

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ «ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ»
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕΛΑΝΟΪΔΙΝΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ
ΜΕ ΤΗΝ ΥΒΡΙΔΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Π. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΑΚΟΣ, ΧΗΜΙΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ Κ. ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2017

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ «ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ»
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕΛΑΝΟΪΔΙΝΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ
ΜΕ ΤΗΝ ΥΒΡΙΔΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Π. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΑΚΟΣ, ΧΗΜΙΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ν.Κ. ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2017

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ «ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ»
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕΛΑΝΟΪΔΙΝΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ
ΜΕ ΤΗΝ ΥΒΡΙΔΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Π. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΑΚΟΣ, ΧΗΜΙΚΟΣ

Εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημικής και Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας του Τομέα Χημικής Τεχνολογίας και Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ - Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγητής ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΜΑΤΗΣ - Μέλος εξεταστικής επιτροπής

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΛΕΝΗ ΔΕΛΗΓΙΑΝΝΗ - Μέλος εξεταστικής επιτροπής

Η τριμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε σύμφωνα με την απόφαση της Γ.Σ.Ε.Σ. του Τμήματος στη συνεδρίασή της αριθμ. 305/06-03-2017, για την κρίση της Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας του Νικόλαου Χριστοφοράκου, Χημικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης την 22/06/2017, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της εργασίας με τίτλο «Απομάκρυνση μελανοϊδινών από υδατικά συστήματα με την υβριδική τεχνική επίπλευσης διήθησης» και την ενέκρινε με βαθμό δέκα (10).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Θέση του προβλήματος	1
1.2 Σκοπός της εργασίας.....	3
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	4
2.1 Οι μελανοϊδίνες	4
2.1.1 Μηχανισμός σχηματισμού μελανοϊδινών	4
2.1.2 Δομή των μελανοϊδινών	6
2.1.3 Τεχνικές απομάκρυνσης μελανοϊδινών από υδατικά διαλύματα	7
2.2 Χημική κροκίδωση.....	10
2.2.1 Ζήτα δυναμικό- θρόμβωση/συσσωμάτωση	12
2.2.2 Κροκίδωση	14
2.2.3 Θρομβωτικά και κροκιδωτικά	16
2.2.4 Κινητική της κροκίδωσης	22
2.3 Προσρόφηση	24
2.3.1 Αρχές προσρόφησης	24
2.3.2 Προσροφητικά υλικά.....	24
2.3.3 Η χρήση του ενεργού άνθρακα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων	27
2.3.4 Αναγέννηση του ενεργού άνθρακα	30
2.3.5 Κινητικά μοντέλα στην προσρόφηση.....	32
2.3.6 Ισόθερμες προσρόφησης	37
2.4 Επίπλευση	41
2.4.1 Αρχές επίπλευσης.....	41
2.4.2 Τεχνικές επίπλευσης	43
2.4.3 Αντιδραστήρια επίπλευσης.....	46
2.5 Διήθηση.....	47
2.5.1 Αρχές διήθησης	47
2.5.2 Τεχνικές αποφυγής και καθαρισμού της ρύπανσης φίλτρων διήθησης....	47
2.6 Υβριδικές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων	49
2.6.1 Οι διεργασίες μεμβρανών σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους	49
2.6.2 Άλλες υβριδικές μέθοδοι	50
2.6.3 Η υβριδική μέθοδος επίπλευσης/διήθησης	51
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	53
3.1 Χημικά αντιδραστήρια.....	53
3.2 Εργαστηριακά σκεύη-όργανα	54
3.3 Προσομοιωμένο απόβλητο μελανοϊδινών	58
3.4 Μέτρηση χρώματος αποβλήτου.....	59
3.5 Υβριδική συσκευή επίπλευσης	60
3.6 Πειραματική διαδικασία κροκίδωσης-υβριδικής επίπλευσης.....	63
3.6.1 Πειραματική διαδικασία κροκίδωσης.....	63
3.6.2 Πειραματική διαδικασία επίπλευσης	63

3.6.3 Πειραματική διαδικασία κροκίδωσης υβριδικής επίπλευσης-διήθησης...	64
3.7 Πειραματική διαδικασία προσρόφησης υβριδικής επίπλευσης-διήθησης...	65
3.7.1 Πειραματική διαδικασία προσρόφησης	65
3.7.2 Πειραματική διαδικασία επίπλευσης	65
3.7.3 Πειραματική διαδικασία προσρόφησης υβριδικής επίπλευσης-διήθησης	66
3.8 Χαρακτηρισμός των ενεργών ανθράκων.....	67
3.8.1 Χαρακτηρισμός της δομής, της επιφάνειας και των πόρων των ενεργών ανθράκων	67
3.8.2 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση	67
3.8.3 Τιτλοδότηση κατά Boehm	68
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	69
4.1 Μελέτη της κροκίδωσης και υβριδικής επίπλευσης-διήθησης.....	69
4.1.1 Μελέτη της επίδρασης του σιδήρου στην κροκίδωση	69
4.1.2 Μελέτη της επίδρασης του pH στην κροκίδωση	69
4.1.3 Μελέτη της επίδρασης του πολυηλεκτρολύτη στην κροκίδωση	70
4.1.4 Μελέτη της επίδρασης του NaCl στην κροκίδωση	71
4.1.5 Κινητική μελέτη της κροκίδωσης	72
4.1.6 Μελέτη της επίδρασης του πολυηλεκτρολύτη στην ασυνεχή επίπλευση .	73
4.1.7 Μελέτη λειτουργίας της υβριδικής συσκευής επίπλευσης-διήθησης	74
4.2. Μελέτη της προσρόφησης και υβριδικής επίπλευσης-διήθησης	76
4.2.1 Μελέτη της επίδρασης του προσροφητικού στην προσρόφηση	76
4.2.2 Κινητική μελέτη της προσρόφησης.....	79
4.2.3 Μελέτη της επίδρασης του συλλέκτη στην ασυνεχή επίπλευση	86
4.2.4 Μελέτη λειτουργίας της υβριδικής συσκευής επίπλευσης-διήθησης	86
4.3. Αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των ενεργών ανθράκων	88
4.3.1 Μελέτη του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας	88
4.3.2 Ανάλυση επιφανειακών οξυγονωμένων ομάδων	90
4.3.3 Μέθοδος Boehm	91
4.3.4 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση	92
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	94
5.1 Συμπεράσματα	94
5.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία	95
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	96

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Θέση του προβλήματος

Η μελάσα είναι ένα από τα υποπροϊόντα της διαδικασίας παραγωγής ζάχαρης και είναι το τελικό υπόλειμμα από τη μονάδα κρυστάλλωσης της ζάχαρης. Η μελάσα χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα για ζωοτροφές και βιο-λίπασμα. Επίσης, είναι η πιο κοινή πρώτη ύλη για τις βιομηχανίες ζύμωσης, όπως η παραγωγή μαγιάς αρτοποιίας [1,2]. Οι βιομηχανίες αυτές παράγουν τεράστιες ποσότητες υγρών αποβλήτων (βινάσες) που χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις BOD₅, COD και ένα σκούρο καφέ χρώμα. Ένα μεσαίου μεγέθους εργοστάσιο ζύμωσης το οποίο καταναλώνει περίπου 50 μετρικούς τόνους μελάσας ανά ημέρα εκτιμάται ότι παράγει περίπου 1,5 τόνους COD καθημερινά [3].

Η βιολογική επεξεργασία, συνήθως ένας συνδυασμός αναερόβιας και αερόβιας διεργασίας, είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση BOD από απόβλητα βιομηχανιών ζύμωσης μελάσας. Ωστόσο, το καφέ χρώμα παραμένει και οφείλεται στην παρουσία χρωστικών μελανοϊδίνης [3]. Ο σχηματισμός των μελανοϊδινών, οι οποίες είναι υψηλού μοριακού βάρους έγχρωμα πολυμερή, προκύπτει από ένα σύνολο διαδοχικών και παράλληλων χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ αμινο-ενώσεων και υδατανθράκων κατά τη διάρκεια της μη-ενζυματικής αντίδρασης Maillard [4]. Η δομή τους δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητή αλλά θεωρείται ότι δεν έχουν καθορισμένη δομή. Η στοιχειακή σύνθεση και χημική δομή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση και τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων και τις συνθήκες αντίδρασης (pH, θερμοκρασία, χρόνος θέρμανσης και διαλύτης) [5].

Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των μελανοϊδινών καθιστούν τα απόβλητα τοξικά για πολλούς οργανισμούς, όπως αυτών που βρίσκονται συνήθως στα συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων, και τελικά διασπείρονται στο περιβάλλον [6]. Οι συμβατικές διεργασίες αναερόβιας-αερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων μπορεί να απομακρύνουν μόνο μέχρι 6-7% της αρχικής ποσότητας μελανοϊδινών [6,7,8,9]. Επομένως, είναι απαραίτητο να μελετηθούν επιπλέον μέθοδοι επεξεργασίας για την απομάκρυνση του χρώματος από απόβλητα μελάσας. Αυτό μπορεί να αποτρέψει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα όπως μείωση τόσο της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας και της

συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου που προκαλούν τα έγχρωμα υγρά απόβλητα σε υδάτινους αποδέκτες [9].

1.2 Σκοπός της εργασίας

Για την απομάκρυνση των μελανοϊδινών από υδατικά συστήματα έχουν χρησιμοποιηθεί τεχνικές με διαφορετικό βαθμό επιτυχίας. Μεταξύ αυτών περιλαμβάνονται: προσρόφηση [1,6,10,11], κροκίδωση [3,12,13,14], οξείδωση UV/H₂O₂ [15], ηλεκτροχημικές μέθοδοι [16,17], οξείδωση με όζον [4], βιολογική/ενζυματική αποικοδόμηση [5] και συνδυασμένη βιολογική-φυσικοχημική [18,19].

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση COD και χρώματος. Τα μειονεκτήματα που συνδέονται με αυτές τις μεθόδους είναι η χρήση μεγάλων ποσοτήτων χημικών αντιδραστηρίων, η παραγωγή υλός με επακόλουθα προβλήματα διάθεσης, το υψηλό λειτουργικό κόστος και η ευαισθησία σε μεταβολές στην τροφοδοσία. Λαμβάνοντας υπόψη τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα διαφορετικών τεχνολογιών επεξεργασίας, καμία μεμονωμένη τεχνολογία δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πλήρη επεξεργασία των αποβλήτων της μελάσας. Ως εκ τούτου, υπάρχει η ανάγκη να δημιουργηθεί μια ολοκληρωμένη προσέγγιση επεξεργασίας συνδυάζοντας διαδοχικές τεχνολογίες. Αν απαιτείται υψηλότερος βαθμός καθαρισμού τότε μπορεί να είναι χρησιμοποιηθεί ο βιολογικός καθαρισμός σε συνδυασμό με άλλες διαδικασίες [20].

Ο στόχος της μελέτης αυτής ήταν η απομάκρυνση των μελανοϊδινών από προσομοιωμένα απόβλητα με την τεχνική της υβριδικής επίπλευσης. Η μέθοδος αυτή είναι ένας συνδυασμός επίπλευσης-διήθησης και δεν έχει εφαρμοστεί μέχρι στιγμής στην επεξεργασία αποβλήτων μελάσας.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Οι μελανοΐδινες

Οι μελανοΐδινες είναι γενικότερα προϊόντα φυσικής συμπύκνωσης των ζαχάρων και των αμινοξέων που παράγονται από τις αντιδράσεις Mallard οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική επεξεργασία, το μαγείρεμα και την αποθήκευση των τροφίμων [21].

Η επεξεργασία των αποβλήτων που περιέχουν μελανοΐδινες είναι απαραίτητη καθώς αν απορριφθούν χωρίς επεξεργασία προκαλούν μεγάλη ρύπανση στο έδαφος και στα υδάτινα συστήματα [22,23]. Μεγάλο πρόβλημα στην επεξεργασία τους αποτελεί η μεγάλη αντίσταση που παρουσιάζουν στην αποικοδόμηση τους από βακτήρια, πράγμα που κάνει τις βιολογικές μεθόδους όπως μέθοδος της ενεργού ιλύος, ανεπαρκείς [5].

Τελευταία όμως υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς οι μελανοΐδινες παρουσιάζουν και άλλες ιδιότητες. Μελέτες σε προϊόντα αρτοποιίας , μπύρας και καφέ τα οποία περιείχαν μελανοΐδινες , παρουσίαζαν αντιοξειδωτικές , αντιμικροβιακές και αντιαλλεργιακές ιδιότητες [5]. Επίσης άλλες μελέτες δείχνουν ότι οι μελανοΐδινες προστατεύουν το DNA από βλάβες, ενώ πραγματοποιούνται και μελέτες οι οποίες έχουν σκοπό να εντοπίσουν εάν οι μελανοΐδινες εκτός από τις επιθυμητές για τον άνθρωπο ιδιότητές τους, παρουσιάζουν και ανεπιθύμητες, όπως τοξικότητα σε συγκεκριμένα κύτταρα [24,25].

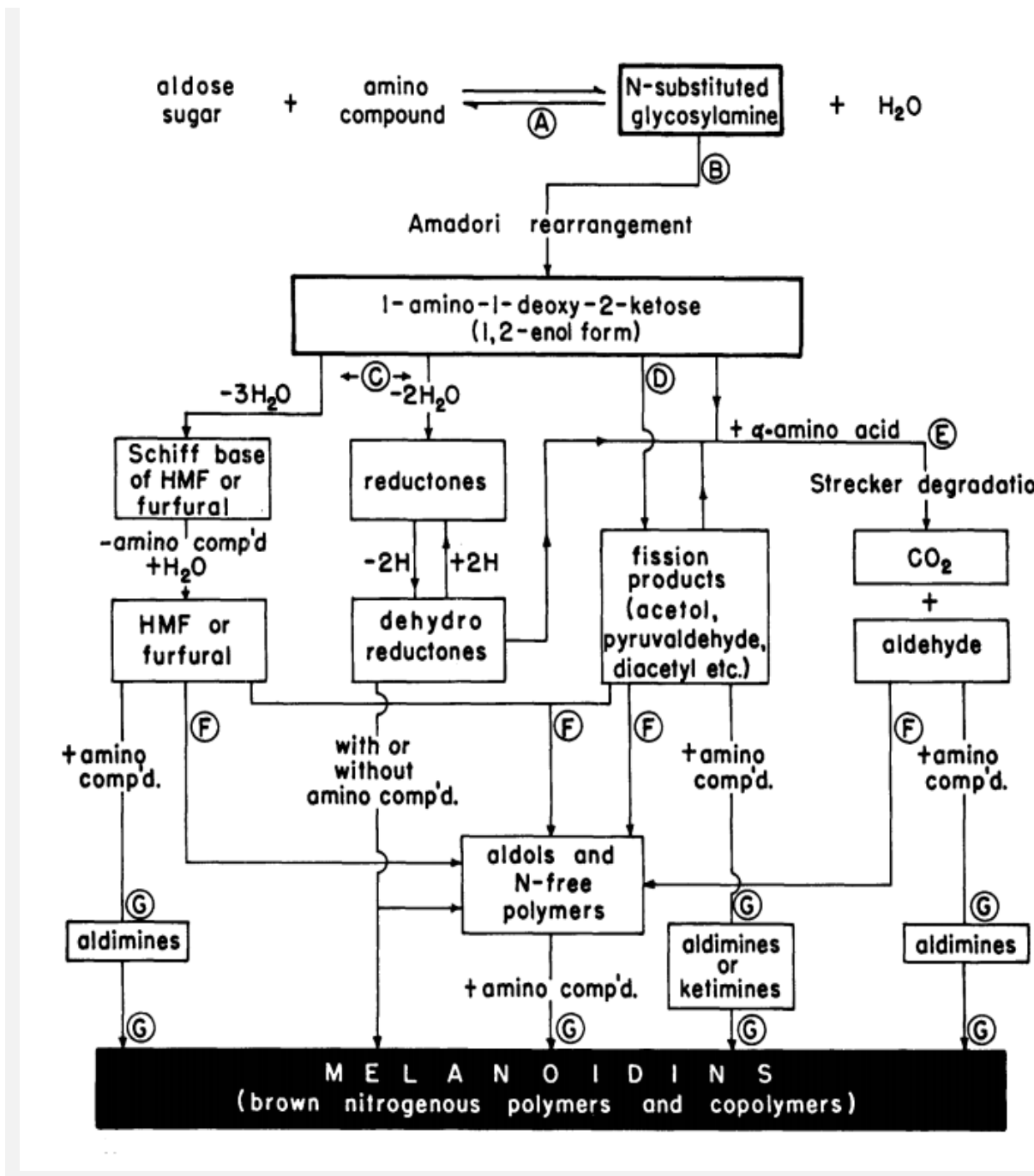
2.1.1 Μηχανισμός σχηματισμού μελανοΐδινών

Η μηχανισμός που προτάθηκε από τον Hodge το 1953, αφορά την αμινο-καρβονυλική αντίδραση μεταξύ σακχάρων και αμινοξέων θεωρείται σήμερα ο πιο ακριβής [5,26].

Από τότε έχουν γίνει πολλές μελέτες που αφορούν ένα νέο τρόπο με τον οποίο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις αμαύρωσης, το σχηματισμό της μεθυλογλυοξάλης διαλκυλαμίνης στα πρώτα στάδια της αντίδρασης, καθώς και ο σχηματισμός των ενδιαμέσων προϊόντων της αντίδρασης Mallard που ονομάζονται προϊόντα Amadori και σχηματίζονται στα αρχικά της στάδια [5,27,28,29].

Γενικότερα η έρευνα που έχει γίνει πάνω στις αντιδράσεις Mallard είναι πολύ μεγάλη, όμως διάφορα μέρη των μηχανισμών που αφορούν το σχηματισμό των μελανοϊδινών στα τελευταία στάδια των αντιδράσεων Mallard δεν είναι ξεκάθαρα [5].

Παρακάτω (Σχήμα 2.1.1) παρουσιάζονται σχηματικά τα στάδια της αντίδρασης Mallard:

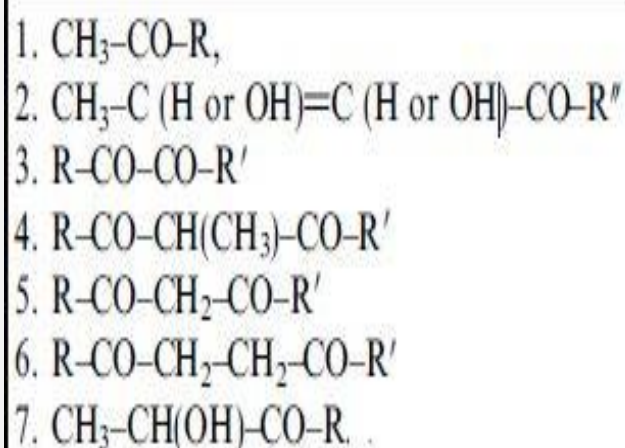


Σχήμα 2.1.1: Στάδια αντίδρασης Mallard [26].

2.1.2 Δομή των μελανοϊδινών

Οι μελανοϊδίνες είναι μεγαλομοριακές αμινο-καρβόνυλο ενώσεις των οποίων η χημική δομή δεν έχει κατανοηθεί πλήρως. Παρόλαυτά η χρήση τεχνικών ^1H NMR, CPMAS NMR και άλλες, έχει βοηθήσει στην κατανόηση ενός μέρους της χημικής δομής τους [5,30,31,32]. Άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι οι φυσικές και οι συνθετικές μελανοϊδίνες έχουν παρόμοιες στοιχειακές (C,H,O,N) συνθέσεις, φασματοσκοπικές και ηλεκτροφορετικές κινητικότητες σε διάφορα pH [5,30,31,14].

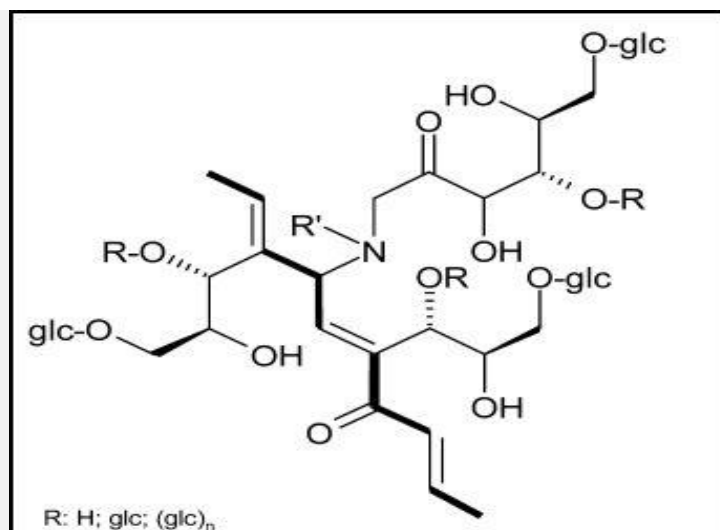
Η χημική δομή των μελανοϊδινών φαίνεται να αποτελείται από ενεργές ομάδες $\text{CH}_3\text{-COR}$ [33]. Κάποιες από τις C-τελικές δομές που προέρχονται από την γλυκόζη και υπάρχουν στις μελανοϊδίνες παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 2.1.2):



Σχήμα 2.1.2: C-τελικές δομές στις μελανοϊδίνες [5].

Ακόμη, μελέτη που έγινε έδειξε ότι ο βασικός σκελετός των μελανοϊδινών αποτελείται από κορεσμένα και αλειφατικά άτομα άνθρακα [34]. Η βασική τους δομή έπειτα προτάθηκε ότι δημιουργείται από 3-δεοξυ-σουλόζες και από τα προϊόντα των αντιδράσεων Amadori [35]. Παρακάτω (Σχήμα 2.1.3) δίνεται ένα παράδειγμα βασικής δομής μελανοϊδίνης.

Στις παραπάνω μελέτες η χρωμοφόρος ομάδα των μελανοϊδινών δεν έχει προσδιοριστεί και η χημική της δομή φαίνεται να μην είναι σταθερή αλλά να διαφέρει και να υπάρχουν διάφοροι τύποι ανάλογα με τα αντιδρώντα, τη θερμοκρασία, το pH και το χρόνο αντίδρασης [5].



Σχήμα 2.1.3: Βασική δομή μελανοΐδινης [35].

2.1.3 Τεχνικές απομάκρυνσης μελανοΐδινών από υδατικά διαλύματα

Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες από τις μεθόδους που έχουν χρησιμοποιηθεί ερευνητικά για την επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν μελανοΐδινες:

- 1) Προσρόφηση. Έχει χρησιμοποιηθεί πληθώρα προσροφητικών όπως φυσικά, ανόργανα και οργανικά. Μερικά παραδείγματα είναι:
 - Η χρήση ενεργού άνθρακα σε σκόνη ή ενεργού άνθρακα που προέρχεται από απανθράκωση των φυτικών στερεών αποβλήτων της επεξεργασίας του ζαχαροκάλαμου. Στις μελέτες πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αληθινά αλλά και προσομοιωμένα απόβλητα. Η προσρόφηση στην πρώτη μελέτη πραγματοποιήθηκε επιτυχώς κυρίως σε όξινο pH, ενώ στην άλλη, η επιτυχής χρήση του ζαχαροκάλαμου δίνει τη δυνατότητα χρήσης του για την παραγωγή φθηνού προσροφητικού [10,36].
 - Η χρήση στάχτης άνθρακα η οποία είναι προϊόν της καύσης του άνθρακα (όπως για παράδειγμα στα θερμοηλεκτρικά εργοστάσια παραγωγής ενέργειας), ή μίγμα στάχτης άνθρακα με πηλό. Και στις 2 περιπτώσεις στόχος ήταν η προσρόφηση της μελανοΐδινης σε εναλλακτικά προσροφητικά τα οποία μπορούν να διατεθούν με σχετικά χαμηλό κόστος [1,6].
 - Η προσρόφηση πάνω σε φυσικό ζεόλιθο και σε ζεόλιθο που έχει υποστεί χημική επεξεργασία στην επιφάνεια του. Η προσρόφηση ήταν πιο αποδοτική σε υψηλότερες τιμές pH [11].

2) Βιοαποικοδόμηση. Ενδεικτικά κάποια είδη μικροοργανισμών που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Διάφορα είδη μυκήτων. Η διαδικασία περιελάμβανε καλλιέργεια των μικροοργανισμών σε κατάλληλο μέσο πριν την επεξεργασία των αποβλήτων [37,38].
- Ένζυμα που διασπούν τη λιγνίνη. Χρησιμοποιήθηκαν ένζυμα τα οποία προέρχονταν από μύκητες. Τα συγκεκριμένα ένζυμα έχουν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον αποχρωματισμό και άλλων αποβλήτων καθώς και τη διάσπαση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων [39].
- Διάφοροι μικροοργανισμοί που έχουν προσληφθεί από φυτική ύλη σε αποικοδόμηση. Μείγμα μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες) απομονώθηκε από φυτική ύλη σε σήψη (μαγκρόβια). Οι μικροοργανισμοί καλλιεργήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για αποχρωματισμό [40].
- Και η χρήση συνόλου βακτηρίων. Τα βακτήρια έχουν το πλεονέκτημα σε σχέση με τους μύκητες ότι αναπτύσσονται πολύ πιο γρήγορα όμως για να είναι αποτελεσματικά συνήθως απαιτείται μίγμα βακτηρίων διαφορετικών ειδών [41,42].

3) Οξειδωση. Πραγματοποιείται με:

- Χρήση όζοντος. Το όζον χρησιμοποιήθηκε μόνο του, μαζί με καταλύτη, αλλά και μαζί με άλλες τεχνικές, όπως μαζί με βιολογική επεξεργασία και με βακτήρια. Αν και το όζον είναι αποτελεσματικό στην απομάκρυνση του χρωματικού φορτίου δεν είναι το ίδιο αποτελεσματικό στη μείωση του οργανικού φορτίου. Οι συνδυασμένες τεχνικές αυξάνουν την αποδοτικότητα του [18,43,44,45].
- Τη μέθοδο της ηλεκτροοξειδωσης. Πραγματοποιήθηκε ηλεκτροοξείδωση σε ηλεκτροχημικά κελιά χρησιμοποιώντας διαφορετικούς ηλεκτρολύτες [16].

4) Κροκίδωση. Πραγματοποιείται:

- Συμβατικά, με τη χρήση κοινών αντιδραστηρίων (θρομβωτικών) όπως άλατα αργιλίου και σιδήρου. Σημαντική επίδραση σε αυτές τις μεθόδους έχουν οι τιμές

του pH στις οποίες πραγματοποιείται η διεργασία, η συνθήκες ανάμιξης αλλά και το είδος των κροκιδωτικών που χρησιμοποιούνται [13,14,46].

