος των ΗΠΑ κατατάσσει τις φαινολικές ενώσεις στην 11η θέση από ένα σύνολο 129 τοξικών χημικών ενώσεων [40]. Στον ανθρώπινο οργανισμό, η φαινόλη σχηματίζεται κατά την αποδόμηση της τυροσίνης και την οξείδωση του βενζολίου, ενώ αποβάλλεται με τα ούρα σε μορφή $NaCl$ του όξινου θειικού εστέρα της. Είναι τοξική ένωση και προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα, καταστροφή ευαίσθητων κυττάρων, ηπατικές και νεφρικές βλάβες, κυάνωση, σπασμούς κ.ά.



Σχήμα 4: Χημική δομή διαφόρων φαινολικών ενώσεων [41]

Οι φαινόλες παράγονται είτε από την αποσύνθεση φυτικών και ζωικών οργανισμών είτε συντίθενται βιομηχανικά. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην βιομηχανία ως πρώτη ύλη για την παρασκευή φαρμάκων, όπως το σαλικυλικό και το ακετοσαλικυλικό οξύ, πολυμερών, χρωμάτων, παρασιτοκτόνων, εκρηκτικών, προσθέτων βενζίνης, κ.ά. Λόγω του υψηλού οργανικού τους φορτίου χαρακτηρίζονται ως δύσκολα βιοαποδομήσιμες και η ανεξέλεγκτη διάθεσή τους σε φυσικούς ή υδάτινους αποδέκτες ενέχει σημαντικούς κινδύνους [40] , καθώς αποτελούν το κύριο παραπροϊόν διαφόρων βιομηχανιών που σχετίζονται με την παραγωγή ελαιολάδου, ρητινών, πλαστικών, δέρματος, κτλ. Συνεπώς, συναντώνται κατά κύριο λόγο στα βιομηχανικά απόβλητα, στα αστικά λύματα, από τα οποία ρυπαίνεται το πόσιμο νερό, καθώς επίσης και στα στραγγίσματα ενός ΧΥΤΑ. Η χλωρίωση του νερού που περιέχει φαινόλες οδηγεί στο σχηματισμό χλωροφαινολών, οι οποίες είναι ιδιαίτερα δύσσομες. Ο καλύτερος τρόπος για τον έλεγχο της ρύπανσης του νερού από τις χλωροφαινόλες είναι είτε η παρεμπόδιση της ρύπανσης των υδροφορέων από τις φαινόλες και τα χλωριωμένα φαινολικά παρασιτοκτόνα, είτε η απομάκρυνση τους με οξειδωτικές διαδικασίες ή η προσρόφηση τους σε ενεργό άνθρακα [5]. Η συγκέντρωση των ενώσεων αυτών στα παραπροϊόντα θα πρέπει να είναι χαμηλότερη του 1 mg/L για να είναι επιτρεπτή η διάθεσή τους στο περιβάλλον [38].



Σχήμα 5: Χημική δομή φαινόλης [42]

Πίνακας 4: Βασικά χημικά χαρακτηριστικά φαινόλης [43]

Φαινόλη	
Δομή:	C ₆ H ₆ O
Μοριακή μάζα:	94.11 g/mol
Σημείο βρασμού:	181.7 ° C
Σημείο τήξης:	40.5 ° C
Διαλυτή στο:	Νερό

2.3.1 Διεργασίες απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων

Καθώς οι φαινολικές ενώσεις είναι ρύποι με υψηλή τοξικότητα ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μπορούν να αποβούν καταστροφικές για το περιβάλλον. Ορισμένες εξ αυτών είναι καρκινογόνες και μπορούν να βιοσυσσωρευτούν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα λόγω της σταθερότητας τους. Για αυτόν τον λόγο, η επεξεργασία των οργανικών ουσιών των λυμάτων μπορεί να έχει σημαντικό θετικό αντίκτυπο για την ανθρώπινη ζωή.

Πολλές φαινολικές ενώσεις μπορούν να απομακρυνθούν αποτελεσματικά με συμβατικές μεθόδους. Ορισμένες προηγμένες μέθοδοι χρησιμοποιούν λιγότερα χημικά αντιδραστήρια σε σύγκριση με τις συμβατικές διεργασίες, αλλά μειονεκτούν λόγω υψηλού ενεργειακού κόστους. Ανάμεσα στις προηγμένες μεθόδους συγκαταλέγονται οι εξής: Fenton, οξονισμός, οξειδωση υγρού αέρα και φωτοχημική μέθοδος. Οι βιολογικές διεργασίες παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα (φιλικές προς το περιβάλλον και εξοικονόμηση ενέργειας) σε σύγκριση με τις φυσικοχημικές. Ωστόσο, δεν είναι δυνατή η επεξεργασία υψηλής συγκέντρωσης προσμείξεων. Ένας από τους καλύτερους τρόπους για την απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων υπό ήπιες συνθήκες είναι οι ενζυμικές διεργασίες, οι οποίες χρησιμοποιούν διαφορετικά ένζυμα όπως υπεροξειδάσες, λακάσες και τυροσινάσες .

Κατά συνέπεια, κρίνεται αναγκαία η επεξεργασία των αποβλήτων ρυπασμένων με φαινολικές ενώσεις σε χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις πριν από την απόρριψή τους. Ορισμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα περιγράφονται παρακάτω:

- Προσρόφηση
- Μηχανισμός διαχωρισμού μεμβρανών
- Αντίστροφη ώσμωση και νανοφίλτραση
- Χημική οξείδωση
- Ηλεκτροχημική οξείδωση
- Προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης
- Fenton και διεργασίες τύπου Fenton
- Βιολογικές μέθοδοι

Η επιστημονική κοινότητα διεξάγει καθημερινά έρευνα πάνω στην απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων από το νερό, από συμβατικές μεθόδους ως νέες τεχνολογίες. Η βελτιστοποίηση κι η τροποποίηση των συμβατικών μεθόδων παρέχουν υποσχόμενες εναλλακτικές στην μείωση των ρυπαντών [44].

2.4 Προσρόφηση

Η διαδικασία της προσρόφησης, είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, στο οποίο η προσροφημένη ουσία συσσωρεύεται στην προσροφητική επιφάνεια. Οι προσροφητές είναι πορώδη υλικά, που περιέχουν αλληλένδετες κοιλότητες με υψηλή εσωτερική επιφάνεια. Όταν ένα διάλυμα, που περιέχει μη διαλελυμένη ουσία (ρύπος) έρχεται σε επαφή με ένα στερεό με μια εξαιρετικά πορώδη επιφανειακή δομή, οι ενδομοριακές δυνάμεις έλξης υγρού-στερεού προκαλούν συγκέντρωση ή εναπόθεση ορισμένων μορίων από το διάλυμα επί της στερεάς επιφάνειας. Στην μάζα του προσροφητή, όλες οι θέσεις σύνδεσης (ιοντικές, κυψελωτές ή μεταλλικές) των ατόμων που αποτελούν το υλικό, πληρώνονται από άλλα άτομα του υλικού. Ωστόσο, τα άτομα στην επιφάνεια του προσροφητή δεν περιβάλλουν εξ ολοκλήρου άλλα άτομά του, επομένως μπορούν να προσελκύσουν προσροφημένες ουσίες. Η ακριβής φύση της προσρόφησης εξαρτάται από τις λεπτομέρειες των σχετικών ειδών, αλλά η διαδικασία της προσρόφησης χαρακτηρίζεται γενικά ως φυσιορόφηση (προσρόφηση που δεσμεύεται στην επιφάνεια από τις αδύναμες δυνάμεις Van der Waals) και χημική προσρόφηση (προσροφημένο δεμένο μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης). Επίσης, μπορεί να προκληθεί λόγω ηλεκτροστατικής έλξης (ανταλλαγή ιόντων) [44].

Η προσρόφηση διακρίνεται σε τέσσερα στάδια τα οποία αναλύονται στη συνέχεια.

- **Μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού:** αφορά τη μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού, στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο. Λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσα στις μονάδες επαφής του ενεργού άνθρακα.
- **Διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας:** αφορά τη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ, από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου.
- **Μεταφορά μέσα στους πόρους:** αφορά τη μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί διαμέσου των πόρων με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων και/ή διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου
- **Προσρόφηση (ή ρόφηση):** αφορά τη προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Επιπρόσθετα, οι δυνάμεις της προσρόφησης είναι οι εξής [45]:

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και δίπολου
- Αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου
- Δυνάμεις London ή van der Waals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

Εδώ κάνει την εμφάνιση του ένας νέος όρος, αυτός της βιορόφησης που ουσιαστικά είναι η προσρόφηση που λαμβάνει χώρα σε βιολογικά συστήματα (για αυτό υπάρχει

και το συνθετικό «βιο» με παθητική δέσμευση μετάλλων [46,47]. Η μέθοδος της προσρόφησης όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιείται ευρέως με σκοπό την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων σε μικρές συγκεντρώσεις και είναι πολύ αποδοτική με μικρό κόστος σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Το κόστος αυτό οφείλεται στην φύση των προσροφητικών υλικών τα οποία είτε είναι υπολείμματα βιομάζας, βιομηχανικά, φυτικά κ.α [46,47]. Τα υλικά αυτά εκτός ότι υπάρχουν σε αφθονία, ειδικά τα αγροβιομηχανικά απόβλητα, αναγεννιούνται συχνά με αποτέλεσμα να αποτελούν μια πηγή συνεχούς τροφοδότησης πρώτης ύλης για την αξιοποίηση τους σε τέτοιες μεθόδους με ουσιαστικά μηδενικό κόστος.

“Η προσρόφηση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων που λαμβάνουν χώρα σε κάθε περίπτωση [31,46]. Προσρόφηση Ανταλλαγής: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

- Φυσική Προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ασθενών φυσικών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
- Χημική Προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

2.4.1 Είδη προσροφητικών υλικών

Μεγάλος αριθμός υλικών χρησιμοποιούνται ως προσροφητικές, για την απομάκρυνση των ρύπων στα υγρά αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Συμβατικά προσροφητικά υλικά είναι ο άργιλος, ο ενεργός άνθρακας και άλλα πυριτικά υλικά. Άλλες κατηγορίες είναι τα φυσικά υλικά, τα βιοϋλικά, τα στερεά απόβλητα γεωργικών και βιομηχανικών εκμεταλλεύσεων. Τα άλατα αργίλου, ο άνθρακας, ο ενεργός άνθρακας, το ξύλο, η ιπτάμενη τέφρα, τα πολυμερή, τα βιοϋλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ρύπων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα, κατά την επεξεργασία τους [48]. Η έλλειψη όμως αποτελεσματικών αλληλεπιδράσεων της διεργασίας της προσρόφησης σε ορισμένα από τα προαναφερθέντα υλικά, δεν τα καθιστά αποτελεσματικά στην προσρόφηση των ρύπων [49].

Ένα ιδανικό προσροφητικό για σκοπούς επεξεργασίας λυμάτων πρέπει να πληροί τα ακόλουθα κριτήρια [49]:

- Να είναι φιλικό προς το περιβάλλον.
- Να επιδεικνύει υψηλή ικανότητα απορρόφησης και υψηλή επιλεκτικότητα, ιδίως στους ρύπους που εμφανίζονται στο νερό σε χαμηλή συγκέντρωση
- Οι προσροφημένοι ρύποι πρέπει να μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν από την επιφάνεια του.
- Πρέπει να ανακυκλώνεται.

Σύμφωνα με τη σημείωση IUPAC, τα μικροπορώδη υλικά έχουν διάμετρο πόρων μικρότερη από 2 nm (20 Å) και τα μακροπορώδη υλικά έχουν διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από 50 nm (500 Å). Η μεσοπορώδης κατηγορία βρίσκεται στη μέση με διάμετρο πόρων μεταξύ 2 και 50 nm (20-500 Å) [50].

2.4.3 Κινητική Προσρόφησης

Οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν τον μέγιστο βαθμό προσροφητικής ικανότητας του εκάστοτε προσροφητή λόγω της ανικανότητας επίτευξης της ισορροπίας. Κρίνεται αναγκαίο να μελετηθεί η κινητική της προσρόφησης. Αυτή η μελέτη θα προσδώσει πληροφορίες σχετικά με την συμπεριφορά της προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου [31,51]. Έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα που περιγράφουν την κινητική της προσρόφησης, τα πιο συχνά που χρησιμοποιούνται είναι το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης [46].

- Μοντέλο Ψευδο-πρώτης Τάξης (Lagergren) με την μαθηματική Εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{si}(q_1 - q_t) \quad [52]$$

.

Όπου:

- k_{si} : η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-πρώτης τάξης ($1/\text{min}$)
- q_1 : η ποσότητα πολυφαινολών που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας (mg/g)
- q_t : η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί την χρονική στιγμή t (mg/g)

Ολοκληρώνοντας από $t=0$ έως $t=t$ και $q_i=0$ έως $q_t=q_t$ έχω:

$$q_t = q_1 \cdot (1 - e^{-t \cdot k_{si}})$$

Και λογαριθμίζοντας προκύπτει: $\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_{si}}{2.303} \cdot t$

- Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης Τάξης με μαθηματική εξίσωση :

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad [53]$$

Όπου:

- k : η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$)
- q_e : η ποσότητα πολυφαινολών που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας, (mg/g)
- q_t : η ποσότητα πολυφαινολών που έχει προσροφηθεί την χρονική στιγμή t , (mg/g)

Ολοκληρώνοντας με οριακές συνθήκες $t=0$ έως $t=t$ και $q_t=0$ έως $q_t=q_t$ έχουμε ότι:

$$t/q = 1/k \cdot q_e^2 + t/q_e$$

Μοντέλο Διασωματιδιακής διάχυσης με την περιγραφή της να δίνεται από την εξίσωση:

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad [54]$$

- k_i : είναι η σταθερά του ρυθμού της διασωματιδιακής διάχυσης, ($g/mg \cdot min$)
- C : σταθερά

Με βάση το μοντέλο, η σχέση μεταξύ q_t και $t^{1/2}$ δείχνει πως δεν υπάρχει μόνο ένα ρυθμιστικό στάδιο στην προσρόφηση και οδηγεί στο συμπέρασμα πως η διασωματιδιακή διάχυση δεν αποτελεί τον μοναδικό παράγοντα ρύθμισης της προσρόφησης [31].

2.4.4 Προσρόφηση σε στήλες

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση πολυφαινολών είναι αρκετές αλλά λίγες από αυτές έχουν πραγματικό όφελος, καθώς σε απόδοση απομάκρυνσης ίσως είναι ικανοποιητικές αλλά στην πλειοψηφία τους χωλαίνουν σε διάφορους τομείς. Το κόστος συντήρησης κι η υψηλή λειτουργία και ο σχηματισμός μετατρέπουν το συνολικό αποτέλεσμα σε μια ασύμφορη επεξεργασία. Όπως έχει προαναφερθεί, η προσρόφηση είναι μια διεργασία με χαμηλό κόστος, υψηλή απόδοση, εύκολη σε λειτουργία και με χαμηλό κίνδυνο παραγωγής τοξικών υποπροϊόντων. Τα πειράματα προσρόφησης με την χρήση στηλών παρουσιάζουν απλότητα στη λειτουργία τους και πολύ καλή απόδοση απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων. Είναι μια μέθοδος που μπορεί με μεγάλη ευκολία να εφαρμοστεί στη βιομηχανία [55]. Στη συνέχεια παρατίθενται τρία από τα μοντέλα που περιγράφουν τα πειράματα με στήλες.

- **Μοντέλο Thomas (1944) που περιγράφεται από την μαθηματική εμπειρική Εξίσωση 1:**

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

Η Εξίσωση 1 γραμμικοποιείται στην Εξίσωση 2 ως εξής:

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

όπου:

- C_0 : η συγκέντρωση εισροής του λύματος στην στήλη, (mg/L)
- C_t : η συγκέντρωση εκροής λύματος σε χρόνο t , (mg/L)
- x : η μάζα του προσροφητικού υλικού, (g)
- Q : ο ρυθμός ροής του υγρού, (mL/min)
- k_{Th} : η σταθερά ρυθμού του Thomas ($\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{mg})$)
- q_0 : η μέγιστη ποσότητα πρόσληψης ρύπου ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού (mg/g).
- t : ο χρόνος (min)

Το μοντέλο αυτό βασίζεται στην εξής υπόθεση: ότι η κινητική προσρόφησης-εκρόφησης του Langmuir δεν προκαλεί διασπορά στον άξονα βασιζόμενοι στην υπόθεση πως ο ρυθμός κίνησης υπακούει στην αντίστροφη κινητική δεύτερης τάξης [56].

Από το διάγραμμα $\ln(\frac{C_0}{C_t} - 1)$ συναρτήσει του χρόνου t , παράγεται μια ευθεία της μορφής $y = \alpha \cdot x + \beta$, όπου μέσω της κλίσης και της τομής με τον άξονα y υπολογίζονται οι σταθερές q_0 και k_{th} [57].

- **Μοντέλο Bohart-Adams** το οποίο περιγράφεται από την Εξίσωση 3 [56,58,59], γραμμικοποιείται όπως στην Εξίσωση 4 και βασίζεται στην υπόθεση πως ο ρυθμός προσρόφησης είναι ανάλογος προς την υπολειπόμενη χωρητικότητα του προσροφητή και ότι η ισορροπία δεν λαμβάνει χώρα στιγμιαία [60]:

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp(k_{AB} \cdot C_0 \cdot t - k_{AB} \cdot N_0 \cdot Z/U_0)$$

Εξίσωση 3

Γραμμικοποιώντας:

$$\ln(\frac{C_t}{C_0}) = k_{AB} \cdot C_0 \cdot t - k_{AB} \cdot N_0 \cdot Z/U_0$$

Εξίσωση 4: Γραμμική Εξίσωση μοντέλου Bohart-Adams

όπου:

- C_0 : η συγκέντρωση εισροής του λύματος στην στήλη, (mg/L)
- C_t : είναι η συγκέντρωση εκροής λύματος σε χρόνο t , (mg/L)
- K : η κινητική σταθερά του Bohart-Adams, ($\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{mg})$)
- N_0 : η συγκέντρωση κορεσμού του προσροφητικού μέσου (mg/L)

- Z: είναι το ύψος του προσροφητικού υλικού στη στήλη, (m)
- U_0 : είναι η επιφανειακή ταχύτητα (cm/min), και $U_0 = Q/A$
- A: το εμβαδόν διατομής της κλίνης (cm^2)
- Q: ογκομετρικός ρυθμός ροής (cm^3/min)

Από την γραφική παράσταση του $\ln(\frac{C_t}{C_0})$ συναρτήσει του χρόνου t, υπολογίζονται οι παράμετροι N_0 , k_{AB} [57,59,60].

- **Μοντέλο Yoon and Nelson** βασίζεται στην υπόθεση ότι ο ρυθμός μείωσης της πιθανότητας προσρόφησης για κάθε προσροφημένο μόριο είναι ανάλογος με την πιθανότητα προσρόφησης του που περιγράφεται από την Εξίσωση 5:

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

Εξίσωση 5

Γραμμικοποιώντας προκύπτει η Εξίσωση 6:

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

Εξίσωση 6: Γραμμική Εξίσωση μοντέλου Yoon-Nelson [59].

όπου:

- C_0 : η συγκέντρωση εισροής του λύματος στην στήλη, (mg/L)
- C_t : η συγκέντρωση εκροής λύματος σε χρόνο t, (mg/L)
- k_{YN} : η σταθερά ρυθμού του Yoon and Nelson, (min^{-1})
- t: ο χρόνος, (min)
- τ : ο απαιτούμενος χρόνος ώστε να απορροφηθεί το 50%, (min)

Από την γραφική παράσταση του $\ln(\frac{C_t}{C_0 - C_t})$ συναρτήσει του χρόνου t, υπολογίζονται οι παράμετροι τ , k_{YN} . Το μοντέλο αυτό παρουσιάζει απλότητα στη χρήση του σε σχέση με άλλα μοντέλα, καθώς δεν απαιτεί λεπτομερή δεδομένα όσον αφορά τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού υλικού, για το είδος του προσροφητικού υλικού και τις φυσικές του ιδιότητες [56,57].

2.4.5 Είδη Προσροφητών

Επιτακτική ανάγκη αποτελεί πλέον η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό και μείωση του όγκου των αποβλήτων προκειμένου να μειωθούν τα προβλήματα που δημιουργούν τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο. Πολλά από αυτά τα απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά ώστε να απομακρύνουν τις βλαβερές ουσίες που εμπλουτίζουν το νερό λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας αλλά και της δραστηριότητας που υπάρχει στη φύση. Έχουν βρεθεί

πολλά προσροφητικά υλικά και ο επιστημονικός κλάδος πειραματίζεται συνέχεια για την ανακάλυψη όλο και περισσότερων υλικών ικανών να οδηγήσουν στην προσρόφηση των οργανικών ρύπων από υδατικά μέσα. Μερικά από αυτά είναι:

- Ζεόλιθοι: αποτελούν πορώδη αργιλοπυριτικά υλικά και ευπροσάρμοστα. “Υπάρχουν περισσότερα από 40 είδη φυσικών ζεόλιθων και πάνω από 100 συνθετικοί” [61]. Από τους γνωστότερους ζεόλιθους χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο κλινοπτιλόλιθος ο οποίος εμφανίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια, μικρό κόστος και ισχυρή ικανότητα ανταλλαγής ιόντων [23].
- Silica Gel: κατηγοριοποιείται σε τρεις κατηγορίες, χαμηλή, μεσαία και κανονική πυκνότητα. Ξεκινώντας με την κανονική πυκνότητα βλέπουμε ότι παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια ($750 \text{ m}^2/\text{g}$) ενώ η ειδική επιφάνεια της χαμηλής πυκνότητας ανέρχεται στα ($100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$) και τέλος η μεσαία εμφανίζει ειδική επιφάνεια ($300\text{-}350 \text{ m}^2/\text{g}$). Το υλικό αυτό χρησιμοποιείται συχνά στον βιομηχανικό κλάδο και θεωρείται πολύ καλό και αποδοτικό [61].
- Χιτίνη και χιτοζάνη: προέρχονται από οστρακοειδών (κελύφη καβουριών, γαρίδες) με αποτέλεσμα να έχουν μικρό κόστος, μεγάλη αναπαραγωγική ικανότητα και αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση ουσιών όπως οι χρωστικές ουσίες, μεταλλικά ιόντα, βαφές. Με την αξιοποίηση αυτών των ουσιών μειώνεται ο όγκος των στερεών αποβλήτων και η οικονομία επωφελείται σε μεγάλο βαθμό [23].
- Ενεργός Άνθρακας: είναι ένα από τα πιο γνωστά προσροφητικά υλικά και αποτελεσματικά καθώς παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα προσρόφησης ουσιών (υδράργυρος, χαλκός, εξασθενές χρώμιο) Η ικανότητα αυτή οφείλεται στην μεγάλη ειδική επιφάνεια που σχηματίζει ($600\text{-}2000 \text{ m}^2/\text{g}$) και την πορώδη δομή του. Παράγεται είτε με φυσικό (ανθρακοποίηση) και στη συνέχεια ενεργοποίηση με πυρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες $700\text{-}1100^\circ\text{C}$) τρόπο είτε με χημικό όπου διάφορες χημικές ουσίες προστίθενται στον ενεργό άνθρακα προκειμένου να αυξηθεί η ειδική του επιφάνεια θερμαίνοντας τον ($\approx 750^\circ\text{C}$) [31,61]
- Βιομηχανικά απόβλητα: όπου βρίσκουν χρήσεις σε εξυγίανση υδάτων. Μερικά από αυτά είναι η ιπτάμενη τέφρα, απόβλητα βιομηχανίας δέρματος, απόβλητα βιομηχανίας χαρτιού, απόβλητα βιομηχανίας αλουμινίου [31].
- Αγροτικά και αγρο-βιομηχανικά απόβλητα: τα οποία έχουν ως βάση την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και την λιγνίνη. Όλο και περισσότερες έρευνες φέρνουν στο προσκήνιο την χρήση τους ως προσροφητικά υλικά εξαιτίας της υψηλής τους απόδοσης, την υψηλής αναγεννησιμότητας τους και φυσικά του χαμηλού κόστους. Υπάρχουν πολλά είδη που έχουν χρησιμοποιηθεί ήδη όπως , κελύφη ρυζιού, υπολείμματα πορτοκαλιού, απόβλητα καφέ και

τσαγιού, φλοιός καρύδας, ξηροί καρποί κ.α. Η αξιοποίηση αυτών των αποβλήτων οδηγεί σε ανάπτυξη της οικονομίας και μείωση του ρυπαντικού φορτίου που δέχεται το περιβάλλον [31,61].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν φύλλα φοίνικα, ώστε να μελετηθεί η προσροφητική ικανότητά τους στην απομάκρυνση φαινολών, έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία. Το συγκεκριμένο υλικό συχνά επιλέγεται για τέτοιου είδους επεξεργασία, καθώς διατίθεται τεράστιος όγκος αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο. Παρακάτω, παρατίθεται η Εικόνα 4 του υλικού στην μορφή με την οποία συλλέχθηκε. Συγκεκριμένα, το παρόν υλικό συλλέχθηκε από την Υπηρεσία Ογκωδών και Πρασίνων της ΔΕΔΙΣΑ και έπειτα μας παραχωρήθηκε.

