



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

**Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών
Περιβάλλοντος**

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

**Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Ελαιουργείου με Χρήση Ενεργοποιημένου
Βιοεξανθρακώματος**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΚΑΡΕΦΥΛΑΚΗ ΕΜΜΑΝΟΥΕΛΑΣ



ΧΑΝΙΑ, ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ, 2023



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών
Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Ελαιουργείου με Χρήση
Ενεργοποιημένου Βιοεξανθρακώματος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΚΑΡΕΦΥΛΑΚΗ ΕΜΜΑΝΟΥΕΛΑΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Απόστολος Γιαννής (επιβλέπων)

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Δανάη Βενιέρη

‘Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της συγκεκριμένης εργασίας εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή αυτής για εκπαιδευτικό ή επιστημονικό και ερευνητικό χαρακτήρα με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν την χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται στο συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που εμπεριέχονται στον παρόν έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.’

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον καθηγητή μου Γιαννή Απόστολο που με την κατάρτιση και τις γνώσεις του με βοήθησε καθ' όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της παρούσας εργασίας.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Βάσω Καπούρου, η οποία μου έδωσε όλα τα εφόδια που χρειαζόμουν για να φέρω εις πέρας το εργαστηριακό κομμάτι της πτυχιακής μου εργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ θέλω να δώσω στους κοντινούς μου ανθρώπους που ήταν πάντα εκεί για εμένα σε ότι χρειαστώ καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία εξετάζεται η αποδοτικότητα στηλών προσρόφησης ως προς την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων, που συναντώνται σε απόβλητα ελαιουργείου και συγκεκριμένα στον κατσίγαρο. Ο κατσίγαρος συλλέχθηκε από τριφασικό ελαιουργείο στην περιοχή των Μουρνιών του νομού Χανίων. Αρχικά πραγματοποιείται παρασκευή του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος (προσροφητής), από φύλλα φοίνικα. Τα φύλλα τεμαχίστηκαν, ξηράθηκαν (24 h στους 105 °C), πυρολύθηκαν (4 h στους 600 °C) και ενεργοποιήθηκαν με KOH στους 800 °C για 4 h. Έπειτα ακολούθησε ρύθμιση pH του βιοεξανθρακώματος περίπου στο 8 με χρήση διαλύματος HCL. Η προσροφητική ικανότητα της στήλης εξετάστηκε για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου (1/30, 1/50, 1/70) αλλά και για διαφορετικές ταχύτητες διήθησης (1 mL/min, 1.5 mL/min, 2 mL/min). Καλύτερη προσροφητική ικανότητα παρατηρήθηκε για αραιώση 1/70 και ταχύτητα ροής 1mL/min. Ακόμα πραγματοποιήθηκε αναγέννηση του βιοεξανθρακώματος. Η αναγέννηση του υλικού πραγματοποιήθηκε με πυρόλυση στους 800 °C για 1h. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερις διαδοχικές αναγεννήσεις. Την καλύτερη προσροφητική ικανότητα την είχε το 2 φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα. Τέλος, ακολούθησε μοντελοποίηση της διεργασίας προσρόφησης για τα πειράματα της αναγέννησης. Τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν του Thomas, Yoon-Nelson και Adams Bohart. Με τα μοντέλα Thomas και Yoon-Nelson να προσδίδουν τα καλύτερα αποτελέσματα, λόγω υψηλού συντελεστή συσχέτισης, με τιμές 0.9114, 0.8501, 0.8994, 0.982 και 0.9643 για τους κύκλους 1, 2, 3, 4 και 5 αντίστοιχα. Ακόμη πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις TGA, BET, SEM-EDX για καλύτερη επεξήγηση των αποτελεσμάτων και χαρακτηρισμό του βιοεξανθρακώματος. Από την ανάλυση BET μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια είχε το μια φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα με τιμή 204 m²/g, ακολούθησε το δύο φορές αναγεννημένο με τιμή 101 m²/g . Ακόμα, από τις αναλύσεις TGA και EDX φαίνεται ότι το Si και συγκεκριμένα τα οξείδια του πυριτίου, αυξάνονται μετά το πέρας κάθε αναγέννησης. Από βιβλιογραφία τα οξείδια του πυριτίου συμβάλουν στην στη αύξηση της προσροφητικότητας του βιοεξανθρακώματος, δικαιολογώντας έτσι την καλύτερη απόδοση του δυο φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος, αλλά και την διατήρηση της προσροφητικότητας του υλικού ακόμα και στον πέμπτο κύκλο πειραμάτων.

Abstract

The purpose of this study is the fixed bed column adsorption of phenolic compounds from olive oil mill wastewater (OMW). The OMW was collected from a three-phase olive oil plant. The location of the plant is in Mournies Chania. The adsorbent material was prepared from palm leaves waste. The leaves were initially cut, dried (24 h at 105 °C), pyrolyzed (4 h at 600 °C) and activated with KOH at 800 °C for 4 h. Fixed bed column adsorption experiments were conducted at different dilution rates (1/30, 1/50, 1/70) and flow rates (1 mL/min, 1.5 mL/min, 2 mL/min). the best adsorption capacity was observed for 1/70 dilution and 1 mL/min flow rate. Adsorbent was conducted at 800 °C for 1h. Four consecutive regenerations experiments were conducted. Base on the results the two times regenerated biochar had the better results. Finally, the adsorption models were obtained for the regeneration experiments. The models were Thomas, Yoon-Nelson and Adams Bohart. Thomas and Yoon-Nelson had the best results because of the highest correlation coefficient, with values of 0.9114, 0.8501, 0.8994, 0.982. Material characterization (TGA, BET, EDX-SEM) was also conducted for data interpretation. From BET analysis, the once regenerated biochar had the highest specific surface area with the value of 204 m²/g, was followed the twice regenerated biochar with a value of 101 m²/g. Also, from the TGA and EDX analyses looks like that SiO₂ increase after the end of each regeneration. From bibliography SiO₂ helps the adsorption of biochar. For this reason, two times regenerated biochar had the best results. Furthermore, because of SiO₂ the adsorption yield is conserved on the fifth round of experiments.

Περιεχόμενα

1 Εισαγωγή	15
2 Θεωρητικό μέρος	17
2.1 Ελιά.....	17
2.1.1 Χαρακτηρίστηκα ελαιόκαρπου	17
2.1.2 Συστατικά ελαιόκαρπου	17
2.2 Ελαιόλαδο	18
2.2.1 Άλλα συστατικά.....	19
2.3 Διαδικασία παραγωγής του ελαιόλαδου.....	19
2.3.1 Τριφασικό ελαιουργείο	20
2.3.2 Διφασικό ελαιουργείο	21
2.4 Σύγκριση τεχνολογιών παραγωγής ελαιόλαδου	22
2.5 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.....	25
2.6 Απόβλητα ελαιουργείου και περιβαλλοντικές επιπτώσεις	26
2.7 Νομοθετικές και πολιτικές παράμετροι για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου.....	28
2.8 Φαινόλες και απόβλητα ελαιουργείου	28
2.9 Απόβλητα βιομάζας.....	29
2.9.1 Φοίνικας.....	29
2.9.2 Σύσταση φοίνικα	30
2.10 Θερμική επεξεργασία βιομάζας.	31
2.10.1 Πυρόλυση	31
2.10.2 Προϊόντα πυρόλυσης	33
2.10.3 Ενεργοποίηση.....	33
2.11 Προσρόφηση.....	34
2.11.1 Γραμμική ισόθερμή	35
2.11.2 Ισόθερμή Freundlich	36
2.11.3 Ισόθερμή Lagmuir	37
2.11.4 Προσρόφηση σε στήλες	38
2.11.5 Προσροφητικά μέσα.....	39
3 Πειραματικό μέρος.....	40
3.1 Επεξεργασία αποβλήτου.	40
3.1.1 Προ-επεξεργασία φύλλων φοίνικα.....	40
3.2 Προ-επεξεργασία κασίγαρου.....	44
3.3 Πειράματα σε στήλες.	44
3.4 Πειράματα αραιώσεων και ταχυτήτων ροής.....	46
3.5 Αναγέννηση εξαντλημένου βιοεξανθρακώματος	46
3.6 Μέτρηση φαινολών, χρώματος και pH	47

3.6.1 Προσδιορισμός ολικών φαινολών (TPh).....	47
3.6.2 Μέτρηση χρώματος.....	49
3.6.3 Μέτρηση Ph	49
4 Αποτελέσματα και συζήτηση	50
4.1 Απόδοση πυρόλυσης υλικού.	50
4.2 Σύσταση κατσίγαρου	50
4.3 Πειράματα σε στήλες	52
4.3.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου	52
4.3.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων για διαφορετικές ταχύτητες ροής	55
4.3.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος	58
4.4 Μοντελοποίηση	61
4.4.1 Thomas model	61
4.4.2 Yoon – Nelson model.....	66
4.4.3 Adam- Bohart Model	70
4.5 Παρατηρήσεις και συμπεράσματα για τα μοντέλα Adams Bohart, Yoon-Nelson και Thomas).....	75
4.6 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακώματος	76
4.6.1 Ειδική Επιφάνεια (BET).....	76
4.6.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)	78
4.6.3 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)	83
4.6.4 Thermogravimetric Analysis (TGA)	94
4.7 Παρατηρήσεις σχετικά με τα αποτελέσματα των αναλύσεων EDX, SEM, TGA, BET.	99
5 Συμπεράσματα-Προτάσεις	100
5.1 Συμπεράσματα	100
5.2 Προτάσεις.....	101
6 Βιβλιογραφία.....	102
7 Παραρτήματα	106
8 Εργαστηριακός εξοπλισμός και αντιδραστήρια	121

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Τριφασικός διαχωριστής τριών φάσεων.	21
Εικόνα 2: Διφασικός διαχωριστής δύο φάσεων	22
Εικόνα 3: Απόβλητα ελαιουργείου έπειτα από διάθεση σε φυσικό αποδέκτη (ποτάμι)	27
Εικόνα 4: Επιφανειακό στρώμα λιπιδίων που έχει σχηματιστεί έπειτα από διάθεση αποβλήτων ελαιουργείου σε ποτάμι.	28
Εικόνα 5: Φοίνικες, σε στάδιο καρποφορίας.....	29
Εικόνα 6: Φύλλα φοίνικα πριν από την επεξεργασία.	40
Εικόνα 7 : Απεικόνιση φοίνικα έπειτα από τα στάδια της ξήρανσης και της άλεσης.	41
Εικόνα 8: Απεικόνιση διαδικασίας ενεργοποίησης του βιοεξανθρακώματος με καυστικό κάλιο.	42
Εικόνα 9: Απεικόνιση διαλύματος βιοεξανθρακώματος με οξύ, πριν από το στάδιο του ξεπλύματος.....	42
Εικόνα 10 : Διαδικασία ξεπλύματος βιοεξανθρακώματος με απιονισμένο νερό.	43
Εικόνα 11 : Απόβλητο κασιόγαρου μετά την επεξεργασία	44
Εικόνα 12: Αντλία GILSON.	45
Εικόνα 13: 3D απεικόνιση της στήλης προσρόφησης σε πρόγραμμα σχεδίασης Autocad.	45
Εικόνα 14 : Απεικόνιση εκτέλεσης πειράματος.	47
Εικόνα 15: Διαδικασία παρασκευής διαλύματος Follin για προσδιορισμό φαινολών.....	48
Εικόνα 16: Φασματοφωτόμετρο SHIMADZU UV (mini 1240).	48
Εικόνα 17: Όργανο μέτρησης pH.	49
Εικόνα 18: Δομή επιφάνειας του του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.....	78
Εικόνα 19: Δομή επιφάνειας του του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.....	78
Εικόνα 20: Δομή επιφάνειας κορεσμένου ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.	79
Εικόνα 21: Δομή επιφάνειας κορεσμένου ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.	79
Εικόνα 22: Δομή επιφάνειας μία φορά αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.	80
Εικόνα 23: Δομή επιφάνειας μία φορά αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.	80
Εικόνα 24: Δομή επιφάνειας δύο φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.	81
Εικόνα 25: Δομή επιφάνειας δύο φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.	81
Εικόνα 26: Δομή επιφάνειας τρεις φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.	82
Εικόνα 27: Δομή επιφάνειας τρεις φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.	82
Εικόνα 28: Απεικόνιση σωματιδίου πάνω στο οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση EDX.	84
Εικόνα 29: Απεικόνιση χημικών στοιχείων πάνω σε σωματίδιο ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος	85
Εικόνα 30: Απεικόνιση σωματιδίου πάνω στο οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση EDX.	87
Εικόνα 31: Απεικόνιση χημικών στοιχείων πάνω σε σωματίδιο κορεσμένου βιοεξανθρακώματος	87
Εικόνα 32: Απεικόνιση σωματιδίου πάνω στο οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση EDX.	89
Εικόνα 33: Απεικόνιση χημικών στοιχείων πάνω σε σωματίδιο μια φορά αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος	89
Εικόνα 34: Απεικόνιση σωματιδίου πάνω στο οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση EDX.	91
Εικόνα 35: Απεικόνιση χημικών στοιχείων πάνω σε σωματίδιο δυο φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος	91

Εικόνα 36: Απεικόνιση σωματιδίου πάνω στο οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση EDX.	93
Εικόνα 37: Απεικόνιση χημικών στοιχείων πάνω σε σωματίδιο τρεις φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.	93
Εικόνα 38: Μηχανή κονιορτοποίησης της εταιρείας SCHMESAL	121
Εικόνα 39: Μηχανή ανάδευσης της εταιρείας GFL 3015.	121
Εικόνα 40: Μηχανή ανάδευσης της εταιρείας IKA VOREX GENIUS 3.	121
Εικόνα 41: Ξηραντήρας της εταιρείας INNOVENS.	121
Εικόνα 42: Κλίβανος της εταιρείας Nabertherm.	121
Εικόνα 43: Στερεό καυστικό κάλιο της εταιρείας PENTA.	122
Εικόνα 44: Αντλία αναρρόφησης Gelman Laboratory.	122
Εικόνα 45: Πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος($\geq 65\%$) της εταιρείας Honeywell Fluka.	122
Εικόνα 46: Αντιδραστήριο Follin-Ciocalteu Phenol reagent της εταιρείας CHEM-LAB.	122
Εικόνα 47: Πυκνό διάλυμα υδροχλωρίου ($\geq 37\%$) της εταιρείας Honeywell Fluka.	122

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Περιεκτικότητα οξέων στον καρπό της ελιάς.	19
Πίνακας 2: Σύγκριση τεχνολογιών παραγωγής ελαιόλαδου.....	23
Πίνακας 3: Σύγκριση χαρακτηριστικών των αποβλήτων από τις επεξεργασίες παραγωγής του ελαιόλαδου	23
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά αποβλήτων από κλασικά και φυγοκεντρικά ελαιουργεία	24
Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών.....	29
Πίνακας 6: Πίνακας χημικής περιεκτικότητας (%) για διαφορετικά τμήματα του φοίνικα ...	30
Πίνακας 7: Απόδοση διεργασιών.	50
Πίνακας 8: Απορρόφηση χρώματος και φαινολών για διαφορετικές για αραιώση 1/50.....	50
Πίνακας 9: Τιμή συγκέντρωσης καφεϊκού οξέος για διαφορετικές τιμές απορρόφησης.....	51
Πίνακας 10: Προσδιορισμός ολικών φαινολών.	51
Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών αποβλήτου.....	52
Πίνακας 12: Τελικά αποτελέσματα και για τους 5 κύκλους πειραμάτων στο μοντέλο του Thomas.....	65
Πίνακας 13: Τελικά αποτελέσματα και για τους 5 κύκλους πειραμάτων στο μοντέλο του Yoon – Nelson.	70
Πίνακας 14: Τελικά αποτελέσματα και για τους 5 κύκλους πειραμάτων στο μοντέλο του Adams Bohart.	74
Πίνακας 15: Τελικά αποτελέσματα και για τους 5 κύκλους πειραμάτων στο μοντέλο του Adams Bohart.	75
Πίνακας 16: Ειδική επιφάνεια υλικού.	76
Πίνακας 17: Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα.	83
Πίνακας 18: Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων για το κορεσμένο βιοεξανθράκωμα.	86
Πίνακας 19: Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων για το μία φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.	88
Πίνακας 20: Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων για το δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.	90
Πίνακας 21: Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων για το τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.	92
Πίνακας 22: ποσοστιαίος πίνακας απομάκρυνσης χρώματος εν συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου.....	106
Πίνακας 23: Ποσοστιαίος πίνακας απομάκρυνσης φαινολών εν συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου.	107
Πίνακας 24: ποσοστιαίος πίνακας απομάκρυνσης χρώματος εν συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές ταχύτητες διήθησης.	108
Πίνακας 25: Ποσοστιαίος πίνακας απομάκρυνσης φαινολών εν συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές ταχύτητες διήθησης.....	109
Πίνακας 26: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστιαίας απομάκρυνσης χρώματος εν συναρτήσει του χρόνου για τους κύκλους αναγεννήσεων του βιοεξανθρακώματος.	110
Πίνακας 27: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστιαίας απομάκρυνσης φαινολών εν συναρτήσει του χρόνου για τους κύκλους αναγεννήσεων του βιοεξανθρακώματος.	111
Πίνακας 28: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τους κύκλους αναγέννησης 1 και 2 πάνω στο μοντέλο του Thomas.	112
Πίνακας 29: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τους κύκλους αναγέννησης 3,4 και 5 πάνω στο μοντέλο του Thomas.	114
Πίνακας 30: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τους κύκλους αναγέννησης 1 και 2 πάνω στο μοντέλο του Yoon-Nelson.....	115

Πίνακας 31: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τους κύκλους αναγέννησης 3, 4 και 5 πάνω στο μοντέλο του Yoon-Nelson.....	116
Πίνακας 32: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τους κύκλους αναγέννησης 1 και 2 πάνω στο μοντέλο του Adam Bohart.....	117
Πίνακας 33: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τους κύκλους αναγέννησης 3,4 και 5 πάνω στο μοντέλο του Adam Bohart.....	118
Πίνακας 34: Τιμές pH για τα πειράματα αραίωσης, ταχύτητες διήθησης και αναγέννησης.	120

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Γραφική απεικόνιση των ισόθερμών προσρόφησης γραμμική, Freundlich και Langmuir.....	35
Διάγραμμα 2: Ταξινόμηση ισόθερμών προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$	37
Διάγραμμα 3: Καμπύλη βαθμονόμησης καφεϊκού οξέος.	51
Διάγραμμα 4: Καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου.	52
Διάγραμμα 5: Καμπύλες απομάκρυνσης χρώματος για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου.....	53
Διάγραμμα 6: Καμπύλες απομάκρυνσης χρώματος και φαινολών για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου.	54
Διάγραμμα 7: Απομάκρυνση φαινολών για διαφορετικές ταχύτητες ροής του αποβλήτου στη στήλη.....	55
Διάγραμμα 8: Απομάκρυνση χρώματος εν συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές ταχύτητες ροής.	56
Διάγραμμα 9: Σύνθετο διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολών και χρώματος εν συναρτήσει του χρόνου.....	57
Διάγραμμα 10: Απομάκρυνση φαινολών εν συναρτήσει του χρόνου για τους κύκλους αναγέννησης.....	58
Διάγραμμα 11: Απεικόνιση απορρόφησης χρώματος εν συναρτήσει του χρόνου για τους πέντε κύκλους πειραμάτων.	59
Διάγραμμα 12: Σύνθετο διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος και φαινολών εν συναρτήσει του χρόνου για τους τρεις πρώτους κύκλους πειραμάτων.....	60
Διάγραμμα 13: Μοντέλο Thomas για ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα (1 ^{ος} κύκλος).....	62
Διάγραμμα 14: Μοντέλο Thomas για αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (2 ^{ος} κύκλος).....	63
Διάγραμμα 15: Μοντέλο Thomas για δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (3 ^{ος} κύκλος).	63
Διάγραμμα 16: Μοντέλο Thomas για τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (4 ^{ος} κύκλος)	64
Διάγραμμα 17: Μοντέλο Thomas για τέσσερις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (5 ^{ος} κύκλος).	64
Διάγραμμα 18: Συγκεντρωτικό διάγραμμα και για τους 5 κύκλους πειραμάτων, βασισμένο στο Thomas Model	65
Διάγραμμα 19: Μοντέλο Yoon – Nelson για ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα (1 ^{ος} κύκλος).	67
Διάγραμμα 20: Μοντέλο Yoon – Nelson για αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (2 ^{ος} κύκλος).	67
Διάγραμμα 21: Μοντέλο Yoon – Nelson για δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (3 ^{ος} κύκλος).....	68
Διάγραμμα 22: Μοντέλο Yoon – Nelson για τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (4 ^{ος} κύκλος).	68
Διάγραμμα 23: Μοντέλο Yoon – Nelson για τέσσερις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (5 ^{ος} κύκλος).	69
Διάγραμμα 24: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για όλους τους κύκλους πειραμάτων στο μοντέλο του Yoon – Nelson.	69
Διάγραμμα 25: Μοντέλο Adam- Bohart για ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα (1 ^{ος} κύκλος).	71
Διάγραμμα 26: Μοντέλο Adam- Bohart για αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (2 ^{ος} κύκλος).	72

Διάγραμμα 27: Μοντέλο Adam- Bohart για δυο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (3 ^{ος} κύκλος).	72
Διάγραμμα 28: Μοντέλο Adam- Bohart για τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (4 ^{ος} κύκλος).	73
Διάγραμμα 29: Μοντέλο Adam- Bohart για τέσσερις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (5 ^{ος} κύκλος).	73
Διάγραμμα 30: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για όλους τους κύκλους πειραμάτων στο μοντέλο του Adams Bohart.	74
Διάγραμμα 31: Απεικόνιση ποσοστιαίας σύστασης χημικών στοιχείων για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα.	84
Διάγραμμα 32: Απεικόνιση ποσοστιαίας σύστασης χημικών στοιχείων για το κορεσμένο βιοεξανθράκωμα.	86
Διάγραμμα 33: Απεικόνιση ποσοστιαίας σύστασης χημικών στοιχείων για το μια φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.	88
Διάγραμμα 34: Απεικόνιση ποσοστιαίας σύστασης χημικών στοιχείων για το δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.	90
Διάγραμμα 35: Απεικόνιση ποσοστιαίας σύστασης χημικών στοιχείων για το τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.	92
Διάγραμμα 36: Απεικόνιση του ποσοστιαίου ρυθμού μεταβολής της μάζας εν συναρτήσει της θερμοκρασίας και για τα πέντε δείγματα.	94
Διάγραμμα 37: Απεικόνιση του ποσοστιαίου ρυθμού μεταβολής της μάζας εν συναρτήσει της θερμοκρασίας και για τα πέντε δείγματα.	97

1 Εισαγωγή

Η καλλιέργεια της ελιάς και η παραγωγή του ελαιόλαδου είναι συνυφασμένα με την περιοχή της Κρήτης από αρχαιοτάτων χρόνων, καθώς ακόμα και στα πρώιμα του πολιτισμού της το ελαιόλαδο αποτέλεσε ασφαλιστική δικλείδα επιβίωσης και ανάπτυξης αυτού. Χρησιμοποιούνταν ως προϊόν συναλλαγής στον τομέα του εμπορείου, αλλά και ως βασικό αγαθό κατανάλωσης το οποίο βρίσκονταν σε κάθε σπίτι. Αμφορείς, μεγάλα πήλινα δοχεία που ονομαζόντουσαν Ληνοί και χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή του ελαιόλαδου αποτελούν αρχαιολογικά ευρήματα που χρονολογούνται από την εποχή του Μινωικού πολιτισμού και αποδεικνύουν την χρήση και εκμετάλλευση του συγκεκριμένου αγαθού.

Η παραγωγή του ελαιόλαδου έχει περάσει από πολλά στάδια, έως ότου φτάσει στο σημερινό επίπεδο παραγωγής. Αρχικά η παρασκευή πραγματοποιούνταν σε αλώνια, μικρές φάμπρικες και πιεστήρια χειροκίνητα και αργότερα ηλεκτρικά. Στις μέρες μας, η παραγωγή του ελαιόλαδου γίνεται με φυγοκέντριση διφασικού ή τριφασικού τύπου και σπανιότερα με παραδοσιακές μεθόδους (πιεστήρια), πάντα σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Κατά την παραγωγή του ελαιόλαδου με οποιαδήποτε μέθοδο (παραδοσιακή, φυγοκεντρική) παράγονται παραπροϊόντα, όπως είναι στερεά και μικροστερεά οργανικής φύσεως, αλλά και υγρά τα οποία εμπεριέχουν έλαια. Τα εν λόγω απόβλητα προκύπτουν από την μάλαξη του καρπού. Σημαντική παράμετρος στην παραγωγή των αποβλήτων αποτελεί η μέθοδος παρασκευής, για παράδειγμα το ρυπαντικό φορτίο στα φυγοκεντρικά εργοστάσια είναι μικρότερο συγκρινόμενο με τα παραδοσιακά.

Τα απόβλητα ελαιουργείου εκτός από το μεγάλο οργανικό φορτίο, τα σάκχαρα και τα λιπίδια που εμπεριέχουν, απαρτίζονται και από μεγάλο ποσοστό φαινολών. Οι φαινόλες εμπεριέχονται στον καρπό της ελιάς και λόγω της υδατοδιαλυτότητας τους αποτελούν κύριο συστατικό των αποβλήτων ελαιουργείου. Η εκροή φαινολών στο περιβάλλον μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή ρύπανση του αποδέκτη, καθώς οι φαινόλες είναι δύσκολα βιοαποδομήσιμες με φυτοτοξική και αντιβακτηριδιακή δράση.

Στην παρούσα πτυχιακή διατριβή, θα πραγματοποιηθεί απομάκρυνση φαινολών από απόβλητο τριφασικού ελαιουργείου (κατσίγαρος), με την διεργασία της προσρόφησης σε στήλες. Ως προσροφητής χρησιμοποιήθηκε ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα, το οποίος παρασκευάστηκε από φύλλα φοίνικα. Τα φύλλα του φοίνικα συλλέχθηκαν, τεμαχίστηκαν και ξηράθηκαν σε θερμοκρασία 105 °C για 24 h. Έπειτα, το υλικό πυρολύθηκε σε πυρακτωμένο φούρνο στους 600 °C για 4 h με στόχο την παρασκευή του βιοεξανθρακώματος. Στη συνέχεια, ακολούθησε η ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος με KOH. Κατά την ενεργοποίηση το υλικό τοποθετήθηκε σε πυρακτωμένο φούρνο στους 800 °C για 4 h. Στη συνέχεια, ακολούθησε ρύθμιση του pH του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος περίπου στο 8, με χρήση διαλύματος HCL. Μετά το πέρας των εν λόγω διεργασιών το υλικό είναι έτοιμο να χρησιμοποιηθεί στις στήλες.

Οι στήλες που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση του πειράματος ήταν διαμέτρου 2 cm και μήκους 25 cm. Στο εσωτερικό το στηλών τοποθετήθηκαν με την εξής αλληλουχία: 2 cm άμμου, 4 cm βιοεξανθράκωμα, 4 cm άμμου, 4 cm βιοεξανθράκωμα, 2 cm άμμου.

Η προσροφητική ικανότητα του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος εξετάστηκε για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου, συγκεκριμένα για αραιώσεις 1/30, 1/50 και 1/70, αλλά

και για διαφορετικές ταχύτητες διήθησης 1 mL/min, 1.5 mL/min και 2 mL/min. Ακόμα πραγματοποιήθηκε αναγέννηση του βιοεξανθρακώματος που χρησιμοποιήθηκε στα προηγούμενα πειράματα. Συγκεκριμένα το υλικό συλλέγεται από τις στήλες ξηραίνεται και στη συνέχεια ενεργοποιείται ξανά με απιονισμένο νερό. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερις αναγεννήσεις. Να αναφερθεί ότι η αποδοτικότητα του αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος είναι πολύ καλύτερη σε σχέση με το απλά ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα. Τέλος, ακολούθησε η μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα μοντέλα Thomas, Yoon-Nelson και Adams Bohart. Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις TGA, BET, EDX-SEM για τον χαρακτηρισμό του υλικού.

2 Θεωρητικό μέρος

2.1 Ελιά

2.1.1 Χαρακτηρίστηκα ελαιόκαρπου

Ο καρπός της ελιάς κατατάσσεται στην κατηγορία των πυρηνόκαρπων (δρύπη). Όπως όλα τα πυρηνόκαρπα χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη, στο περικάρπιο και στο ενδοκάρπιο (πυρήνας)

Το περικάρπιο αποτελείται από το επικάρπιο ή αλλιώς την επιδερμίδα του καρπού, η οποία αποτελεί το 1,5-3,5% του βάρους του ελαιόκαρπου, και το μεσοκάρπιο ή σάρκα, η οποία περιέχει ιστούς πλούσιους σε λάδι και νερό. Το μεσοκάρπιο καλύπτει το 70-90% του ελαιόκαρπου.

Το ενδοκάρπιο ή αλλιώς πυρήνας περιλαμβάνει το σκληρό μέρος του ελαιόκαρπου, αποτελεί το ξυλώδες τμήμα και σε αυτό περιέχεται ο σπόρος της ελιάς. (Κουτάντος, 2006)

2.1.2 Συστατικά ελαιόκαρπου

Η σύσταση του ελαιόκαρπου κατά τον χρόνο ωρίμανσης του μεταβάλλεται. Στα πρώτα στάδια ωρίμανσης ο καρπός της ελιάς είναι πράσινος και πλούσιος σε χλωροφύλλη, έπειτα τροποποιείται σε πορφυρό ή μαύρο χρώμα εξαιτίας των αλλαγών στις χρωστικές. Ο φυσικά ώριμος καρπός περιέχει ανθοκυάνες ενώ ο μαύρος περιέχει μελανίνες, οι οποίες σχηματίζονται από την οξείδωση των φαινολικών ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα τα βασικότερα συστατικά του καρπού της ελιάς είναι:

1) Νερό

Το 70% της περιεκτικότητας του ελαιόκαρπου αποτελείται από νερό. Η ποσότητα του νερού που βρίσκεται στο εσωτερικό του καρπού έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς καθορίζει το σχήμα που θα έχει ο καρπός.

Μέσα στο νερό του κυτταρικού χυμού περιέχονται διαλυμένα τα ζάχαρα, τα οργανικά οξέα, οι ταννίνες, η ελευθερωπαΐνη και άλλα συστατικά του ελαιόκαρπου. Η ποσότητα του νερού που βρίσκεται στο εσωτερικό του καρπού εξαρτάται από τα στάδια ανάπτυξης, την ποικιλία και τις συνθήκες που επικρατούν κατά την ωρίμανση (Κουτάντος, 2006).

2) Ελευθεροπαΐνη

Η ελευθεροπαΐνη είναι μια πολυφαινόλη, η οποία βρίσκεται στο καρπό της ελιάς και απομακρύνεται κατά τα στάδια της ωρίμανσης. Λόγω της ελευθεροπαΐνης οφείλεται και η πικρή γεύση της ελιάς. Στο ώριμο στάδιο η περιεκτικότητα είναι μικρότερη και στο υπερώριμό είναι στα χαμηλότερα επίπεδα, αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο η ώριμη ελιά πικρίζει λιγότερο από την άγουρη. Η ελευθεροπαΐνη δεν είναι διαλυτή στο ελαιόλαδο επομένως η απομάκρυνση της είναι εύκολη μέσω των φυτικών υγρών του καρπού (Κουτάντος, 2006).

3) Σάκχαρα

Τα σάκχαρα από τα οποία αποτελείται ο καρπός της ελιάς είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η μανόζη, η γαλακτόζη και η ζαχαρόζη. Η ζαχαρόζη συναντάται σε πολύ μικρή περιεκτικότητα και κατά τα στάδια ωρίμανσης του καρπού περιορίζεται αισθητά (Κουτάντος, 2006).

4) Πρωτεΐνες

Ο ελαιόκαρπος περιέχει πρωτεΐνες συγκεντρώσεως 1,5-3%. Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες καθορίζεται από το στάδιο ωρίμανσης του καρπού. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση σε πρωτεΐνες βρίσκεται κυρίως στον πυρήνα της ελιάς και κυμαίνεται από 2-5% και πολλές φορές το όριο αυτό μπορεί να ξεπεραστεί. Πλήθος αμινοξέων συναντώνται στις πρωτεΐνες του ελαιόκαρπου μερικά από αυτά είναι η αργινίνη, το ασπαραγινικό οξύ και το γλουταμινικό οξύ, Τα αναφερθέντα αμινοξέα αποτελούν το 40% των ελεύθερων αμινοξέων, που βρίσκονται στον καρπό των ποικιλιών κορωνέϊκη, θρουμπολιά και μεγαρίτικη (Κουτάντος, 2006).

2.2 Ελαιόλαδο

Το ελαιόλαδο απαρτίζει το 17-35% του συνολικού βάρους της νωπής σάρκας και επηρεάζει αισθητά τη συνεκτικότητα της. Η σύσταση του ελαιόλαδου χωρίζεται σε δυο κατηγορίες:

- ❖ Στα ασαπωνοποίητα, όπως είναι οι υδατάνθρακες και οι λιπαρές αλκοόλες.
- ❖ Και στα σαπωνοποιημένα, όπως είναι τα τριγλυκερίδια, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα φωσφατίδια.

Στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο τα ασαπωνοποίητα συστατικά κυμαίνονται από 0,5-1,5% ενώ στο πυρηνέλαιο το οποίο παραλαμβάνεται με διαλύτη φθάνει στο 2,5% (Κουτάντος, 2006).

2.2.1 Άλλα συστατικά

Στον καρπό της ελιάς συναντώνται και κάποια οξέα όπως είναι το οξικό, το μηλικό, το φουμαρικό, το οξαλικό, το γαλακτικό, το τρυγικό και το κιτρικό οξύ, στον Πίνακα 1 αναγράφονται οι περιεκτικότητες κάποιων από τα προαναφερόμενα οξέα.

Πίνακας 1: Περιεκτικότητα οξέων στον καρπό της ελιάς (Κουτάντος, 2006).

Οξέα	Περιεκτικότητα %
Οξαλικό	0.1-0.17
Κιτρικό	0.1-0.15
Μηλικό	0.01-0.07

2.3 Διαδικασία παραγωγής του ελαιόλαδου

Οι κύριοι μέθοδοι παραγωγής του ελαιόλαδου απαρτίζονται από :

- ❖ Τα παραδοσιακά πιεστήρια
- ❖ Τα ελαιουργία τριών φάσεων
- ❖ Τα ελαιουργία δύο φάσεων

Στην Ελλάδα, τα παραδοσιακά πιεστήρια σπανίζουν, ενώ τα ελαιουργεία διφασικού και τριφασικού τύπου αποτελούν τον κύριο τύπο εργοστασίων (Ματσούκα, 2005).

Τα κύρια στάδια παραγωγής του ελαιόλαδου περιλαμβάνουν την συγκομιδή και το πλύσιμο του ελαιόκαρπου, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ανεπιθύμητα στερεά σωματίδια. Στη συνέχεια, ακολουθεί η άλεση του καρπού, η οποία στοχεύει στο σχηματισμό ενός ομοιογενή πολτού. Έπειτα ακολουθεί η μάλαξη του πολτού και η περισυλλογή του ελαίου από διαχωριστήρα δύο ή τριών φάσεων (Χατζησυμεών, 2009).

Η παραδοσιακή μέθοδος εξαγωγής του ελαιόλαδου γίνεται υπό πίεση σε πέτρινους μύλους, εκεί ο καρπός συνθλίβεται και δημιουργεί μια πάστα ελιάς. Η πάστα αυτή απλώνεται σε ένα ειδικό πανί σε πλήθος στιβάδων, έπειτα ασκείται πίεση στις στιβάδες παίρνοντας ως τελικό προϊόν ένα μείγμα νερού και λαδιού. Τέλος ακολουθεί φυσικός διαχωρισμός του μείγματος, πράγμα εύκολο λόγω της διαφορετικής πυκνότητας των δύο συστατικών που απαρτίζουν το μείγμα. Στη συγκεκριμένη μέθοδο δεν ακολουθείται φιλτράρισμα καθώς κάτι τέτοιο θα είχε ως άμεση συνέπεια την αφαίρεσή θρεπτικών από το λαδί (Παρασκευόπουλος, 2019).

Δυο ήταν οι βασικοί λόγοι για τους οποίους η επιστήμη οδηγήθηκε στη σταδιακή αντικατάστασή των κλασικών ελαιουργείων από τα φυγοκεντρικά. Ο πρώτος λόγος ήταν η εύρεση ενός μηχανισμού που θα αποσπούσε σε μέγιστο βαθμό το ελαιόλαδο από το ελαιόκαρπο. Και ο δεύτερος λόγος ήταν η εύρεση μεθόδων που θα ελαχιστοποιούσαν τους

χρόνους επεξεργασίας. Η μέθοδος της φυγοκέντρισης αποτελεί διεργασία που καλύπτει τα προαναφερόμενα κριτήρια (Κουτάντος, 2006).

2.3.1 Τριφασικό ελαιουργείο

Ο τελικός διαχωρισμός και η παραλαβή του ελαιόλαδου γίνεται από ένα σύστημα φυγοκέντρισης κατά το οποίο παράγονται τρία προϊόντα. Το κύριων προϊόν είναι το ελαιόλαδο, το πρωτογενές υγρό απόβλητό (ο κασίγαρος) και το δευτερογενές στερεό υποπροϊόν (ελαιοπυρήνας). Τα στάδια παραγωγής έχουν ως εξής.

❖ Άλεση

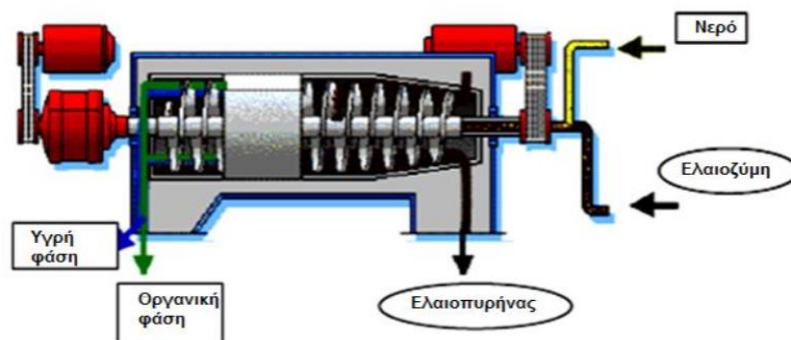
Η άλεση επιτυγχάνεται με την χρήση μύλων, οι οποίοι ανάλογα την μηχανική καταπόνηση που ασκούν χωρίζονται σε (επικρουστικοί, οδοντωτοί, με δίσκους κ.τ.λ.) λόγω της μεγάλης μηχανικής καταπόνησης ως επί το πλείστον χρησιμοποιούνται επικρουστικοί μύλοι. Οι ελιές οδηγούνται στον επικρουστικό μύλο όπου και αλέθονται μαζί με τα κουκούτσια, το άλεσμα της ελιάς θα πρέπει να γίνεται προσεκτικά έτσι ώστε να αποφεύγεται η παραγωγή γαλακτώματος (Καραγεώργος, 2005).

❖ Μάλαξη

Μετά το στάδιο της άλεσης ακολουθείται η μάλαξη του πολτού, έτσι ώστε το τελικό προϊόν να γίνει περισσότερο μαλακό και να απελευθερώνει μεγαλύτερες σταγόνες ελαίου. Η μάλαξη έχει στόχο τον ευκολότερο διαχωρισμό του ελαίου στο στάδιο του διαχωρισμού. Επιτυγχάνεται με είσοδο του πολτού σε περιστρεφόμενους μαλακτήρες. Η μάλαξη πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και δεν διαρκεί περισσότερο από μία ώρα. Οι διατάξεις απαρτίζονται από 2-3 μαλακτήρες ημικυκλικών δοχείων υψηλής χωρητικότητας, οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με έναν εξωτερικό μανδύα στο εσωτερικό του οποίου ρέει ζεστό νερό. Η βέλτιστη θερμοκρασία μάλαξης είναι μεταξύ 30-35 °C, ενώ η απόδοση του προϊόντος μπορεί αν αυξηθεί με χρόνο μάλαξης μεγαλύτερο της μία ώρας. Να σημειωθεί ότι η αύξηση του χρόνου μάλαξης μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των φαινολικών συστατικών, κάτι που δεν είναι επιθυμητό καθώς οι φαινόλες στο ελαιόλαδο προσδίδουν αντιοξειδωτική δράση στον ανθρώπινο οργανισμό, επομένως υφίσταται μείωση της ποιότητας του ελαιόλαδου (Καραγεώργος, 2005).

❖ Φυγοκέντριση ελαιόπαστας

Στο στάδιο αυτό υφίσταται διαχωρισμός της υγρής από τη στερεά φάση με την εφαρμογή φυγοκεντρικής δύναμης, ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται λόγω διαφορετικής πυκνότητας. Η όλη διεργασία πραγματοποιείται σε οριζόντιους διαχωριστήρες κυλινδρικού σχηματισμού, στο εσωτερικό των οποίων υπάρχει κενό κωνικού σχήματος που φέρει ελικοειδής λεπίδες. Όταν ο διαχωριστής βρίσκεται σε λειτουργία το εξωτερικό κυλινδρικό περίβλημα περιστρέφεται με μικρότερη ταχύτητα σε σχέση με το εσωτερικό τμήμα, αυτό έχει ως αποτέλεσμα το στερεό υπόλειμμα να εξέρχεται από το ένα τμήμα της συσκευής και το άλλο μείγμα υγρού από την άλλη. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται το εσωτερικό του διαχωριστήρα και ο τρόπος λειτουργίας του (Καραγεώργος, 2005).



Εικόνα 1: Τριφασικός διαχωριστής τριών φάσεων (Ηλιόπουλος, 2017).

Για την βελτιστοποίηση ενός συστήματος φυγοκέντρισης τριών φάσεων μπορεί να επιτευχθεί προσθήκη νερού σε αναλογία ελαιόπαστας / νερού (1/0,7-1/1,2) η προαναφερθείσα αναλογία εκτιμάται εμπειρικά ανάλογα των χαρακτηριστικών των συστατικών υγρής φάσης που εξέρχονται από το διαχωριστήρα.

Τα προϊόντα της εκροής όπως παρατηρούνται και από το παραπάνω σχήμα είναι τρία το πρώτο ρεύμα εξόδου απαρτίζεται από υλικό υγρής φάσης πράσινου χρώματος το οποίο αποτελείται από λάδι και μικροποσότητες ακάθαρτου νερού (απόβλητο). Η δεύτερη έξοδος εκρέει υλικό υγρής φάσης χρώματος καφετί, το οποίο αποτελείται από ακάθαρτο υγρό και μικροποσότητες λαδιού. Στο τρίτο και τελευταίο ρεύμα εξόδου απομακρύνεται το στερεό υπόλειμμα το οποίο οδηγείται προς ξήρανση, μέσω ειδικών συσκευών και στη συνέχεια επεξεργάζεται περαιτέρω για την χρήση του ως καύσιμο (πυρήνας), ή ως εδαφοβελτιωτικό (κομπόστ) (Καραγεώργος, 2005).

❖ Φυγοκέντριση υγρών φάσεων

Το υγρό τμήμα που εξέρχεται από το διαχωριστή (νερόλαδα) εισέρχεται σε συσκευές φυγοκέντρισης για περαιτέρω διαχωρισμό, όπου γίνεται τελικός διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τα νερόλαδα αλλά και απομάκρυνση των μικροποσοτήτων αποβλήτου. Επίσης με την τελική φυγοκέντριση απομακρύνεται και η μικρή ποσότητα του ελαιόλαδου που υπήρχε στο άλλο ρεύμα εξόδου του διαχωριστή (decanter). Κατά την τελική φυγοκέντριση προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα νερού με αποτέλεσμα να παραλαμβάνεται ελαιόλαδο καθαρό και απαλλαγμένο από υγρασία (Καραγεωργός, 2005).