- Σε συνδυασμό με τη μέθοδο της ηλεκτροεπίπλευσης (ηλεκτροκροκίδωση). Σε αυτή τη μέθοδο τα απαραίτητα θρομβωτικά δημιουργούνται κατά τη διάλυση των ανόδων, έπειτα από εφαρμογή δυναμικού [47,48,49].

Στον Πίνακα 2.1.1 δίνονται ενδεικτικά ποσοστά απομάκρυνσης της μελανοϊδίνης με βάση τις παραπάνω τεχνικές. Να σημειωθεί πως μια άμεση σύγκριση μεταξύ των τεχνικών θα ήταν λανθασμένη καθώς η αποτελεσματικότητα των μεθόδων καθορίζεται και από παράγοντες όπως η συγκέντρωση της μελανοϊδίνης στο απόβλητο, το κόστος, το είδος του αποβλήτου κ.α.

Πίνακας 2.1.1: Ποσοστό απομάκρυνσης μελανοϊδίνης με χρήση διάφορων τεχνικών

Μέθοδος	Ποσοστό απομάκρυνσης	Πηγές
Προσρόφηση με ενεργό άνθρακα	>90% σε 3 τύπους αποβλήτων (προσομοιωμένο, κατεργασμένο και μη) pH 2-4, >80% σε pH 6-8, 8g/L PAC	[36]
Μύκητες	Μέχρι 80% σε 6 μέρες στους 30 °C	[37]
Βακτήρια	Μέχρι 69% σε 1 ημέρα στους 37 °C	[41]
Όζον	71-93% ανάλογα με την ποσότητα του όζοντος σε 30 min	[43]
Κροκίδωση	46-96% αναλόγως το pH και την ποσότητα με τα άλατα του σιδήρου να είναι τα πιο αποδοτικά	[14]
Ηλεκτροεπίπλευση	45-95% (σε τρία απόβλητα-προσομοιωμένο, επεξεργασμένο και μη) 0,5 A	[47]

2.2 Χημική Κροκίδωση

Ως χημική κροκίδωση συχνά αναφέρεται το σύνολο των μηχανισμών και αντιδράσεων που αφορούν τη χημική αποσταθεροποίηση (destabilization) σωματιδίων και τη δημιουργία μεγαλύτερων, μέσω της συσσωμάτωσης (aggregation) [50].

Πιο συγκεκριμένα κατά την θρόμβωση (coagulation), προστίθενται στο διάλυμα διάφορα χημικά τα οποία αποσταθεροποιούν τα κολλοειδή σωματίδια ώστε να πραγματοποιηθεί η κροκίδωση. Ο όρος κροκίδωση (flocculation) περιγράφει τη διεργασία όπου το μέγεθος των σωματιδίων μεγαλώνει ως αποτέλεσμα των συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων [50]. Παρακάτω (Πίνακες 2.2.1 και 2.2.2) περιγράφονται οι διεργασίες της θρόμβωσης και της κροκίδωσης καθώς και τα στάδια της συσσωμάτωσης (aggregation):

Πίνακας 2.2.1: Χαρακτηριστικά της θρόμβωσης και της κροκίδωσης [51].

Παράμετρος	Θρόμβωση	Κροκίδωση
Φύση των στερεών	Πολυάριθμα, λεπτά σωματίδια	Διασκορπισμένες, μεγάλες μάζες γέλης
Τύπος χημικού αντιδραστήριου που χρησιμοποιείται	Αντιδραστήριο εξουδετέρωσης φορτίου, χαμηλού μοριακού βάρους	Σωματίδιο-δέτης υψηλού μοριακού βάρους
Απαιτήσεις σε ενέργεια	Γρήγορη ανάμιξη	Αργή ανακίνηση
Χρόνος διεργασίας	Δευτερόλεπτα	Λεπτά

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.2.3 η διεργασία της θρόμβωσης είναι απαραίτητη σε πολλές περιπτώσεις καθώς τα κολλοειδή σωματίδια παρουσιάζουν πολύ μεγάλο χρόνο καθίζησης:

Η σταθερότητα ενός κολλοειδούς αιωρήματος εξαρτάται από την ισορροπία των δυνάμεων έλξης-απώθησης με $E = E_A + E_B$ όπου [52]:

- E_A , η έλξη Van der Waals, η οποία σχετίζεται με τη μορφή και τη δομή του κολλοειδούς αλλά και με τον τύπο του μέσου.
- E_B , η ηλεκτροστατική απωστική δύναμη, η οποία σχετίζεται με τις επιφανειακές φορτίσεις των κολλοειδών.

Πίνακας 2.2.2: Τα στάδια της συσσωμάτωσης [52].

Στάδιο	Παράγοντες	Όρος
Προσθήκη του θρομβωτικού	Αντίδραση με το νερό ιονισμός υδρόλυση, πολυμερισμός	Υδρόλυση
Αποσταθεροποίηση	Συμπύεση της διπλοστοιβάδας Προσρόφηση ιόντων από το θρομβωτικό και συνένωση τους στην επιφάνεια του σωματιδίου	Θρόμβωση
Μεταφορά	Έγκλειση του κολλοειδούς σε ίζημα υδροξειδίου Ενδοσωματιδιακή σύνδεση Κίνηση Brown Διασκορπισμένη ενέργεια	Κροκίδωση

Πίνακας 2.2.3: Χρόνος καθίζησης για διάφορα είδη σωματιδίων [52].

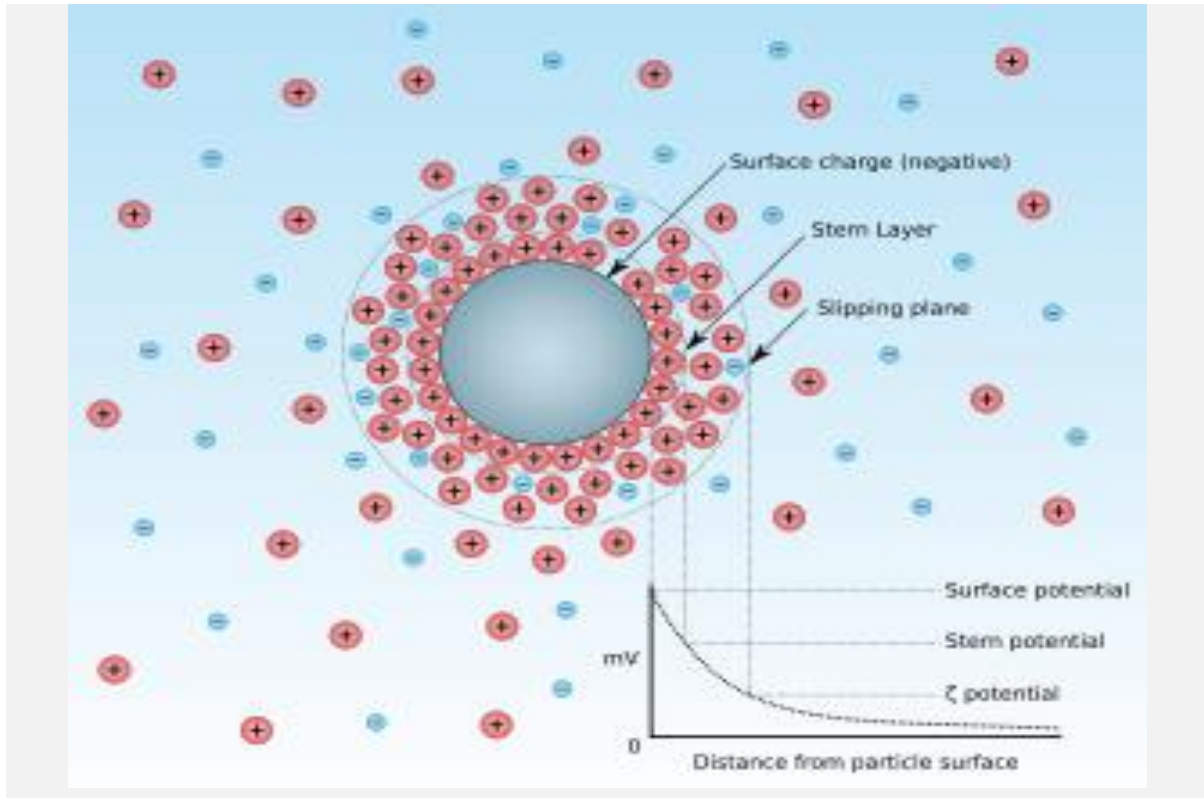
Διάμετρος σωματιδίου(μm)	Τύπος σωματιδίου	Χρόνος καθίζησης (1m στο νερό)
10^4	Χαλίκι	1 s
10^3	Άμμος	10 s
10^2	Λεπτή άμμος	2 min
10	Πυλός	2 h
1	Βακτήριο	8 h
10^{-1}	Κολλοειδές	2 yr
10^{-2}	Κολλοειδές	20 yr
10^{-3}	Κολλοειδές	200 yr

2.2.1 Ζήτα δυναμικό- θρόμβωση/συσσωμάτωση

Τα λεπτά αιωρούμενα σωματίδια στο νερό γενικά παρουσιάζουν αρνητικά ηλεκτρικά φορτία στην επιφάνεια τους για διάφορους λόγους (όπως για παράδειγμα λόγω της προσρόφησης υδροξειδίων μετάλλων). Τα αρνητικά αυτά φορτία έλκουν στην επιφάνεια τους κατιόντα, απωθώντας τα ανιόντα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας διπλοστοιβάδας που περιβάλλει το σωματίδιο (Σχήμα 2.2.1) [53].

Σύμφωνα με τη θεωρία του Stern ο αριθμός των κατιόντων είναι ο μέγιστος κοντά στην επιφάνεια του σωματιδίου (στοιβάδα Stern) και μειώνεται σε σχέση με τον αριθμό των ανιόντων στο νερό. Οπότε, στην εξωτερική επιφάνεια της στοιβάδας που βρίσκεται ανάμεσα στη στοιβάδα Stern και στο νερό (στοιβάδα διάχυσης), η αναλογία κατιόντων/ανιόντων είναι περίπου ίση με 1. Αντίστοιχα το ηλεκτρικό δυναμικό μειώνεται απότομα στη στοιβάδα Stern και γίνεται ίσο με 0 στο ίδιο σημείο [53].

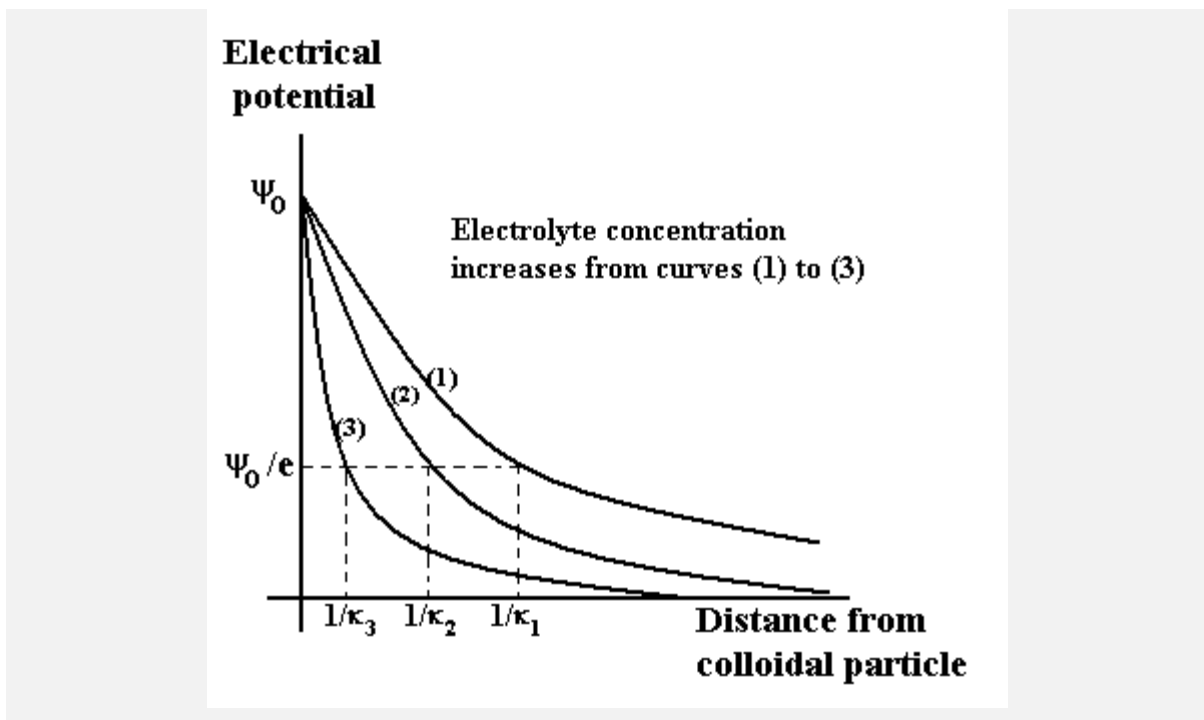
Όταν ένα σωματίδιο μετακινείται στο νερό ένα μέρος του νερού μετακινείται μαζί με αυτό. Ως ηλεκτροκινητική φάση ορίζεται η εξωτερική επιφάνεια του νερού και ως ζήτα δυναμικό το δυναμικό αυτής της φάσης [53].



Σχήμα 2.2.1: Δομή διπλοστοιβάδας σε επιφάνεια σωματιδίου αρνητικά φορτισμένου [54].

Το ζήτα δυναμικό είναι το παραμένον δυναμικό στο σωματίδιο το οποίο δε μπορεί να εξουδετερωθεί με κατιόντα στο εσωτερικό της ηλεκτροκινητικής φάσης. Επειδή είναι αδύνατη η μέτρηση του πραγματικού δυναμικού στην επιφάνεια του σωματιδίου ή του δυναμικού στη στοιβάδα Stern, το ζ δυναμικό χρησιμοποιείται για να μας δείξει την κατάσταση του ηλεκτρικού φορτίου στο σωματίδιο. Όταν δύο σωματίδια που έχουν αρνητικό ζ δυναμικό, έρθουν κοντά και οι απωστικές δυνάμεις είναι μεγαλύτερες από τη δύναμη Van der Waals, τα σωματίδια απωθούνται [53].

Όταν προστίθεται στο διάλυμα η κατάλληλη ποσότητα θρομβωτικών (άλατα αλουμινίου και σιδήρου, κατιονικά πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους) τα κατιόντα εισέρχονται στην ηλεκτροκινητική φάση του σωματιδίου, μειώνοντας το ζ δυναμικό κοντά στο 0 (Σχήμα 2.2.2) [53].



Σχήμα 2.2.2: Επίδραση της ποσότητας του θρομβωτικού στο ζ-δυναμικό [55].

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων σχεδόν να μηδενίζονται και τα σωματίδια να ενώνονται εξαιτίας της δύναμης Van der Waals. Την ίδια στιγμή τα υδροξείδια τα οποία δημιουργούνται λόγω της προσθήκης θρομβωτικών, επιταχύνουν την δημιουργία κροκίδων [53].

Η επίδραση των θρομβωτικών αυξάνεται ανάλογα με το σθένος του μεταλλικού ιόντος. Η σχέση μεταξύ του σθένους του μεταλλικού ιόντος (U) και της μικρότερης απαιτούμενης συγκέντρωσης θρομβωτικού (C , mmol/L) με σκοπό την εξασφάλιση επαρκούς θρόμβωσης δίνεται από τον νόμο των Schulze-Hardy's (Εξ. 2.2.1) [53]:

$$C \propto \frac{1}{U^6} \quad (2.2.1)$$

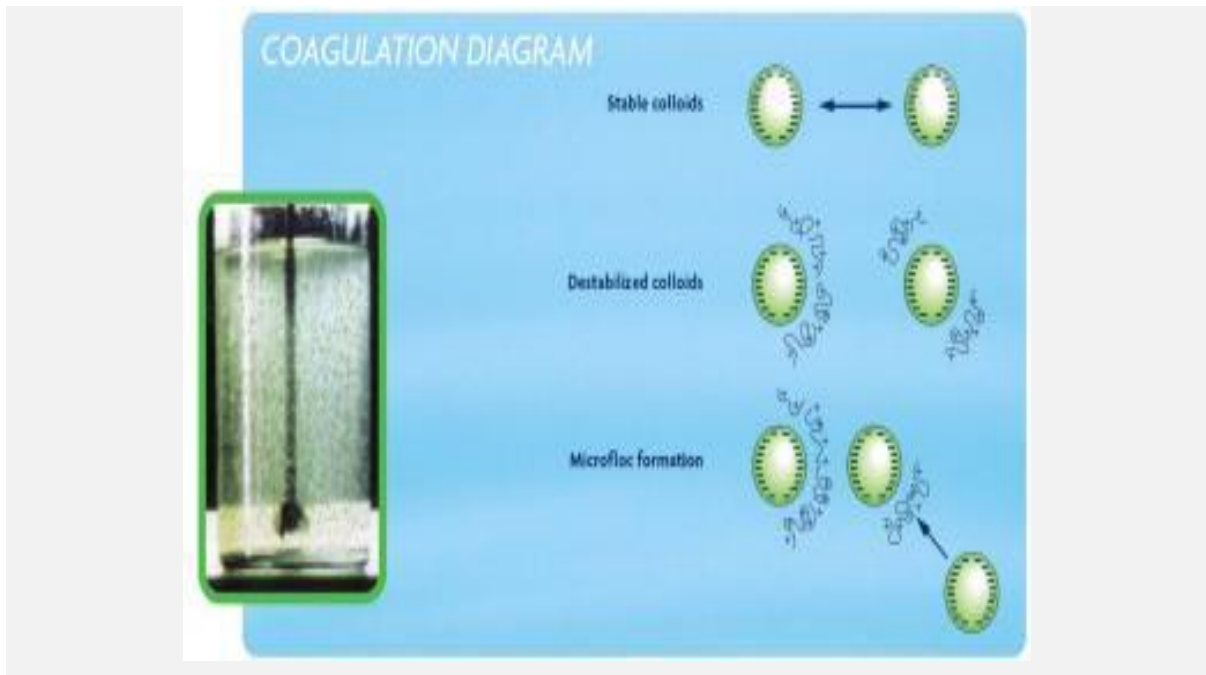
2.2.2 Κροκίδωση

Ενώ τα θρομβωτικά εξουδετερώνουν τα φορτία των μικρών σωματιδίων και σχηματίζουν μικρές κροκίδες φέρνοντας τα κοντά, ο ρόλος των κροκιδωτικών είναι η δημιουργία μεγάλων κροκίδων λειτουργώντας ως γέφυρες ανάμεσα στις μικρές κροκίδες [53].

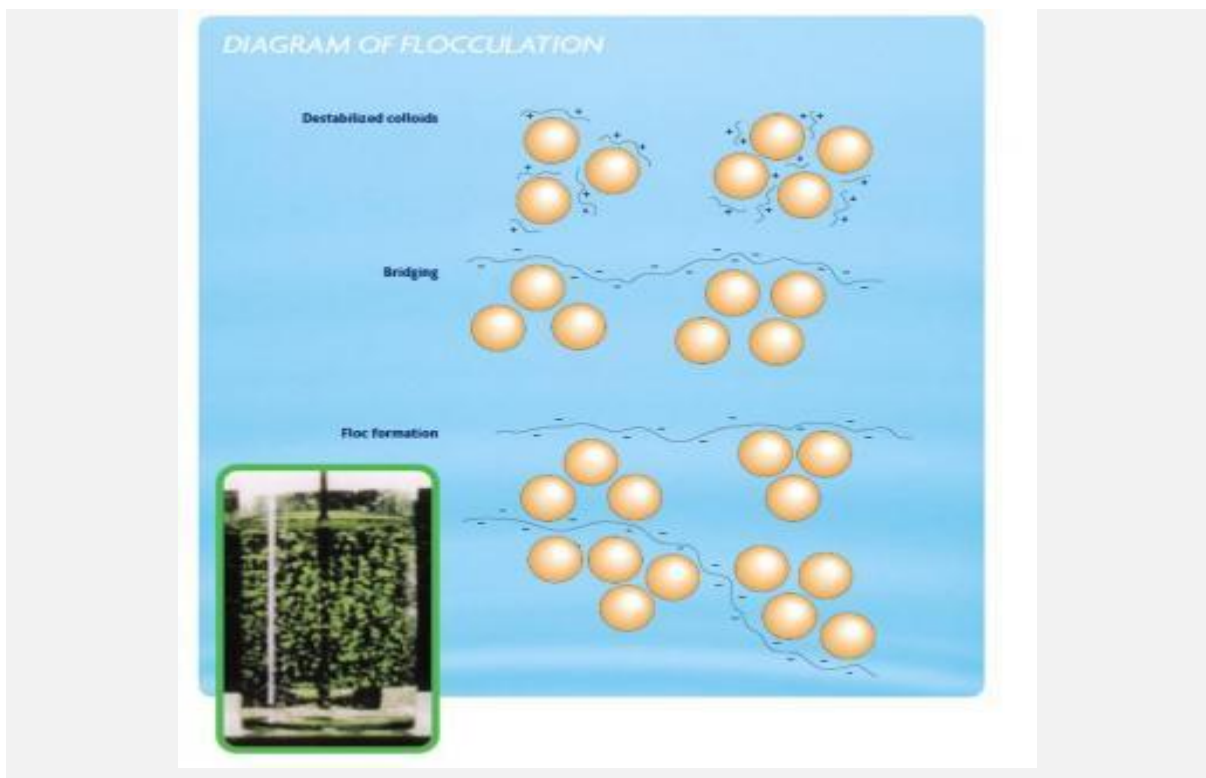
Τα κροκιδωτικά προσροφώνται στις μικρές κροκίδες μέσω των ενεργών τους ομάδων. Πιο συγκεκριμένα, οι καρβοξυλικές ομάδες προσροφώνται στις μικρές κροκίδες μέσω ηλεκτροστατικής ελκτικής δύναμης και του ιονικού δεσμού με τα μεταλλικά άτομα, όπως του αλουμινίου και του σιδήρου στην επιφάνεια των κροκίδων [53].

Καθώς τα κροκιδωτικά προσροφώνται στην επιφάνεια των μικρών κροκίδων χρησιμοποιώντας ένα μέρος των ενεργών τους ομάδων (Σχήμα 2.2.3), οι υπόλοιπες ενεργές ομάδες μένουν ελεύθερες από την επιφάνεια. Συνεπώς όταν οι μικρές κροκίδες πλησιάσουν η μία με την άλλη οι ενεργές ομάδες προσροφώνται στην επιφάνεια της άλλης κροκίδας με αποτέλεσμα οι κροκίδες να ενώνονται και να δημιουργούνται μεγαλύτερες κροκίδες. Η δράση αυτή του κροκιδωτικού λέγεται γεφύρωμα (Σχήμα 2.2.4) [53].

Ο έλεγχος της ποσότητας του κροκιδωτικού που προστίθεται είναι σημαντικός καθώς μικρές ποσότητες έχουν ως αποτέλεσμα ελλιπή κροκίδωση ενώ πολύ μεγάλες ποσότητες δημιουργούν πρόβλημα στο γεφύρωμα καθώς όλη η επιφάνεια των μικρών κροκίδων καλύπτεται από κροκιδωτικό [53].



Σχήμα 2.2.3: Προσρόφηση του πολυμερικού κροκιδωτικού σε μία μικρό-κροκίδα [56].



Σχήμα 2.2.4: Σχηματισμός μάκρο-κροκίδας από πολυμερικά κροκιδωτικά (γεφύρωμα) [56].

2.2.3 Θρομβωτικά και κροκιδωτικά

Τα ανόργανα θρομβωτικά και ειδικά τα άλατα του αργιλίου και του σιδήρου χρησιμοποιούνται ευρύτατα. Η αποτελεσματικότητά τους επηρεάζεται από τρεις βασικούς παράγοντες [53]:

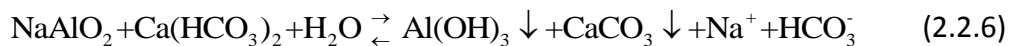
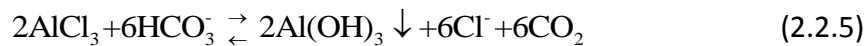
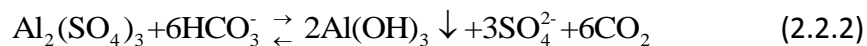
- Το pH. Κάθε θρομβωτικό έχει ένα ιδανικό εύρος τιμών pH όπου είναι αποτελεσματικό, το οποίο είναι ίδιο με το εύρος του pH στο οποίο το μεταλλικό ιόν που αποτελείται το θρομβωτικό καταβυθίζεται σαν υδροξείδιο. Παρακάτω δίνονται (Πίνακας 2.2.4) κάποιες ενδεικτικές πληροφορίες για μερικά ανόργανα θρομβωτικά.

Πίνακας 2.2.4: Χαρακτηριστικά μερικών ανόργανων θρομβωτικών [53].

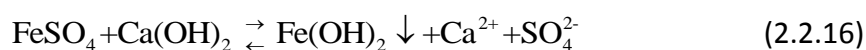
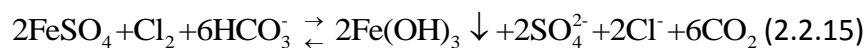
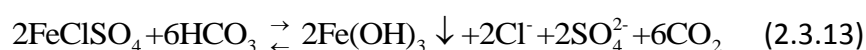
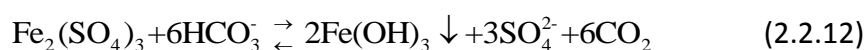
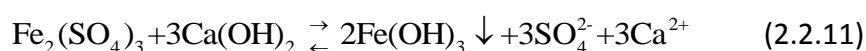
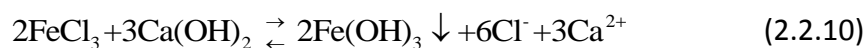
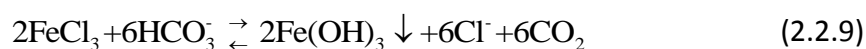
Είδος θρομβωτικού	Εφαρμοσμένο pH	Ιδανικό pH	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Θεικό αργίλιο	4-8,5	5-7,5	Χαμηλή διαβρωτική δράση, δεν προκαλεί έντονους δερματικούς ερεθισμούς, φθηνό	Χαμηλή απόδοση σε pH>8,5
PAC	4-8,5	5-7,5	Καλύτερη κροκίδωση από το αργίλιο, χαμηλές απαιτήσεις βάσης για εξουδετέρωση, σταθερή επίδραση σε χαμηλή θερμοκρασία	Χαμηλή απόδοση σε pH>8,5 Πιο ακριβό από το θεικό αργίλιο
Τριχλωριούχος σίδηρος	4-12	5-11	Αποδοτικό σε μεγάλο εύρος pH	Απαιτήσεις μεγάλων ποσοτήτων βάσης για εξουδετέρωση
Θεικός σίδηρος	7,5-12	7-11	Φθηνό	Αποδοτικό σε μικρό εύρος pH

- Η ταχύτητα και ο χρόνος της ανάμιξης. Η ανάδευση πρέπει να είναι ισχυρή στην αρχή ώστε το θρομβωτικό να αλληλεπιδράσει με όλα τα σωματίδια και να εξουδετερώσει το φορτίο τους. Επίσης η ισχυρή ανάδευση βοηθά στο να σχηματιστούν μεγάλες κροκίδες με το να συγκρουστούν τα εξουδετερωμένα σωματίδια. Η ισχυρή ανάδευση πρέπει να ακολουθείται από αργή για μεγάλο χρονικό διάστημα ώστε να μη σπάσουν οι σχηματιζόμενες κροκίδες.
- Η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων. Τα χημικά αντιδραστήρια πρέπει να προστίθενται με την παρακάτω σειρά: ανόργανο θρομβωτικό, αντιδραστήριο για έλεγχο του pH (βάση), κροκιδωτικό. Η εισαγωγή του βασικού αντιδραστηρίου πριν το θρομβωτικό μπορεί επηρεάσει αρνητικά την ικανότητα του θρομβωτικού να εξουδετερώσει το φορτίο των σωματιδίων καθώς το θρομβωτικό θα μετατραπεί κατευθείαν στο υδροξείδιο του.

Μερικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν τα άλατα αργιλίου δίνονται παρακάτω (Εξ. 2.2.2-2.2.8) [52]:



Μερικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν τα άλατα σιδήρου δίνονται παρακάτω (Εξ. 2.2.9-2.2.16) [52]:



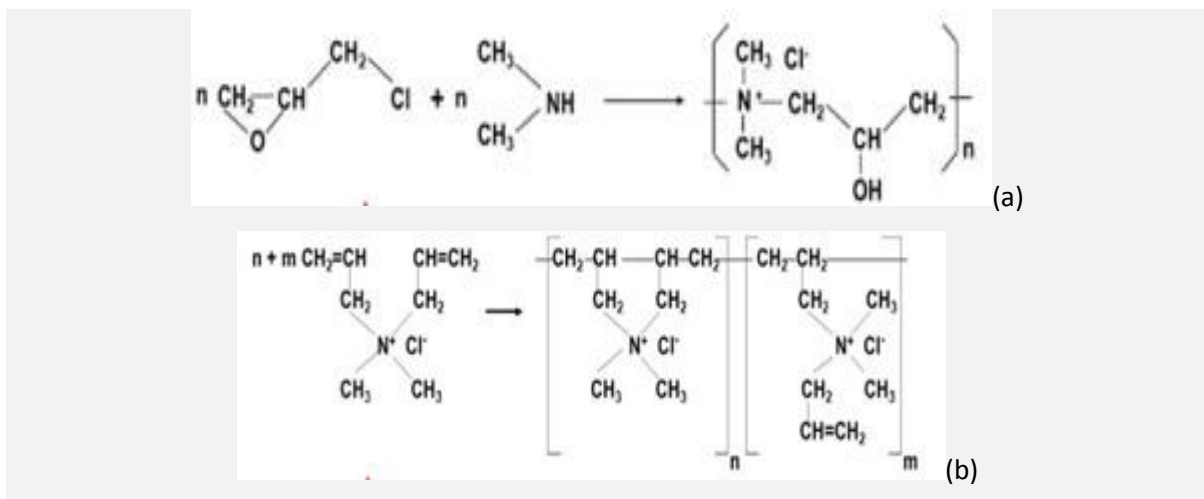
Όπως φαίνεται και από τις παραπάνω αντιδράσεις πολλές φορές μαζί με τα θρομβωτικά προστίθεται και μια βάση. Αυτό γίνεται για να αντισταθμιστεί η δράση των οξέων που παράγονται ως παραπροϊόντα (HCl και H₂SO₄) και τα οποία αντιδρούν με την αλκαλικότητα του νερού παράγοντας CO₂. Το CO₂ πολλές φορές επιδράει αρνητικά στη διεργασία προκαλώντας επίπλευση παρά κατακάθιση των κροκίδων [51].

Άλλα ανόργανα θρομβωτικά είναι [52]:

- Πολυμερή του αργιλίου. Χρησιμοποιούνται και για εξουδετέρωση του φορτίου αλλά και για γεφύρωμα ώστε να γίνει πιο αποτελεσματικά η θρόμβωση.
- Ανάμικτα θρομβωτικά. Πολλά ανόργανα θρομβωτικά περιέχουν ιόντα αργιλίου αλλά και σιδήρου.

- Θεικός χαλκός. Χρησιμοποιείται κυρίως για να εξουδετερώσει την άλγη.
- Άλλες ενώσεις που βοηθάνε στην θρόμβωση όπως το όζον και το χλώριο.

Σαν οργανικά θρομβωτικά χρησιμοποιούνται διάφορες ενώσεις οι οποίες βρίσκονται κυρίως σε μορφή υδατικών διαλυμάτων. Χρησιμοποιούνται μόνα τους ή σε συνδυασμό με ανόργανα θρομβωτικά. Τα οργανικά θρομβωτικά επηρεάζουν ελάχιστα το pH και την αλατότητα, ενώ μειώνουν κατά πολύ την παραγωγή λάσπης. Όμως η λάσπη που παράγεται είναι κολλώδης και πιο πυκνή οπότε δεν είναι κατάλληλα για όλες τις περιπτώσεις [52]. Τα οργανικά θρομβωτικά χωρίζονται σε 3 βασικές ομάδες που παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 2.2.6):



Σχήμα 2.2.6: Οργανικά θρομβωτικά (a) πολυαμίνης από πολυσυμπύκνωση επιχλωριδρίνης και διμεθυλαμίνης (b) POLYDADMAC από κυκλοπολυμερισμό ριζών του μονομερούς DADMAC ([poly diallyl dimethyl quaternary ammonium chloride] [57].

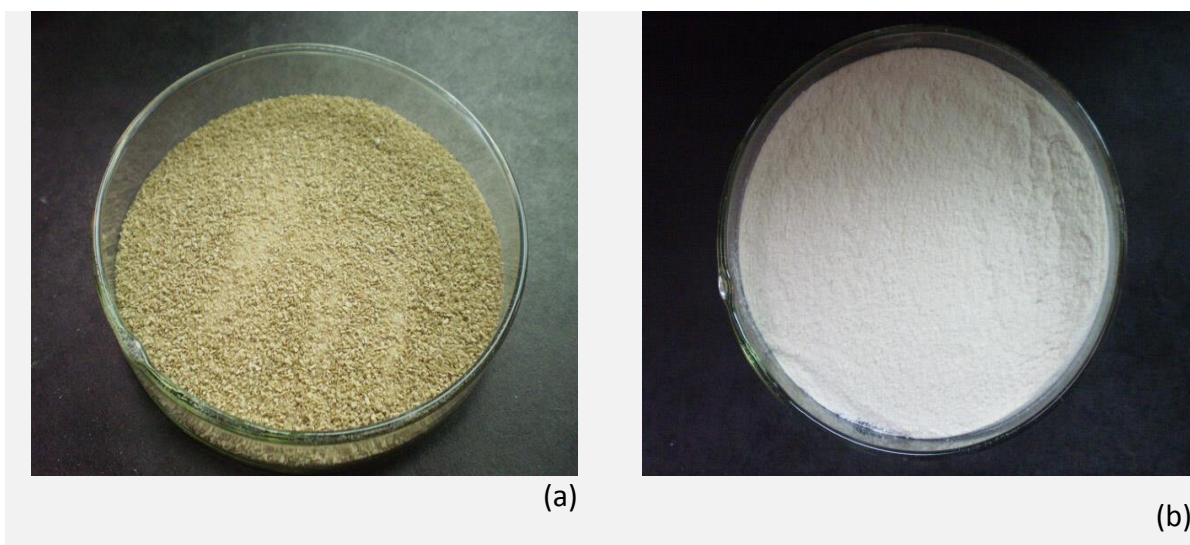
Τα αντιδραστήρια που έχουν χρησιμοποιηθεί στη διεργασία της κροκίδωσης είναι ανόργανα, οργανικά (φυσικά) αλλά και συνθετικά.

Ως ανόργανα έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως [52]:

- Ενεργή πυριτία. Ήταν από τα πρώτα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν και δίνει καλά αποτελέσματα σε συνδυασμό με θεικό αργίλιο σε κρύο νερό.
- Αργιλοπυριτία

Τα φυσικά κροκιδωτικά εξάγονται από φυτική και ζωική ύλη και είναι κυρίως τα παρακάτω [52]:

- Άλατα αλγινικού νατρίου (Σχήμα 2.2.7a). Παράγονται από το αλγινικό οξύ που εξάγεται από τα φύκια. Βασικά συστατικά της πολυμερικής τους δομής είναι το μαννουρονικό οξύ και το γλουκουρονικό οξύ. Είναι αρκετά αποτελεσματικά κυρίως σε συνδυασμό με άλατα του σιδήρου.
- Άμυλο, κόμμι (Σχήμα 2.2.7b), πηκτίνες, ξανθάνες, ζελατίνες, τανίνες.

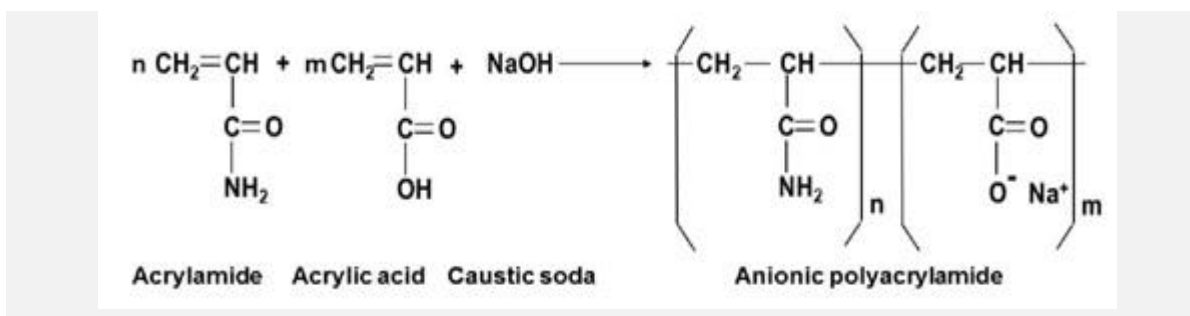


Σχήμα 2.2.7: (a) Αλγινικό νάτριο [58], (b) Ξανθικό κόμμι [59].

Τα συνθετικά κροκιδωτικά χρησιμοποιούνται σε στερεά μορφή, σε υδατικά διαλύματα, αλλά και σε γαλακτώματα με ένα οργανικό διαλύτη. Η χρήση τους έχει το πλεονέκτημα ότι παράγεται η μικρότερη ποσότητα λάσπης.

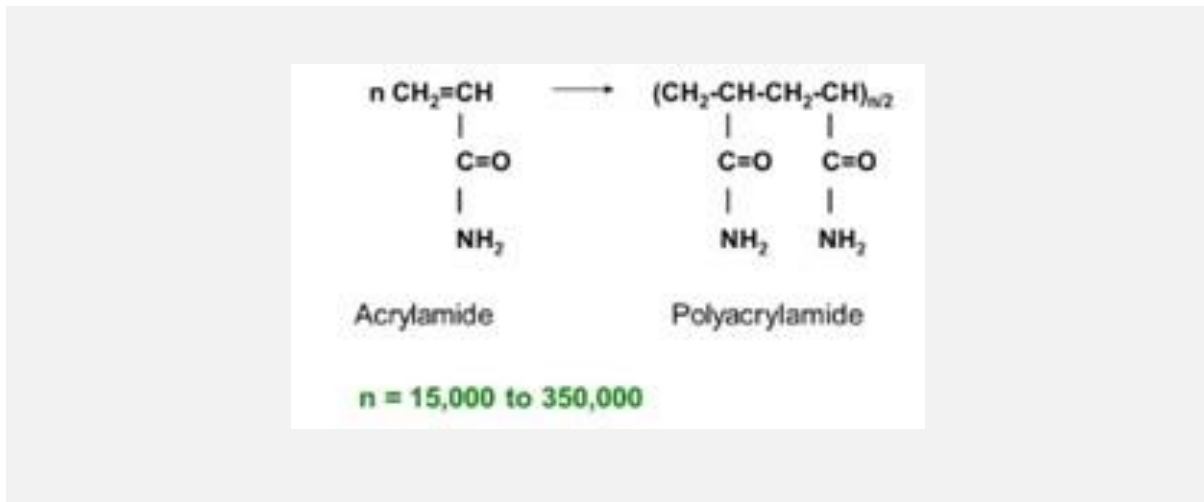
Τα συνθετικά κροκιδωτικά χωρίζονται σε [52]:

- Ανιονικά: Συμπολυμερή ακρυλαμίδιου και ακρυλικού οξέος (Σχήμα 2.2.8).



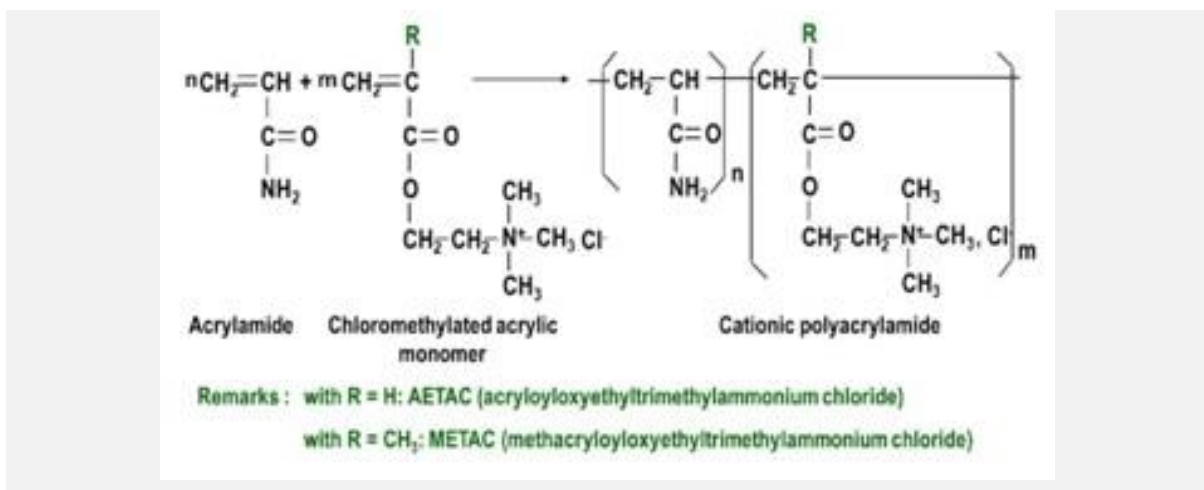
Σχήμα 2.2.8: Ανιονικό πολυακρυλαμίδιο, συμπολυμερές ακρυλαμίδιου και ακρυλικού οξέος [57].

- Ουδέτερα: Πολυακρυλαμίδια (Σχήμα 2.2.9).



Σχήμα 2.2.9: Μη Ιονικό πολυακρυλαμίδιο, ομοπολυμερές του ακρυλαμιδίου [57].

- Κατιονικά: Είναι κυρίως συμπολυμερή του ακρυλαμιδίου με ένα κατιονικό μονομερές (Σχήμα 2.2.10).



Σχήμα 2.2.10: Κατιονικό συμπολυμερές του ακρυλαμιδίου με κατιονικό μονομερές [57].

Επίσης στη διεργασία της κροκίδωσης χρησιμοποιούνται και διάφορα άλλα υλικά τα οποία βοηθούν στην αύξηση του μεγέθους των κροκίδων. Κάποια από αυτά είναι [52]:

- Διάφοροι τύποι πυλών (καολίνης, μπετονίτης).
- Καθαρό υδροξείδιο του ασβεστίου.
- Διατομίτης.

- Ενεργός άνθρακας σε σκόνη (σαν προσροφητικό).
- Λεπτή άμμος.

2.2.4 Κινητική της κροκίδωσης

Η κροκίδωση είναι μία από τις πλέον ευρέως εφαρμοζόμενες τεχνικές για τον διαχωρισμό στερεού-υγρού και παίζει ζωτικό ρόλο σε πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η μελέτη της κινητικής της κροκίδωσης έχει μεγάλη πρακτική σημασία στη σωστή κατανόηση των μηχανισμών κροκίδωσης για την περαιτέρω ανάπτυξη υψηλής απόδοσης κροκιδωτικών και τον έλεγχο της διεργασίας [60,61,62,63].

Η κινητική της κροκίδωσης περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον Smoluchowski, ο οποίος διατύπωσε την κλασική, μαθηματική έκφραση που έχει γίνει ο πυρήνας των περισσότερων εκ των υστέρων σχετικών μελετών. Ωστόσο, αρκετές υποθέσεις στο αρχικό μοντέλο καθιστούν δύσκολο να περιγραφεί η πραγματική διαδικασία της κροκίδωσης ακριβώς. Οι μετέπειτα προσεγγίσεις παρέχουν μια ποικιλία από τροποποιήσεις όσον αφορά την αποτελεσματικότητα των συγκρούσεων, υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων και της χημείας της επιφάνειας των σωματιδίων. Έτσι, βασιζόμενοι στην ύπαρξη δύο ταυτόχρονων ανταγωνιστικών διαδικασιών (π.χ. συσσωμάτωσης και διάσπασης) στην κροκίδωση, έχει δοθεί μεγάλη έμφαση σε ένα απλό αλλά ευρέως εφαρμοζόμενο τροποποιημένο μοντέλο. Σε αυτό το τροποποιημένο μοντέλο, η συσσωμάτωση είναι δεύτερης τάξης και η διάσπασης πρώτης τάξης κινητική διαδικασία, όπως φαίνεται στην Εξ. (2.2.17):

$$\frac{d\left(\frac{N_t}{N_{initial}}\right)}{dt} = -N_{initial}k_1\left(\frac{N_t}{N_{initial}}\right)^2 + k_2\frac{N_t}{N_{initial}} \quad (2.2.17)$$

Όπου $N_{initial}$ και N_t είναι ο αριθμός συγκέντρωσης των σωματιδίων στην αρχή και σε χρόνο t , αντίστοιχα. Επίσης, k_1 και k_2 είναι οι μέσες κινητικές σταθερές συσσωμάτωσης και διάσπασης, αντίστοιχα.

Οι κινητικές σταθερές k_1 και k_2 μπορούν να βρεθούν με μη γραμμική παλινδρόμηση της ολοκληρωμένης μορφής της Εξ. (2.2.17), Εξ. (2.2.18):

$$\frac{N_t}{N_{initial}} = \frac{k_2 e^{k_2 t}}{(k_1 N_{initial}) e^{k_2 t} + k_2 - (k_1 N_{initial})} \quad (2.2.18)$$

2.3 Προσρόφηση

2.3.1 Αρχές προσρόφησης

Η προσρόφηση και η ιονανταλλαγή λόγω πολλών κοινών χαρακτηριστικών κατά την εφαρμογή τους σε διεργασίες ασυνεχείς ή σταθερής κλίνης, μπορούν να ομαδοποιηθούν υπό τον όρο ρόφηση με σκοπό την ενοποιημένη προσέγγισή τους. Ενώ η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, η απορρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία μία ουσία συσσωρεύεται μέσα σε μία άλλη φάση και, συνεπώς, δεν είναι επιφανειακό φαινόμενο [64].

Γενικά, οι διεργασίες ρόφησης μελετούν τη μεταφορά και την προκύπτουσα κατανομή ισορροπίας μιας ή περισσότερων ουσιών μεταξύ μιας ρευστής και μιας στερεής φάσης (ροφητικό υλικό) [64].

Στην προσρόφηση συμβαίνει η συσσώρευση διαλυμένων μορίων στη διεπιφάνεια, συνήθως στερεού-υγρού και στερεού-αερίου, με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεού και ρευστού. Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. Η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική (φυσιο-ρόφηση), που οφείλεται στην ανάπτυξη ασθενών δυνάμεων van der Waals και σε χημική (χημειορόφηση) που οφείλεται σε χημικούς δεσμούς. Η φυσιο-ρόφηση είναι κατάλληλη για διεργασίες αναγέννησης, ενώ η χημειορόφηση καταστρέφει τη χωρητικότητα του ροφητικού υλικού [64].

2.3.2 Προροφητικά υλικά

Τα ροφητικά υλικά είναι φυσικά ή συνθετικά υλικά κρυσταλλικής ή άμορφης και πολυμερούς δομής. Τα κυρίως εφαρμοζόμενα από άποψη όγκου πωλήσεων είναι ο ενεργός άνθρακας (Σχήμα 2.3.1), τα μοριακά κόσκινα, silica gel και η ενεργοποιημένη αλούμινα. Ιδιότητες και εφαρμογές ροφητικών υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3.1.

Ο σχεδιασμός ενός συστήματος ρόφησης βασίζεται σε δύο κυρίως αρχές: στην ισορροπία και στην κινητική: i) Η επιλογή του ροφητικού υλικού είναι πρωταρχικής σημασίας και απαιτείται η γνώση των ιδιοτήτων ισορροπίας, όπως η χωρητικότητα και η εκλεκτικότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, του pH και της σύστασης της ρευστής

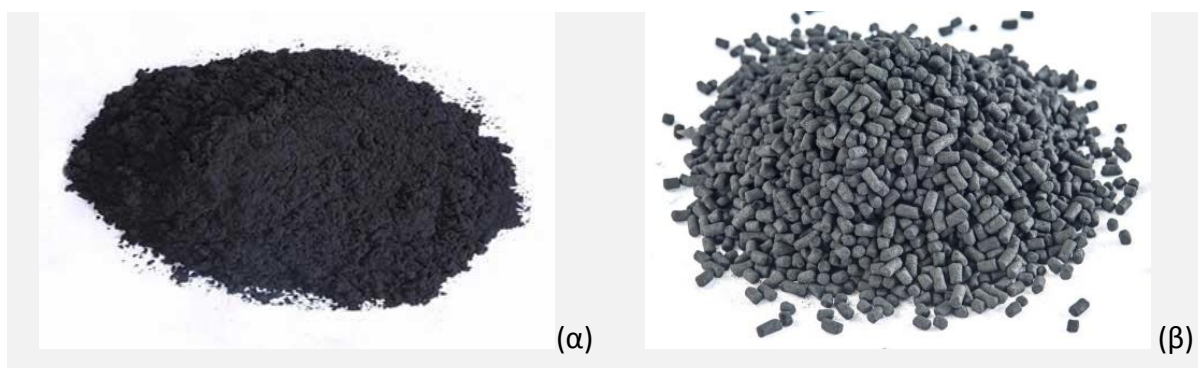
φάσης, ii) Επειδή οι διεργασίες ρόφησης πραγματοποιούνται είτε σε αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης είτε σε σταθερές κλίνες είτε σε ρευστοστερεά κλίνη, οι διεργασίες έχουν δυναμικό χαρακτήρα. Τέτοιες διεργασίες δεν πραγματοποιούνται σε μόνιμη κατάσταση, με αποτέλεσμα να είναι σημαντική η γνώση του ρυθμού ρόφησης. Η κατάσταση ισορροπίας της ουσίας μεταξύ της ρευστής και στερεάς φάσης είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει τη διεργασία. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι πλέον σημαντικός ο διπλασιασμός της ροφητικής χωρητικότητας από τον διπλασιασμό του ρυθμού ρόφησης [64].

Η χωρητικότητα ενός ροφητικού υλικού εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως: i) πίεση και θερμοκρασία στην περίπτωση που το ρευστό είναι αέριο και ii) θερμοκρασία, συγκέντρωση, pH στην περίπτωση που το ρευστό είναι υγρό. Η γραφική απεικόνιση των δεδομένων ισορροπίας είναι συνήθως με τη μορφή ισοθέρμων [64].

Υδρόφιλα-Υδρόφοβα ροφητικά. Το μόριο του νερού, που είναι ισχυρά πολικό μόριο προσροφάται ισχυρώς σε πολικές επιφάνειες. Τα ροφητικά υλικά διακρίνονται σε πολικά και μη πολικά. Τα πολικά ροφητικά υλικά, όπως ζεόλιθοι silica gel, ενεργή αλούμινα ροφούν μόρια νερού ισχυρότερα από οργανικά μόρια και ως τέτοια αποκαλούνται υδρόφιλα. Σε αντίθεση, σε μια μη πολική επιφάνεια ροφητικού όπου δεν υπάρχει ηλεκτροστατική δράση του νερού, οπότε εύκολα αντικαθίσταται από οργανικά μόρια. Τέτοια ροφητικά χαρακτηρίζονται υδρόφοβα και αποτελούν την πρακτική επιλογή για την απομάκρυνση οργανικών από υδατικά συστήματα. Τα πλέον συνηθισμένα υδρόφοβα ροφητικά είναι ο ενεργός άνθρακας και ο silicalite [64].

Ο Πίνακας 2.3.2 παρουσιάζει την ταξινόμηση, κατά IUPAC, των πόρων ροφητικών υλικών βάσει του εύρους τους. Η ταξινόμηση αυτή είναι σχετικά αυθαίρετη αφού η συμπεριφορά καθορίζεται από το σχετικό μέγεθος του πόρου ως προς το μέγεθος του ροφούμενου μορίου. Παρόλα αυτά το γενικό σκεπτικό είναι χρήσιμο. Στους μικροπόρους (πόροι που είναι ελάχιστα μεγαλύτεροι από μέγεθος του ροφημένου μορίου) το μόριο δεν διαφεύγει από την επίδραση του πεδίου δυνάμεων των τοιχωμάτων. Τέτοιοι πόροι συνεισφέρουν ιδιαίτερα στη χωρητικότητα του ροφητικού για μόρια αρκετά μικρά να διεισδύσουν. Η μεταφορά μέσα σε τέτοιους πόρους μπορεί να περιοριστεί από στερικά φαινόμενα, οδηγώντας σε συμπεριφορά μοριακού κόσκινου. Οι μεσοπόροι συνεισφέρουν στην ροφητική χωρητικότητα, αλλά ο κύριος ρόλος τους είναι να

λειτουργούν ως αγωγοί για τους μικρο-πόρους. Οι μακρο-πόροι συνεισφέρουν ελάχιστα στη χωρητικότητα, αλλά συνήθως συνεισφέρουν στην κινητική [64].



Σχήμα 2.3.1: (α) Ενεργός άνθρακας σε σκόνη [65], (β) Ενεργός άνθρακας σε κόκκους (pellets) [66].