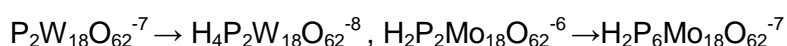


Εικόνα 4: Μορφή υλικού έπειτα από την συλλογή του

3.2 Αναλυτικές τεχνικές για χαρακτηρισμό διασταλάγματος ΧΥΤΑ

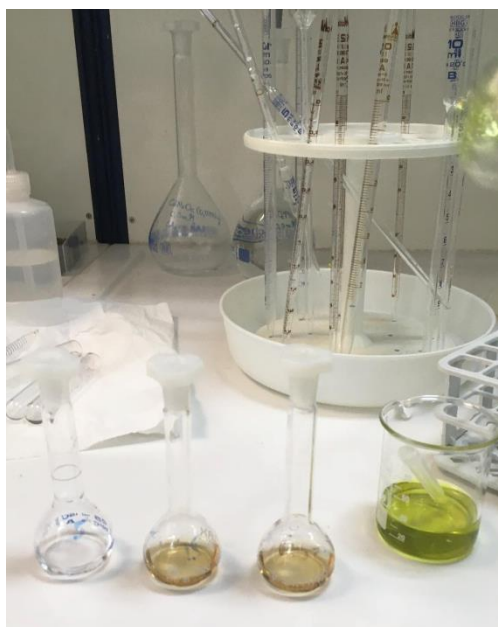
3.2.1 Μέτρηση φαινολών

Η μέθοδος Folin – Ciocalteu αποτελεί μία φωτομετρική τεχνική που εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού περιεχομένου σε φυσικά προϊόντα και βασίζεται στην αναγωγική δράση παρουσία πολυφαινολικών ομάδων. Η μέθοδος είναι εξαιρετικά χρήσιμη και διεθνώς αποδεκτή αφού επιτρέπει την εκτίμηση του συνόλου των πολυφαινολικών συστατικών ενός φυσικού προϊόντος, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που δεν έχουν μέχρι σήμερα ταυτοποιηθεί. Η μέθοδος βασίζεται σε χρωματομετρική οξειδοαναγωγική αντίδραση με την οποία προσδιορίζεται το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο του δείγματος, χωρίς διαχωρισμό μεταξύ μονομερών, διμερών και μεγαλύτερων φαινολικών συστατικών. Το αντιδραστήριο FC είναι διάλυμα σύνθετων πολυμερών ιόντων που σχηματίζονται από Φωσφομολυβδενικά και Φωσφοβολφραμικά ετεροπολυμερή οξέα. Τα φαινολικά ιόντα οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων:



Το προϊόν είναι σύμπλεγμα μολυβδαινίου βολφραμίου (Mo-W) χαρακτηριστικής μπλε χρώσης που απορροφά στο ορατό (725 nm). Η αλκαλικότητα ρυθμίζεται με κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3 (35 % w/v) το οποίο δεν διαταράσσει τη σταθερότητα του FC και του προϊόντος της αντίδρασης αφενός, αφετέρου αποτελεί προϋπόθεση παρουσίας των φαινολικών ιόντων. Γενικά, οι φαινόλες που καθορίζονται από τον δείκτη FC εκφράζονται πολύ συχνά σε ισοδύναμα καφεϊκού οξέος.

Αναλυτικότερα, 5 ml πρότυπου διαλύματος αναμιγνύονται με 0.25 ml αντιδραστηρίου FC σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml και αναδεύονται ισχυρά για 3 λεπτά ακριβώς. Αμέσως μετά, προστίθεται 1 ml διαλύματος κορεσμένου ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3 , 35 % w/v) και η ογκομετρική φιάλη πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Το τελικό διάλυμα αφήνεται στο σκοτάδι για 1 h (ακριβώς). Μετά το πέρας της μίας ώρας, η απορρόφηση του διαλύματος μετράται στα 725 nm χρησιμοποιώντας ένα «τυφλό» (blank) διάλυμα για τον μηδενισμό του φωτομέτρου. Το «τυφλό» διάλυμα παρασκευάζεται με το ίδιο πρωτόκολλο με την χρήση απιονισμένου νερού ως δείγμα. Η τελική συγκέντρωση υπολογίζεται με βάση την καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς παρασκευάζεται με χρήση διαλύματος καφεϊκού οξέος σε μίγμα μεθανόλης-νερού. Χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις 0, 5, 10, 15 και 20 mg/L παραπάνω μίγματος. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων είναι εκφρασμένο σε ισοδύναμα καφεϊκού οξέος (mg/L ή ppm, στην παρούσα εργασία σε mg/L).



Εικόνα 5: Μέθοδος Folin-Ciocalteu



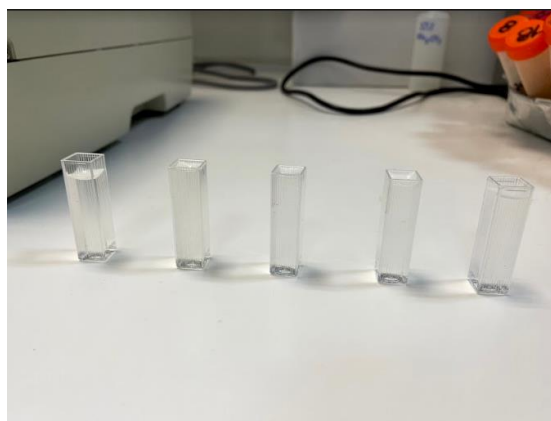
Εικόνα 6: Παραμονή των δειγμάτων στο σκοτάδι για 1 ώρα για την μέθοδο FC



Εικόνα 7: Φασματοφωτόμετρο SHIMADZU UV mini 1240

3.2.2. Μέτρηση χρώματος

Μετά το πέρας των πειραμάτων προσρόφησης με στήλες, το δείγμα που συλλέχθηκε τοποθετήθηκε σε πλαστική κυψελίδα και μετρήθηκε στο φασματοφωτόμετρο SHIMADZU UV mini 1240 σε μήκος κύματος 580 nm. 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 (A_0).



Εικόνα 8: Κυψελίδες μέτρησης

3.2.3 Μέτρηση pH

Το pH του διασταλάγματος μετρήθηκε τόσο πριν τον εξευγενισμό του. Για τον υπολογισμό του pH, χρησιμοποιήθηκε το όργανο pH 25 της εταιρίας CRISON INSTRUMENTS.



Εικόνα 9: Μέτρηση pH

3.2.4 Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) εκφράζει την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την ολική χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών ενός διαλύματος. Ο προσδιορισμός του πραγματοποιείται με την κατανάλωση διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$). Το διχρωμικό κάλιο είναι ένας πολύ ισχυρός οξειδωτής, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση και των μη βιολογικά αποδομήσιμων και των εν μέρει βιοαποδομήσιμων ενώσεων. Για την παρούσα μέτρηση, χρησιμοποιήθηκε

το Spectroquant COD Cell Test της εταιρίας Supelco. Μετά την προσθήκη του δείγματος του διασταλάγματος (3 mL) στο αντιδραστήριο, πραγματοποιείται χειροκίνητη ανάδευση προκειμένου να ξεκινήσει η αντίδραση. Έπειτα, το φιαλίδιο του μίγματος τοποθετείται σε θερμοαντιδραστήρα 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 μετράται σε mg/L O₂.



Εικόνα 10: Θερμο-αντιδραστήρας MERCK TR 420

3.2.5 Μέτρηση Ολικών Αιωρούμενων Στερεών – Ολικών Διαλυτοποιημένων Στερεών (TSS-TDS)

Ο προσδιορισμός των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS) και Ολικών Διαλυτοποιημένων Στερεών (TDS) πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την standard method ASTM D5907. Πριν την δειγματοληψία έγινε η προετοιμασία φίλτρου από ίνες υάλου το οποίο ξηράνθηκε στους 103 °C και έπειτα ζυγίστηκε και καταγράφηκε το βάρος του. Για τη διαδικασία χρησιμοποιήθηκε δείγμα από το διαστάλαγμα το οποίο ήταν καλά αναμεμιγμένο. Το υγρό δείγμα τοποθετήθηκε σε κάψα και ζυγίστηκε.

Μετά την κατακράτηση των στερεών με την χρήση της αντλίας κενού, τοποθετήσαμε το φίλτρο σε ειδική ύαλο και το ξηράναμε για 1 ώρα σε φούρνου σταθερής θερμοκρασίας 105 °C. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την κάψα με το εναπομένον υγρό δείγμα. Στη συνέχεια, αφέθηκαν να κρυώσουν και επαναζυγίστηκαν.

Τα Ολικά Αιωρούμενα Στερεά υπολογίστηκαν με τη χρήση της παρακάτω εξίσωσης:

$$\text{TSS} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A - B) \cdot 1000}{C}$$

όπου:

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

Τα Ολικά Διαλυτοποιημένα Στερεά υπολογίστηκαν με τη χρήση της παρακάτω εξίσωσης:

$$\text{TDS} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A - B) \cdot 1000}{C}$$

όπου:

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



Εικόνα 11: Κατακράτηση στερεών με αντλία κενού για την μέτρηση των TSS

3.3 Διεργασίες πυρόλυσης και ενεργοποίησης

Αρχικά, προτού ξεκινήσει η επεξεργασία του υλικού, τα φύλλα του φοίνικα τοποθετήθηκαν σε κλίβανο ξήρανσης στους 105 °C για 24 h, ώστε να γίνει απομάκρυνση της υγρασίας και να επιτευχθεί η ξήρανση τους. 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 και έπειτα από την ξήρανση προκειμένου να προσδιοριστεί η υγρασία ως εξής:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \frac{W_i - W_f}{W_f} \cdot 100$$

Όπου:

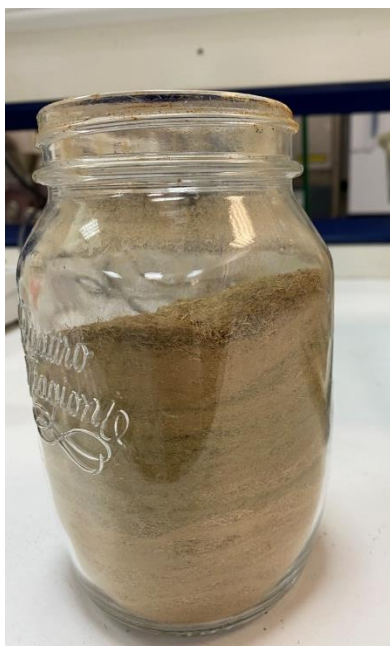
- W_i : Η μάζα του υλικού πριν την ξήρανση (g)
- W_f : Η μάζα του υλικού μετά την ξήρανση (g)

Στη συνέχεια, το ξηρό δείγμα τεμαχίζεται σε μαχαιρόμυλο Pulverisette 19 από την εταιρία FRITSCH, με σκοπό την απόκτηση μεγέθους μικρότερο των 500 μm. Το αλεσμένο πλέον υλικό τοποθετείται σε πλαστικά σακουλάκια και αποθηκεύεται εντός του προκειμένου να διατηρηθεί ξηρό προτού επεξεργαστεί περαιτέρω.

Έπειτα, ακολούθησε η πυρόλυση διάρκειας 4 ωρών στους 600 °C της πρώτης ύλης που προέκυψε έπειτα από την ξήρανση και άλεση (Εικόνα 3.3), ώστε να παραχθεί το βιοεξανθράκωμα σε ειδικό πυρολυτικό φούρνο. Μετά την πυρόλυση, το βιοεξανθράκωμα ενεργοποιήθηκε με την προσθήκη υδροξειδίου του καλίου (KOH) στους 800 °C για 4 ώρες. Ως αποτέλεσμα, προέκυψαν δύο ειδών biochar, το πυρολυμένο (μη ενεργοποιημένο) και το ενεργοποιημένο. Τέλος, έγινε χρήση τους για την εκτέλεση πειραμάτων προσρόφησης batch και πειραμάτων σε στήλες (fixed-bed column).



Εικόνα 12: Μορφή υλικού έπειτα από τον τεμαχισμό του



Εικόνα 13: Μορφή υλικού έπειτα από την κονιορτοποίηση του

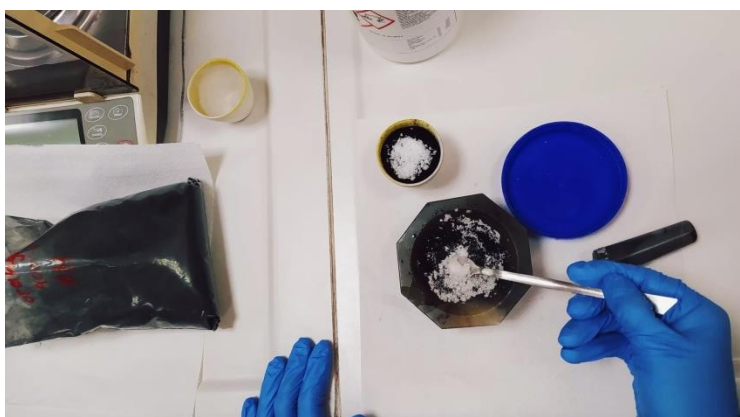
Προτού γίνει η παραγωγή του biochar μέσω της διεργασίας της πυρόλυσης, απαιτείται μια προ-επεξεργασία του υλικού, ώστε να είναι έτοιμα για την εισαγωγή τους στον κλίβανο με την αντίστοιχη θερμοκρασία (600°C ώστε να εξανθρακωθεί και 800°C για την ενεργοποίηση του). Αρχικά, στην ζυγαριά "HR-200" της AND, ζυγίστηκαν το πορσελάνινο καπάκι και το χωνευτήριο, και έπειτα το δείγμα τοποθετήθηκε σε πορσελάνινο χωνευτήριο σε πεπιεσμένη μορφή προκειμένου να περιοριστεί όσο το δυνατόν περισσότερο η ποσότητα οξυγόνου (O_2) και έπειτα έκλεισε με το πορσελάνινο καπάκι.



Εικόνα 14: Προετοιμασία δείγματος για τον φούρνο

Σε αυτό το στάδιο, τα δείγματα ήταν έτοιμα για την εισαγωγή τους στον κλίβανο. Προηγουμένως, όμως, ζυγίστηκαν ώστε να υπολογιστεί το συνολικό βάρος για την

απόδοση της πυρόλυσης. Σημειώνεται ότι ο κλίβανος είχε ήδη ρυθμιστεί στην απαιτούμενη θερμοκρασία και τα δείγματα εισήχθησαν σε αυτόν με ειδική μεταλλική λαβίδα. Μετά το πέρας των τεσσάρων ωρών, τα χωνευτήρια αφαιρέθηκαν από τον κλίβανο και τοποθετήθηκαν στον αφυγραντήρα έως ότου φθάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίστηκαν ξανά. Η προαναφερθείσα διαδικασία αφορά στην θερμοκρασία των 600 °C. Για την θερμοκρασία ενεργοποίησης του υλικού, των 800°C, το παραγόμενο υλικό κονιορτοποιήθηκε και με μια αναλογία 3:1 προστέθηκε σε αυτό υδροξείδιο του καλίου (KOH), το οποίο ομογενοποιήθηκε με το biochar με την προσθήκη μικρής ποσότητας απιονισμένου νερού. Ακολούθως, το δείγμα αυτό τοποθετήθηκε στον κλίβανο για 4 h στους 800°C. Αφότου η επεξεργασία τέλειωσε και το υλικό αφαιρέθηκε από τον κλίβανο κι έφθασε την επιθυμητή θερμοκρασία δωματίου, ζυγίστηκε ξανά.



Εικόνα 15: Χημική ενεργοποίηση βιοεξανθακώματος

Προκειμένου να γίνει ρύθμιση του pH στο εν λόγω δείγμα (το οποίο έχει αυξηθεί λόγω της προσθήκης ισχυρής βάσης), έγινε προετοιμασία διαλύματος HCl συγκέντρωσης 0.1 M. Σε κωνική φιάλη, τοποθετήθηκαν περίπου 10 mL HCl και 400 mL απιονισμένου νερού και προστέθηκαν 35-40 g του ενεργοποιημένου (στους 800 °C) υλικού. Η αναλογία είναι η εξής: 1 g δείγματος προς 40 mL διαλύματος HCl συγκέντρωσης 0.1 M. Έπειτα από χειροκίνητη ανάδευση διάρκειας 5 λεπτών, η κωνική φιάλη τοποθετήθηκε για ανάδευση για χρονικό διάστημα 24 h σε τράπεζα ανάδευσης "GFL 3015".



Εικόνα 16: Προσθήκη HCl σε ενεργοποιημένο char

Μετά το πέρας των 24 ωρών, πραγματοποιήθηκε διήθηση του δείγματος. Το υλικό που υπάρχει στην κωνική φιάλη μεταφέρεται σε κεραμικό σκεύος με την μορφή χωνιού. Αυτό είναι στρωμένο με διηθητικό χαρτί έτσι ώστε να μην χαθεί ποσότητα υλικού κατά το ξέπλυμα του με απιονισμένο νερό. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε με την χρήση αντλίας κενού της εταιρίας “PALL”.



Εικόνα 17: Ρύθμιση pH βιοεξανθρακώματος με χρήση διήθησης

Ακολούθησε η τοποθέτηση των δειγμάτων σε φούρνο ξήρανσης για 24 h και έπειτα αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά σακουλάκια που φυλάχθηκαν σε αφυγραντήρα.

Μετρήθηκε το pH του κάθε δείγματος που προέκυψε από την διήθηση με τον μετρητή “pH 25” της εταιρίας CRISON INSTRUMENTS, S.A. Το pH κυμαίνεται σε εύρος 5-7.

Μικρή ποσότητα ($\cong 1$ g) από το υλικό κονιορτοποιήθηκε και έλαβαν μέρος αναλύσεις Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR), και Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS).

Ως απόδοση της διεργασίας της πυρόλυσης ορίζεται το πηλίκο της μάζας του βιοεξανθρακώματος προς την ξηρή μάζα του ανεπεξέργαστου υλικού, εκφρασμένο σε ποσοστό επί τοις εκατό (%) :

$$\text{Απόδοση Πυρόλυσης (\%)} = \frac{m_{\text{biochar}}}{m_{\text{dry matter}}} \cdot 100\%$$

Όπου:

- m_{biochar} : η μάζα του βιοεξανθρακώματος
- $m_{\text{dry matter}}$: η ξηρή μάζα του ανεπεξέργαστου υλικού.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι συντομογραφίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 5 : Συντομογραφίες υλικών

Υλικά	Συντομογραφίες
Non - activated palm leaves char 600 °C	char
Activated palm leaves char 800 °C (600 °C)	act char

3.4 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων

3.4.1 Ειδική επιφάνεια (BET)

Η ειδική επιφάνεια των δύο biochar προσδιορίστηκε με την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET). Ο συγκεκριμένος υπολογισμός προσδιορίζει την ειδική επιφάνεια του υπό εξέταση υλικού εκφρασμένο ανά μονάδα μάζας (m^2/g). Πρώτα, ζυγίζεται η ποσότητα του κάθε υλικού (0.1 g) και στην συνέχεια το δείγμα ξηραίνεται για 10-12 ώρες στους 100 °C. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετείται σε γυάλινο κελί και θερμαίνεται υπό κενό ή με ροή αερίου για χρονικό διάστημα 12 ωρών, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν μολυσματικοί παράγοντες. Αφότου επέλθουν οι 12 ώρες, το κελί τοποθετείται σε ειδική συσκευή και μικρές ποσότητες αερίου αζώτου (N_2)

εισάγονται στον θάλαμο. Τέλος, μετράται η ειδική επιφάνεια και το δείγμα αποθηκεύεται σε ξηρό περιβάλλον.

3.4.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η ανάλυση FTIR χρησιμοποιεί υπέρυθρο φως για να εξετάσει ένα υλικό, να μετρήσει την απορροφούμενη ποσότητα φωτός και την ποσότητα του ανακλώμενου φωτός, ώστε να καθορίσει τον τύπο του υλικού. Πριν την πραγματοποίηση των αναλύσεων FTIR, το υλικό μετατράπηκε σε ειδικές ταμπλέτες με την χρήση καθαρού βρωμιούχου καλίου (KBr). Με μια αναλογία 100 mg KBr προς 1 mg του εκάστοτε υλικού, το δείγμα τοποθετήθηκε σε ειδική πρέσα. Για χρονικό διάστημα ενός λεπτού, δημιουργήθηκε η ειδική «ταμπλέτα» στρογγυλού σχήματος με πίεση 10 tn. Το προϊόν που προέκυψε αναλύθηκε σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Επιπλέον, είναι σκόπιμο να σημειωθεί πως το υλικό πριν την ανάμιξη με το KBr κονιορτοποιήθηκε με το γουδί, προκειμένου να διατηρηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η κοκκομετρία του με σκοπό την πλήρη ανάμιξη.

3.4.3 Αναλύσεις SEM-EDS

Οι αναλύσεις SEM πραγματοποιήθηκαν με χρήση μικροσκοπίων ηλεκτρονικής σάρωσης. Πρόκειται για ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο, όμως χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για την εξέταση αντικειμένων σε λεπτομερή κλίμακα. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά και έτσι προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Η ένταση των εκπεμπορόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Ως αποτέλεσμα, οι αναλύσεις SEM δίνουν πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Οι αναλύσεις EDS παρέχουν πληροφορίες για την χημική δομή του κάθε υλικού.

3.5 Πειράματα προσρόφησης

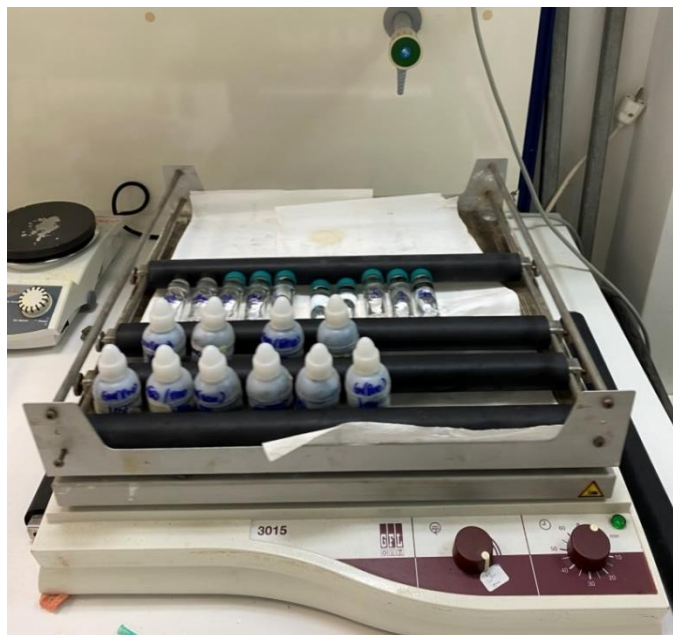
3.5.1 Πειράματα Batch

Πριν την εκπόνηση των πειραμάτων batch, έγινε προετοιμασία του στραγγίσματος από τον ΧΥΤΑ. Συγκεκριμένα, έγινε αραίωση του δείγματος με αναλογία 1:20 (1 μέρος διασταλάγματος : 20 μέρη απιονισμένου νερού).

Σε πλαστικά φιαλίδια με τη χρήση χωνιού τοποθετήθηκε η εκάστοτε επιθυμητή ποσότητα του στερεού βιοεξανθρακώματος, ενώ στη συνέχεια προστέθηκαν 20 mL του διαλύματος σε κάθε φιαλίδιο (αυτή η ποσότητα δεν ήταν μεταβλητή).

Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν στην τράπεζα ανάδευσης "GFL 3015" με ένταση ανάδευσης 200 rpm για τον ανάλογο χρόνο. Έπειτα από την παρέλευση του επιθυμητού χρονικού διαστήματος της ανάδευσης, τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία

έως να καθιζάνει το στερεό, προκειμένου να γίνει όσο το δυνατόν πιο καθαρό το δείγμα μας. Εφόσον η καθαρότητα του δείγματος δεν δύναται να επιτευχθεί πλήρως με καθίζηση, έγινε αφαίρεση του υλικού με χρήση σύριγγας από τα φιαλίδια. Στην συνέχεια, μέσω φίλτρου NY με διάμετρο πόρων 0.45 μm , το υλικό επανατοποθετήθηκε σε μπουκάλια falcon.



Εικόνα 18: Φιαλίδια για το πείραμα Batch στην τράπεζα ανάδευσης

3.5.1.1 Πειράματα Κινητικής

- Σκοπός της μεθόδου αυτής ήταν να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου επαφής του διαλύματος του στραγγίσματος με το προσροφητικό υλικό (κινητική της προσρόφησης). Σε κάθε φιαλίδιο προστέθηκε 0.2 g από κάθε υλικό και 20 mL διαλύματος. Ο χρόνος επαφής τους ήταν 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 24 h, και 48 h.

Τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν τόσο για το μη ενεργοποιημένο υλικό όσο και για το ενεργοποιημένο.

3.5.1.2 Επίδραση δόσης προσροφητικού υλικού

- Σκοπός αυτών των πειραμάτων είναι η μελέτη της επίδρασης της δόσης του προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση στραγγισμάτων ΧΥΤΑ. Προστέθηκαν 20 mL διαλύματος και τα φιαλίδια περιείχαν τις παρακάτω δόσεις προσροφητή : 0.1, 0.2, 0.4, 1 και 2 g. Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε τόσο για χρονική διάρκεια 4 h όσο και για χρονική διάρκεια 1 day (24 h).

Τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν τόσο για το μη ενεργοποιημένο υλικό όσο και για το ενεργοποιημένο. Ακολουθεί ένας συγκεντρωτικός Πίνακας των πειραματικών συνθηκών.

Πίνακας 6 : Πειράματα προσρόφησης batch

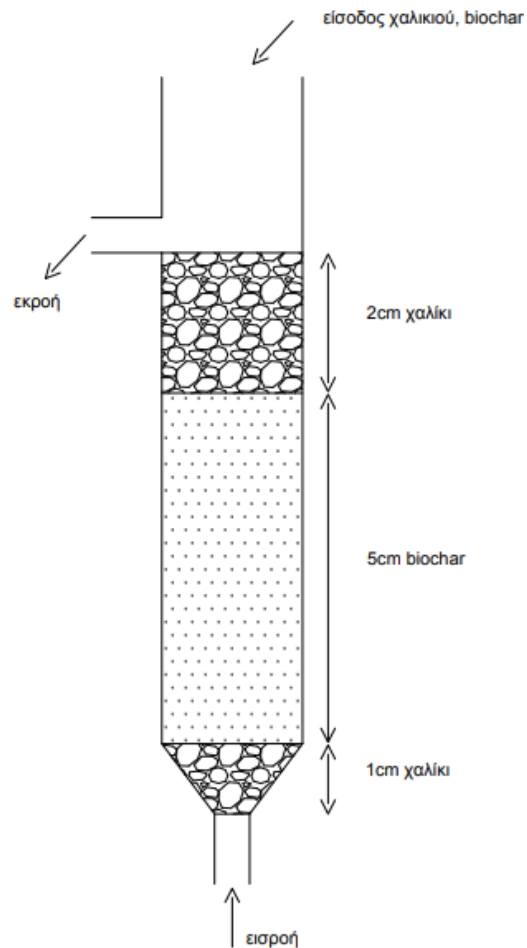
Πειράματα	Υλικό	Δόση διασταλάγματος (mL)	Δόση biochar (g)	Χρόνος επαφής (h)
Επίδραση χρόνου επαφής	char, act char	20	1	0.5, 1, 2, 4, 24, 48
Επίδραση δόσης biochar	char, act char	20	0.1, 0.2, 0.4, 1, 2	4, 24

3.5.2 Πειράματα σε στήλες (Fixed-bed column experiments)

Για την εκτέλεση των πειραμάτων σε στήλες, πέραν του biochar, έγινε χρήση χαλικιού, ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη διαστρωμάτωση των υλικών στις στήλες. Έγινε συλλογή του χαλικιού, το οποίο κοσκινίστηκε με μεταλλικά κόσκινα διαμέτρου 1 και 2 mm, ώστε η κοκκομετρία να είναι σταθερή σε όλα τα πειράματα. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε ξέπλυμα του χαλικιού με διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3) συγκέντρωσης 0.05 M και με απιονισμένο νερό. Ακολούθως, τοποθετήθηκε για ξήρανση σε θερμοκρασία 100 °C στο φούρνο "Jouan" της INNOVENS για μία ημέρα και αφού έφτασε την θερμοκρασία δωματίου μετά την ξήρανση, αποθηκεύτηκε.

Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα έχει τα εξής χαρακτηριστικά: είναι γυάλινη με μήκος 25 cm και διάμετρο 2 cm και έχει 2 εξόδους.

Αφού έγινε διαβάθμιση της στήλης, στην οποία προϋπάρχει το φιλτράκι εισόδου (frit), τοποθετήθηκε 1 cm χαλκιού στην βάση της στήλης, 5 cm του biochar (πυρολυμένο στους 600 ° C και πυρολυμένο κι ενεργοποιημένο στους 800 ° C) και ακόμη 2 cm χαλκιού στην κορυφή. Τόσο η προσθήκη χαλκιού όσο και biochar έγινε με τη χρήση χωνιού από την πάνω ανοιχτή πλευρά της στήλης.



Σχήμα 6: Διάταξη πληρωμένης στήλης



Εικόνα 19: Πείραμα στήλης

Η διεξαγωγή του πειράματος πραγματοποιήθηκε με διάλυμα στραγγίσματος με αναλογία 1:20, η παρασκευή του οποίου έγινε αραιώνοντας την ανάλογη ποσότητα από το δείγμα που συλλέχθηκε σε απιονισμένο νερό. Η διαδικασία της εισαγωγής τόσο του απιονισμένου νερού όσο και του διαλύματος του διασταλλάγματος στη στήλη έγινε με την χρήση περισταλτικής αντλίας της εταιρίας GILSON με ρυθμό 1 mL/min. Στην έξοδο της στήλης, συνδέθηκε σωληνάκι που κατέληγε σε φιαλίδιο falcon για την συλλογή του υγρού. Σε κάθε falcon είχε πρωτίστως τοποθετηθεί διηθητικό χαρτί για την αποφυγή της μεταφορά στερεού στο δείγμα. Επιπλέον, κάθε falcon αριθμήθηκε με βάση τον χρόνο επαφής και η διαβάθμιση έγινε ανάλογα με τον χρόνο δειγματοληψίας.



Εικόνα 20: Περισταλτική αντλία GILSON

Στα πειράματα με στήλες έγιναν τροποποιήσεις όσον αφορά στην αραίωση του διαλύματος, την ταχύτητα ροής του στην στήλη καθώς επίσης και πραγματοποιήθηκε μελέτη της ικανότητας αναγέννησης του υλικού.

Επίδραση ροής

Ο σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος είναι η μελέτη της συμπεριφοράς τόσο του ενεργοποιημένου όσο και του μη ενεργοποιημένου υλικού για διαφορετικές ροές του διασταλάγματος στην στήλη. Έλαβαν χώρα πειράματα 1 mL/min, 2 mL/min και 4 mL/min.

Επίδραση αραίωσης διαλύματος

Οι αραιώσεις που ελέγχθηκαν ήταν 1:15, 1:20 και 1:25 στα 5 cm ύψους στρώματος. Είναι σκόπιμο να αναφερθεί ότι για τα πειράματα με αραιώση 1:20 και 1:25 η δειγματοληψία έγινε ανά 15 λεπτά, ενώ για το πείραμα με αραιώση 1:15 τα δείγματα λαμβάνονταν ανά 13 λεπτά.

Ικανότητα αναγέννησης προσροφητικού υλικού

Πραγματοποιήθηκε αναγέννηση του προσροφητικού υλικού δύο φορές (συνολικά τρεις κύκλοι πειραμάτων). Αρχικά, συλλέχθηκε το κορεσμένο προσροφητικό υλικό από πειράματα στηλών. Τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα στους 100 °C για 1 ημέρα και στην συνέχεια, σε δύο κωνικές φιάλες μοιράστηκαν περίπου 20 g 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 21: Αναδευτήρας με θερμή πλάκα Heidolph MR Hei-Tec

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

4.1 Χαρακτηρισμός υλικών

4.1.1 Υγρασία φύλλων φοίνικα

Το ποσοστό της υγρασίας του αρχικού υλικού, δηλαδή των φύλλων φοίνικα, παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7: Ποσοστό Υγρασίας

Υλικό	Περιεκτικότητα σε υγρασία (%)
Φύλλα φοίνικα	14,08

4.1.2 Χαρακτηρισμός διασταλάγματος

Το απόβλητο που συλλέχθηκε από τον ΧΥΤΑ αραιώθηκε 20 φορές και έπειτα πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός του.

Πίνακας 8: Χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτου

Παράμετρος	Τιμή
COD	540 mg/L
TSS	13 mg/L
TDS	131 mg/L
pH	8,2
color	0,192
(580 nm)	
phenols	14,8 mg/L

4.1.3 Απόδοση πυρόλυσης και ενεργοποίησης

Για τον προσδιορισμό της απόδοσης της πυρόλυσης του ενεργοποιημένου και μη ενεργοποιημένου char, τα χωνευτήρια με το περιεχόμενο τους ζυγίστηκαν με τα καπάκια τους πριν και μετά την διεργασία της πυρόλυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Απόδοση πυρόλυσης βιοεξανθρακώματος

Υλικό	Απόδοση πυρόλυσης
char	30 %
act char	26 %

4.1.4 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων

4.1.4.1 Ειδική επιφάνεια BET

Τόσο για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα όσο και για το μη ενεργοποιημένο πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με την μέθοδο BET. Έγινε υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας (m^2/g), του συνολικού όγκου πόρων (mL/g), του όγκου των μικροπόρων (mL/g) καθώς και του μέσου μεγέθους πόρων. Οι μετρήσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 10. Παρατηρείται ότι η διαδικασία της χημικής ενεργοποίησης του υλικού με καυστικό κάλιο (KOH), αυξάνει σημαντικά την ειδική επιφάνεια και τον όγκο των μικροπόρων του υλικού. Κατά συνέπεια, η μεγαλύτερη επιφάνεια ενεργής περιοχής καθιστά το ενεργοποιημένο υλικό πιο αποδοτικό στην προσρόφηση ρύπων.

Πίνακας 10: Ειδική επιφάνεια υλικών (BET)

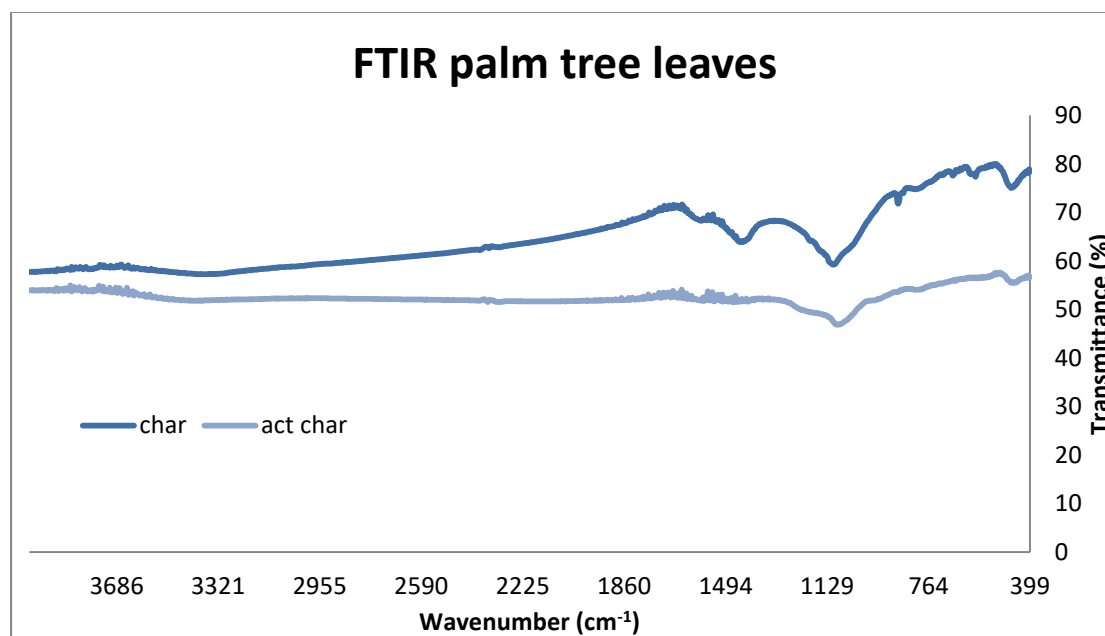
Sample	BET surface area (m^2/g)	Total volume ($P/P_0=0,95-0,96$) (mL/g)	pore Micropore volume (t-plot) (mL/g)	Microporosity (%)
char	93	0,07	0,03	42
act char	272	0,19	0,11	59

4.1.4.2 Αναλύσεις Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR)

Από το Διάγραμμα 3 προκύπτουν συμπεράσματα για την χημική δομή των βιοεξανθρακωμάτων, με σκοπό την ανίχνευση των χαρακτηριστικών ομάδων (αλκένια, εστέρες, αρωματικές, κετόνες, αλκοόλες, υδροξύλια, καρβοξύλια). Για το μη ενεργοποιημένο υλικό, παρατηρείται μια παρατηρείται μια έντονη κορυφή περίπου στα 1100 cm^{-1} που πιθανόν οφείλεται στην επίπεδη κάμψη του δεσμού C-H του αρωματικού δακτυλίου. Επιπλέον, στο εύρος $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ για το μη ενεργοποιημένο υλικό (char), εμφανίζεται άλλη μία κορυφή. Οι κορυφές στην περιοχή αυτή οφείλονται σε συμμετρικές δονήσεις του δεσμού C-H ή σε οξεία δόνηση της -CH_2 ομάδας. Συνοψίζοντας, από τα παραπάνω υποδεικνύεται ότι υπάρχουν υδροξυλικά, καρβοξυλικά, μεθοξυλικά προϊόντα και λακτόνες στο εξεταζόμενο υλικό.

Σχετικά με το ενεργοποιημένο υλικό (act char), η ανάλυση του δεν εμφανίζει αρκετές κορυφές, όπως φαίνεται στο διάγραμμα, γεγονός που ενδεχομένως οφείλεται στο ότι κατά την επεξεργασία του καταστράφηκε η κρυσταλλική δομή της μοριακής αλυσίδας της κυτταρίνης που περιέχει. Η ύπαρξη μιας μοναδικής κορυφής, περίπου στα 1450 cm^{-1} , οδηγεί στο συμπέρασμα ύπαρξης δεσμών C-H και -CH_2 , όπως προαναφέρθηκε.

Τα παραπάνω συμπεράσματα εξήχθησαν με βάση τον Πίνακα 27 του Παραρτήματος.

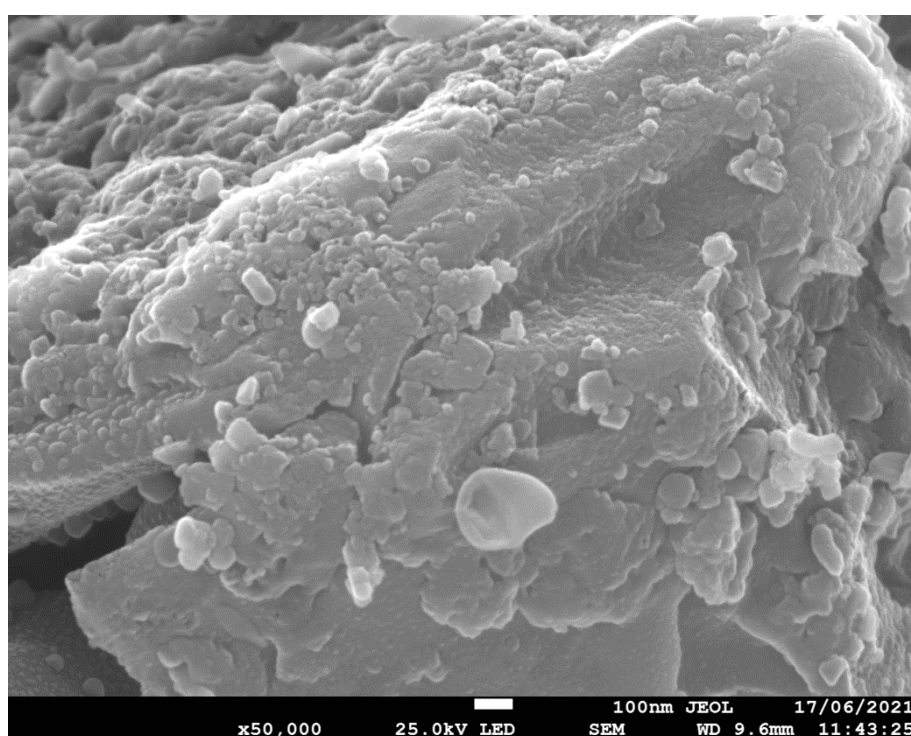


Διάγραμμα 3: Διάγραμμα ανάλυσης FTIR

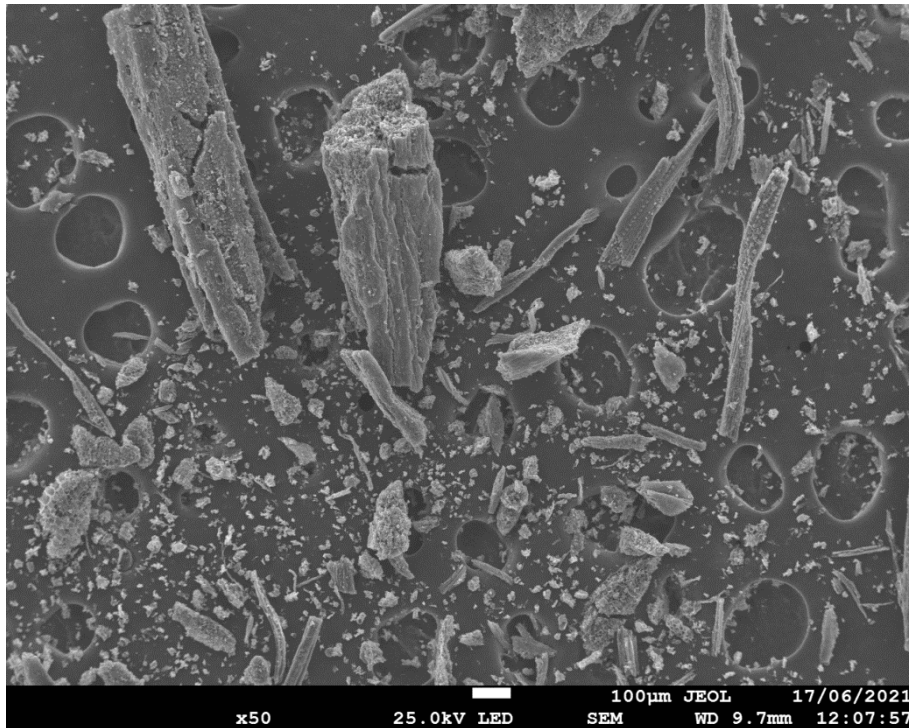
4.1.4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

- **Δομή επιφάνειας του μη ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος**

Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζεται η δομή της επιφάνειας των φύλλων φοίνικα έπειτα από την θερμική επεξεργασία που υπέστησαν (πυρόλυση). Στην Εικόνα 22, παρατηρούνται μεγάλοι σε μέγεθος κόκκοι με τυχαίους σχηματισμούς C. Από την Εικόνα 23 με την μικρότερη μεγέθυνση (x50), προκύπτει το συμπέρασμα ότι το υλικό είναι αρκετά σαθρό και πορώδες. Παρατηρείται μια ινώδης μορφή ενεργών ανθράκων με αυλάκια.



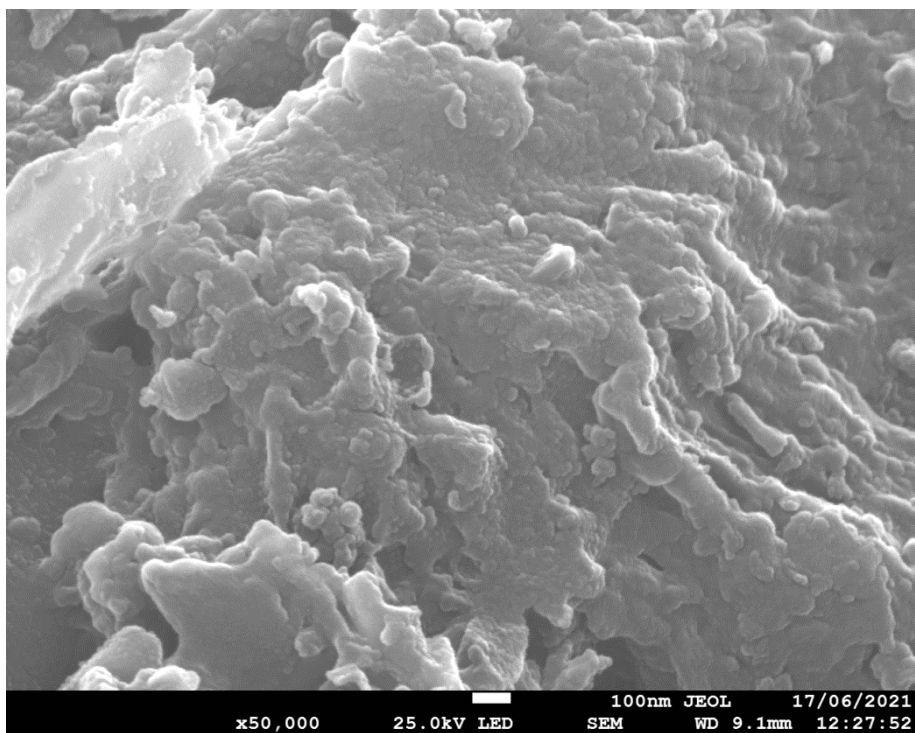
Εικόνα 22: Δομή επιφάνειας μη ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος



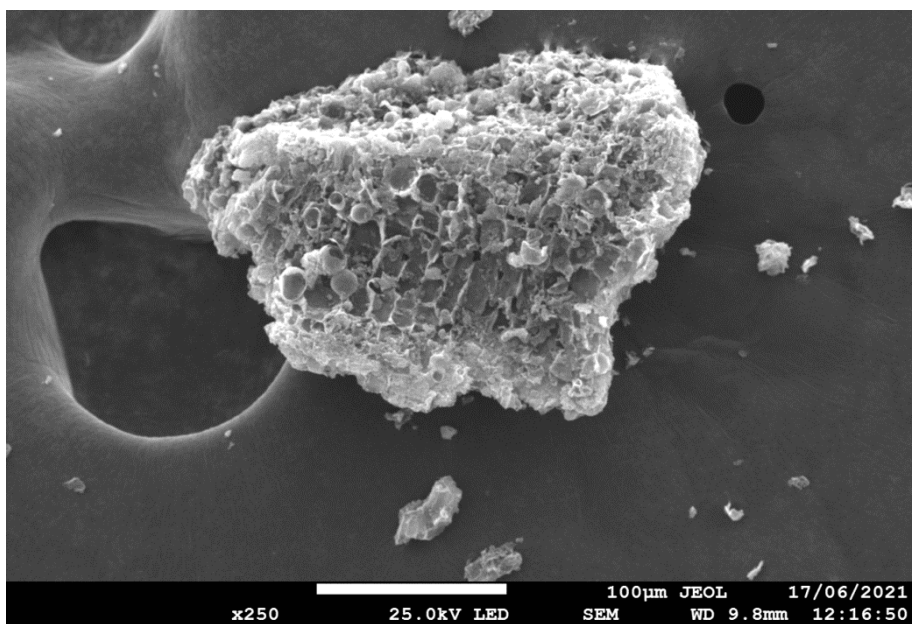
Εικόνα 23: Δομή επιφάνειας μη ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος

- **Δομή επιφάνειας του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος**

Στην Εικόνα 24, που παρουσιάζει το ενεργοποιημένο υλικό με αρκετά μεγάλη μεγέθυνση (x50,000). Γίνεται αντιληπτό ότι η ειδική επιφάνεια έχει πλέον αυξηθεί λόγω της χημικής ενεργοποίησης, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικρών πόρων, συγκεκριμένα νανοπόρων. Στην εικόνα, το ενεργοποιημένο υλικό παρουσιάζεται σε μικρότερη μεγέθυνση (x250). Εξάγεται το συμπέρασμα ότι πρόκειται για ένα ιδιαίτερα πορώδες και καλύτερα δομημένο υλικό αν συγκριθεί με το μη ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα, καθώς παρατηρείται μια συνοχή στον σχηματισμό των σωματιδίων C, με σχεδόν ομοιόμορφες διαστάσεις.



Εικόνα 24: Δομή επιφάνειας ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος



Εικόνα 25: Δομή επιφάνειας μη ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος

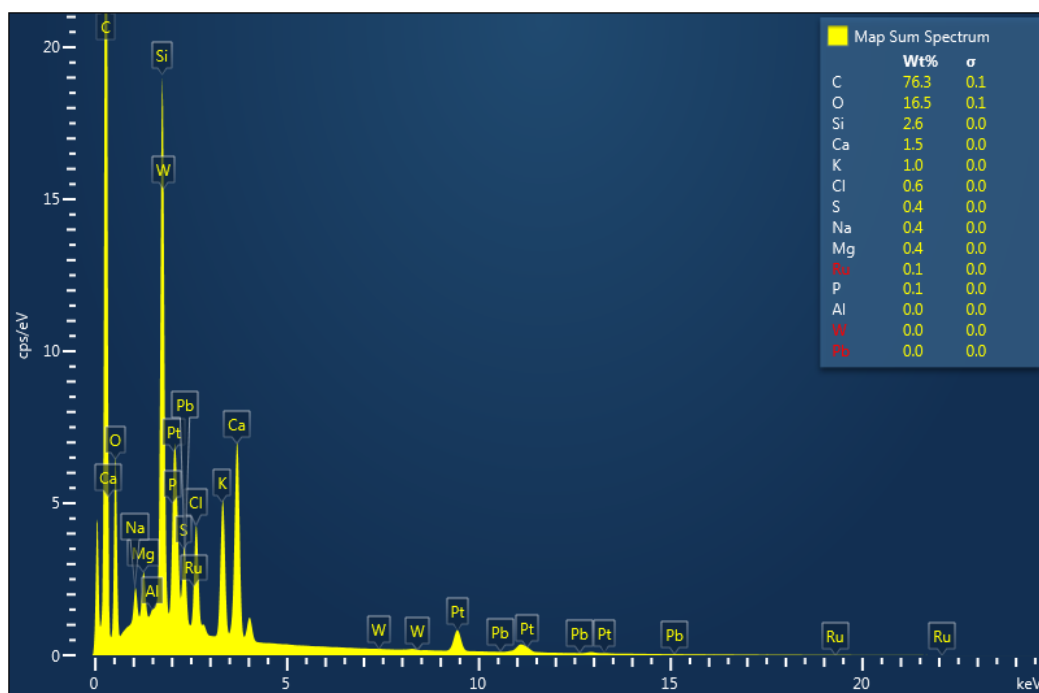
4.1.4.4 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

- **Σύνθεση μη ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος**

Στο Διάγραμμα 4, φαίνεται η ποσοστιαία σύσταση του βιο-εξανθρακώματος σε χημικά στοιχεία. Στον Πίνακα 11 είναι συγκεντρωμένα τα στοιχεία από τα οποία αποτελείται ξεκινώντας από το επικρατέστερο.