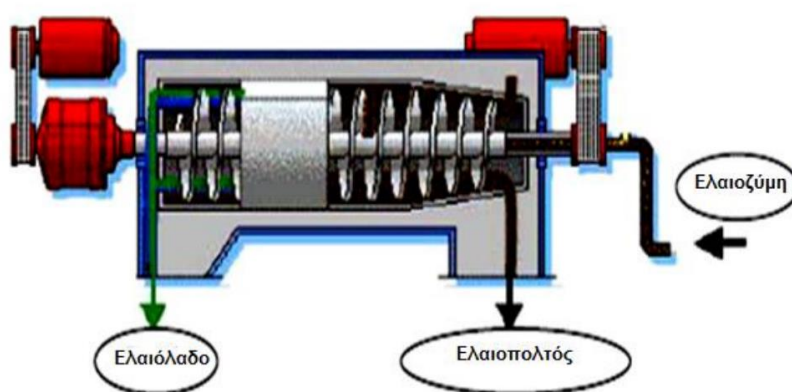
2.3.2 Διφασικό ελαιουργείο

Κατά τον τριφασικό διαχωρισμό παρατηρούνται υψηλές ποσότητες υπολειμματικών απόνερων. Έτσι κατά την δεκαετία του 90' κατασκευάστηκε διαχωριστήρας δύο φάσεων όπου κατά την λειτουργία του δεν απαιτείται η προσθήκη νερού.

Ως προς την πρωτογενή επεξεργασία παραγωγής το διφασικό σύστημα δεν διαφέρει από το τριφασικό, δηλαδή τα στάδια της άλεσης και της μάλαξης επιτελούνται κατά όμοιο τρόπο, η μόνη ουσιαστική διαφορά τους είναι στο σύστημα φυγοκέντρισης

Στην έξοδο του διαχωριστήρα παρατηρούνται δυο ρεύματα. Ένα ρεύμα το οποίο αποτελείται από ένα υγρό πλούσιο σε έλαιο με μικρή περιεκτικότητα στερεών και ένα δεύτερο ρεύμα το οποίο βρίσκεται σε μια παχύρρευστη μορφή. Συγκεκριμένα στους διφασικούς διαχωριστήρες το υπόλειμμα που είναι πλούσιο σε υγρασία ενώνεται με το στερεό απόβλητο που εξέρχεται από το άλλο ρεύμα εξόδου κι δημιουργείται ένα ενιαίο υπόλειμμα.

Το λάδι που εξέρχεται από τον διαχωριστήρα δύο φάσεων είναι πλούσιο σε μικροστερεά τα οποία απομακρύνονται με την κυκλοφορία του ελαιόλαδου πάνω σε δονούμενες επιφάνειες. Λόγω της δόνησης το καθαρό ελαιόλαδο οδηγείται κάτωθεν αυτών ενώ τα μικροστερεά κατακρατούνται. Το μείγμα που εξέρχεται από το διαχωριστήρα αποτελεί το 80-90% του αρχικού βάρους των ελαίων που εισήχθησαν στο ελαιοτριβείο και περιέχει περίπου 3% υπολειμματικό έλαιο και 60% νερό (Καραγεώργος, 2005).



Εικόνα 2: Διφασικός διαχωριστής δύο φάσεων (Ηλιόπουλος, 2017).

2.4 Σύγκριση τεχνολογιών παραγωγής ελαιόλαδου

Παρακάτω ακολουθούν συγκεντρωτικοί πίνακες σύγκρισης των τεχνολογιών παραγωγής ελαιόλαδου. Ο Πίνακας 2 αναφέρει ανάλογα την μέθοδο παραγωγής, τις εισερχόμενες ποσότητες που απαιτούνται σε ελιές (Kg) , νερό πλύσης (m^3) και ενέργεια (kWh). Αλλά και τις εξερχόμενες ποσότητες σε λάδι (Kg), στερεά και υγρά απόβλητα (Kg). Ο Πίνακας 3, αφορά το στερεό υπόλειμμα ($\frac{Kg}{tn_{καρπού}}$), τα υγρά απόβλητα ($\frac{L}{tn_{καρπού}}$), το φυτικό νερό των υγρών αποβλήτων (%) και τον δείκτη πικρότητας του ελαιόλαδου, ανάλογα την μέθοδο παραγωγής. Τέλος, ο Πίνακας 4 αναφέρεται στον χαρακτηρισμό του αποβλήτου σε pH, ρυτιγόνο δυναμικό (%), οργανικές ουσίες (%) και ανόργανα συστατικά (%), ανάλογα τον τύπο του ελαιουργείου (παραδοσιακό ή φυγοκεντρικό).

Πίνακας 2: Σύγκριση τεχνολογιών παραγωγής ελαιόλαδου (Καραγεωργός, 2005).

Μέθοδος παραγωγής	Είσοδος	Εισερχόμενη ποσότητα	Έξοδος	Εξερχόμενη ποσότητα
Παραδοσιακά πιεστήρια	Ελιές	1000 Kg	Λάδι	200 Kg
	Νερό πλύσης	0.1-0.12 m ³	❖ Στερεό απόβλητο (25% νερό και 6% λάδι) ❖ Υγρό απόβλητο (~80% νερό)	400 Kg
	Ενέργεια	40-63 kWh		600 Kg
Τριφασικά ελαιουργεία	Ελιές	1000 Kg	Λάδι	200 Kg
	Νερό πλύσης	0.1-0.12 m ³	❖ Στερεό απόβλητο (50% νερό και 4% λάδι) ❖ Υγρό απόβλητο (94% νερό και 1% λάδι)	500-600 Kg
	Φρέσκο νερό για διαχωριστή ενέργειας	90-120 kWh		1000-1200 Kg
Διφασικά ελαιουργεία	Ελιές	1000 Kg	λάδι	
	Νερό πλύσης	0.1-0.12 m ³	❖ Στερεό απόβλητο (60% νερό και 3% λάδι)	200 Kg
	Ενέργεια	<90-120 kWh		800-950 Kg

Πίνακας 3: Σύγκριση χαρακτηριστικών των αποβλήτων από τις επεξεργασίες παραγωγής του ελαιόλαδου (Ηλιόπουλος, 2017).

	Παραδοσιακή	3 φάσεων	2 φάσεων
Στερεό υπόλειμμα (Kg/tn καρπού)	330	500	800
Υγρά απόβλητα (L/tn καρπού)	600	1200	250
Φυτικό νερό των υγρών	94	90	99

αποβλήτων (%)			
Δείκτης πικρότητας	1.4	0.5	-

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά αποβλήτων από κλασικά και φυγοκεντρικά ελαιουργεία (Ηλιόπουλος, 2017).

τύπος ελαιουργείου	κλασικό	φυγοκεντρικό
μέγεθος		
pH	4.5-5.5	4.7-5.2
ρυπογόνο δυναμικό		
χημικός απαιτούμενο οξυγόνο (COD) (g/L)	120-130	45-60
βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) (g/L)	90-100	35-48
αιωρούμενα στερεά (%)	0.1	0.9
ολικά στερεά (%)	12	6
ολικά οργανικά στερεά (%)	10.5	5.5
ολικά ανόργανα στερεά (%)	1.5	0.5
οργανικές ουσίες (%)		
ολικά σάκχαρα	2-8	0,5-2,6
αζωτούχες ενώσεις	0.5-2	1.7-2.4
οργανικά οξέα	0.5-1	0.2-0.4
πολυαλκοόλες	1-1.5	0.3-0.5
πηκτίνες, ταννίνες	1-1.5	0.2-0.5
πολυφαινόλες	2-2.4	0.3-0.8
λίπη	0.03-1	0.5-2.3
ανόργανα συστατικά (%)		
P	0.11	0.03
K	0.72	0.27
Ca	0.07	0.02
Mg	0.04	0.01
Na	0.09	0.03

Παρατηρώντας τους παραπάνω πίνακες και με την βοήθεια βιβλιογραφικών παραπομπών προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ❖ Το στερεό υπόλειμμα στα διφασικά ελαιουργεία είναι μεγαλύτερο σε σχέση με τα ελαιουργεία παραδοσιακού και τριφασικού τύπου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ποσότητα των υγρών αποβλήτων κατά την εκροή να είναι αρκετά μικρότερη.
- ❖ Το οργανικό φορτίο των αποβλήτων κατά την παραδοσιακή μέθοδο είναι μεγαλύτερο σε σχέση με την μέθοδο φυγοκέντρωσης δύο και τριών φάσεων. Αυξημένος είναι επίσης και ο δείκτης πικρότητας του ελαιόλαδου.

- ❖ Λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε υγρασία, τα απόβλητα διφασικού τύπου είναι δυσκολότερο διαχειρίσιμα σε σχέση με τα απόβλητα τριφασικού και παραδοσιακού τύπου.
- ❖ Στα διφασικά ελαιουργεία δεν είναι απαραίτητη η δεύτερη φυγοκέντριση για την επεξεργασία των (νερόλαδων).
- ❖ Στα ελαιουργία διφασικού τύπου οι ποσότητες των ελαίων είναι αρκετά μικρές αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην θεωρείται συμφέρουσα η διάθεση τους στα πυρηνελαιουργεία.
- ❖ Τέλος παρατηρείται ότι τα οργανικά και τα ανόργανα φορτία αλλά και το ρυπογόνο δυναμικό στα απόβλητα για τα κλασικά ελαιουργεία είναι αρκετά πιο αυξημένο συγκριτικά με τα ελαιουργεία φυγοκεντρικού τύπου.

2.5 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.

Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείου αποτελούν ένα από τα δυσκολότερα είδη αποβλήτου, καθώς λόγω του μεγάλου ρυπαντικού τους φορτίου καθίσταται επιβλαβή για το περιβάλλον.

Τα απόβλητα ελαιουργείου είναι προϊόν παραδοσιακών και φυγοκεντρικών ελαιουργείων και αποτελούν το μείγμα του νερού που χρησιμοποιείται στα διάφορα στάδια παράγωγής του ελαιόλαδου, αλλά και του ίδιου του νερού που περιέχεται στον καρπό της ελιάς.

Κύριο χαρακτηριστικό του αποβλήτου είναι το σκούρο καφέ χρώμα αλλά και η έντονη οσμή λαδιού. Η σύσταση του αποτελείται από :

- 80-83%, νερό
- 15-18%, οργανικά συστατικά
- 2%, ανόργανα συστατικά
- 2%, κυρίως άλατα φωσφόρου και καλίου

Επιπρόσθετα τα απόβλητα του ελαιουργείου πέρα από το μεγάλο οργανικό τους φορτίο ($BOD_5=35-100 \text{ g/L}$, $COD=45-130 \text{ g/L}$) περιέχουν μεγάλα ποσοστά μικροβιακών και φυτοτοξικών ενώσεων, μερικές από αυτές είναι οι φαινόλες, τα μεγαλομορικά λιπαρά οξέα και τα αιωρούμενα στερεά ($1-9 \text{ g/L}$). Ακόμα περιέχονται υψηλές συγκεντρώσεις δύσκολα διασπώμενων ενώσεων όπως είναι οι λιγνίνες και οι ταννίνες, οι οποίες μάλιστα προσδίδουν και το σκούρο χρώμα στο απόβλητο. Βέβαια τα κυριότερα συστατικά των ελαιουργικών αποβλήτων είναι οι πολυφαινόλες και τα σάκχαρα.

Ο λόγος, για τον οποίο τα απόβλητα ελαιουργείου είναι πλούσια σε φαινολικές ενώσεις, είναι εξαιτίας των φαινολών που εμπεριέχονται στον καρπό της ελιάς. Οι φαινόλες είναι υδατοδιαλυτές στο νερό από ότι στο λάδι επομένως η συγκέντρωσή τους στα απόβλητα είναι υψηλότερη.

Είναι άξιο να σημειωθεί ότι οι φαινόλες όταν έρθουν σε επαφή με το νερό παρουσιάζουν φυτοτοξική και αντιβακτηριακή δράση και αυτό είναι μάλιστα και ο λόγος που τα απόβλητα

ελαιουργείου χαρακτηρίζονται από ισχυρή τοξικότητα. Ακόμα η τοξικότητα αυτή οφείλεται δευτερογενώς και στα λιπαρά οξέα που περιέχονται στα συγκεκριμένα απόβλητα (OMWW). Επίσης τα OMWW είναι δύσκολα βιοαποδομήσιμα, αφού είναι πλούσια σε πρωτεΐνες, μεταλλικά άλατα, πολυσακχαρίτες, χουμικά οξέα, επομένως είναι ακατάλληλα για χρήση ως λίπασμα ή αρδευτικό νερό χωρίς να προηγηθεί μια προεπεξεργασία.

Τα χαρακτηριστικά των ελαιουργικών αποβλήτων εξαρτώνται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Τον τρόπο επεξεργασίας (παραδοσιακή ή φυγοκεντρική μέθοδο)
- Την ποικιλία και την ωριμότητα της ελιάς
- Τις κλιματικές και εδαφικές συνθήκες
- Τις καλλιεργητικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται
- Στη χρήση φυτοφαρμάκων ή λιπασμάτων
- Στη γήρανση του δέντρου
- Από την ποιότητα του κασιόγαρου και τον τρόπο δειγματοληψίας του, καθώς τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά μεταβάλλονται με το χρόνο και με τις συνθήκες αποθήκευσης (Χάρη, 2010).

2.6 Απόβλητα ελαιουργείου και περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Η παραγωγή ελαιόλαδου έχει ως άμεση συνέπεια την παραγωγή αποβλήτων (OMWW), τα οποία απαρτίζουν ένα σημαντικό παράγοντα ρύπανσης για το περιβάλλον. Για το λόγο αυτό η εύρεση μεθόδων επεξεργασίας τους κρίζουν άμεσης προτεραιότητας για τις χώρες παραγωγής ελαιόλαδου. Τα κύρια χαρακτηριστικά των αποβλήτων που παράγονται από τον καρπό της ελιάς έχουν ιδιαίτερα υψηλό οργανικό φορτίο, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολα βιοαποδομήσιμα όταν έρθουν σε επαφή με τον αποδέκτη. Επιπρόσθετα η υψηλή περιεκτικότητα των (OMWW) σε πολυφαινόλες προκαλεί βιοτοξικά και φυτοτοξικά φαινόμενα. Έτσι η διάθεση τους στο περιβάλλον οδηγεί σε υποβάθμιση των οικοσυστημάτων.

Η διάθεση των ελαιουργικών αποβλήτων σε υδατικούς αποδέκτες έχει ως άμεση συνέπεια το χρωματισμό των φυσικών υδάτων. Η χρωματική αλλαγή οφείλεται στην οξείδωση των ταννινών, ο οποίες στη συνέχεια πολυμερίζονται σε πολυφαινόλες και δίνουν το χαρακτηριστικό καφέ χρώμα. Οι πολυφαινόλες απομακρύνονται δύσκολα από τις απορροές.



Εικόνα 3: Απόβλητα ελαιουργείου έπειτα από διάθεση σε φυσικό αποδέκτη (ποτάμι) (<https://www.ypaithros.gr/araxovitis-toxiko-apovlito-poros-katsigaros/>).

Είναι άξιο να σημειωθεί ότι τα σάκχαρα που υπάρχουν στα απόβλητα των ελαιουργείων μπορούν να λειτουργήσουν και ως ένα θρεπτικό υπόστρωμα στην επιφάνεια του υδάτινου αποδέκτη. Αυτό έχει ως άμεση συνέπεια την ανάπτυξη ανοξικών συνθηκών, λόγω τις πληθώρας μικροοργανισμών που θα αναπτυχθούν. Οι μικροοργανισμοί θα καταναλώσουν όλο το υπάρχον οξυγόνο προκειμένου να διασπάσουν τα σάκχαρα για την κάλυψη των αναγκών τους. Οι νέοι οργανισμοί που θα αναπτυχθούν θα λειτουργήσουν εις βάρος των ειδή υπαρχόντων, με αποτέλεσμα να υπάρξουν διαταραχές στο οικοσύστημα.

Επιπρόσθετα, οι υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου στα ελαιουργικά απόβλητα μπορεί να οδηγήσουν σε φαινόμενα ευτροφισμού, όταν εκτεθούν στον υδάτινο αποδέκτη, αφού ο φώσφορος λειτουργεί ως θρεπτικό συστατικό για τους φυτικούς οργανισμούς, οι οποίοι με την σειρά τους θα αναπτυχθούν και θα καταναλώσουν μεγάλο μέρος του υπάρχοντος οξυγόνου.

Ακόμα σημαντικό παράγοντα ρύπανσης μπορεί να αποτελέσουν τα λιπίδια που απαρτίζουν το απόβλητο, καθώς δύναται να εναποτίθενται στην επιφάνεια των υδάτων δημιουργώντας μια αδιαπέραστη μεμβράνη δύσκολα διαπερατή από το φως με αποτέλεσμα η ανάπτυξη των φυτών και των μικροοργανισμών να περιορίζεται.



Εικόνα 4: Επιφανειακό στρώμα λιπιδίων που έχει σχηματιστεί έπειτα από διάθεση αποβλήτων ελαιουργείου σε ποτάμι (<http://www.attikos.gr/>).

2.7 Νομοθετικές και πολιτικές παράμετροι για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιουργείου.

Σύμφωνα με το **Φ.Ε.Κ.3924/Β' 7.12.2016** 'Καθορισμός Πρότυπων Περιβαλλοντικών Δεσμεύσεων (ΠΠΔ), κατά κλάδο δραστηριότητας στην Άδεια Εγκατάστασης-Λειτουργίας, για τις δραστηριότητες που εμπίπτουν στο πεδίο εφαρμογής του Ν.3982/2011 και κατατάσσονται στην Β κατηγορία του Άρθρου 1 του Ν. 4014/2011'.

Τα απόβλητα ελαιοτριβείων μετά από προ-επεξεργασία θα πρέπει να οδηγούνται σε εδαφοδεξαμενή. Κατά την προ-επεξεργασία τα απόβλητα θα πρέπει να υποβάλλονται σε:

- Λιποσυλλογή και καθίζηση, η οποία θα έχει τουλάχιστον 3ωρη παραμονή.
- Εξουδετέρωση, με προσθήκη τουλάχιστον 5 κιλών ασβέστη ανά τόνο ελαιόκαρπου ή 2% ανά μονάδα όγκου των υγρών αποβλήτων, στην ανωτέρω στεγανή δεξαμενή ή στην εδαφοδεξαμενή.
- Σε περίπτωση που το προ-επεξεργασμένο απόβλητο δεν οδηγηθεί σε εδαφοδεξαμενές μπορεί να χρησιμοποιηθεί για υδρολίπανση ελαιοδεντρων.

Να σημειωθεί ότι τα παραπάνω αποτελούν εναλλακτικούς τρόπους διάθεσης των υγρών αποβλήτων της παραγωγικής διαδικασίας και θα πρέπει να επιλέγεται τουλάχιστον μία από αυτές, με βάση τις πληροφορίες που έχει δηλώσει ο Φορέας.

2.8 Φαινόλες και απόβλητα ελαιουργείου

Οι φαινόλες αποτελούν ένα από τα κύρια συστατικά της ελιάς, με αντιοξειδωτική δράση στον ανθρώπινο οργανισμό. Επιπρόσθετα έχει αναγνωρισθεί ότι τα απόβλητα ελαιουργείου λόγω της πλούσιας μικροβιακής τους δραστηριότητας μπορούν να αποσπαστούν και να λειτουργήσουν ως μια πρώτη ύλη φυσικού αντιοξειδωτικού για τις βιομηχανίες φαρμάκων και τροφίμων. Παρόλα αυτά ως απόβλητο χρίζουν ιδιαίτερης προσοχής, καθώς λόγω της σύστασής τους είναι δύσκολα βιοαποδομήσιμα όταν διατεθούν στον αποδέκτη. Οι

συγκεντρώσεις των φαινολών στα απόβλητα μπορεί να κυμανθούν από (0,5-24 g/L). Αυτό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τον τρόπο παραγωγής του ελαιόλαδου (παραδοσιακή ή φυγοκεντρική μέθοδο), τον καρπό της ελιάς (βαθμός ωρίμανσης) και το κλίμα της περιοχής συγκομιδής.

Ένα τυπικό είδος φαινόλης που ανιχνεύεται στον καρπό της ελιάς είναι η oleuropein η συγκεκριμένη φαινόλη δεν συναντάται στα απόβλητα ελαιουργείου, καθώς λόγω της ενζυμικής υδρόλυσης που πραγματοποιείται κατά την εξαγωγή του ελαιόλαδου μετασχηματίζεται σε hydroxytyrosol και elenolic οξύ. Κάποια άλλα είδη φαινολών που ανιχνεύονται στα ελαιουργικά απόβλητα είναι οι φαινόλες verbascoside, tyrosol, catechol, 4-methylcatechol, p-hydroxybenzoic acid, vanillic acid, syringic acid και gallic acid. Με κύριους τύπους τις φαινόλες hydroxytyrosol και tyrosol (D'Antuono, 2014)(Καραγεωργός, 2005).

Όπως προαναφέρθηκε οι συγκεντρώσεις των φαινολών παρουσιάζουν διακυμάνσεις. Παρακάτω ακολουθεί Πίνακας 5, στον οποίο αναγράφονται συνοπτικά τα εύρη τιμών των συγκεντρώσεων κάποιων ενδεικτικών φαινολών που συναντώνται στα ΟΜWW.

Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών (Καραγεωργός, 2005).

Φαινολικά συστατικά	Εύρος τιμών (mg/L)
Tyrosol	5-100
Hydroxytyrosol	35-130
Caffeic acid	4-12
Elenolic acid	17-1430
luteolin	2-623
Cinnamic acid	1-118

2.9 Απόβλητα βιομάζας

2.9.1 Φοίνικας



Εικόνα 5: Φοίνικες, σε στάδιο καρποφορίας (<https://www.jardineriaon.com/>).

Ο φοίνικας αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα παράγωγα γεωργικών αποβλήτων. Βρίσκεται κυρίως στις χώρες του Περσικού κόλπου όπως η Σαουδική Αραβία και το Ιράν. Παρόλη την έλλειψη νερού που συναντάται σε αυτές τις περιοχές, ο φοίνικας καλλιεργείται για τον καρπό που παράγει.

Κάθε χρόνο έπεται από το κλάδεμα του φοίνικα, το οποίο χρίζεται αναγκαίο για την καλύτερη ανάπτυξη του φυτού, παράγεται μεγάλο μέρος στερεών αποβλήτων όπως είναι φύλλα και κλαδιά, τα οποία συσσωρεύονται στις γεωργικές εγκαταστάσεις. Το μεγαλύτερο μέρος των αποβλήτων που παράγεται αφήνεται ή καίγεται. Η συγκεκριμένη μέθοδος διαχείρισης μπορεί να έχει επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην υγεία. Έχει παρατηρηθεί ότι η διάθεση των φύλλων του φοίνικα για μεγάλο χρονικό διάστημα στις γεωργικές εγκαταστάσεις προξενεί φαινόμενα πυρκαγιών, καθώς με το πέρασ του χρόνου τα φύλλα έχουν μεγαλύτερη ευφλεκτότητα. Αυτό ισοδύναμοί με τεράστιες καταστροφές στον τομέα της γεωργίας και συγκεκριμένα στο κομμάτι της παραγωγής. Εξίσου τεράστια προβλήματα θα υπάρξουν και στον τομέα της υγείας, καθώς λόγω των αερίων που παράγονται από την καύση, υποβαθμίζεται η ποιότητα του αέρα και συνάμα η υγεία των κατοίκων.

Επομένως κύριο μέλημα είναι η χρησιμοποίηση του συγκεκριμένου αποβλήτου ως μια φυσική πρώτη ύλη για την παραγωγή ανανεώσιμων και βιοδιασπώμενων υλικών. Επιπρόσθετα οι φυτικές ίνες που περιέχουν τα απόβλητα του φοίνικα μπορούν να λειτουργήσουν και ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση τοξικών ουσιών, αλλά και ως προϊόν καύσης (*Jonnoobi, 2019*).

2.9.2 Σύσταση φοίνικα

Ο φοίνικας κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του αποτελείται από κυτταρίνη. Το φυλλώδες τμήμα του χωρίζεται στο κοτσάνι και το φύλλωμα. Η χημική σύσταση του κοτσανιού και του φυλλώματος σε κυτταρίνη, ημι-κυτταρίνη, υγρασία (εκχύλισμα) και τέφρα αναγράφεται στον ακόλουθο Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Πίνακας χημικής περιεκτικότητας (%) για διαφορετικά τμήματα του φοίνικα (*Jonnoobi, 2019*).

Τμήμα φυτού	Κυτταρίνη	Λιγνίνη	Ήμι-κυτταρίνη	Εκχύλισμα	Τέφρα
Φύλλα	40.21	32.2	12.8	4.25	10.54
Κοτσάνι	38.26	22.53	28.17	5.08	5.96

2.10 Θερμική επεξεργασία βιομάζας.

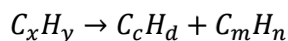
2.10.1 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μια διεργασία θερμικής αποδόμησης, πραγματοποιείται σε κλειστό δοχείο κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και υπό απουσία οξυγόνου. Κατά την πυρόλυση των οργανικών ενώσεων παράγονται προϊόντα υγρής, αέριας και στερεάς μορφής. Αυτό οφείλεται στη θερμική αστάθεια που παρουσιάζουν τα μόρια των οργανικών ενώσεων λόγω της θερμικής διάσπασης και συμπύκνωσης που υφίστατο. Ανάλογα τη θερμοκρασία πυρόλυσης η οργανική ύλη αποδίδει διαφορετικά προϊόντα, συγκεκριμένα:

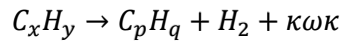
- 100-200 °C, το υλικό υφίσταται ξήρανση και εξάτμιση της υγρασίας του.
- 250°C, οι χημικές ενώσεις που απαρτίζουν το οργανικό υλικό ανάγονται, ακόμα αποδεσμεύουν από το μόριο τους το H₂O και CO₂. Τέλος υφίσταται πολυμερισμός των μακρομορίων και αποθείωση του οργανικού υλικού, δηλαδή διαχωρισμός του H₂S.
- 340 °C, σχάση αλειφατικών ενώσεων και απομάκρυνση αυτών. Να σημειωθεί ότι ως αλειφατικές ενώσεις χαρακτηρίζονται οι οργανικές ενώσεις που ενώνονται μεταξύ τους με ανοιχτή αλυσίδα και όχι με κλειστό δακτύλιο κάποιες από αυτές είναι τα αλκάνια, τα αλκένια, κ.τ.λ. επίσης υφίσταται και απομάκρυνση μεθανίου.
- 380°C, ξεκινάει η φάση της εξανθράκωσης του υλικού (εμπλουτισμός υλικού σε άνθρακα).
- 400°C, πραγματοποιείται σχάση των δεσμών άνθρακα-οξυγόνου και άνθρακα-αζώτου στις οργανικές ενώσεις που απαρτίζουν το υλικό.
- 400-600°C, μετατροπή των οργανικών υλικών σε καύσιμη ύλη και πίσσα (αναφέρεται στις οργανικές ενώσεις πετρελαιογενούς προελεύσεως).
- 600 °C, διάσπαση των οργανικών ενώσεων και μετατροπή αυτών σε θερμικά ανθεκτικότερες ενώσεις, οι οποίες χαρακτηρίζονται από μικρότερες αλυσίδες μορίων. Επίσης δημιουργούνται αρωματικές ενώσεις (παραγωγή βενζολίου).
- >600 °C, πραγματοποιείται αμφιδρογόνωση και σχηματισμός βουτανίου, ακόμα το αιθυλένιο μετατρέπεται σε κυκλοεξάνιο και υφίσταται θερμική αρωματοποίηση βενζολίου και αρωματικών ενώσεων.

Η πυρόλυση σαν διεργασία μπορεί να επεξεργαστεί μικρό όγκο αποβλήτων. Κατά κύριο λόγο εφαρμόζεται για την επεξεργασία πλαστικών, υγειονομικών και ελαστικών αποβλήτων.

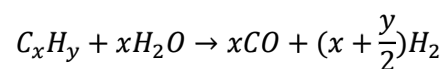
Στα αρχικά στάδια της πυρόλυσης οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι ενδόθερμης φύσεως, επομένως χρειάζονται ενέργεια για να πραγματοποιηθούν. Οι αντιδράσεις αυτές αφορούν μικρής πτητικότητας οργανικά συστατικά, τα οποία μετατρέπονται σε πιο πτητικά.



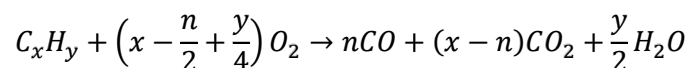
Επιπρόσθετα, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αφυδρογόνωσης (παραγωγή ακόρεστων υδρογονανθράκων), συμπύκνωσης (μετατροπή αερίων σε στερεό ή υγρό) και αντιδράσεις σχηματισμού δακτυλίων (αρωματικές ενώσεις), οι οποίες οδηγούν στη μετατροπή των χαμηλά πτητικών ενώσεων σε στερεό υπόλειμμα (κωκ).



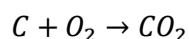
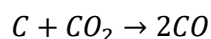
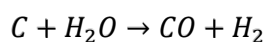
Κατά την πραγματοποίηση των προαναφερθέντων αντιδράσεων παράγονται πτητικά συστατικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πραγματοποίηση δευτερογενών αντιδράσεων με παράγωγα αέρια προϊόντα και κάρβουνο. Επιπρόσθετα, τα οργανικά συστατικά που εμπεριέχονται στο προς πυρόλυση απόβλητο αλληλοεπιδρούν με το νερό που ενδέχεται να υπάρχει παράγοντας H_2 και CO .



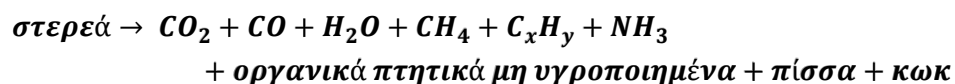
Στη περίπτωση που υπάρχει οξυγόνο (οξειδωτική πυρόλυση) παράγεται CO , σύμφωνα με την αντίδραση



Εν κατακλείδι, το στερεό υπόλειμμα (κώκ), ενδέχεται να εξαερωθεί αντιδρώντας με το νερό, το CO_2 και το O_2 παράγοντας μονοξείδιο, H_2 και CO_2 .



Συμπερασματικά, η πυρόλυση των οξυγονωμένων υδρογονανθράκων λαμβάνοντας όλα τα παραπάνω υπόψιν μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη αντίδραση:



2.10.2 Προϊόντα πυρόλυσης

Τα προϊόντα της πυρόλυσης χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, σε στερεά, υγρά και αέρια:

Τα αέρια προϊόντα αποτελούνται κυρίως από H_2 , CH_4 , CO , CO_2 . Η παραγωγή των αερίων που παράγονται ποικίλει ανάλογα τη φύση του υλικού πυρόλυσης. Τα στερεά παράγωγα αποτελούνται κυρίως από καθαρό άνθρακα και αδρανεί υλικά που υπήρχαν στο υλικό. Τέλος το υγρό κλάσμα που παράγεται αποτελείται κυρίως από καρβοξυλικά οξέα, κετόνες, αλκοόλες και συνθετικούς οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες. Η σύσταση του κλάσματος είναι ελαιώδης, με υψηλή πυκνότητα και ιξώδες.

Είναι άξιο να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών ενώσεων πυρολύεται προσδίδοντας 70-90% πτητικά παράγωγα και 10-25% στερεά παράγωγα, λόγω της περιεκτικότητας του υλικού σε υγρασία και ανόργανα συστατικά τα παραπάνω ποσοστά μετασχηματίζονται σε 60-70% και 30-40% αντίστοιχα. Να αναφερθεί ότι η παραγωγή των προαναφερθέντων προϊόντων καθορίζεται από, την σύσταση του αποβλήτου, τις συνθήκες θέρμανσης, την θερμοκρασία πυρόλυσης και τον χρόνο αντίδρασης (Γιδαράκος, 2021).

2.10.3 Ενεργοποίηση

Κατά την ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος το υλικό υφίστατο αύξηση της πορώδους επιφάνειας και καλύτερη συγκρότηση των μορίων άνθρακα που το απαρτίζουν, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η προσροφητική ικανότητα του υλικού (Kapatel, 2022).

Υπάρχουν δύο είδη ενεργοποίησης η χημική και η φυσική μέθοδος. Κατά την φυσική μέθοδο το υλικό υφίστατο εξανθράκωση των οργανικών ενώσεων, και στη συνέχεια ακολουθείτο ενεργοποίηση του προϊόντος με ατμό ή CO_2 . Οι θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την φυσική μέθοδο ενεργοποίησης είναι αρκετά υψηλές, της κλίμακας των $1000^\circ C$. Εν αντιθέσει η χημική μέθοδος, πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($700^\circ C$) και η ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος γίνεται με την χρήση κάποιου χημικού μέσου.

Έχει παρατηρηθεί ότι η χημική μέθοδος ενεργοποίησης προσδίδει καλύτερα αποτελέσματα προσροφητικότητας σε σχέση με την φυσική μέθοδο, συγκεκριμένα λόγω της επίδρασης του οξέος οι πόροι που σχηματίζονται στην ενεργή επιφάνεια του υλικού είναι μεγαλύτερη, με άμεση συνέπεια την αύξηση της προσροφητικότητας του υλικού και μείωση του χρόνου αντίδρασης (Ahmadpour, 1997). Τα πιο κοινά χημικά που χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος είναι H_3PO_4 , $NaOH$, KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 και $ZnCl_2$. Το KOH μπορεί να ενεργοποιήσει μεγάλο τμήμα της ενεργής επιφάνειας του υλικού ($>2000 m^2/g$), αυξάνοντας τους μικροπόρους που εμπεριέχονται σε αυτή. Το H_3PO_4 μπορεί να ενεργοποίηση συνολικά $1500 m^2/g$ της ενεργής επιφάνειας του υλικού και λειτουργεί ως καταλύτης προστατεύοντας την δομή των πόρων του βιοεξανθρακώματος, αυξάνοντας την αποδοτικότητα του (Kapatel, 2022).

2.11 Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια διεργασία διαχωρισμού, όπου τα μόρια που εμπεριέχονται σε μία ουσία έχουν την τάση να συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (πορώδες μέσο) (Ujile, 2014). Αποτελεί ένα φαινόμενο που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του προσροφητή και έχει κοινό μηχανισμό απομάκρυνσης για οργανικά και ανόργανα απόβλητα.

Όταν το διάλυμα που περιέχει τη προσροφούμενη ουσία έρθει σε επαφή με την ενεργή επιφάνεια του προσροφητή (πορώδες μέσο) πραγματοποιούνται μεταξύ των μορίων δυνάμεις έλξης υγρού-στερεού, οι οποίες συμβάλουν στη συγκέντρωση ή εναπόθεση ορισμένων ουσιών της διαλυμένης ουσίας στην ενεργή επιφάνεια του προσροφητή. Η αλληλεπίδραση του προσροφητή με την προσροφούμενη ουσία χαρακτηρίζεται ως προσρόφηση.

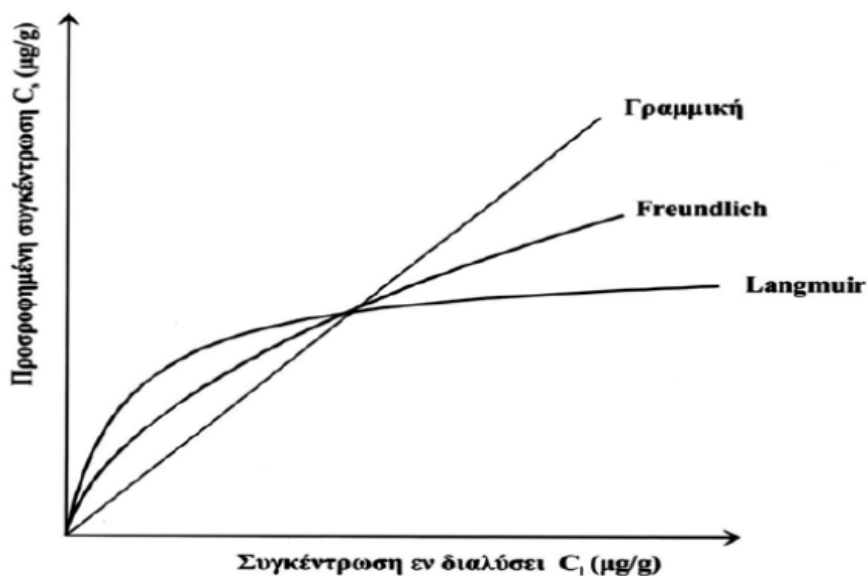
Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσροφητή και της προσροφούμενης ουσίας μπορεί να έχουν φυσικό χαρακτήρα, δηλαδή οι εναπόθεση να οφείλεται σε ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις Van Der Waals μεταξύ των μορίων του προσροφητή και της προσροφούμενης ουσίας. Η χημικό χαρακτήρα, στην περίπτωση αυτή η δέσμευση της προσροφούμενης ουσίας από τον προσροφητή εξαρτάται από το δεσμό των μορίων (ομοιοπολικό, ιοντικό, μεταλλικό) που απαρτίζουν την προσροφούμενη ουσία και τον προσροφητή αντίστοιχα (Rashed, 2012).

Η προσροφητική ικανότητα ενός υλικού αυξάνεται αν επηρεαστούν οι ακόλουθη παράγοντες.

- Μοριακό βάρος, όσο μεγαλύτερο το μοριακό βάρος τόσο καλύτερη προσρόφησή υφίστατο.
- Πλήθος δεσμών που απαρτίζουν τα μόρια του προσροφητή (διπλός δεσμός, δεσμός αλογόνου κ.τ.λ.)
- Αύξηση της πολωσιμότητας των μορίων (Ujile, 2014).

Η διεργασία της προσρόφησης εφαρμόζεται ευρέως στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με τον ενεργό άνθρακα να αποτελεί το πιο διαδεδομένο προσροφητικό υλικό, οργανικών κυρίως ενώσεων, λόγω της αρκετά μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζει ($600-1000 \text{ m}^2/\text{g}$).

Η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από της ισόθερμες προσρόφησης, οι οποίες αποτελούν μαθηματικές σχέσεις που εκφράζουν την αλληλεπίδραση του προσροφητή ανά μονάδα μάζας προσροφούμενης ουσίας, εν συναρτήσει της συγκεντρώσεως του ίδιου συστατικού στο αρχικό προ επεξεργασίας διάλυμα. Η παρούσα διεργασία πραγματοποιείται σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και ισορροπίας (stade state). Οι πιο διαδεδομένες ισόθερμες προσρόφησης είναι η γραμμική, η Freundlich και η Langmuir.



Διάγραμμα 1: Γραφική απεικόνιση των ισόθερμών προσρόφησης γραμμική, Freundlich και Langmuir (Μπούκη, 2008).

2.11.1 Γραμμική ισόθερμή

Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμής είναι:

$$q_e = K_d * C_e$$

Όπου:

- q_e , η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας. (g/g)
- C_e , η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (g/l)
- K_d , συντελεστής γραμμικής προσρόφησης (l/g)

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d εκφράζεται από την κλίση της ευθείας που σχηματίζεται μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας ανά γραμμάριο προσροφητή προς την συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα. Ως εκ τούτου, γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση, μεγάλος συντελεστής K_d , δείχνει ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει έντονη προσρόφηση για το εξεταζόμενο προσροφητικό υλικό. Εν αντιθέσει μικρή κλίση αντιστοιχεί σε μικρό συντελεστή K_d , το οποίο μεταφράζεται και ως χαμηλή προσροφητικότητα του υλικού στην εξεταζόμενη ουσία.

2.11.2 Ισόθερμή Freundlich

Η ισόθερμή Freundlich είναι συχνότερα χρησιμοποιούμενη με εύρος εφαρμογών στη μηχανική περιβάλλοντός και εκφράζεται με την ακόλουθη μορφή:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n}$$

Όπου:

- q_e , η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανα μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (g/g).
- C_e , η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (g/l)
- K_F , ο συντελεστής προσρόφησης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί από το υλικό) $(g/g^*(g/l)^{1/n})$
- $1/n$, αποτελεί εμπειρικό συντελεστή της ισόθερμής Freundlich (αποτελεί ένδειξη της ενεργής προσρόφησης και είναι αδιάστατο μέγεθος).

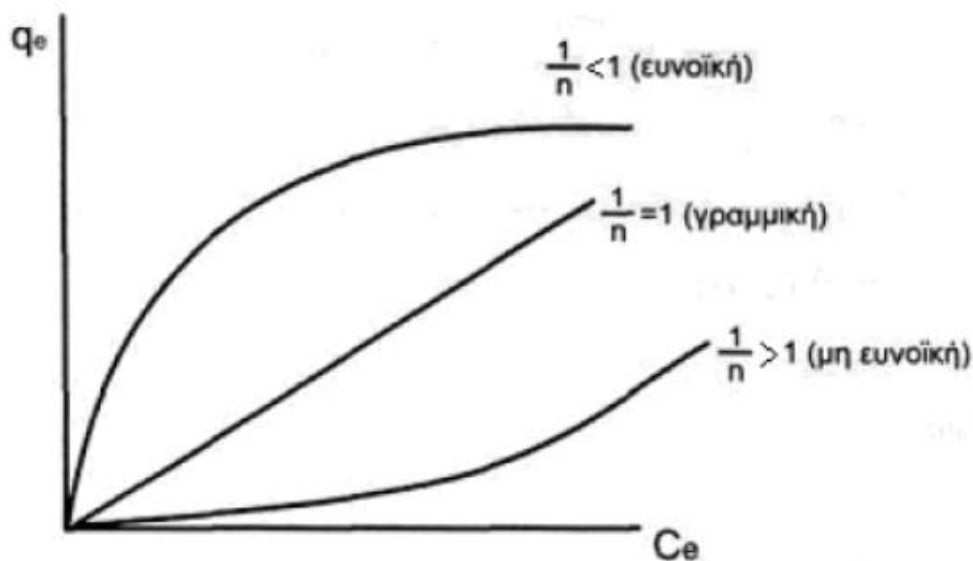
Με βάση την τιμή του $1/n$ διακρίνονται και οι παρακάτω μορφές προσρόφησης

- Αν το $1/n$ τείνει στο μηδέν, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν το $1/n=1$, η ισόθερμη είναι γραμμική ($K_F = K_d$)
- Αν το $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν το $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή

Λογαριθμίζοντας, την έκφραση της εξίσωσης Freundlich προκύπτει η γραμμική της σχέση:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} * \log(C_e)$$

Όπου, οι όροι K_F και $\frac{1}{n}$ μπορούν να προσδιοριστούν από την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων και από την κλίση της ευθείας αντίστοιχα.



Διάγραμμα 2: Ταξινόμηση ισόθερμών προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$ (Μπούκη, 2008).

2.11.3 Ισόθερμή Lagmuir

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Lagmuir είναι η παρακάτω:

$$q_e = \frac{Q * b * C_e}{1 + b * C_e}$$

Όπου:

- q_e , η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανα μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας. (g/g)
- C_e , η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (g/l)
- Q , ο εμπειρικός παράγοντας της ισόθερμης Lagmuir (g/g)
- b , ο συντελεστής κορεσμού της ισόθερμης Lagmuir (l/g)

Η γραμμικοποιημένη μορφή της παραπάνω εξίσωσης γράφεται ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b * Q} + \frac{C_e}{Q}$$

Οι όροι b και Q προσδιορίζονται μέσω γραμμικής παλινδρόμησης, ο όρος $\frac{1}{Q}$ αποτελεί την κλίση της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων. Ενώ το πηλίκο $\frac{1}{b*Q}$ αποτελεί την τεταγμένη επί την αρχή της εκάστοτε ευθείας. Η εφαρμογή της συγκεκριμένης ισόθερμης γίνεται για επεξεργασία αέριων αποβλήτων (Γιδαράκος, 2021).