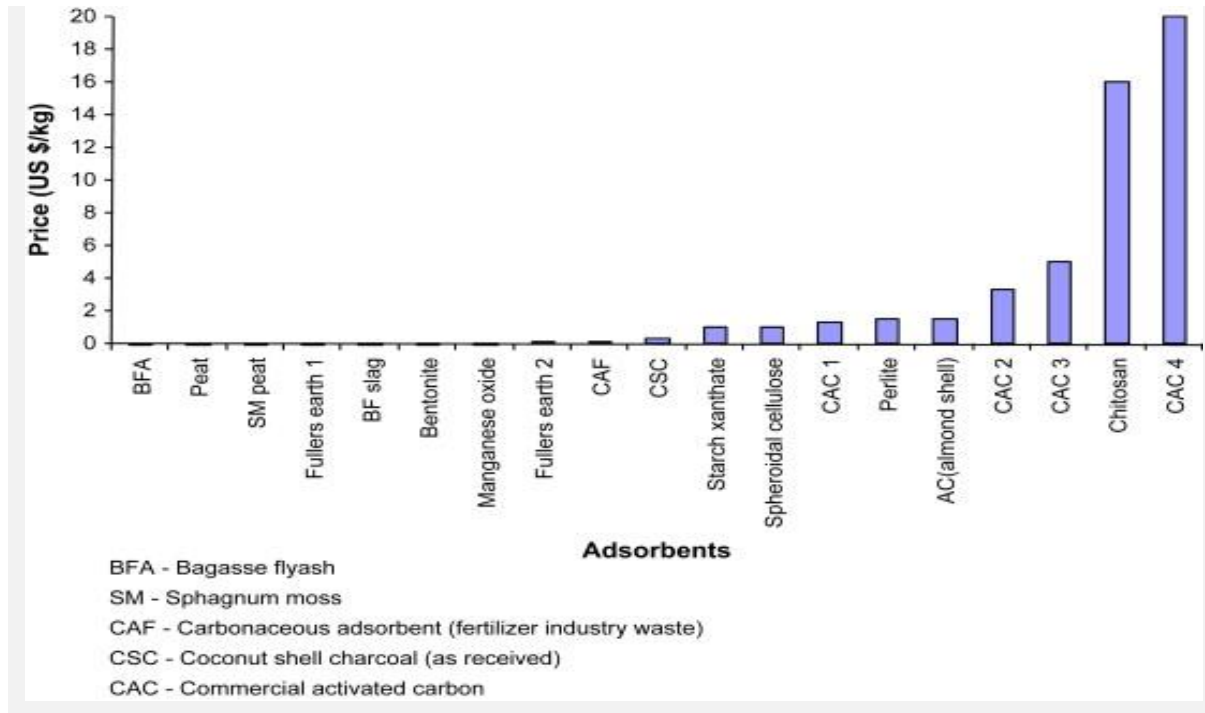
Πίνακας 2.3.1: Ιδιότητες και εφαρμογές άμορφων προσροφητικών υλικών

Προσροφητικό	Διάμετρος πόρων (nm)	Ειδική επιφάνεια m^2/g	Εφαρμογή
Ενεργός άνθρακας	1-10 ³	200-600	Καθαρισμός νερού, αποχρωματισμός
	1-10	400-1200	Απομάκρυνση οργανικών
Άνθρακας Μοριακό κόσκινο	0-4-0.5, 10-10 ²	100-300	Παραγωγή αζώτου
Silica gel	2-10	800	Γενικής χρήσης αφυγραντικά
	10-50	300	
Αλούμινα	2-10	300-400	

Πίνακας 2.3.2: Ταξινόμηση των πόρων ροφητικών υλικών

Τύπος	Εύρος πόρου (w)	Χαρακτηριστικά
Μικρο-πόροι	w < 2 nm	Δυναμικά τοιχωμάτων
Μεσο-πόροι	2 nm < w < 50 nm	Τριχοειδής συμπύκνωση
Μακρο-πόροι	w > 50 nm	Αποτελεσματική επίπεδη επιφάνεια

Παρακάτω δίνεται ένα τυπικό κόστος κάποιων προσροφητικών (Σχήμα 2.3.2):



Σχήμα 2.3.2: Τυπικό κόστος προσροφητικών [67].

2.3.3 Η χρήση του ενεργού άνθρακα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Ο ενεργός άνθρακας όπως αναφέρθηκε έχει ένα μεγάλο εύρος βιομηχανικών χρήσεων και χρησιμοποιείται ευρύτατα στην επεξεργασία αποβλήτων.

Οι βασικότερες του εφαρμογές του είναι [52]:

- Στα τελευταία στάδια επεξεργασίας του πόσιμου νερού (polishing treatment) ή του πολύ καθαρού νερού που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία. Οι ουσίες που προσροφώνται αφορούν κυρίως διαλυμένες οργανικές ενώσεις που δε διασπώνται, μικρορυπαντές, βαρέα μέταλλα καθώς και ενώσεις που επηρεάζουν τη γεύση και την οσμή του.
- Στην επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Σε μερικές περιπτώσεις τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες, περιέχουν τοξικές ενώσεις οι οποίες καθιστούν την βιολογική επεξεργασία μη δυνατή η προσθήκη του ενεργού άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την επιλεκτική προσρόφηση αυτών των ουσιών ώστε μετά να ακολουθήσει βιολογική επεξεργασία.

- Στη τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων με σκοπό την απομάκρυνση διαλυμένων οργανικών ουσιών οι οποίες δεν απομακρύνθηκαν κατά τη βιολογική επεξεργασία. Επιπλέον απομακρύνεται μεγάλη ποσότητα από το υπολειπόμενο COD.
- Στην αποχλωρίωση του νερού που έχει υποστεί χλωρίωση σε πολύ μεγάλο βαθμό. Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται καθώς εμφανίζει καταλυτικές ιδιότητες στην οξείδωση του νερού από ελεύθερο χλώριο (Εξ. 2.3.1) [52]:



Η παραπάνω ιδιότητα χρησιμοποιείται και στη διάσπαση των χλωραμινών σε άζωτο και υδροχλωρικό οξύ.

Η επιλογή του είδους άνθρακα (κοκκώδους, σκόνης) που χρησιμοποιείται εξαρτάται κυρίως από το είδος της εφαρμογής καθώς και από τα συγκριτικά πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα του καθενός.

Πιο συγκεκριμένα ο ενεργός άνθρακας σε σκόνη(PAC) παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα [52]:

- Παρουσιάζει 2-3 φορές μικρότερο κόστος από τον ενεργό άνθρακα σε κόκκους.
- Το πάγιο κόστος επένδυσης σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι μικρό καθώς χρειάζεται μόνο ένας τροφοδότης άνθρακα στο σημείο που γίνεται η κροκίδωση.
- Μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες ποσότητες σε περίπτωση που υπάρχει ανάγκη.
- Λόγω της άμεσης πρόσβασης σε μεγάλη επιφάνεια (επειδή είναι σε σκόνη) η προσρόφηση πραγματοποιείται ταχύτατα.

Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει είναι ότι δε μπορεί να αναγεννηθεί όταν αναμιχθεί με λάσπη που περιέχει υδροξείδια και η ανάγκη χρήσης μεγάλων ποσοτήτων για να απομακρυνθούν τα τελευταία ίχνη ρύπων [52].

Λόγω των παραπάνω ο PAC χρησιμοποιείται όταν απαιτούνται σχετικά μικρές ποσότητες του.

Τα φυσικά χαρακτηριστικά του ενεργού άνθρακα σε κόκκους (GAC) μεταβάλλονται ανάλογα με το είδος του προϊόντος που παράγεται (Πίνακας 2.3.3). Τα χαρακτηριστικά αυτά λαμβάνονται υπόψη ανά περίπτωση ώστε κάθε φορά να επιλέγεται το κατάλληλο προϊόν.

Πίνακας 2.3.3: Χαρακτηριστικά του GAC [52].

Πρώτη ύλη	Τύρφη, ανθρακίτης, ξύλο, καρύδα, ασφαλτώδης σχιστόλιθος
Μορφή	Θραυσμένος, Εξωθημένος
Μέγεθος κόκκων (mm)	0.25 – 3
Συντελεστής ομοιομορφίας	1.4 – 2.2
Ευθρυπτότητα 750 χτυπήματα	10-50%
1500 χτυπήματα	20-100%
Πυκνότητα	0.2 – 0.55
Ποσοστό σε στάχτη %	4-12

Η χρήση του GAC γίνεται σε κλίνες όπου έχει το ρόλο του φίλτρου (Σχήμα 2.3.3). Έτσι καθώς το νερό περνάει μέσα από τα φίλτρα απομακρύνονται οι ρύποι μέχρι να καταστεί το φίλτρο κορεσμένο.

Τα φίλτρα αυτά παρουσιάζουν τέσσερις δράσεις [52]:

- Φιλτράρισμα. Επιθυμητό είναι να γίνεται σε όσο το δυνατό μικρότερο βαθμό για να μη βουλώνουν οι κλίνες. Η χρήση των συστημάτων πλύσης είναι απαραίτητες για να μη συμβαίνει κάτι τέτοιο. Επίσης απαραίτητο πρέπει να προηγείται φιλτράρισμα με φίλτρα άμμου ώστε να μη κορεστεί γρήγορα ο άνθρακας.
- Βιολογικό μέσο. Βοηθάει στην επεξεργασία αλλά πρέπει να είναι υπό έλεγχο καθώς μπορεί να δημιουργήσει μεγάλα προβλήματα (απόφραξη της κλίνης, ύπαρξη οσμών).
- Καταλυτική δράση.
- Προσρόφηση που είναι και ο βασικός ρόλος των κλινών.



Σχήμα 2.3.3: Κλίνες GAC [68].

Το πόσο οικονομική είναι η προσρόφηση με χρήση άνθρακα εξαρτάται από την χωρητικότητά του που εκφράζεται μέσω της ποσότητας του άνθρακα που απαιτείται για την επεξεργασία. Η χωρητικότητα του άνθρακα εξαρτάται κυρίως από το βάθος των κλινών ώστε να γίνεται όσο το μεγαλύτερη προσρόφηση αλλά και από τη ποσότητα που θέλουμε να επεξεργαστούμε η οποία εκφράζεται σε όγκους νερού ανά όγκο άνθρακα την ώρα (v/v.h).

2.3.4 Αναγέννηση του ενεργού άνθρακα

Λόγω του υψηλού κόστους του ενεργού άνθρακα η αναγέννηση του είναι απαραίτητη (Σχήμα 2.3.4). Αυτή γίνεται βιομηχανικά με τρεις τρόπους [52]:

- Αναγέννηση με ατμό. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται επιλεκτικά σε άνθρακα ο οποίος έχει προσροφήσει συγκεκριμένα πτητικά προϊόντα στην επιφάνεια του. Ο ατμός όμως έχει και την ιδιότητα να απολυμαίνει τον άνθρακα και να ξεβουλώνει την επιφάνεια του.
- Θερμική αναγέννηση. Γίνεται με πυρόλυση όπου καταστρέφονται οι προσροφημένες οργανικές ενώσεις. Πραγματοποιείται στους 800°C σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα για να μη καεί ο άνθρακας. Χρησιμοποιείται ευρύτατα αλλά έχει 2 βασικά μειονεκτήματα:

- Η εγκατάσταση έχει υψηλό κόστος καθώς απαιτεί ποικιλία εξοπλισμού και εγκαταστάσεων (φούρνο, συσκευές ελέγχου θερμοκρασίας και ατμόσφαιρας, αφυγραντήρα στην είσοδο κλπ).
- Υπάρχει σχετικά μεγάλη απώλεια σε άνθρακα 7-10%. Η χρήση συσκευών επαγωγικής θέρμανσης ή θέρμανση με υπέρυθρη ακτινοβολία μειώνουν τις απώλειες αλλά λόγω υψηλού κόστους συσκευών, χρησιμοποιούνται μόνο σε συγκεκριμένες εφαρμογές (ακριβά μέταλλα).
- Χημική αναγέννηση. Μια μέθοδος που δε εφαρμόζεται ευρέως σαν τη θερμική αναγέννηση, χρησιμοποιεί έναν διαλύτη σε θερμοκρασία 100οC σε υψηλό pH με βασικό της πλεονέκτημα ότι οι απώλειες σε άνθρακα είναι μικρές (1%). Βασικό της μειονέκτημα είναι η ανάγκη διαχωρισμού των εκπλυμάτων που δημιουργούνται λόγω της χρήσης χημικών , μέσω της διεργασίας της απόσταξης. Οι ρύποι εάν δε μπορούν να ανακτηθούν καταστρέφονται με καύση.



Σχήμα 2.3.4: Πύργος αναγέννησης ενεργού άνθρακα [52].

2.3.5 Κινητικά μοντέλα στην προσρόφηση

Η διεργασία της προσρόφησης πραγματοποιείται σε τρία στάδια [69]:

- Εξωτερική μεταφορά μάζας της προσροφώμενης ουσίας που πραγματοποιείται από το διάλυμα στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού.
- Εσωτερική διάχυση της προσροφώμενης ουσίας στις περιοχές του προσροφητικού όπου πραγματοποιείται η προσρόφηση.
- Προσρόφηση.

Κάποια από τα μοντέλα που θα περιγραφούν παρακάτω, θεωρούν ως καθοριστικό της ταχύτητας στάδιο (rate limiting step, RLS) την προσρόφηση, ενώ κάποια άλλα τη διάχυση.

Τα κινητικά μοντέλα μπορούν να χωριστούν σε 4 βασικές κατηγορίες που περιγράφονται παρακάτω. Στο τέλος του υποκεφαλαίου δίνονται οι σχέσεις:

1) Μοντέλα διάχυσης. Αυτά τα μοντέλα θεωρούν ως καθοριστικό της ταχύτητας στάδιο τη διάχυση. Χωρίζονται σε 2 μέρη. Στο μοντέλο εξωτερικής μεταφοράς μάζας και στα μοντέλα εσωτερικής διάχυσης:

- Μοντέλο εξωτερικής μεταφοράς μάζας. Σε αυτό το μοντέλο θεωρείται η μεταφορά του υγρού στην στερεή επιφάνεια το πιο αργό στάδιο. Χαρακτηρίζεται από έναν συντελεστή μεταφοράς μάζας.

- Μοντέλα εσωτερικής διάχυσης. Σε αυτά τα μοντέλα η μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του σωματιδίου, που χαρακτηρίζεται από έναν ενδοσωματιδιακό συντελεστή διάχυσης, θεωρείται το πιο αργό στάδιο. Αυτά είναι:

- Το μοντέλο του Crank [70]. Η εξίσωση και η επίλυσή της που δείχνει την ομογενή διάχυση της προσροφώμενης ουσίας, σε ένα προσροφητικό που έχει τη μορφή σφαίρας και υποθέτοντας μια σταθερή επιφανειακή διάχυση (D_s) σε όλα της τα σημεία, δίνονται από τις εξ. 2.3.2 και 2.3.3, αντίστοιχα:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Q}{\partial r} \right) \quad (2.3.2)$$

$$(Q/Q_{\max}) = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-D_s n^2 \pi^2 t / R^2) \quad (2.3.3)$$

Ο Crank δίνει την ακριβή λύση σε αυτή την εξίσωση, για την μέση συγκέντρωση στο στερεό, σε οποιοδήποτε χρόνο, για την περίπτωση που η σφαίρα είναι αρχικά ελεύθερη από διαλυμένη ουσία και η συγκέντρωση αυτής στην επιφάνεια παραμένει σταθερή. Η εξίσωση που δίνει ο Crank μπορεί να απλοποιηθεί για μικρότερους χρόνους αλλά και μεγαλύτερους (εξίσωση του Boyd) [71].

Μοντέλο του Crank (μικροί χρόνοι) $Q/Q_{\max} < 0.3$, εξ. 2.3.4:

$$(Q/Q_{\max}) = 6(D_s t / R^2)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} - \left(\frac{1}{2}\right)(D_s t / R^2)^{1/2} \right] \quad (2.3.4)$$

Απλοποίηση του μοντέλου του Crank για μικρούς χρόνους, εξ. 2.3.5:

$$Q = kt^{1/2} \quad (2.3.5)$$

$$k = 6(D_s / \pi R^2)^{1/2}$$

- Μοντέλο Boyd-Crank για μεγάλους χρόνους $Q/Q_{\max} > 0.85$, εξ. 2.3.6:

$$Q / Q_{\max} = 1 - (6 / \pi^2) \exp(-D_s \pi^2 t / R^2) \quad (2.3.6)$$

- Το μοντέλο των Weber και Morris [72], εξ. 2.3.7:

$$Q = kt^{1/2} + Cte \quad (2.3.7)$$

- Το μοντέλο Bangham. Το συγκεκριμένο μοντέλο μπορεί να ερμηνευθεί ως μια γενίκευση του μοντέλου των Weber και Morris ή την εφαρμογή του μοντέλου των Freundlich και Helle στην κινητική [73], εξ. 2.3.8:

$$Q = kt^\theta \quad (2.3.8)$$

2) Σύνθετο μοντέλο διάχυσης. Τα σύνθετα μοντέλα διάχυσης περιγράφουν με μεγαλύτερο ρεαλισμό τη διεργασία της διάχυσης αλλά η χρήση τους είναι πιο δύσκολη λόγω περιπλοκότητας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το μοντέλο των Geankoplis και Leyva-Ramos το οποίο λαμβάνει υπόψη την προσρόφηση, την εξωτερική μεταφορά μάζας αλλά και την ενδοσωματιδιακή διάχυση. Για την τελευταία θεωρείται πως είναι αποτέλεσμα της επιφανειακής διάχυσης αλλά και της διάχυσης στους πόρους.

Μοντέλο Geankoplis, εξ. 2.3.9:

$$V(dC/dt) = -mSk_L(C - C_r|_{r=R}) \quad (2.3.9)$$

Μοντέλο Leyva-Ramos, εξ. 2.3.10:

$$\varepsilon(\partial C_r / \partial t) + \rho_p(\partial Q / \partial t) = (1/r^2)(\partial / \partial r) \left[r^2 (D_{ep}(\partial C_r / \partial r) + D_s \rho_p(\partial Q / \partial r)) \right] \quad (2.3.10)$$

3) Μοντέλα προσρόφησης. Σε αυτά τα μοντέλα θεωρείται πως η προσρόφηση είναι το αργότερο στάδιο. Αυτό συμβαίνει κυρίως που πραγματοποιείται χημική προσρόφηση. Τα μοντέλα αυτά είναι:

- Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, εξ. 2.3.11 [74]:

$$Q = Q_{\max} (1 - e^{-k'_{ad} t}) \quad (2.3.11)$$

- Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, εξ. 2.3.12 [75,76]:

$$Q = (k'_{ad} Q_{\max}^2) t / (1 + k'_{ad} Q_{\max} t) \quad (2.3.12)$$

- Μοντέλο ψευδο-n-τάξης ($n \neq 0$), εξ. 2.3.13 [77]:

$$Q = Q_{\max} \left\{ 1 - \left[1 / \left(1 + k'_{ad} (n-1) Q_{\max}^{n-1} t \right) \right]^{1/(n-1)} \right\} \quad (2.3.13)$$

- Μοντέλο του Langmuir, εξ. 2.3.14 [78]:

$$Q = Q_{\max} (k'_{ad} / k'_{ad} + k_d))(1 - e^{-(k'_{ad} + k_d)t}) \quad (2.3.14)$$

- Μοντέλο του Elovich, εξ. 2.3.15 [79]:

$$Q = (1 / \beta) \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (2.3.15)$$

- Απλοποιημένη εξίσωση του Elovich με $1 \ll \alpha\beta t$, εξ. 2.3.16:

$$Q = (1 / \beta) \text{Ln}(\alpha\beta t) \quad (2.3.16)$$

Για τις σχέσεις που δόθηκαν παραπάνω ισχύει:

t:	Χρόνος (s)
Q:	Ποσό προσροφημένης ουσίας σε χρόνο t (mg/g)
Q _{max} :	Μέγιστο ποσό προσροφημένης ουσίας (mg/g)
Q _r :	Ποσό προσροφημένης ουσίας σε χρόνο t, στο σωματίδιο του προσροφητικού σε απόσταση r από το κέντρο του (mg/g)
C ₀ :	Αρχική συγκέντρωση της ουσίας προς προσρόφηση στο διάλυμα (mg/L)
C:	Συγκέντρωση της ουσίας προς προσρόφηση στο διάλυμα στο χρόνο t (mg/L)
C _r :	Συγκέντρωση της ουσίας προς προσρόφηση στο σωματίδιο του προσροφητικού σε απόσταση r από το κέντρο του (mg/cm ³)
k:	Σταθερά (σταθερά του Fick, σταθερά της απλοποιημένης σχέσης του Crank για μικρότερους χρόνους, σταθερά των Weber και Morris, σταθερά Bangham).
D _s :	Συντελεστής διάχυσης στην επιφάνεια του ροφητικού (cm ² /s)
D _{ep} :	Συντελεστής διάχυσης στους πόρους του ροφητικού (cm ² /s)
k _L :	Συντελεστής εξωτερικής μεταφοράς μάζας (cm/s)
k' _{ad} :	Ψευδό-συντελεστής ρυθμού προσρόφησης (1 ^{ης} τάξης: 1/s, 2 ^{ης} τάξης: g/mg s, n τάξης: mg ¹⁻ⁿ g ¹⁻ⁿ /s, Langmuir: 1/s)
k _d :	Συντελεστής εκρόφησης (1/s)
a:	Αρχικός ρυθμός προσρόφησης στο μοντέλο του Elovich (mg/g s)
β:	σταθερά σχετική με την έκταση της κάλυψης της επιφάνειας και της ενέργειας ενεργοποίησης στο μοντέλο του Elovich (g/mg)
n:	Τάξη της αντίδρασης στο ψευδό-μοντέλο n ή παράμετρος στο μοντέλο Crank
θ:	Παράμετρος στο μοντέλο του Bangham.
S:	Επιφάνεια της προσροφώμενης ουσίας (cm ² /g).
V:	Όγκος της προσροφώμενης ουσίας (mL)
r:	Απόσταση στην αξονική διεύθυνση του προσροφητικού 0<r<R (cm)
ε:	Πορώδες προσροφητικού
ρ _p :	Πυκνότητα του σωματιδίου του προσροφητικού (g/cm ³).
m:	Μάζα του προσροφητικού (g)
R:	Σταθερά των αερίων (8.314 J/mol K) ή ακτίνα του σωματιδίου του προσροφητικού στο μοντέλο Crank (cm)

2.3.6 Ισόθερμες προσρόφησης

Η ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί από ένα προσροφητικό, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και τη συγκέντρωση αυτής, αλλά και τη θερμοκρασία. Τα πιο σημαντικά από αυτά τα χαρακτηριστικά είναι: Η διαλυτότητα, η μοριακή δομή, το μοριακό βάρος και η πολικότητα [80].

Ισόθερμες μιας προσροφούμενης ουσίας μπορούν να περιγραφούν από την παρακάτω συνάρτηση, για σταθερή θερμοκρασία, pH και ιονική ισχύ, εξ. 2.3.17:

$$q_e = f(C_e) \quad (2.3.17)$$

όπου:

q_e συγκέντρωση ισορροπίας προσροφούμενης ουσίας στη στερεά φάση (mg/g)

C_e συγκέντρωση ισορροπίας προσροφούμενης ουσίας στην υγρή φάση (mg/L)

Για να εξάγουμε την ισόθερμη ρόφησης σε υγρά συστήματα, χρησιμοποιείται η παρακάτω μέθοδος. Καθορισμένες ποσότητες ροφητικού, m , προστίθενται σε αρκετές φιάλες που περιέχουν καθορισμένο όγκο διαλύματος, V , με αρχικές συγκεντρώσεις προσροφούμενης ουσίας, C_0 , και σταθερές συνθήκες θερμοκρασία, pH, ιονικής ισχύος. Οι φιάλες τοποθετούνται σε τάρρακτρο, υπό σταθερή θερμοκρασία, για μεγάλο χρόνο μέχρι να επέλθει ισορροπία (π.χ. 24 h). Θεωρώντας ότι η ρόφηση είναι υπεύθυνη για την μεταβολή της συγκέντρωσης προσροφούμενης ουσίας στην υγρή φάση, θα ισχύει το παρακάτω ισοζύγιο μάζας, για την εύρεση της παραμένουσας συγκέντρωσης C_e , εξ. 2.3.18:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.3.18)$$

Τα δεδομένα ισορροπίας πρέπει να περιγραφούν με κάποιο μαθηματικό μοντέλο για να γίνει ο κατάλληλος σχεδιασμός σε σταθερή κλίση. Έχουν προταθεί διάφορες εξισώσεις είτε εμπειρικές είτε βασιζόμενες σε φυσικοχημικά ή θερμοδυναμικά μοντέλα.

Από τις διάφορες εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τα πειραματικά δεδομένα των ισόθερμων οι πιο σημαντικές είναι [80]:

- Η ισόθερμη του Langmuir

Η εξίσωση αυτή αναπτύχθηκε για την περιγραφή της ρόφησης αερίων σε στερεές επιφάνειες (Langmuir, 1918). Μπορεί να προκύψει είτε από τη στατιστική θερμοδυναμική είτε από την απλή κινητική (Adamson, 1982). Οι προϋποθέσεις για την παραγωγή της εν λόγω ισόθερμου είναι οι παρακάτω [64]:

- Υπάρχει σταθερός αριθμός θέσεων ρόφησης στο ροφητικό υλικό.
- Σε κατάσταση ισορροπίας, σχηματίζεται μία μόνο στοιβάδα προσροφούμενης ουσίας στο ροφητικό υλικό (δηλαδή ένα μόριο προσροφούμενης ουσίας ανά θέση ρόφησης).
- Η θερμότητα ρόφησης (ΔH) είναι σταθερή για όλα τα σημεία, δηλαδή υπάρχει ομοιογενής επιφάνεια ροφητικού.
- Τα ροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν.

Δίνεται από την παρακάτω εξ. 2.3.19:

$$q_e = q_m \left(\frac{C_e}{b + C_e} \right) \quad (2.3.19)$$

- Η τιμή της q_m είναι σταθερή για συγκεκριμένο σύστημα ροφητικού/ροφήματος και κατά το μάλλον ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Αντίθετα, η τιμή της b εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από τη σχέση ροφητικού/ροφήματος.
- Οι δύο σταθερές της ισόθερμης Langmuir μπορούν να βρεθούν από τα δεδομένα ισορροπίας εφαρμόζοντας μη γραμμική παλινδρόμηση ή με γραμμική παλινδρόμηση ή γραφικό προσδιορισμό, εάν τα δεδομένα τεθούν με κατάλληλο τρόπο.

Συνήθως χρησιμοποιείται η παρακάτω μορφή της εξίσωσης 2.3.20:

$$q_e = q_m \left(\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \quad (2.3.20)$$

όπου:

$$K_L = 1/b \quad (2.3.21)$$

- Η ισόθερμος Freundlich χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την εμπειρική περιγραφή πειραματικών δεδομένων προσρόφησης. Αργότερα, έγινε η θεωρητική της παραγωγή για μία ετερογενή επιφάνεια ροφητικού, θεωρώντας ότι αποτελείται από τμήματα της ίδιας ενέργειας αλληλεπιδράσεως με την προσροφούμενη ουσία. Σε κάθε τέτοιο τμήμα έγινε η παραδοχή ότι ισχύει η εξίσωση Langmuir. Η ισόθερμος Freundlich είναι μία από τις συχνότερα χρησιμοποιούμενες ισοθέρμους και έχει τη μορφή της εξ. 2.3.22 [64]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.3.22)$$

- K_F σταθερά Freundlich (ένδειξη της μέγιστης ποσότητας προσρόφησης)
 n εκθέτης Freundlich (ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης)

Με βάση την τιμή του $1/n$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως:

- Εάν $1/n = 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.
- Εάν $1/n = 1$, η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος A είναι ίση με τη σταθερά K_L του νόμου του Henry (εξ. 2.3.23).