Πίνακας 11: Σύνθεση μη ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος

Χημικό στοιχείο	Ποσοστό
Άνθρακας (C)	76.3 %
Οξυγόνο (O)	16.5 %
Πυρίτιο (Si)	2.6 %
Ασβέστιο (Ca)	1.5 %
Κάλιο (K)	1.0 %
Χλώριο (Cl)	0.6 %



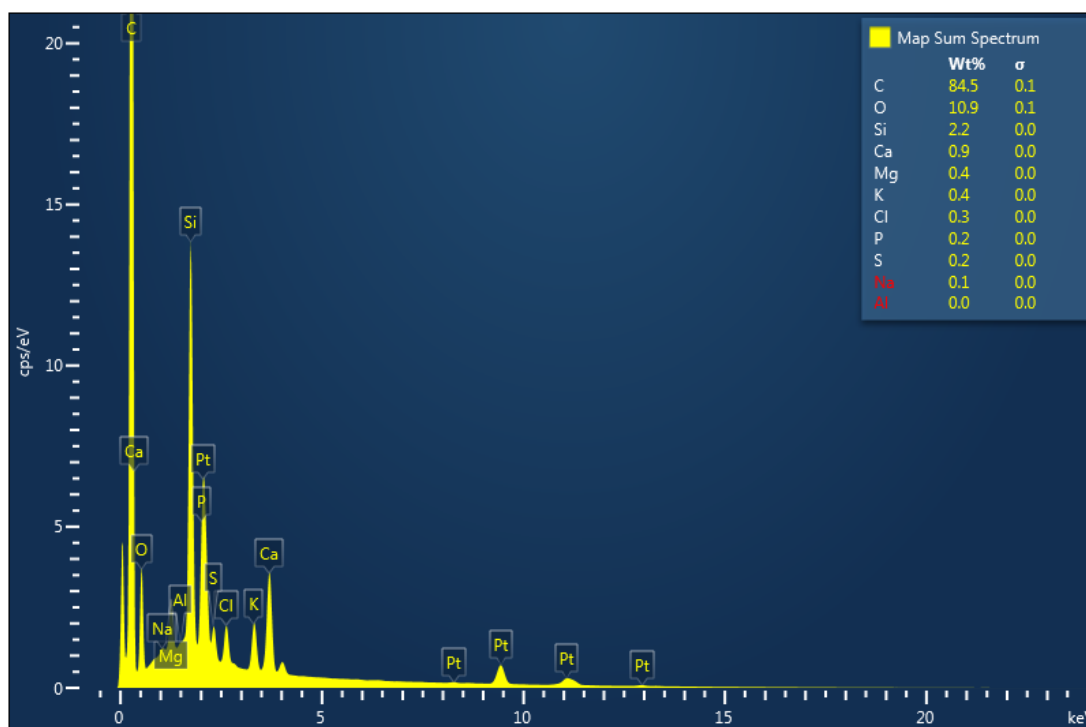
Διάγραμμα 4: Αποτελέσματα σύνθεσης μη ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος (EDS)

- Σύνθεση ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος**

Στον Διάγραμμα 5 παρουσιάζονται τα κυριότερα στοιχεία που από τα οποία συντίθεται το ενεργοποιημένο με KOH βιοεξανθράκωμα. Στον Πίνακα 12 συγκεντρώνονται τα στοιχεία αυτά σε ποσοστιαία ανάλυση.

Πίνακας 12: Σύνθεση ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος

Χημικό στοιχείο	Ποσοστό
Άνθρακας (C)	84.5 %
Οξυγόνο (O)	10.9 %
Πυρίτιο (Si)	2.2 %
Ασβέστιο (Ca)	0.9 %
Κάλιο (K)	0.4 %
Μαγνήσιο (Mg)	0.4 %



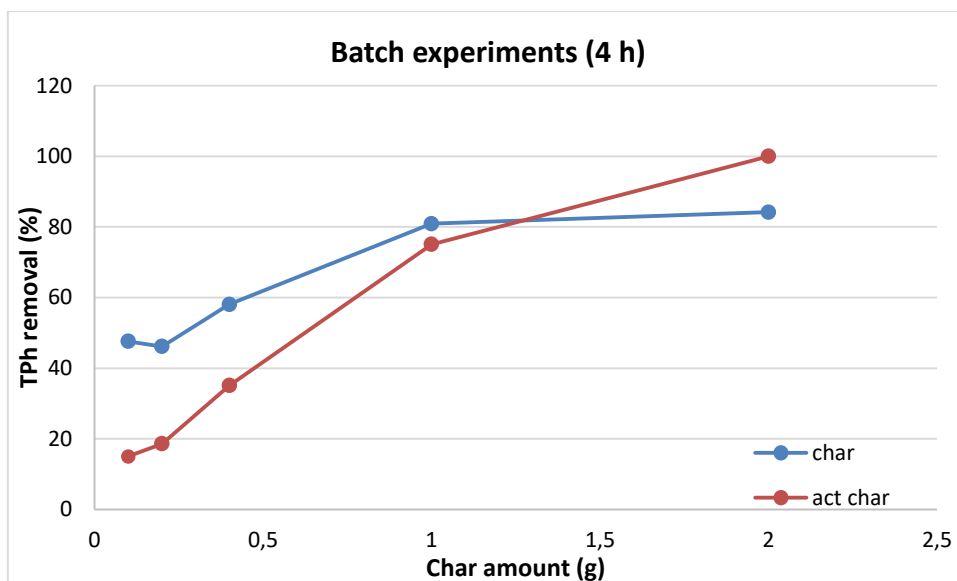
Διάγραμμα 5: Αποτελέσματα σύνθεσης ενεργοποιημένου βιο-εξανθρακώματος (EDS)

4.5 Πειράματα Batch

Τα πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου (batch) που πραγματοποιήθηκαν αποσκοπούν στην μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των δύο υλικών (ενεργοποιημένου και μη). Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η επίδραση του χρόνου επαφής (πειράματα κινητικής) και η επίδραση της δόσης του προσροφητικού υλικού. Η ποσότητα του διασταλάγματος (αραιωμένο 20 φορές) που τοποθετήθηκε στα φιαλίδια ήταν σταθερή στα 20 mL.

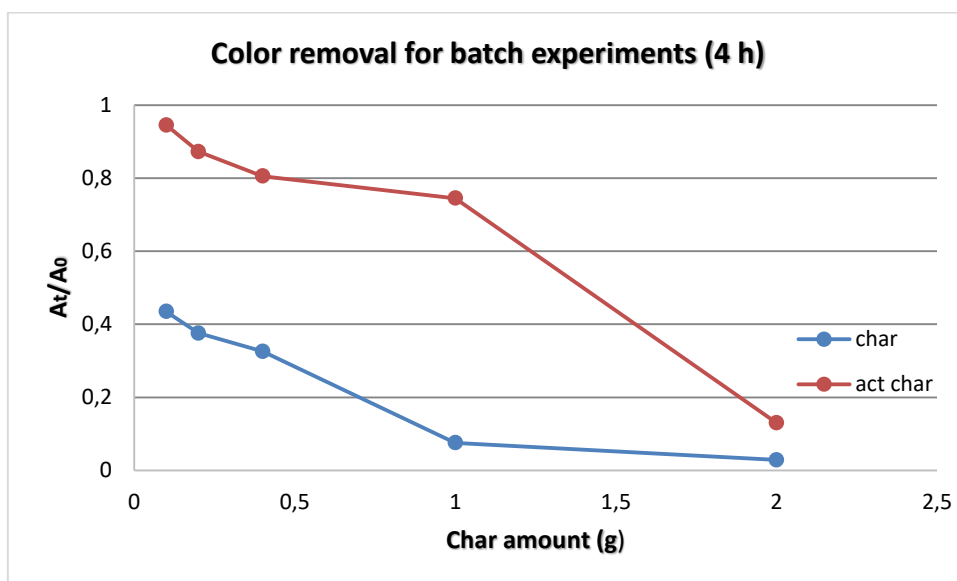
4.5.1 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για διαφορετικές δόσεις με χρόνο επαφής 4 h

Σε αυτό το πείραμα, μελετήθηκε η απόδοση των δύο υλικών ως προς την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων και χρώματος για χρόνο επαφής 4 h, η οποία παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6 και Διάγραμμα 7, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 6: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων με χρόνο επαφής 4 h

Οι ποσότητες του προστιθέμενου προσροφητικού υλικού που εξετάστηκαν ήταν 0,1, 0,2 , 0,4 , 1 και 2 g. Παρατηρείται πως για χαμηλές ποσότητες, το μη ενεργοποιημένο υλικό έχει καλύτερη απόδοση από το ενεργοποιημένο. Ωστόσο, για την δόση του 1 g τα δυο υλικά παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά (απόδοση 80,93% και 75,07% αντίστοιχα), ενώ για την μεγαλύτερη δόση των 2 g αποδοτικότερο είναι το ενεργοποιημένο υλικό με απόδοση που αγγίζει το 100%.

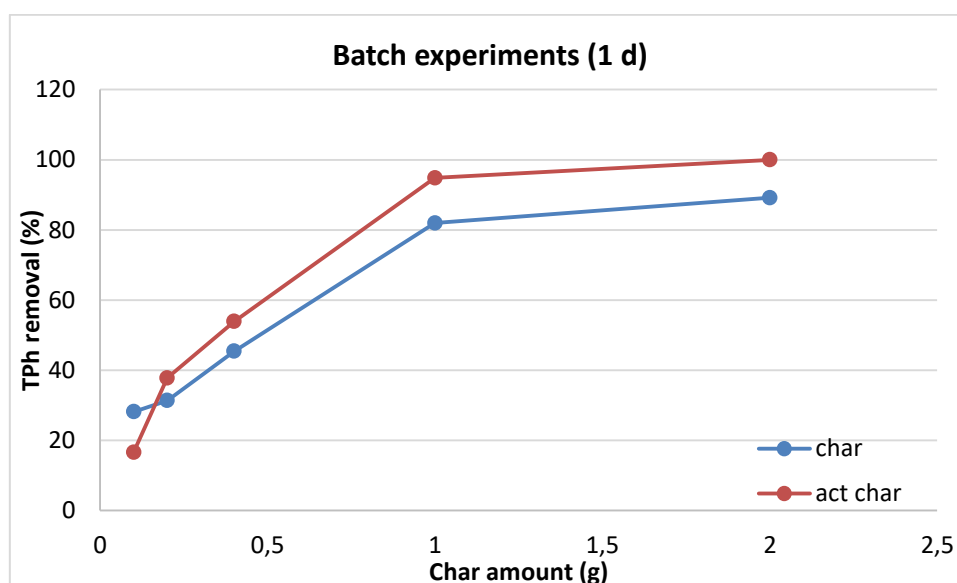


Διάγραμμα 7: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος με χρόνο επαφής 4 h

Σε αντίθεση με την απομάκρυνση των φαινολών, φαίνεται πως για όλες τις δόσεις το ενεργοποιημένο υλικό παρουσιάζει σαφώς μεγαλύτερη απομάκρυνση χρώματος συγκριτικά με το μη ενεργοποιημένο. Όσο αυξάνεται η δόση του βιοεξανθρακώματος, τόσο το χρώμα του δείγματος πλησιάζει στην αρχική του τιμή.

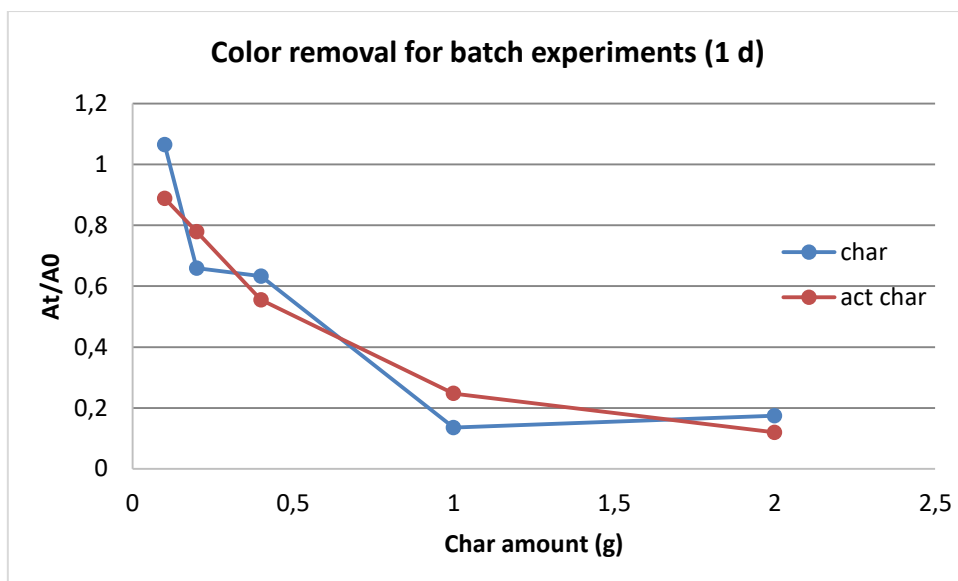
4.5.2 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για διαφορετικές δόσεις με χρόνο επαφής 1 d

Οι ίδιες δόσεις προσροφητή προστέθηκαν στα φιαλίδια και για αυτό το πείραμα, το οποίο διήρκεσε 1 ημέρα. Στα Διαγράμματα 8 και 9 παρουσιάζεται η ικανότητα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων και χρώματος, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 8: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων με χρόνο επαφής 1 d

Από το Διάγραμμα 9 διαφαίνεται ότι για μικρές δόσεις προσροφητικού υλικού (0,1 και 0,2), το μη ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά από το ενεργοποιημένο. Ωστόσο, για τις μεγαλύτερες δόσεις παρατηρείται μια σχεδόν σταθερή πορεία με μικρές αποκλίσεις μεταξύ των δύο υλικών. Η μέγιστη απομάκρυνση για το ενεργοποιημένο φτάνει το 100%, ενώ για το μη ενεργοποιημένο το 89%.

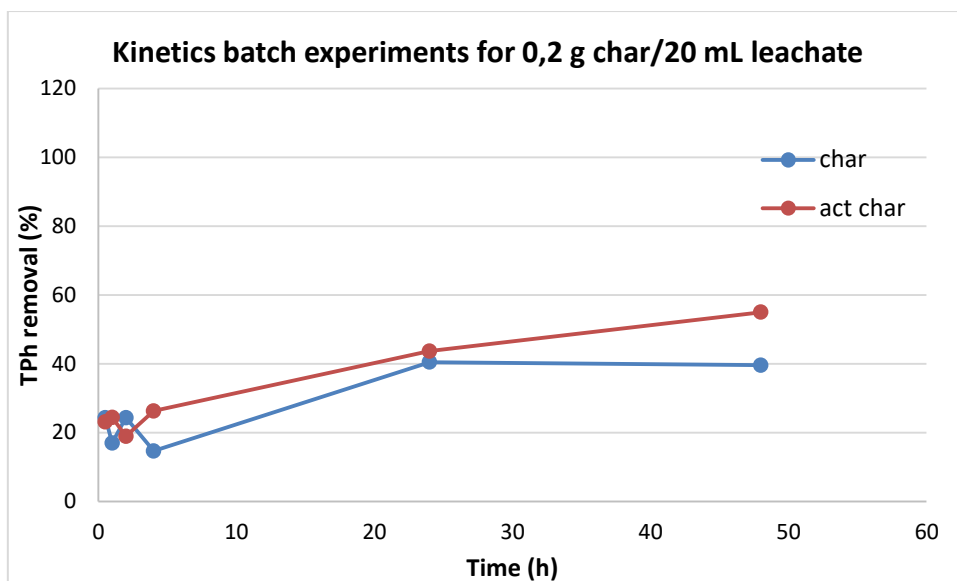


Διάγραμμα 9: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος με χρόνο 1 d

Παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του χρώματος παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά και για τα δύο υλικά με ελάχιστες κι αμελητέες μεταξύ τους διαφορές.

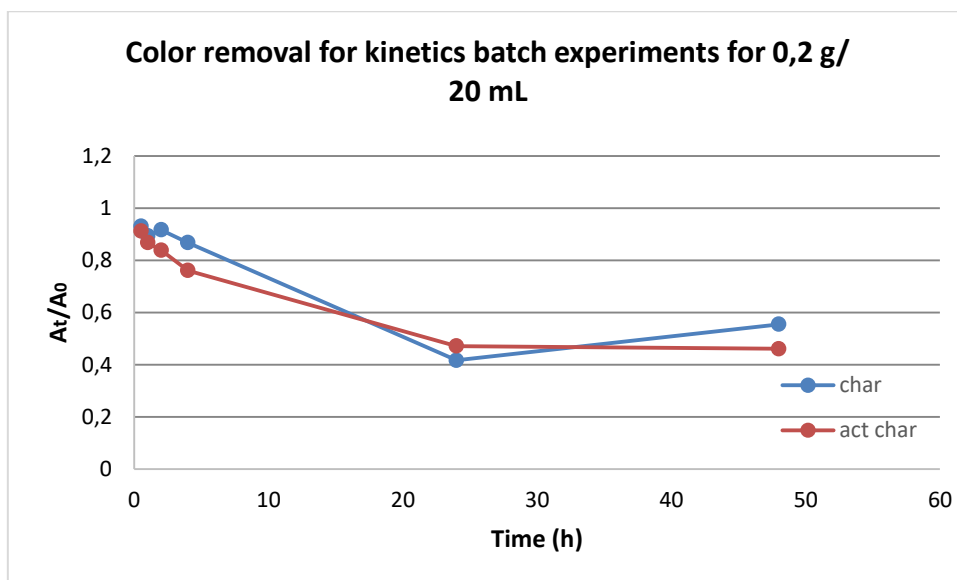
4.5.3 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για πειράματα κινητικής με δόση υλικού 0,2 g

Σε αυτήν την πειραματική διαδικασία, εξετάστηκε η απόδοση των δύο υλικών ως προς την απομάκρυνση φαινολών και χρώματος για διαφορετικούς χρόνους επαφής, διατηρώντας σταθερή την δόση του βιοεξανθρακώματος.



Διάγραμμα 10: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολών για πείραμα κινητικής με δόση 0,2 g

Από το Διάγραμμα 10 φαίνεται ότι για τις τέσσερις πρώτες μετρήσεις, δηλαδή για 30 min, 1 h, 2 h και 4 h, η απόδοση είναι σχετικά χαμηλή, της τάξεως του 20%. Με την παρέλευση του χρόνου στις 24 και 48 h, αυξάνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση, χωρίς ωστόσο να ξεπερνά το 50 %, γεγονός που δικαιολογείται από την προσθήκη μικρής δόσης του προσροφητικού υλικού.

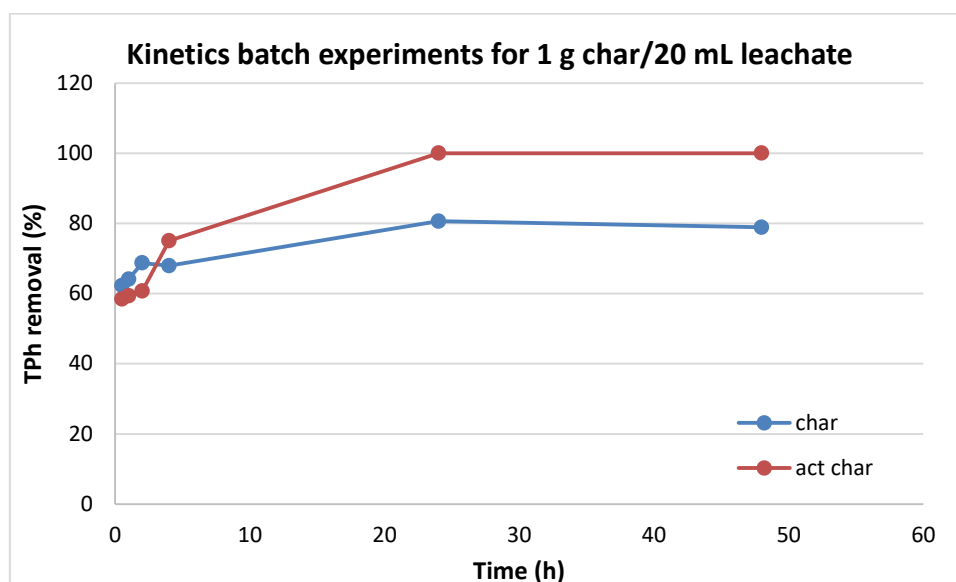


Διάγραμμα 11: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος με δόση 0,2 g

Σχετικά με την απομάκρυνση του χρώματος από τα δείγματα, τόσο το πυρολυμένο όσο και το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα εμφανίζουν παρόμοια αποτελέσματα,

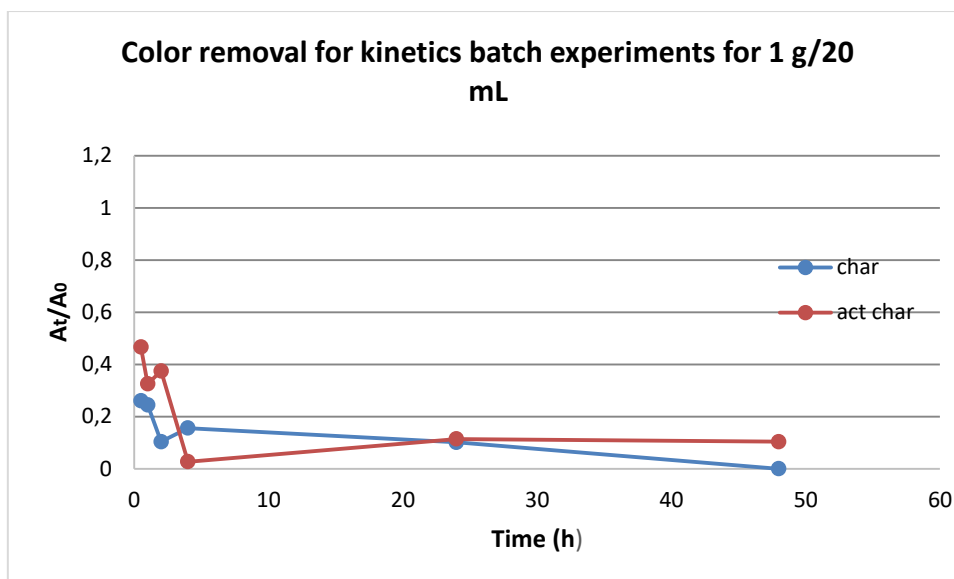
καθώς φαίνεται πως απαιτείται το ίδιο χρονικό διάστημα έως ότου να επανέλθει το αρχικό χρώμα στα δείγματα.

4.5.4 Σύγκριση των προσροφητικών υλικών για πειράματα κινητικής με δόση υλικού 1 g



Διάγραμμα 12: Διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολών για πείραμα κινητικής με δόση 1 g

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 12, και τα δύο υλικά ακόμη και έπειτα από μόλις 30 λεπτά χρόνου επαφής παρουσιάζουν υψηλή απόδοση στην προσρόφηση φαινολών που ξεπερνά το 50%, με το μη ενεργοποιημένο υλικό να παρουσιάζεται αποτελεσματικότερο για τις τρεις πρώτες μετρήσεις. Ωστόσο, μετά το πέρας των δύο ωρών, όσο ο χρόνος επαφής αυξάνεται, τόσο αυξάνεται η προσροφητική ικανότητα των υλικών. Το ενεργοποιημένο υλικό κρίνεται αποδοτικότερο, καθώς για χρόνο επαφής 1 και 2 ημερών η απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων φτάνει το 100%, γεγονός που δείχνει πως η δόση του 1 g παρουσιάζει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.



Διάγραμμα 13: Διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος με δόση 1 g

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 13, το πυρολυμένο βιοεξανθράκωμα σε σύγκριση με το ενεργοποιημένο παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα, διότι χρειάζεται παρέλευση περισσότερου χρόνου για να επανέλθει το αρχικό χρώμα στο δείγμα.