2.11.4 Προσρόφηση σε στήλες

Η προσρόφηση σε στήλες είναι μια κλασική μέθοδος προσρόφησης, όπου το προσροφούμενο διάλυμα περνάει συνεχόμενα και με σταθερή ροή μέσα από την στήλη. Ο προσροφητής και η προσροφούμενη ουσία βρίσκονται σε επαφή καθ' όλη την μεταφορά του αποβλήτου στη στήλη. Η συγκεκριμένη διεργασία είναι ευρέως διαδεδομένη για την απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων τοξικών και επικίνδυνων ουσιών που εμπεριέχονται στα απόβλητα. Υπάρχουν δυο είδη προσρόφησης σε στήλες. Η προσρόφηση, στην οποία το απόβλητο διέρχεται μέσα στη στήλη σύμφωνα με την φορά της βαρύτητας και η προσρόφηση, στην οποία το απόβλητο διέρχεται αντίθετα αυτής.

Είναι άξιο να σημειωθεί ότι παράγοντες όπως η ταχύτητα με την οποία η προσροφούμενη ουσία διέρχεται μέσα από την στήλη, η ενεργή επιφάνεια του προσροφητή (πορώδες μέσω), αλλά και παράγοντες όπως το pH, το μέγεθος των σωματιδίων που απαρτίζουν τον προσροφητή, η θερμοκρασία, κ.τ.λ. επηρεάζουν τις αναλύσεις και την αποδοτικότητα της μεθόδου.

Τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνολογίας είναι η ικανότητα της να προσροφά μεγάλες ποσότητες ρυπογόνων ουσιών καθιστώντας την έτσι ως μια αξιόλογη μέθοδο για βιομηχανική χρήση. Τα μειονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η μείωση της αποδοτικότητας του προσροφητή, η οποία οφείλεται στην ανεξέλεγκτη ροή σωματιδίων από το απόβλητο, τα οποία επικάθονται στα ενεργά κέντρα του προσροφητή μειώνοντας την ικανότητα του να συγκρατεί ουσίες. Επιπρόσθετα για την υλοποίηση της συγκεκριμένης μεθόδου απαιτείται εξειδικευμένος εξοπλισμός και προσομοίωση των παραγόντων που τείνουν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση του προσροφητή και την αλληλεπίδραση αυτού με την προσροφούμενη ουσία. Η προσομοίωση πραγματοποιείται με ισόθερμες καμπύλες, για κάθε εξεταζόμενη παράμετρο. Οι ισόθερμες προσρόφησης εκφράζουν την ποσότητα της εξεταζόμενης ουσίας, που έχει προσροφήσει ανά γραμμάριο μάζας προσροφητικού υλικού (Patel, 2021).

2.11.5 Προσροφητικά μέσα

Η προσρόφηση κατατάσσεται σε τρεις κατηγορίες. Την προσρόφηση που γίνεται με φυσικά προσροφητικά, με συνθετικά και ημι-συνθετικά υλικά. Η φυσική προσρόφηση χρησιμοποιεί ως προσροφητή μεταλλεύματα όπως αργίλιο, άνθρακα, ζεόλιθο, κ.τ.λ. Τα συγκεκριμένα φυσικά υλικά, είναι αρκετά οικονομικά και σε σχετική αφθονία. Επιπρόσθετα, έχουν την ικανότητα τροποποίησης και ενίσχυσης της προσροφητικής τους ικανότητας. Τα συνθετικά προσροφητικά υλικά παρασκευάζονται από γεωργικά, οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα, ιλύς από βιολογικό καθαρισμό. Τα συγκεκριμένα προσροφητικά υλικά συντίθεται στα εργαστήρια χρησιμοποιώντας ποικίλα διεργασιών, έτσι ώστε να αυξήσουν την προσροφητική ικανότητα. (Ujile, 2014). Τέλος τα ημι-συνθετικά προσροφητικά υλικά είναι φυσικά υλικά στα οποία έχει προηγηθεί μια φυσικοχημική επεξεργασία για να μπορέσουν να αναπτύξουν πορώδη επιφάνεια. Τα πλεονεκτήματα των συγκεκριμένων προσροφητών είναι το χαμηλό κόστος, η ανάκτηση μετάλλων και η αναγέννηση του προσροφητή (Patel, 2019).

Είναι άξιο να σημειωθεί ότι ανάλογα με το υλικό από το οποίο παρασκευάζεται ο προσροφητής διαμορφώνει διαφορετικά χαρακτηριστικά ως προς το πορώδες τη δομή των πόρων και την επιφάνεια του. Μερικά υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητές είναι φλούδες φρούτων, φύκια, τύρφη, πριονίδια, κέλυφος από καρύδια και άλλα υλικά πλούσια σε ταννίνες (Ujile, 2014).

3 Πειραματικό μέρος

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή έγινε παρασκευή βιοεξανθρακώματος, από φύλλα φοίνικα, με σκοπό την απομάκρυνση φαινολών από απόβλητα τριφασικού ελαιουργείου. Μετά την παρασκευή του βιοεξανθρακώματος, ακολούθησαν πειράματα προσρόφησης σε στήλες. Στα δείγματα που συλλέχθηκαν, τα οποία αποτελούσαν το διήθημα των στηλών προσρόφησης, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών, έτσι ώστε να ελεγχθεί η αποδοτικότητα του βιοεξανθρακώματος, ως προς την προσροφητικότητα του. Η αποδοτικότητα του βιοεξανθρακώματος ελέγχθηκε για διαφορετικές φυσικοχημικές παραμέτρους. Συγκεκριμένα για διαφορετική αραίωση αποβλήτου και διαφορετικές ταχύτητες διήθησης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε συλλογή του είδη χρησιμοποιημένου βιοεξανθρακώματος, με σκοπό την ανάκτηση της προσροφητικής του ικανότητας και της επαναχρησιμοποίησης του ως προσροφητικό υλικό.

3.1 Επεξεργασία αποβλήτου.

3.1.1 Προ-επεξεργασία φύλλων φοίνικα

Αρχικά πραγματοποιείται τεμαχισμός των φύλλων και τοποθέτηση αυτών σε φούρνο ξήρανσης για 24 ώρες στους 105 °C με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Έπειτα ακολουθεί η άλεση των φύλλων σε μαχαιρόμυλο της εταιρείας FRITSCH, με σκοπό την παρασκευή υλικού με διάμετρο κόκκων μικρότερων των 500 μm. Μετά το πέρας της διεργασίας, το υλικό είναι έτοιμο για περαιτέρω επεξεργασία. Για την αποφυγή δεσμεύσεως υγρασίας, το υλικό αποθηκεύεται σε σακουλάκια.



Εικόνα 6: Φύλλα φοίνικα πριν από την επεξεργασία.



Εικόνα 7 : Απεικόνιση φοίνικα έπειτα από τα στάδια της ξήρανσης και της άλεσης.

Το προϊόν άλεσης οδηγείται προς πυρόλυση, με σκοπό την παρασκευή του βιοεξανθρακώματος. Το υλικό τοποθετείτε σε χωνευτήρια, όσο τον δυνατόν πιο πεπιεσμένα, για να περιοριστεί η ποσότητα του οξυγόνου στα διάκενα του υλικού και οδηγείται σε προ-θερμασμένο κλίβανο για 4h και σε θερμοκρασία 600 °C (χρόνος προ-θέρμανσης 20 min). Να σημειωθεί ότι τα χωνευτήρια είναι πορσελάνινα για να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και κλείνουν με πορσελάνινο καπάκι, έτσι ώστε η εξανθράκωση του φοίνικα στο εσωτερικό του χωνευτηρίου να γίνεται κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Για τον προσδιορισμό της αποδόσεως της διεργασίας επιτυγχάνεται μέτρηση της καθαρής ποσότητας που τοποθετείται στο χωνευτήριο μέσω ζυγαριάς ακριβείας 'HR-200' της AND. Ο προσδιορισμός του καθαρού βάρους και της αποδόσεως της διεργασίας γίνεται μέσω των ακόλουθων τύπων:

$$\text{καθαρό βάρος (g)} = W_{\text{ολικό}} - W_{\kappa} - W_{\chi}$$

$$\text{απόδοση (\%)} = \frac{\text{καθαρό βάρος πριν την πυρόλυση}}{\text{καθαρό βάρος μετά την πυρόλυση}} * 100\%$$

- W_{κ} , το βάρος του καπακιού
- W_{χ} , το βάρος του χωνευτηρίου
- $W_{\text{ολικό}}$, το βάρος του χωνευτηρίου με το υλικό και το καπάκι

Μετά το πέρας 4 ωρών τα χωνευτήρια αφαιρούνται από το κλίβανο, αφήνονται σε μεταλλικές βάσεις έως ότου έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και ζυγίζονται. Ακολουθεί συλλογή του βιοεξανθρακώματος από τα χωνευτήρια και αποθήκευση αυτού σε σακουλάκια.

Μετά την πυρόλυση ακολουθεί η διαδικασία της ενεργοποίησης του βιοεξανθρακώματος. Η ενεργοποίηση πραγματοποιείται με χρήση ισχυρής βάσης και γίνεται για να αυξηθεί η

προσροφητική ικανότητα του υλικού. Συγκεκριμένα το χημικό αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται είναι το καυστικό κάλιο (KOH).

Σε ένα χωνευτήριο τοποθετείται το βιοεξανθράκωμα και προστίθεται σε αυτό ποσότητα κονιοποιημένου KOH (αναλογία 1:4), να σημειωθεί ότι η κονιορτοποίηση του KOH πραγματοποιείται σε γουδί. Στη συνέχεια, για την ενσωμάτωση της βάσης στο βιοεξανθράκωμα προστίθεται μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού. Τα χωνευτήρια ζυγίζονται, κλείνονται με τα αντίστοιχα καπάκια και στη συνέχεια τοποθετούνται σε προθερμασμένο κλίβανο (χρόνος προθέρμανσης 1h), για 4h στους 800 °C. Μετά το πέρας των 4 ωρών τα χωνευτήρια αφαιρούνται από το φούρνο και τοποθετούνται σε μεταλλικές βάσεις έως ότου έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, τα χωνευτήρια ζυγίζονται και το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα που εμπεριέχουν τοποθετείται σε σακουλάκια.



Εικόνα 8: Απεικόνιση διαδικασίας ενεργοποίησης του βιοεξανθράκωματος με καυστικό κάλιο.

Λόγω της προσθήκης της βάσης το pH του βιοεξανθράκωματος έχει αυξηθεί. Για την ρύθμιση του pH γίνεται προσθήκη οξέος (HCl), συγκέντρωσης 0,1 M. Συγκεκριμένα, σε μια κωνική φιάλη των 500 ml προστίθενται 35-40 g βιοεξανθράκωματος. Στη συνέχεια, με την χρήση σιφονιού προστίθενται σταδιακά 10 ml HCl, μετά την προσθήκη του οξέος ακολουθεί συμπλήρωση της κωνικής με απιονισμένο νερό μέχρι τα 400 ml και χειροκίνητη ανάδευση του διαλύματος που προκύπτει για περίπου 5 min. Μετά το πέρας των πέντε λεπτών η κωνική σφραγίζεται με parafilm και τοποθετείται σε τράπεζα ανάδευσης 'GFL 3015' για 24 h.



Εικόνα 9: Απεικόνιση διαλύματος βιοεξανθράκωματος με οξύ, πριν από το στάδιο του ξεπλύματος (Papadopoulou, 2021).

Μετά το πέρας των 24 h λόγω της προσθήκης του οξέος και της αναδεύσεως υφίστατο πτώση της τιμής του pH κοντά στο 3. Επομένως ακολουθείται διήθηση του βιοεξανθρακώματος και ξέπλυμα αυτού με απιονισμένο νερό, έτσι ώστε κάποια ποσότητα του οξέος να εξουδετερωθεί και το βιοεξανθράκωμα να αποκτήσει μια τελική τιμή pH περίπου στο 8.

Κατά το ξέπλυμα το βιοεξανθράκωμα τοποθετείται σε κεραμικό σκεύος, το οποίο έχει την μορφή χωνιού. Να σημειωθεί ότι στο εσωτερικό του κεραμικού σκεύους έχει τοποθετηθεί διηθητικό χαρτί, έτσι ώστε να αποφευχθεί η απώλεια υλικού. Το χωνί με το βιοεξανθράκωμα τοποθετείται πάνω σε κωνική φιάλη, η οποία είναι συνδεδεμένη με αντλία κενού της εταιρίας 'PALL'. Ακολουθεί η ενεργοποίηση της αντλίας και το ξέπλυμα του βιοεξανθρακώματος με απιονισμένο νερό. Το ξέπλυμα σταματάει όταν το νερό που έχει περάσει από το βιοεξανθράκωμα έχει pH περίπου στο 8. Αυτό σημαίνει ότι και το pH του βιοεξανθρακώματος έχει φτάσει στην επιθυμητή τιμή. Η μέτρηση του pH πραγματοποιείται με το όργανο της εταιρίας CRISON INSTRUMENTS S.A.



Εικόνα 10 : Διαδικασία ξεπλύματος βιοεξανθρακώματος με απιονισμένο νερό (Papadopoulou , 2021).

3.2 Προ-επεξεργασία κασίγαρου

Ο κασίγαρος αποτελεί ένα πυκνό απόβλητο, καθώς μεγάλο μέρος αυτού απαρτίζεται από στερεά οργανικής κι ανόργανης φύσεως. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία του αποβλήτου, με στόχο την εκπόνηση των πειραμάτων. Συγκεκριμένα, στο αρχικό απόβλητο πραγματοποιήθηκε μια αραίωση 1/20 και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση του αποβλήτου από κόσκινο διαμέτρου πόρων 63 μm , με στόχο την απομάκρυνση των στερεών. Το διήθημα συλλέχθηκε στην ογκομετρική φιάλη, όπου έγινε η αραίωση. Κατά την διήθηση μεγάλο μέρος των στερεών κατακρατείται με αποτέλεσμα η στάθμη του αποβλήτου στην ογκομετρική να είναι μικρότερη από ότι στην αρχική κατάσταση. Επομένως, επιτυγχάνεται συμπλήρωση της διαφοράς με απιονισμένο νερό. Το τελικό διάλυμα που προκύπτει είναι έτοιμο για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.



Εικόνα 11 : Απόβλητο κασίγαρου μετά την επεξεργασία.

3.3 Πειράματα σε στήλες.

Σκοπός των συγκεκριμένων πειραμάτων είναι η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος για διαφορετικές ταχύτητες ροής και αραιώσεις του αποβλήτου. Για την κατασκευή των στηλών εκτός από το βιοεξανθράκωμα χρειάστηκε και άμμος, έτσι ώστε η διαστρωμάτωση των υλικών στις στήλες και η διείσδυση του αποβλήτου στο βιοεξανθράκωμα να είναι ομαλή.

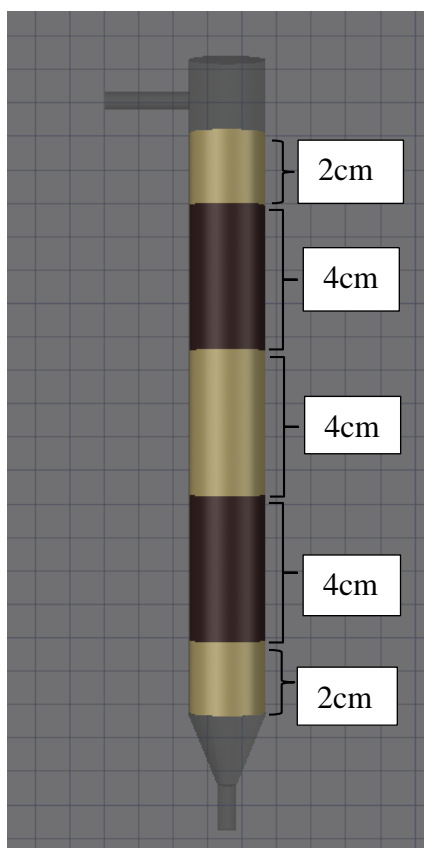
Πριν την ενσωμάτωση της άμμου στις στήλες προσρόφησης ακολουθήθηκε μια προεργασία αυτής. Συγκεκριμένα, η άμμο τοποθετήθηκε σε τσίγκινα δοχεία και ξηράθηκε σε κλίβανο θερμοκρασίας 105 °C για 24 h, με στόχο την απομάκρυνση της υγρασίας. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε κοσκίνισμα της άμμου με κόσκινο διαμέτρου πόρων 1 mm. Η άμμος που διηθήθηκε ξεπλύθηκε με διάλυμα HNO_3 με στόχο τον καθαρισμό της.

Για την παρασκευή του διαλύματος, έγινε προσθήκη 50 ml HNO_3 σε ογκομετρική των 1000 ml η υπόλοιπη ογκομετρική συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό. Μετά την προσθήκη του οξέος στην άμμο, επαναλαμβάνεται δεύτερο ξέπλυμα αυτού με 1 L απιονισμένου νερού. Το τελικό προϊόν τοποθετείται σε τσίγκινα δοχεία και οδηγείται προς ξήρανση για 24 h με στόχο την απομάκρυνση της υγρασίας, μετά το πέρας των 24 ωρών η άμμος είναι έτοιμη για χρήση.

Οι στήλες που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεκπεραίωσή των πειραμάτων είναι δύο σε αριθμό και έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Υλικό κατασκευής: γυαλί
- Μήκος: 25 cm
- Διάμετρος: 2 cm

Ακόμα να σημειωθεί ότι οι στήλες έχουν δύο εξόδους. Στη μια έξοδο, η οποία βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης, εισέρχεται το απόβλητο διαμέσου αντλίας ενώ στη δεύτερη έξοδο, που βρίσκεται στο πάνω μέρος της στήλης, γίνεται η συλλογή του διηθήματος.



Εικόνα 13: 3D απεικόνιση της στήλης προσρόφησης σε πρόγραμμα σχεδίασης Autocad.



Εικόνα 12: Αντλία GILSON.

3.4 Πειράματα αραιώσεων και ταχυτήτων ροής

Πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα με τρεις διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου, με αναλογία 1/30, 1/50 και 1/70 (δύο επαναλήψεις).

Για την διοχέτευση του αποβλήτου στις στήλες χρησιμοποιήθηκε περισταλτική αντλία της εταιρίας GILSON, η ροή με την οποία το απόβλητο διαρρέονταν εμμέσου της στήλης ήταν 1 mL/min. Στην πάνω έξοδο της στήλης, συνδέθηκαν σωληνάκια τα οποία κατέληγαν σε πλαστικά δοχεία (falcon), εκεί γίνονταν και η περισυλλογή των δειγμάτων ανά 15 λεπτά. Να σημειωθεί ότι στο εσωτερικό κάθε falcon υπήρχε διηθητικό χαρτί για την κατακράτηση τυχόν στερεών που ενδέχεται να περνούσαν εμμέσου του αποβλήτου από τη στήλη (άνθρακας, άμμο). Στα δείγματα που συλλέχθηκαν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φαινολών, χρώματος και pH, με στόχο την μελέτη της αποδόσεως της στήλης για τις διάφορες αραιώσεις.

Στο δεύτερο κύκλο πειραμάτων μελετήθηκε η αποδοτικότητα του προσροφητικού υλικού για διαφορετικές ταχύτητες ροής. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για διαφορετικές παροχές 1 mL/min, 1.5 mL/min, 2 mL/min. Όπως και στην πρώτη σειρά πειραμάτων ακολούθησαν μετρήσεις φαινολών, χρώματος και pH για τα δείγματα που συλλέχθηκαν.

3.5 Αναγέννηση εξαντλημένου βιοεξανθρακώματος

Μετά την εκπόνηση των πειραμάτων ακολούθησε αναγέννηση του προσροφητικού υλικού. Με τον όρο αναγέννηση εκφράζεται η ανάκτηση της προσροφητικής ικανότητας του βιοεξανθρακώματος, που χρησιμοποιήθηκε για τους δύο προηγούμενους κύκλους πειραμάτων, (πειράματα αραιώσεων και ταχυτήτων ροής).

Για την αναγέννηση, το είδη χρησιμοποιημένο βιοεξανθράκωμα αναμείχθηκε με νερό για τη δημιουργία πάστας. Στη συνέχεια, ακολουθεί η ζύγιση των χωνευτηρίων και η τοποθέτησή τους σε προ-θερμασμένο φούρνο στους 800 °C για 2 h (χρόνος προθέρμανσης 1 h). Μετά το πέρας 2 ωρών τα χωνευτήρια τοποθετούνται σε μεταλλική βάση για να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έπειτα ζυγίζονται και το αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα τοποθετείται σε σακουλάκια για την εκπόνηση των πειραμάτων.

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 4 κύκλοι πειραμάτων αναγέννησης. Συγκεκριμένα, μετά το τέλος κάθε πειράματος ακολουθούσε η συλλογή του βιοεξανθρακώματος από την στήλη και η αναγέννηση αυτού, για την πραγματοποίηση του επόμενου πειράματος. Στα δείγματα που συλλέγονταν από κάθε πείραμα πραγματοποιούνταν μετρήσεις χρώματος και φαινολών για να προσδιοριστεί η συμπεριφορά και η απόδοση της προσρόφησης του αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.



Εικόνα 14 : Απεικόνιση εκτέλεσης πειράματος.

3.6 Μέτρηση φαινολών, χρώματος και pH

3.6.1 Προσδιορισμός ολικών φαινολών (TPh)

Σε ογκομετρική τον 25 mL, στην οποία περιέχονται 5 mL αποβλήτου προστίθενται 0,25 mL αντιδραστηρίου Follin-Ciocalteu συγκεντρώσεως 2 N. Μετά την προσθήκη του αντιδραστηρίου πραγματοποιείται έντονη ανάδευση για περίπου 3 sec. Στη συνέχεια ακολουθεί προσθήκη διαλύματος σόδας Na_2CO_3 (35% w/w) και γέμισμα της ογκομετρικής μέχρι την χαραγή με απιονισμένο νερό.

Το τελικό διάλυμα αφήνεται για μια ώρα στο σκοτάδι. Μετά το πέρας της μίας ώρας πραγματοποιείται μέτρηση απορρόφησης των ολικών φαινολών με τη χρήση φασματοφωτόμετρου της εταιρίας SHIMADZU UV (mini 1240), σε μήκος κύματος 725 nm. Μικρή ποσότητα αντιδραστηρίου τοποθετείται σε γυάλινη κυψελίδα και στη συνέχεια στην υποδοχή του οργάνου για την πραγματοποίηση της μέτρησης. Να σημειωθεί ότι για τον μηδενισμό του οργάνου γίνεται χρήση τυφλού διαλύματος, για την παρασκευή του οποίου ακολουθείται ακριβώς η ίδια μέθοδος, όπως και με το απόβλητο με μόνη διαφορά την αντικατάσταση του αποβλήτου με απιονισμένο νερό.

Ο προσδιορισμός της συγκεντρώσεως του διαλύματος σε φαινόλες γίνεται μέσω καμπύλης βαθμονόμησης. Η καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευάζεται από διάλυμα καφεϊκού οξέος σε μείγμα μεθανόλης και νερού, στην οποία αναγράφονται οι τιμές απορρόφησης για τις συγκεντρώσεις 0, 10, 20, 30, 40 και 50 mg/L.

Οι ολικές πολυφαινόλες που απαντώνται στα δείγματα (total polyphenols TPh) είναι εκφρασμένες σε ισοδύναμα καφεϊκού οξέος (mg/L).



Εικόνα 15: Διαδικασία παρασκευής διαλύματος Follin για προσδιορισμό φαινολών.



Εικόνα 16: Φασματοφωτόμετρο SHIMADZU UV (mini 1240).

3.6.2 Μέτρηση χρώματος

Η μέτρηση του χρώματος πραγματοποιείται με φασματοφωτόμετρο της εταιρίας SHIMADZU UV (mini 1240). Ο μηδενισμός του οργάνου γίνεται με απιονισμένο νερό. Μικρή ποσότητα αποβλήτου τοποθετείται σε γυάλινη κυψελίδα και οδηγείται στην υποδοχή του οργάνου. Η μέτρηση της απορρόφησης του χρώματος γίνεται στα 580 nm.

3.6.3 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH μετρήθηκε τόσο πριν όσο και μετά την διεκπεραίωση των πειραμάτων. Χρησιμοποιήθηκε το όργανο pH 25 της εταιρίας CRISON INSTRUMENTS.



Εικόνα 17: Όργανο μέτρησης pH.

4 Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Απόδοση πυρόλυσης υλικού.

Η διαφορά του καθαρού βάρους που παρουσιάζουν τα χωνευτήρια πριν και μετά την διεκπεραίωση κάθε διεργασίας χαρακτηρίζουν την απόδοση αυτής. Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται τα αποτελέσματα της αποδόσεως για την πυρόλυση.

Πίνακας 7: Απόδοση πυρόλυσης.

διεργασία	απόδοση %
πυρόλυση	29.46

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι κατά την διαδικασία της πυρόλυσης το υλικό έχει απώλειες. Η διαφορά αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς κατά την διεργασία της πυρολύσεως πραγματοποιείται πληθώρα αντιδράσεων, με τη μετατροπή της οργανικής υλικής σε άνθρακα. Οι αντιδράσεις αυτές στο σύνολο τους δίνουν προϊόντα υγρής και αέριας μορφής και ένα μέρος αυτών αποτελούν το στερεό βιοεξανθράκωμα, εξού και το μικρό ποσοστό αποδόσεως.

4.2 Σύσταση κασίγαρου

Το απόβλητο συλλέχθηκε από τριφασικό ελαιουργείου, απ' την περιοχή Μουρνιών του Νομού Χανίων την περίοδο Νοεμβρίου 2021, όπου είναι και ο μήνας συγκομιδής της ελιάς. Επειδή ο κασίγαρος αποτελεί ένα δύσκολο απόβλητο με ιδιαίτερα πυκνή σύσταση, για τον καλύτερο προσδιορισμό των ποιοτικών χαρακτηριστικών του πραγματοποιήθηκε μια περαιτέρω αραίωση στο δείγμα 1/50 και στη συνέχεια επιτεύχθηκαν μετρήσεις χρώματος, φαινολών και pH.

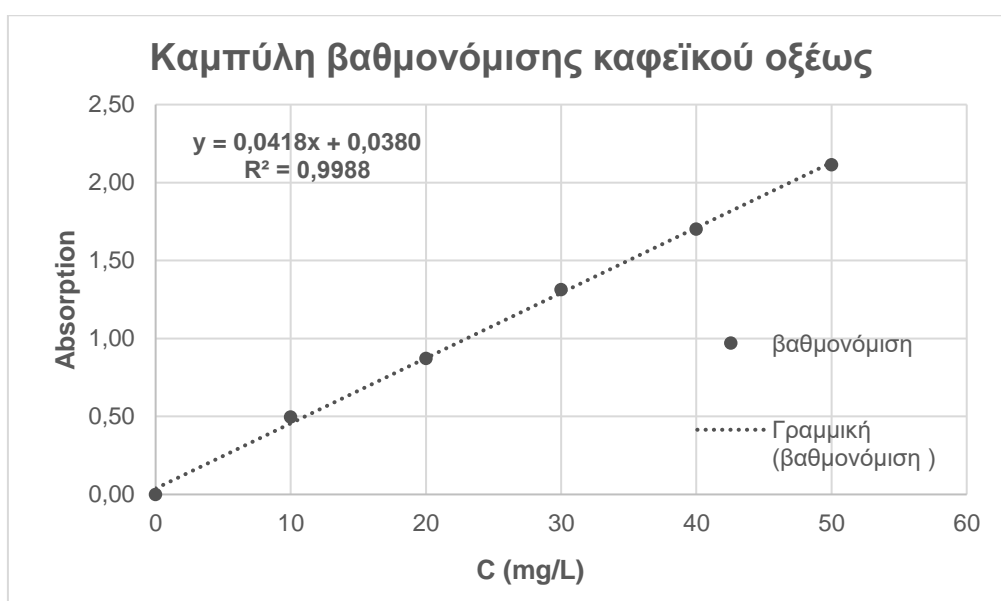
Πίνακας 8: Απορρόφηση χρώματος και φαινολών για διαφορετικές για αραίωση 1/50.

Absorption	1/50
Color	0.245
Phenols	0.833
pH	5.48

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φαινολών έγινε με την χρήση καμπύλης βαθμονόμησης καφεϊκού οξέος, στην οποία αποτυπώνονται οι τιμές συγκέντρωσής του οξέος για διαφορετικές τιμές απορρόφησης.

Πίνακας 9: Τιμή συγκέντρωσης καφεϊκού οξέος για διαφορετικές τιμές απορρόφησης.

Καμπύλη Βαθμονόμησης	Απορρόφηση
$C \left(\frac{mg}{L} \right)$	
0	0.0000
10	0.4960
20	0.8730
30	1.3130
40	1.7020
50	2.1150



Διάγραμμα 3: Καμπύλη βαθμονόμησης καφεϊκού οξέος.

Παρακάτω ακολουθεί ο Πίνακας 10 συγκέντρωσης – αραίωσης. Η συγκέντρωση προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της εξίσωσης που προκύπτει από την γραμμής τάσης ($y = 0.0418x + 0.038$), όπου x η συγκέντρωση ολικών φαινολών και y η απορρόφηση. Να σημειωθεί ότι η τιμή της συγκέντρωσης πολλαπλασιάστηκε με τον αντίστοιχο βαθμό αραίωσης (50), έτσι ώστε να παρθεί η συγκέντρωση του πρότυπου αποβλήτου.

Πίνακας 10: Προσδιορισμός ολικών φαινολών.

	1/50
$C \left(\frac{mg}{L} \right)$	19.007
$Raw \left(\frac{mg}{L} \right)$	950.4

Επομένως, ο τελικός πίνακας των χαρακτηριστικών του αποβλήτου έχει ως εξής:

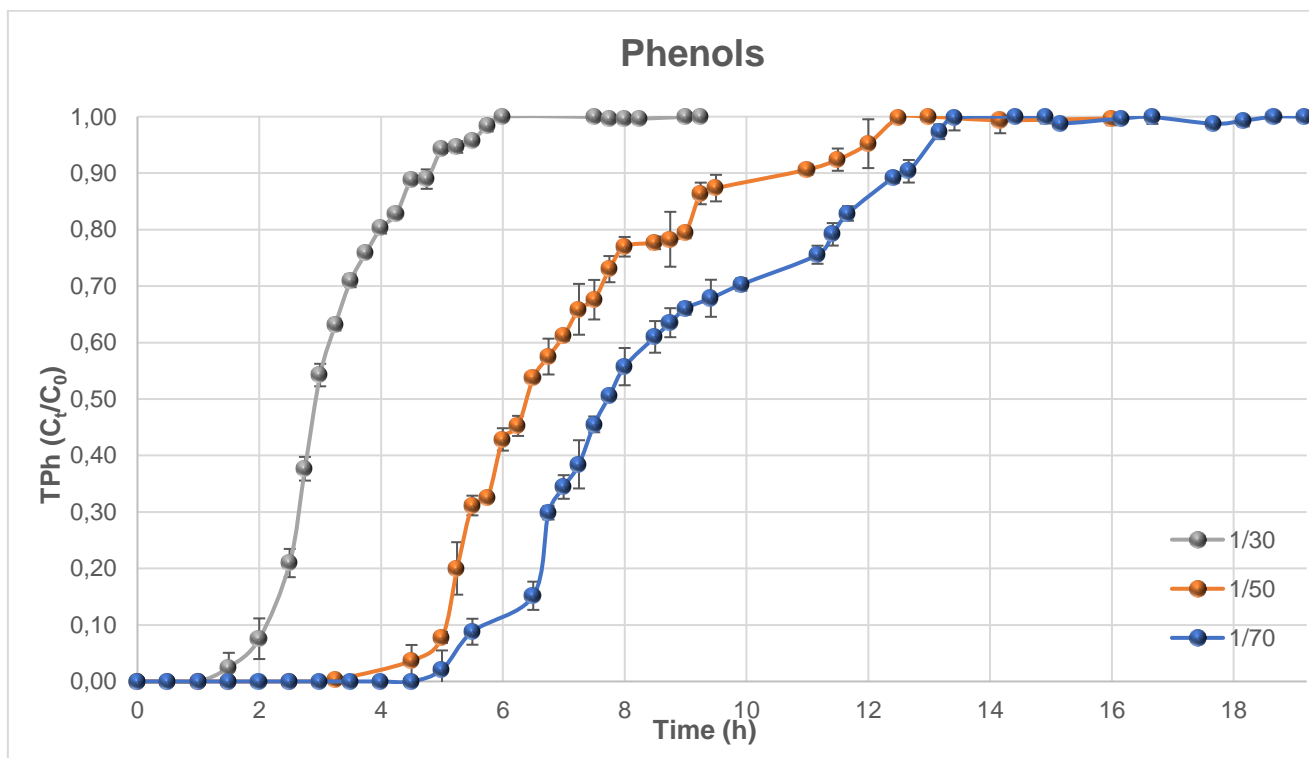
Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών αποβλήτου.

Color	0.245
Phenols ($\frac{mg}{L}$)	950.4
pH	5.48

4.3 Πειράματα σε στήλες

4.3.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου

Αρχικά, ελέγχθηκε η αποδοτικότητα των στηλών προσρόφησης για τρεις διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου. Συγκεκριμένα για 1:30, 1:50 και 1:70, τα αποτελέσματα των πειραμάτων απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4. Να σημειωθεί ότι η ταχύτητα ροής του αποβλήτου στη στήλη ήταν 1 mL/min.



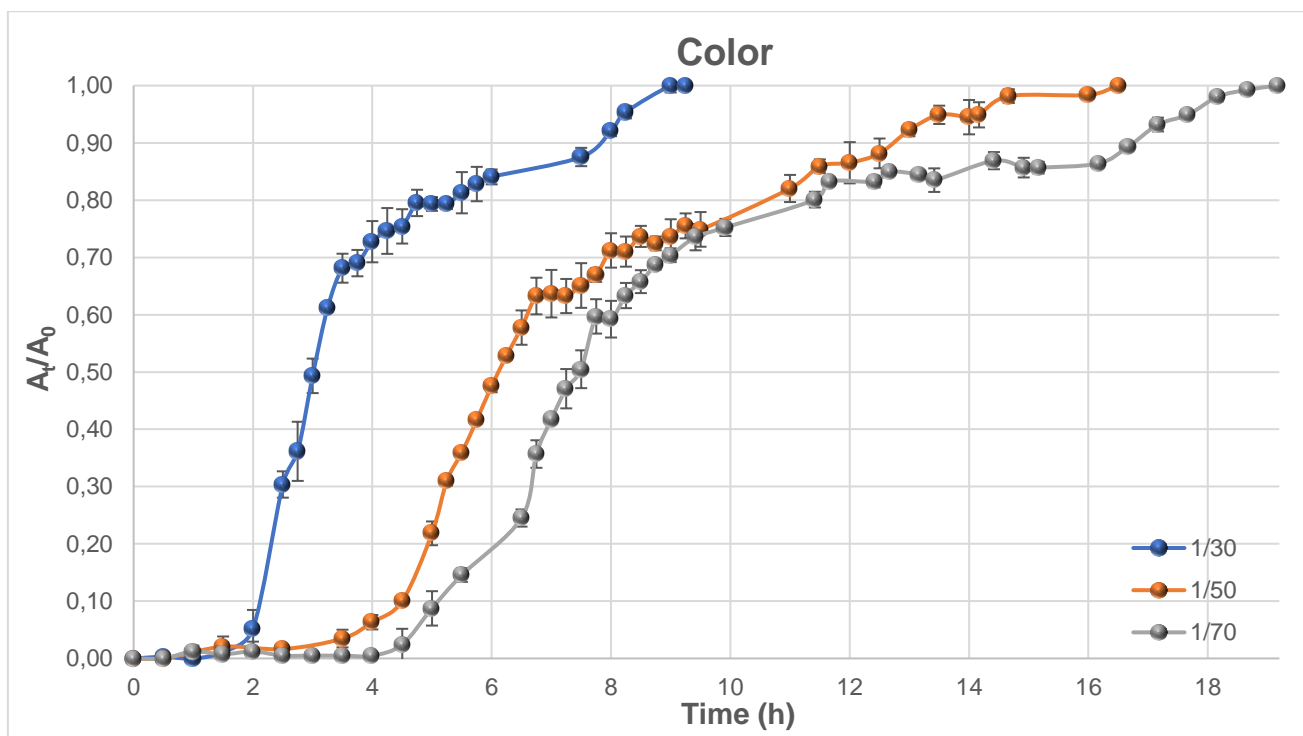
Διάγραμμα 4: Καμπύλες προσρόφησης για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου.

Από το παραπάνω Διάγραμμα 4 διεξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Αρχικά, όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός αραιώσης, ο χρόνος κορεσμού αυξάνεται. Αναλυτικότερα, για την αραιώση 1/30 ο κορεσμός του φίλτρου επήλθε στο διάστημα των 6 ωρών, ενώ για τις αραιώσεις 1/50 και 1/70 στα διαστήματα των 12.5 h και 13.4 h αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι για μεγάλες αραιώσεις ο κορεσμός του φίλτρου επέρχεται ομαλότερα με μικρή και σταδιακή απομάκρυνση των φαινολών, εν αντιθέσει για μικρές αραιώσεις η απομάκρυνση των φαινολών και ο κορεσμός του βιοεξανθρακώματος είναι απότομος (μεγάλη κλίση καμπύλης) και αρκετά γρήγορος.

Η παραπάνω συμπεριφορά είναι αναμενόμενη, καθώς για μεγάλες αραιώσεις η περιεκτικότητα του αποβλήτου σε οργανικά, μακρομόρια, χουμικά οξέα, αρωματικές ενώσεις κ.τ.λ. είναι μικρή. Επομένως και ο κορεσμός του βιοεξανθρακώματος θα επέρχεται σε πιο αργούς ρυθμούς.

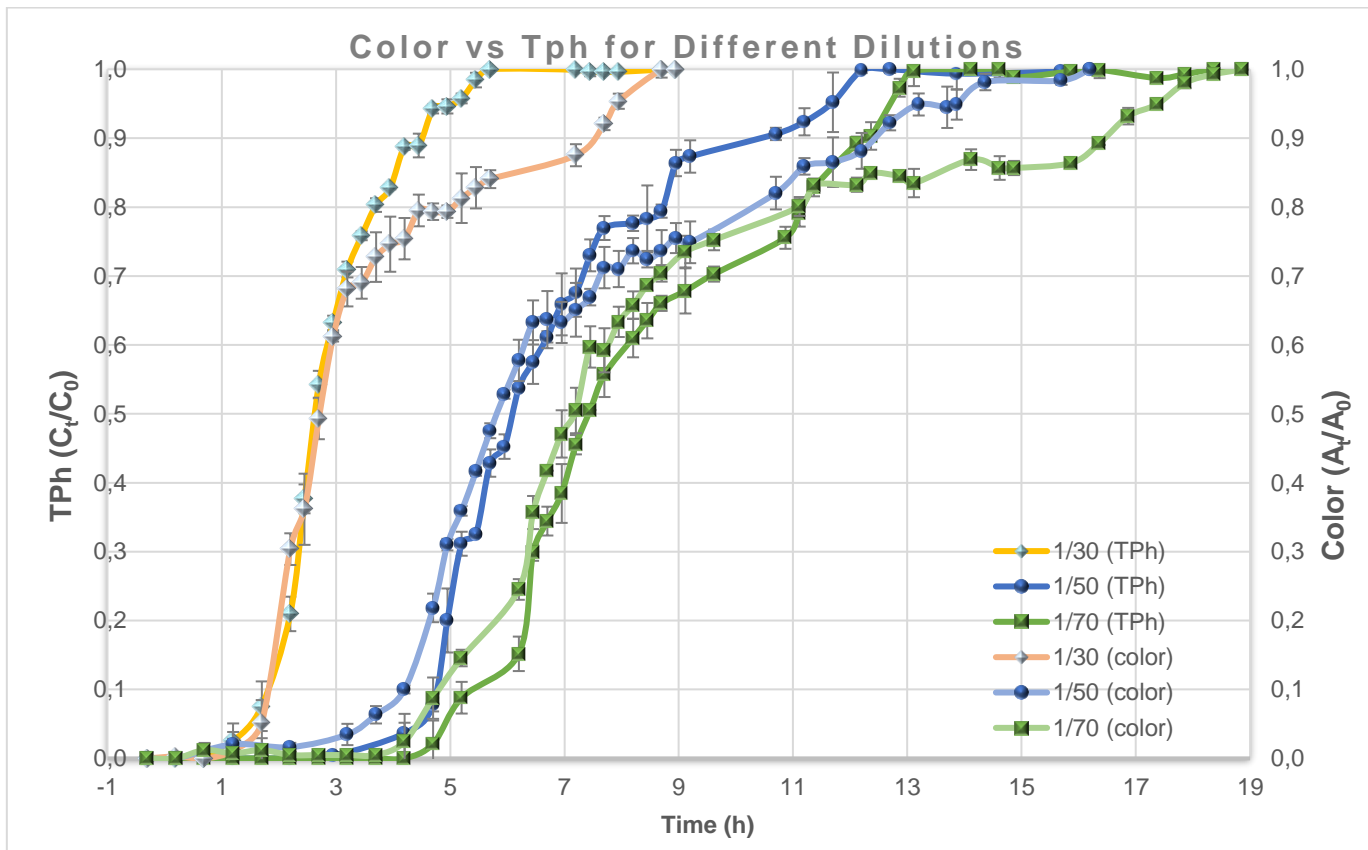
Επιπρόσθετα, ακολουθεί κατασκευή δυο ακόμα διαγραμμάτων. Το ένα αφορά την απομάκρυνση του χρώματος και το άλλο αποτελεί ένα σύνθετο διάγραμμα, στο οποίο απαρτίζονται οι καμπύλες απομάκρυνσης χρώματος και φαινολών αντίστοιχα. Τα συμπεράσματα των Διαγραμμάτων 5 και 6 αναλύονται παρακάτω.



Διάγραμμα 5: Καμπύλες απομάκρυνσης χρώματος για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου.

Στο Διάγραμμα 5 παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει ο βαθμός αραιώσης τόσο μεγαλύτερος είναι και ο χρόνος κορεσμού του χρώματος. Συγκεκριμένα για αραιώση αποβλήτου 1/30, ο κορεσμός του χρώματος επέρχεται σε διάστημα 9 ωρών και για τις αραιώσεις 1/50 και 1/70 στα διαστήματα 16.5 h και 18.7 h αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, όπως και στις φαινόλες, για μεγάλες αραιώσεις ο κορεσμός επέρχεται ομαλότερα.

Όμοια και σε αυτή την περίπτωση η συμπεριφορά του βιοεξανθρακώματος, είναι αναμενόμενη. Ο ταννίνες κατά την οξείδωση τους οδηγούν στην αλλαγή του χρώματος του αποβλήτου σε καφέ χρώμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η αραιώση του αποβλήτου τόσο μικρότερη είναι και η συγκέντρωση των ταννινών στο απόβλητο επομένως και η διεργασία της προσρόφησης είναι βραδύτερη.



Διάγραμμα 6: Καμπύλες απομάκρυνσης χρώματος και φαινολών για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου.