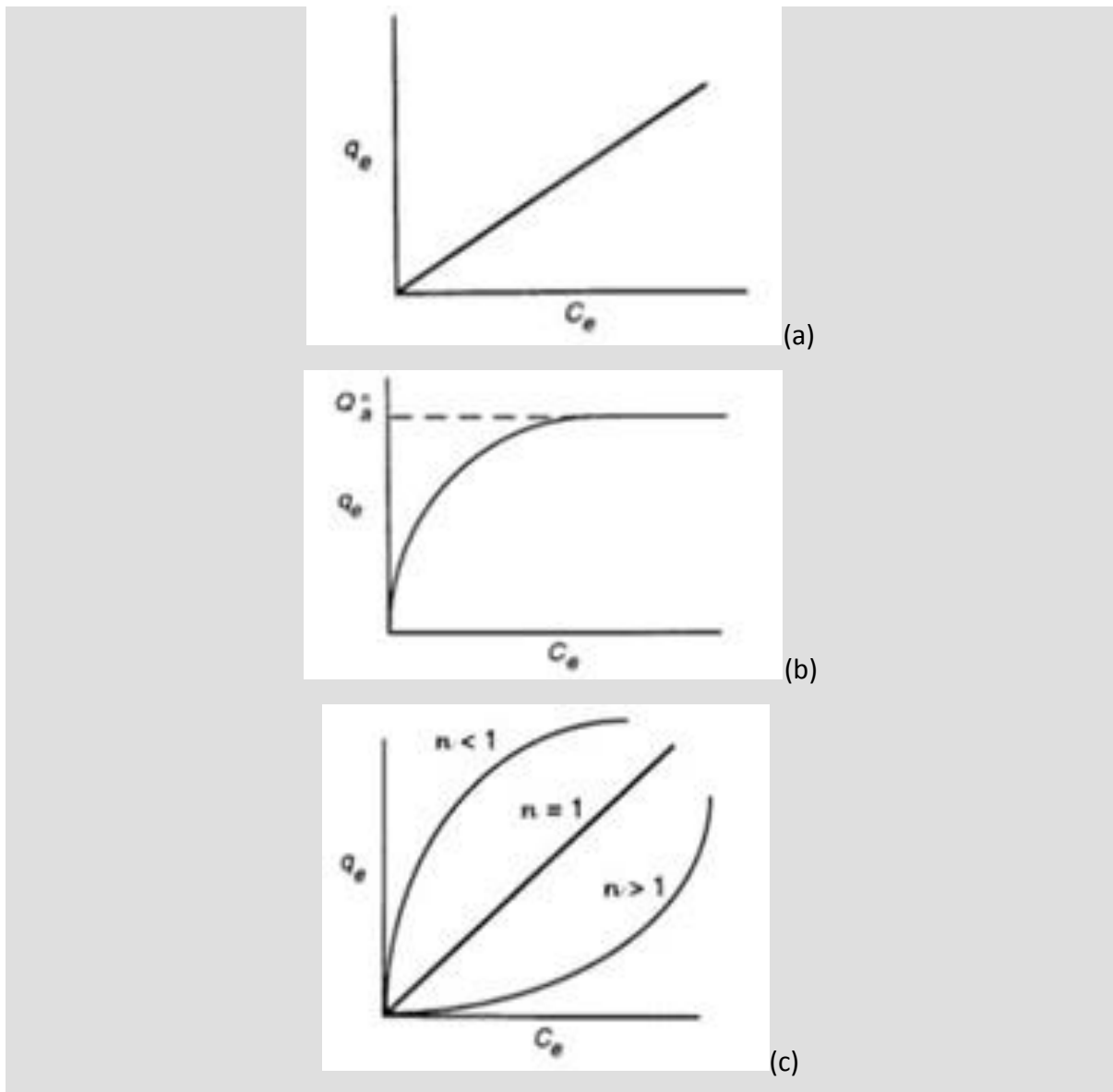
$$q_e = K_L C_e \quad (2.3.23)$$

- Εάν $1/n < 1$, η ισόθερμος είναι ευνοϊκή.
- Εάν $1/n > 1$, η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή.

Όπως η ισόθερμος Langmuir, έτσι και η ισόθερμος Freundlich αποτελεί διπαραμετρική εξίσωση. Οι παράμετροι K_F και $1/n$ μπορούν να προσδιορισθούν από την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων με τη χρήση της γραμμικοποιημένης μορφής της εξ. 2.3.24 [64]:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.3.24)$$

Στο Σχήμα 2.3.5 δίνεται η γραφική απεικόνιση των ισοθέρμων γραμμικής, Langmuir και Freundlich.



Σχήμα 2.3.5: Γραφική απεικόνιση των ισοθέρμων (a) γραμμική, (b) Langmuir και (c) Freundlich.

2.4 Επίπλευση

2.4.1 Αρχές επίπλευσης

Η επίπλευση είναι μια φυσικοχημική διεργασία η οποία χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στον εμπλουτισμό μεταλλευμάτων όσο και στην επεξεργασία και τον καθαρισμό του και νερού για την απομάκρυνση ιοντικών ή κολλοειδών ρύπων [81].

Η επίπλευση βασίζεται στην υδροφιλία (ή υδροφοβία) των διαφόρων υλικών που βρίσκονται στην υδατική φάση. Αυτό γιατί τα υδρόφιλα σωματίδια προσκολλούνται στα μόρια του νερού ενώ τα υδρόφοβα σωματίδια προσκολλούνται σε φυσαλίδες αέρα (ή σε έλαια) κατά την διαβίβαση αέρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα όταν η επίπλευση λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρα (μια στήλη, ένα δοχείο) που βασικό συστατικό του μίγματος είναι το νερό, τα υδρόφοβα σωματίδια που είναι προσκολλημένα στις φυσαλίδες να αναδύονται στην επιφάνεια σχηματίζοντας αφρό. Από εκεί παίρνει και το όνομα της η διεργασία, επίπλευση αφρού. Ο αφρός μπορεί έπειτα να απομακρυνθεί από την επιφάνεια χειροκίνητα ή μηχανικά [81].

Η επίπλευση μπορεί να γίνει βέβαια και φυσικά, όταν η διαφορά πυκνοτήτων στερεού και μέσου είναι επαρκής ή με βοήθεια εξωτερικών μέσων ώστε να “βοηθηθούν” τα σωματίδια που μπορούν φυσικά να επιπλεύσουν. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι στον τομέα της επεξεργασίας του νερού σαν επίπλευση εννοείται αυτή που χρησιμοποιεί μικροφυσαλίδες μεγέθους 40-70 μm και είναι γνωστή σαν επίπλευση διαλυμένου αέρα (DAF). Αντίθετα στον τομέα της επεξεργασίας ορυκτών σαν μηχανική επίπλευση εννοείται αυτή η οποία χρησιμοποιεί διασκορπισμένα αέρα με φυσαλίδες μεγαλύτερου μεγέθους [52].

Επίπλευση είναι γενικά αποδεκτό ότι είναι μια διαδικασία πρώτης τάξης σε σχέση με τον αριθμό των σωματιδίων και των φυσαλίδων. Η κινητική εξίσωση για τις μικρο-διεργασίες που εμπλέκονται κατά τη διάρκεια συλλογής σωματιδίων-φυσαλίδων περιγράφεται από το ρυθμό της απομάκρυνσης του αριθμού των σωματιδίων σε δεδομένο όγκο από την εξ. 2.4.1 (82,83):

$$\frac{dN_p}{dt} = -zN_p N_b P_c P_a P_s = -kN_p \quad (2.4.1)$$

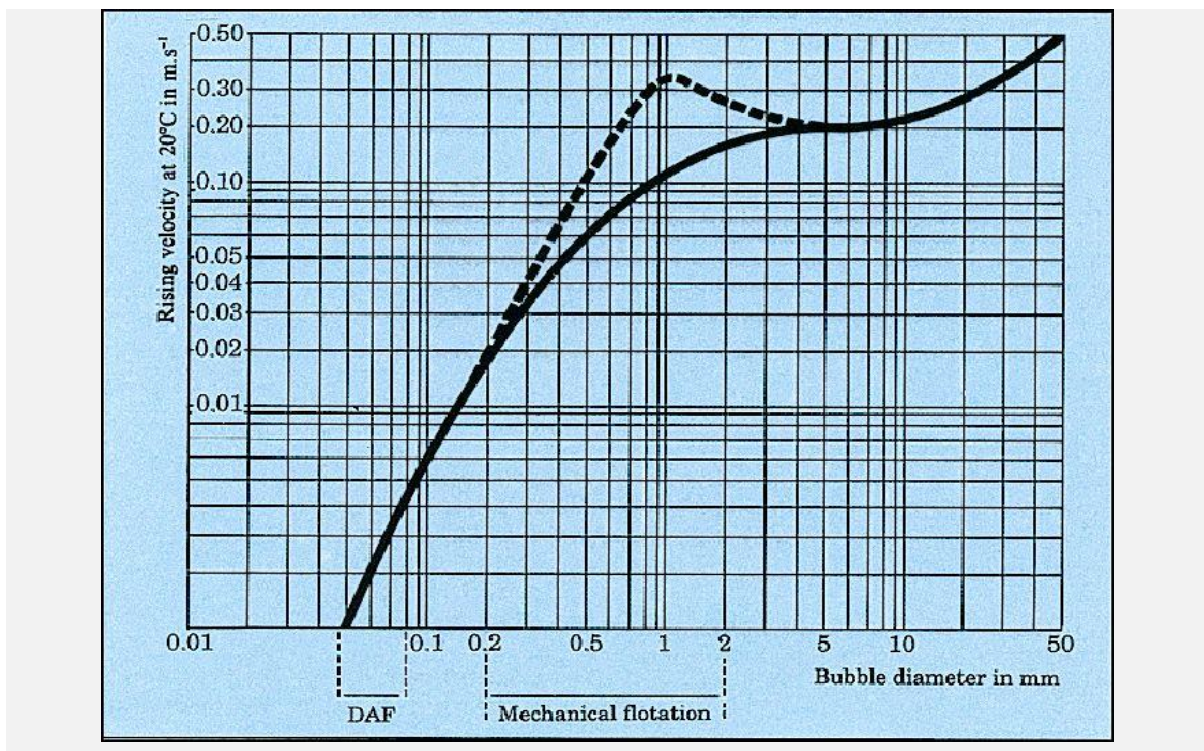
Όπου:

N_r και N_b είναι ο αριθμός συγκεντρώσεων των σωματιδίων και φυσαλίδων συγκεντρώσεων. P_c , P_a και P_s είναι οι πιθανότητες σύγκρουσης, προσκόλλησης και σταθεροποίησης σωματιδίων-φυσαλίδων, αντίστοιχα. Τα k και z είναι η σταθερά ρυθμού στη ζώνη συλλογής και η σταθερά σύγκρουσης σωματιδίων-φυσαλίδων.

Η ταχύτητα ανόδου μιας φυσαλίδας (Σχήμα 2.4.1) σε ένα σύστημα στρωτής ροής δίνεται από την εξίσωση του Stokes (Εξ. 2.4.2):

$$V = \frac{g}{18\eta} (\rho_l - \rho_g) d^2 \quad (2.4.2)$$

όπου: d : διάμετρος της φυσαλίδας, ρ_g : πυκνότητα του αερίου, ρ_l : πυκνότητα του υγρού, η : απόλυτο ιξώδες



Σχήμα 2.4.1: Ταχύτητα ανόδου φυσαλίδων αέρα στο νερό [52].

Σε αντιδραστήρα (επίπλευσης) ορίζεται ο μέσος χρόνος παραμονής \bar{t} σε συνάρτηση με την παροχή Q και τον όγκο του αντιδραστήρα V από την εξίσωση 2.4.3 [64]:

$$\bar{t} = \frac{V}{Q} \quad (2.4.3)$$

Για την σύγκριση κινητικών αποτελεσμάτων με διαφορετικούς μέσους χρόνους παραμονής χρησιμοποιείται ο αδιάστατος χρόνος:

$$\tau = \frac{t}{\bar{t}} \quad (2.4.4)$$

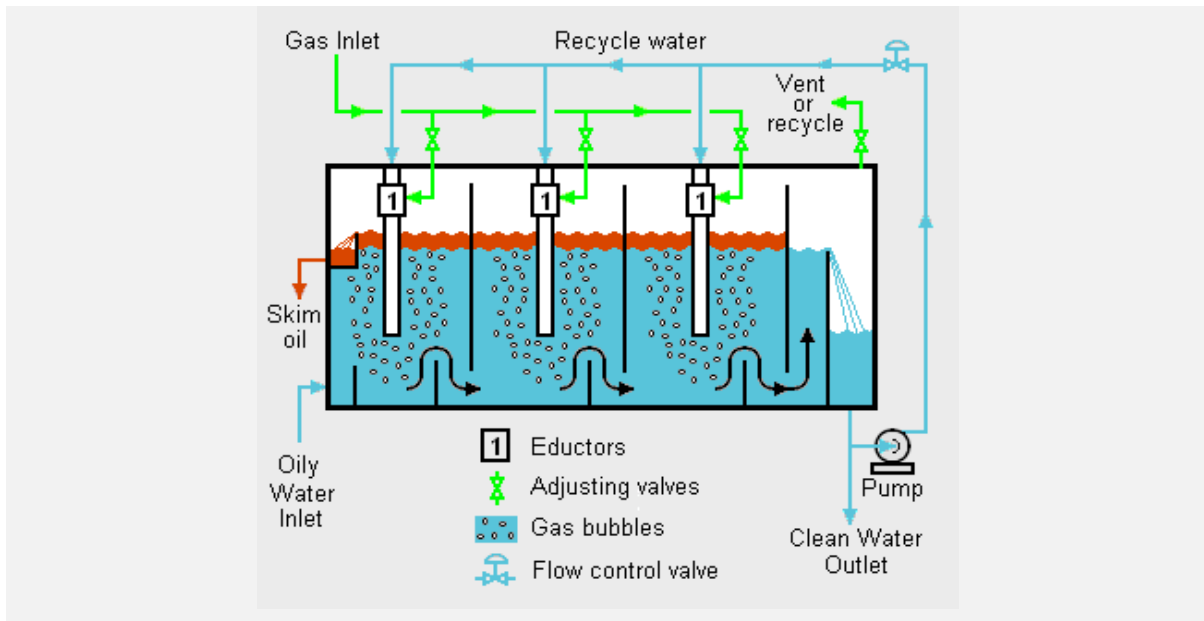
2.4.2 Τεχνικές επίπλευσης

Η φυσική επίπλευση χρησιμοποιείται γενικά για όλες τις προκαταρκτικές διεργασίες διαχωρισμού διασποράς ελαίων σε υδατικά συστήματα. Επίσης, η φυσική επίπλευση μπορεί να λάβει χώρα σαν αποτέλεσμα της απελευθέρωσης αερίου από αντιδράσεις ζύμωσης [52].

Η φυσική επίπλευση μπορεί να βελτιωθεί εισάγοντας φυσαλίδες αέρα στην υγρή μάζα. Αυτή η διεργασία χρησιμοποιείται κυρίως για το διαχωρισμό των ελαίων που είναι διασκορπισμένα σε ένα υγρό σε τυρβώδες πεδίο (Σχήμα 2.4.2). Ο χώρος ο οποίος πραγματοποιείται η διεργασία είναι χωρισμένος γενικά σε δύο μέρη. Στον έναν γίνεται η ανάδευση και η παραγωγή του γαλακτώματος και στον άλλον (που επικρατούν πιο ήρεμες συνθήκες) γίνεται η επίπλευση [52].

Η μηχανική επίπλευση όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω εφαρμόζεται κυρίως στο διαχωρισμό των ορυκτών και λαμβάνει χώρα σε πολύ διαφορετικές συνθήκες σε σχέση με την επίπλευση διαλυμένου αέρα DAF (Σχήμα 2.4.3). Για το διαχωρισμό χρησιμοποιούνται κυρίως φυσαλίδες αέρα διαμέτρου 0,2-2 mm καθώς και διάφορα αντιδραστήρια [52].

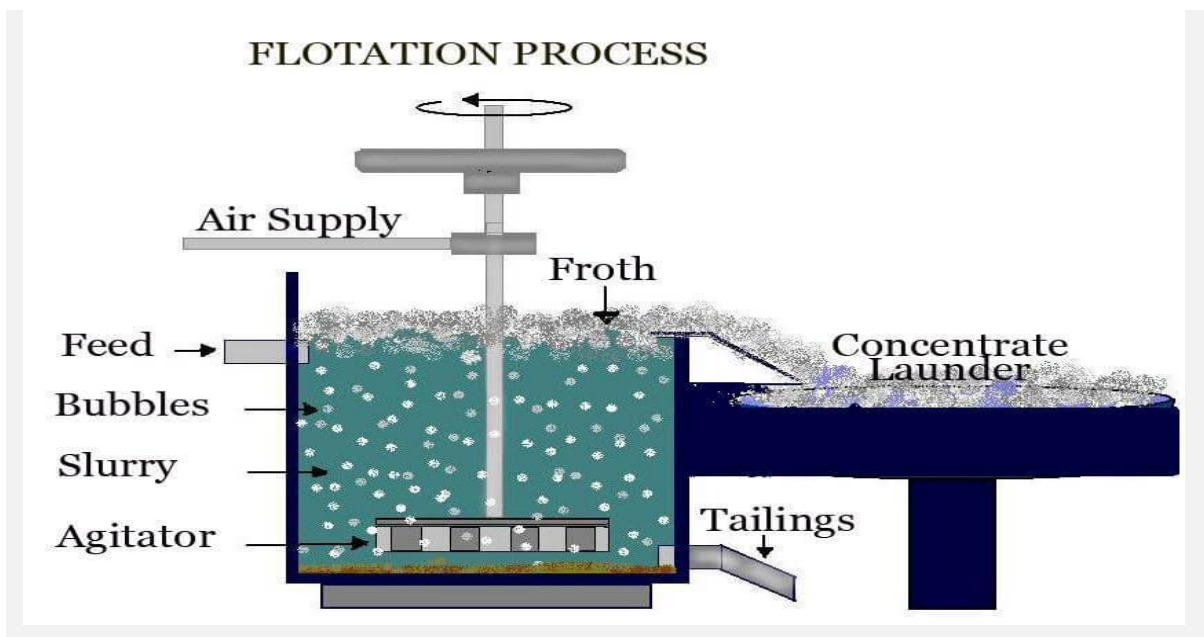
Το ορυκτό που έχει συνθλιβεί και είναι σε μορφή σωματιδίων μικρότερων από 0,2 mm σε διάμετρο εισάγεται στο νερό μαζί με ένα συλλέκτη και έναν ενεργοποιητή. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε κυψέλες-δοχεία που βρίσκονται σε σειρά. Στην επεξεργασία νερού που φέρει έλαια (όπως για παράδειγμα από διυλιστήρια) η μηχανική επίπλευση καλείται επίπλευση αφρού. Χρησιμοποιείται ένα οργανικό θρομβωτικό και η διεργασία λαμβάνει χώρα σε τρεις, τέσσερις κυψέλες-δοχεία σε σειρά [52].



Σχήμα 2.4.2: Φυσική επίπλευση υποβοηθούμενη με αέρα στο διαχωρισμό ελαίων [84].

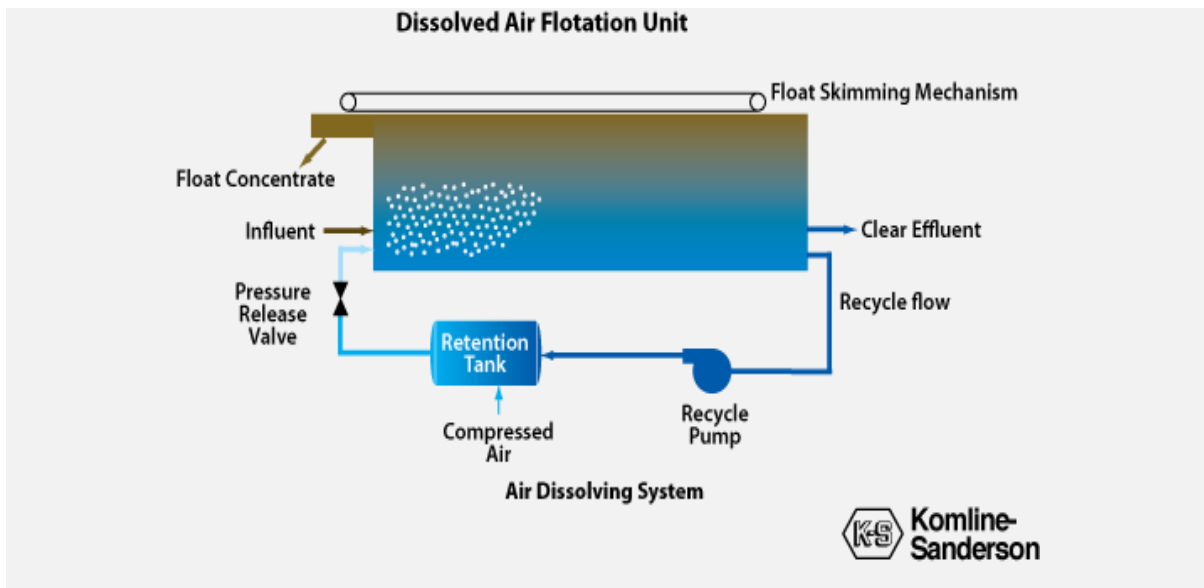
Η επίπλευση διαλυμένου αέρα (DAF) είναι μια μέθοδος η οποία έχει πληθώρα εφαρμογών (Σχήμα 2.4.4). Μερικές από αυτές είναι [52]:

- Διαχωρισμός κροκίδων κατά την επεξεργασία νερού
- Διαχωρισμός και ανάκτηση φυτικών ινών στα εκπλύματα εργοστασίων παραγωγής χαρτιού.



Σχήμα 2.4.3: Επίπλευση αφρού [85].

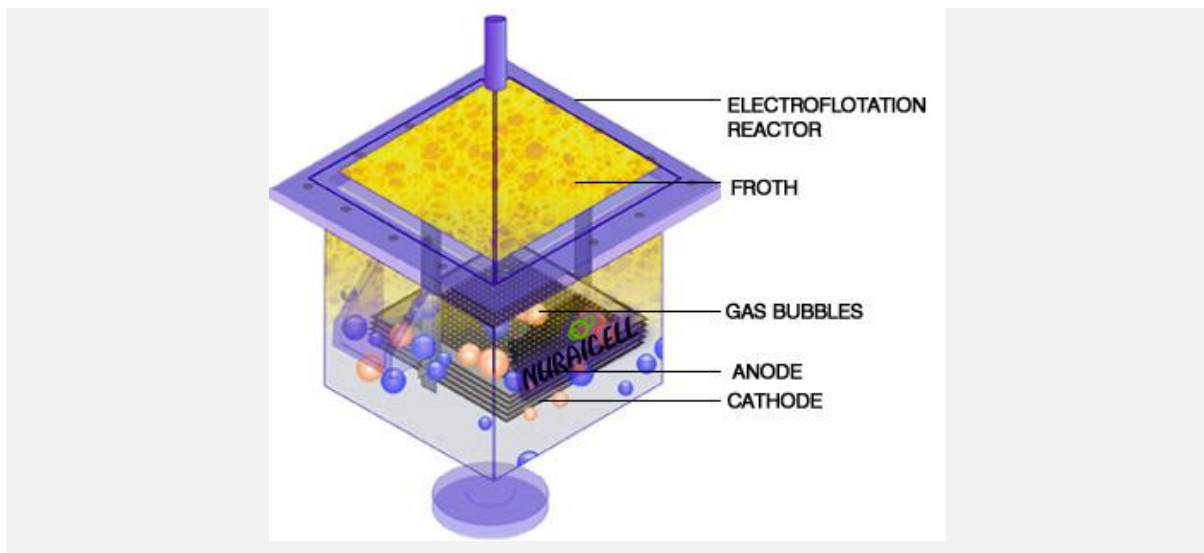
- Διαχωρισμός ελαίων από απόβλητα (αεροδρόμια, διυλιστήρια, χαλυβουργεία).
- Διαχωρισμός υδροξειδίων μετάλλων ή χρωμάτων σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα.
- Πάχυνση της λάσπης που προέρχεται από βιολογικό καθαρισμό ή από επεξεργασία πόσιμου νερού.



Σχήμα 2.4.4: Επίπλευση διαλυμένου αέρα [86].

Η παραγωγή των μικροφουσαλίδων στην DAF γίνεται κυρίως με χρήση πίεσης. Οι φουσαλίδες παράγονται από την εκτόνωση ενός διαλύματος το οποίο έχει εμπλουτιστεί με αέρα σε υψηλή πίεση αρκετών bar. Το σύστημα εκτόνωσης της πίεσης έχει μεγάλη επίδραση στην ποιότητα των φουσαλίδων που παράγονται. Το πεπιεσμένο υγρό που χρησιμοποιείται είναι νερό ή ανακυκλωμένο επεξεργασμένο νερό [52].

Άλλη μία τεχνική που χρησιμοποιείται για παραγωγή μικροφουσαλίδων είναι η ηλεκτροεπίπλευση. Σε αυτή οι φουσαλίδες παράγονται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα ηλεκτρόδια (Σχήμα 2.4.5). Πρέπει να σημειωθεί πως τα ηλεκτρόδια της ανόδου είναι ευάλωτα στην οξείδωση ενώ της καθόδου στην απόφραξη λόγω της απόθεσης ανθρακικού άλατος. Για τους παραπάνω λόγους για την προστασία της ανόδου χρησιμοποιείται τιτάνιο ενώ για τις καθόδους μπορεί να προηγηθεί προ επεξεργασία του νερού προς αφαίρεση της σκληρότητας ή περιοδικός καθαρισμός του ηλεκτροδίου [52].



Σχήμα 2.4.5: Κελί ηλεκτροεπίπλευσης [87].