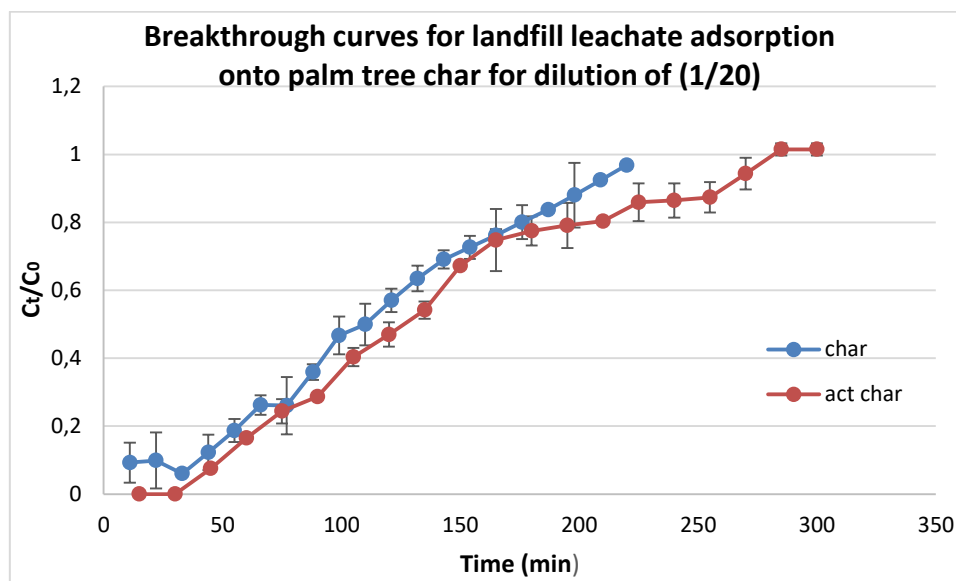
4.6 Πειράματα σε στήλες

Στα πειράματα αυτά εξετάστηκε η επίδραση διαφορετικών παραμέτρων στην προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στο διαστάλαγμα. Αναλυτικότερα, μελετήθηκαν η επίδραση της ταχύτητα ροής του αποβλήτου στην στήλη, ο βαθμός αραίωσης του, καθώς και η ικανότητα αναγέννησης του βιοεξανθρακώματος.

4.6.1 Σύγκριση των δύο υλικών (ενεργοποιημένου και μη) ως προς την αποδοτικότερη απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων με αραίωση λύματος 1:20

Σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος 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 ίσο με 1 mL/min και ύψος στρώματος στη στήλη 5 cm. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η απόδοση των δύο υλικών, ενεργοποιημένου και μη, ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων για το χρονικό διάστημα των 6 ωρών. Παρατηρείται ότι για το μη ενεργοποιημένο υλικό, η συγκέντρωση ξεκινά να αυξάνεται μετά από τα πρώτα περίπου 55 λεπτά. Αντίθετα, παρατηρείται ότι για το ενεργοποιημένο υλικό, η απομάκρυνση των φαινολών ισούται με 100% για την πρώτη μισή ώρα (δύο πρώτες μετρήσεις). Σε αντίθεση με το μη ενεργοποιημένο, η

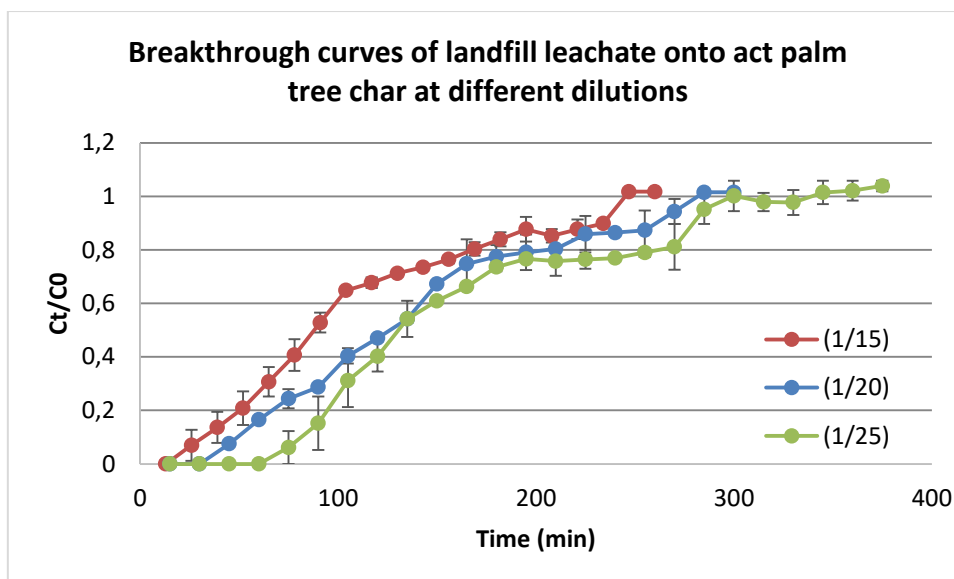
αύξηση στην συγκέντρωση ξεκινά μετά από τα πρώτα 45 λεπτά, ωστόσο με ομαλότερο ρυθμό και σε βάθος χρόνου φαίνεται πως το υλικό αργεί να κορεστεί και να πλησιάσει την αρχική τιμή της συγκέντρωσης. Για το μη ενεργοποιημένο υλικό, επέρχεται κορεσμός στα 220 min, ενώ για το ενεργοποιημένο στα 285 min, σχεδόν μία ώρα αργότερα. Επομένως, συμπεραίνεται ότι το ενεργοποιημένο υλικό παρουσιάζει αισθητά καλύτερη απόδοση σε βάθος χρόνου ως προς την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων και για αυτόν τον λόγο επιλέγεται για περαιτέρω πειραματική μελέτη.



Διάγραμμα 14: Σύγκριση βιοεξανθρακωμάτων ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης φαινολών.

4.6.2 Ανάλυση και σύγκριση των διαφορετικών αραιώσεων του λύματος

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το παραπάνω πείραμα, επιλέχθηκαν τρεις αραιώσεις του αρχικού αποβλήτου, ώστε να επιλεγεί η βέλτιστη επιλογή στην προσρόφηση. Οι τρεις αυτές αραιώσεις, 1:15, 1:20, 1:25 παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 15.

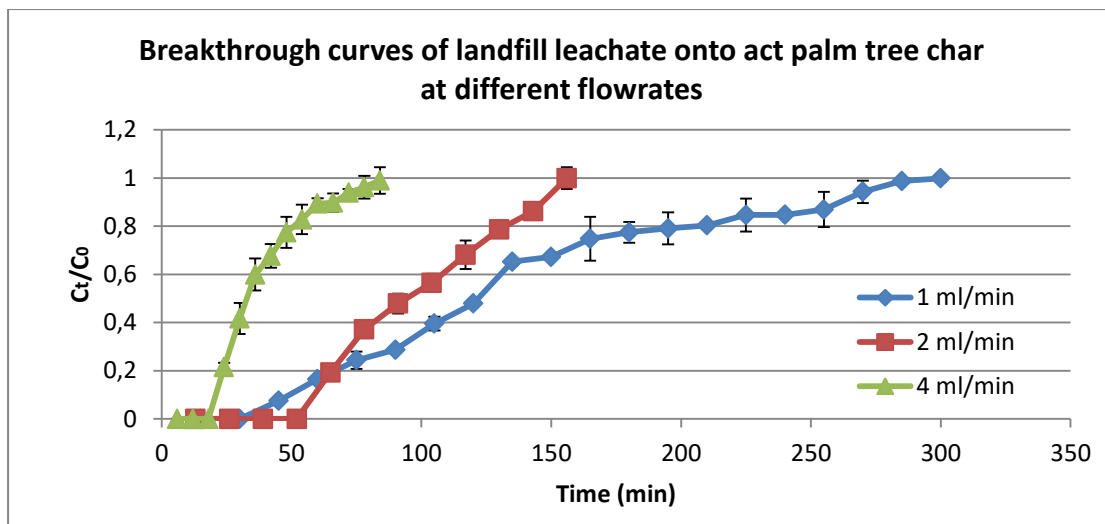


Διάγραμμα 15 : Καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικές αραιώσεις του λύματος

Από το Διάγραμμα 15 συμπεραίνεται ότι και για τις τρεις αραιώσεις το υλικό αποδεικνύεται αρκετά αποδοτικό στην απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων και τα αποτελέσματα δεν διαφέρουν ιδιαίτερα από αραιώση σε αραιώση. Αυτό που μπορεί να παρατηρηθεί είναι ότι όσο μεγαλύτερη η αραιώση του αρχικού λύματος, τόσο περισσότερος χρόνος απαιτείται ώστε να επέλθει ο κορεσμός του υλικού. Για την αραιώση 1:15, χρειάζονται 240 min, για την αραιώση 1:20 απαιτούνται 300 min, ενώ για την αραιώση 1:25 απαιτείται χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 360 min. Επομένως, συμπεραίνεται ότι όσο αυξάνεται το επίπεδο αραιώσης του εξεταζόμενου λύματος, τόσο βελτιώνεται και η απόδοση προσρόφησης φαινολικών ενώσεων.

4.6.3 Ανάλυση και σύγκριση των διαφορετικών ταχυτήτων ροής του λύματος για αραιώση 1:20

Για το παρόν πείραμα εξετάστηκαν 3 διαφορετικές ροές ώστε να εντοπισθεί η βέλτιστη επιλογή ως προς την αποτελεσματική απομάκρυνση φαινολών από το υγρό δείγμα. Οι 3 ροές που εξετάστηκαν είναι 1, 2 και 4 mL/min.



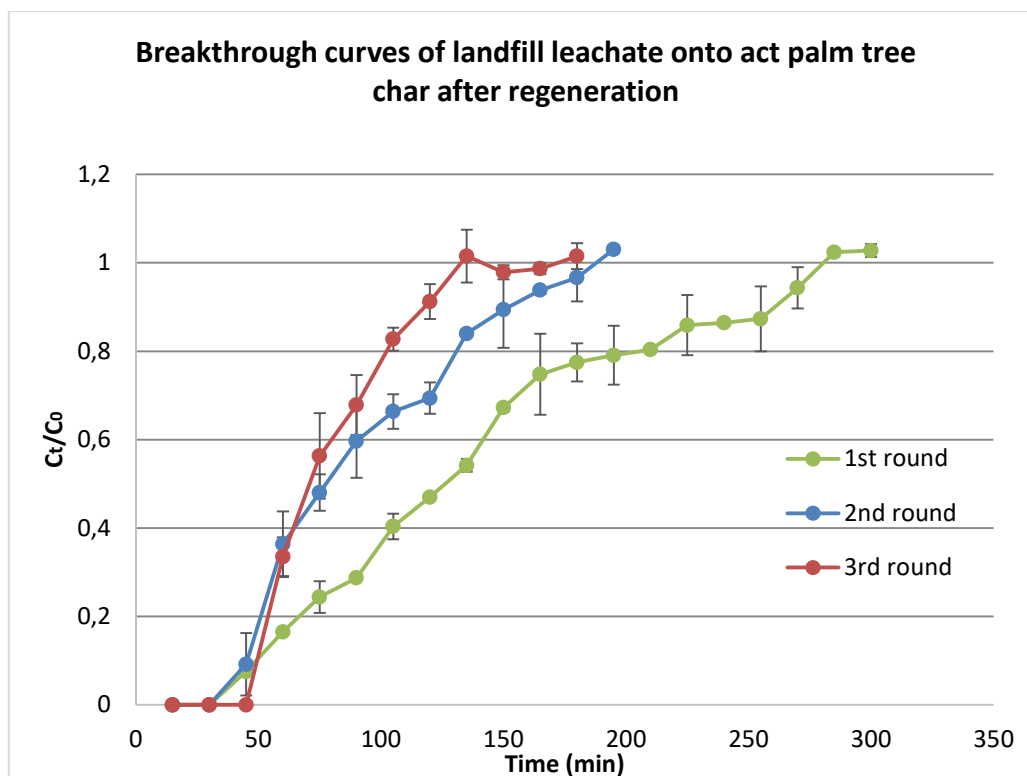
Διάγραμμα 16: Καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικές ροές

Για την μεγαλύτερη ταχύτητα ροής, 4 mL/min, φαίνεται πως ο κορεσμός ξεκινά σταδιακά μετά τα πρώτα 26 λεπτά πραγματοποίησης του πειράματος, σε αντίθεση με την ταχύτητα ροής 2 mL/min, όπου παρατηρείται κορεσμός μετά το πέρας των 52 λεπτών. Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι απαιτείται ο διπλάσιος χρόνος κορεσμού λόγω της χαμηλότερης αχύτητας ροής. Ωστόσο, η ταχύτητα ροής του 1 mL/min παρουσιάζει πιο σταθερό ρυθμό κορεσμού και καλύτερη απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων σε βάθος χρόνου.

Τα παρόντα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με βιβλιογραφικά δεδομένα και αναφορές των Soto et al. (2017), De Franco et al. (2017) και Khadhri et al. (2018) [62,63,64], τα οποία επιβεβαίωσαν τα ευρήματα της μελέτης μας. Κατά συνέπεια, προκύπτει το συμπέρασμα πως όσο αυξάνεται η ταχύτητα ροής στο πείραμα, τόσο μειώνεται η προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος.

4.6.4 Ανάλυση και σύγκριση των διαφορετικών κύκλων αναγέννησης του προσροφητικού υλικού για αραίωση 1:20

Πραγματοποιήθηκαν 3 κύκλοι πειραμάτων προσρόφησης με τη χρήση βιοεξανθρακώματος από υπολείμματα φύλλων φοίνικα προκειμένου να γίνει μελέτη της ικανότητας απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων. Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα.



Διάγραμμα 17: Καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης

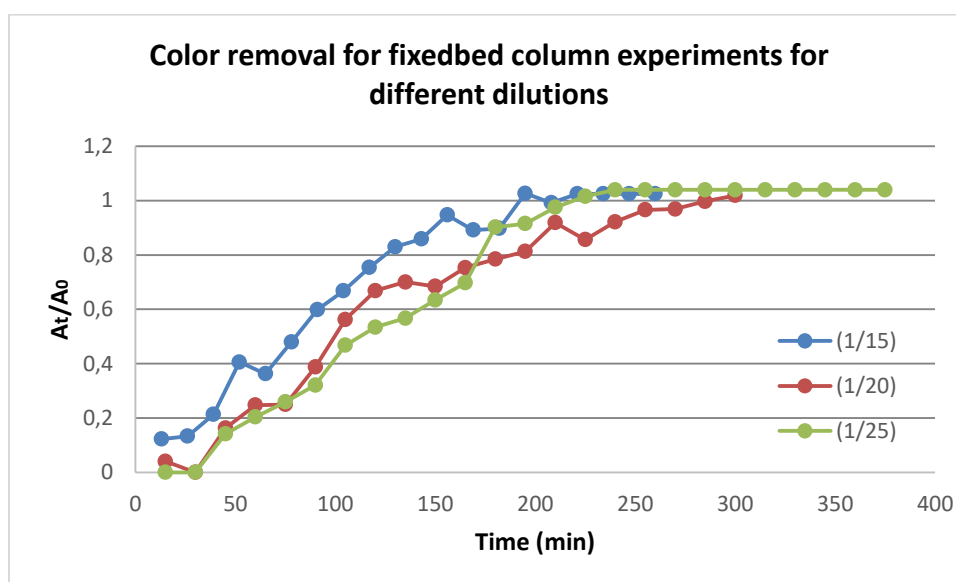
Για τον πρώτο και δεύτερο κύκλο πειραμάτων, η αύξηση της συγκέντρωσης ξεκινά έπειτα από το πέρας 30 λεπτών, δηλαδή μόλις μετά τις δύο πρώτες μετρήσεις. Φαίνεται έντονα ότι το προσροφητικό υλικό μετά την αναγέννηση του χάνει την αποτελεσματικότητά του αν πραγματοποιηθεί η σύγκριση του από κύκλο σε κύκλο. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι διαθέτει μια συγκεκριμένη ικανότητα κορεσμού και έναν πεπερασμένο αριθμό φορών που επιτρέπουν την αποτελεσματική 'αναγέννησή' του. Γίνεται αντιληπτό ότι το προσροφητικό υλικό ιδιαίτερα μετά 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 Khadhi et al. (2018), όπου παρατηρήθηκε πως η προσροφητική ικανότητα μειώνεται όσο προχωρούν οι κύκλοι αναγέννησης του υλικού.

4.6.5 Ανάλυση και σύγκριση ως προς την απομάκρυνση χρώματος

4.6.5.1 Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές αραιώσεις του διασταλάγματος, για ταχύτητα ροής 1 mL/min

Για τις 3 διαφορετικές αραιώσεις που εξετάστηκαν πειραματικά, 1:15, 1:20 και 1:25, έγινε επιπρόσθετα μελέτη για την απομάκρυνση του χρώματος. Στο Διάγραμμα 18 παρατίθενται τα αποτελέσματα και συγκρίνονται ως προς τις αρχικές τιμές απομάκρυνσης για την κάθε αραιώση, A_0 . Οι τιμές αυτές είναι:

- $A_0 = 0,244$ για την αραιώση 1:15
- $A_0 = 0,192$ για την αραιώση 1:20
- $A_0 = 0,188$ για την αραιώση 1:25



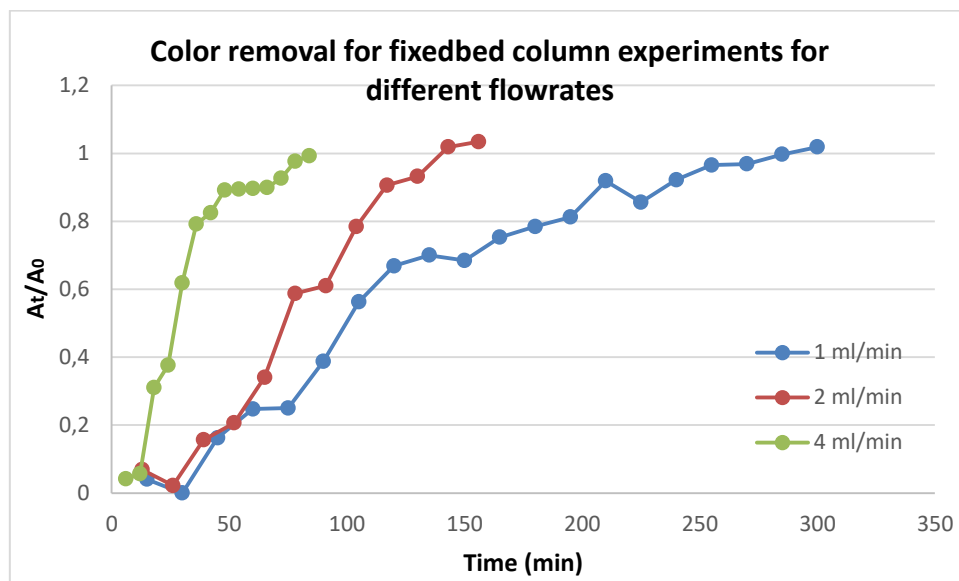
Διάγραμμα 18: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές αραιώσεις

Από το Διάγραμμα 18 προκύπτει ότι ο αποχρωματισμός του δείγματος διαρκεί περισσότερο για την αραιώση 1:25. Ανάλογη πορεία ακολουθεί κι η επαναφορά του χρώματος για την αραιώση 1:20, με τις δυο τελευταίες να διαφοροποιούνται σημαντικά έπειτα από 135 λεπτά και για τα δυο πειράματα. Σχετικά με την αραιώση 1:15, οι τιμές αυξάνονται με ταχύτερο ρυθμό συγκριτικά με τις άλλες δυο αραιώσεις.

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι με την αύξηση της αραιώσης του διασταλάγματος αυξάνεται κι η απομάκρυνση του χρώματος των δειγμάτων.

4.6.5.2 Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές ταχύτητες ροής του διασταλλάγματος, για αραίωση 1:20

Επιπλέον μελέτη πραγματοποιήθηκε και για την 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 αραίωση 1:20 ισούται με $A_0 = 0,192$ και στο Διάγραμμα 19 φαίνονται τα αποτελέσματα των διαφορετικών ταχυτήτων ροής.

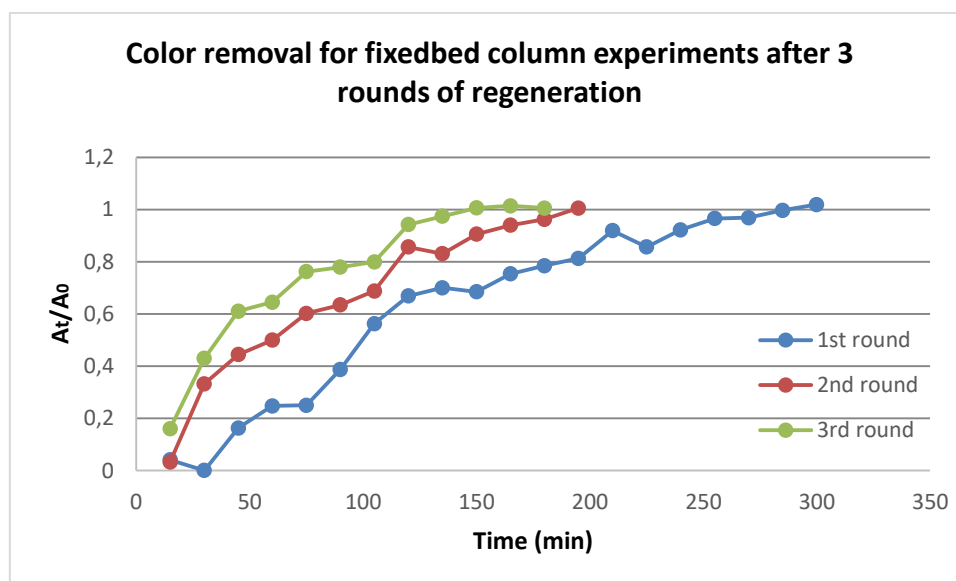


Διάγραμμα 19: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές ταχύτητες ροής

Για την ταχύτητα ροής των 4 mL/min, παρατηρείται απότομη απομάκρυνση του χρώματος του δείγματος, καθώς οι τιμές αυξάνονται ταχύτατα και το χρώμα επανέρχεται στην αρχική του μορφή σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Πιο συγκεκριμένα, νωρίτερα από το πέρας 90 min από την έναρξη του πειράματος το αρχικό χρώμα του δείγματος έχει επανέλθει πλήρως.

Για τις χαμηλότερες ταχύτητες ροής, 1 και 2 mL/min, οι τιμές ακολουθούν παρόμοια πορεία για τα πρώτα 60 λεπτά του πειράματος. Έπειτα, παρατηρείται σαφής διαφοροποίηση και απαιτούνται περίπου 4 ώρες και 2 ώρες αντίστοιχα ως την επαναφορά του χρώματος στην αρχική του τιμή.

4.6.5.3 Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης, για αραίωση 1:20 και ταχύτητα ροής 1 mL/min



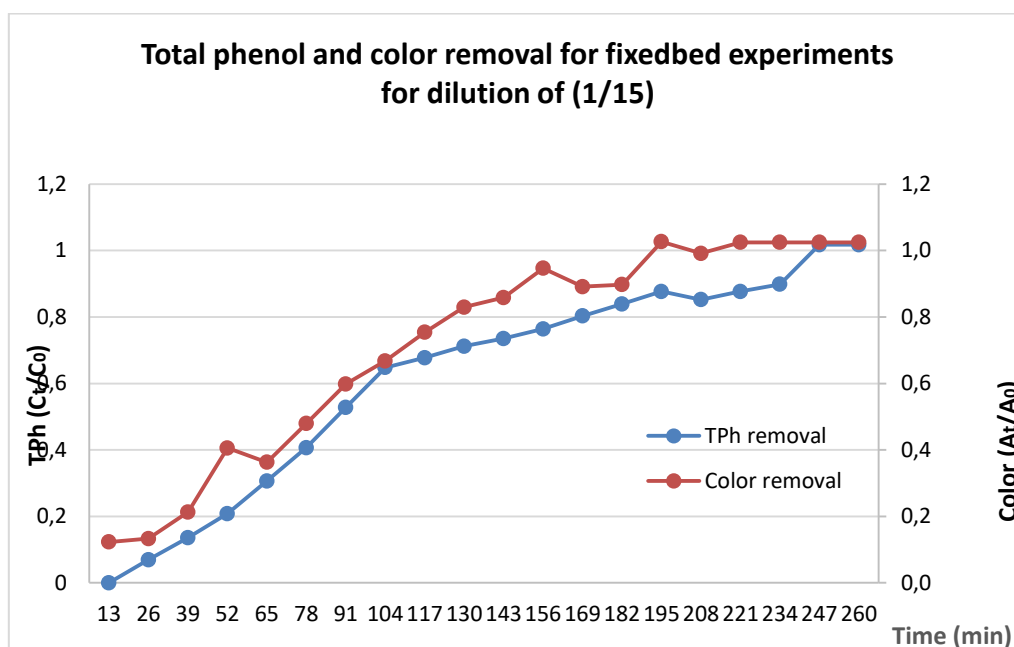
Διάγραμμα 20: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικούς κύκλους αναγέννησης

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 20, η απομάκρυνση του χρώματος για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων πραγματοποιείται με σταθερό ρυθμό. Ωστόσο, έπειτα από 4 ώρες διεξαγωγής του πειράματος παρουσιάζεται ένα οριζόντιο βήμα (πλατό) και η επαναφορά της αρχικής τιμής δεν επέρχεται ούτε έπειτα από 5 ώρες πειράματος. μετά από περίπου 3 ώρες και 30 λεπτά. Ανάλογα είναι τα αποτελέσματα και για τον δεύτερο και τρίτο κύκλο της αναγέννησης του προσροφητικού υλικού, με τις τιμές του χρώματος να πλησιάζουν περισσότερο προς την αρχική, ωστόσο χωρίς να γίνεται πλήρης επαναφορά του χρώματος ακόμα και μετά από περισσότερες από τρεις ώρες.