Από το Διάγραμμα 6 διεξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Παρατηρώντας προσεκτικά τις καμπύλες γίνεται αντιληπτό ότι στο διάστημα απομάκρυνσης 70-80% οι καμπύλες του χρώματος και των φαινολών σταματούν να συμπίπτουν. Συγκεκριμένα, από το διάστημα αυτό και μετά ο κορεσμός του χρώματος επέρχεται βραδύτερα σε σχέση με τον κορεσμό των φαινολών και η διαφορά στο χρόνο κορεσμού φαίνεται ότι αυξάνεται ανάλογα με το βαθμό αραιώσης. Αναλυτικότερα, για την αραιώση 1/30 απόφου επήλθε ο κορεσμός των φαινολών, μετά το πέρας 3 ωρών ακολουθεί ο κορεσμός του χρώματος. Αντίστοιχα για τις αραιώσεις 1/50 και 1/70 το διάστημα αυτό μεταβάλλεται στις 3.5 h και στις 4.8 h.

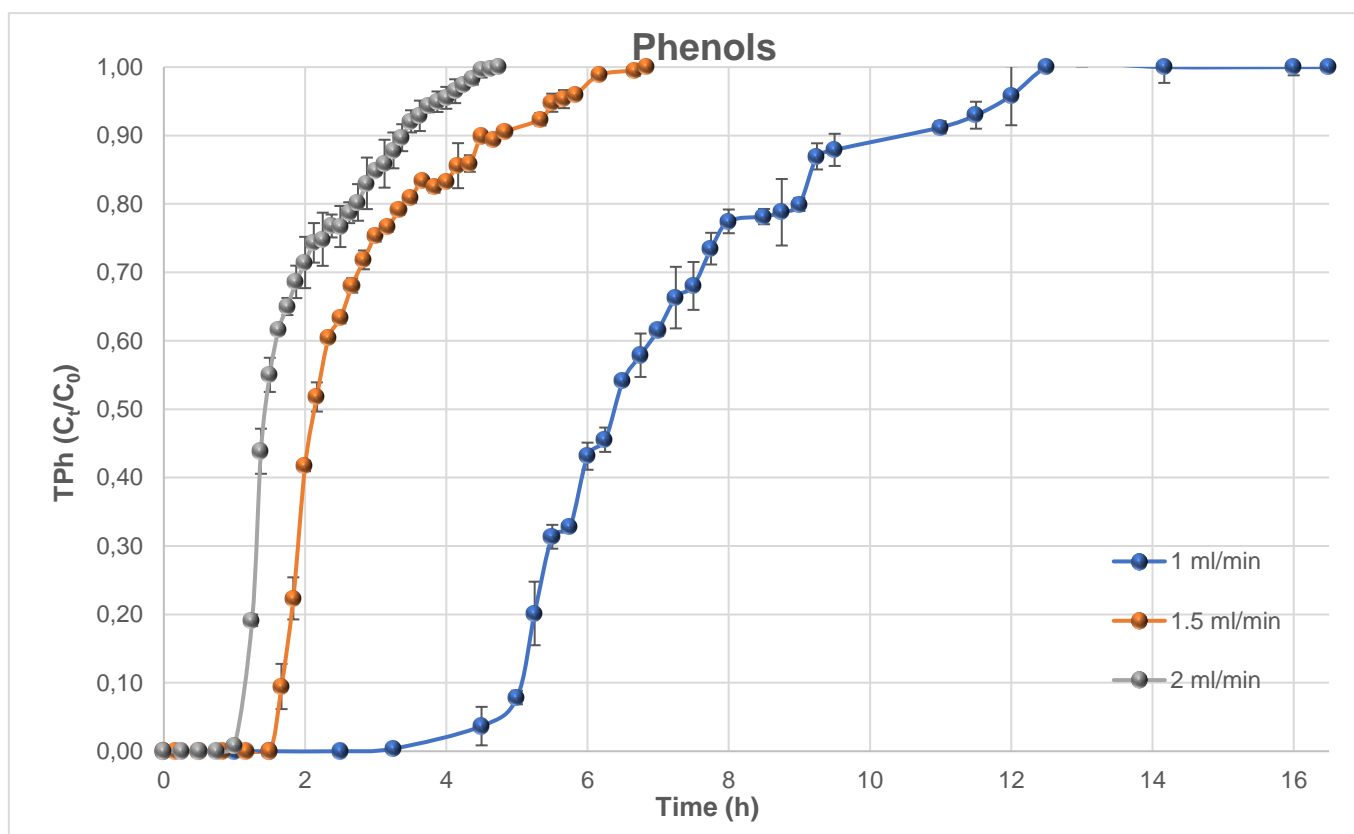
Η διεργασία της προσρόφησης διακρίνεται σε φυσική και χημική. Η φυσική προσρόφηση, βασίζεται κυρίως σε ασθενή δεσμούς ηλεκτροστατικής φύσεως, μεταξύ των μορίων του αποβλήτου με το βιοεξανθράκωμα (προσροφητής). Αντίθετα η χημική προσρόφηση

(χημειορρόφηση) βασίζεται στη χημική σύνδεση του προσροφητή με την προσροφούμενη ουσία.

Οι ταννίνες και τα χουμικά, τα οποία προσδίδουν και το καφέ χρώμα στο απόβλητο, προσροφώνται με φυσικό τρόπο (φυσιορρόφηση), ενώ η φαινολικές ενώσεις δεσμεύονται κυρίως με χημικό τρόπο από το βιοεξανθράκωμα, καθώς αντιδρούν με τα υδροξύλια και τις καρβοξυλικές ενώσεις που βρίσκονται στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος (*Dabrowski, 2005*). Πιθανότατα λόγω του μεγέθους των χουμικών οξέων η φυσιορρόφηση να είναι βραδύτερη της χημειορρόφησης γι' αυτό και ο κορεσμός των φαινολών να επέρχεται γρηγορότερα σε σχέση με το κορεσμό του χρώματος.

4.3.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων για διαφορετικές ταχύτητες ροής

Η αποδοτικότητα των στηλών προσρόφησης ελέγχθηκε και για διαφορετικές ταχύτητες ροής του αποβλήτου. Οι παροχές που εξετάστηκαν ήταν 1 mL/min, 1.5 mL/min και 2 mL/min. Να σημειωθεί ότι το απόβλητο που διαρρέονταν στις στήλες είχε υποστεί αραιώση 1/50. Τα αποτελέσματα του πειράματος απεικονίζονται στο Διάγραμμα 7, όπου φαίνεται η απομάκρυνση των φαινολών στις στήλες προσρόφησης εν συναρτήσει του χρόνου.

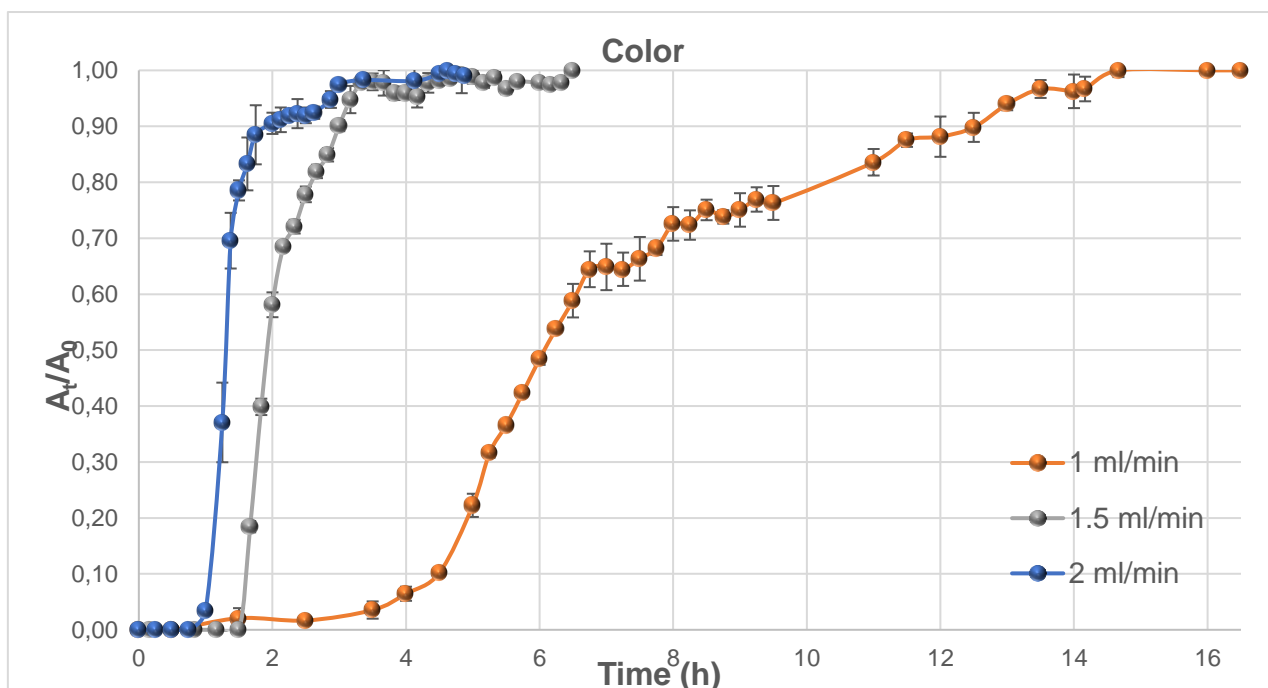


Διάγραμμα 7: Απομάκρυνση φαινολών για διαφορετικές ταχύτητες ροής του αποβλήτου στη στήλη.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 7 γίνεται αντιληπτό ότι όσο μεγαλώνει η παροχή με την οποία διαρρέεται το απόβλητο στη στήλη, ο κορεσμός του βιοεξανθρακώματος επέρχεται γρηγορότερα. Συγκεκριμένα, για ταχύτητα ροής 2 mL/min ο κορεσμός της στήλης επέρχεται στις πρώτες 4.5 h ενώ για ταχύτητες ροής 1.5 mL/min και 1 mL/min ο κορεσμός επέρχεται στις 6.7 h και 12.5 h αντίστοιχα. Για μεγάλες ταχύτητες ροής ο κορεσμός της στήλης επέρχεται γρηγορότερα, εν αντιθέσει για μικρές ταχύτητες αυτό δεν υφίσταται. Η απομάκρυνση των φαινολών είναι ομαλότερη και απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος για τον κορεσμό της στήλης. Η παραπάνω συμπεριφορά είναι αναμενόμενη, καθώς όσο μικρότερη είναι η ταχύτητα ροής του αποβλήτου στη στήλη τόσο μεγαλύτερος είναι και ο χρόνος επαφής του αποβλήτου με το βιοεξανθράκωμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη αλληλεπίδραση του βιοεξανθρακώματος με το απόβλητό μέσω αντιδράσεων και δεσμών (Wan der Vass), που θα οδηγήσουν στην δέσμευση των φαινολών από το βιοεξανθράκωμα. Ακόμα, τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνονται και από αντίστοιχη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα στο επιστημονικό άρθρο του (Franco, 2017), όπου εξετάστηκε η απομάκρυνση της ουσίας IC (Indigo Carmine) με χρήση ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος, φαίνεται ότι:

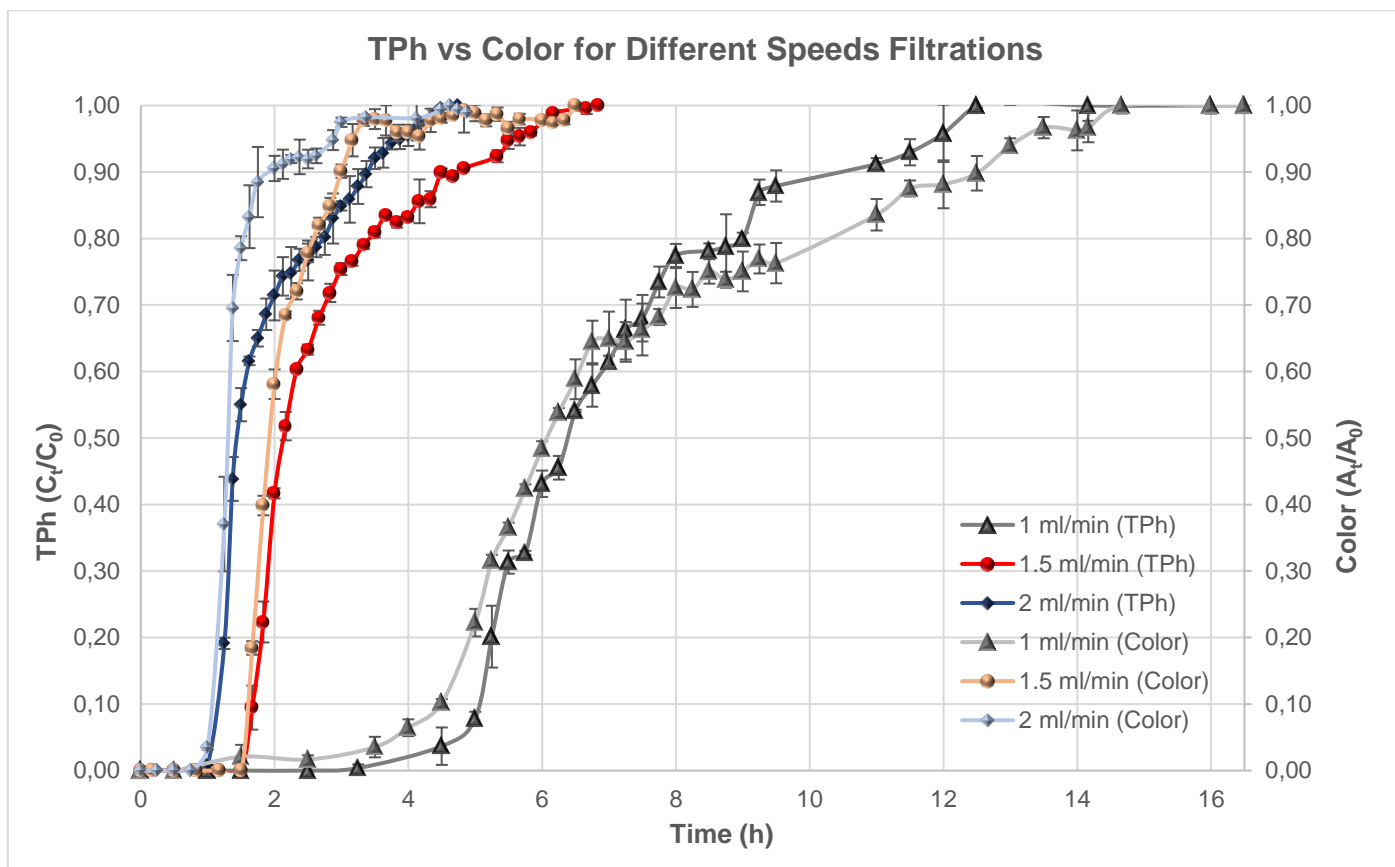
- Όσο μεγαλώνει η ταχύτητα ροής ο κορεσμός του βιοεξανθρακώματος είναι βραδύτερος.

Εκτός από τις φαινόλες εξετάστηκε και η συμπεριφορά του βιοεξανθρακώματος ως προς την απομάκρυνση του χρώματος, για διαφορετικές ταχύτητες ροής. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αναγράφονται στο Διάγραμμα 8. Να σημειωθεί ότι έγινε και κατασκευή σύνθετου Διαγράμματος 9 απομάκρυνσης χρώματος και φαινολών συναρτήσεως του χρόνου.



Διάγραμμα 8: Απομάκρυνση χρώματος εν συναρτήσεως του χρόνου για διαφορετικές ταχύτητες ροής.

Όπως και με την απομάκρυνση των φαινολών και εδώ εξίσου παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα ροής του αποβλήτου στη στήλη τόσο γρηγορότερα επέρχεται και ο κορεσμός του χρώματος. Για ταχύτητα ροής 2 mL/min ο κορεσμός του χρώματος επέρχεται στις πρώτες 3 h, ενώ για τις ροές 1.5 mL/min και 1 mL/min στις 3.5 h και 14.7 h αντίστοιχα. Επομένως συμπεραίνεται ότι για μικρές ταχύτητες ροής η στήλη αποδίδει καλύτερα.



Διάγραμμα 9: Σύνθετο διάγραμμα απομάκρυνσης φαινολών και χρώματος εν συναρτήσει του χρόνου.

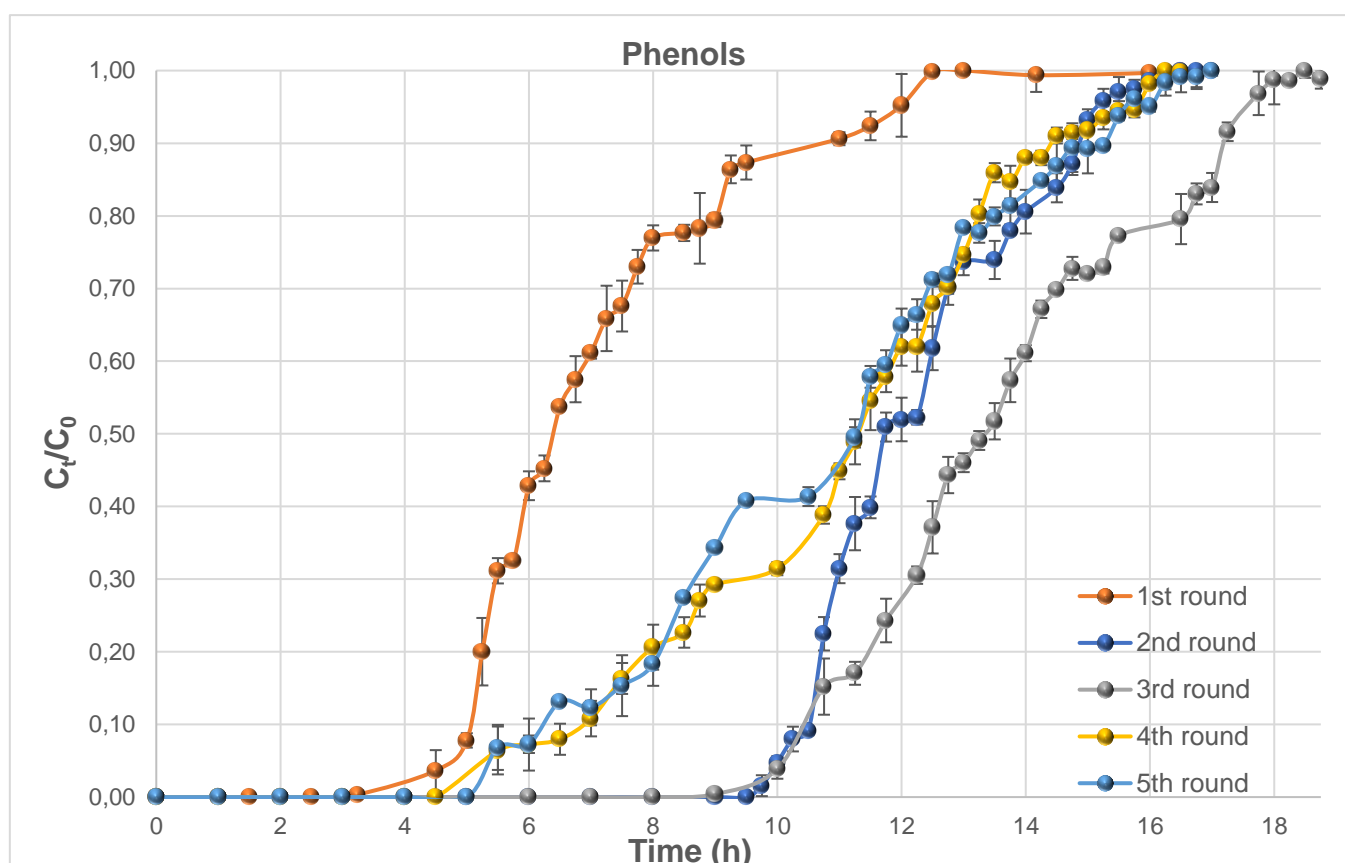
Από το παραπάνω Διάγραμμα 9 διεξάγονται τα εξής συμπεράσματα. Αρχικά παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει η ταχύτητα ροής οι καμπύλες του χρώματος και των φαινολών σταματούν να συμπίπτουν γρηγορότερα. Συγκεκριμένα για τις ροές 1.5 mL/min και 2 mL/min και για διάστημα ποσοστού απομάκρυνσης 40-50% οι δυο καμπύλες ξεκινούν να αποκλίνουν, με τον κορεσμό του χρώματος να επέρχεται γρηγορότερα σε σχέση με τον κορεσμό των φαινολών. Αναλυτικότερα, για την αραιώση 1.5 mL/min αφότου επέλθει ο κορεσμός του χρώματος μεσολαβούν 3.2 h έως ότου επέλθει ο κορεσμός των φαινολών. Ενώ για ταχύτητα ροής 2 mL/min το χρονικό διάστημα μεταβάλλεται στην 1.5 h. Φαίνεται ότι όσο μεγαλώνει η ταχύτητα ροής το χρονικό διάστημα κορεσμού μεταξύ των δυο καμπύλων ελαττώνεται.

Αντίθετα, για μικρές ταχύτητες ροής φαίνεται ότι οι δυο καμπύλες σταματούν να συμπίπτουν για μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης (70-80%) και ο κορεσμός των φαινολών επέρχεται γρηγορότερα σε σχέση με τον κορεσμό του χρώματος. Το διάστημα που μεσολαβεί για τον κορεσμό του χρώματος, όπως προαναφέρθηκε, επέρχεται στις 4 h. Πιθανότατα στις μεγάλες ταχύτητες

ροής η χημειορρόφηση δεν αποδίδει το ίδιο, καθώς ο χρόνος επαφής του βιοεξανθρακώματος με την προσροφούμενη ουσία είναι μικρότερος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο κορεσμός των φαινολών να ακολουθεί μετά τον κορεσμό του χρώματος για μεγαλύτερες ταχύτητες ροής.

4.3.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος

Ο τρίτος κύκλος πειραμάτων αφορά την μελέτη της προσροφητικής ικανότητας αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερις αναγεννήσεις, χρησιμοποιώντας ως προσροφητή το βιοεξανθράκωμα του προηγούμενου κύκλου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων απεικονίζονται στα παρακάτω Διαγράμματα, όπου αναγράφεται η απομάκρυνση του χρώματος και των φαινολών αντίστοιχα εν συναρτήσεϊ του χρόνου. Τέλος κατασκευάστηκε και σύνθετο διάγραμμα, χρώματος φαινολών εν συναρτήσεϊ του χρόνου, στο οποίο απαρτίζονται οι τρεις πρώτοι κύκλοι πειραμάτων. Να σημειωθεί ότι η ταχύτητα ροής του αποβλήτου στη στήλη είναι στο 1 mL/min.



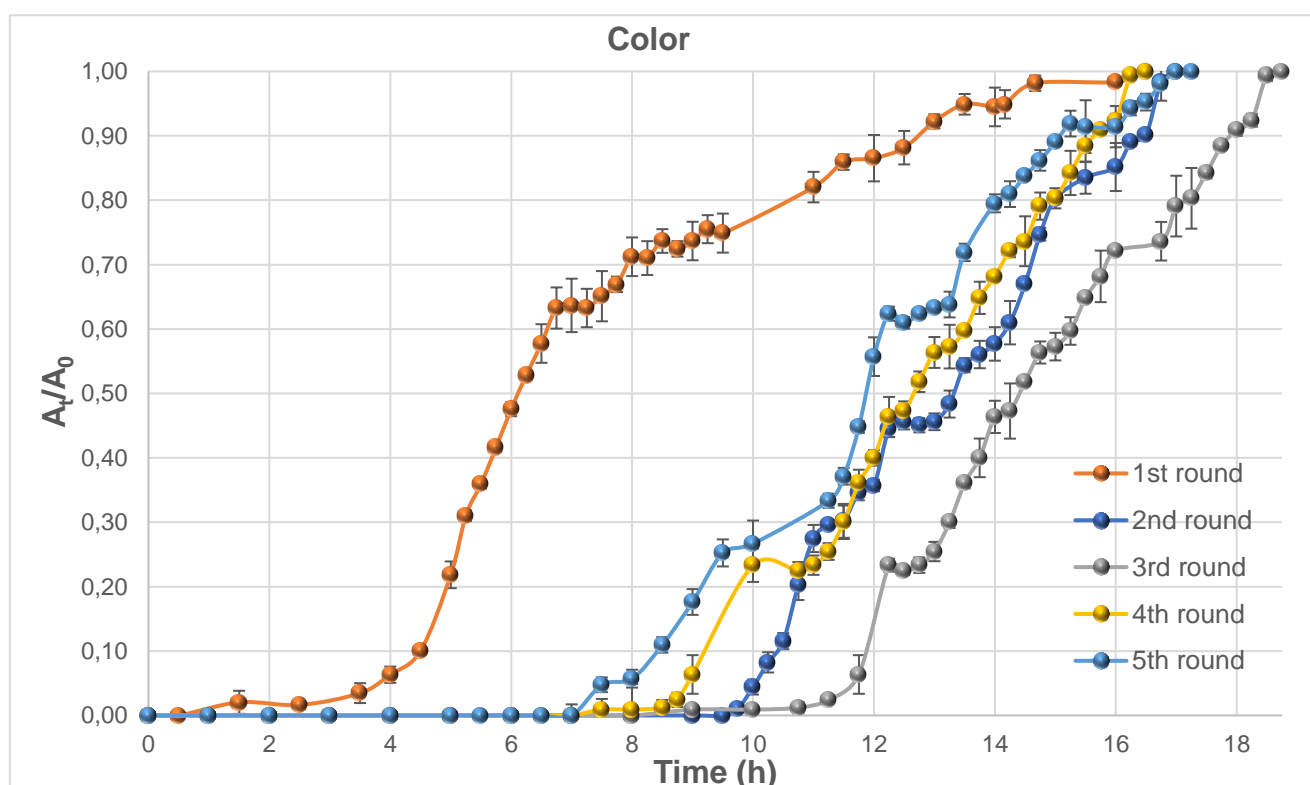
Διάγραμμα 10: Απομάκρυνση φαινολών εν συναρτήσεϊ του χρόνου για τους κύκλους αναγέννησης.

Στο Διάγραμμα 10 φαίνεται ξεκάθαρα ότι η προσροφητική ικανότητα του αναγεννημένου υλικού, είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με το απλά ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα (1st round).

Αναλυτικότερα, την καλύτερη προσροφητική ικανότητα και από τους πέντε κύκλους πειραμάτων την έχει το υλικό που αναγεννήθηκε δεύτερη φορά (3rd round). Συγκεκριμένα, ο κορεσμός των φαινολών επήλθε στις 18 h, ενώ για τους κύκλους πειραμάτων 1, 2, 4 και 5 επήλθε στις 12.5 h, 16.25 h αντίστοιχα. Για τους κύκλους πειραμάτων 2, 4, 5 παρατηρείται ότι ο κορεσμός του υλικού επέρχεται την ίδια χρονική στιγμή, παρόλα αυτά η απομάκρυνση των φαινολών για τον 4 και 5 κύκλο ξεκινά στις 4.5h και 5h ώρες αντίστοιχα, ενώ για τον 2 κύκλο η απομάκρυνση των φαινολών ξεκινάει μετά το πέρας των 10 h. Επομένως το υλικό κατά το πέρας των αναγεννήσεων έχει την τάση να χάνει την προσροφητική του ικανότητα ωστόσο, αυτό επιτυγχάνεται σε πολύ αργούς ρυθμούς.

Τέλος παρατηρείται ότι και για τις τέσσερις αναγεννήσεις η απομάκρυνση των φαινολών γίνεται ομαλότερα και σε πιο αργούς ρυθμούς σε σχέση με την καμπύλη απομάκρυνσης του ενεργοποιημένου βιοεξανθράκωματος.

Η παραπάνω συμπεριφορά είναι αναμενόμενη καθώς κατά την αναγέννηση πραγματοποιείται ανάκτηση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού. Το υλικό υφίσταται αναδιαμόρφωση της ειδικής επιφάνειάς του, λόγω της θερμικής επεξεργασίας δημιουργώντας καινούργιους πόρους, με αποτέλεσμα η προσροφητική ικανότητα του υλικού να αυξάνεται.

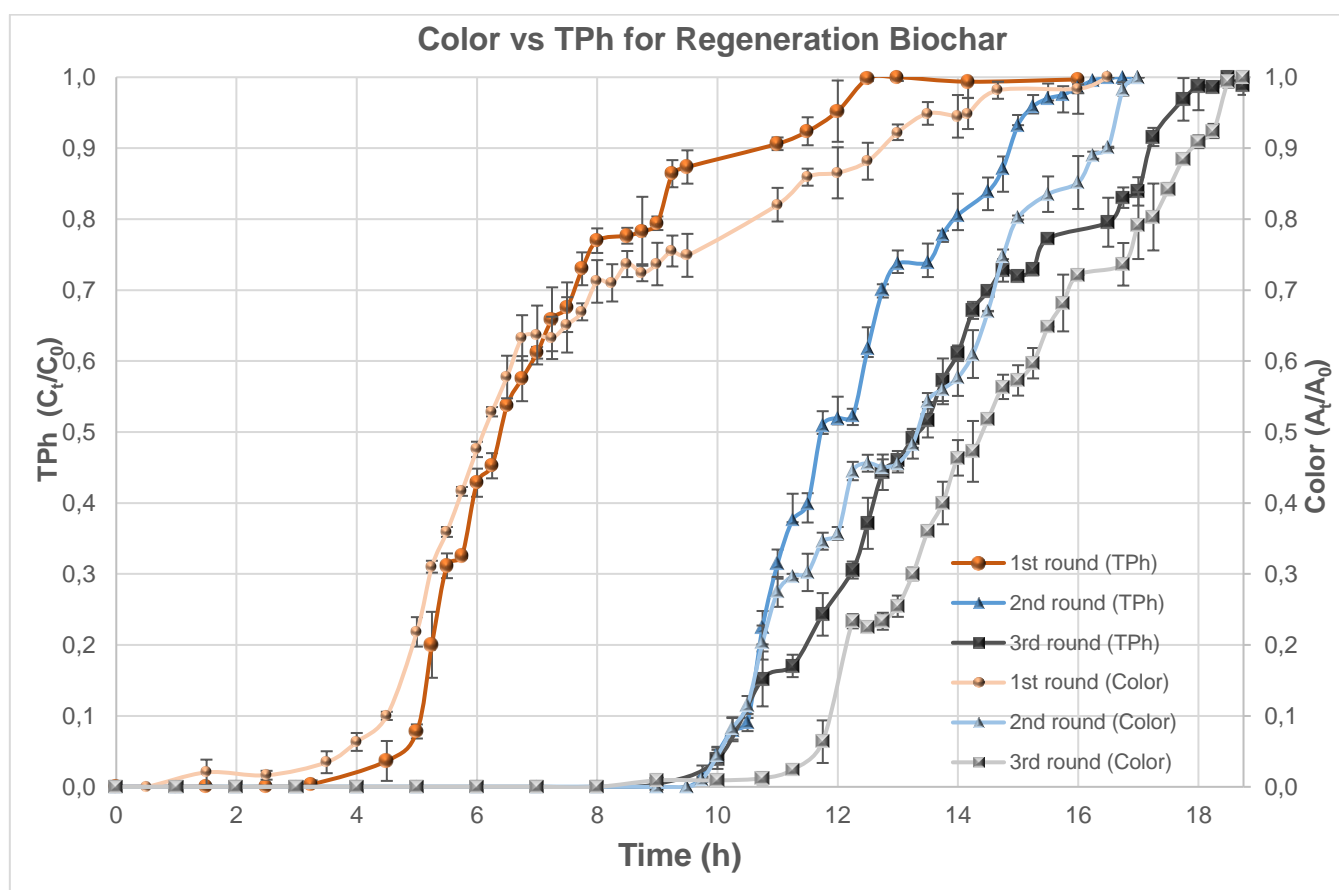


Διάγραμμα 11: Απεικόνιση απορρόφησης χρώματος εν συνάρτησι του χρόνου για τους πέντε κύκλους πειράματων.

Όπως και με το διάγραμμα των φαινολών στο Διάγραμμα 11 παρατηρούνται εξίσου παρόμοια συμπεράσματα.

Ως προς την απομάκρυνση του χρώματος καλύτερα αποτελέσματα, υφίσταται στον τρίτο κύκλο πειραμάτων, (δεύτερη αναγέννηση) με το κορεσμό του χρώματος να επέρχεται στις 18.5 h. Αντίστοιχα για τους κύκλους 1,2,4 και 5 στις 14.7 h, 17 h, 16.25 h και 17 h. Όπως και με το διάγραμμα των φαινολών παρατηρείται ότι ο χρόνος κορεσμού για τους κύκλους 2, 4, 5 είναι παραπλήσιος ωστόσο, ο χρόνος έναρξης απομάκρυνσης του χρώματος διαφέρει. Συγκεκριμένα, για τον 2^ο κύκλο ξεκινά μετά το πέρας των 10 h, για των 4^ο μετά της 9 h και για τον 5^ο μετά της 7.5 h. Συμπεραίνεται ότι με το πέρας των αναγεννήσεων το υλικό τείνει να χάνει την προσροφητικότητα του, αλλά με βραδύς ρυθμούς.

Να σημειωθεί ότι και σε αυτή την περίπτωση, η απομάκρυνσή του χρώματος γίνεται με ομαλότερο ρυθμό για το αναγεννημένο υλικό συγκριτικά με το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα (1st round).



Διάγραμμα 12: Σύνθετο διάγραμμα απομάκρυνσης χρώματος και φαινολών εν συναρτήσει του χρόνου για τους τρεις πρώτους κύκλους πειραμάτων.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 12 φαίνεται ότι το χρονικό διάστημα μεταξύ του κορεσμού του χρώματος και των φαινολών μειώνεται. Αναλυτικότερα, για τον 1st round μετά το κορεσμό των φαινολών μεσολαβούν 2.2 h έως ότου επέλθει ο κορεσμός του χρώματος, ενώ για τον 2rd round και 3rd round το χρονικό διάστημα μειώνεται στην 1.25 h και 0.5 h αντίστοιχα. Επίσης φαίνεται και για το αναγεννημένο υλικό, ότι λόγω της χαμηλής ταχύτητας διήθησης η προσρόφηση των φαινολών είναι γρηγορότερη συγκριτικά με την προσρόφηση του χρώματος.

4.4 Μοντελοποίηση

Για την καλύτερη προσομοίωση της συμπεριφοράς του βιοεξανθρακώματος στις στήλες πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση, στην οποία εκφράζεται η συμπεριφορά της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή συναρτήσει του χρόνου. Η μοντελοποίηση υλοποιήθηκε για τα πειράματα των κύκλων αναγέννησης. Να σημειωθεί ότι συνολικά εφαρμόστηκαν τα μοντέλα Thomas, Yoon – Nelson και Adam- Bohart.

4.4.1 Thomas model

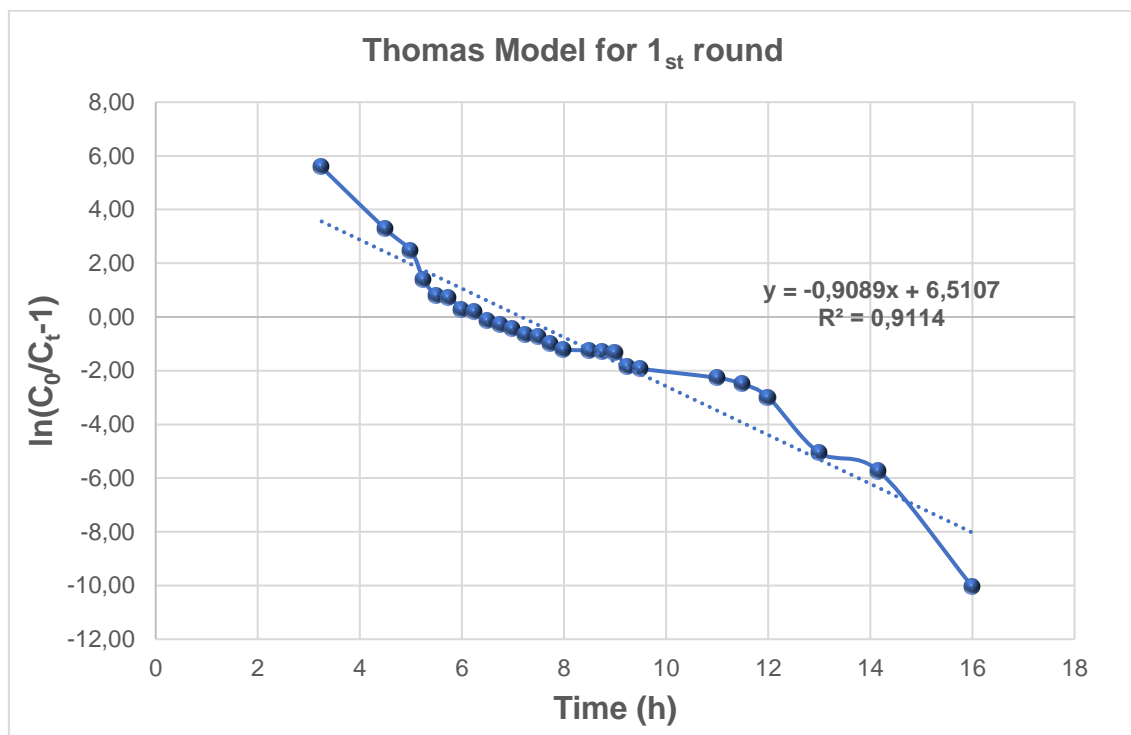
Η περιγραφή της συμπεριφοράς του προσροφητή και της προσροφούμενης ουσίας είναι υψίστης σημασίας, το μοντέλο του Thomas είναι ένα από τα πιο ευρέως διαδεδομένα μοντέλα κινητικής, το οποίο μπορεί να προβλέψει την απόδοση πειραμάτων προσρόφησης που διεξάγονται σε στήλες. Το συγκεκριμένο μοντέλο μπορεί να αποτυπώσει την μέγιστη απορρόφηση του προσροφητή, αλλά και να εκφράσει τον δείκτη προσροφητικής σταθερότητας. Η έκφραση του συγκεκριμένου μοντέλου αποτυπώνεται στην παρακάτω γραμμική σχέση:

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

- k_{Th} , είναι η κινητική σταθερά προσρόφησης κατά το μοντέλο του Thomas $\left(\frac{l}{mg \cdot h}\right)$.
- C_0 , η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας πριν την εισροή αυτής στη στήλη $\left(\frac{mg}{l}\right)$.
- C_t , η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας συναρτήσει του χρόνου $\left(\frac{mg}{l}\right)$.
- M , είναι η μάζα του προσροφητή (g).
- Q , είναι η ροή με την οποία η προσροφούμενη ουσία περνάει μέσα από τις στήλες $\left(\frac{l}{h}\right)$.
- q_0 , εκφράζει την μέγιστη ποσότητα πρόσληψης της προσροφούμενης ουσίας ανά γραμμάριο προσροφητή $\left(\frac{mg}{g}\right)$.
- t , χρόνος προσρόφησης (h).

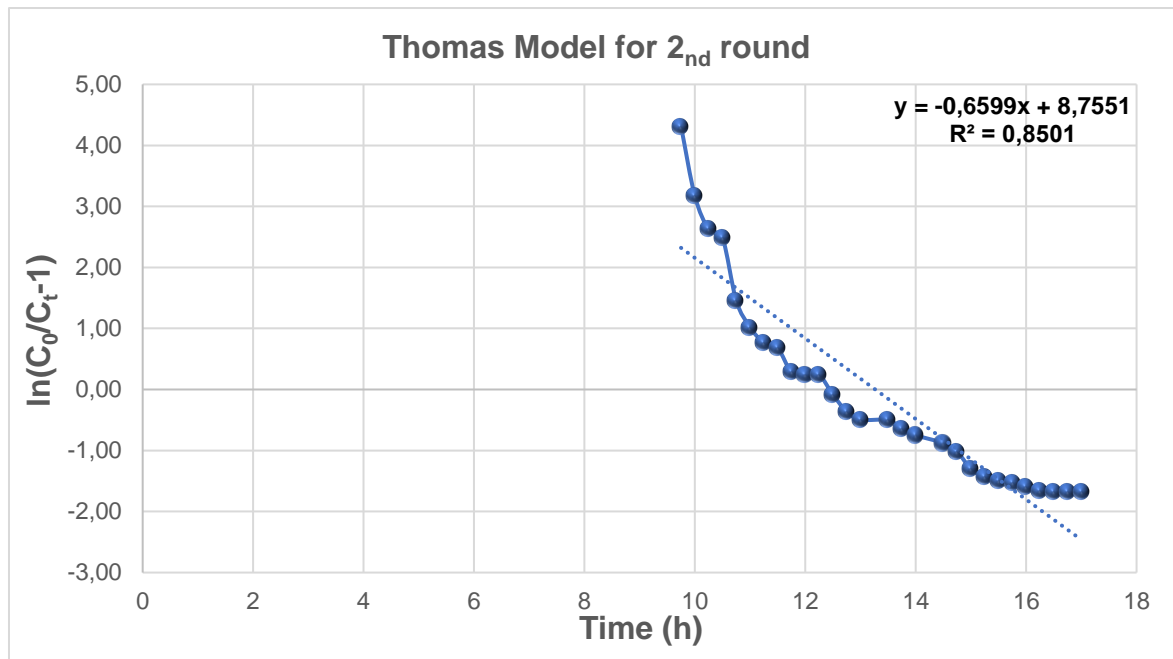
Να σημειωθεί ότι οι όροι k_{Th} και q_0 προσδιορίζονται από την ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων που προκύπτει από το διάγραμμα $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$ εν συνάρτησει του χρόνου (t). Με το k_{Th} , να ισούται με την κλίση της ευθείας που σχηματίζεται και το q_0 , με την τεταγμένη επί την αρχή της εκάστοτε ευθείας (Low, 2014).

Παρατηρείται ότι για τον 1^ο κύκλο, στον οποίο η προσροφούμενη ουσία είναι το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα, η περιγραφή του μοντέλου είναι αρκετά καλή δίνοντας συντελεστή συσχέτισης R^2 ίσο με 0.9114.



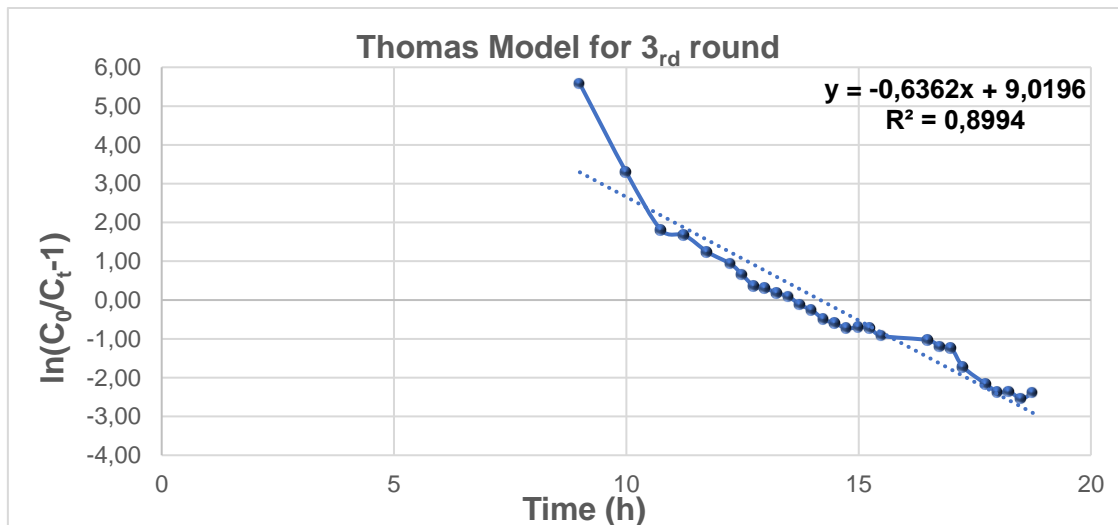
Διάγραμμα 13: Μοντέλο Thomas για ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα (1^{ος} κύκλος).