2.4.3 Αντιδραστήρια επίπλευσης

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην επίπλευση (κάποια αναφέρθηκαν και παραπάνω), επηρεάζουν κυρίως την υδροφιλία (ή υδροφοβία) των στερεών και μπορούν να χωριστούν στις παρακάτω κατηγορίες [81]:

- **Συλλέκτες:** Οι συλλέκτες χρησιμοποιούνται για να κάνουν τα υδρόφοβα στερεά ώστε να προσκολληθούν στις φυσαλίδες αέρα. Χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως συλλέκτες είναι οι αμίνες, τα λιπαρά οξέα, σουλφονικά, ξανθογονικά και διθειοφωσφορικά άλατα.
- **Αφριστικά:** Ο ρόλος των αφριστικών είναι η δημιουργία μιας σταθερής φάσης αφρού για να διευκολυνθεί η συγκράτηση των σωματιδίων που μεταφέρονται από τις φυσαλίδες αέρα στην κορυφή της κυψέλης επίπλευσης. Επίσης μειώνεται ο χρόνος που χρειάζεται για να αποκτήσουν επαφή τα σωματίδια και οι φυσαλίδες. Ως αφριστικά χρησιμοποιούνται το πευκέλαιο, οι αλκοόλες μακρινής αλυσίδας καθώς και παράγωγα του πολυ-όξυ-προπυλενίου.
- **Βοηθητικά αντιδραστήρια:** Σε αυτή την κατηγορία εντάσσονται αντιδραστήρια που λειτουργούν ως κατασταλτικά, δηλαδή που αποτρέπουν τα σωματίδια από το να γίνουν υδρόφοβα και οι ενεργοποιητές που προωθούν την προσρόφηση των αντιδραστηρίων σε συγκεκριμένα στερεά.

2.5 Διήθηση

2.5.1 Αρχές διήθησης

Διήθηση είναι μια διεργασία διαχωρισμού των στερεών από ένα αιώρημά τους σε ρευστό (υγρό ή αέριο) με τη χρήση μιας κατάλληλης διεπιφάνειας, που ονομάζεται διηθητικό μέσο ή φίλτρο ή διάφραγμα, και είναι πορώδης και διαπερατή από το ρευστό. Η διεπιφάνεια αυτή συγκρατεί ορισμένα από τα συστατικά του αιωρήματος, ενώ επιτρέπει στο ρευστό να περάσει. Για να πραγματοποιηθεί η διεργασία αυτή θα πρέπει να εφαρμοστεί κάποια κινητήρια δύναμη στα άκρα της διεπιφάνειας. Η διήθηση είναι μια μηχανική διεργασία διαχωρισμού, λιγότερο απαιτητική σε ενέργεια σε σχέση με άλλες, όπως π.χ. η εξάτμιση ή η ξήρανση [88].

Κατά την τυπική λειτουργία της διήθησης, τα στερεά σωματίδια συσσωρεύονται σταδιακά πάνω στην επιφάνεια του διηθητικού μέσου σχηματίζοντας έναν «πλακούντα», που προβάλλει αντίσταση στη ροή του ρευστού. Αν οι πόροι του διηθητικού μέσου είναι κατάλληλου μεγέθους, στην αρχή της λειτουργίας κάποια από τα στερεά σωματίδια εισέρχονται σ' αυτούς όπου και ακινητοποιούνται, προβάλλοντας μια επιπλέον αντίσταση στη ροή [88].

Ο επικρατέστερος τρόπος ταξινόμησης των διεργασιών διήθησης, ανάλογα με το μέγεθος των πόρων του διηθητικού μέσου, περιλαμβάνει τέσσερις κύριες κατηγορίες δηλαδή μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση και αντίστροφη όσμωση, που είναι και η σειρά αυξανόμενης ικανότητας διαχωρισμού [88].

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα διήθησης είναι η διαφορά πίεσης μεταξύ της τροφοδοσίας και του διηθητικού μέσου, το εμβαδόν της διηθητικής επιφάνειας, το ιξώδες του αιωρήματος τροφοδοσίας, η αντίσταση του στρώματος διήθησης και η αντίσταση του διηθητικού μέσου [88].

2.5.2 Τεχνικές αποφυγής και καθαρισμού της ρύπανσης φίλτρων διήθησης

Η ρύπανση των μεμβρανών αποτελεί τον κύριο περιοριστικό παράγοντα στις διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες. Σε γενικές γραμμές είναι κάτι που δεν μπορεί να αποφευχθεί, ωστόσο έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι που μπορούν να περιορίσουν σημαντικά την έκτασή της και να βελτιστοποιήσουν τη λειτουργία των μεμβρανών. Στη συνέχεια παρατίθενται οι πιο “δημοφιλείς” από τις τεχνικές αυτές, με έμφαση στη διεργασία της μικροδιήθησης [Wakeman and Williams, 2002], όπως [88]:

- 1) Προκατεργασία της τροφοδοσίας,
- 2) Ρύθμιση των ιδιοτήτων των μεμβρανών,
- 3) Ρύθμιση των συνθηκών λειτουργίας,
- 4) Περιστρεφόμενες μεμβράνες,
- 5) Εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου,
- 6) Εφαρμογή πεδίου υπερήχων,
- 7) Συνδυασμός ηλεκτρικού πεδίου και πεδίου υπερήχων και
- 9) Διοχέτευση αέρα.

Ο καθαρισμός των μεμβρανών μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή υδραυλικών, μηχανικών, χημικών και ηλεκτρικών τεχνικών [Scott, 1995]. Η επιλογή της τεχνικής εξαρτάται από το είδος της διεργασίας και τη διαμόρφωση των μεμβρανών [88].

2.6 Υβριδικές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων

Στην επεξεργασία αποβλήτων έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας, κάθε φορά με τα ανάλογα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Όμως η ύπαρξη μίας μεθόδου η οποία θα είναι πλήρως αποτελεσματική, κάθε φορά, όποτε η ανάγκη το απαιτεί, είναι κάτι το μη ρεαλιστικό. Για αυτό το λόγο είναι αναγκαίο να υπάρχει συνδυασμός των διάφορων μεθόδων επεξεργασίας, με στόχο τη δημιουργία αποτελεσματικότερων και πιο οικονομικών υβριδικών μεθόδων [89,90].

Παρακάτω παρουσιάζονται οι συνδυασμοί μεθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες περιπτώσεις επεξεργασίας. Ειδική αναφορά θα γίνει σε υβριδικές μεθόδους που εμπεριέχουν την επεξεργασία με μεμβράνες.

2.6.1 Οι διεργασίες μεμβρανών σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους

Η εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών έχει αυξηθεί και συνεχίζει να αυξάνεται όσο μειώνεται το κόστος παραγωγής τους. Επίσης η όλο και μεγαλύτερη ανάγκη απομάκρυνσης ενώσεων, όπως των επίμονων οργανικών ρύπων, ενισχύσει την ανάγκη για χρήση τους [50].

Μερικά παραδείγματα συνδυασμού της διεργασίας των μεμβρανών με άλλες μεθόδους δίνεται παρακάτω:

- Συνδυασμός προσρόφησης-μεμβρανών. Χρησιμοποιήθηκε PAC με σκοπό την προσρόφηση ρύπων που δεν μπορούν να απομακρυνθούν μόνο με τη διεργασία της υπερδιήθησης [91].
- Συνδυασμός διαφόρων διεργασιών μεμβρανών (νανοδιήθηση, μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, αντίστροφη όσμωση) μεταξύ τους, αλλά και με άλλες διεργασίες, (κροκίδωση, ιονταλλακτικές ρητίνες) στην επεξεργασία του νερού ή στην αφαλάτωση [92,93,94,95].
- Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό με το συνδυασμό διεργασιών με μεμβράνες [96].
- Ο συνδυασμός τεχνικών μεμβρανών με την επίπλευση [97,98,99,100,101,102].
- Ο συνδυασμός τεχνικών μεμβρανών (μικροδιήθηση, υπερδιήθηση) μαζί με την προσρόφηση και προσθήκη όζοντος [103].

- Η χρήση των βίο-αντιδραστήρων μεμβρανών ,που από μόνοι τους είναι μια υβριδική συσκευή, ως είναι ή σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους όπως η προσρόφηση [104,105].

2.6.2 Άλλες υβριδικές μέθοδοι

Ένα κάποιος ανατρέξει στη βιβλιογραφία μπορεί να βρει ένα πολύ μεγάλο αριθμό ερευνητικών μελετών που αφορούν τις υβριδικές μεθόδους επεξεργασίας, οι οποίες συνδυάζοντας τα πλεονεκτήματα της κάθε μεθόδου μπορούν να δώσουν καλύτερα αποτελέσματα. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται ενδεικτικά κάποιοι από αυτούς τους συνδυασμούς.

Πίνακας 2.5.1: Παραδείγματα υβριδικών μεθόδων επεξεργασίας

Υβριδική μέθοδος	Πηγή
Όζον/Βιολογική επεξεργασία	[18]
Όζον/Βακτήρια	[45]
Κροκίδωση/Ήλεκτρο-επίπλευση	[48]
Κροκίδωση/Ιονταλλακτικές ρητίνες	[95]
Κροκίδωση/Προσρόφηση με ενεργό άνθρακα	[95]
Κροκίδωση/Οξειδωση	[95]
H ₂ O ₂ /Υπεριώδες φώς/Ίόντα σιδήρου (photo – Fenton)	[90]
H ₂ O ₂ /Όζον	[90]
Υπεριώδους φως/H ₂ O ₂ ή με όζον	[90]
Υπέρηχοι/H ₂ O ₂ ή με όζον	[90]
Προχωρημένη οξειδωση/Καταλύτες	[90]
Προχωρημένη οξειδωση/Βιολογική οξειδωση	[90]
Υπέρηχοι/Οξειδωση υγρού αέρα (SONIWO)	[90]

2.6.3 Η υβριδική μέθοδος επίπλευσης/διήθησης

Η επίπλευση και οι διεργασίες διήθησης με χρήση μεμβρανών έχουν χρησιμοποιηθεί μόνες τους σε μεγάλο βαθμό. Παρόλα αυτά και οι δύο μέθοδοι πολλές φορές εμφανίζουν κάποια σημαντικά μειονεκτήματα [97]:

- Η ουσίες προς απομάκρυνση αδυνατούν να απομακρυνθούν πλήρως με τη διεργασία της επίπλευσης. Αυτό οφείλεται στο ότι αποτυγχάνουν να παραμείνουν μόνιμα στον αφρό ή να προσκολληθούν στις φυσαλίδες αέρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραμονή ενός μέρος τους στο τελικό απόβλητο.
- Αντίθετα, οι διεργασίες διήθησης όπως για παράδειγμα η μικροδιήθηση, είναι πολύ αποτελεσματικές στην απομάκρυνση αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις, εμφανίζουν το πρόβλημα της απόφραξης.

Η συνδυασμός επίπλευσης και διήθησης μελετήθηκε ερευνητικά χρησιμοποιώντας διαφορετικές διεργασίες μεμβρανών με σκοπό την αποκόμιση καλύτερων αποτελεσμάτων. Κάποιες από αυτές τις μελέτες είναι:

- Ο συνδυασμός της μικροδιήθησης με την επίπλευση σε συνδυασμένη υβριδική συσκευή για την απομάκρυνση διαφόρων συστατικών από απόβλητα. [97,98,99,100]
- Η χρήση της επίπλευσης ως μέθοδο προεπεξεργασίας, πριν την επεξεργασία από μεμβράνες [101]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ο σε σειρά συνδυασμός της κροκίδωσης/επίπλευσης/προσρόφησης/μικροδιήθησης/αντίστρωφης όσμωσης για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων [102].

Όσον αφορά συγκεκριμένα τη υβριδική μέθοδο της διήθησης/μικροδιήθησης αυτή παρουσίασε τα εξής πλεονεκτήματα [98]:

- Η μεγαλύτερη ποσότητα των στερεών απομακρύνεται με επίπλευση.
- Τα υπολειπόμενα στερεά κατακρατούνται από τις μεμβράνες. Επειδή η ποσότητα τους είναι αρκετά μικρότερη η απόφραξη των μεμβρανών πραγματοποιείται σε αρκετά μικρότερο βαθμό.

Κάποια σημαντικά στοιχεία για την παραπάνω μέθοδο (διήθησης/μικροδιήθησης σε υβριδική συσκευή) είναι:

- Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε σε συσκευή η οποία αποτελούνταν από μια στήλη επίπλευσης στην οποία ήταν εμβαπτισμένη συσκευή διήθησης. Η μεγαλύτερη ποσότητα των στερεών κατέληγε λόγω επίπλευσης στον αφρό. Το τελικό υγρό εξέρχονταν μέσω μεμβρανών που βρίσκονταν μέσα στην στήλη επίπλευσης [97,98,99,100].
- Έγινε χρήση αντίστροφης ροής στις μεμβράνες με σκοπό την αύξηση του χρόνου λειτουργίας και την αντιμετώπιση του προβλήματος της απόφραξης των μεμβρανών [97,98,99,100].
- Ο αέρας που χρησιμοποιήθηκε στην επίπλευση βοήθησε ανά περιπτώσεις στην μακρόχρονη λειτουργία των μεμβρανών [98,100].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Χημικά Αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω:

- Γλυκίνη, $C_2H_5NO_2$. Καθαρότητας >98,5% της εταιρίας Duchefa Biochemie
- Γλυκόζη, D(+)- $C_6H_{12}O_6$ 1-ένυδρη. Της εταιρίας Pancreac
- Όξινο ανθρακικό νάτριο, $NaHCO_3$, (Chem-Lab 99,5%)
- Υδατικό διάλυμα τρισθενούς σιδήρου $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Συγκέντρωση 100.000 mg/L
- Υδατικό διάλυμα κατιονικού πολυηλεκτρολύτη Zetag 92, (Allied Colloids) συγκέντρωσης 10 g/L.
- Θεϊκό δωδεκύλιο νάτριο (SDS), $C_{12}H_{25}SO_4Na$, (Sigma Aldrich 99%)
- Χλωριούχο Νάτριο, $NaCl$, (VWR 99% min)
- Υδροχλωρικό οξύ, HCl (VWR 37%)
- Υδροξείδιο του νατρίου, στερεό, $NaOH$ (Pancreac 98%)
- Ενεργός άνθρακας σε σκόνη (Pancreac, PAC)
- Ενεργός άνθρακας σε κόκκους (pellets), (VWR, GACa)
- Ενεργός άνθρακας σε κόκκους (flakes) (Pancreac, GACb)

3.2 Εργαστηριακά Σκεύη-Όργανα

- Ποτήρια ζέσεως
- Ογκομετρικές φιάλες
- Κωνικές φιάλες
- Προχοϊδες
- Πλαστικοί σωλήνες (τύπου Falcon) όγκου 50 mL
- Σιφώνια
- Κόσκινο. Μέγεθος ανοιγμάτων 0,036 mm

- Ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, Precisa 180 A (Σχήμα 3.2.1).



Σχήμα 3.2.1: Ζυγός ακριβείας.

- Ηλεκτρονική συσκευή μέτρησης pH, Metrohm 827 pH lab (Σχήμα 3.2.2).



Σχήμα 3.2.2: Όργανο μέτρησης pH

- Ηλεκτρικός φούρνος WTC Binder (Σχήμα 3.2.3).



Σχήμα 3.2.3: Ηλεκτρικός φούρνος

- Φυγόκεντρος, Hattich EBA_20 (Σχήμα 3.2.4).



Σχήμα 3.2.4: Φυγόκεντρος

- Φωτόμετρο, Lovibond PFX 1495 (Σχήμα 3.2.5).



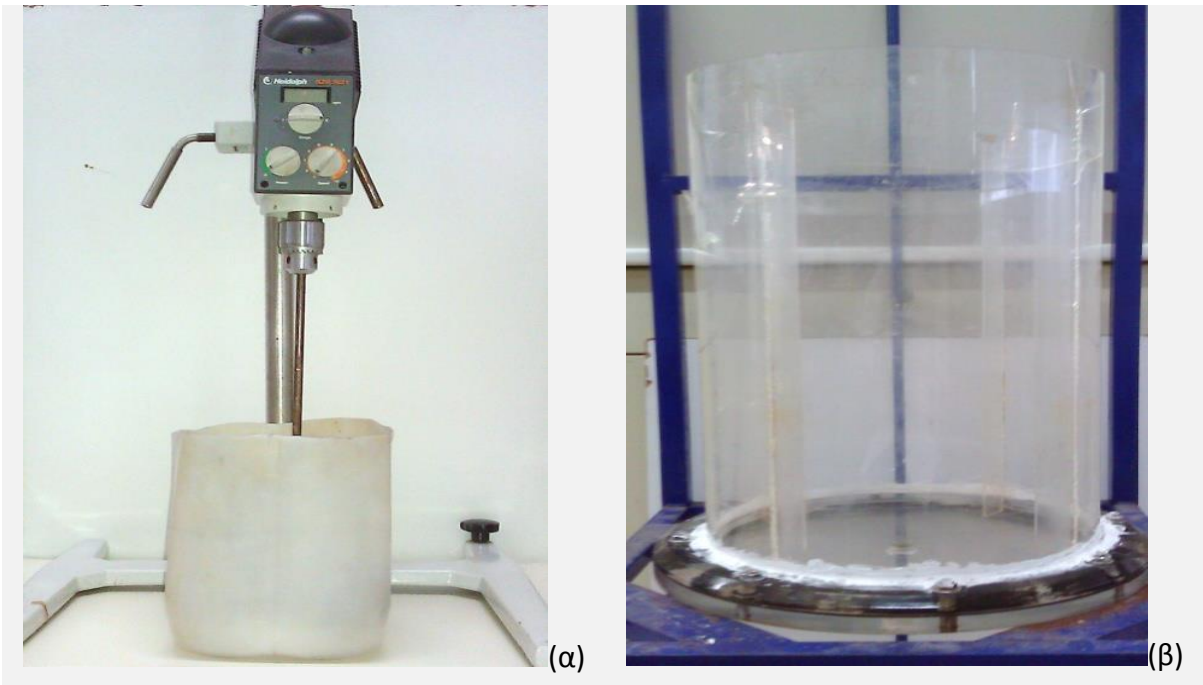
Σχήμα 3.2.5: Φωτόμετρο

- Ηλεκτρικό μοτέρ ανάδευσης με βάση, Heidolph RZR 2021 (Σχήμα 3.2.6).



Σχήμα 3.2.6: Μοτέρ ανάδευσης με βάση

- Δοχεία διεξαγωγής των batch και συνεχών πειραμάτων (Σχήμα 3.2.7).



Σχήμα 3.2.7: (α) Δοχείο ανάμιξης ασυνεχών και (β) συνεχών πειραμάτων

3.3 Προσομοιωμένο απόβλητο μελανοϊδινών

Το προσομοιωμένο απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε πειραματικά, παρασκευάστηκε στο εργαστήριο ως ακολούθως: 7.52 g γλυκίνης, 1.68 g όξινου ανθρακικού νατρίου και 18 g γλυκόζης προστίθενται σε ποτήρι ζέσεως. Στο μίγμα έπειτα προστίθενται 400 mL απιονισμένου νερού και ακολούθως πραγματοποιείται ανάδευση μέχρι να διαλυθεί όλο το στερεό. Το διάλυμα που προκύπτει, τοποθετείται σε ηλεκτρικό φούρνο που έχει προθερμανθεί στους 120 °C, όπου και αφήνεται για χρονικό διάστημα 3 ωρών. Έπειτα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για να κρυώσει. Τέλος, αφού κρυώσει, προστίθενται ακόμα 400 mL απιονισμένου νερού και τοποθετείται στο ψυγείο για μελλοντική χρήση. Το τελικό διάλυμα/απόβλητο έχει ένα βαθύ καφέ χρώμα και παρουσιάζει τιμές ADMI περίπου 13000 μονάδες. Το συγκεκριμένο απόβλητο θα αναφέρεται ως απόβλητο αναφοράς.

3.4 Μέτρηση χρώματος αποβλήτου

Όλες οι μετρήσεις του χρωματικού φορτίου έγιναν με βάση το Αμερικάνικο πρωτόκολλο ADMI [106,107]. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το φωτόμετρο Lovibond PFX 1495.

3.5 Υβριδική συσκευή επίπλευσης

Η υβριδική συσκευή επίπλευσης (Σχήμα 3.5.1) η οποία χρησιμοποιήθηκε για τα συνεχή πειράματα αποτελείται από τα παρακάτω μέρη:

- Στήλη επίπλευσης, η οποία είναι ένα κυλινδρικό δοχείο, ύψους 50 cm και διαμέτρου 10 cm κατασκευασμένη από plexi-glass.



Σχήμα 3.5.1: Υβριδική συσκευή επίπλευσης.

Στον πυθμένα του δοχείου είναι τοποθετημένο πορώδες διάφραγμα (φρίτα) μέσα από το οποίο τροφοδοτείται αέρας. Η πίεση του αέρα τροφοδοσίας ρυθμίζεται με κατάλληλο ρυθμιστή στα 9 psi (0,62 bar) και μετριέται με μανόμετρο (Σχήμα 3.5.2a). Η

παροχή του αέρα τροφοδοσίας ρυθμίζεται με βελονοειδή δικλείδα στα 57,5 cc/min και μετρείται με ροόμετρο (Σχήμα 3.5.2b). Ο πυθμένας του δοχείου φέρει οπή αποχέτευσης.

Η είσοδος και η έξοδος του νερού από την συσκευή γίνεται με τη χρήση αντλιών της εταιρίας Watson/Marlow 505U και 505S (Σχήμα 3.5.3). Οι αντλίες εισόδου και εξόδου είναι δυο περισταλτικές αντλίες οι οποίες ρυθμίζουν την είσοδο και την έξοδο της συσκευής. Η αντλία εισόδου έχει είσοδο το αιώρημα τροφοδοσίας που αναδεύεται σε κυλινδρικό δοχείο ενώ η έξοδος της οδηγεί στη στήλη επίπλευσης. Η αντλία εξόδου έχει είσοδο το επεξεργασμένο απόβλητο που εξέρχεται από τη στήλη επίπλευσης μέσω των φίλτρων διήθησης (Σχήμα 3.5.4a) με μέγεθος πόρων 16-40 μm της εταιρίας Robu Glass. Τα τελευταία είναι κατάλληλα συνδεδεμένα με υδραργυρικό μανόμετρο (Σχήμα 3.5.4b) για τη μέτρηση της πτώσης πίεσης.



(α)

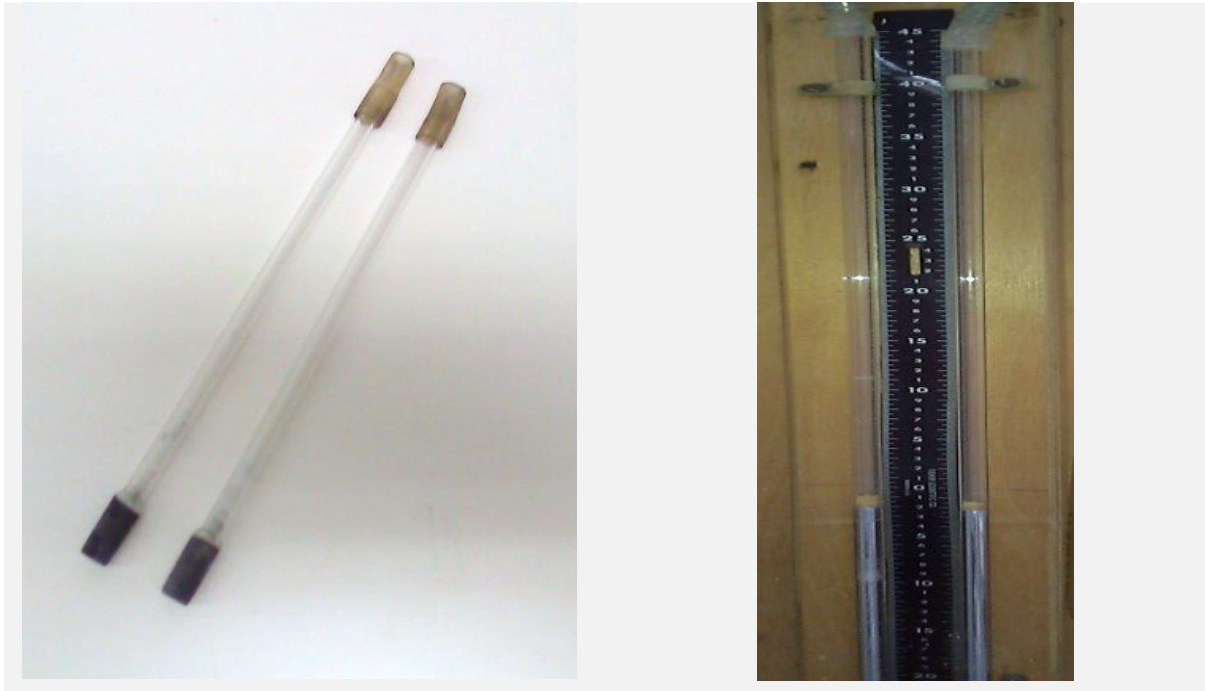


(α)

Σχήμα 3.5.2: (α) Μανόμετρο τροφοδοσίας (β) Ροόμετρο αέρα.



Σχήμα 3.5.3: Περισταλτικές αντλίες α) εισόδου [108] και β) εξόδου [109] από τη στήλη επίπλευσης.



Σχήμα 3.5.4: (α) Φίλτρα διήθησης εμβαπτισμένα στη στήλη επίπλευσης, (β) Υδραργυρικό μανόμετρο μέτρησης πτώσης πίεσης στα φίλτρα.

3.6 Πειραματική διαδικασία κροκίδωσης υβριδικής επίπλευσης-διήθησης

Καταρχήν πραγματοποιήθηκε ή κροκίδωση του προσομοιωμένου αποβλήτου με χρήση διαλύματος τρισθενούς σιδήρου όπου μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων σε ασυνεχή πειράματα. Ακολούθησε η μελέτη της επίπλευσης του κροκιδωμένου αποβλήτου σε ασυνεχή πειράματα. Τέλος πραγματοποιήθηκαν συνεχή πειράματα στην υβριδική συσκευή επίπλευσης-διήθησης του κροκιδωμένου αποβλήτου.

3.6.1 Πειραματική διαδικασία κροκίδωσης

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε όγκο αποβλήτου 2,5 L το οποίο παρασκευάστηκε με αραιώση του αρχικού αποβλήτου αναφοράς. Η αραιώση έγινε με στόχο το αραιωμένο απόβλητο να παρουσιάζει χρωματικό φορτίο με τιμές περίπου 1000 ADMI. Το αραιωμένο απόβλητο προστέθηκε σε πλαστικό δοχείο στο οποίο ήταν προσαρμοσμένος αναδευτήρας για συνεχή ανάδυσή του.

Οι παράγοντες που μελετήθηκαν στην απομάκρυνση της μελανοϊδίνης είναι οι παρακάτω:

- Συγκέντρωση σιδήρου
- Συγκέντρωση πολυηλεκτρολύτη
- pH
- Συγκέντρωση ιονικής ισχύος (NaCl)
- Χρόνος ανάδευσης (μελέτη της κινητικής της διεργασίας)

Έτσι, στο διάλυμα των 2,5 L προστέθηκαν ποσότητες NaCl και $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH με χρήση HCl και NaOH και μετά προστέθηκε ποσότητα πολυηλεκτρολύτη υπό ανάδευση. Υπήρξαν δύο διαδοχικά στάδια ανάδευσης i) έντονη (700 rpm) για σύντομο χρονικό διάστημα (30s) και ii) μετά ακολούθησε αργή (40 rpm) για διάστημα 1h. Από το αιώρημα λαμβάνονταν δείγματα στα οποία μετά από φυγοκέντριση μετρήθηκε το τελικό τους χρωματικό φορτίο.