4.6.5.4 Συγκεντρωτικά διαγράμματα απομάκρυνσης φαινολών και χρώματος, για ταχύτητα ροής 1 mL/min

- Αραίωση 1:15

Για το πείραμα με αραίωση διασταλάγματος 1:15 δημιουργήθηκε το παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 21), το οποίο παρουσιάζει την ικανότητα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων και χρώματος από το δείγμα. Συνολικά, ακολουθείται κοινή πορεία με την απομάκρυνση φαινολών να πραγματοποιείται με χαμηλότερο ρυθμό από ότι συμβαίνει για την ιδιότητα απομάκρυνσης χρώματος. Πιο συγκεκριμένα, το χρώμα φαίνεται να επαναφέρεται στο αρχικό γρηγορότερα, ενώ η συγκέντρωση των φαινολών φαίνεται να επανέρχεται πλήρως στην αρχική της τιμή στα τελευταία 26 λεπτά του πειράματος.

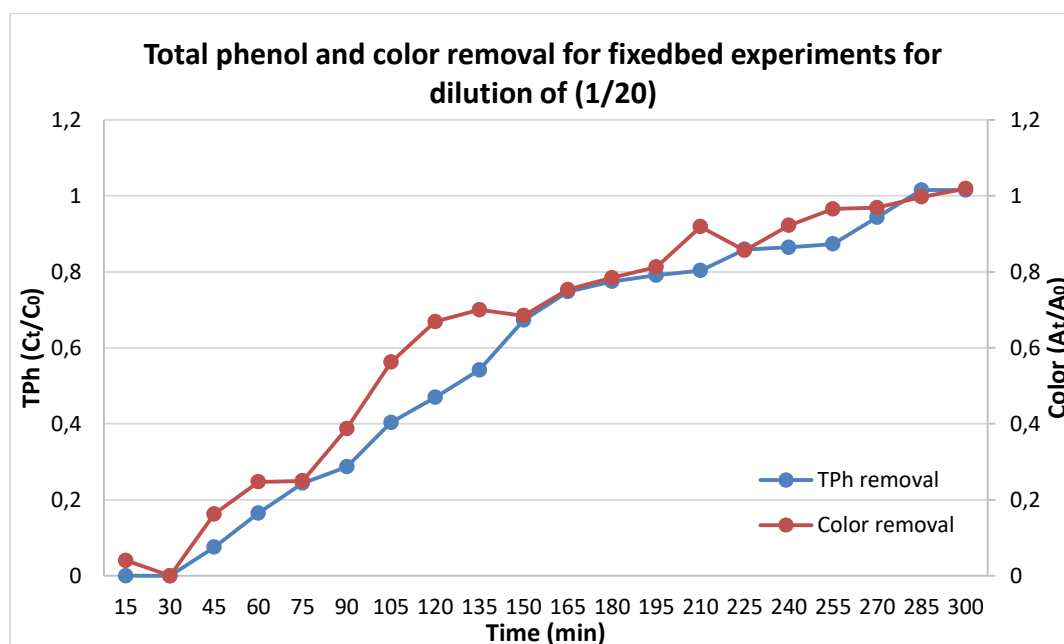


Διάγραμμα 21: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την αραίωση 1:15

- Αραίωση 1:20

Στο Διάγραμμα 22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος με αραίωση 1:20 σχετικά με την ικανότητα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων και χρώματος στο δείγμα. Όσον αφορά στην συγκέντρωση φαινολών, το δείγμα παρουσιάζει κορεσμό στα πρώτα 30 λεπτά της πειραματικής διαδικασίας κι έπειτα αρχίζει να εμφανίζει σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του. Η ιδιότητα απομάκρυνσης χρώματος ακολουθεί παρόμοια πορεία, παρουσιάζοντας λίγο πιο υψηλό ρυθμό. Ωστόσο, για τα τελευταία 45 λεπτά του πειράματος, η συγκέντρωση φαινολών και το

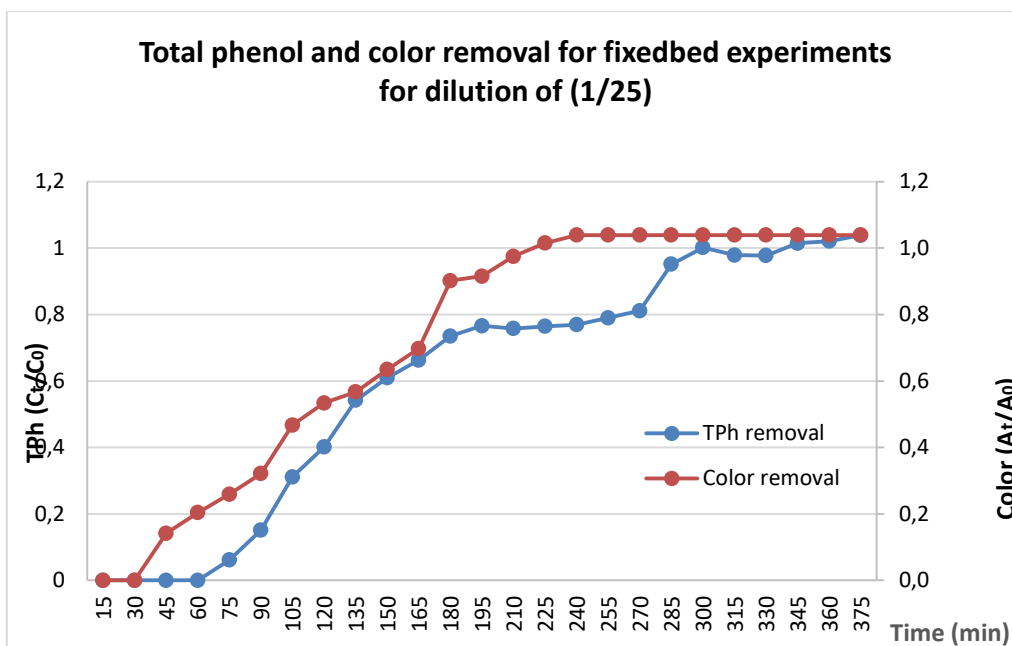
χρώμα φαίνονται να επανέρχονται στις αρχικές τους τιμές ακολουθώντας παρόμοια πορεία.



Διάγραμμα 22: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την αραιώση 1:20

- **Αραίωση 1:25**

Για το παρόν πείραμα, παρουσιάζεται συνολικά η απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων και χρώματος στο Διάγραμμα 23. Φαίνεται πως ο κορεσμός ξεκινά στα πρώτα 30 λεπτά όσον αφορά στο χρώμα και έπειτα από 60 λεπτά για την συγκέντρωση φαινολών. Έπειτα, παρατηρείται κοινή πορεία με την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων να πραγματοποιείται με λίγο χαμηλότερο ρυθμό σε σχέση με το χρώμα, ωστόσο με σταθερή πορεία και για τις δύο καμπύλες. Για τα τελευταία 120 λεπτά του πειράματος, φαίνεται πως το χρώμα και η συγκέντρωση σε φαινόλες έχουν επανέλθει πλήρως στις αρχικές τους τιμές.

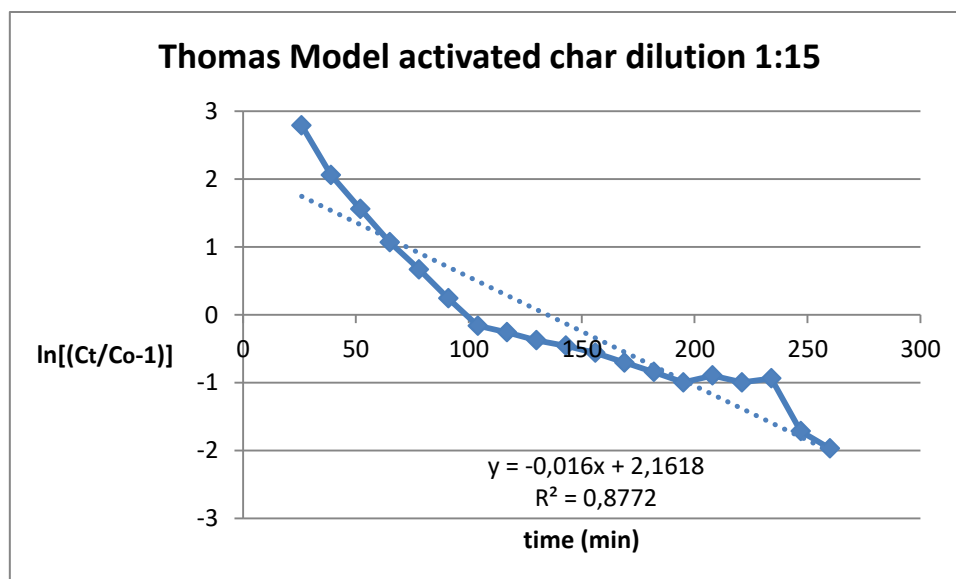


Διάγραμμα 23: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την αραιώση 1:25

4.7 Μοντελοποίηση αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης σε στήλες

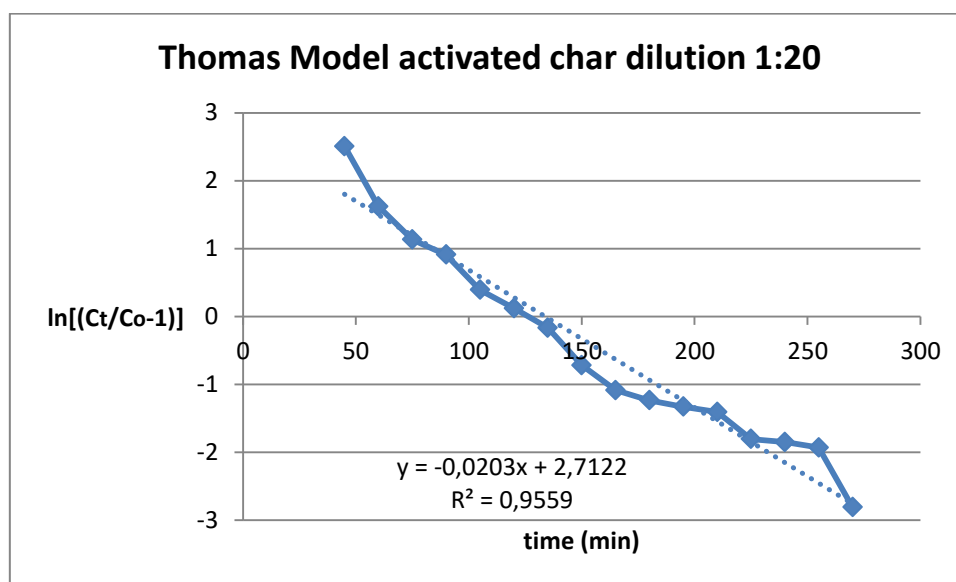
4.7.1 Μοντέλο Thomas

Στο Διάγραμμα 24 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση που προκύπτει για διαστάλαγμα με αραιώση 1:15, όπου η τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 ισούται με 0,8772, μια τιμή όχι αρκετά ικανοποιητική για να πραγματοποιηθεί η περιγραφή του μοντέλου.



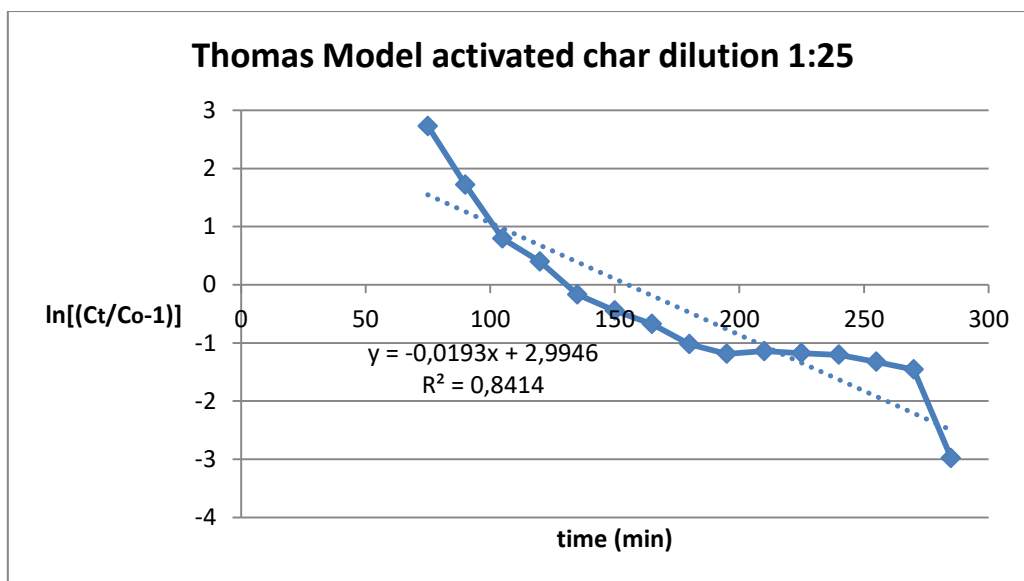
Διάγραμμα 24: Μοντέλο Thomas για αραίωση 1:15

Στο Διάγραμμα 25 φαίνεται η απεικόνιση του μοντέλου Thomas για την αραίωση 1:20, όπου ο εξεταζόμενος συντελεστής R^2 ισούται με 0,9559, τιμή αρκετά ικανοποιητική για την περιγραφή του μοντέλου.



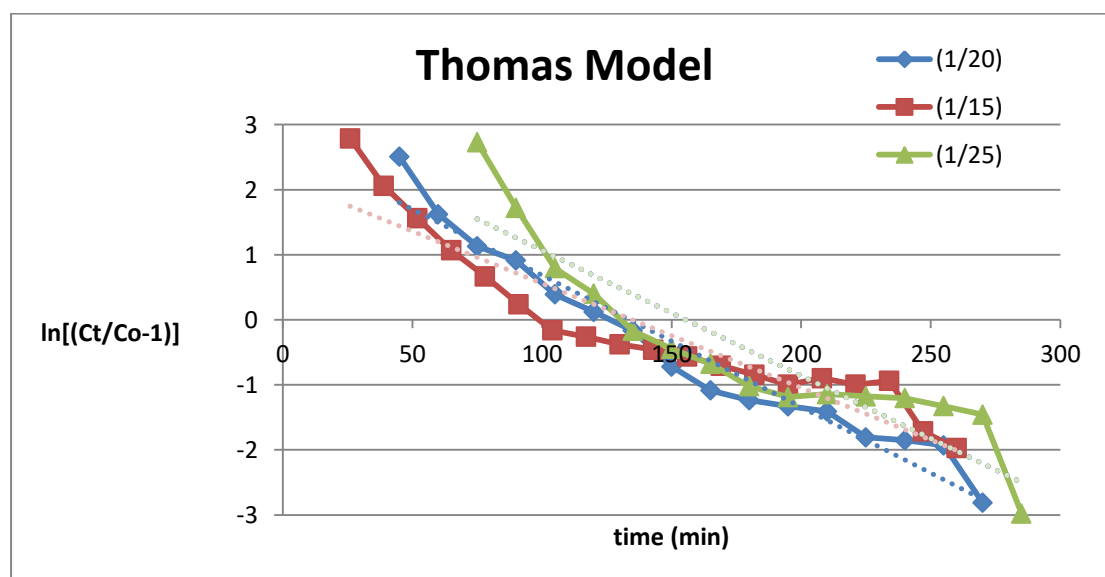
Διάγραμμα 25: Μοντέλο Thomas για αραίωση 1:20

Από το **Διάγραμμα 26** φαίνεται ότι ο συντελεστής συσχέτισης R^2 για αραίωση διασταλάγματος 1:25 ισούται με 0,8414, μια τιμή η οποία δεν θεωρείται ικανοποιητική.



Διάγραμμα 26: Μοντέλο Thomas για αραιώση 1:25

Στο συγκεντρωτικό Διάγραμμα 27, παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης και για τις τρεις διαφορετικές αραιώσεις των πειραμάτων. Το μοντέλο Thomas περιγράφει καλύτερα το πείραμα για αραιώση 1:20, λόγω του μεγαλύτερου συντελεστή συσχέτισης R^2 που εμφανίζει. Συμπεραίνεται επίσης ότι το μοντέλο Thomas εμφανίζει τα λιγότερο αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα για το πείραμα αραιώσης 1:25, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης παρουσιάζει την χαμηλότερη τιμή.



Διάγραμμα 27: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μοντέλου Thomas για διαφορετικές αραιώσεις

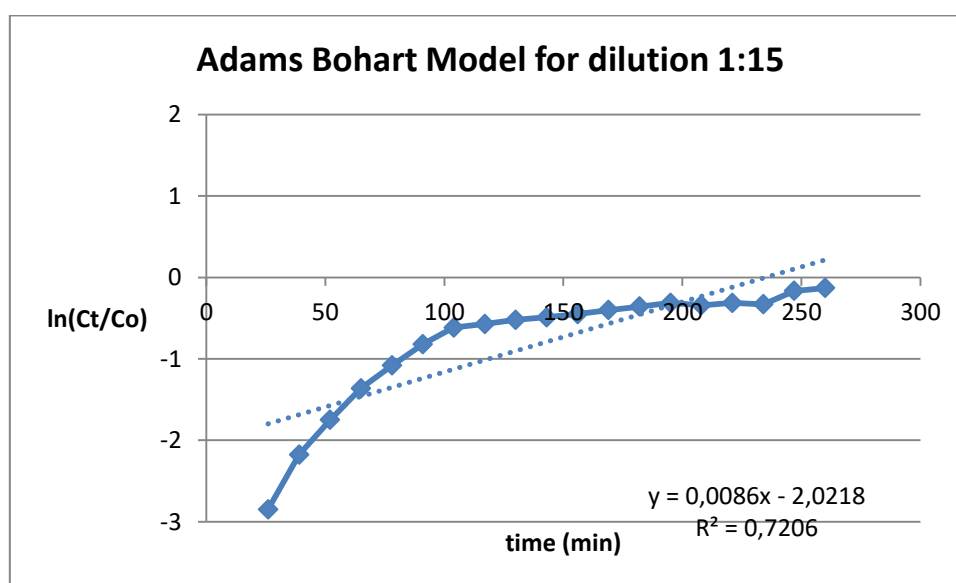
Στον Πίνακα 13 παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μοντελοποίηση των διαφορετικών αραιώσεων του διασταλλάγματος που εξετάστηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας η εργασίας. Η αραιώση που επιλέγεται είναι η 1:25, καθώς κατά το συγκεκριμένο πείραμα εμφανίζεται η μεγαλύτερη τιμή ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί ($q_0=60,8$ mg/g).

Πίνακας 13: Τιμές Μοντέλου Thomas

Thomas Model						
Αραίωση	Q (mL/min)	z (cm)	C ₀ (mg/L)	k _{TH} (mL/mg·min)	q ₀ (mg/g)	R ²
1:15	1	5	14,75	$2,81 \cdot 10^{-3}$	49,1	0,8772
1:20	1	5	21,93	$4,58 \cdot 10^{-3}$	37,7	0,9559
1:25	1	5	16,40	$3,13 \cdot 10^{-3}$	60,8	0,8414

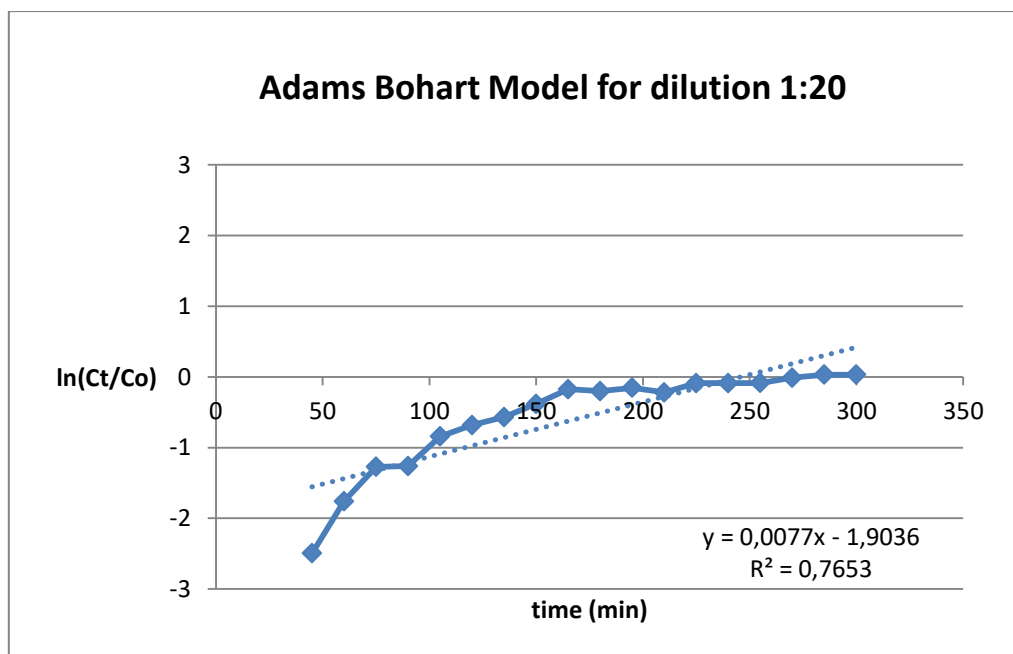
4.7.2 Μοντέλο Bohart-Adams

Στο **Διάγραμμα 28** παρουσιάζεται γραφικά το μοντέλο Bohart-Adams για αραιώση 1:15, όπου ο συντελεστή συσχέτισης R² είναι ίσος με 0,7206. Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι το μοντέλο δεν περιγράφει αποτελεσματικά το παρόν πείραμα.



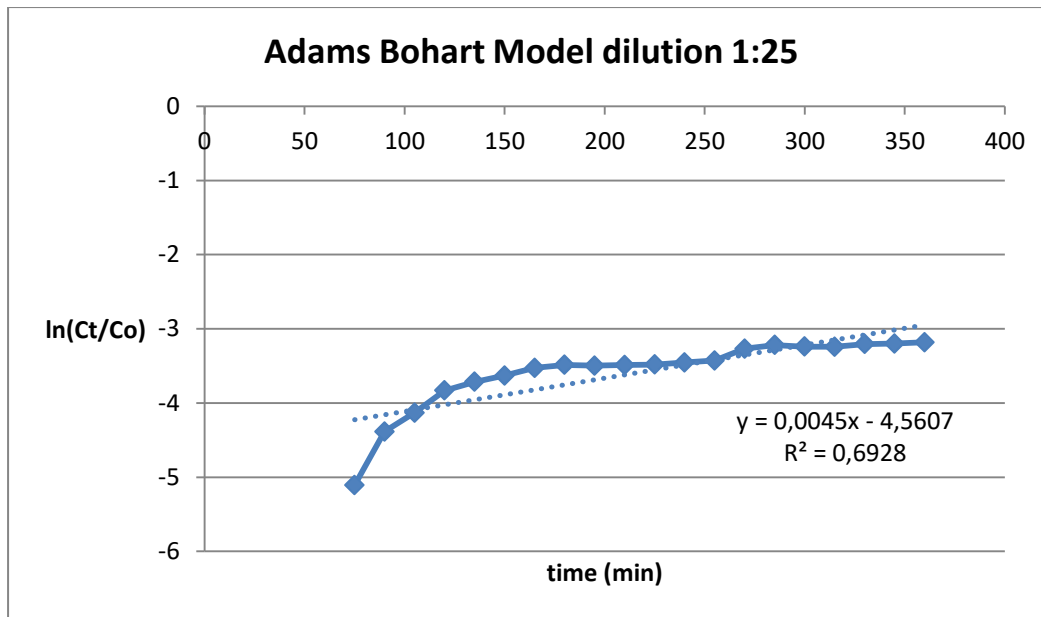
Διάγραμμα 28: Μοντέλο Bohart-Adams για αραίωση 1:15

Ακολουθώντας, από την γραφική απεικόνιση του ίδιου μοντέλου για αραίωση διασταλάγματος 1:20, προκύπτει συντελεστής συσχέτισης ίσος με $R^2=0,7653$, τιμή που κρίνεται εξίσου χαμηλή ώστε να θεωρηθεί ικανοποιητική.



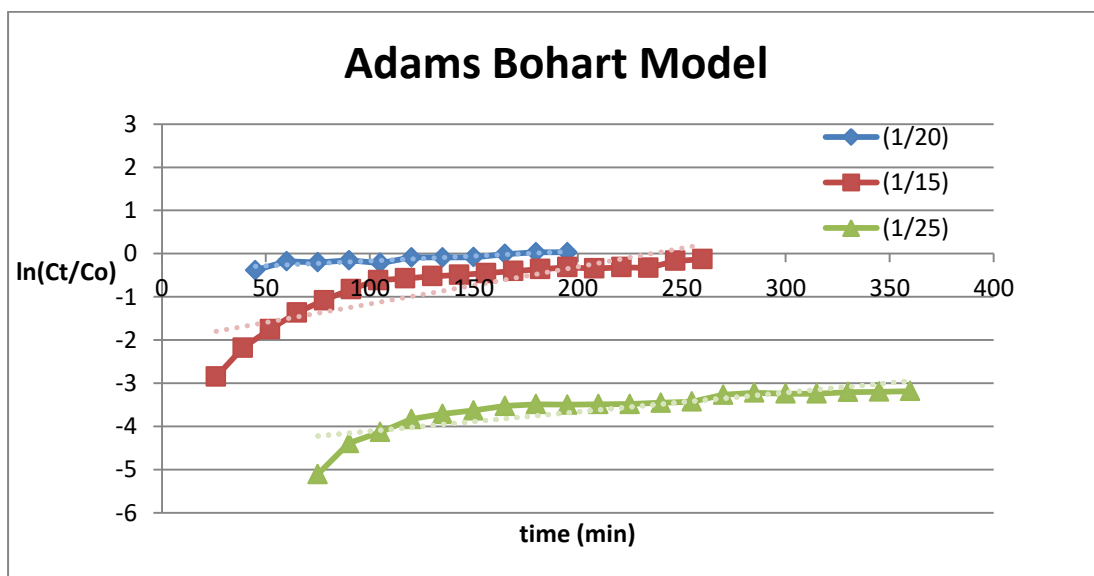
Διάγραμμα 29: Μοντέλο Bohart-Adams για αραίωση 1:20

Για την αραίωση διασταλάγματος 1:25, ο συντελεστής συσχέτισης από την μοντελοποίηση προκύπτει ίσος με $R^2=0,6928$, τιμή καθόλου ικανοποιητική ώστε να περιγράψει το πείραμα.