Παρατηρείται ότι για τον 2^ο κύκλο, στο οποίο η προσροφούμενη ουσία είναι το αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα, η περιγραφή του μοντέλου είναι αρκετά καλή δίνοντας συντελεστή συσχέτισης R^2 ίσο με 0.8501.



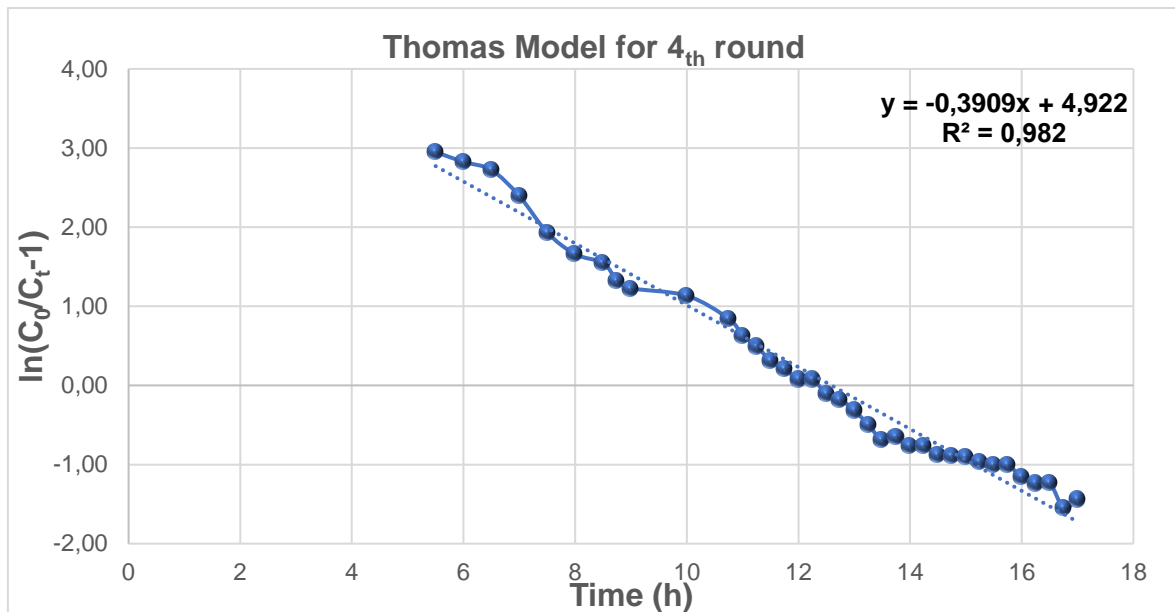
Διάγραμμα 14: Μοντέλο Thomas για αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (2ος κύκλος).

Για τον 3^ο κύκλο πειραμάτων στον οποίο η προσροφούμενη ουσία είναι το δυο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα η περιγραφή του μοντέλου είναι ικανοποιητική προσδίδοντας συντελεστή συσχέτισης R^2 ίσο με 0.8994.



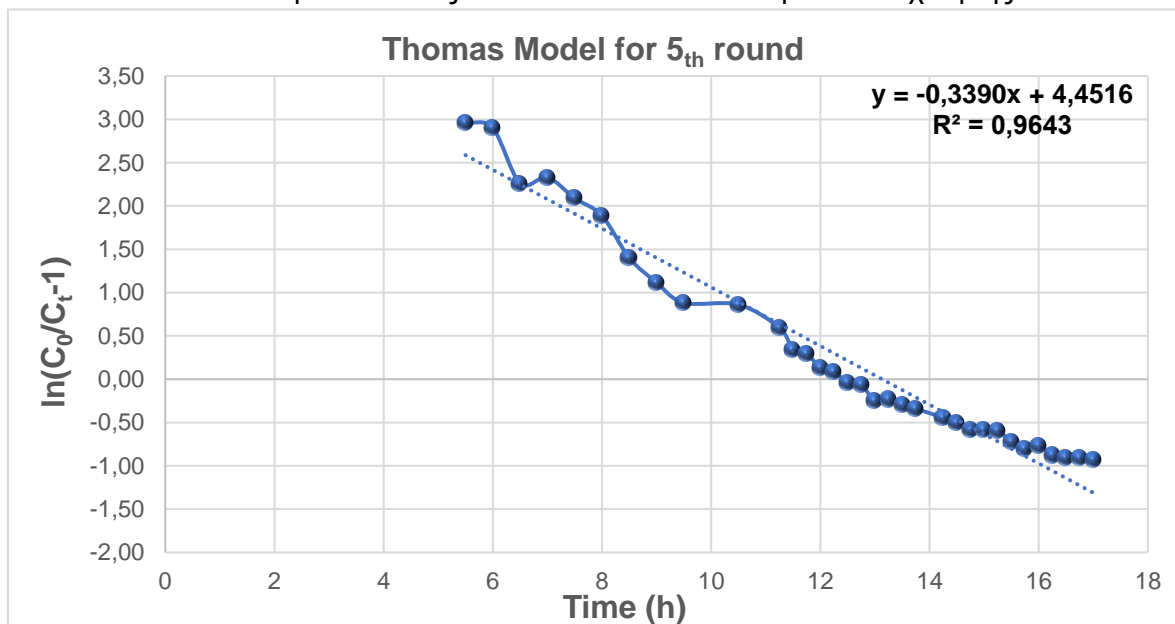
Διάγραμμα 15: Μοντέλο Thomas για δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (3^{ος} κύκλος).

Εξίσου και για τον 4^ο κύκλο, όπου ο προσροφητής είναι τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα, το μοντέλο Thomas περιγράφει σχεδόν άριστα την συμπεριφορά του υλικού προσδίδοντας ένα συντελεστή συσχέτισης 0.982.



Διάγραμμα 16: Μοντέλο Thomas για τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (4^{ος} κύκλος).

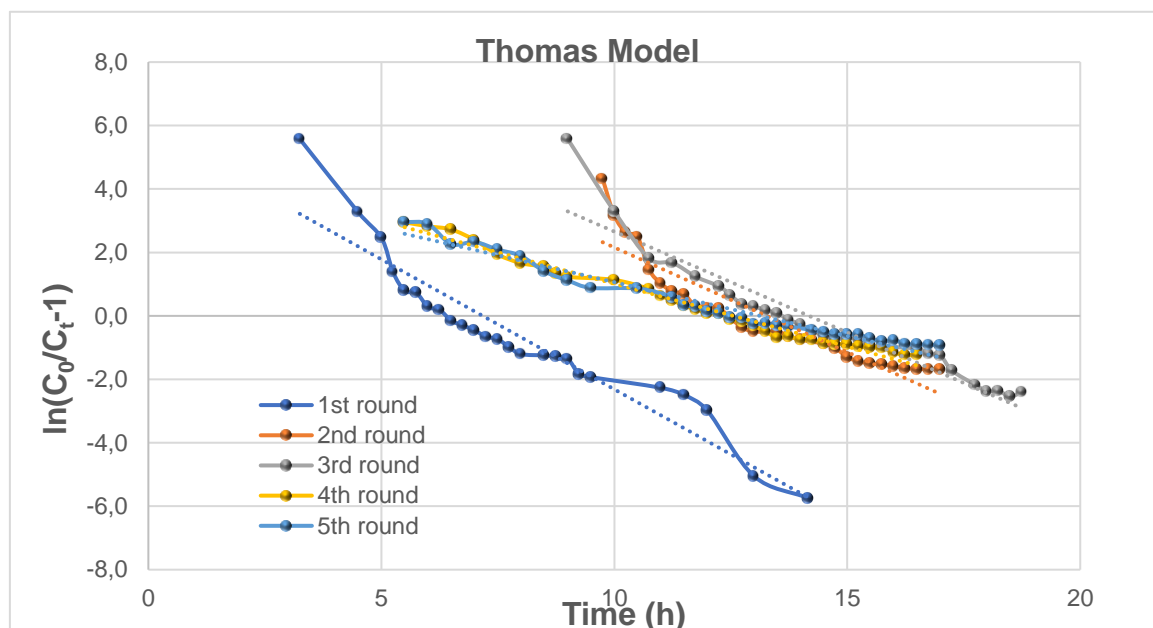
Για τον 5^ο κύκλο, όπου ο προσροφητής είναι τέσσερις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα, το μοντέλο Thomas περιγράφει σε ικανοποιητικό βαθμό την συμπεριφορά του υλικού προσδίδοντας ένα συντελεστή συσχέτισης 0.9643.



Διάγραμμα 17: Μοντέλο Thomas για τέσσερις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (5^{ος} κύκλος).

Παρακάτω αναγράφεται το συγκεντρωτικό Διάγραμμα 18, στο οποίο απεικονίζονται όλοι οι κύκλοι αναγεννήσεων σύμφωνα με το μοντέλο του Thomas. Για τον 4^ο κύκλο πειραμάτων το μοντέλο υφίστατο το μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης 0.982, καθιστώντας το αρκετά αντιπροσωπευτικό. Εν αντιθέσει για τον δεύτερο κύκλο το μοντέλο παρουσιάζει τα λιγότερο

αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα, καθώς προσδίδεται ο μικρότερος συντελεστής συσχέτισης και από τους 5 κύκλους ($R^2 = 0.8501$).



Διάγραμμα 18: Συγκεντρωτικό διάγραμμα και για τους 5 κύκλους πειραμάτων, βασισμένο στο Thomas Model.

Πίνακας 12: Τελικά αποτελέσματα και για τους 5 κύκλους πειραμάτων στο μοντέλο του Thomas.

Circles	$Q \left(\frac{mL}{min} \right)$	Mass of adsorbent (g)	$C_0 \left(\frac{mg}{L} \right)$	$K_{Th} \left(\frac{L}{h*mg} \right)$	$q_0 \left(\frac{mg}{g} \right)$	R^2
1 st	1	17.3144	950.4	5.796E-05	389.26	0.9114
2 nd	1	17.3144	950.4	4.084E-05	742.82	0.8501
3 rd	1	17.3144	950.4	3.570E-05	875.48	0.8994
4 th	1	17.3144	950.4	2.419E-05	704.98	0.982
5 th	1	17.3144	950.4	2.098E-05	735.22	0.9643

Με βάση των παραπάνω Πίνακα 12 φαίνεται ότι το δύο φορές αναγεννημένο υλικό (3^{ος} κύκλος) μπορεί να προσροφήσει την μεγαλύτερη ποσότητα φαινολών, καθώς έχει τον μεγαλύτερο συντελεστή q_0 (875.48 mg/L). Αντίθετα, το απλά ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει την μικρότερη τιμή q_0 (389.26 mg/L) και από τους τέσσερις επόμενους κύκλους πειραμάτων, επομένως η προσροφούμενη ουσία που μπορεί να δεσμεύσει είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με το αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα. Το συγκεκριμένο μοντέλο μπορεί να θεωρηθεί αρκετά αξιόπιστο καθώς παρουσιάζει αρκετά μεγάλους συντελεστές συσχέτισης και για τους πέντε κύκλους πειραμάτων.

4.4.2 Yoon – Nelson model

Το μοντέλο του Yoon – Nelson είναι ένα από τα πιο απλά μοντέλα, το οποίο προβλέπει το χρόνο κορεσμού και την συμπεριφορά του προσροφητή, καθώς προσδιορίζει την συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή. Η γραμμική εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο δίνεται παρακάτω.

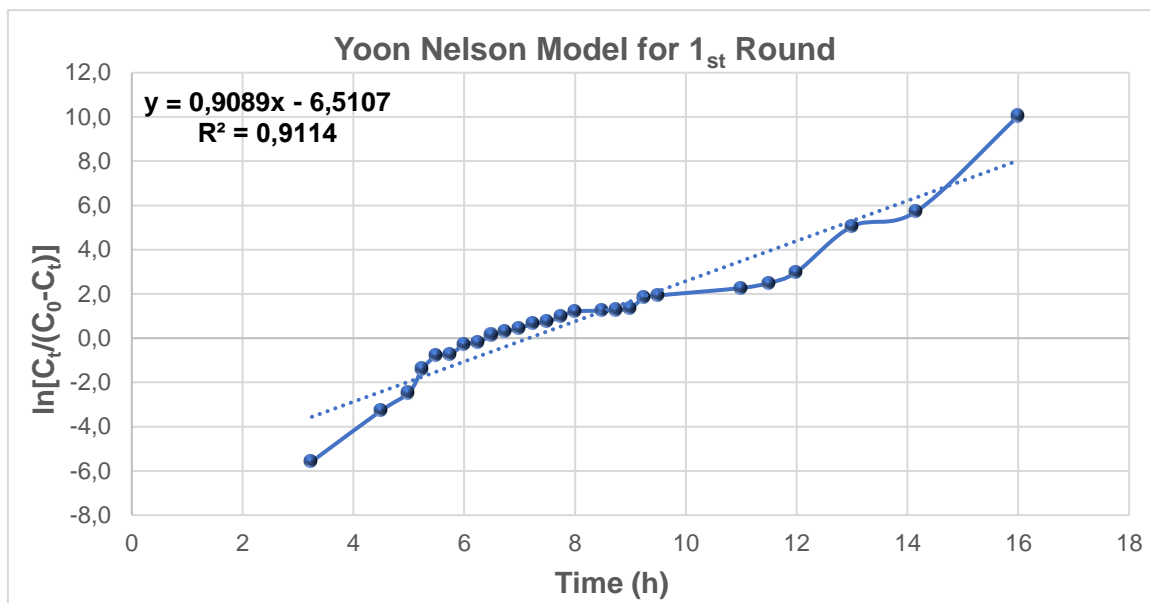
$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN} * t - \tau * k_{YN}$$

Όπου,

- k_{YN} , είναι η κινητική σταθερά κατά Yoon – Nelson $\left(\frac{l}{h}\right)$.
- τ , υποδηλώνει τον χρόνο που χρειάζεται για να δεσμευτεί το 50% της προσροφούμενης ουσίας από τον προσροφητή (h).
- C_0 , η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας πριν την εισροή αυτής στη στήλη $\left(\frac{mg}{l}\right)$.
- C_t , η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας συναρτήσει του χρόνου $\left(\frac{mg}{l}\right)$.
- t , χρόνος προσρόφησης (h).

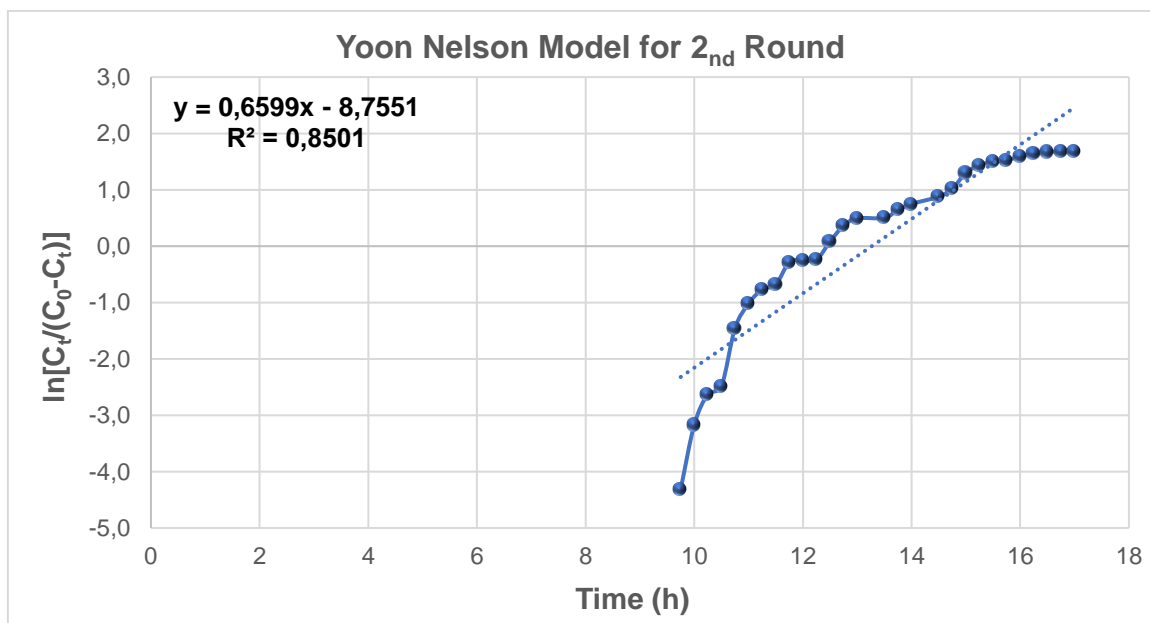
Να σημειωθεί ότι οι όροι τ και k_{YN} προσδιορίζεται από την ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων που προκύπτει από το διάγραμμα $\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right)$ συναρτήσει του χρόνου (h). Όπου η σταθερά k_{YN} , εκφράζει την κλίση της ευθείας και ο όρος τ την τεταγμένη επί την αρχή (Low, 2014).

Παρατηρείται ότι για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων το μοντέλο προσδίδει αρκετά ικανοποιητική προσέγγιση, προσδίδοντας συντελεστή συσχέτισης 0.9114.



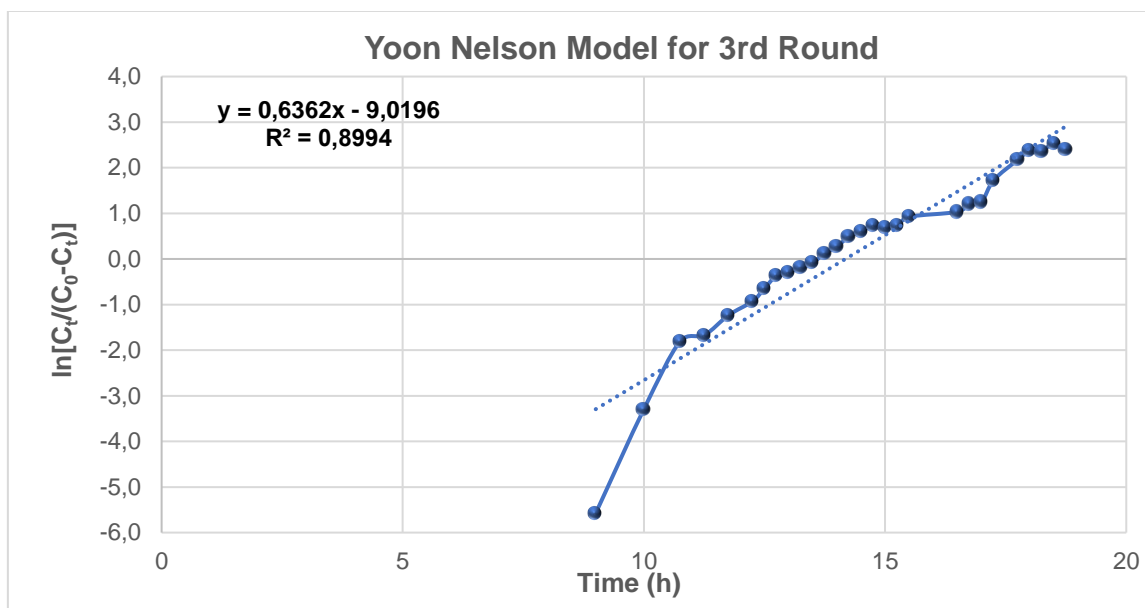
Διάγραμμα 19: Μοντέλο Yoon – Nelson για ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα (1^{ος} κύκλος).

Παρατηρείται, ότι για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα (2^{ος} κύκλος) το μοντέλο προσεγγίζει σε καλό βαθμό τη συμπεριφορά του βιοεξανθρακώματος προσδίδοντας συντελεστή συσχέτισης 0.8501.



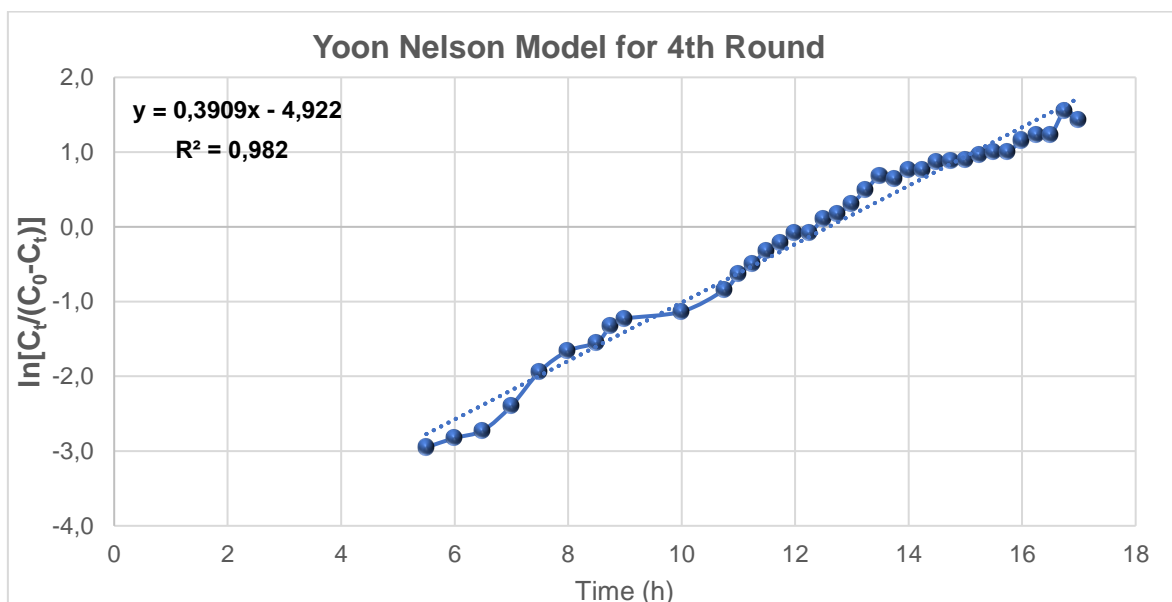
Διάγραμμα 20: Μοντέλο Yoon – Nelson για αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (2^{ος} κύκλος).

Εξίσου και για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων η προσέγγιση του μοντέλου είναι αρκετά ικανοποιητική προσδίδοντας συντελεστή συσχέτισης 0.8994.



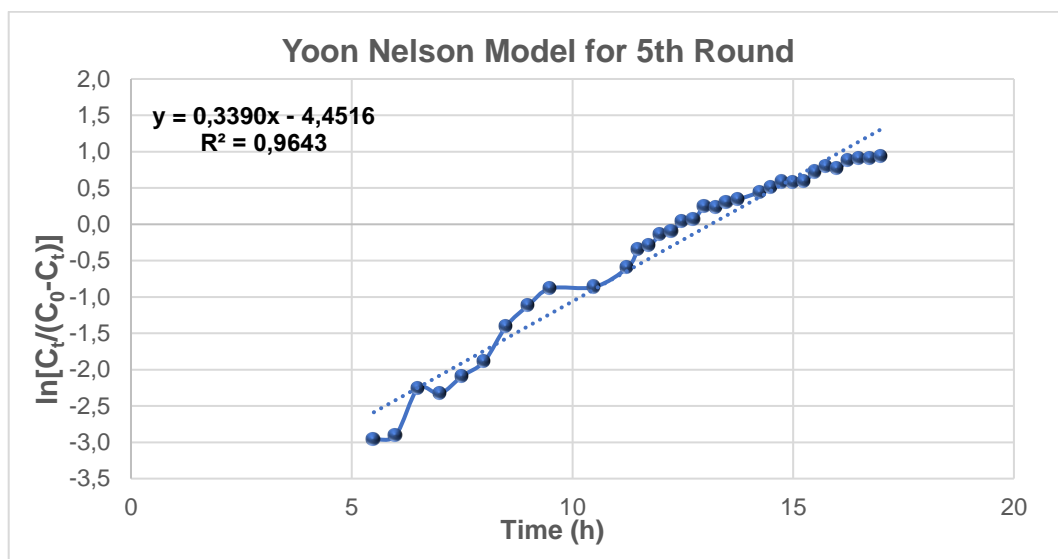
Διάγραμμα 21: Μοντέλο Yoon – Nelson για δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (3^{ος} κύκλος).

Για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων φαίνεται ότι το μοντέλο Yoon Nelson προσομοιάζει σε βέλτιστο βαθμό την συμπεριφορά του προσροφητή με την προσροφούμενη ουσία, προσδίδοντας τον μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης (0.982).



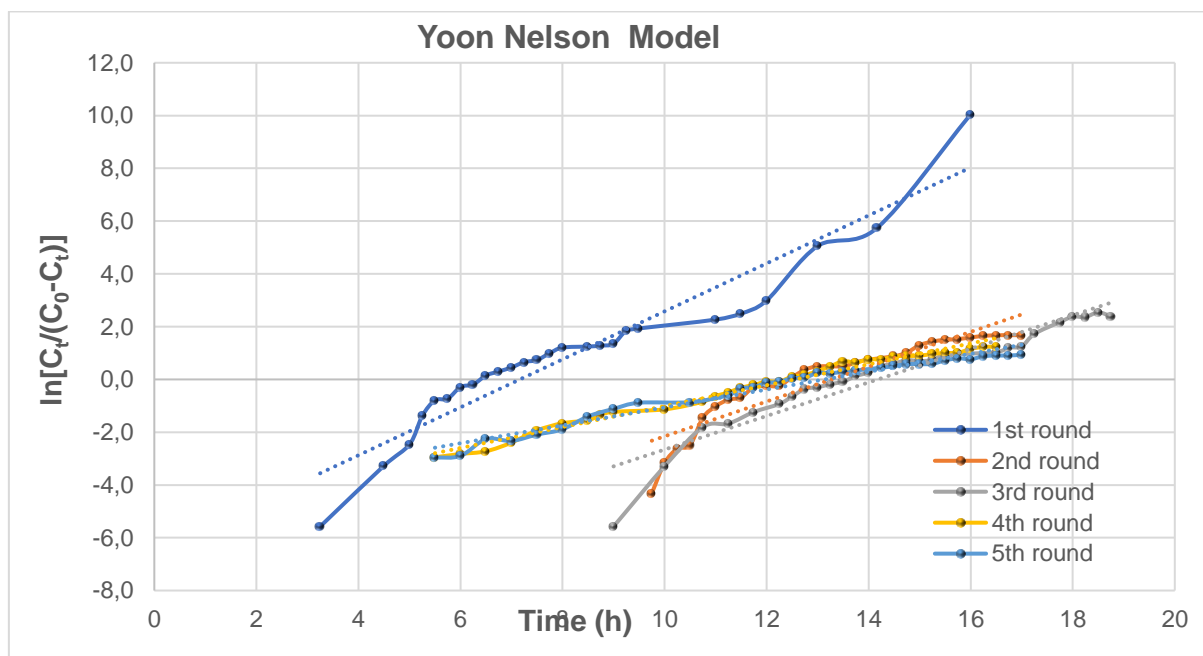
Διάγραμμα 22: Μοντέλο Yoon – Nelson για τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (4^{ος} κύκλος).

Για το τέσσερις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα το μοντέλο Yoon Nelson προσδίδει συντελεστή συσχέτισης 0.9643, εκφράζοντας σε ικανοποιητικό βαθμό την προσροφητική συμπεριφορά του υλικού.



Διάγραμμα 23: Μοντέλο Yoon – Nelson για τέσσερις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (5^{ος} κύκλος).

Στο Διάγραμμα 24 απεικονίζονται συγκεντρωτικά όλοι οι κύκλοι αναγέννησης για το μοντέλο του Yoon Nelson.



Διάγραμμα 24: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για όλους τους κύκλους πειραμάτων στο μοντέλο του Yoon – Nelson.

Πίνακας 13: Τελικά αποτελέσματα και για τους 5 κύκλους πειραμάτων στο μοντέλο του Yoon – Nelson.

Circles	Mass of adsorbent (g)	Co ($\frac{mg}{l}$)	Q ($\frac{ml}{min}$)	K _{YN} (h ⁻¹)	T _{YN} (h)	R ²
1 st	17.3144	950.4	1	0.0551	118.19	0.9114
2 nd	17.3144	950.4	1	0.0388	225.54	0.8501
3 rd	17.3144	950.4	1	0.0339	265.82	0.8994
4 th	17.3144	950.4	1	0.0230	214.05	0.982
5 th	17.3144	950.4	1	0.0199	223.24	0.9643

Από τον παραπάνω Πίνακα 13, φαίνεται ότι για τον τρίτο κύκλο πειραμάτων το υλικό εμφανίζει την καλύτερη προσροφητική ικανότητα. Συγκεκριμένα, υφίσταται το μεγαλύτερο χρόνο προσρόφησης για δέσμευση του 50% της προσροφούμενης ουσίας (T_{YN}=265.82 h). Αντίθετα και σε αυτό το μοντέλο, το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει την χαμηλότερη αποδοτικότητα και από τους τέσσερις επόμενους κύκλους προσδίδοντας τον μικρότερο χρόνο προσρόφησης (T_{YN}=118.19 h). Να σημειωθεί ότι το συγκεκριμένο μοντέλο παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το μοντέλο του Thomas, καθώς οι συντελεστές συσχέτισης για όλους τους κύκλους πειραμάτων είναι πανομοιότυπη.

4.4.3 Adam- Bohart Model

Το συγκεκριμένο μοντέλο συνηθίζεται να χρησιμοποιείται για να προβλέψει της διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα αρχικά στάδια της προσρόφησης. Πιο συγκεκριμένα γνωρίζοντας την ροή με την οποία περνάει η προσροφούμενη ουσία, το μήκος και την επιφάνεια που καταλαμβάνει ο προσροφητής στη στήλη προβλέπει την μέγιστη συγκέντρωση κορεσμού της προσροφούμενης ουσίας, αλλά και την σταθερά k_{AB} του μοντέλου. Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο αναγράφεται παρακάτω:

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

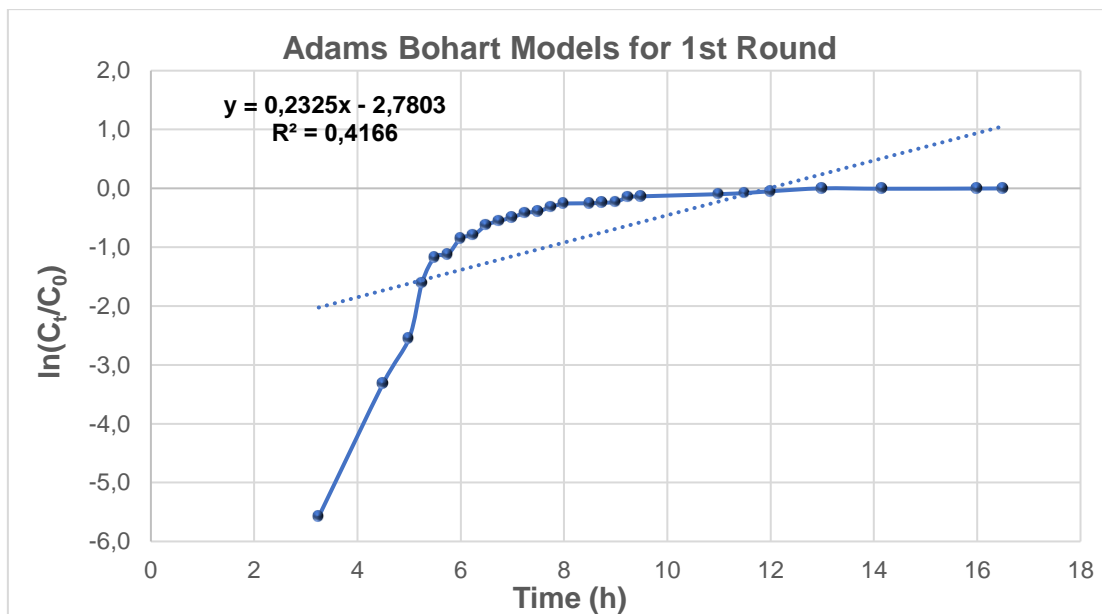
Όπου,

- C₀, η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας πριν την εισροή αυτής στη στήλη ($\frac{mg}{l}$).
- C_t, η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας συναρτήσει του χρόνου ($\frac{mg}{l}$).
- k_{AB}, η κινητική σταθερά κατά Adam- Bohart ($\frac{l}{mg*h}$).
- U₀, είναι η γραμμική ταχύτητα με την οποία διηθείται η προσροφούμενη ουσία στον προσροφητή ($\frac{m}{h}$).

- N_0 , εκφράζει την συγκέντρωση κορεσμού $\left(\frac{mg}{l}\right)$.
- t , χρόνος προσρόφησης, για την αφομοίωση του 50% την προσροφούμενης ουσίας (h).
- z , το μήκος του προσροφητή (m).

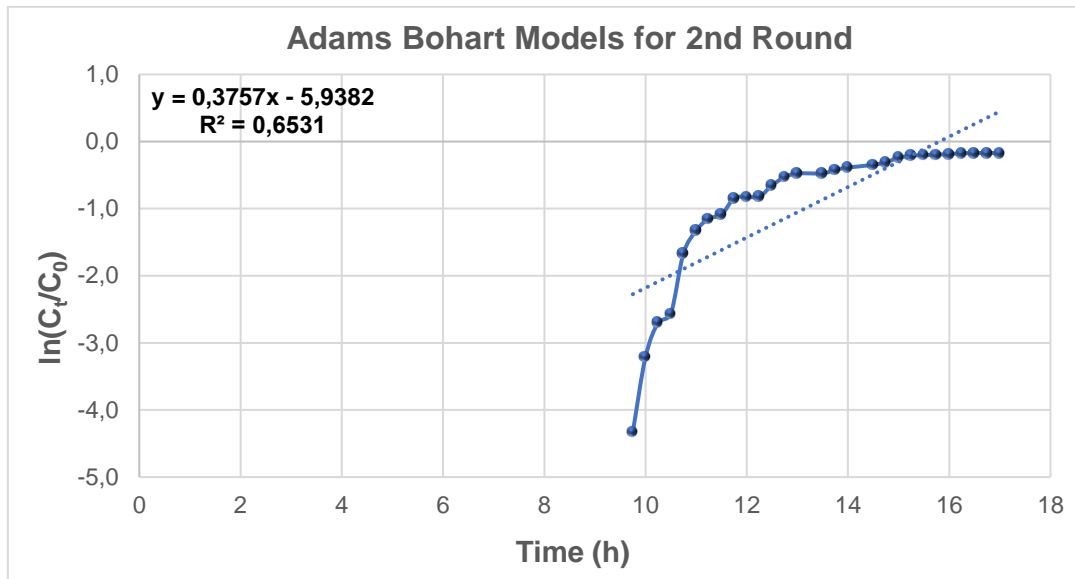
Να σημειωθεί ότι οι όροι k_{AB} και N_0 μπορούν να προσδιοριστούν από την ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων που σχηματίζεται μεταξύ $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$ συναρτήσει του χρόνου (h). Όπου το k_{AB} εκφράζει την κλίση της ευθείας και το N_0 , την τεταγμένη επί την αρχή (Ling, 2016).

Η προσομοίωση του συγκεκριμένου μοντέλου για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα δεν είναι ικανοποιητική, καθώς παρουσιάζει πολύ μικρό συντελεστή συσχέτισης της τάξεως του 0.4166.



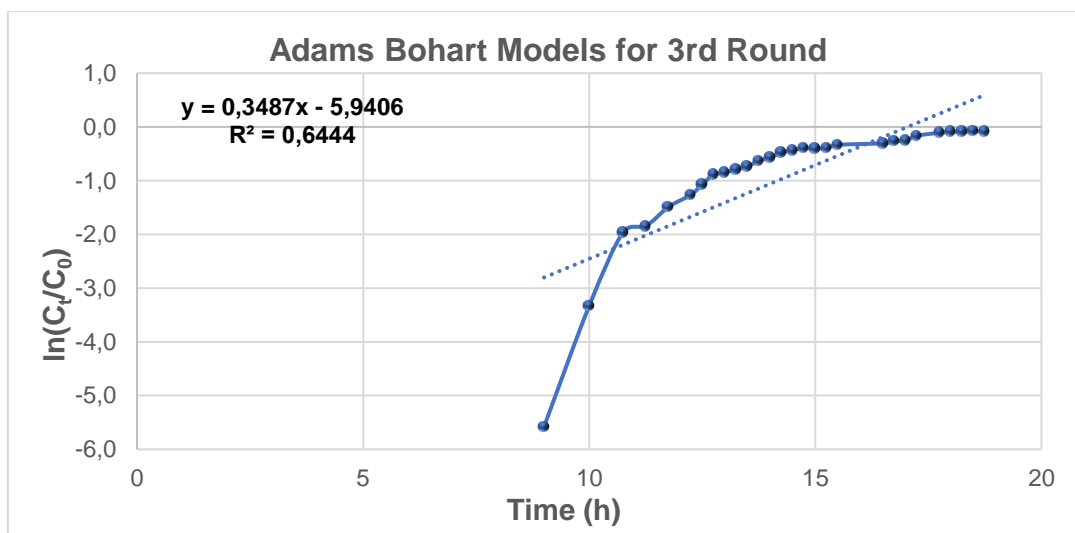
Διάγραμμα 25: Μοντέλο Adam- Bohart για ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα (1^{ος} κύκλος).

Εξίσου και για το μια φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα η προσέγγιση του μοντέλου δεν είναι αρκετά καλή, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης είναι αρκετά χαμηλός της τάξεως του 0.6531.



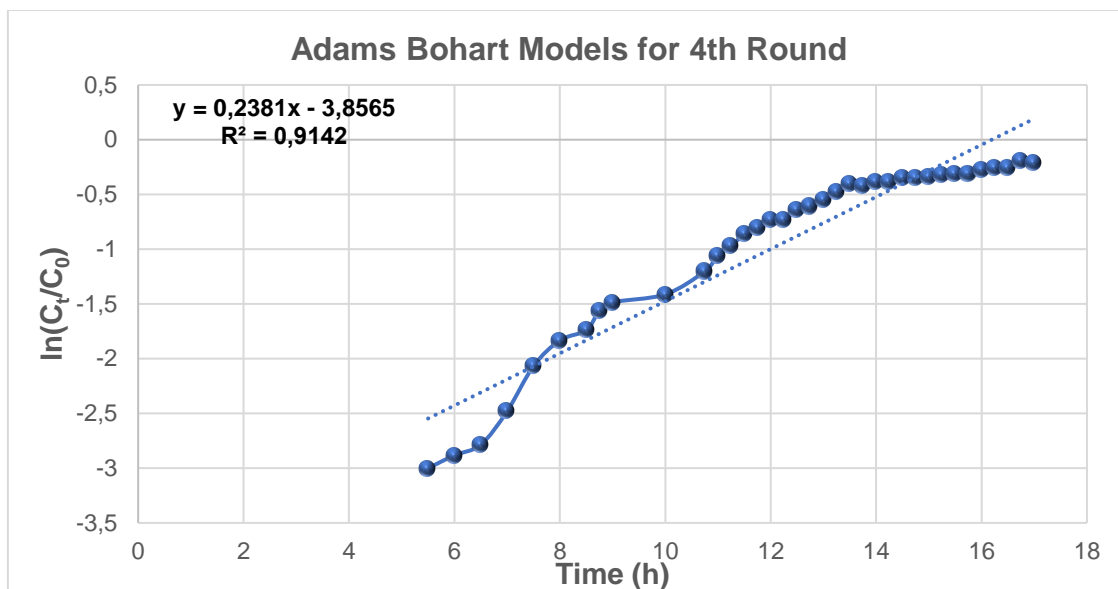
Διάγραμμα 26: Μοντέλο Adam- Bohart για αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (2^{ος} κύκλος).

Παρόμοια, και για το δύο φορές αναγεννημένο υλικό η προσομοίωση του μοντέλου δεν είναι ικανοποιητική, ο συντελεστής συσχέτισης παρουσιάζει τιμή 0.6444.



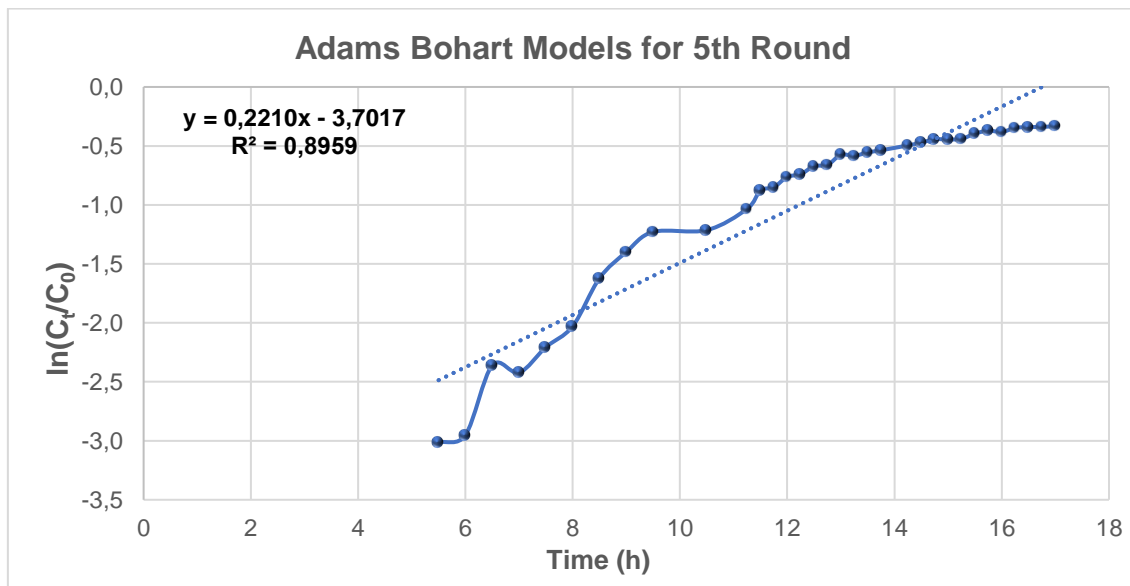
Διάγραμμα 27: Μοντέλο Adam- Bohart για δυο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (3^{ος} κύκλος).

Για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων το μοντέλο προσομοιάζει αρκετά καλά την αλληλεπίδραση προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας. Δίνοντας ένας συντελεστή συσχέτισης 0.9142.



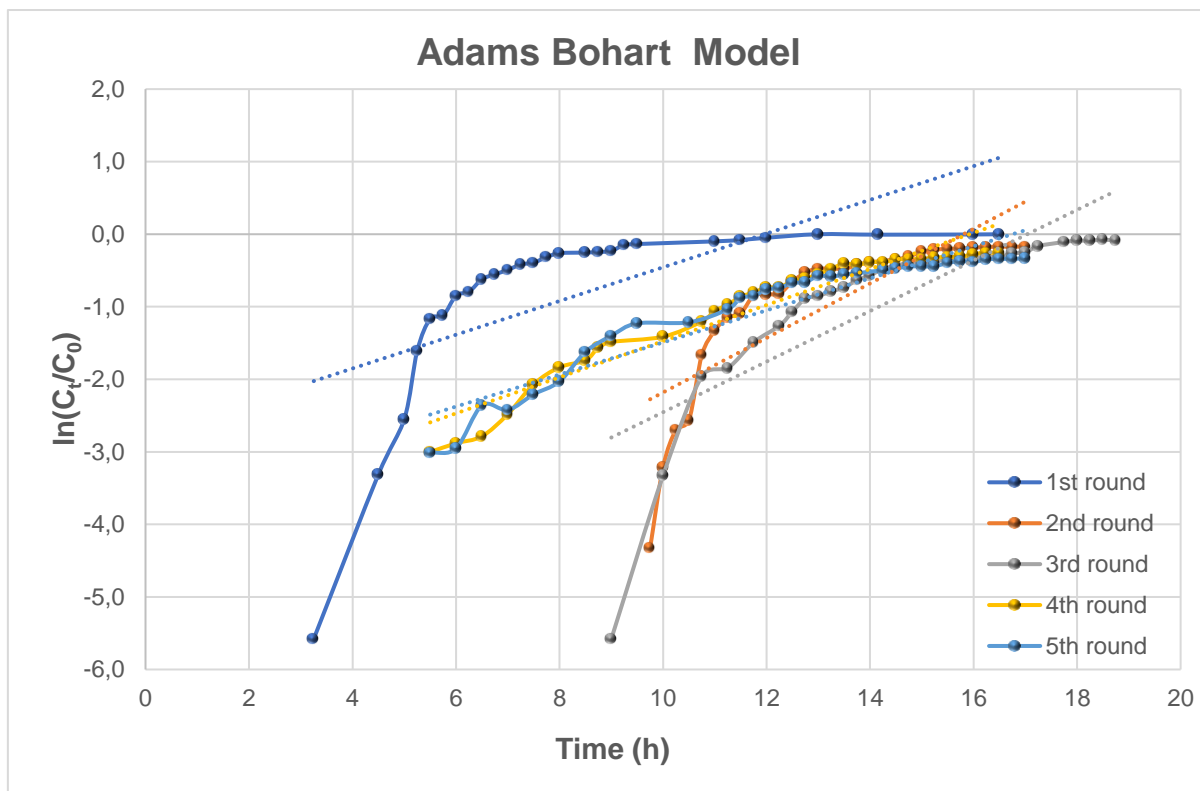
Διάγραμμα 28: Μοντέλο Adam- Bohart για τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (4^{ος} κύκλος).