3.6.2 Πειραματική διαδικασία επίπλευσης

Στο αιώρημα που προκύπτει από την προηγούμενη διεργασία προστίθεται ποσότητα συλλέκτη SDS και συνεχίζεται η ανάδευση για χρόνο 10 min. Ακολούθως το

αιώρημα μεταφέρεται στη στήλη επίπλευσης η οποία τροφοδοτείται με αέρα. Τόσο τα στερεά που επιπλέουν στην επιφάνεια όσο και αυτά που δεν επιπλέουν συλλέγονται χωριστά, μετά από διήθηση. Τα στερεά ξηραίνονται σε φούρνο σε θερμοκρασία 60 °C για 48 h, ζυγίζονται και υπολογίζεται το ποσοστό επίπλευσης.

Ο παράγοντας που μελετήθηκε ήταν η επίδραση της συγκέντρωσης του συλλέκτη.

3.6.3 Πειραματική διαδικασία κροκίδωσης υβριδικής επίπλευσης-διήθησης

Παρασκευάστηκε όγκος 12,5 L προσομοιωμένου αποβλήτου σε κυλινδρική δεξαμενή τροφοδοσίας. Στον όγκο αυτό προστέθηκε υπό ανάδευση η κατάλληλη ποσότητα κροκιδωτικού και συλλέκτη SDS (με την ίδια ακριβώς διαδικασία όπως και στις παραπάνω διεργασίες). Στη συνέχεια το κροκιδωμένο αιώρημα τροφοδοτήθηκε στην στήλη επίπλευσης μέσω αντλίας σε διαφορετικές παροχές. Το αιώρημα, μετά την επίπλευση, διηθείται από τα εμβαπτισμένα φίλτρα και απομακρύνεται με τη βοήθεια της δεύτερης αντλίας εξόδου. Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος το αιώρημα τροφοδοσίας βρίσκονταν σε διαρκή αργή ανάδευση. Πριν την εκκίνηση του πειράματος η στήλη επίπλευσης πληρώνεται με κροκιδωμένο απόβλητο 2,5 L. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα από την έξοδο για την μέτρηση του παραμένουτος χρώματος.

3.7 Πειραματική διαδικασία προσρόφησης υβριδικής επίπλευσης-διήθησης

Καταρχήν πραγματοποιήθηκε η προσρόφηση του προσομοιωμένου αποβλήτου με τη χρήση 3 ειδών ενεργού άνθρακα, όπου μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων σε ασυνεχή πειράματα. Ακολούθησε η μελέτη της επίπλευσης του προσροφημένου αποβλήτου σε ασυνεχή πειράματα. Τέλος πραγματοποιήθηκαν συνεχή πειράματα στην υβριδική συσκευή επίπλευσης-διήθησης του προσροφημένου αποβλήτου.

3.7.1 Πειραματική διαδικασία προσρόφησης

Πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω πειράματα:

- Επίδραση μάζας προσροφητικού και pH στην προσρόφηση του προσομοιωμένου αποβλήτου για 3 διαφορετικούς άνθρακες σε 3 διαφορετικά pH (2,4,6). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε πλαστικούς σωλήνες Falcon στους οποίους προστέθηκαν 25 mL απόβλητου στα οποία ρυθμίστηκε το pH. Έπειτα προστέθηκε και η κατάλληλη ποσότητα προσροφητικού και τέθηκαν υπό διαρκή ανάμιξη με τη βοήθεια περιστρεφόμενου αναμίκτη. Στο τέλος του πειράματος το αιώρημα υποβαλλόταν σε διήθηση υπό κενό για την απομάκρυνση των στερεών και πραγματοποιούνταν μέτρηση του χρωματικού φορτίου.
- Κινητική μελέτη της προσρόφησης σε 3 διαφορετικούς άνθρακες σε 3 διαφορετικά pH (2,4,6). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και τα προηγούμενα, σε διαφορετικούς χρόνους.

3.7.2 Πειραματική διαδικασία επίπλευσης

Το αιώρημα που προκύπτει από την προηγούμενη διεργασία αναδεύεται (300 rpm) για 1 h, στη συνέχεια προστίθεται ποσότητα συλλέκτη SDS και συνεχίζεται η ανάδευση για χρόνο 10 min. Ακολούθως το αιώρημα μεταφέρεται στη στήλη επίπλευσης η οποία τροφοδοτείται με αέρα. Τόσο τα στερεά που επιπλέουν στην επιφάνεια όσο και αυτά που δεν επιπλέουν συλλέγονται χωριστά, μετά από διήθηση. Τα στερεά ξηραίνονται σε φούρνο σε θερμοκρασία 60 °C για 48 h, ζυγίζονται και υπολογίζεται το ποσοστό επίπλευσης στερεών. Επίσης πραγματοποιείται ανάλυση παραμένου χρωματικού φορτίου.

3.7.3 Πειραματική διαδικασία προσρόφησης υβριδικής επίπλευσης-διήθησης

Παρασκευάστηκε όγκος 12,5 L προσομοιωμένου αποβλήτου σε κυλινδρική δεξαμενή τροφοδοσίας. Αφού ρυθμίστηκε το pH, προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα άνθρακα και πραγματοποιήθηκε ανάμιξη για 1h. Έπειτα προστέθηκε και η κατάλληλη ποσότητα SDS και το αιώρημα αναμείχθηκε για άλλα 10 min. Έπειτα το αιώρημα τροφοδοτήθηκε στην στήλη επίπλευσης μέσω αντλίας ενώ ταυτόχρονα μέσω μιας δεύτερης αντλίας αφαιρούνταν το επεξεργασμένο απόβλητο. Για όλη τη διάρκεια του πειράματος το μείγμα βρισκόταν σε διαρκή μέτρια ανάδευση. Να σημειωθεί πως πριν την έναρξη τροφοδοσίας, η στήλη είχε πληρωθεί με προσομοιωμένο απόβλητο όγκου 2.5L. Στη στήλη είχε τοποθετηθεί φίλτρο στην με σκοπό το διαχωρισμό των στερεών που δεν επέπλευσαν. Καθώς πάνω στα φίλτρα σχηματίζονταν ένα στρώμα στερεού που τα απόφραζε σταδιακά, ήταν απαραίτητη η εφαρμογή αντίστροφης πλύσης (με αέρα) με σκοπό την συνεχή υψηλή απόδοση λειτουργίας τους.

Στην πειραματική συσκευή πραγματοποιήθηκαν 2 πειράματα τα οποία έγιναν σε 2 διαφορετικούς χρόνους. Σε κάθε πείραμα επεξεργάστηκαν 12,5 L αποβλήτου. Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που προστέθηκαν ήταν σταθερές και μεταβλήθηκε η παροχή τροφοδοσίας. Ταυτόχρονα παρατηρούνταν η πτώση πίεσης στην επιφάνεια των φίλτρων.

3.8 Χαρακτηρισμός των ενεργών ανθράκων

Στους ενεργούς άνθρακες PAC, GACb, GACa που χρησιμοποιήθηκαν στις παραπάνω πειραματικές διαδικασίες πραγματοποιήθηκε:

- Μελέτη της δομής, της επιφάνειας και των πόρων.
- Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση.
- Τιτλοδότηση κατά Boehm.

3.8.1 Χαρακτηρισμός της δομής, της επιφάνειας και των πόρων των ενεργών ανθράκων

Ο χαρακτηρισμός της δομής της επιφάνειας και των πόρων των ενεργών ανθράκων πραγματοποιήθηκε μετρώντας τις ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αέριου αζώτου στους -195°C . Πριν τα πειράματα τα δείγματα απαερώθηκαν υπό κενό στους 150°C . Οι ισόθερμες χρησιμοποιήθηκαν για να μετρηθούν [110]:

- Η ειδική επιφάνεια S_{BET} .
- Ο ολικός όγκος των πόρων V_{t} .
- Ο όγκος των μικροπόρων V_{mic} .
- Ο όγκος των μεσοπόρων V_{mes} .
- Ο όγκος των πόρων μεγαλύτερων και μικρότερων από 10 \AA , $V_{>10\text{\AA}}$ και $V_{<10\text{\AA}}$. Για τον υπολογισμό του όγκου και της επιφάνειας των πόρων μεγαλύτερων από 10 \AA χρησιμοποιήθηκε η θεωρία DFT (Density Functional Theory) [111].

3.8.2 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση

Οι ομάδες δέσμευσης πρωτονίων για κάθε άνθρακα μετρήθηκαν με τη μέθοδο της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Για τη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε ο αυτόματος τιτλοδοτής Mettler Toledo T50. Κατά τη διεργασία $0,1\text{g}$ άνθρακα τοποθετήθηκαν σε 50mL διαλύματος NaNO_3 $0,01\text{M}$ και αναδεύτηκαν για 24 ώρες. Το διάλυμα τιτλοδοτήθηκε με διάλυμα NaOH $0,1\text{M}$ σε ατμόσφαιρα N_2 . Οι τιτλοδοτήσεις πραγματοποιήθηκαν σε εύρος pH. Η εξίσωση 3.8.1 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ολικού επιφανειακού φορτίου σε συνάρτηση με τη μεταβολή του pH [110]:

$$Q = \frac{CA - CB + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{W} \quad (3.8.1)$$

όπου CA και CB είναι οι συγκεντρώσεις του οξέος και της βάσης αντίστοιχα (mol/L), $[H^+]$ και $[OH^-]$ οι συγκεντρώσεις ισορροπίας των ιόντων (mol/L) και W είναι η συγκέντρωση του στερεού (g/L).

3.8.3 Τιτλοδότηση κατά Boehm

Ο αριθμός των διάφορων ενεργών ομάδων μετρήθηκε με χρήση της τιτλοδότησης κατά Boehm. Για τη διεργασία παρασκευάστηκαν μίγματα 0,8 g του κάθε άνθρακα σε 0,05 M διαλυμάτων HCl, NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ και τοποθετήθηκαν σε τάρακτο υπό ανάδευση, σε σταθερή θερμοκρασία για 24 ώρες. Έπειτα τιτλοδοτήθηκαν με τα ίδια διαλύματα HCl και NaOH (NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ με HCl και HCl με NaOH).

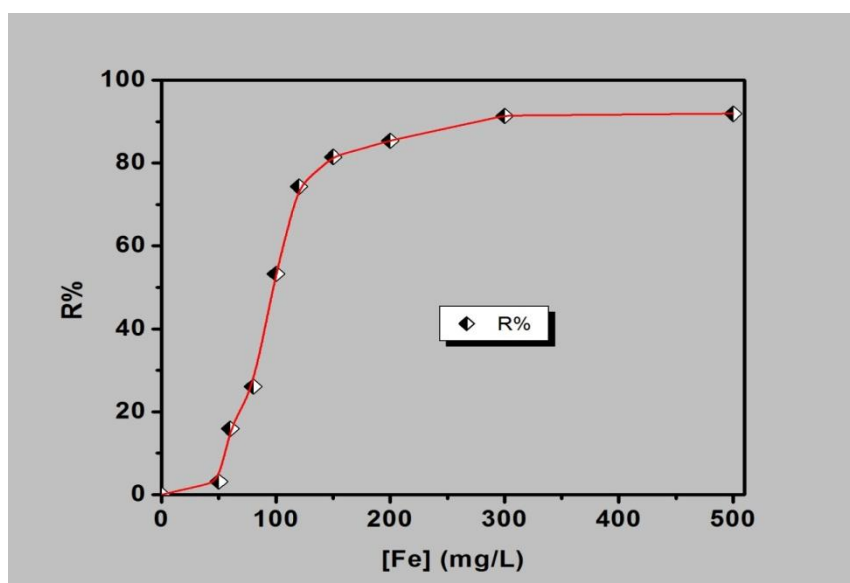
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Μελέτη της κροκίδωσης και υβριδικής επίπλευσης-διήθησης

4.1.1 Μελέτη της επίδρασης του σιδήρου στην κροκίδωση

Στο Σχήμα 4.1.1 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του σιδήρου στην απομάκρυνση % του χρώματος κατά την διεργασία της κροκίδωσης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες pH= 5, [NaCl]= 0.15 M και [Zetag]= 5 mg/L.

Όπως φαίνεται, η συγκέντρωση του σιδήρου έχει άμεση επίδραση στο ποσοστό απομάκρυνσης του χρωματικού φορτίου. Από 50 μέχρι 150 mg βλέπουμε μια απότομη αύξηση στην απομάκρυνση ενώ μετά τα 300 mg η αύξηση της συγκέντρωσης δεν επιδρά σημαντικά στην συνολική απομάκρυνση.

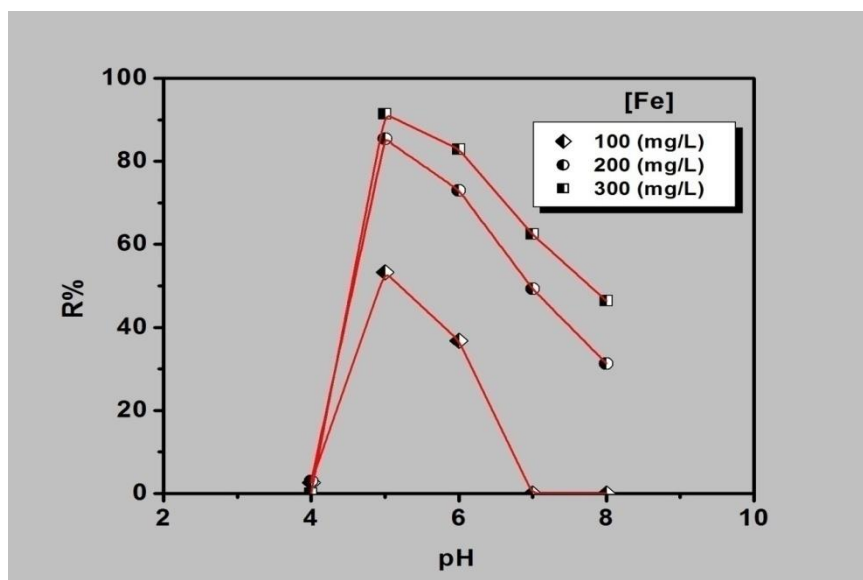


Σχήμα 4.1.1: Επίδραση συγκέντρωσης σιδήρου στην απομάκρυνση χρώματος κατά τη διεργασία της κροκίδωσης, pH= 5, [NaCl]= 0.15 M, [Zetag]= 5 mg/L.

4.1.2 Μελέτη της επίδρασης του pH στην κροκίδωση

Στο Σχήμα 4.1.2 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του pH στην απομάκρυνση % του χρώματος κατά την διεργασία της κροκίδωσης, σε 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις τρισθενούς σιδήρου (100, 200 και 300 mg/L). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες [NaCl]= 0.15 M και [Zetag]= 5 mg/L.

Όπως φαίνεται, η απομάκρυνση χρώματος ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά και για τις τρεις συγκεντρώσεις σιδήρου. Η απομάκρυνση παρουσιάζει μέγιστο σε pH=5 και στη συνέχεια μειώνεται κατακόρυφα μέχρι pH=8. Σε pH 4 η κροκίδωση δεν πραγματοποιείται καθόλου και δεν υπάρχει απομάκρυνση χρώματος. Η αύξηση της συγκέντρωσης σιδήρου αυξάνει την απομάκρυνση, ~95% για 300 mg/L σιδήρου.



Σχήμα 4.1.2: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση του χρώματος κατά τη διεργασία της κροκίδωσης, [NaCl]= 0.15 M, [Zetag]= 5 mg/L.

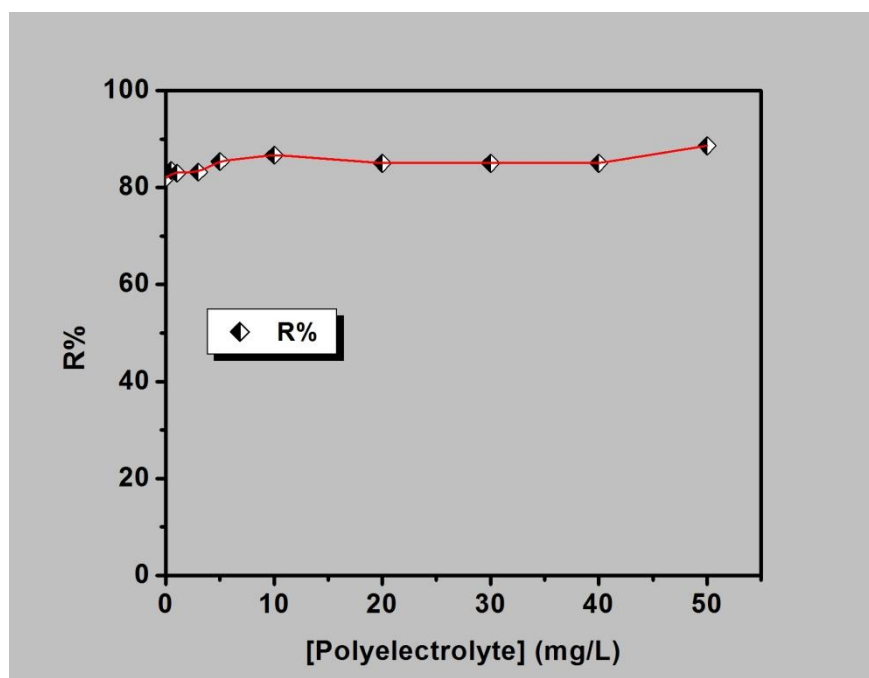
Με την αύξηση του pH σχηματίζεται ίζημα υδροξειδίου του σιδήρου που συμβάλλει στην παγίδευση ή προσρόφηση της κolloειδούς μελανοϊδίνης. Με περαιτέρω αύξηση του pH, η μελανοϊδίνη καθίσταται ανιονική (το ισοηλεκτρικό της σημείο είναι ~2.5) όπως και το ίζημα υδροξειδίου του σιδήρου λόγω της εμφάνισης ανιονικών συμπλόκων. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ο περιορισμός της κροκίδωσης και κατ'επέκταση της απομάκρυνσης του χρώματος.

4.1.3 Μελέτη της επίδρασης του πολυηλεκτρολύτη στην κροκίδωση

Στο Σχήμα 4.1.3 δίνεται η επίδραση της συγκέντρωσης του πολυηλεκτρολύτη στην διεργασία της κροκίδωσης σε συνθήκες [NaCl]= 0.15 M και [Fe³⁺]= 200 mg/L.

Όπως φαίνεται, η συγκέντρωση του πολυηλεκτρολύτη δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απομάκρυνση χρώματος. Ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις των 3 mg/L η απομάκρυνση πραγματοποιείται σε μεγάλο βαθμό.

Πρέπει να σημειωθεί πως κατά τη διάρκεια των πειραμάτων κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του πολυηλεκτρολύτη ήταν εμφανής η αύξηση του μεγέθους των κροκίδων.

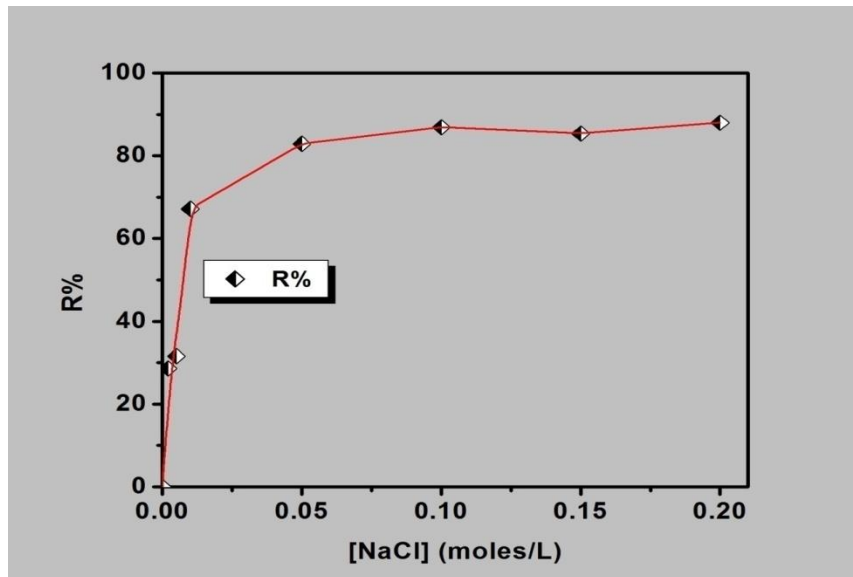


Σχήμα 4.1.3: Επίδραση της συγκέντρωσης του πολυηλεκτρολύτη στην απομάκρυνση του χρώματος κατά τη διεργασία της κροκίδωσης, [NaCl]= 0.15 M και [Fe³⁺]= 200 mg/L.

4.1.4 Μελέτη της επίδρασης του NaCl στην κροκίδωση

Στο Σχήμα 4.1.4 εμφανίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl στην διεργασία της κροκίδωσης σε συνθήκες pH=5, [Fe³⁺]= 200 mg/L και [Zetag]= 5 mg/L.

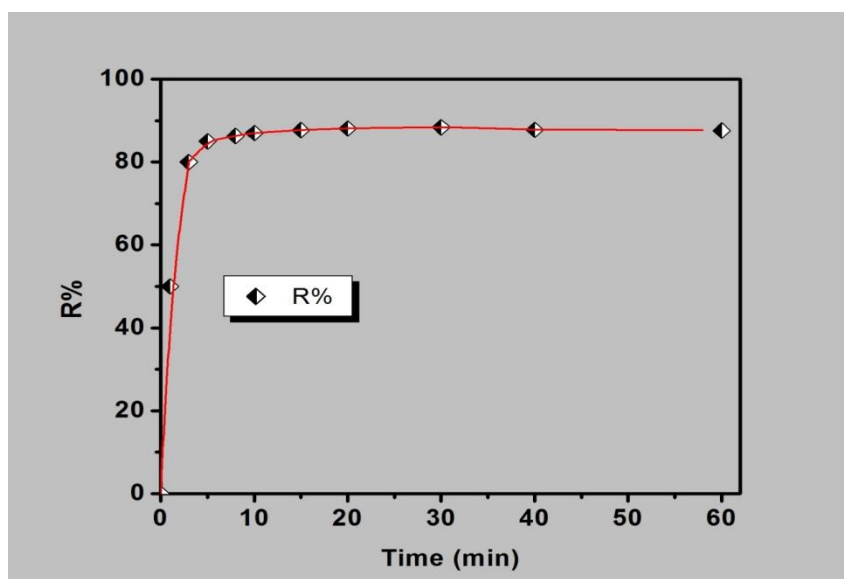
Από το Σχήμα 4.1.4 φαίνεται πως συγκεντρώσεις NaCl κάτω του 0.05 mg/L επιδρούν αρνητικά στη διεργασία της κροκίδωσης μειώνοντας την απομάκρυνση του χρωματικού φορτίου ενώ σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις κοντά στα 0.001 mg/L η διεργασία της κροκίδωσης είναι πολύ δύσκολο να πραγματοποιηθεί.



Σχήμα 4.1.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl στην απομάκρυνση του χρώματος κατά τη διεργασία της κροκίδωσης, pH=5, $[Fe^{3+}] = 200 \text{ mg/L}$ και $[Zetag] = 5 \text{ mg/L}$.

4.1.5 Κινητική μελέτη της κροκίδωσης

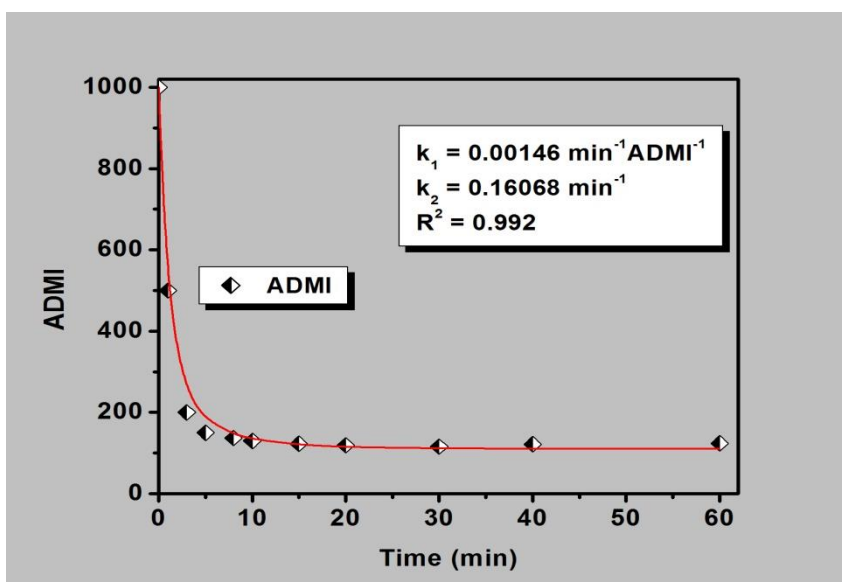
Στο Σχήμα 4.1.5α παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου κροκίδωσης στην απομάκρυνση του χρώματος. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες pH=5, $[Fe^{3+}] = 200 \text{ mg/L}$, $[Zetag] = 5 \text{ mg/L}$, $[NaCl] = 0.15 \text{ M}$.



Σχήμα 4.1.5α: Επίδραση του χρόνου κροκίδωσης στην απομάκρυνση του χρώματος, pH=5, $[Fe^{3+}] = 200 \text{ mg/L}$, $[Zetag] = 5 \text{ mg/L}$, $[NaCl] = 0.15 \text{ M}$.

Όπως φαίνεται, η διεργασία είναι ταχύτερη και χρόνος ανάμιξης 5 min είναι αρκετός για να επιτευχθεί το μέγιστο της απομάκρυνσης. Μεγαλύτερος χρόνος δεν επιφέρει ιδιαίτερη αύξηση. Η ίδια συμπεριφορά έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές [112].

Τα αποτελέσματα του προηγούμενου Σχήματος μετατράπηκαν με μορφή ADMI, Σχήμα 4.1.5β, και προσαρμόστηκαν στο κινητικό μοντέλο κροκίδωσης εξ. 2.2.19. Όπως φαίνεται το μοντέλο αναπαριστά με επιτυχία τα πειραματικά σημεία. Οι σταθερές κροκίδωσης είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από άλλα παρόμοια πειράματα και δείχνουν την ταχύτητα της διεργασίας [113].



Σχήμα 4.1.5β: Το προηγούμενο Σχήμα 4.1.5α εκφρασμένο σε υπολειμματικό χρώμα (ADMI). Η γραμμή παριστά το κινητικό μοντέλο κροκίδωσης (εξ. 2.2.18).