Διάγραμμα 30: Μοντέλο Bohart-Adams για αραιώση 1:20

Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα (**Διάγραμμα 31**), όπου εμφανίζονται τα πειράματα και για τις τρεις αραιώσεις όπως περιγράφονται από το μοντέλο προσρόφησης Bohart-Adams. Το πείραμα το οποίο περιγράφεται με καλύτερο τρόπο λόγω του μεγαλύτερου συντελεστή συσχέτισης που εμφανίζει είναι αυτό με αραιώση 1:20. Ωστόσο, το μοντέλο αυτό δεν θεωρείται ότι παρέχει αντιπροσωπευτική περιγραφή για το συγκεκριμένο πείραμα, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης έχει πολύ χαμηλή τιμή και για τις τρεις αραιώσεις.



Διάγραμμα 31: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μοντέλου Bohart-Adams για διαφορετικές αραιώσεις

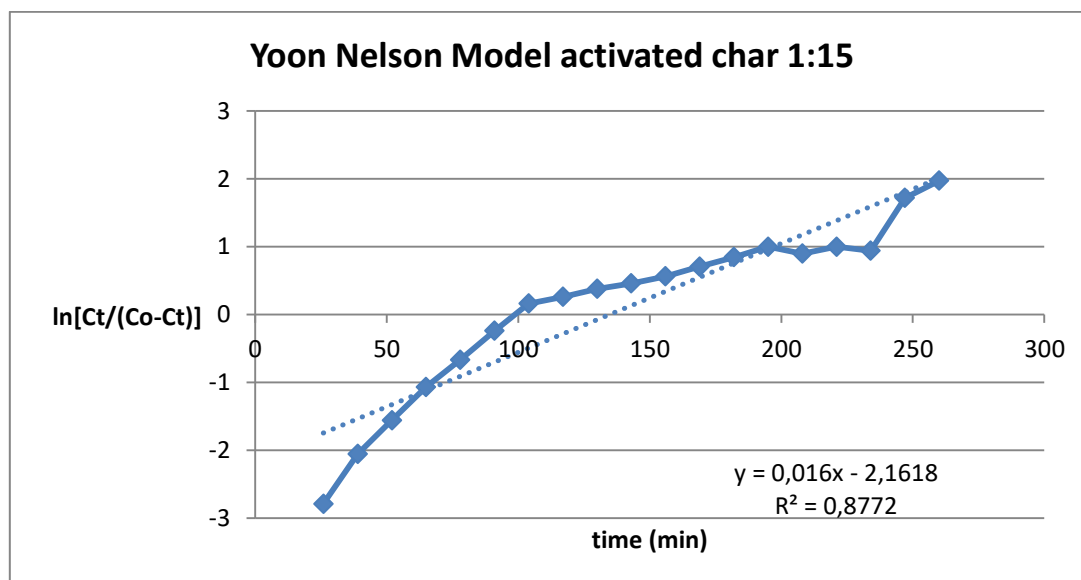
Η μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων μέσω του μοντέλου Bohart-Adams παρουσιάζεται στο παρακάτω πίνακα. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση κορεσμού (N_o) με τιμή 529242,7 mg/L παρατηρείται για την αραιώση 1:15, συνεπώς εμφανίζει το καλύτερο αποτέλεσμα στο συγκεκριμένο μοντέλο προσρόφησης.

Πίνακας 14: Τιμές Μοντέλου Bohart-Adams

Bohart-Adams Model						
Αραίωση	Q (mL/min)	z (cm)	C_o (mg/L)	k_{BA} (mL/mg·min)	N_o (mg/L)	R²
1:15	1	5	14,75	$2,04 \cdot 10^{-5}$	529242,7	0,7206
1:20	1	5	21,93	$1,74 \cdot 10^{-3}$	5362,9	0,7653
1:25	1	5	16,40	$7,3 \cdot 10^{-4}$	34644,5	0,6928

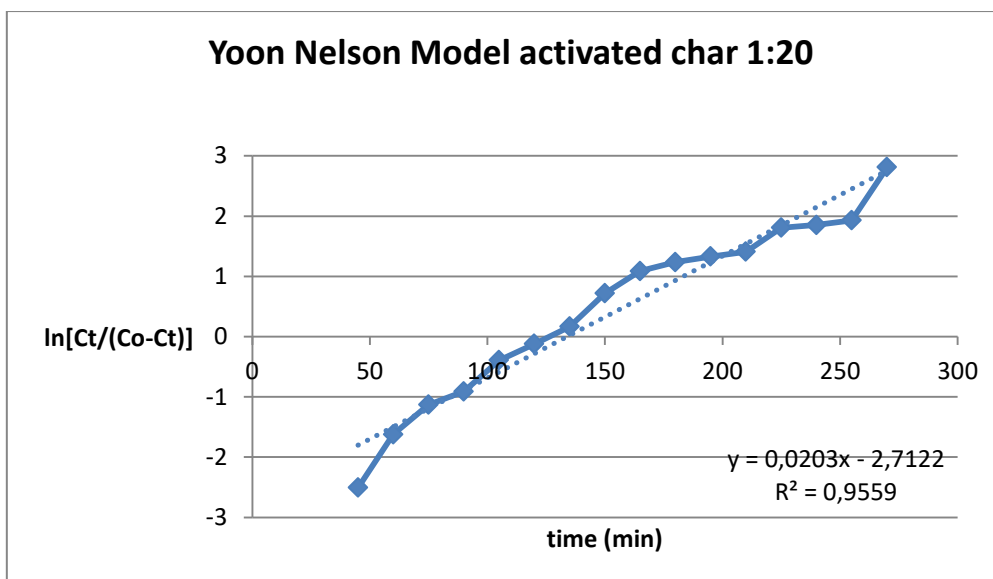
4.7.3 Μοντέλο Yoon – Nelson

Στο Διάγραμμα 32 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση που προκύπτει για διαστάλαγμα με αραίωση 1:15, όπου η τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 ισούται με 0,8772, μια τιμή σχετικά ικανοποιητική για να πραγματοποιηθεί η περιγραφή του μοντέλου.



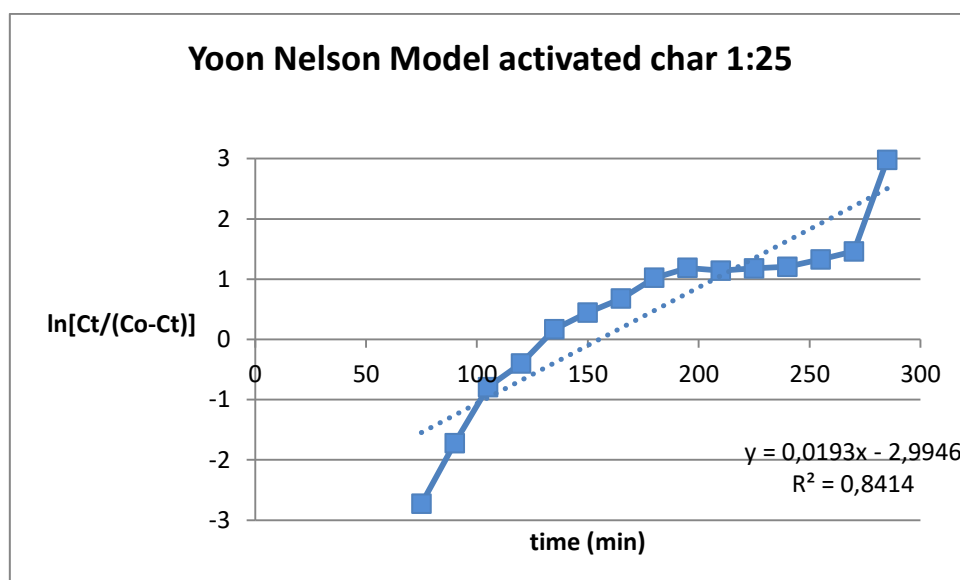
Διάγραμμα 32: Μοντέλο Yoon-Nelson για αραίωση 1:15

Η πειραματική περιγραφή του πειράματος με αραίωσης 1:20 από το μοντέλο Yoon – Nelson, παρατίθεται στο Διάγραμμα , που ακολουθεί παρακάτω. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,9559$ θεωρείται αντιπροσωπευτική του μοντέλου. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι η τιμή αυτή ταυτίζεται με τον συντελεστή συσχέτισης που προέκυψε από το μοντέλο Thomas.



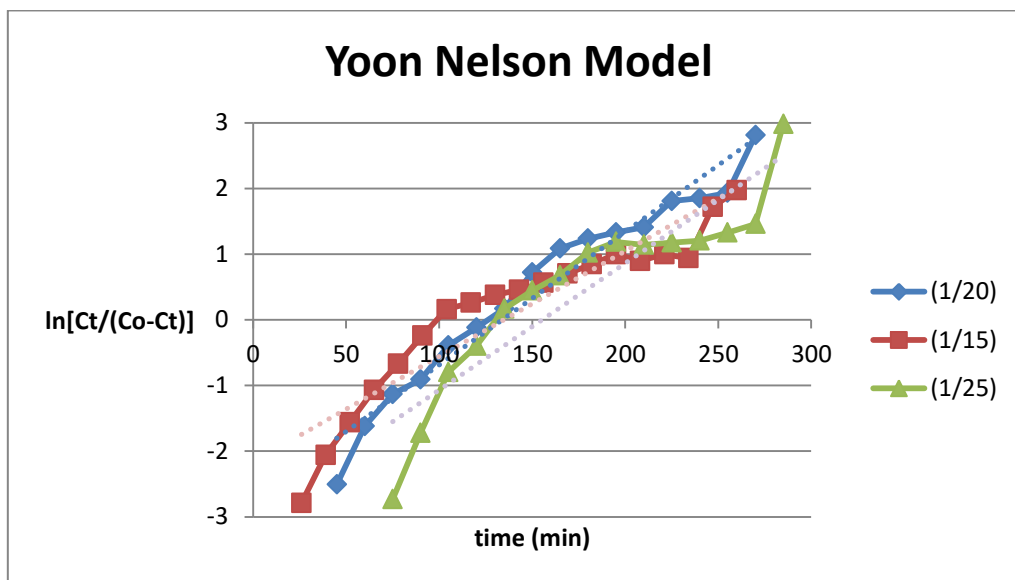
Διάγραμμα 33: Μοντέλο Yoon-Nelson για αραίωση 1:20

Ακολουθεί το Διάγραμμα 33, όπου περιγράφεται το πείραμα με αραίωση διασταλλάγματος 1:25 από το μοντέλο προσρόφησης Yoon – Nelson. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 ισούται με 0,8414 και δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα ικανοποιητικό αποτέλεσμα ως προς την πειραματική περιγραφή από το μοντέλο προσρόφησης.



Διάγραμμα 34: Μοντέλο Yoon-Nelson για αραίωση 1:25

Στο συγκεντρωτικό Διάγραμμα, παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης και για τις τρεις διαφορετικές αραιώσεις των πειραμάτων. Ομοίως με το Thomas, το μοντέλο Yoon-Nelson περιγράφει καλύτερα το πείραμα για αραιώση 1:20, λόγω του μεγαλύτερου συντελεστή συσχέτισης R^2 που εμφανίζει. Ακόμη, συμπεραίνεται ότι τα αποτελέσματα συγκλίνουν αρκετά με αυτά του μοντέλου Thomas, καθώς οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των δύο ταυτίζονται για τις αραιώσεις 1:20 και 1:25.



Διάγραμμα 35: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μοντέλου Yoon-Nelson για διαφορετικές αραιώσεις

Ακολουθεί Πίνακας με τα στοιχεία της μοντελοποίησης των αποτελεσμάτων που πραγματοποιήθηκε βάσει του μοντέλου προσρόφησης Yoon – Nelson. Από τα δεδομένα που προκύπτουν, το πείραμα με αραιώση 1:25 εμφανίζει τον μεγαλύτερο χρόνο που χρειάζεται για να προσροφηθεί το 50 % της ποσότητας (τ), δηλαδή 58185,2 min και σχετικά χαμηλή τιμή σταθεράς k_{YN} , δηλαδή $5,15 \cdot 10^{-5}$. Επομένως, θεωρείται ότι η συγκεκριμένη αραιώση εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά και επιλέγεται για περεταίρω μελέτη.

Πίνακας 15: Τιμές Μοντέλου Yoon-Nelson

Yoon-Nelson Model						
Αραίωση	Q (mL/min)	z (cm)	C_o (mg/L)	k_{YN} (mL/mg·min)	τ (min)	R²
1:15	1	5	14,75	$6,15 \cdot 10^{-5}$	35129,3	0,8772
1:20	1	5	21,93	$6,7 \cdot 10^{-4}$	4008,2	0,9559
1:25	1	5	16,40	$5,15 \cdot 10^{-5}$	58185,2	0,8414

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ακολουθούν τα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα διπλωματική εργασία:

- Οι αναλύσεις FTIR των δύο υλικών μας παρέχουν τις παρακάτω πληροφορίες. Στο πυρολυμένο υλικό παρατηρούνται περισσότερες κορυφές από το ενεργοποιημένο υλικό, γεγονός που δικαιολογείται από την υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης και την ενεργοποίηση του με KOH που ενδεχομένως κατέστρεψε τις ενεργές ομάδες. Ωστόσο, η πυρόλυση αποτελεί γενικά μια αποτελεσματική μέθοδο παραγωγής ενεργού άνθρακα.
- Με την διεργασία της πυρόλυσης επιτεύχθηκε ικανοποιητική μετατροπή των υπολειμμάτων σε άνθρακα σύμφωνα με τις αναλύσεις EDS. Η δομή των υλικών αποτελείται κυρίως από άνθρακα σε ποσοστό >80%. Ειδικά στην περίπτωση του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος, το ποσοστό άνθρακα βρέθηκε ίσο με 84.5%.
- Η μέθοδος ενεργοποίησης με χρήση καυστικού καλίου αποδείχθηκε πολύ αποτελεσματική, καθώς αύξησε σε μεγάλο βαθμό την ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος που ενεργοποιήθηκε, γεγονός που επαληθεύθηκε κι από τις αναλύσεις BET. Ως αποτέλεσμα, το υλικό αυτό εμφάνισε καλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σύγκριση με το μη ενεργοποιημένο.
- Όσον αφορά στα πειράματα batch, η απόδοση των δύο υλικών προσδιορίστηκε με βάση τη δόση καθώς και τον χρόνο επίδρασης. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πως για την μεγαλύτερη δόση προσροφητή (1 g), η ικανότητα προσρόφησης ήταν μεγαλύτερη. Το πυρολυμένο βιοεξανθράκωμα παρουσίασε ποσοστό απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων 100%.
- Η ικανότητα απομάκρυνσης χρώματος για τα πειράματα batch κρίνεται ικανοποιητική, με ελάχιστες διαφορές μεταξύ των δύο υλικών, με την επαναφορά του αρχικού χρώματος να παρουσιάζει ουσιαστικά κοινή πορεία.
- Σχετικά με τα πειράματα σε στήλες, επιλέχθηκε το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα για περαιτέρω πειραματική μελέτη, διότι ο κορεσμός του επήλθε πολύ αργότερα από το μη ενεργοποιημένο υλικό. Για τα συγκεκριμένα πειράματα, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης φαινολικών ενώσεων με βάση την επίδραση διαφορετικών αραιώσεων, ταχυτήτων ροής και κύκλων αναγέννησης.

- Στα πειράματα σε στήλες εξετάστηκαν οι αραιώσεις 1:15, 1:20 και 1:25. Παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερη η αραιώση του υγρού αποβλήτου, τόσο καλύτερη προσροφητική ικανότητα θα παρουσιάσουν το υλικό. Για την αραιώση 1:25, ο κορεσμός άρχισε να εμφανίζεται μετά από τα πρώτα 60 λεπτά διεξαγωγής του πειράματος.
- Όσον αφορά στις διαφορετικές ταχύτητες ροής υπό μελέτη, προέκυψε το εξής συμπέρασμα: για την ταχύτητα του 1 mL/min προκύπτει πιο σταθερός ρυθμός κορεσμού και καλύτερη απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων σε βάθος χρόνου. Γενικά, συμπεραίνεται ότι όσο αυξάνεται η ταχύτητα ροής του υγρού δείγματος, τόσο μειώνεται η ικανότητα απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων του προσροφητή.
- Τα πειράματα σε στήλες διεξήχθησαν για 3 κύκλους αναγέννησης, με τον πρώτο κύκλο να εμφανίζει τον χαμηλότερο ρυθμό κορεσμού. Όπως αναμένεται, το βιοεξανθράκωμα μια πεπερασμένη ικανότητα 'αναγέννησης'. Όσο οι κύκλοι αναγέννησης του υλικού προχωρούν, τόσο μειώνεται η προσροφητική του ικανότητα.
- Από την μελέτη της ικανότητας απομάκρυνσης χρώματος για τις διαφορετικές πειραματικές παραμέτρους, η πιο αποδοτική κρίνεται στην μέγιστη αραιώση του υγρού δείγματος (1:25), σε χαμηλή ταχύτητα ροής (1 mL/min) και στον πρώτο κύκλο πειραμάτων του υλικού.
- Συνολικά, παρατηρείται πως η απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων και για τις τρεις αραιώσεις είναι καλύτερη από την απομάκρυνση χρώματος, καθώς πραγματοποιείται με χαμηλότερο ρυθμό κορεσμού από ότι ρυθμό επαναφοράς χρώματος.
- Όσον αφορά στην μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε μόνο για τις διαφορετικές αραιώσεις του υγρού δείγματος. Προέκυψε το συμπέρασμα ότι όσο αυξάνεται ο βαθμός αραιώσης, τόσο αυξάνεται η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα q_0 (mg/g), η συγκέντρωση κορεσμού N_0 (mg/L), καθώς και ο χρόνος τ (min), ο οποίος απαιτείται για την προσρόφηση του 50 % του ρύπου. Υψηλότερες τιμές των παραπάνω εμφάνισε η αραιώση 1:20, την οποία περιέγραψαν ικανοποιητικά το μοντέλο Thomas και Yoon-Nelson, με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,9559$.

- Συνολικά, τα υπολείμματα φύλλων φοίνικα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προσροφητικά υλικά. Συνεπώς, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως τα αγροβιομηχανικά απόβλητα ως biochar χαμηλού κόστους είναι ικανά να απομακρύνουν ρύπους.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα συνοψίζονται ως εξής:

- ↪ Διεξαγωγή εκτενέστερης μελέτης των πειραμάτων σε στήλες, με έμφαση στην αραίωση του αποβλήτου. Καθώς το βιοεξανθράκωμα από φύλλα φοίνικα παρουσίασε αρκετά καλή προσροφητική ικανότητα, θα ήταν σκόπιμο να διεξαχθούν πειράματα με μικρότερη ή χωρίς αραίωση.
- ↪ Μελέτη απομάκρυνσης φαινολικών ενώσεων για υγρό απόβλητο προερχόμενο από διαφορετικό στάδιο επεξεργασίας του βιολογικού του ΧΥΤΑ.
- ↪ Χρήση διαφορετικού χημικού για την ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος, ώστε να μελετηθεί η αποτελεσματικότητά του ως μέθοδος χημικής ενεργοποίησης.
- ↪ Εφαρμογή μη γραμμικών μοντέλων προσρόφησης, με σκοπό την καλύτερη γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων και επεξήγηση των πειραμάτων.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Παρακάτω παρατίθενται οι βιβλιογραφικές αναφορές με την σειρά εμφάνισής τους στην παρούσα εργασία:

- [1] 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.
- [2] <https://www.europarl.europa.eu/news/el/headlines/society/20180328STO00751/i-diacheirisi-ton-apovlition-stis-chores-tis-ee-grafima>
- [3] https://www.contentarchive.wwf.gr/images/pdfs/fact_sheet_sterea_apovlita.pdf
- [4] <https://www.gov.scot/publications/making-things-last-circular-economy-strategy-scotland/>
- [5] «Ποιοτικά Χαρακτηριστικά & Επεξεργασία Νερού», Μ. Μήτρακας, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, 2001.
- [6] S.S. Kontos, P.G. Koutsoukos, C.A. Paraskeva, Removal and recovery of phenolic compounds from olive mill wastewater by cooling crystallization, *Chemical Engineering Journal*, 251 (2014) 319-328.
- [7] Gupta, V. K., & Saleh, T. A. (2013). Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene- An overview. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 2828–2843.
- [8] Παναγιώτης Ντζαμίλης, Γεώργιος Χάβας, "Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση αστικών απορριμμάτων περιφέρειας Κρήτης", Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2004.
- [9] <https://www.fodsalar.gr>
- [10] Park, J.-Y., & Batchelor, B. (2002). A multi-component numerical leach model coupled with a general chemical speciation code. *Water Research*, 36(1), 156–166.
- [11] Zamri, M. F. M. A., Kamaruddin, M. A., Yusoff, M. S., Aziz, H. A., & Foo, K. Y. (2015). Semi-aerobic stabilized landfill leachate treatment by ion exchange resin: isotherm and kinetic study. *Applied Water Science*, 7(2), 581–590.
- [12] Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H., Heron, G., Nielsen, P. H., Bjerg, P. L., & Holm, P. E. (1994). Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 24(2), 119–202.
- [13] Azzam, M. O. J., & Hazaimah, S. A. (2020). Olive mill wastewater treatment and valorization by extraction/concentration of hydroxytyrosol and other natural phenols. *Process Safety and Environmental Protection*.
- [14] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479721005375>

- [15] Kulikowska, D., & Klimiuk, E. (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99(13), 5981–5985.
- [16] <https://www.protoporia.gr/panagiwtakopoylos-dhnmhtrios-biwsimh-diaxeirish-astikwn-sterewn-apoblhtwn-9789608065314.html>
- [17] 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.
- [18] dedisa.gr
- [19] Μαμούνας Σταμάτιος, Πατινιώτη Μυρσίνη, “Βιολογική απομάκρυνση ξενοβιοτικών ουσιών σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (SBR)”, Πτυχιακή Εργασία, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής, ΤΕΙ Κρήτης, Ηράκλειο (2009).
- [20] <https://ypen.gov.gr/perivallon/kykliki-oikonomia/>
- [21] <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/economy/20151201STO05603/circular-economy-definition-importance-and-benefits>
- [22] <https://thesafiablog.com/2020/03/19/circulareconomytheeuropeanactionandtheGreek/>
- [23] Mo, Jiahao, Qi Yang, Na Zhang, Wenxiang Zhang, Yi Zheng, and Zhien Zhang. 2018b. “A Review on Agro-Industrial Waste (AIW) Derived Adsorbents for Water and Wastewater Treatment.” *Journal of Environmental Management* 227(April):395–405.
- [24] Payen, Anselme. 2015. “4. Κύρια Συστατικά Της Φυτικής Βιομάζας 4.1.” 32–38.
- [25] Girelli, Anna Maria, Maria Luisa Astolfi, and Francesca Romana Scuto (2020) “Agro-Industrial Wastes as Potential Carriers for Enzyme Immobilization: A Review.” *Chemosphere* 244.
- [26] Elseify, L. A., Midani, M., Shihata, L. A., & El-Mously, H. (2019). Review on cellulosic fibers extracted from date palms (*Phoenix Dactylifera* L.) and their applications. *Cellulose*.
- [27] Makkawi, Y., El Sayed, Y., Salih, M., Nancarrow, P., Banks, S., & Bridgwater, T. (2019). Fast pyrolysis of date palm (*Phoenix dactylifera*) waste in a bubbling fluidized bed reactor. *Renewable Energy*.
- [28] Kaczor, Z., Buliński, Z., & Werle, S. (2020). Modelling approaches to waste biomass pyrolysis: A review. *Renewable Energy*.
- [29] Szwaja, S., Poskart, A., Zajemska, M., & Szwaja, M. (2019). Theoretical and Experimental Analysis on Co-Gasification of Sewage Sludge with Energetic Crops. *Energies*, 12(9), 1750.