Και για τον 5 γύρο πειραμάτων, το μοντέλο έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, προσομοιάζοντας σε αρκετά καλό βαθμό τη συμπεριφορά του βιοεξανθρακώματος, προσδίδοντας συντελεστή συσχέτισης 0.8959.



Διάγραμμα 29: Μοντέλο Adam- Bohart για τέσσερις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (5^{ος} κύκλος).

Παρακάτω αναγράφεται το συγκεντρωτικό Διάγραμμα 30 όλων των κύκλων αναγέννησης για το μοντέλο του Adams Bohart.



Διάγραμμα 30: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για όλους τους κύκλους πειραμάτων στο μοντέλο του Adams Bohart.

Πίνακας 14: Τελικά αποτελέσματα και για τους 5 κύκλους πειραμάτων στο μοντέλο του Adams Bohart.

Circles	Mass of adsorbent (g)	$C_0 \left(\frac{mg}{l} \right)$	$Q \left(\frac{m^3}{h} \right)$	Column Length (m)	Column Breadth (m)	Biochar Length (m)
1 st	17.3144	950.4	0.00006	0.25	0.02	0.08
2 nd	17.3144	950.4	0.00006	0.25	0.02	0.08
3 rd	17.3144	950.4	0.00006	0.25	0.02	0.08
4 th	17.3144	950.4	0.00006	0.25	0.02	0.08
5 th	17.3144	950.4	0.00006	0.25	0.02	0.08

Πίνακας 15: Τελικά αποτελέσματα και για τους 5 κύκλους πειραμάτων στο μοντέλο του Adams Bohart.

Circles	A (m^2)	$u_0 \left(\frac{m}{h}\right)$	$K_{AB} \left(\frac{L}{mg \cdot h}\right)$	$N_0 \left(\frac{mg}{L}\right)$	R^2
1st	0.005027	0.0119	1.48263E-05	27980.1786	0.4166
2nd	0.005027	0.0119	2.32534E-05	38103.1063	0.6531
3rd	0.005027	0.0119	1.95679E-05	45297.8377	0.6444
4th	0.005027	0.0119	1.47368E-05	39046.3733	0.9142
5th	0.005027	0.0119	1.36785E-05	40379.0133	0.8959

Παρατηρώντας τους παραπάνω Πίνακες 14 και 15, φαίνεται ότι για τον τέταρτο κύκλο πειραμάτων το μοντέλο δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα, προσδίδοντας συντελεστή συσχέτισης 0.9239. Επιπρόσθετα την καλύτερη προσροφητική ικανότητα φαίνεται να την έχει το δυο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα, καθώς παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση κορεσμού (45297.8377 mg/L). Αντίθετα, το ενεργοποιημένο υλικό, έχει την μικρότερη προσροφητική ικανότητα προσδίδοντας τη χαμηλότερη συγκέντρωση κορεσμού (27980.1786 mg/L).

Να σημειωθεί ότι το μοντέλο δεν ενδείκνυται για την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων του καθώς παρουσιάζει τους μικρότερους συντελεστές συσχέτισης συγκρινόμενο με τα μοντέλα που προηγήθηκαν (Yoon – Nelson και Thomas).

4.5 Παρατηρήσεις και συμπεράσματα για τα μοντέλα Adams Bohart, Yoon-Nelson και Thomas)

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα την καλύτερη προσέγγιση των πειραματικών αποτελεσμάτων την είχαν τα μοντέλα του Yoon-Nelson και Thomas, καθώς παρουσίαζαν το μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης.

Το μοντέλο του Thomas, προσέδιδε πληροφορίες σχετικά με την μεταφορά μάζας προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας εν συναρτήσει του χρόνου. Οι παράμετροι που χρειάστηκαν για την υλοποίηση του μοντέλου ήταν μικρή, με αποτέλεσμα η εφαρμογή του να είναι εύκολη.

Το μοντέλο του Yoon – Nelson εξέφραζε με μαθηματικό τρόπο τον χρόνο που χρειάζεται για να προσροφηθεί το 50% της προσροφούμενης ουσίας, με αποτέλεσμα να μπορεί να προβλεφθεί με σχετική ακρίβεια ο χρόνος κορεσμού της στήλης. Επιπρόσθετα δεν χρειάστηκε πληθώρα παραμέτρων για την υλοποίηση του μοντέλου.

Τέλος το μοντέλο του Adams, δεν θεωρείται αξιόπιστο καθώς παρουσίασε αρκετά μικρούς συντελεστές συσχέτισης, ιδιαίτερα για τους τρεις πρώτους κύκλους πειραμάτων με τιμές 0.4166, 0.6531, 0.6444 αντίστοιχα. Για τον τέταρτο και πέμπτο κύκλο το μοντέλο είναι πιο αντιπροσωπευτικό με τιμή R^2 0.9142 και 0.8959 αντίστοιχα. Εφαρμόζοντας το συγκεκριμένο μοντέλο προσδιορίζεται η συγκέντρωση ρύπου που απαιτείται για τον κορεσμό της στήλης, παρόλα αυτά λόγω του μικρού συντελεστή συσχέτισης η συγκεκριμένη

τιμή δεν μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστη για τους τρεις πρώτους κύκλους πειραμάτων. Ακόμα για την εφαρμογή του μοντέλου χρειάστηκε πληθώρα παραμέτρων με αποτέλεσμα η εφαρμογή του να είναι δυσκολότερη συγκρινόμενο με τα μοντέλα Yoon-Nelson και Thomas.

Εν κατακλείδι, και τα τρία μοντέλα, δείχνουν ότι την καλύτερη αποδοτικότητα την έχει το δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα και την χαμηλότερη το πρώτη φορά ενεργοποιημένο.

4.6 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθράκωματος

4.6.1 Ειδική Επιφάνεια (BET)

Πίνακας 16: Ειδική επιφάνεια υλικού.

Sample	SA m ² /g	BET, Total pore volume, mL/g	Micropore volume, mL/g	Mesopore volume, mL/g	Micropore SA, m ² /g	Mesopore SA, m ² /g
AcB	140	0.092	0.05	0.042	110	30
sAcB	121	0.08	0.04	0.04	92	29
AcB ₂	204	0.122	0.04	0.074	167	37
AcB ₃	101	0.067	0.04	0.036	81	20
AcB ₄	37	0.038	0.009	0.036	18	19

Παράρτημα:

AcB: Activated Biochar

sAcB: spent Activated Biochar

AcB₂: 2 times Activated Biochar

AcB₃: 3 times Activated Biochar

AcB₄: 4 times Activated Biochar

Για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα, το κορεσμένο και το δύο και τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός της ειδικής επιφάνειας (BET). Συγκεκριμένα έγιναν μετρήσεις του ολικού όγκου των πόρων (total pore volume) (mL/g), του μικροπορώδους (Micropore volume) (mL/g), του μεσοπορώδους (Mesopore volume) (mL/g), καθώς και της ειδικής επιφάνειας του ολικού πορώδους (SA BET) (m²/g), του μικροπορώδους (Micropore Specific Area (SA)) (m²/g) και μεσοπορώδους (Mesopore SA) (m²/g) αντίστοιχα.

Από τον παραπάνω πίνακα διεξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

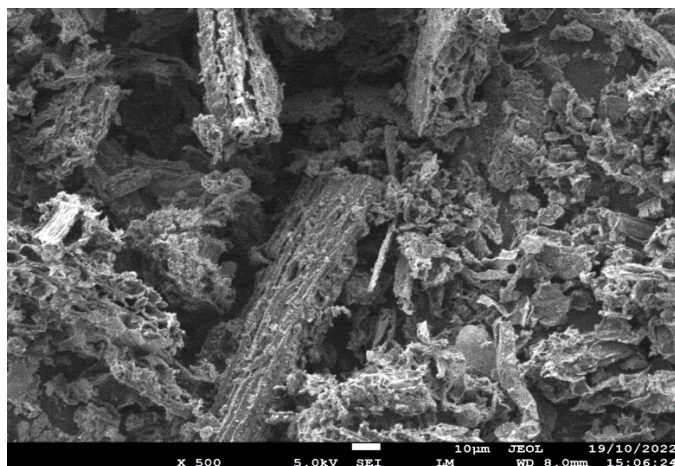
- ❖ Την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, την έχει το μία φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (AcB_2) με τιμή $204 \text{ m}^2/\text{g}$, στη συνέχεια ακολουθούν το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα (AcB) με τιμή $140 \text{ m}^2/\text{g}$, το κορεσμένο βιοεξανθράκωμα ($sAcB$) με τιμή $121 \text{ m}^2/\text{g}$, το δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα (AcB_3) με τιμή $101 \text{ m}^2/\text{g}$ και τέλος το τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα(AcB_4) με τιμή $37 \text{ m}^2/\text{g}$.
- ❖ Το μεγαλύτερο ολικό πορώδες το έχει το AcB_2 με τιμή 0.122 mL/g . Αμέσως μετά ακολουθούν με πολύ μικρή απόκλιση τα δείγματα AcB με τιμή 0.092 mL/g , $sAcB$ με τιμή 0.08 mL/g , AcB_3 με τιμή 0.067 mL/g και το AcB_4 με τιμή 0.038 mL/g .
- ❖ Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι ο όγκος του μικροπορώδους για τα δείγματα AcB_2 , $sAcB$, AcB_3 δεν μεταβάλλεται και είναι το ίδιο με τιμή, 0.04 mL/g ενώ μικρή αύξηση της τάξεως του 0.05 mL/g , παρουσιάζει το μικροπορώδες του απλά ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος. Ακόμα την μικρότερη τιμή μικροπορώδους φαίνεται ότι έχει το δείγμα AcB_4 με τιμή 0.009 mL/g .
- ❖ Η ειδική επιφάνεια του μικροπορώδους φαίνεται ότι έχει μεγαλύτερη τιμή για το δείγμα AcB_2 ($167 \text{ m}^2/\text{g}$), ακολουθούν τα δείγματα AcB , $sAcB$, AcB_3 , AcB_4 με τιμές 110, 92, 81, 18 m^2/g αντίστοιχα.
- ❖ Τέλος η ειδική επιφάνεια του μεσοπορώδους δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή σε κανένα από τα 5 δείγματα, καθώς το εύρος τιμών στο οποίο κυμαίνονται είναι μεταξύ $20\text{-}40 \text{ m}^2/\text{g}$. Συγκεκριμένα, το δείγμα AcB_2 παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή ($37 \text{ m}^2/\text{g}$) και με μικρή διαφορά ακολουθούν τα δείγματα AcB , $sAcB$, AcB_3 , AcB_4 με τιμές 30, 29, 20, 19 m^2/g αντίστοιχα.

4.6.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

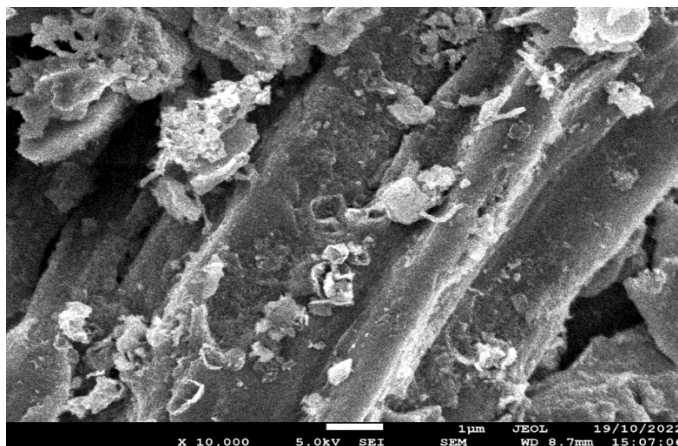
❖ Δομή επιφάνειας ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.

Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται σωματίδια φύλλων φοίνικα έπειτα από θερμική επεξεργασία (πυρόλυση 600 °C, ενεργοποίηση 800 °C). Η πρώτη φωτογραφία απεικονίζει τις επιφάνειες σωματιδίων σε κλίμακα 10 μm και μεγέθυνσης (x 500). Όπως φαίνεται η επιφάνεια των σωματιδίων είναι αρκετά σαθρή και τραχεία. Επιπρόσθετα, παρατηρούνται μικρή πόροι στο εσωτερικό το σωματιδίων, που έχουν σπάσει λόγω της θερμικής επεξεργασίας.

Η δεύτερη εικόνα απεικονίζει την επιφάνεια ενός σωματιδίου σε κλίμακα 1 μm και μεγέθυνσης (x 10,000). Στο αριστερό και στο δεξί τμήμα της φωτογραφίας παρατηρούνται πόροι που έχουν σχηματιστεί λόγω της θερμικής επεξεργασίας. Επιπρόσθετα στο πάνω τμήμα του σωματιδίου φαίνεται ότι έχουν κατακαθίσει ανόργανα στοιχεία, τα οποία μπορεί να είναι οξείδια μετάλλων.



Εικόνα 18: Δομή επιφάνειας του του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.

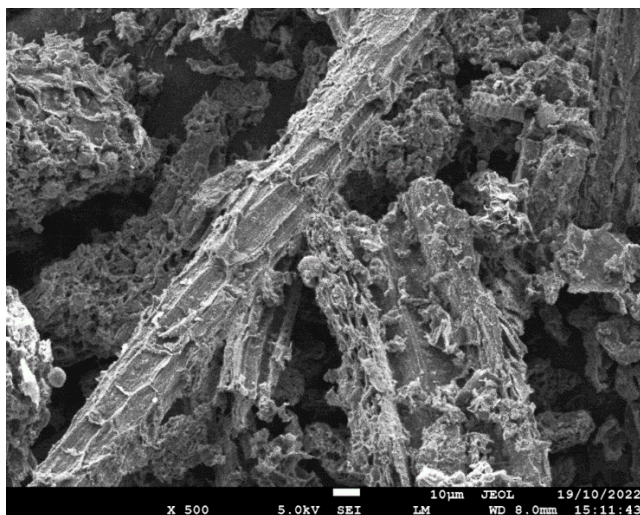


Εικόνα 19: Δομή επιφάνειας του του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.

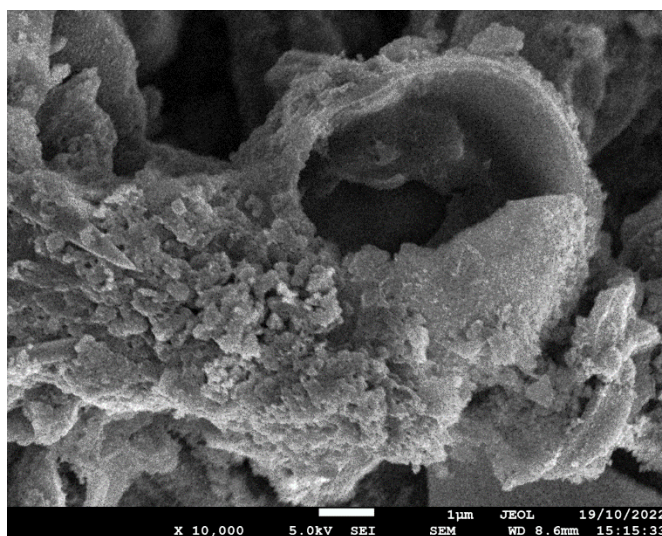
❖ Δομή επιφάνειας κορεσμένου ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.

Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται τα σωματίδια του άνθρακα έπειτα από την διεργασία της προσρόφησης. Η πρώτη εικόνα είναι κλίμακας 10 μm και μεγέθυνσης ($\times 500$). Στην συγκεκριμένη εικόνα φαίνεται ότι στην επιφάνεια των σωματιδίων έχουν προσκολληθεί διάφορα στοιχεία, τα οποία προέρχονται από τον κατσίγαρο και μπορεί να είναι λιπίδια, μέταλλα (Fe, Zn, Cu, κ.τ.λ.), αλλά και οργανικά στοιχεία όπως φαινόλες, αρωματικές ενώσεις, κ.τ.λ.

Η δεύτερη εικόνα είναι κλίμακας 1 μm και μεγέθυνσης ($\times 10,000$). Στη συγκεκριμένη εικόνα απεικονίζεται ο πόρος ενός σωματιδίου και τα στοιχεία που έχουν επικαθήσει πάνω σε αυτών λόγω της προσρόφησης.



Εικόνα 20: Δομή επιφάνειας κορεσμένου ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.

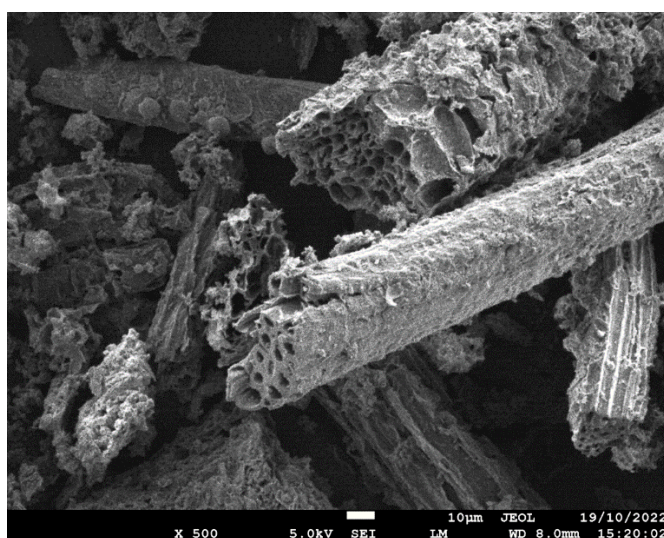


Εικόνα 21: Δομή επιφάνειας κορεσμένου ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.

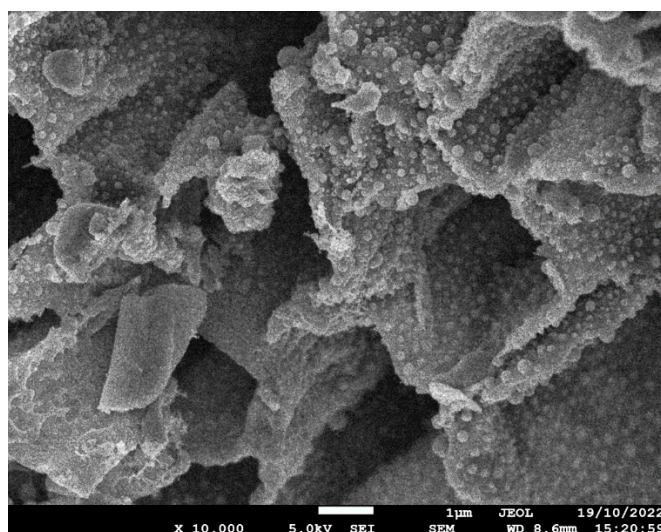
❖ Δομή επιφάνειας πρώτη φορά αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.

Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται τα σωματίδια του άνθρακα έπειτα από περαιτέρω θερμική επεξεργασία (ενεργοποίηση με απιονισμένο νερό στους 800 ° C). Η πρώτη εικόνα είναι της κλίμακας των 10 μm και μεγέθυνσης (x 500). Στην παρούσα εικόνα φαίνονται ξεκάθαρα οι πόροι στο εσωτερικό των σωματιδίων.

Στην δεύτερη εικόνα η οποία είναι κλίμακας 1 μm και μεγέθυνσης (x 10,000). Διακρίνονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση οι πόροι στο εσωτερικό των σωματιδίων του άνθρακα. Επιπρόσθετα, διακρίνονται σφαιρικά σωματίδια, πιθανότατα οξείδια μετάλλων και άλατα, τα οποία έπειτα από την θερμική επεξεργασία έλιωσαν και εν συνεχεία στερεοποιήθηκαν παίρνοντας αυτό το σφαιρικό σχήμα.



Εικόνα 22: Δομή επιφάνειας μία φορά αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.

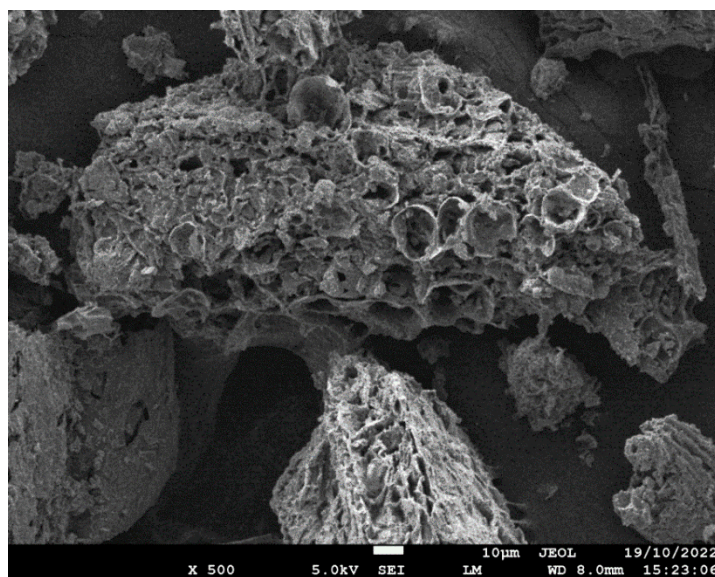


Εικόνα 23: Δομή επιφάνειας μία φορά αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.

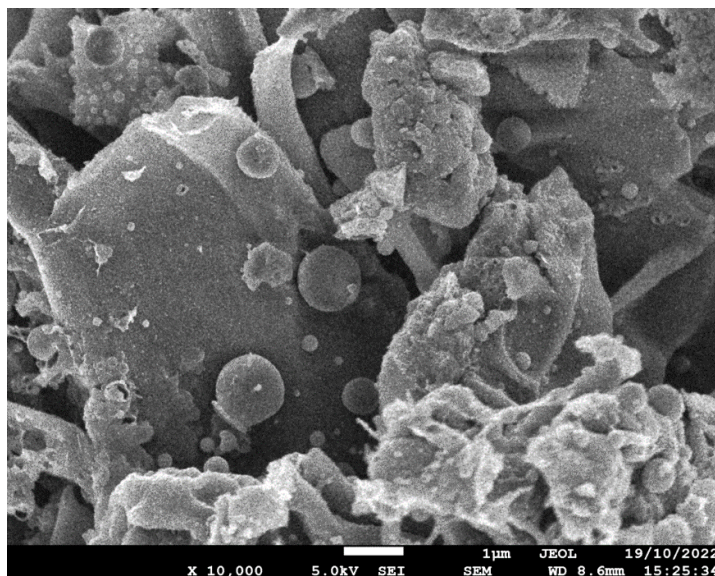
❖ Δομή επιφάνειας δύο φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.

Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται τα σωματίδια του άνθρακα έπειτα από τρίτη ενεργοποίηση. Η πρώτη φωτογραφία είναι κλίμακας 10 μm και μεγέθυνσης ($\times 500$). Στην παρούσα εικόνα διακρίνεται ένα σαθρό ανομοιογενές σωματίδιο στην επιφάνεια του οποίου υπάρχουν πόροι.

Στη δεύτερη εικόνα απεικονίζονται οι πόροι ενός σωματιδίου, η εικόνα είναι κλίμακας 1 μm και μεγέθυνσης ($\times 10,000$). Επιπρόσθετα διακρίνονται σφαιρικά σωματίδια τα οποία όπως προαναφέρθηκε πιθανότατα είναι ανόργανα στοιχεία και άλατα.



Εικόνα 24: Δομή επιφάνειας δύο φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.

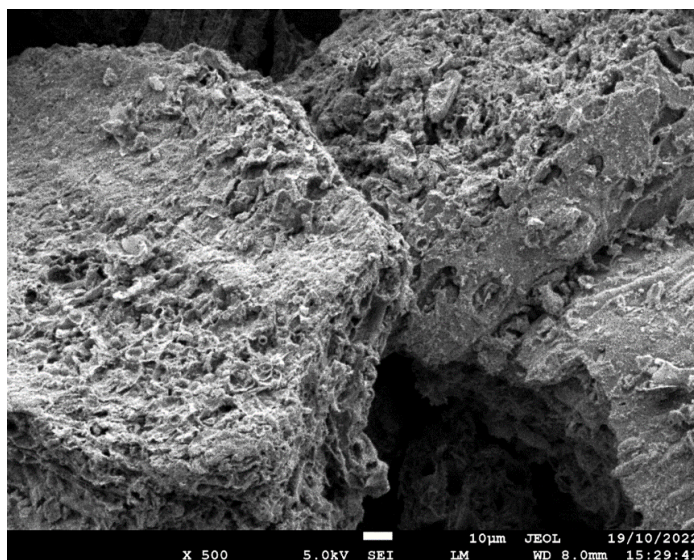


Εικόνα 25: Δομή επιφάνειας δύο φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.

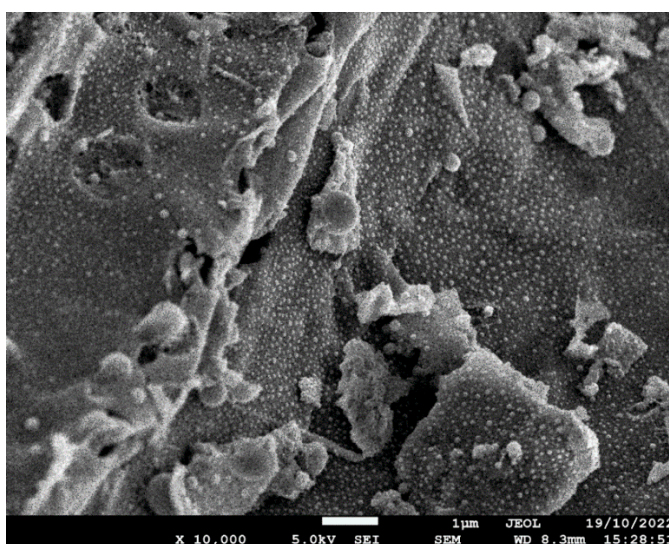
❖ Δομή επιφάνειας τρεις φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.

Στις παρακάτω εικόνες διακρίνονται σωματίδια άνθρακα έπειτα από τέταρτη ενεργοποίηση. Λόγω των πολλαπλών προσροφήσεων και ενεργοποιήσεων η δομή του σωματιδίου έχει αλλάξει. Συγκεκριμένα, στη πρώτη εικόνα κλίμακας 10 μm και μεγέθυνσης ($\times 500$) παρατηρείται ότι στην επιφάνεια του σωματιδίου έχουν επικαθήσει ανόργανα στοιχεία και άλατα επικαλύπτοντας έτσι μέρος των πόρων του υλικού.

Στη δεύτερη εικόνα κλίμακας 1 μm και μεγέθυνσης ($\times 10,000$) φαίνεται ότι ο αριθμός των σφαιρικών σωματιδίων έχει αυξηθεί και το πορώδες έχει ελαττωθεί αισθητά.



Εικόνα 26: Δομή επιφάνειας τρεις φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.



Εικόνα 27: Δομή επιφάνειας τρεις φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.

4.6.3 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

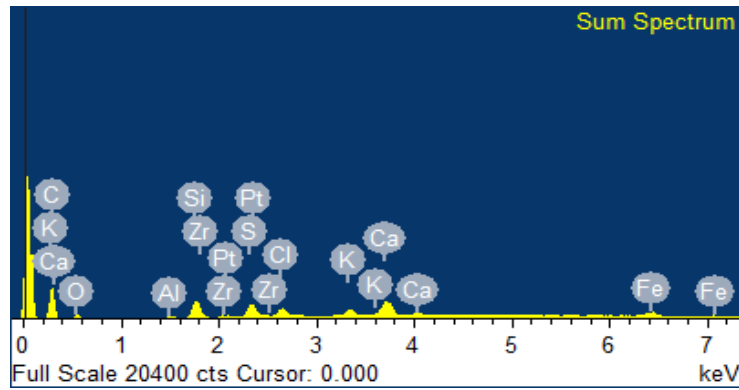
Παρακάτω ακολουθούν πίνακες με τα χημικά στοιχεία από τα οποία απαρτίζονται το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα, το κορεσμένο βιοεξανθράκωμα, το μια, δυο και τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.

Επιπρόσθετα ακολουθούν διαγράμματα με την ποσοστιαία σύσταση του βιοεξανθρακώματος σε χημικά στοιχεία, για όλα τα δείγματα που προαναφέρθηκαν. Τέλος ακολουθούν εικόνες με την απεικόνιση των στοιχείων πάνω στα σωματίδια του άνθρακα, που επιλέχθηκαν για την ανάλυση κάθε δείγματος ξεχωριστά.

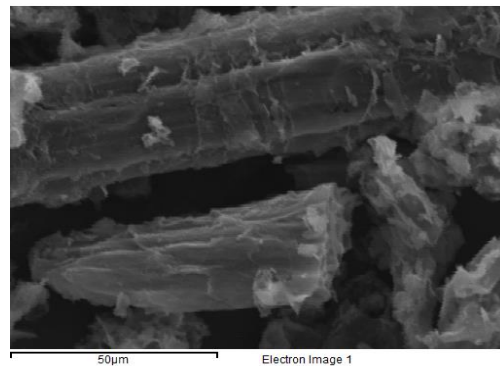
❖ Σύνθεση ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.

Πίνακας 17: Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα.

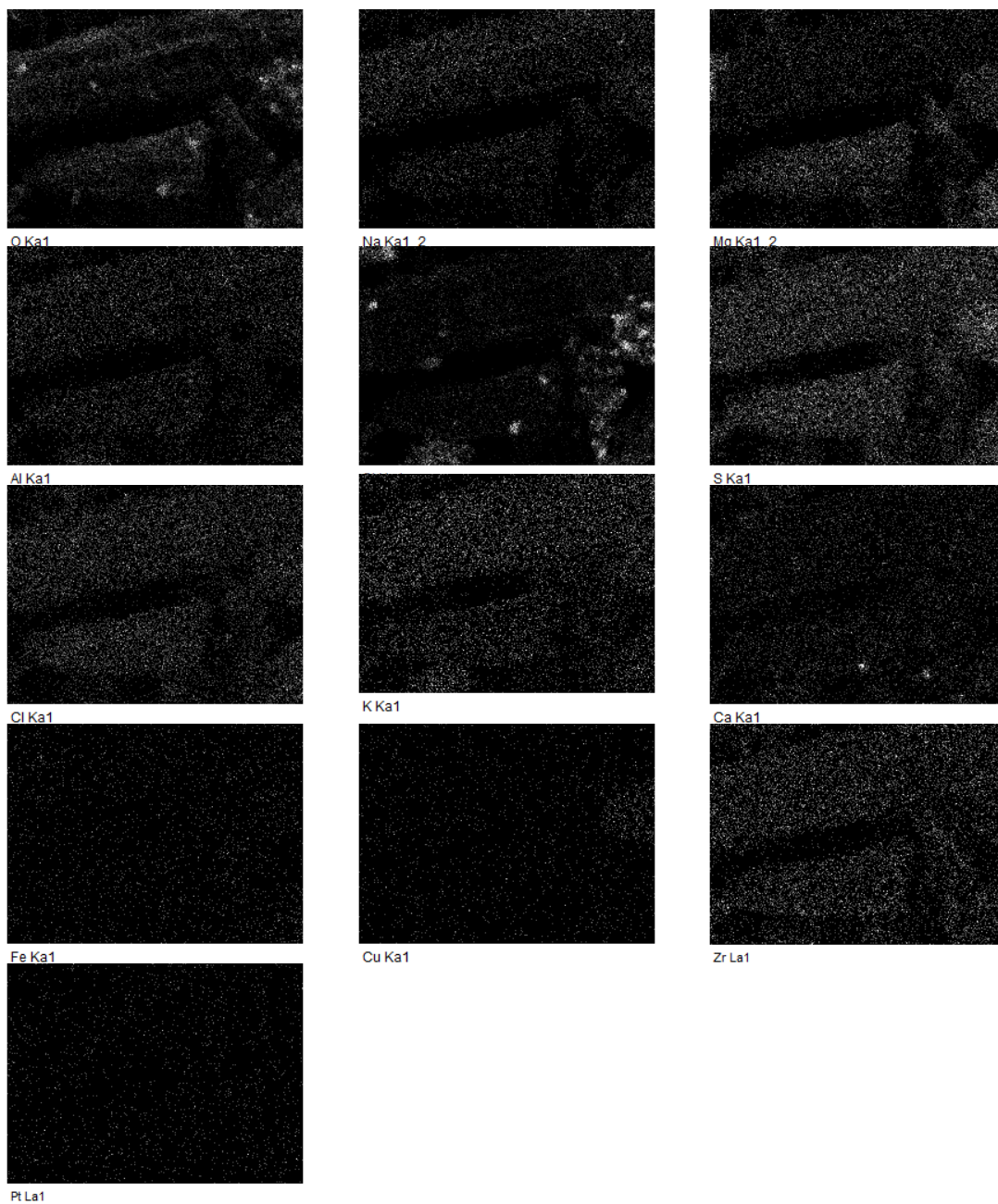
Element	Weight (%)	Atomic (%)
C	69.05	83.58
O	9.33	8.48
Mg	0.19	0.11
Al	0.38	0.21
Si	3.18	1.65
S	2.56	1.16
Cl	2.11	0.87
K	1.81	0.67
Ca	5.01	1.82
Fe	3.56	0.93
Cu	1.51	0.34
Zr	1	0.16
Pt	0.3	0.02
Total	100	



Διάγραμμα 31: Απεικόνιση ποσοστιαίας σύστασης χημικών στοιχείων για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα.



Εικόνα 28: Απεικόνιση σωματιδίου πάνω στο οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση EDX.

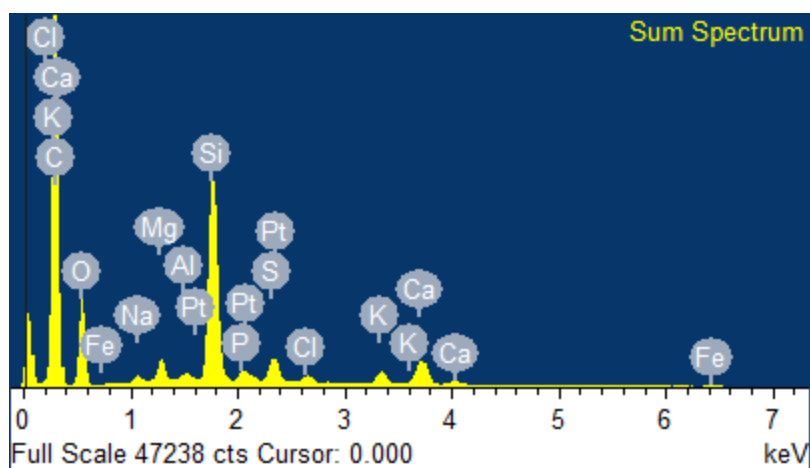


Εικόνα 29: Απεικόνιση χημικών στοιχείων πάνω σε σωματίδιο ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.

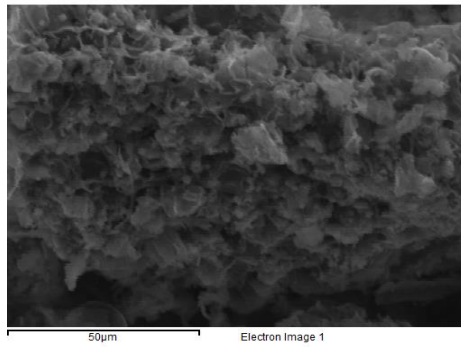
❖ Σύνθεση κορεσμένου βιοεξανθρακώματος.

Πίνακας 18: Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων για το κορεσμένο βιοεξανθράκωμα.

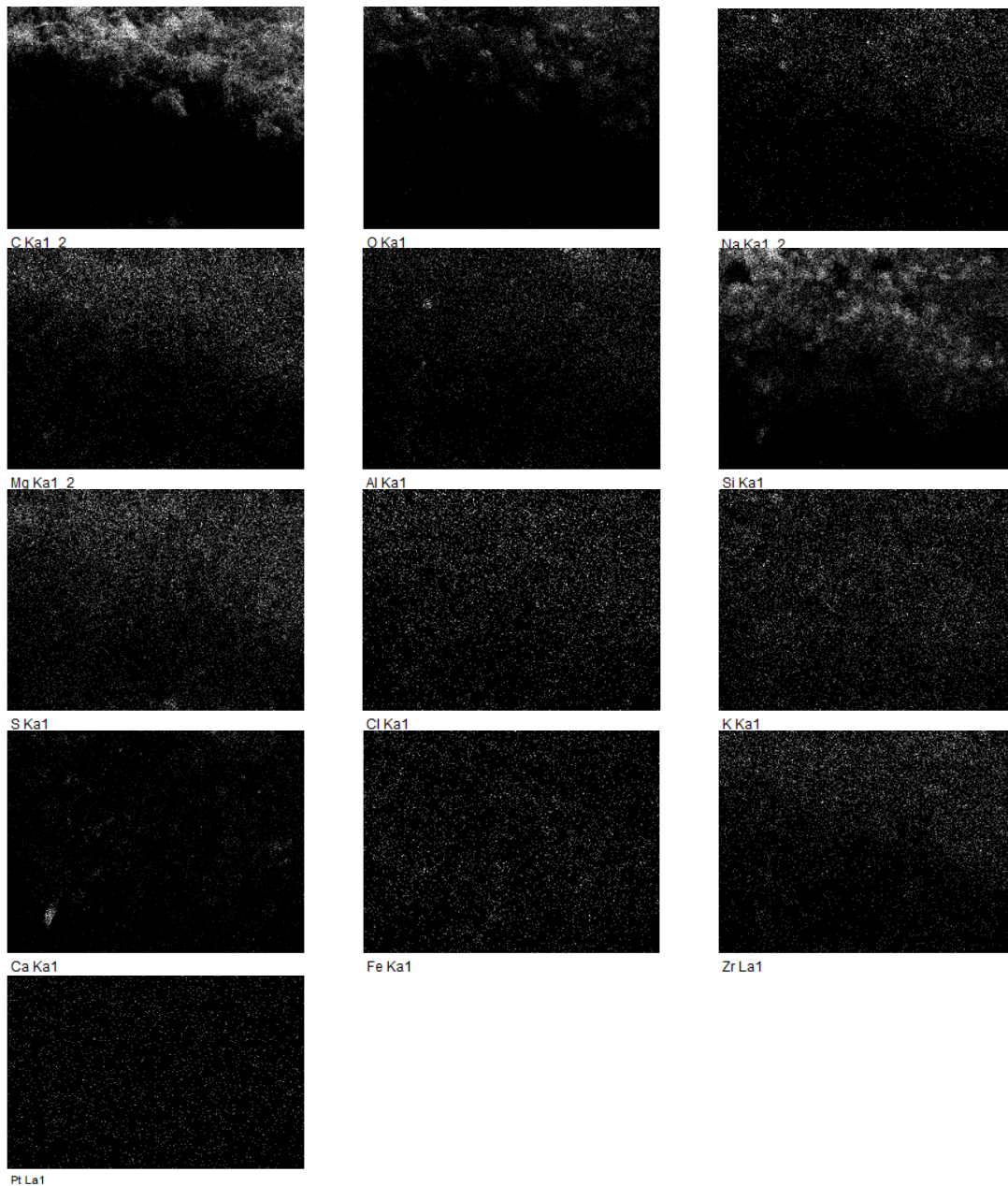
Element	Weight (%)	Atomic (%)
C	70.48	78.7
O	21.14	17.72
Na	0.21	0.12
Mg	0.57	0.32
Al	0.15	0.08
Si	4.46	2.13
P	0.17	0.07
S	0.61	0.26
Cl	0.21	0.08
K	0.46	0.16
Ca	0.95	0.32
Fe	0.08	0.02
Pt	0.51	0.04
Total	100	



Διάγραμμα 32: Απεικόνιση ποσοστιαίας σύστασης χημικών στοιχείων για το κορεσμένο βιοεξανθράκωμα.



Εικόνα 30: Απεικόνιση σωματιδίου πάνω στο οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση EDX.

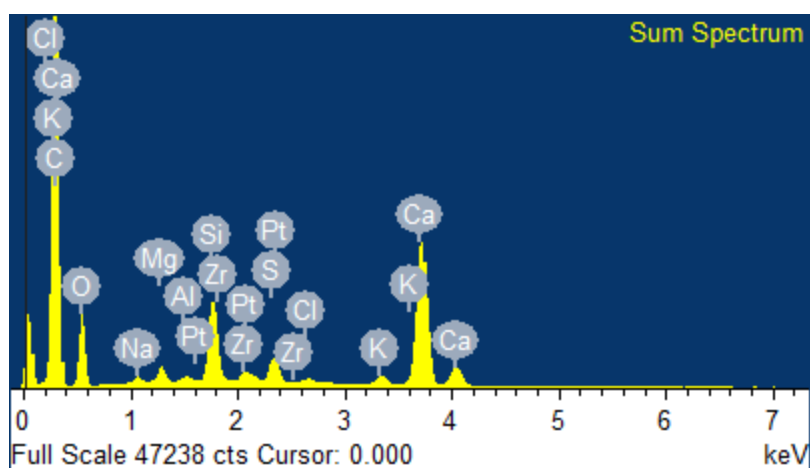


Εικόνα 31: Απεικόνιση χημικών στοιχείων πάνω σε σωματίδιο κορεσμένου βιοεξανθρακώματος.

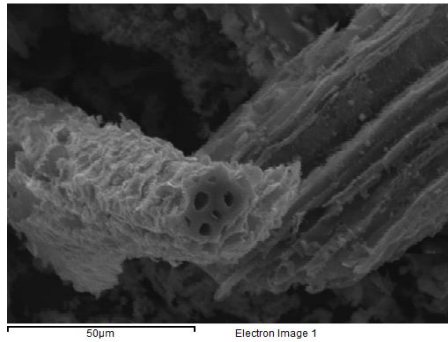
- ❖ Σύνθεση μία φορά αναγεννημένου βιοεξανθράκωματος.

Πίνακας 19: Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων για το μία φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.

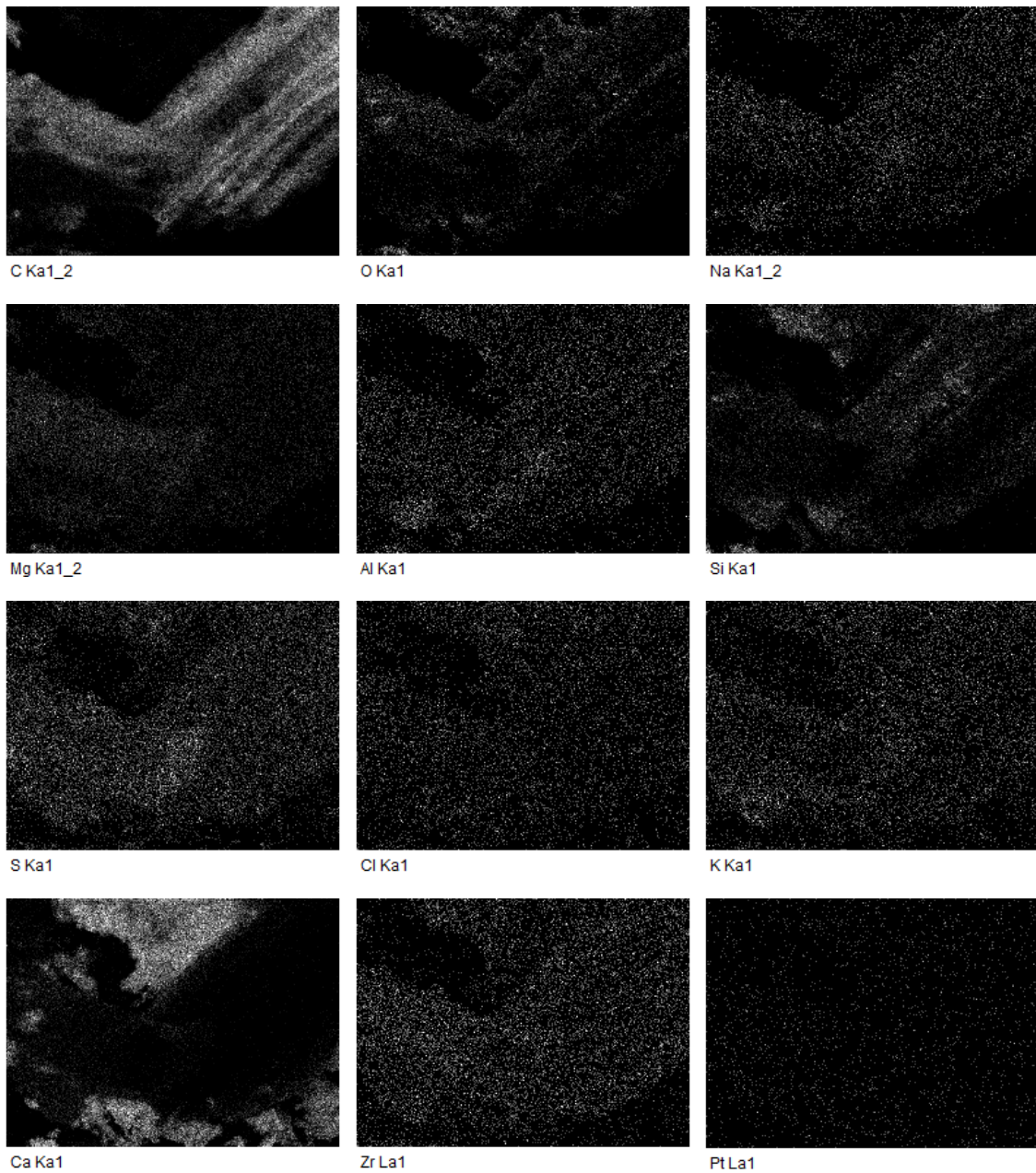
Element	Weight (%)	Atomic (%)
C	71.76	80.75
O	18.58	15.7
Na	0.21	0.13
Mg	0.41	0.23
Al	0.1	0.05
Si	1.7	0.82
S	0.58	0.24
Cl	0.13	0.05
K	0.29	0.1
Ca	5.54	1.87
Zr	0.29	0.04
Pt	0.41	0.03
Total	100	



Διάγραμμα 33: Απεικόνιση ποσοστιαίας σύστασης χημικών στοιχείων για το μια φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.



Εικόνα 32: Απεικόνιση σωματιδίου πάνω στο οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση EDX.

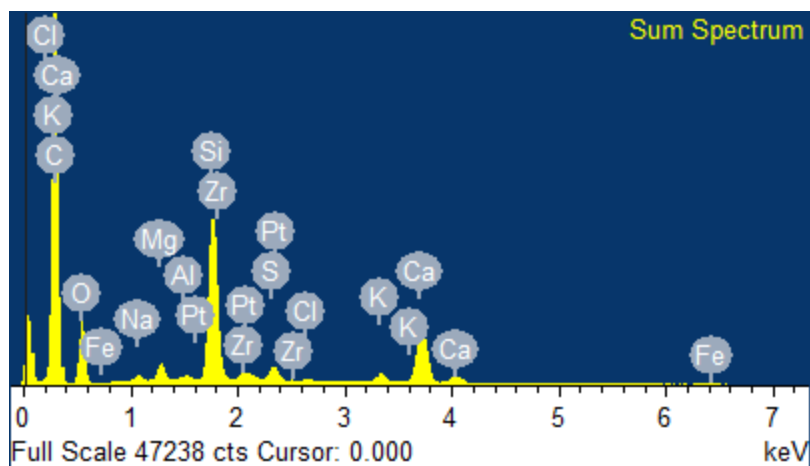


Εικόνα 33: Απεικόνιση χημικών στοιχείων πάνω σε σωματίδιο μια φορά αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.

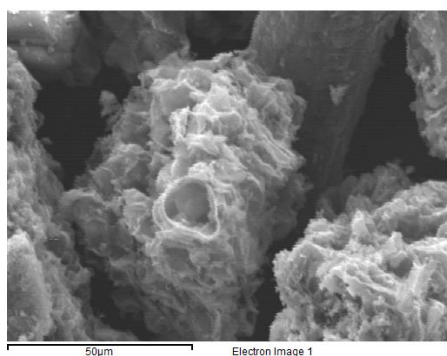
❖ Σύνθεση δύο φορές αναγεννημένου βιοεξανθράκωματος.

Πίνακας 20: Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων για το δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.

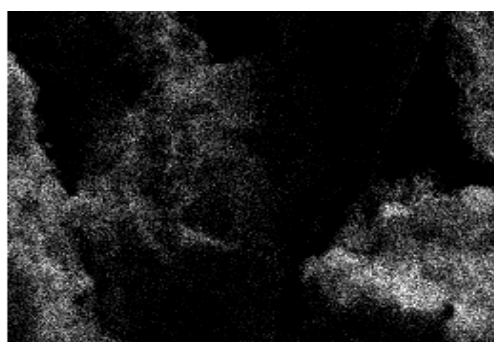
Element	Weight (%)	Atomic (%)
C	72.8	80.96
O	18.49	15.44
Na	0.25	0.14
Mg	0.51	0.28
Al	0.08	0.04
Si	4.09	1.94
S	0.39	0.16
Cl	0.05	0.02
K	0.34	0.12
Ca	2.37	0.79
Fe	0.07	0.02
Zr	0.56	0.08
Total	100	



Διάγραμμα 34: Απεικόνιση ποσοστιαίας σύστασης χημικών στοιχείων για το δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.



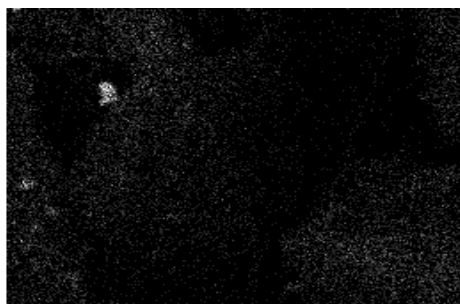
Εικόνα 34: Απεικόνιση σωματιδίου πάνω στο οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση EDX.



C Ka1_2



O Ka1



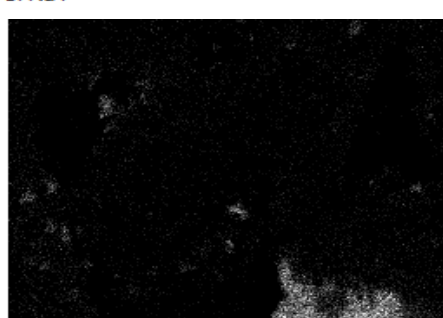
Mg Ka1_2



Si Ka1



S Ka1



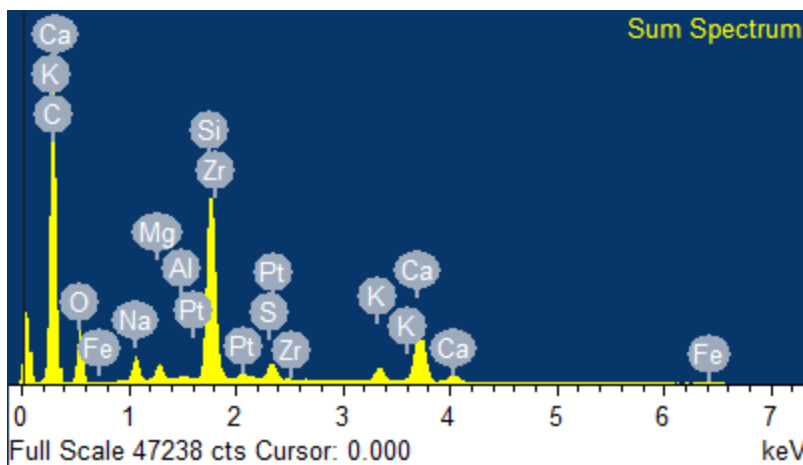
Ca Ka1

Εικόνα 35: Απεικόνιση χημικών στοιχείων πάνω σε σωματίδιο δυο φορές αναγεννημένου βιοεξανθρακώματος.

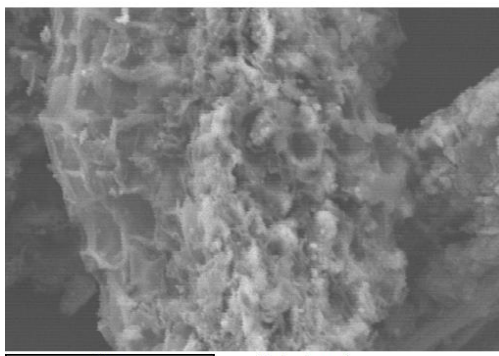
❖ Σύνθεση τρεις φορές αναγεννημένου βιοεξανθράκωματος.

Πίνακας 21: Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων για το τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.

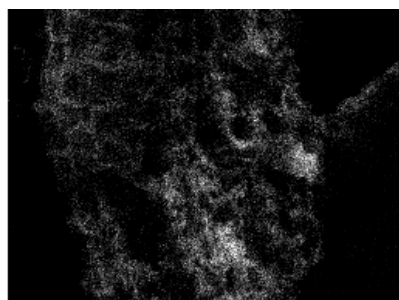
Element	Weight (%)	Atomic (%)
C	71.89	80.74
O	17.25	14.55
Na	1.07	0.63
Mg	0.52	0.29
Al	0.06	0.03
Si	5.03	2.42
S	0.51	0.21
K	0.6	0.21
Ca	2.44	0.82
Fe	0.19	0.05
Zr	0.37	0.06
Pt	0.07	0
Total	100	



Διάγραμμα 35: Απεικόνιση ποσοστιαίας σύστασης χημικών στοιχείων για το τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.



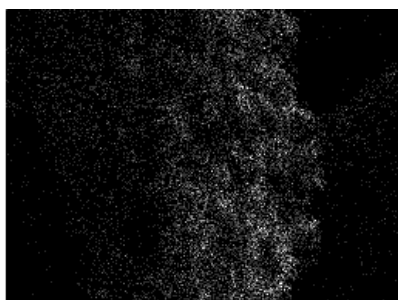
Εικόνα 36: Απεικόνιση σωματιδίου πάνω στο οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση EDX.



C Ka1_2



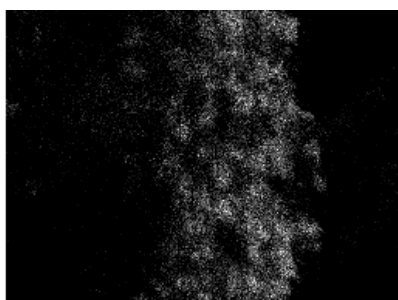
O Ka1



Na Ka1_2



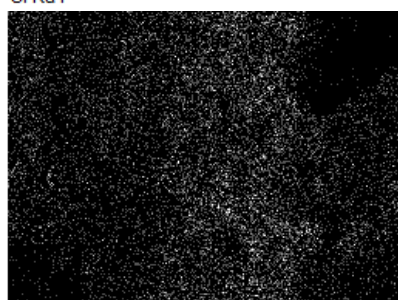
Mg Ka1_2



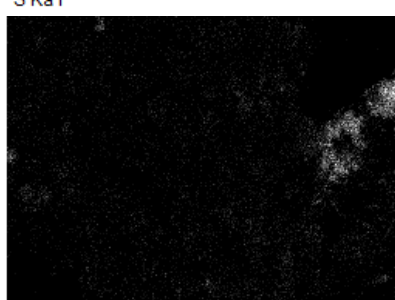
Si Ka1



S Ka1



K Ka1



Ca Ka1

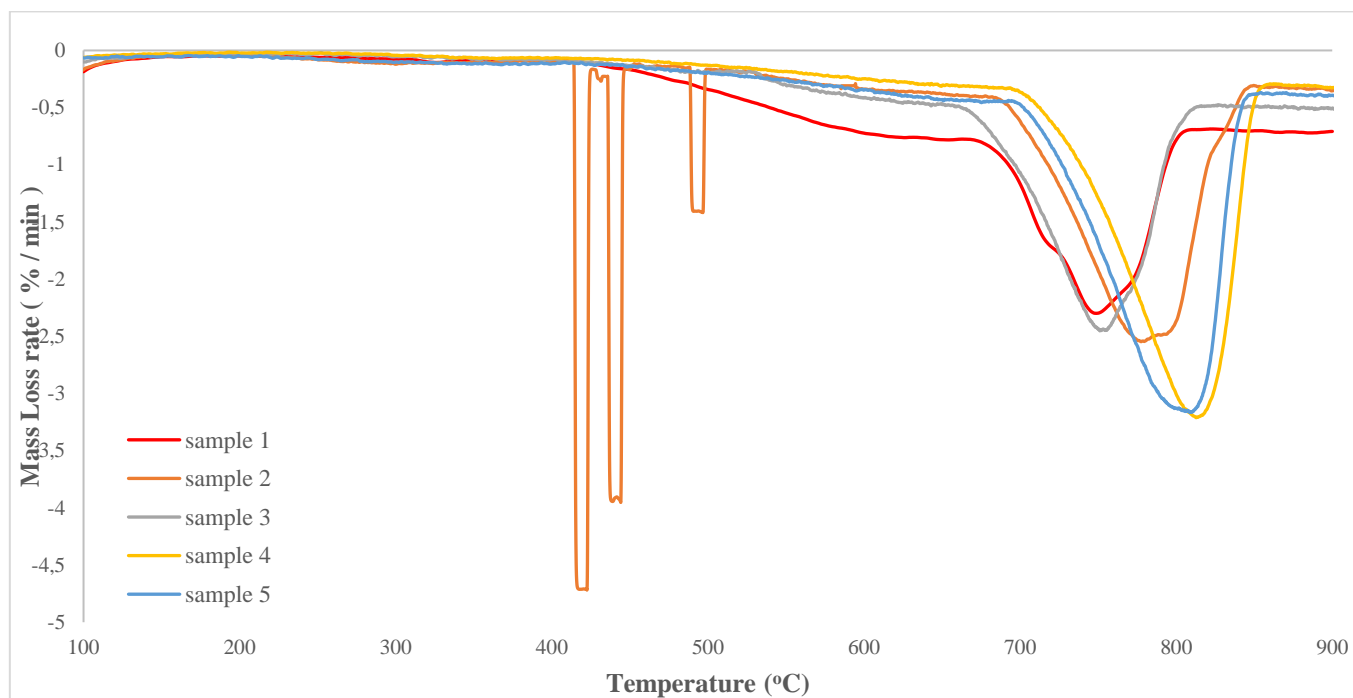
Εικόνα 37: Απεικόνιση χημικών στοιχείων πάνω σε σωματίδιο τρεις φορές αναγεννημένου βιοεξανθράκωματος.

4.6.4 Thermogravimetric Analysis (TGA)

Επιπρόσθετα για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα, το κορεσμένο βιοεξανθράκωμα και το μια, δύο και τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).

Κατά τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση το δείγμα εκτίθεται σε μεταβαλλόμενη αύξηση της θερμοκρασίας υπό τη παρουσία αδρανούς αερίου (συνήθως άζωτο) και κάτω από σταθερές συνθήκες πίεσης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η μάζα του δείγματος σε κάποια εύρη θερμοκρασιών έχει την τάση να μειώνεται απότομα σχηματίζοντας κορυφές. Η μείωση αυτή οφείλεται στη αποσύνθεσή χημικών ενώσεων, που βρίσκονται πάνω στα σωματίδια του άνθρακα. Ανάλογα το εύρος θερμοκρασιών αποσύνθεσης μπορούν να ανιχνευτούν χημικές ενώσεις που έχουν επικαθήσει στα σωματίδια του άνθρακα. Όσο μεγαλύτερο το θερμοκρασιακό εύρος τόσο μεγαλύτερο και το διάστημα αντίδρασης για την αποσύνθεση μιας χημικής ένωσης (Καναπίτσας, 2013) (Escalante, 2022).

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης απεικονίζονται στα παρακάτω διαγράμματα. Το πρώτο διάγραμμα αφορά το ποσοστιαίο ρυθμό μεταβολής της μάζας εν συναρτήσει της θερμοκρασίας και το δεύτερο διάγραμμα αφορά τη ποσοστιαία μεταβολή της μάζας εν συναρτήσει της θερμοκρασίας. Κάτω από κάθε διάγραμμα ακολουθείται ανάλυση των αποτελεσμάτων.



Διάγραμμα 36: Απεικόνιση του ποσοστιαίου ρυθμού μεταβολής της μάζας εν συναρτήσει της θερμοκρασίας και για τα πέντε δείγματα.

❖ Δείγμα 1 (ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα)

Για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα παρατηρείται σχηματισμός κορυφής για το θερμοκρασιακό εύρος 700-800 °C. Στο εύρος αυτό αποσυντίθενται άλατα όπως το CaCO_3 (ανθρακικό ασβέστιο) και ο FeCO_3 (ανθρακικός σίδηρος).

Αναλυτικότερα, το CaCO_3 σε θερμοκρασία περίπου ~750 °C διασπάτε παράγοντας:



Ο FeCO_3 ξεκινάει την αποσύνθεση του περίπου στους 733 °C συγκεκριμένα πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις:

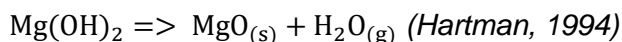


Επειδή το μονοξείδιο του σιδήρου (FeO) είναι ασταθές, αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και παράγει Fe_3O_4 . Τα οποία με την σειρά τους αντιδρούν με το CO_2 και παράγουν α- Fe_2O_3 , η αναλογία $\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, αυξάνεται με την θερμοκρασία (Luo, 2016).

❖ Δείγμα 2 (κορεσμένο βιοεξανθράκωμα)

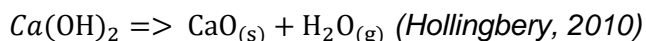
Για το κορεσμένο βιοεξανθράκωμα παρατηρούνται τέσσερις κορυφές.

Η πρώτη κορυφή σχηματίζεται σε θερμοκρασιακό εύρος (400-430 °C). Στο εύρος αυτό αποσυντίθεται το υδροξείδιο του μαγνησίου (Mg(OH)_2) παράγοντας οξείδια μαγνησίου και νερό:



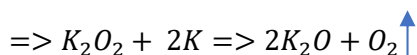
Επιπρόσθετα, ενδέχεται να αποσυντίθενται οργανικές ενώσεις όπως αλκοόλες (C-OH) αρωματικές ενώσεις διπλού δεσμού (C=C), αλειφατικές ενώσεις (C-H) και αρωματικές αλκοόλες (φαινόλες). (Arthur Bobrowski, 2018). Ακόμα αποδομούνται βινυλικές ενώσεις και καρβοξυλικές ενώσεις (εστέρες, αιθέρες, κετόνες και αλκοόλες), οι οποίες εμπεριέχονται στα απόβλητα τριφασικού ελαιουργείου. (Wzorek, 2021)

Η δεύτερη κορυφή σχηματίζεται σε θερμοκρασιακό εύρος (430-450 °C). Στο συγκεκριμένο εύρος αποσυντίθεται το Ca(OH)_2 , παράγοντας μονοξείδιο του ασβεστίου και νερό:



Ακόμα στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών διασπώνται αρωματικές, αλειφατικές, φαινολικές ενώσεις και αλκοόλες (Bobrowski, 2018).

Η τρίτη κορυφή σχηματίζεται σε θερμοκρασιακό εύρος (490-500 °C). Στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών ακολουθεί η αποσύνθεση του υπεροξειδίου του καλίου (K_2O_2), δίνοντας ως προϊόντα, οξείδια του καλίου και οξυγόνο.



Επίσης ενδέχεται να αποδομούνται οργανικές ενώσεις όπως η λιγνίνη (Nassar, 1983) και το κινναμικό οξύ, τα οποία απαντώνται στο ελαιόλαδο (Kellie L, 2002) (Bala, 2020).

Η τέταρτη κορυφή σχηματίζεται σε θερμοκρασιακό εύρος (690-850 °C). Στο συγκεκριμένο εύρος παρατηρείται διάσπαση πληθώρας χημικών ενώσεων με επικρατέστερη την διάσπαση του SiO₂. Επιπλέον αποδομούνται το Al₂(SO₃)₄, ο FeCO₃, και το CaCO₃.

Κατά τη διάσπαση του SiO₂ πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση.



Η αποσύνθεση του Al₂(SO₃)₄ ξεκινάει ~800 °C και πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση:



❖ Δείγμα 3 (μια φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα).

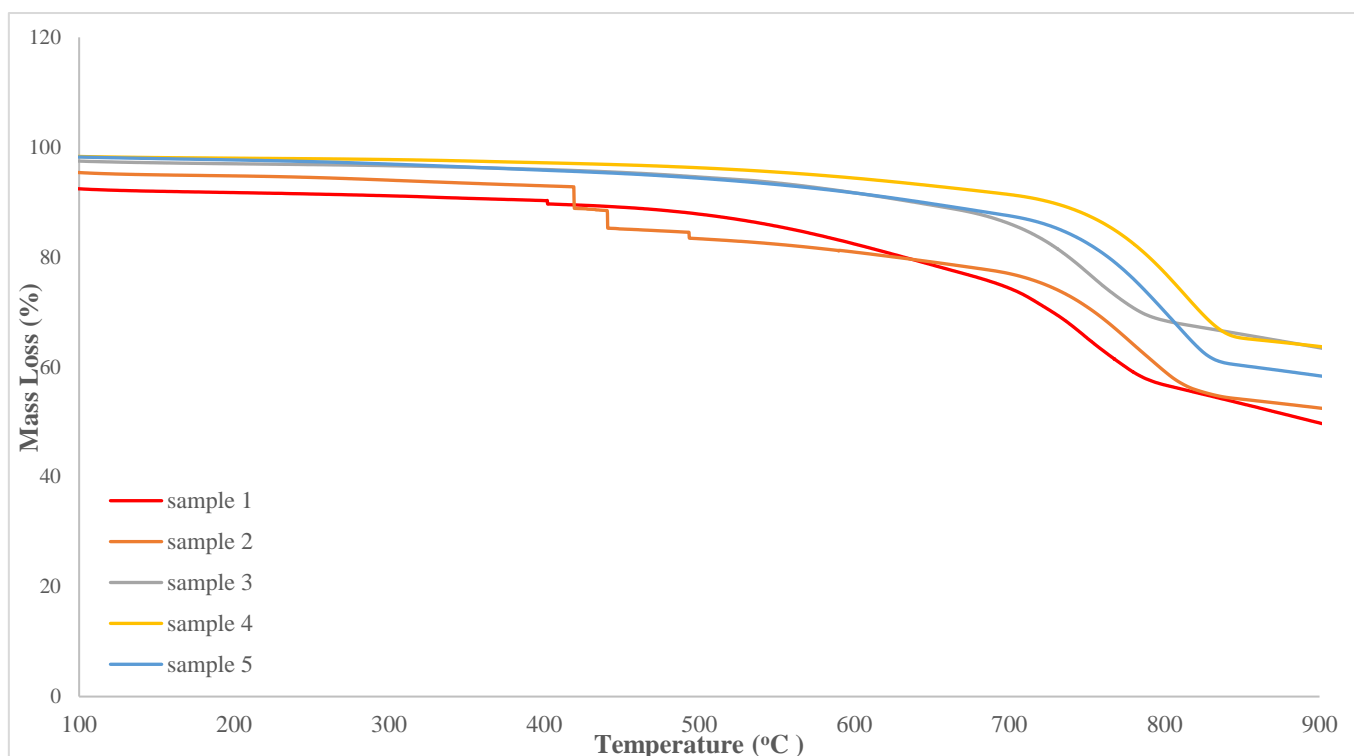
Για το μια φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα παρατηρείται κορυφή στο θερμοκρασιακό εύρος 700-800 °C. Στο εύρος αυτό όπως προαναφέρθηκε αποδομούνται το CaCO₃ και ο FeCO₃.

❖ Δείγμα 4 (δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα).

Για το δυο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα παρατηρείται κορυφή στο θερμοκρασιακό εύρος 700-850 °C. Στο εύρος αυτό αποδομούνται χημικές ενώσεις όπως το Al₂(SO₃)₄, ο FeCO₃, και το CaCO₃. Με επικρατέστερη την αποδόμηση του SiO₂, η οποία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασιακό εύρος (760-850 °C).

❖ Δείγμα 5 (τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα).

Όμοια και για το τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα παρατηρείται κορυφή στο θερμοκρασιακό εύρος 700-850 °C. Επομένως αντίστοιχα ενδέχεται να αποδομούνται οι ενώσεις Al₂(SO₃)₄, FeCO₃, CaCO₃, SiO₂.



Διάγραμμα 37: Απεικόνιση του ποσοστιαίου ρυθμού μεταβολής της μάζας εν συνάρτησι της θερμοκρασίας και για τα πέντε δείγματα.

❖ Δείγμα 1 (ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα)

Για το θερμοκρασιακό εύρος (100-700 °C) δεν παρατηρείται κάποια αισθητή μεταβολή της μάζας, με το ποσοστό μείωσης να κυμαίνεται περίπου στο 90%. Από το θερμοκρασιακό εύρος (700-800 °C) παρατηρείται απότομη πτώση της ποσοστιαίας μάζας της τάξεως του 20%, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην αποδόμηση χημικών ενώσεων (CaCO_3 , FeCO_3). Από τους 850 °C και μετά, η ποσοστιαία μάζα εξακολουθεί να μειώνεται με βραδύτερο ρυθμό.

❖ Δείγμα 2 (κορεσμένο βιοεξανθράκωμα)

Για το θερμοκρασιακό εύρος (100-420 °C) δεν παρατηρείται κάποια αισθητή μεταβολή της μάζας με το ποσοστό μείωσης να κυμαίνεται στο 93%. Στη θερμοκρασία των 420 °C παρατηρείται πτώση της ποσοστιαίας μάζας κατά 4%. Η πτώση αυτή οφείλεται πιθανότατα στην αποσύνθεση του $\text{Mg}(\text{OH})_2$, αλλά και διαφόρων οργανικών ενώσεων όπως αλκοόλες, αρωματικές ενώσεις, βινυλικές, καρβοξυλικές και φαινολικές ενώσεις οι οποίες απαντώνται στα απόβλητα ελαιουργείου. Μέχρι τους 440 °C, η ποσοστιαία μάζα δεν μεταβάλλεται, έπειτα υφίσταται πτώση αυτής κατά 3%. Στη θερμοκρασία αυτή πιθανολογείται αποδόμηση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, αλκοολών, αρωματικών, φαινολικών και αλειφατικών ενώσεων. Ακολουθεί μια φάση σταθεροποίησης μέχρι και την θερμοκρασία των 495°C, έπειτα η μάζα μειώνεται κατά 1%, ενδεχόμενος λόγω αποδόμησης λιγνίνης, κιναμικού οξέος ή K_2O_2 . Από τους 495 °C έως και τους 690 °C το δείγμα υφίσταται ομαλή πτώση της ποσοστιαίας μάζας του κατά

10%, στη συνέχεια ακολουθεί απότομή πτώση αυτής μέχρι και την θερμοκρασία των 850 °C. Το ποσοστό μείωσης είναι περίπου 20% και μάλλον οφείλεται στην αποδόμηση των ενώσεων $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_4$, SiO_2 , FeCO_3 , CaCO_3 .

❖ Δείγμα 3 (μια φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα).

Για το θερμοκρασιακό εύρος (100-700 °C). Η ποσοστιαία μάζα του δείγματος μειώνεται ομαλά με ποσοστό μείωσης 11%. Έπειτα, μέχρι και την θερμοκρασία των 800 °C ακολουθεί απότομη πτώση της τάξεως του 17% πιθανότατα λόγω αποδόμησης του CaCO_3 , FeCO_3 .

❖ Δείγμα 4 (δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα).

Για το θερμοκρασιακό εύρος (100-700 °C). Η ποσοστιαία μάζα του δείγματος μειώνεται ομαλά με ποσοστό μείωσης περίπου 7%. Από τους 700 °C έως και τους 850 °C, η ποσοστιαία μάζα μειώνεται απότομα ενδεχομένως λόγω της αποδόμησης των χημικών ενώσεων $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_4$, ο FeCO_3 , CaCO_3 , SiO_2 . Η πτώση αυτή είναι της τάξεως του 26%.

❖ Δείγμα 5 (τρεις φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα).

Για το θερμοκρασιακό εύρος (100-700 °C). Η ποσοστιαία μάζα του δείγματος μειώνεται ομαλά με ποσοστό μείωσης περίπου 11%. Από τους 700 °C έως και τους 850 °C, η μάζα του δείγματος μειώνεται απότομα περίπου στο 26%, η πτώση αυτή μάλλον οφείλεται στην αποδόμηση του $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_4$, FeCO_3 , CaCO_3 , SiO_2 .

4.7 Παρατηρήσεις σχετικά με τα αποτελέσματα των αναλύσεων EDX, SEM, TGA, BET.

Βλέποντας τα αποτελέσματα των παραπάνω αναλύσεων και σχετίζοντας τα με τα πειραματικά αποτελέσματα, συμπεραίνεται ότι τα χημικά στοιχεία και συγκεκριμένα τα SiO_2 που έχουν επικαθήσει στα σωματίδια του άνθρακα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της προσρόφησης.

Αναλυτικότερα, ως προς την ειδική επιφάνεια παρατηρείται ότι το μία φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα έχει την μεγαλύτερη τιμή ($204 \text{ m}^2/\text{g}$), ακολουθούν το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα ($140 \text{ m}^2/\text{g}$), το δύο και τρεις φορές αναγεννημένο με τιμές $101 \text{ m}^2/\text{g}$ και $34 \text{ m}^2/\text{g}$ αντίστοιχα. Παρόλα αυτά όμως η απόδοση της προσρόφησης φέρει καλύτερα αποτελέσματα για το δυο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.

Παρατηρώντας την ανάλυση EDX φαίνεται ότι το Si αποτελεί ένα από τα στοιχεία που αυξάνονται μετά το πέρας κάθε αναγέννησης. Συγκεκριμένα το ποσοστιαίο βάρος που καταλαμβάνει κυμαίνεται ως εξής, για το μια φορά αναγεννημένο στο 1.7%, για το 2 φορές αναγεννημένο στο 4,09% και για το τρεις φορές αναγεννημένο στο 5.03%.

Από την ανάλυση TGA φαίνεται ότι το Si εμφανίζεται ως οξείδια του πυριτίου (SiO_2) στην επιφάνεια των σωματιδίων. Τα SiO_2 , σύμφωνα με βιβλιογραφία φαίνεται ότι βοηθούν στην προσρόφηση φαινολικών ενώσεων, καθώς λόγω των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων και των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων πραγματοποιείται δέσμευση των φαινολών στην ενεργή επιφάνεια του προσροφητή (An, 2007).

Επομένως εξάγονται τα εξής συμπεράσματα, για το μια φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα η προσρόφηση βασίζεται κυρίως στην ειδική επιφάνεια (φυσιορόφηση). Εν αντιθέσει για το δύο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα παρουσιάζεται σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια, αλλά και μεγάλο ποσοστό οξειδίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται δυο ειδών προσροφήσεις στην επιφάνεια του προσροφητή, φυσιορρόφηση λόγω της ειδικής επιφάνειας και χημιορρόφηση λόγω των οξειδίων του πυριτίου (Dehmani, 2022). Έτσι η απόδοση της προσρόφησης είναι καλύτερη για το δυο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.

5 Συμπεράσματα-Προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

- ❖ Στα πειράματα σε στήλες, παρατηρήθηκε ότι για το απλά ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα καλύτερα αποτελέσματα προσρόφησης υφίσταται για μεγάλο βαθμό αραίωσης και χαμηλή ταχύτητα ροής.
- ❖ Επιπρόσθετα παρατηρείται ότι για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα, οι μεγάλες ταχύτητες διήθησης επιφέρουν γρηγορότερα τον κορεσμό του χρώματος σε σχέση με τον κορεσμό των φαινολών. Ενώ για μικρές ταχύτητες ροής ο κορεσμός των φαινολών επέρχεται γρηγορότερα από του χρώματος.
- ❖ Μετά το πέρας της αναγεννήσεως του υλικού η προσροφητική του ικανότητα αυξάνεται αισθητά, συγκρινόμενο με το απλά ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα. Συμπεραίνοντας ότι η επαναχρησιμοποίηση του υλικού, όχι μόνο οδηγεί στην ελαχιστοποίηση των αποβλήτων από άνθρακα αλλά και στην παρασκευή ενός ακόμα καλύτερου προϊόντος με καλύτερα προσροφητικά χαρακτηριστικά.
- ❖ Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερις αναγεννήσεις η προσροφητική ικανότητα του υλικού ακόμα και μετά την 4^η αναγέννηση δεν παρουσίασε ιδιαίτερα μεγάλη πτώση. Μάλιστα φαίνεται και από τα διαγράμματα ότι η μείωση της προσροφητικότητας, μεταξύ των αναγεννήσεων, είναι μικρή και αρκετά μεγαλύτερη από την προσροφητικότητα του απλά ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.
- ❖ Για την καλύτερη προσομοίωση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση για το αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα. Τα καλύτερα αποτελέσματα πάρθηκαν από τα μοντέλα Yoon-Nelson και Thomas, καθώς προσέδιδαν το μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης.
- ❖ Από την ανάλυση TGA, BET, EDX και SEM διαπιστώνεται ότι τα χημικά στοιχεία που έχουν επικαθήσει στην επιφάνεια του προσροφητή συμβάλλουν στην απόδοση της προσρόφησης. Εξού και το δυο φορές αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει πολύ καλά αποτελέσματα συγκρινόμενο με το ενεργοποιημένο και το μια φορά αναγεννημένο βιοεξανθράκωμα.

5.2 Προτάσεις

- ❖ Χρήση διαφορετικού οξέος για την ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος, όπως για παράδειγμα H_3PO_4 το οποίο μάλιστα, μπορεί να λειτουργήσει και σαν καταλύτης προστατεύοντας την δομή των πόρων του βιοεξανθρακώματος αυξάνοντας έτσι και την αποδοτικότητα του.
- ❖ Χρήση διαφορετικής βιομάζας, για την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος (π.χ. φυσικά υπολείμματα ελιάς, πορτοκαλιού, καστανιάς, κ.τ.λ.). Πολύ καλή επιλογή θα μπορούσε να ήταν το στερεό υπόλειμμα από τα εργοστάσια παραγωγής ελιάς, τα οποία αποτελούνται κυρίως από φύλλα και κλαδιά.
- ❖ Χρήση και άλλων μοντέλων μη γραμμικών για καλύτερη προσομοίωση των αποτελεσμάτων
- ❖ Υλοποίηση του ίδιου πειράματος χρησιμοποιώντας το υγρό απόβλητο εκροής από διφασικό ελαιουργείο, το οποίο είναι απαλλαγμένο από πολύ μεγάλο όγκο στερεών καθιστώντας έτσι την προ επεξεργασία του αποβλήτου ευκολότερη.

6 Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

Παπαδοπούλου Ήλια, 2021 'Χρήση Βιοεξανθρακώματος Φύλλων Φοίνικα Για Την Επεξεργασία Διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ' Προπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείου Κρήτης

Ηλιόπουλος Ιωάννης, Κουρκούτα Ειρήνη, 2017 'Κατασκευή Σε Εργαστηριακή Κλίμακα Μιας Πιλοτικής Εγκατάστασης Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων Ελαιουργείου' Προπτυχιακή Διατριβή, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας.

Κουτούντας Μιχαήλ, 2006 'Διαχείριση Αποβλήτων Ελαιουργείου Στο Νομό Λασιθίου Και Σχετική Επικινδυνότητα Των Ελαιουργείων Στην Επαρχία Μεραμπέλλου' Προπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Περιβάλλοντος ΠΜΣ, Σχολή Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου

Ματσούκα Βασιλική, 2005 'Σχεδιασμός Φίλτρων Λιγνίτη Για Την Επεξεργασία Κατσιγάρου Με Τη Χρήση Του Superpro Designer' Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείο Κρήτης.

Ευθαλία Χατζησυμεών, 2009 'Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Κατεργασίας Ελιάς Με Εφαρμογή Χημικών Και Βιολογικών Διεργασιών' Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών Και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Καλαϊτζάκης Μιχαήλ, 2005 'Ηλεκτρολυτική Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Ελαιουργείου' Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Εκπαίδευσης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

Αθανασία Χάρη, 2010 'Στρατηγικός Σχεδιασμός Διαχείρισης Και Επεξεργασίας Των Υγρών Αποβλήτων Από Τα Ελαιουργεία Του Νομού Χανίων' Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Περιβαλλοντικής Και Υγειονομικής Μηχανικής, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Πέτρος Δ. Καραγεωργός, 2005 'Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Με Τη Χρήση Όζοντος' Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

Ευάγγελος Γιδαράκος 2021, 'Επικίνδυνα Απόβλητα', Εκδόσεις Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά

Μπούκη Χρυσούλα 2008, 'Προσρόφηση Ενεύλοφαινόλης σε Βιομάζα Ενεργού Ιλύος' Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

Α. Καναπίτσας 2013, 'ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ' Εργαστηριακή Άσκηση, Τμήμα Ηλεκτρονικών Μηχανικών ΤΕ, Τ.Ε.Ι Στερεάς Ελλάδας

Ξένη βιβλιογραφία

Isabella D'Antuono, Vassiliki G. Kntogianni, Kali Kotsiou, Vito Linsalata, Antonio F. Logieco, Maria Tasioula-Margari, Angela Cardinali, 2014 'Polyphenolic Characterization Of Olive Mill Wastewaters, Coming From Italian And Greek Olive Cultivars, After Membrane Technology', *Food Research International*, Vol 65, pp 301-310 < www.elsevier.com/locate/foodres >

Jace D. Everette, Quinton. M. Bryant, Ashlee M. Green, Yvonne A. Abbey, Grant W. Wangila, Richard B. Walker, 2014 'A Thorough Study of Reactivity of Various Compound Classes Towards the Follin-Ciocalteu Reagent', *J Agric Food Chem*, 58, 8139-8144

Mehdi Jonnoobi, Masoud Shafie, Younes Shirmohammadli, Alireza Ashori, Hamid Zarea-Hosseinabadi, Tizazu Mekonnen, 2019 'A Review on Date Palm Tree: Properties, Characterization and Its Potential Application', *Journal Of Renewable Materials* <www.researchgate.net/publication/337164611>

Faezeh Saremi, Mohammad Reza Miroliaei, Mohaddeseh Shahabi Nejad, Hassan Sheibani, 2020 'Adsorption of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions onto Vitamin B6-Upgraded Biochar Derived from Date Palm Leaves' *Journal of Molecular Liquids*, 318 (114126) <www.elsevier.com/locate/molliq>

Awajogak Anthony Ujile, 2014 'Chemical Engineering Unit Operations and Basic Design Calculations' *Bomn Prints*, pp23, edition: vol 1 <www.researchgate.net/publication/274391519>

Mohamed Nageeb Rashed, 2012 'Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater' *IntechOpen*, edition: vol 1

Ling Wei Low, Tjoon Tow Teng, Norhashimah Morad, Baharin Azahari, 2014 'Optimization of the column studies into the adsorption of basic dye using tartaric acid-treated bagasse' *Desalination and Water Treatment* pp52 (6194-6205) <www.deswater.com>

Wondalem Misganaw Golie, Sreedevi Upadhyayula, 2016 'Continuous fixed-bed column study for removal of nitrate from water using chitosan/alumina composite' *Journal of Water Process Engineering*, pp12 (58-65) < www.elsevier.com/locate/jwpe >

Chai Ping Ling, Ivy Ai Wei Tan, Leonard Lik Pueh Lim, 2016 'Fixed-bed Column for Adsorption of Cadmium on Oil Palm Shell-derived Activated Carbon' *Journal of Applied Science & Process Engineering* vol 3 No 2 (2289-7771)

Himanshu Patel, 2019 'Fixed – bed column adsorption study: a comprehensive review' *Applied Water Science*, pp9 No 45

H. Patel, 2021 'Comparison of Batch and fixed bed column adsorption: a critical review' *Journal of Environmental Science and Technology* <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03492-y>

Dharmesh V. Kapatel, Yogesh C. Rotliwala, Himanshu J. Patel, 2022 'Co-pyrolysis based activated Bio-char: Characterization and its utilization for secondary treated pulp and paper industry wastewater' *materials Today: Proceedings*, 57 (2022) 1724-1729 <www.elsevier.com/locate/matpr>

Ahamadpour and do,1997 'THE PREPATATION OF ACTIVATED CARBON FROM MACADAMIA MUTSHELL BY CHEMICAL ACTIVATION' *Elsevier Science Ltd*, S0008-6223 (97) 00127-9

Alemu Gizaw, Feleke Zewge, Yonas Chebude, Andualem Mekonnen, Melakuu Tesfaye, 2022 'Simultaneous nitrate and phosphate abatement using calcium silicate hydrate adsorbent: Fixed bed column adsorption study', *Science Direct*, 30 (2022) 101961 www.sciencedirect.com/journal/surfaces-and-interfaces

Marcela Andera Espina de Franco, Cassandra Bonfante de Carvalho, Mriana Marques Bonetto, Rafael de Pelegrini Soares, Liliana Ameral Feris, 2017 'Removal of amoxicillin from water dy adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling' *journal of cleaner production*, 161 (2017) 947-956 www.elsevier.com/locate/jclepro

Jamin Escalante, Wei-Hsin Chen, Meisam Tatabaei, Anh Tuan Hoang, Eilhann E. Kwon, Kun-Yi Andrew Lin, Ayyadurai Saravanakumar 'Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach' *Journal of Elsevier*, 169 (2022) 112914 www.elsevier.com/locate/rser

Y.H.Luo, D.Q. Zhu, J. Pan & X.L. Zhou 'Thermal decomposition behaviour and kinetics of Xinjiang siderite ore' *Engineering and Technology Journals*, 17-25 (2016)

M Bilton, A P Brown, S J Milne 'Investigating the optimum conditions for the formation of calcium oxide, used for CO₂ sequestration, by thermal decomposition of calcium acetate' *Journal of Physics*, 371 (2012)

M. Hartman, O. Trnka, and V. Vesely 'Thermal Dehydration of Magnesium Hydroxide and Sintering of Nascent Magnesium Oxide' *AIChE Journal*, Vol. 40, No. 3

L.A Hollingbery, T.R. Hull 'The Thermal Decomposition of Huntite and Hydromagnesite-A Review' *Journal of Elsevier*, 1-11 (2010) Vol 509

H.E. Sasse and U. Konig 'SiO diffusion during thermal decomposition of SiO₂' *Journal of Applied Physics*, 67,6194 (1990) <https://doi.org/10.1063/1.345185>

F. Bustanafruz, M. Jafar- Tafrawshi, M. Fazli 'Studies on Thermal Decomposition of Aluminium Sulfate to Produce Alumina Nano Structure' *Journal of nanostructures*, 463-468 (2013)

Younes Dehmani, Donia Dridi, Taibi Lamhasni, Sadik Abouarnadasse, Radhouane Chtourou, Eder C. Lima 'Review of phenol adsorption on transition metal oxides and other adsorbents' *Journal of Water Process Engineering*, 49 (2022) 102965, www.elsevier.com/locate/jwpe

Fuqiang An, Baojiao Gao 'Adsorption of phenol on a novel adsorption material PEI/SiO₂' *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 1186-1191 www.sciencedirect.com

Arthur Bobrowski, Dariusz Drozynski, Beata Grabowska, Krolina Kaczmarek, Zaneta Kurlito- Koziol, Marcin Brzezinski 'Studies on thermal decomposition of phenol binder

using TG/DTG/DTA and FTIR-DRIFTS techniques in temperature range 20-500 °C' *Journal of China Foundry*, vol 15 No 2 (2018) <https://doi.org/10.1007/s41230-018-7035-4>

Malgorzata Wzorek, Rodert Junga, Ersel Yilmaz, Bohdan Bozhenko 'Thermal Decomposition of Olive-Mill Byproducts A TG-FTIR Approach' *Journal of energies* (2021), 14, 4123 <https://doi.org/10.3390/en14144123>

Gurugantu SriBala, Ruben Van de Vijver, Liang Li, Onur Dogu, Guy B. Marin, Kevin M. Van Greem 'On the primary thermal decomposition pathways of hydroxycinnamic acids' *Journal of Science Direct*, 38 (2021) 4207-4214 www.sciencedirect.com

Kellie L. Tuck, Peter J. Hayball 'Major phenolic compound in olive oil: metabolism and health effects' *Journal of Nutritional Biochemistry*, 13 (2002) 636-644

Ιστοσελίδες

<https://www.ypaithros.gr/araxovitis-toxiko-apovlito-poros-katsigaros/>

<https://www.olivenews.gr/el/episthmh/perivallon/ta-sterea-apovlhta-ginontaiviokausima/>

<http://www.attikos.gr/>

<https://www.jardineriaon.com/>

7 Παραρτήματα

Πίνακας 22: ποσοστιαίος πίνακας απομάκρυνσης χρώματος εν συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου.