- [30] Kaczor, Zuzanna, Zbigniew Buliński, and Sebastian Werle. 2020. "Modelling Approaches to Waste Biomass Pyrolysis: A Review." *Renewable Energy* 159:427–43
- [31] Pelleri, Frantseska Maria, (2010) « ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ Cu(II) ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΣΕ ΒΙΟ-ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ (BIOCHAR) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΑΓΡΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ».
- [32] Mpouras, Georgios, (2012), «Πυρόλυση λυματολάσπης και παραγωγή βιο-εξανθρακώματος»
- [33] Shaaban, M., Van Zwieten, L., Bashir, S., Younas, A., Núñez-Delgado, A., Chhajro, M. A., ... Hu, R. (2018). A concise review of biochar application to agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution. *Journal of Environmental Management*, 228, 429–440.
- [34] Kazemi, Hamed, Shariat Panahi, Mona Dehghani, Yong Sik, Abdul-sattar Nizami, Benyamin Khoshnevisan, Solange I. Mussatto, Mortaza Aghbashlo, Meisam Tabatabaei, and Su Shiung. 2020. "A Comprehensive Review of Engineered Biochar : Production , Characteristics , and Environmental Applications." 270.
- [35] You, Siming, Yong Sik Ok, Season S. Chen, Daniel C. W. Tsang, Eilhann E. Kwon, Jechan Lee, and Chi Hwa Wang. 2017. "A Critical Review on Sustainable Biochar System through Gasification: Energy and Environmental Applications." *Bioresource Technology* 246:242–53.
- [36] Eric Magloire Ndjock, "Παραγωγή καύσιμου αερίου πλούσιου σε υδρογόνο από πυρόλυση βιομηχανικών υπολειμμάτων ξυλείας", Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2013.
- [37] Kan, Tao, Vladimir Strezov, and Tim J. Evans. 2016. "Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57:1126–40.
- [38] Κοντός Στέφανος, «ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΕΘΟΔΩΝ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΑΙ ΨΥΧΟΜΕΝΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ιανουάριος 2018.
- [39] Μαρία Σκάρου, "Διερεύνηση απομάκρυνσης φαινολών από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου με χρήση ενεργών υλικών", Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2010.
- [40] D. P. Zagklis, E.C. Arvaniti, V.G. Papadakis, C.A. Paraskeva, Sustainability analysis and benchmarking of olive mill wastewater treatment methods, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88 (2013) 742-750.
- [41] Al-Khalid, T., & El-Naas, M. H. (2012). Aerobic Biodegradation of Phenols: A Comprehensive Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(16), 1631–1690.

[42] <https://byjus.com/chemistry/phenol/>

[43] <https://chemistrypage.in/phenol-formula-and-structure-chemistry-formula/>

[44] Σακελλαρόπουλος, Ν. (2013). Ανάκτηση Φαινολικών Συστατικών από Φυτικά Υγρά Ελαιουργείων Μέσω Βιοπροσροφητικών Υλικών. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

[45] Metcalf & Eddy, Inc. Wastewater Engineering : Treatment and Reuse. Boston :McGraw-Hill, 2003.

[46] Mourgela, Rafailia-Nikola. (2018). « Προσρόφηση Ni (II) Σε Βιοεξανθρακώματα (Biochars) Διαφορετικών Ειδών Βιομάζας ».

[47] Soliman, N. K., and A. F. Moustafa. 2020. "Industrial Solid Waste for Heavy Metals Adsorption Features and Challenges; a Review." Journal of Materials Research and Technology 9(5):10235–53.

[48] Roohi, R., Jafari, M., Jahantab, E., Aman, M. S., Moameri, M., & Zare, S. (2019). Application of artificial neural network model for the identification the effect of municipal waste compost and biochar on phytoremediation of contaminated soils. Journal of Geochemical Exploration, 106399

[49] Rajabi, M., Mirza, B., Mahanpoor, K., Mirjalili, M., Najafi, F., Moradi, O., ... Gupta, V. K. (2016). Adsorption of malachite green from aqueous solution by carboxylate group functionalized multi-walled carbon nanotubes: Determination of equilibrium and kinetics parameters. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 34, 130–138.

[50] Paucar, N. E., Kim, I., Tanaka, H., & Sato, C. (2019). Effect of O₃ Dose on the O₃/UV Treatment Process for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Secondary Effluent. ChemEngineering, 3(2), 53.

[51] Pliassas, Eleutherios. 2012. "Προσρόφηση NH₄ + Από Υδατικό Διάλυμα Σε Απόβλητα Εκκόκκισης Βαμβακιού Μετά Από Πλύση Και Πολυκριτήρια Ανάλυση Για Την Επιλογή Του Βέλτιστου Στην Επιλογή Τρόπων Αποφόρτισης Στραγγισμάτων." 4–93.

[52] Y. S Ho, G. McKay. 1999. "Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes."

[53] Kumar, Upendra, and Manas Bandyopadhyay. 2006. "Sorption of Cadmium from Aqueous Solution Using Pretreated Rice Husk." Bioresource Technology 97(1):104–9.

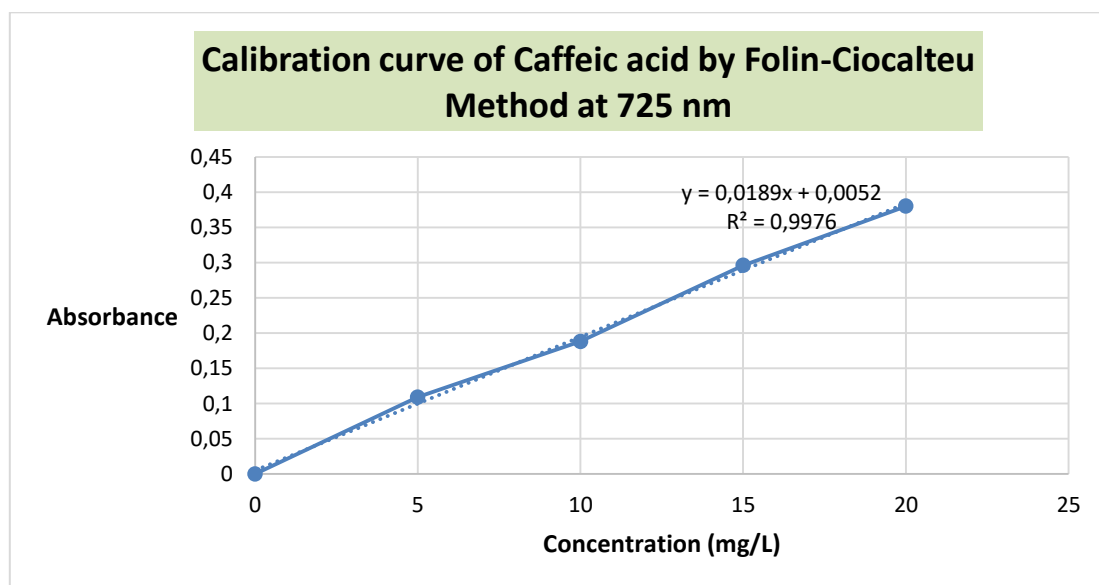
[54] Pholosi, Agnes, Eliazar B. Naidoo, and Augustine E. Ofomaja. 2020. "Intraparticle Diffusion of Cr(VI) through Biomass and Magnetite Coated Biomass: A Comparative Kinetic and Diffusion Study." South African Journal of Chemical Engineering 32(July 2019):39–55.

- [55] Ahmed, M. J., and B. H. Hameed. 2018. "Removal of Emerging Pharmaceutical Contaminants by Adsorption in a Fixed-Bed Column: A Review." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 149(December 2017):257–66.
- [56] Ghribi, A., and M. Chlendi. 2011. "Modeling of Fixed Bed Adsorption: Application to the Adsorption of an Organic Dye." *Asian Journal of Textile* 1(4):161–71.
- [57] Ubando, Aristotle T., Aaron Don M. Africa, Marla C. Maniquiz-Redillas, Alvin B. Culaba, Wei Hsin Chen, and Jo Shu Chang. 2021. "Microalgal Biosorption of Heavy Metals: A Comprehensive Bibliometric Review." *Journal of Hazardous Materials* 402(July 2020).
- [58] Huang, Dandan, Guangcai Wang, Zheming Shi, Zhihong Li, Fei Kang, and Fei Liu. 2017. "Removal of Hexavalent Chromium in Natural Groundwater Using Activated Carbon and Cast Iron Combined System." *Journal of Cleaner Production* 165:667–76.
- [59] Saadi, Zahra, Reyhane Saadi, and Reza Fazaeli. 2013. "Fixed-Bed Adsorption Dynamics of Pb (II) Adsorption from Aqueous Solution Using Nanostructured γ -Alumina." *Journal of Nanostructure in Chemistry* 3(1):2–9.
- [60] Karimi, Mehdi, Akbar Shojaei, Ali Nematollahzadeh, and Mohammad J. Abdekhoodaie. 2012. "Column Study of Cr (VI) Adsorption onto Modified Silica-Polyacrylamide Microspheres Composite." *Chemical Engineering Journal* 210:280–88.
- [61] Bhatnagar, Amit, and Mika Sillanpää. 2010. "Utilization of Agro-Industrial and Municipal Waste Materials as Potential Adsorbents for Water Treatment-A Review." *Chemical Engineering Journal* 157(2–3):277–96.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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*.
- [65] Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., & Bellat, J.-P. (2008). Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 70–77.

8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 16: Υπολογισμός απόδοσης πυρόλυσης βιοεξανθρακωμάτων

	char	act char
$M_{\text{χωνευτηρίου}} \text{ (g)}$	37,9054	29,2479
$M_{\text{καπάκι}} \text{ (g)}$	21,5423	17,793
Μάζα πριν (g)	85,8274	93,5368
Μάζα μετά (g)	67,4892	59,1408
Απόδοση πυρόλυσης (%)	30 %	26 %



Διάγραμμα 36: Καμπύλη βαθμονόμησης για την μέτρηση φαινολών

Πίνακας 17: Αποτελέσματα πειραμάτων batch

	Batch (4 h)		Batch (1 d)		Batch Kinetics (0,2 g)		Batch Kinetics (1 g)	
	Char amount (g)	TPh removal (%)	Char amount (g)	TPh removal (%)	Time (h)	TPh removal (%)	Time (h)	TPh removal (%)
Char	0,1	47 %	0,1	28,15 %	0,5	24 %	0,5	62,2 %
	0,2	46 %	0,2	55,57 %	1	17%	1	64 %
	0,4	58 %	0,4	45,40 %	2	24,3 %	2	68,7 %
	1	80,9 %	1	81,96 %	4	14,6 %	4	68 %
	2	84 %	2	89,18 %	24	40,5 %	24	80,6 %
					48	39,6 %	48	78,9 %
Act char	0,1	15 %	0,1	17%	0,5	23%	0,5	58,4 %
	0,2	18,6 %	0,2	38%	1	63%	1	62,9 %
	0,4	35,2 %	0,4	54%	2	19%	2	60,7 %
	1	75,1 %	1	95%	4	26%	4	75 %

	2	100 %	2	100%	24	44%	24	100 %
					48	54,99%	48	100 %

Πίνακας 18: Αποτελέσματα από πειράματα σε στήλες για διαφορετικές αραιώσεις

1:15		1:20		1:25	
Time (min)	C_t/C_0	Time (min)	C_t/C_0	Time (min)	C_t/C_0
13	0	15	0	15	0
26	0,057887123	30	0	30	0
39	0,113362283	45	0,075322801	45	0
52	0,17366137	60	0,164992801	60	0
65	0,255668129	75	0,243902402	75	0,061290324
78	0,338880869	90	0,286944002	90	0,151612907
91	0,440183335	105	0,403515003	105	0,31129033
104	0,540279819	120	0,469870804	120	0,401612913
117	0,564399454	135	0,541606804	135	0,541935497
130	0,593343016	150	0,672525005	150	0,609677434
143	0,612638723	165	0,747847806	165	0,662903242
156	0,636758358	180	0,774748806	180	0,735483889
169	0,669319865	195	0,790889406	195	0,766129051
182	0,699469409	210	0,803443206	210	0,758064535
195	0,730824934	225	0,859038606	225	0,764516148
208	0,710323244	240	0,864418807	240	0,769354858
221	0,730824934	255	0,873385807	255	0,7903226
234	0,718765116	270	0,943328407	270	0,811290342
247	0,847805162	285	1,015064408	285	0,951612927
260	0,877954706	300	1,015064408	300	1,001612928
				315	0,979032282
				330	0,977419379
				345	1,014516154
				360	1,020967767
				375	1,038709703

Πίνακας 19: Αποτελέσματα από πειράματα σε στήλες με διαφορετικές ταχύτητες ροής

1 mL/min		2 mL/min		4 mL/min	
Time (min)	C_t/C_0	Time (min)	C_t/C_0	Time (min)	C_t/C_0
15	0	13	0	6	0
30	0	26	0	12	0
45	0,075322801	39	0	18	0
60	0,164992801	52	0	24	0,178728758
75	0,243902402	65	0,160688641	30	0,347073627
90	0,286944002	78	0,309540842	36	0,499685331
105	0,403515003	91	0,399210843	42	0,564191309
120	0,469870804	104	0,470946844	48	0,646003769
135	0,541606804	117	0,567790444	54	0,690056632

150	0,672525005	130	0,655667045	60	0,74512271
165	0,747847806	143	0,718436045	66	0,748269344
180	0,774748806	156	0,833213646	72	0,782882307
195	0,790889406			78	0,801762106
210	0,803443206			84	0,825361854
225	0,859038606				
240	0,864418807				
255	0,873385807				
270	0,943328407				
285	1,015064408				
300	1,015064408				

Πίνακας 20: Αποτελέσματα από πειράματα σε 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
15	0	15	0	15	0
30	0	30	0	30	0
45	0,075322801	45	0,091919196	45	0
60	0,164992801	60	0,36329968	60	0,335054893
75	0,243902402	75	0,480088788	75	0,563162804
90	0,286944002	90	0,596778417	90	0,678156463
105	0,403515003	105	0,663628742	105	0,827374095
120	0,469870804	120	0,693671596	120	0,91211592
135	0,541606804	135	0,84000616	135	1,015163294
150	0,672525005	150	0,89402361	150	0,97878259
165	0,747847806	165	0,938192574	165	0,986850599
180	0,774748806	180	0,966544274	180	1,015124895
195	0,790889406	195	1,030609168		
210	0,803443206				
225	0,859038606				
240	0,864418807				
255	0,873385807				
270	0,943328407				
285	1,024031408				
300	1,027618208				

Πίνακας 21: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές αραιώσεις

1:15		1:20		1:25	
Time (min)	A_t/A_0	Time (min)	A_t/A_0	Time (min)	A_t/A_0
13	0,12295082	15	0,040625	15	0
26	0,133196721	30	0	30	0
39	0,213114754	45	0,1625	45	0,141843972
52	0,405737705	60	0,2475	60	0,203900709
65	0,362704918	75	0,25	75	0,259308511

78	0,479508197	90	0,3875	90	0,321365248
91	0,598360656	105	0,5625	105	0,467641844
104	0,668032787	120	0,66875	120	0,534131206
117	0,754098361	135	0,7	135	0,567375887
130	0,829918033	150	0,684375	150	0,634587
143	0,858606557	165	0,753125	165	0,697584
156	0,946721311	180	0,784375	180	0,902039007
169	0,891393443	195	0,8125	195	0,915336879
182	0,897540984	210	0,91875	210	0,975177305
195	1,026639344	225	0,85625	225	1,015070922
208	0,991803279	240	0,921875	240	1,039450355
221	1,024590164	255	0,965625	255	1,039450355
234	1,02459	270	0,96875	270	1,03945
247	1,02459	285	0,996875	285	1,03945
260	1,02459	300	1,01875	300	1,03945
				315	1,03945
				330	1,03945
				345	1,03945
				360	1,03945
				375	1,03945

Πίνακας 22: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές ταχύτητες ροής

1 mL/min		2 mL/min		4 mL/min	
Time (min)	A_t/A_0	Time (min)	A_t/A_0	Time (min)	A_t/A_0
15	0,040625	13	0,06875	6	0,041449653
30	0	26	0,021875	12	0,056423611
45	0,1625	39	0,15625	18	0,310329861
60	0,2475	52	0,20625	24	0,376302083
75	0,25	65	0,340625	30	0,618489583
90	0,3875	78	0,5875	36	0,792100694
105	0,5625	91	0,61	42	0,824652778
120	0,66875	104	0,784375	48	0,891927083
135	0,7	117	0,90625	54	0,894097222
150	0,684375	130	0,931875	60	0,896354167
165	0,753125	143	1,01875	66	0,898789063
180	0,784375	156	1,034375	72	0,926649306
195	0,8125			78	0,9765625
210	0,91875			84	0,992621528
225	0,85625				
240	0,921875				
255	0,965625				
270	0,96875				
285	0,996875				
300	1,01875				

Πίνακας 23: Απομάκρυνση χρώματος 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	0,040625	15	0,03265625	15	0,160416667
30	0	30	0,332291667	30	0,4296875
45	0,1625	45	0,444010417	45	0,61015625
60	0,2475	60	0,499125	60	0,64453125
75	0,25	75	0,6015625	75	0,761979167
90	0,3875	90	0,6345427	90	0,779166667
105	0,5625	105	0,6875	105	0,79921875
120	0,66875	120	0,856510417	120	0,942447917
135	0,7	135	0,830729167	135	0,973958333
150	0,684375	150	0,905208333	150	1,005697917
165	0,753125	165	0,939583333	165	1,0140625
180	0,784375	180	0,96215625	180	1,00546875
195	0,8125	195	1,00546875		
210	0,91875				
225	0,85625				
240	0,921875				
255	0,965625				
270	0,96875				
285	0,996875				
300	1,01875				

Πίνακας 24: Μοντέλο Thomas

1:15		1:20		1:25	
K_{TH}	q_0	K_{TH}	q_0	K_{TH}	q_0
-	-	-	-	-	-
0,056105981	2,454181614	0,091743171	1,882991293	0,078445163	2,43149285
0,028052991	4,908363229	0,045871586	3,765982586	0,039222582	4,862985701
0,018701994	7,362544843	0,030581057	5,648973879	0,026148388	7,294478551
0,014026495	9,816726458	0,022935793	7,531965172	0,019611291	9,725971402
0,011221196	12,27090807	0,018348634	9,414956465	0,015689033	12,15746425
0,009350997	14,72508969	0,015290529	11,29794776	0,013074194	14,5889571
0,00801514	17,1792713	0,013106167	13,18093905	0,011206452	17,02044995
0,007013248	19,63345292	0,011467896	15,06393034	0,009805645	19,4519428
0,006233998	22,08763453	0,010193686	16,94692164	0,008716129	21,88343565
0,005610598	24,54181614	0,009174317	18,82991293	0,007844516	24,3149285
0,005100544	26,99599776	0,008340288	20,71290422	0,007131378	26,74642135
0,004675498	29,45017937	0,007645264	22,59589552	0,006537097	29,1779142
0,004315845	31,90436099	0,007057167	24,47888681	0,006034243	31,60940706
0,00400757	34,3585426	0,006553084	26,3618781	0,005603226	34,04089991
0,003740399	36,81272422	0,006116211	28,24486939	0,005229678	36,47239276
0,003506624	39,26690583	0,005733948	30,12786069	0,004902823	38,90388561
0,003300352	41,72108745	0,005396657	32,01085198	0,004614421	41,33537846
0,003116999	44,17526906	0,005096843	33,89384327	0,004358065	43,76687131
0,002952946	46,62945067	0,004828588	35,77683457	0,004128693	46,19836416
0,002805299	49,08363229			0,003922258	48,62985701
				0,003735484	51,06134986

				0,003565689	53,49284271
				0,003410659	55,92433556
				0,003268548	58,35582841
				0,003138	60,78732

Πίνακας 25: Μοντέλο Bohart-Adams

1:15		1:20		1:25	
K _{BA}	N _o	K _{BA}	N _o	K _{BA}	N _o
-	-	-	-	-	-
5,09653E-06	2116971	0,034799134	268,1446049	0,018290323	1385,781977
1,01931E-05	1058485,5	0,017399567	536,2892098	0,009145162	2771,563953
1,52896E-05	705656,9999	0,011599711	804,4338146	0,006096774	4157,34593
2,03861E-05	529242,7499	0,008699783	1072,57842	0,004572581	5543,127906
2,54826E-05	423394,1999	0,006959827	1340,723024	0,003658065	6928,909883
3,05792E-05	352828,4999	0,005799856	1608,867629	0,003048387	8314,69186
3,56757E-05	302424,4285	0,004971305	1877,012234	0,002612903	9700,473836
4,07722E-05	264621,375	0,004349892	2145,156839	0,00228629	11086,25581
4,58687E-05	235219	0,00386657	2413,301444	0,002032258	12472,03779
5,09653E-05	211697,1	0,003479913	2681,446049	0,001829032	13857,81977
5,60618E-05	192451,9091	0,003163558	2949,590654	0,001662757	15243,60174
6,11583E-05	176414,25	0,002899928	3217,735259	0,001524194	16629,38372
6,62549E-05	162843,9231	0,002676856	3485,879863	0,001406948	18015,1657
7,13514E-05	151212,2143	0,002485652	3754,024468	0,001306452	19400,94767
7,64479E-05	141131,4	0,002319942	4022,169073	0,001219355	20786,72965
8,15444E-05	132310,6875	0,002174946	4290,313678	0,001143145	22172,51163
8,6641E-05	124527,7059	0,002047008	4558,458283	0,001075901	23558,2936
9,17375E-05	117609,5	0,001933285	4826,602888	0,001016129	24944,07558
9,6834E-05	111419,5263	0,001831533	5094,747493	0,000962649	26329,85756
0,000101931	105848,55	0,001739957	5362,892098	0,000914516	27715,63953
				0,000870968	29101,42151
				0,000831378	30487,20349
				0,000795231	31872,98546
				0,000762097	33258,76744
				0,000731613	34644,54942

Πίνακας 26: Μοντέλο Yoon – Nelson


1:15		1:20		1:25	
K _{YN}	τ	K _{YN}	τ	K _{YN}	τ
-	-	-	-	-	-
0,001230769	1756,4625	0,013533333	200,408867	0,001286667	2327,409326
0,000615385	3512,925	0,006766667	400,817734	0,000643333	4654,818653
0,000410256	5269,3875	0,004511111	601,226601	0,000428889	6982,227979
0,000307692	7025,85	0,003383333	801,635468	0,000321667	9309,637306
0,000246154	8782,3125	0,002706667	1002,044335	0,000257333	11637,04663
0,000205128	10538,775	0,002255556	1202,453202	0,000214444	13964,45596
0,000175824	12295,2375	0,001933333	1402,862069	0,00018381	16291,86528
0,000153846	14051,7	0,001691667	1603,270936	0,000160833	18619,27461
0,000136752	15808,1625	0,001503704	1803,679803	0,000142963	20946,68394
0,000123077	17564,625	0,001353333	2004,08867	0,000128667	23274,09326
0,000111888	19321,0875	0,001230303	2204,497537	0,00011697	25601,50259
0,000102564	21077,55	0,001127778	2404,906404	0,000107222	27928,91192
9,46746E-05	22834,0125	0,001041026	2605,315271	9,89744E-05	30256,32124
8,79121E-05	24590,475	0,000966667	2805,724138	9,19048E-05	32583,73057

8,20513E-05	26346,9375	0,000902222	3006,133005	8,57778E-05	34911,1399
7,69231E-05	28103,4	0,000845833	3206,541872	8,04167E-05	37238,54922
7,23982E-05	29859,8625	0,000796078	3406,950739	7,56863E-05	39565,95855
6,83761E-05	31616,325	0,000751852	3607,359606	7,14815E-05	41893,36788
6,47773E-05	33372,7875	0,000712281	3807,768473	6,77193E-05	44220,7772
6,15385E-05	35129,25	0,000676667	4008,17734	6,43333E-05	46548,18653
				6,12698E-05	48875,59585
				5,84848E-05	51203,00518
				5,5942E-05	53530,41451
				5,36111E-05	55857,82383
				5,14667E-05	58185,23316

Πίνακας 27: Ανάλυση κορυφών FTIR [65]

cm ⁻¹	Λειτουργική ομάδα	Σχόλιο
3000-3500	phenolic	participation in adsorption reaction [457,458]
3400	OH	Stretching in hydroxyl groups
2926	C-H	Stretching in alkyl groups
2870	C-H	Stretching in alkyl groups
2350	C=O	presence of stretching
1640	C=C/C=N	Stretching in olefins/ aromatic
1520	C=C	Aromatic skeletal Stretching bands
1400	C=C & CH	Stretching in aromatic skeletal and ester
1100	C-O-C, C=C, OCH ₃	Stretching vibration in pyranose ring skeletal or Stretching in aromatic ring
870,690	C-H	Aromatic C-H out of plane bending vibrations
610	O-H	Stretching in OH groups

Πίνακας 28: Υπόμνημα διαγράμματος ροής ΔΕΔΙΣΑ

 ΔΕΔΙΣΑ Α.Ε. (ΟΤΑ)	
ΟΡΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΤΟΥ ΧΥΤΥ ΧΑΝΙΩΝ - Γ'ΦΑΣΗ	
ΜΕΛΕΤΗΤΗΣ: Διεύθυνση Τεχνικής Υπηρεσίας ΔΕΔΙΣΑ Α.Ε. (ΟΤΑ)	
ΤΙΤΛΟΣ ΣΧΕΔΙΟΥ: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ, ΟΡΓΑΝΩΝ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΥ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΧΕΔΙΟΥ: 6.15
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ: ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2012	ΚΛΙΜΑΚΑ: —
Ο ΜΕΛΕΤΗΤΗΣ:	ΥΠΟΓΡΑΦΗ - ΘΕΩΡΗΣΗ: DESPOIN A KALYKAKI <small>Digitally signed by DESPOINA KALYKAKI Date: 2018.11.12 11:31:45 +02'00'</small>