1/30		1/50		1/70	
Time(h)	A_t/A_{final}	Time(h)	A_t/A_{final}	Time(h)	A_t/A_{final}
0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
0.5	0.00	0.5	0.00	0.5	0.00
1.0	0.00	1.5	0.02	1.0	0.01
1.5	0.01	2.5	0.02	1.5	0.01
2.0	0.05	3.5	0.03	2.0	0.01
2.5	0.30	4.0	0.06	2.5	0.00
2.8	0.36	4.5	0.10	3.0	0.00
3.0	0.49	5.0	0.22	3.5	0.00
3.3	0.61	5.3	0.31	4.0	0.00
3.5	0.68	5.5	0.36	4.5	0.02
3.8	0.69	5.8	0.42	5.0	0.09
4.0	0.73	6.0	0.48	5.5	0.15
4.3	0.75	6.3	0.53	6.5	0.25
4.5	0.75	6.5	0.58	6.8	0.36
4.8	0.80	6.8	0.63	7.0	0.42
5.0	0.79	7.0	0.64	7.3	0.47
5.3	0.79	7.3	0.63	7.5	0.50
5.5	0.81	7.5	0.65	7.8	0.60
5.8	0.83	7.8	0.67	8.0	0.59
6.0	0.84	8.0	0.71	8.3	0.63
7.5	0.88	8.3	0.71	8.5	0.66
8.0	0.92	8.5	0.74	8.8	0.69
8.3	0.95	8.8	0.72	9.0	0.70
9.0	1.00	9.0	0.74	9.4	0.74
9.3	1.00	9.3	0.76	9.9	0.75
		9.5	0.75	11.4	0.80
		11.0	0.82	11.7	0.83
		11.5	0.86	12.4	0.83
		12.0	0.87	12.7	0.85
		12.5	0.88	13.2	0.84
		13.0	0.92	13.4	0.83
		13.5	0.95	14.4	0.87
		14.0	0.94	14.9	0.86
		14.2	0.95	15.2	0.86
		14.7	0.98	16.2	0.86
		16.0	0.98	16.7	0.89
		16.5	1.00	17.2	0.93
				17.7	0.95

				18.2	0.98
				18.7	0.99
				19.2	1.00

Πίνακας 23: Ποσοστιαίος πίνακας απομάκρυνσης φαινολών εν συναρτήσσει του χρόνου για διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου.

1/30		1/50		1/70	
Time(h)	C _t /C _{final}	Time(h)	C _t /C _{final}	Time(h)	C _t /C _{final}
0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
0.5	0.00	1.0	0.00	0.5	0.00
1.0	0.00	1.5	0.00	1.0	0.00
1.5	0.02	2.5	0.00	1.5	0.00
2.0	0.08	3.3	0.00	2.0	0.00
2.5	0.21	4.5	0.04	2.5	0.00
2.8	0.38	5.0	0.08	3.0	0.00
3.0	0.54	5.3	0.20	3.5	0.00
3.3	0.63	5.5	0.31	4.0	0.00
3.5	0.71	5.8	0.33	4.5	0.00
3.8	0.76	6.0	0.43	5.0	0.02
4.0	0.80	6.3	0.45	5.5	0.09
4.3	0.83	6.5	0.54	6.5	0.15
4.5	0.89	6.8	0.58	6.8	0.30
4.8	0.89	7.0	0.61	7.0	0.34
5.0	0.94	7.3	0.66	7.3	0.38
5.3	0.95	7.5	0.68	7.5	0.46
5.5	0.96	7.8	0.73	7.8	0.51
5.8	0.98	8.0	0.77	8.0	0.56
6.0	1.00	8.5	0.78	8.5	0.61
7.5	1.00	8.8	0.78	8.8	0.64
7.8	1.00	9.0	0.79	9.0	0.66
8.0	1.00	9.3	0.86	9.4	0.68
8.3	1.00	9.5	0.87	9.9	0.70
9.0	1.00	11.0	0.91	11.2	0.76
9.3	1.00	11.5	0.92	11.4	0.79
		12.0	0.95	11.7	0.83
		12.5	1.00	12.4	0.89
		13.0	1.00	12.7	0.90
		14.2	0.99	13.2	0.97
		16.0	1.00	13.4	1.00
		16.5	1.00	14.4	1.00
				14.9	1.00
				15.2	0.99

				16.2	1.00
				16.7	1.00
				17.7	0.99
				18.2	0.99
				18.7	1.00
				19.2	1.00

Πίνακας 24: ποσοστιαίος πίνακας απομάκρυνσης χρώματος εν συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές ταχύτητες διήθησης.

1 mL/min		1.5 mL/min		2 mL/min	
Time(h)	A_t/A_{final}	Time(h)	A_t/A_{final}	Time(h)	A_t/A_{final}
0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
0.5	0.00	0.2	0.00	0.3	0.00
1.5	0.02	0.5	0.00	0.5	0.00
2.5	0.02	0.8	0.00	0.8	0.00
3.5	0.03	1.2	0.00	1.0	0.03
4.0	0.06	1.5	0.00	1.3	0.37
4.5	0.10	1.7	0.18	1.4	0.70
5.0	0.22	1.8	0.40	1.5	0.79
5.3	0.31	2.0	0.58	1.6	0.83
5.5	0.36	2.2	0.69	1.8	0.88
5.8	0.42	2.3	0.72	2.0	0.91
6.0	0.48	2.5	0.78	2.1	0.91
6.3	0.53	2.7	0.82	2.3	0.92
6.5	0.58	2.8	0.85	2.4	0.92
6.8	0.63	3.0	0.90	2.5	0.92
7.0	0.64	3.2	0.95	2.6	0.92
7.3	0.63	3.3	0.98	2.9	0.95
7.5	0.65	3.5	0.98	3.0	0.97
7.8	0.67	3.7	0.98	3.4	0.98
8.0	0.71	3.8	0.96	4.1	0.98
8.3	0.71	4.0	0.96	4.5	0.99
8.5	0.74	4.2	0.95	4.6	1.00
8.8	0.72	4.3	0.98	4.8	0.99
9.0	0.74	4.5	0.98	4.9	0.99
9.3	0.76	4.67	0.99		
9.5	0.75	4.83	0.99		
11.0	0.82	5.00	0.99		
11.5	0.86	5.17	0.98		
12.0	0.87	5.33	0.99		
12.5	0.88	5.50	0.97		
13.0	0.92	5.67	0.98		

13.5	0.95	6.00	0.98		
14.0	0.94	6.17	0.97		
14.2	0.95	6.33	0.98		
14.7	0.98	6.5	1.00		
16.0	0.98				
16.5	1.00				

Πίνακας 25: Ποσοστιαίος πίνακας απομάκρυνσης φαινολών εν συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές ταχύτητες διήθησης.

1 mL/min		1.5 mL/min		2 mL/min	
Time(h)	C_t/C_{final}	Time(h)	C_t/C_{final}	Time(h)	C_t/C_{final}
0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
1.0	0.00	0.2	0.00	0.3	0.00
1.5	0.00	0.5	0.00	0.5	0.00
2.5	0.00	0.8	0.00	0.8	0.00
3.3	0.00	1.2	0.00	1.0	0.01
4.5	0.04	1.5	0.00	1.3	0.19
5.0	0.08	1.7	0.09	1.4	0.44
5.3	0.20	1.8	0.22	1.5	0.55
5.5	0.31	2.0	0.42	1.6	0.62
5.8	0.33	2.2	0.52	1.8	0.65
6.0	0.43	2.3	0.60	1.9	0.69
6.3	0.45	2.5	0.63	2.0	0.71
6.5	0.54	2.7	0.68	2.1	0.74
6.8	0.58	2.8	0.72	2.3	0.75
7.0	0.61	3.0	0.75	2.4	0.77
7.3	0.66	3.2	0.77	2.5	0.77
7.5	0.68	3.3	0.79	2.6	0.79
7.8	0.73	3.5	0.81	2.8	0.80
8.0	0.77	3.7	0.83	2.9	0.83
8.5	0.78	3.8	0.82	3.0	0.85
8.8	0.78	4.0	0.83	3.1	0.86
9.0	0.79	4.2	0.86	3.3	0.88
9.3	0.86	4.3	0.86	3.4	0.90
9.5	0.87	4.5	0.90	3.5	0.92
11.0	0.91	4.7	0.89	3.6	0.93
11.5	0.92	4.8	0.91	3.8	0.94
12.0	0.95	5.3	0.92	3.9	0.95
12.5	1.00	5.5	0.95	4.0	0.96
13.0	1.00	5.7	0.95	4.1	0.96
14.2	0.99	5.8	0.96	4.3	0.97
16.0	1.00	6.2	0.99	4.4	0.98
16.5	1.00	6.7	1.00	4.5	1.00

		6.8	1.00	4.6	1.00
				4.8	1.00

Πίνακας 26: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστιαίας απομάκρυνσης χρώματος εν συναρτήσει του χρόνου για τους κύκλους αναγεννήσεων του βιοεξανθρακώματος.

1 st round		2 nd round		3 rd round		4 th round		5 th round	
Time(h)	A_t/A_{final}	Time(h)	A_t/A_{final}	Time(h)	A_t/A_{final}	Time(h)	A_t/A_{final}	Time(h)	A_t/A_{final}
0.0	0.00	0.0	0.00	0.00	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
0.5	0.00	1.0	0.00	1.00	0.00	1.0	0.00	1.0	0.00
1.5	0.02	2.0	0.00	2.00	0.00	2.0	0.00	2.0	0.00
2.5	0.02	3.00	0.00	3.00	0.00	3.0	0.00	3.0	0.00
3.5	0.03	4.00	0.00	4.00	0.00	4.0	0.00	4.0	0.00
4.0	0.06	5.00	0.00	5.00	0.00	5.0	0.00	5.0	0.00
4.5	0.10	6.00	0.00	6.00	0.00	6.0	0.00	5.5	0.00
5.0	0.22	7.00	0.00	7.0	0.00	6.5	0.01	6.0	0.00
5.3	0.31	8.00	0.00	8.00	0.00	7.0	0.01	6.5	0.00
5.5	0.36	9.0	0.00	9.00	0.01	7.5	0.03	7.0	0.00
5.8	0.42	9.5	0.00	10.00	0.01	8.0	0.05	7.5	0.05
6.0	0.48	9.8	0.01	10.75	0.01	8.5	0.06	8.0	0.06
6.3	0.53	10.0	0.04	11.25	0.02	8.8	0.07	8.5	0.11
6.5	0.58	10.25	0.08	11.75	0.06	9.0	0.09	9.0	0.18
6.8	0.63	10.50	0.12	12.25	0.23	10.0	0.08	9.5	0.25
7.0	0.64	10.75	0.20	12.5	0.22	10.8	0.15	10.0	0.27
7.3	0.63	11.00	0.27	12.75	0.23	11.0	0.21	11.3	0.33
7.5	0.65	11.25	0.30	13.00	0.25	11.3	0.30	11.5	0.37
7.8	0.67	11.50	0.30	13.25	0.30	11.5	0.36	11.8	0.45
8.0	0.71	11.8	0.35	13.50	0.36	11.8	0.39	12.0	0.56
8.3	0.71	12.0	0.36	13.75	0.40	12.0	0.44	12.3	0.62
8.5	0.74	12.3	0.45	14.00	0.46	12.3	0.47	12.5	0.61
8.8	0.72	12.5	0.46	14.25	0.47	12.5	0.49	12.8	0.62
9.0	0.74	12.75	0.45	14.5	0.52	12.8	0.58	13.0	0.63
9.3	0.76	13.00	0.46	14.75	0.56	13.0	0.61	13.3	0.64
9.5	0.75	13.25	0.48	15.00	0.57	13.3	0.61	13.5	0.72
11.0	0.82	13.50	0.54	15.25	0.60	13.5	0.69	14.0	0.80
11.5	0.86	13.75	0.56	15.50	0.65	13.8	0.68	14.3	0.81
12.0	0.87	14.00	0.58	15.75	0.68	14.0	0.75	14.5	0.84
12.5	0.88	14.3	0.61	16.00	0.72	14.3	0.77	14.8	0.86
13.0	0.92	14.5	0.67	16.75	0.74	14.5	0.79	15.0	0.89
13.5	0.95	14.8	0.75	17.0	0.79	14.8	0.79	15.3	0.92
14.0	0.94	15.0	0.80	17.25	0.80	15.0	0.81	15.5	0.91
14.2	0.95	15.50	0.84	17.50	0.84	15.3	0.83	16.0	0.91
14.7	0.98	16.00	0.85	17.75	0.88	15.5	0.90	16.3	0.94

16.0	0.98	16.25	0.89	18.00	0.91	15.8	0.92	16.5	0.95
16.5	1.00	16.50	0.90	18.25	0.92	16.0	0.97	16.8	0.98
		16.75	0.98	18.50	0.99	16.3	0.97	17.0	1.00
		17.00	1.00	18.75	1.00	16.5	1.00	17.3	1.00

Πίνακας 27: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστιαίας απομάκρυνσης φαινολών εν συναρτήσει του χρόνου για τους κύκλους αναγεννήσεων του βιοεξανθρακώματος.

1 st round		2 nd round		3 rd round		4 th round		5 th round	
Time(h)	C_t/C_{final}	Time(h)	C_t/C_{final}	Time(h)	C_t/C_{final}	Time(h)	C_t/C_{final}	Time(h)	C_t/C_{final}
0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
1.0	0.00	1.0	0.00	1.0	0.00	1.0	0.00	1.0	0.00
1.5	0.00	2.0	0.00	2.0	0.00	2.0	0.00	2.0	0.00
2.5	0.00	3.0	0.00	3.0	0.00	3.0	0.00	3.0	0.00
3.3	0.00	4.0	0.00	4.0	0.00	4.0	0.00	4.0	0.00
4.5	0.04	5.0	0.00	5.0	0.00	4.5	0.00	5.0	0.00
5.0	0.08	6.0	0.00	6.0	0.00	5.5	0.06	5.5	0.07
5.3	0.20	7.0	0.00	7.0	0.00	6.0	0.07	6.0	0.07
5.5	0.31	8.0	0.00	8.0	0.00	6.5	0.08	6.5	0.13
5.8	0.33	9.0	0.00	9.0	0.00	7.0	0.11	7.0	0.12
6.0	0.43	9.5	0.00	10.0	0.04	7.5	0.16	7.5	0.15
6.3	0.45	9.8	0.02	10.8	0.15	8.0	0.21	8.0	0.18
6.5	0.54	10.0	0.05	11.3	0.17	8.5	0.23	8.5	0.28
6.8	0.58	10.3	0.08	11.8	0.24	8.8	0.27	9.0	0.34
7.0	0.61	10.5	0.09	12.3	0.31	9.0	0.29	9.5	0.41
7.3	0.66	10.8	0.22	12.5	0.37	10.0	0.31	10.5	0.41
7.5	0.68	11.0	0.31	12.8	0.44	10.8	0.39	11.3	0.50
7.8	0.73	11.3	0.38	13.0	0.46	11.0	0.45	11.5	0.58
8.0	0.77	11.5	0.40	13.3	0.49	11.3	0.49	11.8	0.60
8.5	0.78	11.8	0.51	13.5	0.52	11.5	0.55	12.0	0.65
8.8	0.78	12.0	0.52	13.8	0.57	11.8	0.58	12.3	0.66
9.0	0.79	12.3	0.52	14.0	0.61	12.0	0.62	12.5	0.71
9.3	0.86	12.5	0.62	14.3	0.67	12.3	0.62	12.8	0.72
9.5	0.87	12.8	0.70	14.5	0.70	12.5	0.68	13.0	0.78
11.0	0.91	13.0	0.74	14.8	0.73	12.8	0.70	13.3	0.78
11.5	0.92	13.5	0.74	15.0	0.72	13.0	0.75	13.5	0.80
12.0	0.95	13.8	0.78	15.3	0.73	13.3	0.80	13.8	0.81
12.5	1.00	14.0	0.81	15.5	0.77	13.5	0.86	14.3	0.85
13.0	1.00	14.5	0.84	16.5	0.80	13.8	0.85	14.5	0.87
14.2	0.99	14.8	0.87	16.8	0.83	14.0	0.88	14.8	0.89
16.0	1.00	15.0	0.93	17.0	0.84	14.3	0.88	15.0	0.89
16.5	1.00	15.3	0.96	17.3	0.92	14.5	0.91	15.3	0.90

	15.5	0.97	17.8	0.97	14.8	0.91	15.5	0.94
	15.8	0.98	18.0	0.99	15.0	0.92	15.8	0.96
	16.0	0.99	18.3	0.99	15.3	0.94	16.0	0.95
	16.3	1.00	18.5	1.00	15.5	0.94	16.3	0.98
	16.5	1.00	18.8	0.99	15.8	0.95	16.5	0.99
	16.8	1.00			16.0	0.98	16.8	0.99
	17.0	1.00			16.3	1.00	17.0	1.00
					16.5	1.00		

Πίνακας 28: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τους κύκλους αναγέννησης 1 και 2 πάνω στο μοντέλο του Thomas.

Thomas Model					
1st round			2nd round		
Time(h)	K_{Th} (L/(h*mg))	q_0 (mg/g)	Time(h)	K_{Th} (L/(h*mg))	q_0 (mg/g)
0.0	0	0	0	0	0
1	0	24	1	0	44
1.5	6.38E-04	35.39	2.0	3.47E-04	87.39
2.5	3.83E-04	58.98	3.0	2.31E-04	131.09
3.3	2.94E-04	76.67	4.0	1.74E-04	174.78
4.5	2.13E-04	106.16	5.0	1.39E-04	218.48
5.0	1.91E-04	117.96	6.0	1.16E-04	262.17
5.3	1.82E-04	123.86	7.0	9.92E-05	305.87
5.5	1.74E-04	129.76	8.0	8.68E-05	349.56
5.8	1.66E-04	135.65	9.0	7.71E-05	393.26
6.0	1.59E-04	141.55	9.5	7.31E-05	415.10
6.3	1.53E-04	147.45	9.8	7.12E-05	426.03
6.5	1.47E-04	153.35	10.0	6.94E-05	436.95
6.8	1.42E-04	159.24	10.3	6.77E-05	447.88
7.0	1.37E-04	165.14	10.5	6.61E-05	458.80
7.3	1.32E-04	171.04	10.8	6.46E-05	469.72
7.5	1.28E-04	176.94	11.0	6.31E-05	480.65
7.8	1.23E-04	182.84	11.3	6.17E-05	491.57
8.0	1.20E-04	188.73	11.5	6.04E-05	502.49
8.5	1.13E-04	200.53	11.8	5.91E-05	513.42
8.8	1.09E-04	206.43	12.0	5.79E-05	524.34
9.0	1.06E-04	212.33	12.3	5.67E-05	535.27
9.3	1.03E-04	218.22	12.5	5.55E-05	546.19
9.5	1.01E-04	224.12	12.8	5.45E-05	557.11
11.0	8.69E-05	259.51	13.0	5.34E-05	568.04
11.5	8.32E-05	271.31	13.5	5.14E-05	589.88

12.0	7.97E-05	283.10	13.8	5.05E-05	600.81
13.0	7.36E-05	306.69	14.0	4.96E-05	611.73
14.2	6.75E-05	334.22	14.5	4.79E-05	633.58
16.0	5.98E-05	377.47	14.8	4.71E-05	644.50
16.5	5.80E-05	389.27	15.0	4.63E-05	655.43
			15.3	4.55E-05	666.35
			15.5	4.48E-05	677.27
			15.8	4.41E-05	688.20
			16.0	4.34E-05	699.12
			16.3	4.27E-05	710.05
			16.5	4.21E-05	720.97
			16.8	4.15E-05	731.89
			17.0	4.08E-05	742.82

Πίνακας 29: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τους κύκλους αναγέννησης 3,4 και 5 πάνω στο μοντέλο του Thomas.

Thomas Model								
3rd round			4th round			5th round		
Time(h)	K_{Th} (L/(h*mg))	q_0 (mg/g)	Time(h)	K_{Th} (L/(h*mg))	q_0 (mg/g)	Time(h)	K_{Th} (L/(h*mg))	q_0 (mg/g)
0.0	0.00E+00	0.00	0.0	0.00E+00	0.00	0.0	0.00E+00	0.00
1	0	47	1	0	41	1	0	43
2.0	3.35E-04	93.38	2.0	2.09E-04	82.69	2.0	1.78E-04	86.50
3.0	2.23E-04	140.08	3.0	1.39E-04	124.03	3.0	1.19E-04	129.74
4.0	1.67E-04	186.77	4.0	1.04E-04	165.37	4.0	8.92E-05	172.99
5.0	1.34E-04	233.46	4.5	9.27E-05	186.04	5.0	7.13E-05	216.24
6.0	1.12E-04	280.15	5.5	7.58E-05	227.38	5.5	6.49E-05	237.86
7.0	9.56E-05	326.85	6.0	6.95E-05	248.06	6.0	5.94E-05	259.49
8.0	8.37E-05	373.54	6.5	6.42E-05	268.73	6.5	5.49E-05	281.11
9.0	7.44E-05	420.23	7.0	5.96E-05	289.40	7.0	5.10E-05	302.74
10.0	6.69E-05	466.92	7.5	5.56E-05	310.07	7.5	4.76E-05	324.36
10.8	6.23E-05	501.94	8.0	5.21E-05	330.74	8.0	4.46E-05	345.98
11.3	5.95E-05	525.29	8.5	4.91E-05	351.41	8.5	4.20E-05	367.61
11.8	5.70E-05	548.63	8.8	4.77E-05	361.75	9.0	3.96E-05	389.23
12.3	5.46E-05	571.98	9.0	4.63E-05	372.08	9.5	3.75E-05	410.86
12.5	5.36E-05	583.65	10.0	4.17E-05	413.43	10.5	3.40E-05	454.10
12.8	5.25E-05	595.32	10.8	3.88E-05	444.43	11.3	3.17E-05	486.54
13.0	5.15E-05	607.00	11.0	3.79E-05	454.77	11.5	3.10E-05	497.35
13.3	5.05E-05	618.67	11.3	3.71E-05	465.10	11.8	3.04E-05	508.16
13.5	4.96E-05	630.34	11.5	3.63E-05	475.44	12.0	2.97E-05	518.98
13.8	4.87E-05	642.02	11.8	3.55E-05	485.77	12.3	2.91E-05	529.79
14.0	4.78E-05	653.69	12.0	3.48E-05	496.11	12.5	2.85E-05	540.60
14.3	4.70E-05	665.36	12.3	3.40E-05	506.45	12.8	2.80E-05	551.41
14.5	4.62E-05	677.04	12.5	3.34E-05	516.78	13.0	2.74E-05	562.22
14.8	4.54E-05	688.71	12.8	3.27E-05	527.12	13.3	2.69E-05	573.04
15.0	4.46E-05	700.38	13.0	3.21E-05	537.45	13.5	2.64E-05	583.85
15.3	4.39E-05	712.06	13.3	3.15E-05	547.79	13.8	2.59E-05	594.66
15.5	4.32E-05	723.73	13.5	3.09E-05	558.12	14.3	2.50E-05	616.28
16.5	4.06E-05	770.42	13.8	3.03E-05	568.46	14.5	2.46E-05	627.10
16.8	4.00E-05	782.09	14.0	2.98E-05	578.80	14.8	2.42E-05	637.91
17.0	3.94E-05	793.77	14.3	2.93E-05	589.13	15.0	2.38E-05	648.72
17.3	3.88E-05	805.44	14.5	2.88E-05	599.47	15.3	2.34E-05	659.53
17.8	3.77E-05	828.79	14.8	2.83E-05	609.80	15.5	2.30E-05	670.34
18.0	3.72E-05	840.46	15.0	2.78E-05	620.14	15.8	2.26E-05	681.16
18.3	3.67E-05	852.13	15.3	2.74E-05	630.47	16.0	2.23E-05	691.97

18.5	3.62E-05	863.80	15.5	2.69E-05	640.81	16.3	2.20E-05	702.78
18.8	3.57E-05	875.48	15.8	2.65E-05	651.14	16.5	2.16E-05	713.59
			16.0	2.61E-05	661.48	16.8	2.13E-05	724.41
			16.3	2.57E-05	671.82	17.0	2.10E-05	735.22
			16.5	2.53E-05	682.15			
			16.75	2.46E-05	694.61			
			17	2.42E-05	704.98			

Πίνακας 30: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τους κύκλους αναγέννησης 1 και 2 πάνω στο μοντέλο του Yoon-Nelson.

Yoon-Nelson Model					
1st round			2nd round		
Time(h)	K _{YN} (h ⁻¹)	T _{YN} (h)	Time(h)	K _{YN} (h ⁻¹)	T _{YN} (h)
0	0	0	0	0	0
1.0	9.09E-01	7.16	1.0	6.60E-01	13.27
1.5	6.06E-01	10.74	2.0	3.30E-01	26.53
2.5	3.64E-01	17.91	3.0	2.20E-01	39.80
3.3	2.80E-01	23.28	4.0	1.65E-01	53.07
4.5	2.02E-01	32.23	5.0	1.32E-01	66.34
5.0	1.82E-01	35.82	6.0	1.10E-01	79.60
5.3	1.73E-01	37.61	7.0	9.43E-02	92.87
5.5	1.65E-01	39.40	8.0	8.25E-02	106.14
5.8	1.58E-01	41.19	9.0	7.33E-02	119.41
6.0	1.51E-01	42.98	9.5	6.95E-02	126.04
6.3	1.45E-01	44.77	9.8	6.77E-02	129.36
6.5	1.40E-01	46.56	10.0	6.60E-02	132.67
6.8	1.35E-01	48.35	10.3	6.44E-02	135.99
7.0	1.30E-01	50.14	10.5	6.28E-02	139.31
7.3	1.25E-01	51.93	10.8	6.14E-02	142.62
7.5	1.21E-01	53.72	11.0	6.00E-02	145.94
7.8	1.17E-01	55.52	11.3	5.87E-02	149.26
8.0	1.14E-01	57.31	11.5	5.74E-02	152.57
8.5	1.07E-01	60.89	11.8	5.62E-02	155.89
8.8	1.04E-01	62.68	12.0	5.50E-02	159.21
9.0	1.01E-01	64.47	12.3	5.39E-02	162.52
9.3	9.83E-02	66.26	12.5	5.28E-02	165.84
9.5	9.57E-02	68.05	12.8	5.18E-02	169.16
11.0	8.26E-02	78.80	13.0	5.08E-02	172.48
11.5	7.90E-02	82.38	13.5	4.89E-02	179.11
12.0	7.57E-02	85.96	13.8	4.80E-02	182.43
13.0	6.99E-02	93.12	14.0	4.71E-02	185.74

14.2	6.42E-02	101.48	14.5	4.55E-02	192.38
16.0	5.68E-02	114.61	14.8	4.47E-02	195.69
16.5	5.51E-02	118.19	15.0	4.40E-02	199.01
			15.3	4.33E-02	202.33
			15.5	4.26E-02	205.64
			15.8	4.19E-02	208.96
			16.0	4.12E-02	212.28
			16.3	4.06E-02	215.59
			16.5	4.00E-02	218.91
			16.8	3.94E-02	222.23
			17.0	3.88E-02	225.54

Πίνακας 31: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τους κύκλους αναγέννησης 3, 4 και 5 πάνω στο μοντέλο του Yoon-Nelson.

Yoon-Nelson Model								
3rd round			4th round			5th round		
Time(h)	K _{YN} (h ⁻¹)	T _{YN} (h)	Time(h)	K _{YN} (h ⁻¹)	T _{YN} (h)	Time(h)	K _{YN} (h ⁻¹)	T _{YN} (h)
0	0	0	0	0.0000	0.000	0	0	0
1.0	6.36E-01	14.18	1	0.3909	12.591	1.0	3.39E-01	13.13
2.0	3.18E-01	28.35	2	0.1955	25.183	2.0	1.70E-01	26.26
3.0	2.12E-01	42.53	3	0.1303	37.774	3.0	1.13E-01	39.39
4.0	1.59E-01	56.71	4	0.0977	50.366	4.0	8.48E-02	52.53
5.0	1.27E-01	70.89	4.5	0.0869	56.662	5.0	6.78E-02	65.66
6.0	1.06E-01	85.06	5.5	0.0711	69.253	5.5	6.16E-02	72.22
7.0	9.09E-02	99.24	6	0.0652	75.549	6.0	5.65E-02	78.79
8.0	7.95E-02	113.42	6.5	0.0601	81.844	6.5	5.22E-02	85.36
9.0	7.07E-02	127.60	7	0.0558	88.140	7.0	4.84E-02	91.92
10.0	6.36E-02	141.77	7.5	0.0521	94.436	7.5	4.52E-02	98.49
10.8	5.92E-02	152.41	8	0.0489	100.732	8.0	4.24E-02	105.05
11.3	5.66E-02	159.49	8.5	0.0460	107.027	8.5	3.99E-02	111.62
11.8	5.41E-02	166.58	8.75	0.0447	110.175	9.0	3.77E-02	118.18
12.3	5.19E-02	173.67	9	0.0434	113.323	9.5	3.57E-02	124.75
12.5	5.09E-02	177.22	10	0.0391	125.915	10.5	3.23E-02	137.88
12.8	4.99E-02	180.76	10.75	0.0364	135.358	11.3	3.01E-02	147.73
13.0	4.89E-02	184.30	11	0.0355	138.506	11.5	2.95E-02	151.01
13.3	4.80E-02	187.85	11.25	0.0347	141.654	11.8	2.89E-02	154.30
13.5	4.71E-02	191.39	11.5	0.0340	144.802	12.0	2.83E-02	157.58
13.8	4.63E-02	194.94	11.75	0.0333	147.950	12.3	2.77E-02	160.86
14.0	4.54E-02	198.48	12	0.0326	151.097	12.5	2.71E-02	164.14
14.3	4.46E-02	202.03	12.25	0.0319	154.245	12.8	2.66E-02	167.43
14.5	4.39E-02	205.57	12.5	0.0313	157.393	13.0	2.61E-02	170.71
14.8	4.31E-02	209.12	12.75	0.0307	160.541	13.3	2.56E-02	173.99

15.0	4.24E-02	212.66	13	0.0301	163.689	13.5	2.51E-02	177.28
15.3	4.17E-02	216.20	13.25	0.0295	166.837	13.8	2.47E-02	180.56
15.5	4.10E-02	219.75	13.5	0.0290	169.985	14.3	2.38E-02	187.12
16.5	3.86E-02	233.93	13.75	0.0284	173.133	14.5	2.34E-02	190.41
16.8	3.80E-02	237.47	14	0.0279	176.280	14.8	2.30E-02	193.69
17.0	3.74E-02	241.01	14.25	0.0274	179.428	15.0	2.26E-02	196.97
17.3	3.69E-02	244.56	14.5	0.0270	182.576	15.3	2.22E-02	200.26
17.8	3.58E-02	251.65	14.75	0.0265	185.724	15.5	2.19E-02	203.54
18.0	3.53E-02	255.19	15	0.0261	188.872	15.8	2.15E-02	206.82
18.3	3.49E-02	258.74	15.25	0.0256	192.020	16.0	2.12E-02	210.11
18.5	3.44E-02	262.28	15.5	0.0252	195.168	16.3	2.09E-02	213.39
18.8	3.39E-02	265.82	15.75	0.0248	198.315	16.5	2.05E-02	216.67
			16	0.0244	201.463	16.8	2.02E-02	219.95
			16.25	0.0241	204.611	17.0	1.99E-02	223.24
			16.5	0.0237	207.759			
			16.75	0.0233	210.907			
			17	0.0230	214.055			

Πίνακας 32: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τους κύκλους αναγέννησης 1 και 2 πάνω στο μοντέλο του Adam Bohart.

Adams Bohart Model					
1st round			2nd round		
Time(h)	K _{AB} (L/mg*h)	N ₀ (mg/L)	Time(h)	K _{AB} (L/mg*h)	N ₀ (mg/L)
0	0	0	0	0	0
1.0	2.45E-04	1695.77	1.0	3.95E-04	2241.36
1.5	1.63E-04	2543.65	2.0	1.98E-04	4482.72
2.5	9.79E-05	4239.42	3.0	1.32E-04	6724.08
3.3	7.53E-05	5511.25	4.0	9.88E-05	8965.44
4.5	5.44E-05	7630.96	5.0	7.91E-05	11206.80
5.0	4.89E-05	8478.84	6.0	6.59E-05	13448.16
5.3	4.66E-05	8902.78	7.0	5.65E-05	15689.51
5.5	4.45E-05	9326.73	8.0	4.94E-05	17930.87
5.8	4.25E-05	9750.67	9.0	4.39E-05	20172.23
6.0	4.08E-05	10174.61	9.5	4.16E-05	21292.91
6.3	3.91E-05	10598.55	9.8	4.05E-05	21853.25
6.5	3.76E-05	11022.49	10.0	3.95E-05	22413.59
6.8	3.62E-05	11446.44	10.3	3.86E-05	22973.93
7.0	3.49E-05	11870.38	10.5	3.76E-05	23534.27
7.3	3.37E-05	12294.32	10.8	3.68E-05	24094.61
7.5	3.26E-05	12718.26	11.0	3.59E-05	24654.95
7.8	3.16E-05	13142.21	11.3	3.51E-05	25215.29

8.0	3.06E-05	13566.15	11.5	3.44E-05	25775.63
8.5	2.88E-05	14414.03	11.8	3.36E-05	26335.97
8.8	2.80E-05	14837.97	12.0	3.29E-05	26896.31
9.0	2.72E-05	15261.92	12.3	3.23E-05	27456.65
9.3	2.64E-05	15685.86	12.5	3.16E-05	28016.99
9.5	2.58E-05	16109.80	12.8	3.10E-05	28577.33
11.0	2.22E-05	18653.45	13.0	3.04E-05	29137.67
11.5	2.13E-05	19501.34	13.5	2.93E-05	30258.35
12.0	2.04E-05	20349.22	13.8	2.87E-05	30818.69
13.0	1.88E-05	22044.99	14.0	2.82E-05	31379.03
14.2	1.73E-05	24023.39	14.5	2.73E-05	32499.71
16.0	1.53E-05	27132.29	14.8	2.68E-05	33060.05
16.5	1.48E-05	27980.18	15.0	2.64E-05	33620.39
			15.3	2.59E-05	34180.73
			15.5	2.55E-05	34741.07
			15.8	2.51E-05	35301.41
			16.0	2.47E-05	35861.75
			16.3	2.43E-05	36422.09
			16.5	2.40E-05	36982.43
			16.8	2.36E-05	37542.77
			17.0	2.33E-05	38103.11

Πίνακας 33: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τους κύκλους αναγέννησης 3,4 και 5 πάνω στο μοντέλο του Adam Bohart.

Adams Bohart Model								
3rd round			4th round			5th round		
Time(h)	K _{AB} (L/mg*h)	N ₀ (mg/L)	Time(h)	K _{AB} (L/mg*h)	N ₀ (mg/L)	Time(h)	K _{AB} (L/mg*h)	N ₀ (mg/L)
0	0	0	0	0	0.00	0	0	0
1.0	3.67E-04	2415.88	1	2.505E-04	2296.85	1.0	2.33E-04	2375.24
2.0	1.83E-04	4831.77	2	1.253E-04	4593.69	2.0	1.16E-04	4750.47
3.0	1.22E-04	7247.65	3	8.351E-05	6890.54	3.0	7.75E-05	7125.71
4.0	9.17E-05	9663.54	4	6.263E-05	9187.38	4.0	5.81E-05	9500.94
5.0	7.34E-05	12079.42	4.5	5.567E-05	10335.80	5.0	4.65E-05	11876.18
6.0	6.11E-05	14495.31	5.5	4.555E-05	12632.65	5.5	4.23E-05	13063.80
7.0	5.24E-05	16911.19	6	4.175E-05	13781.07	6.0	3.88E-05	14251.42
8.0	4.59E-05	19327.08	6.5	3.854E-05	14929.50	6.5	3.58E-05	15439.03
9.0	4.08E-05	21742.96	7	3.579E-05	16077.92	7.0	3.32E-05	16626.65
10.0	3.67E-05	24158.85	7.5	3.340E-05	17226.34	7.5	3.10E-05	17814.27

10.8	3.41E-05	25970.76	8	3.132E-05	18374.76	8.0	2.91E-05	19001.89
11.3	3.26E-05	27178.70	8.5	2.947E-05	19523.19	8.5	2.74E-05	20189.51
11.8	3.12E-05	28386.64	8.75	2.863E-05	20097.40	9.0	2.58E-05	21377.12
12.3	3.00E-05	29594.59	9	2.784E-05	20671.61	9.5	2.45E-05	22564.74
12.5	2.94E-05	30198.56	10	2.505E-05	22968.45	10.5	2.21E-05	24939.98
12.8	2.88E-05	30802.53	10.75	2.330E-05	24691.09	11.3	2.07E-05	26721.41
13.0	2.82E-05	31406.50	11	2.278E-05	25265.30	11.5	2.02E-05	27315.21
13.3	2.77E-05	32010.47	11.25	2.227E-05	25839.51	11.8	1.98E-05	27909.02
13.5	2.72E-05	32614.44	11.5	2.178E-05	26413.72	12.0	1.94E-05	28502.83
13.8	2.67E-05	33218.41	11.75	2.132E-05	26987.93	12.3	1.90E-05	29096.64
14.0	2.62E-05	33822.39	12	2.088E-05	27562.15	12.5	1.86E-05	29690.45
14.3	2.57E-05	34426.36	12.25	2.045E-05	28136.36	12.8	1.82E-05	30284.26
14.5	2.53E-05	35030.33	12.5	2.004E-05	28710.57	13.0	1.79E-05	30878.07
14.8	2.49E-05	35634.30	12.75	1.965E-05	29284.78	13.3	1.75E-05	31471.88
15.0	2.45E-05	36238.27	13	1.927E-05	29858.99	13.5	1.72E-05	32065.69
15.3	2.41E-05	36842.24	13.25	1.891E-05	30433.20	13.8	1.69E-05	32659.50
15.5	2.37E-05	37446.21	13.5	1.856E-05	31007.41	14.3	1.63E-05	33847.11
16.5	2.22E-05	39862.10	13.75	1.822E-05	31581.63	14.5	1.60E-05	34440.92
16.8	2.19E-05	40466.07	14	1.789E-05	32155.84	14.8	1.58E-05	35034.73
17.0	2.16E-05	41070.04	14.25	1.758E-05	32730.05	15.0	1.55E-05	35628.54
17.3	2.13E-05	41674.01	14.5	1.728E-05	33304.26	15.3	1.52E-05	36222.35
17.8	2.07E-05	42881.95	14.75	1.698E-05	33878.47	15.5	1.50E-05	36816.16
18.0	2.04E-05	43485.92	15	1.670E-05	34452.68	15.8	1.48E-05	37409.97
18.3	2.01E-05	44089.90	15.25	1.643E-05	35026.89	16.0	1.45E-05	38003.78
18.5	1.98E-05	44693.87	15.5	1.616E-05	35601.10	16.3	1.43E-05	38597.59
18.8	1.96E-05	45297.84	15.75	1.591E-05	36175.32	16.5	1.41E-05	39191.40
			16	1.566E-05	36749.53	16.8	1.39E-05	39785.20
			16.25	1.542E-05	37323.74	17.0	1.37E-05	40379.01
			16.5	1.518E-05	37897.95			
			16.75	1.496E-05	38472.16			
			17	1.474E-05	39046.37			

Πίνακας 34: Τιμές pH για τα πειράματα αραιώσης, ταχύτητες διήθησης και αναγέννησης.

		Ph
Αραιώσεις	1/30	7.94
	1/50	9.45
	1/70	8.39
Ταχύτητες διήθησης	1 mL/min	9.45
	1.5 mL/min	7.83
	2 mL/min	7.83
Αναγεννήσεις	1 st round	9.45
	2 nd round	11.64
	3 rd round	10.75
	4 th round	10.8
	5 th round	11.6

8 Εργαστηριακός εξοπλισμός και αντιδραστήρια



Εικόνα 38: Μηχανή κονιορτοποίησης της εταιρείας SCHMESAL



Εικόνα 41: Ξηραντήρας της εταιρείας INNOVENS.



Εικόνα 39: Μηχανή ανάδευσης της εταιρείας GFL 3015.



Εικόνα 42: Κλίβανος της εταιρείας Nabertherm.



Εικόνα 40: Μηχανή ανάδευσης της εταιρείας IKA VOREX GENIUS 3.



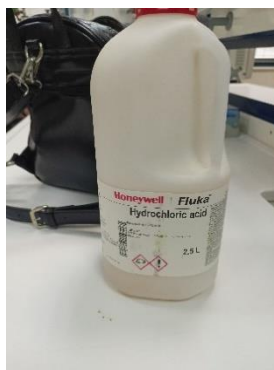
Εικόνα 43: Στερεό καυστικό κάλιο της εταιρείας PENTA.



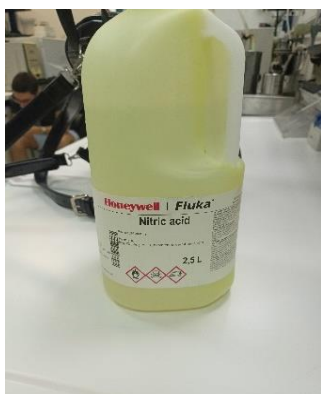
Εικόνα 46: Αντιδραστήριο Follin-Ciocalteu Phenol reagent της εταιρείας CHEM-LAB.



Εικόνα 44: Αντλία αναρρόφησης Gelman Laboratory.



Εικόνα 47: Πυκνό διάλυμα υδροχλωρίου ($\geq 37\%$) της εταιρείας Honeywell Fluka.



Εικόνα 45: Πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος ($\geq 65\%$) της εταιρείας Honeywell Fluka.