4.1.6 Μελέτη της επίδρασης του πολυηλεκτρολύτη στην ασυνεχή επίπλευση

Το Σχήμα 4.1.6 εικονογραφεί την επίδραση της συγκέντρωσης συλλέκτη και πολυηλεκτρολύτη στην ασυνεχή επίπλευση αποβλήτου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες pH=5, $[Fe^{3+}] = 200 \text{ mg/L}$, $[NaCl] = 0.15 \text{ M}$.

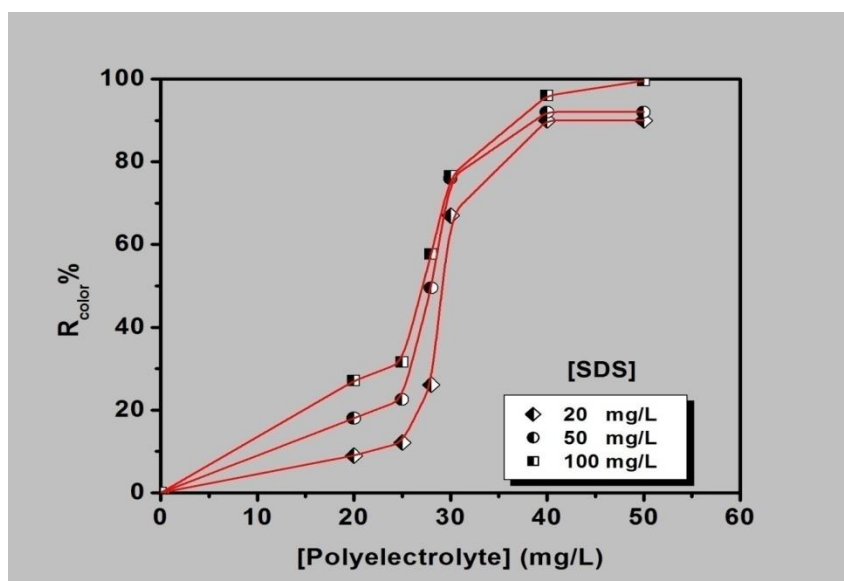
Στα πλαίσια των πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκαν φαίνεται ότι η συγκέντρωση του πολυηλεκτρολύτη επιδρά σε μεγάλο βαθμό στο ποσοστό απομάκρυνσης χρώματος ενώ αντίθετα η ποσότητα του συλλέκτη SDS σε μικρό βαθμό. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η αποτελεσματικότητα σύγκρουσης αυξάνεται

με το μέγεθος των τεμαχιδίων που ανήκουν σε επιπλεύσιμο εύρος, με αποτέλεσμα την αύξηση της επίπλευσης [81,82]. Η αύξηση της συγκέντρωσης του πολυηλεκτρολύτη οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των κροκίδων.

Επιπλέον, γενική αρχή της επίπλευσης είναι ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του συλλέκτη οδηγεί σε αύξηση της υδροφοβίας των κροκίδων και κατ' επέκταση της επιπλευσιμότητά τους [114].

Πρέπει να αναφερθούν τρεις σημαντικές παρατηρήσεις σημεία πάνω στο συγκεκριμένο πείραμα:

- Η επίπλευση πραγματοποιούνταν σχεδόν στιγμιαία.
- Η υψηλή συγκέντρωση του SDS (100mg/L) μπορεί να είχε μια ελάχιστη θετική επίδραση στη διεργασία, όμως είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλου όγκου αφρού.



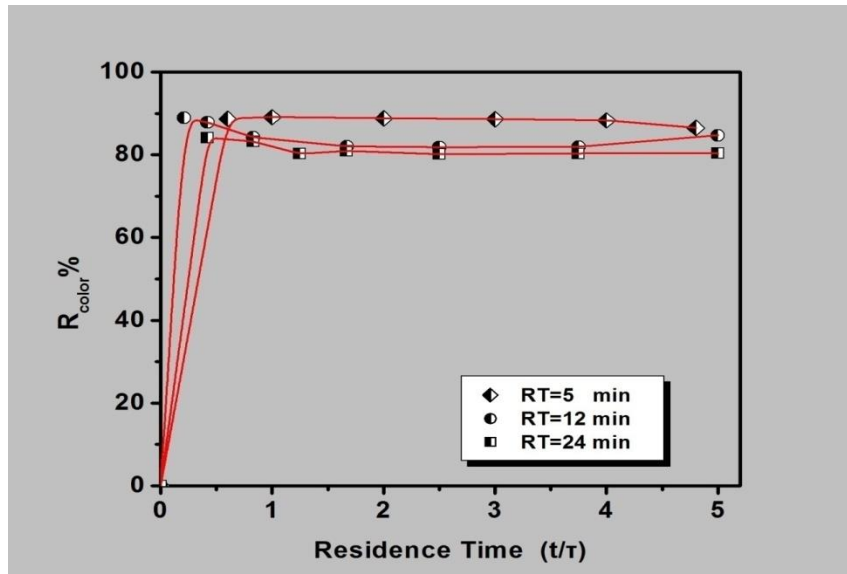
Σχήμα 4.1.6: Επίδραση της συγκέντρωσης του πολυηλεκτρολύτη, σε 3 συγκεντρώσεις SDS, κατά τη διεργασία της επίπλευσης, pH=5, [Fe³⁺]= 200 mg/L, [NaCl]=0.15 M.

4.1.7 Μελέτη λειτουργίας της υβριδικής συσκευής επίπλευσης-διήθησης

Παρακάτω (Σχήμα 4.1.7) παρουσιάζεται η μελέτη επίδρασης του χρόνου παραμονής του κροκιδωμένου αποβλήτου στη λειτουργία της υβριδικής συσκευής. Όλα τα πειράματα της κροκίδωσης πραγματοποιήθηκαν σε pH=5 με συγκέντρωση του

τρισθενούς σιδήρου στα 200mg/L, [Zetag]= 100 mg/L και προσθήκη NaCl μέχρι συγκέντρωσης στα 0,15mg/L. Η συγκέντρωση SDS που χρησιμοποιήθηκε ήταν 50mg/L.

Από το Σχήμα 4.1.7 φαίνεται πως ο χρόνος παραμονής δεν επηρέασε την απομάκρυνση του χρώματος και πως αυτή παρέμεινε σχετικά σταθερή. Πρέπει να σημειωθεί πως η συσκευή ακόμα και σε μικρούς χρόνους παραμονής (5min) λειτούργησε ομαλά ενώ το φίλτρο εξόδου δεν παρουσίασε κάποιο σημάδι απόφραξης.



Σχήμα 4.1.7: Επίδραση του χρόνου παραμονής του κροκιδωμένου αποβλήτου στη λειτουργία της υβριδικής συσκευής.

4.2 Μελέτη της προσρόφησης και υβριδικής επίπλευσης-διήθησης

4.2.1 Μελέτη της επίδρασης του προσροφητικού στην προσρόφηση

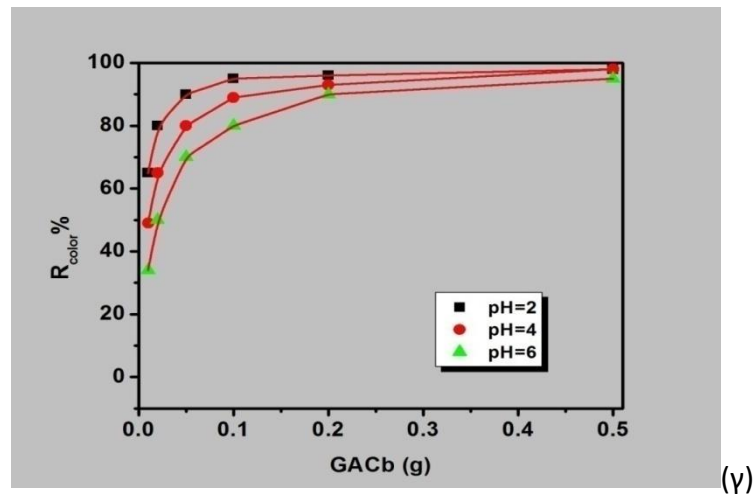
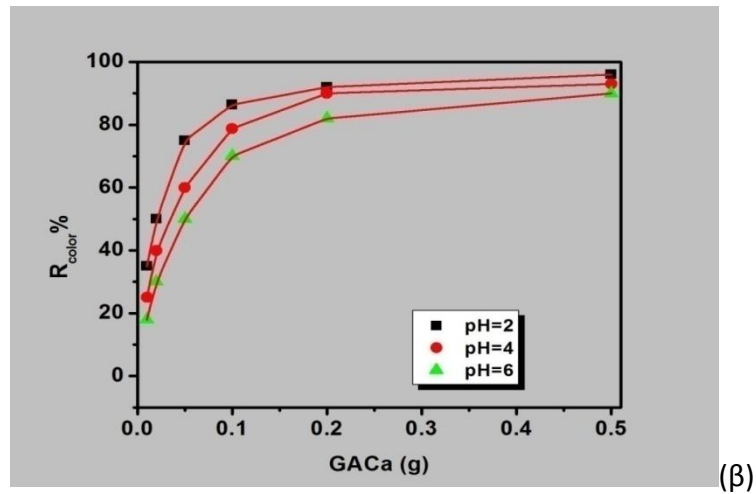
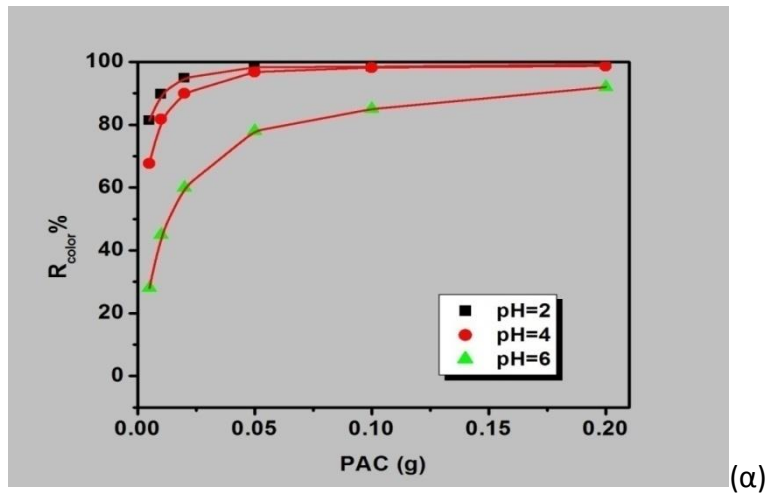
Στα Σχήματα 4.2.1α,β,γ παρουσιάζεται η επίδραση της μάζας του ενεργού άνθρακα PAC, GACa και GACb στην απομάκρυνση % της μελανοϊδίνης, αντίστοιχα. Τα πειράματα έγιναν χρησιμοποιώντας 25 mL αποβλήτου σε πλαστικούς σωλήνες Falcon υπό συνεχή ανακίνηση σε τιμές pH 2,4,6. Η ανακίνηση έλαβε χώρα για 24 h στην περίπτωση του PAC, ενώ για τους GACs 168 h, ώστε να επέλθει μια σχετική ισορροπία.

Από τα Σχήματα είναι φανερό πώς τα τρία ροφητικά υλικά παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στην απομάκρυνση % της μελανοϊδίνης τόσο με την αύξηση της μάζας τους όσο και της τιμής pH του διαλύματος. Έτσι, παρατηρείται ότι σε χαμηλότερο pH η προσρόφηση πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό και αυτό πρέπει να οφείλεται στην ανάπτυξη ισχυρότερων ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Για απομάκρυνση ~90-95% απαιτούνται 0.01 g PAC, 0.2 g GACa και 0.1 g GACb. Συμπερασματικά, η δυνατότητα απομάκρυνσης ακολουθεί τη σειρά PAC>GACb>GACa.

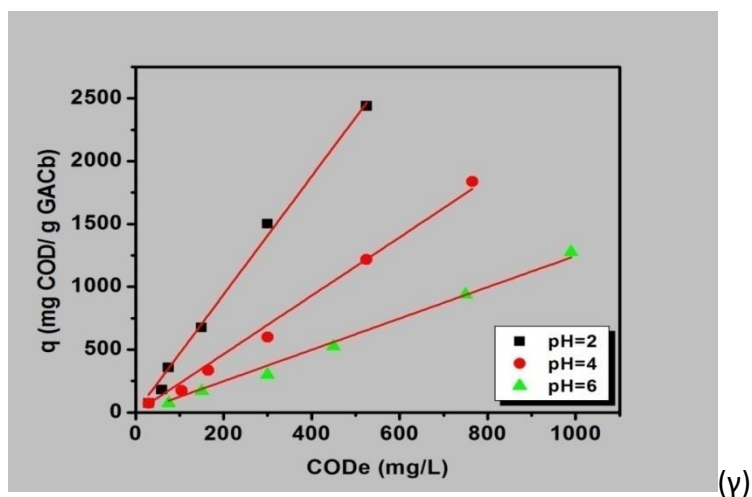
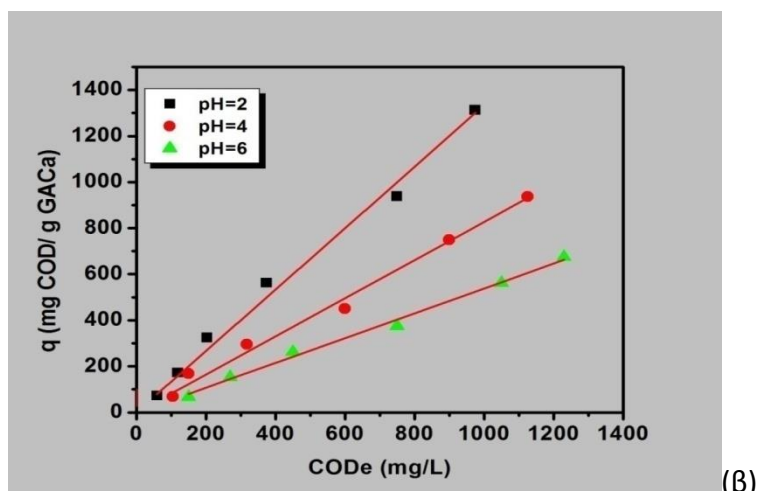
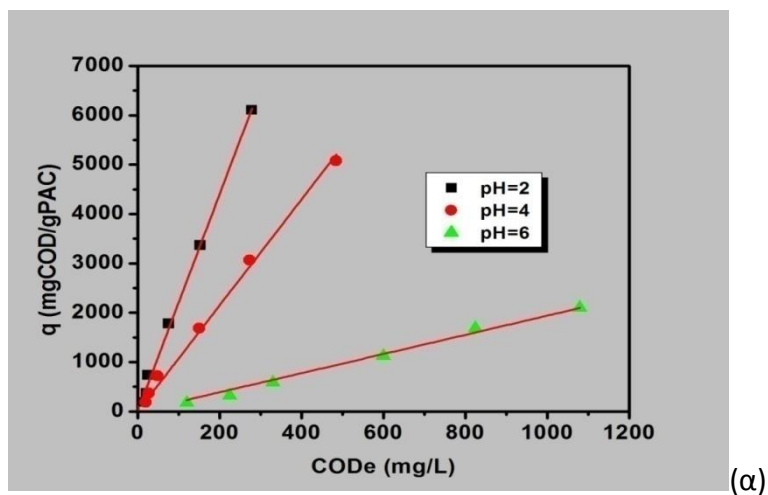
Τα Σχήματα 4.2.2α,β,γ παρουσιάζουν τα προηγούμενα διαγράμματα εκφρασμένα σε μορφή ισοθέρων που συσχετίζουν την παραμένουσα συγκέντρωση COD_e με τη φόρτιση q του προσροφητικού υλικού για τον άνθρακα PAC, GACa και GACb. Παρατηρούμε τη γραμμική συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων και οι γραμμές παριστούν το μοντέλο γραμμικής ισόθερμης. Οι συντελεστές κατανομής K_c και συσχέτισης δίνονται στον Πίνακα 4.2.1. Οι τελευταίοι δείχνουν την πολύ ικανοποιητική προσέγγιση με τη γραμμική ισόθερμη. Οι τιμές K_c επηρεάζονται από τον τύπο άνθρακα και το pH.

Πίνακας 4.2.1: Παράμετροι της γραμμικής ισόθερμης για τα τρία προσροφητικά υλικά σε διάφορες τιμές pH και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης.

Προσροφητικό		pH=2	pH=4	pH=6
PAC	K _c	21.99	10.74	1.94
	R ²	0.997	0.995	0.990
GACa	K _c	1.33	0.83	0.54
	R ²	0.990	0.990	0.994
GACb	K _c	4.70	2.32	1.25
	R ²	0.994	0.991	0.992



Σχήμα 4.2.1: Επίδραση της ποσότητας ενεργού άνθρακα στην απομάκρυνση % της μελανοϊδίνης κατά τη διεργασία της προσρόφησης σε τιμές pH=2,4,6. (α) άνθρακας PAC, (β) άνθρακας GACa), (γ) άνθρακας GACb.



Σχήμα 4.2.2: Τα προηγούμενα διάγραμμα εκφρασμένα σε μορφή ισοθέρμων που συσχετίζουν την παραμένουσα συγκέντρωση CODe με τη φόρτιση q του προσροφητικού υλικού, (α) άνθρακας PAC, (β) άνθρακας GACa, (γ) άνθρακας GACb. Οι γραμμές παριστούν το μοντέλο γραμμικής ισόθερμης.

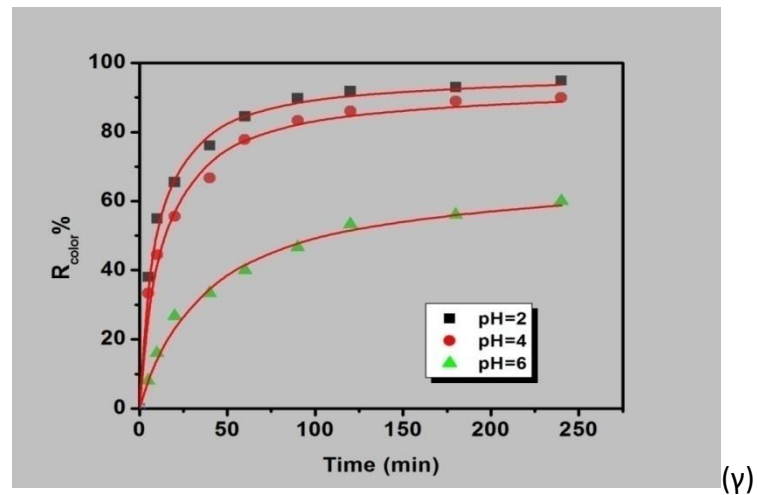
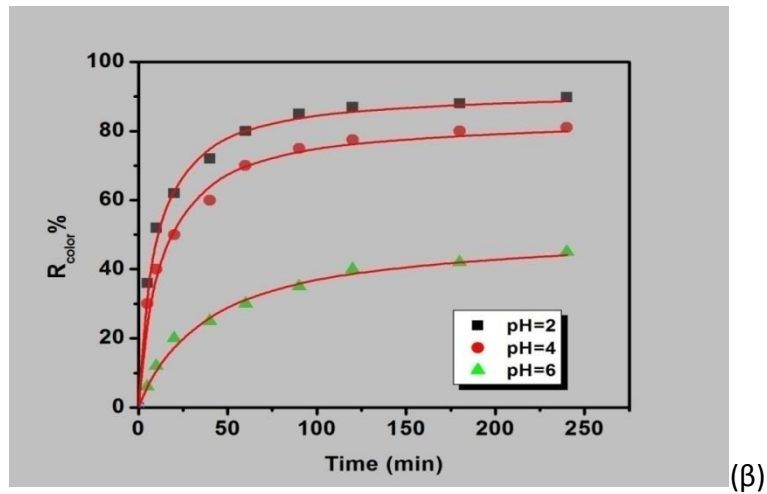
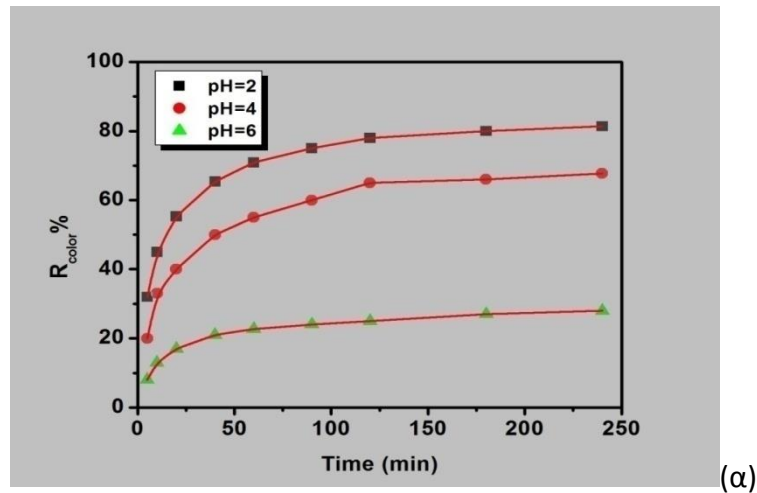
4.2.2 Κινητική μελέτη της προσρόφησης

Στα Σχήματα 4.2.3α,β,γ παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση % της μελανοϊδίνης σε pH=2,4,6, για ποσότητες PAC 0.005, 0.01 και 0.02 g αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι η χαμηλή τιμή pH και η αύξηση της μάζας του άνθρακα έχει θετικά αποτελέσματα, όπως αναμενόταν και από τα αποτελέσματα ισορροπίας. Επίσης, σε χρόνο 60 min επιτυγχάνεται απομάκρυνση ~90% που δείχνει μια σχετικά γρήγορη διεργασία.

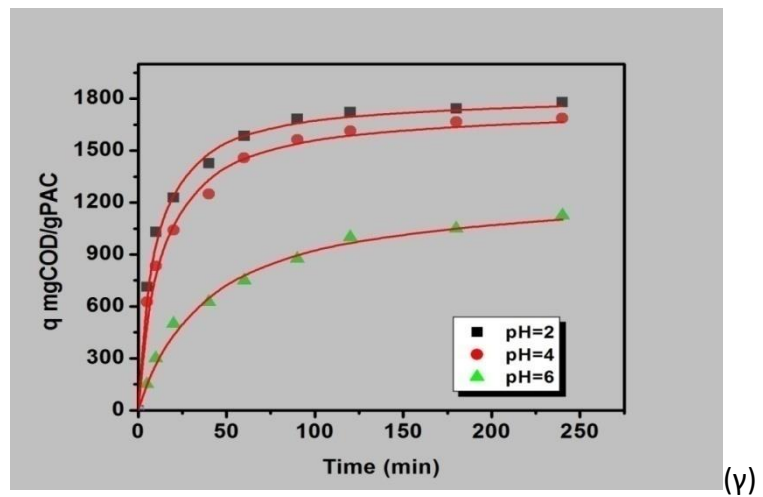
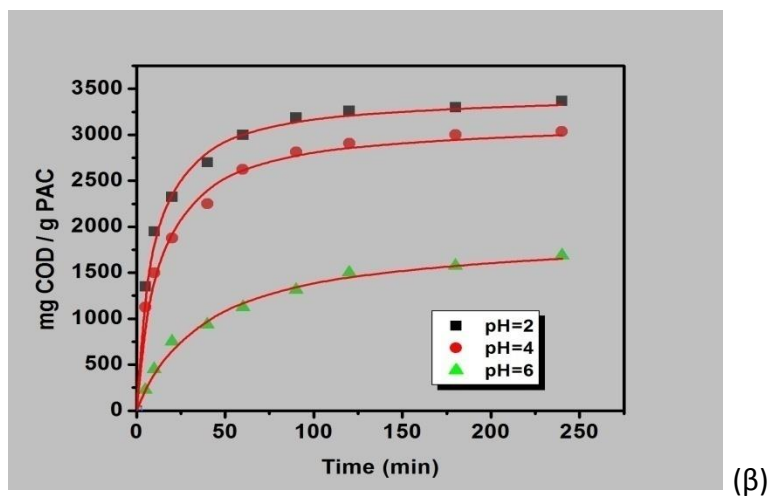
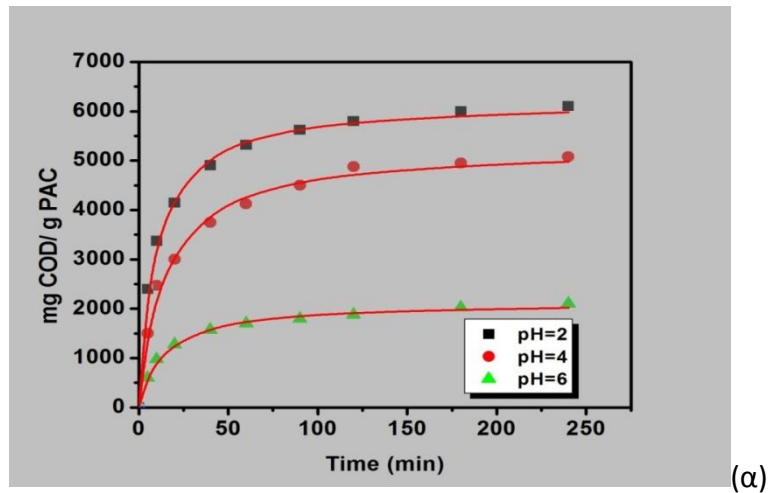
Τα Σχήματα 4.2.4α,β,γ παρουσιάζουν τα προηγούμενα διαγράμματα εκφρασμένα σε φόρτιση q του προσροφητικού υλικού, για ποσότητες PAC 0.005, 0.01 και 0.02 g αντίστοιχα. Οι καμπύλες παριστούν το κινητικό μοντέλο ψευδό-δεύτερης τάξης. Οι παράμετροι του μοντέλου και οι συντελεστές συσχέτισης δίνονται στον Πίνακα 4.2.2. Οι τελευταίοι δείχνουν την πολύ ικανοποιητική προσέγγιση πειραματικών και θεωρητικών σημείων. Γενικά, οι σταθερές ρυθμού αντίδρασης (k_2) αυξάνονται με την αύξηση της ποσότητας ροφητικού, ενώ οι φορτίσεις ισορροπίας (q_e) μειώνονται λόγω των αυξημένων θέσεων δέσμησης.

Πίνακας 4.2.2: Παράμετροι του μοντέλου ψευδό-δεύτερης τάξης για ενεργό άνθρακα (PAC) σε διάφορες τιμές pH και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης.

Προσροφητικό		pH=2	pH=4	pH=6
PAC=0.005	q_e	6199.03	5260.32	2126.65
	k_2	1.82E-05	1.40E-05	3.58E-05
	R^2	0.996	0.993	0.995
PAC=0.01	q_e	3439.91	3141.96	1906.26
	k_2	3.47E-05	2.74E-05	1.42E-05
	R^2	0.995	0.990	0.994
PAC=0.02	q_e	1817.67	1745.53	1270.84
	k_2	6.56E-05	4.94E-05	2.14E-05
	R^2	0.995	0.990	0.994



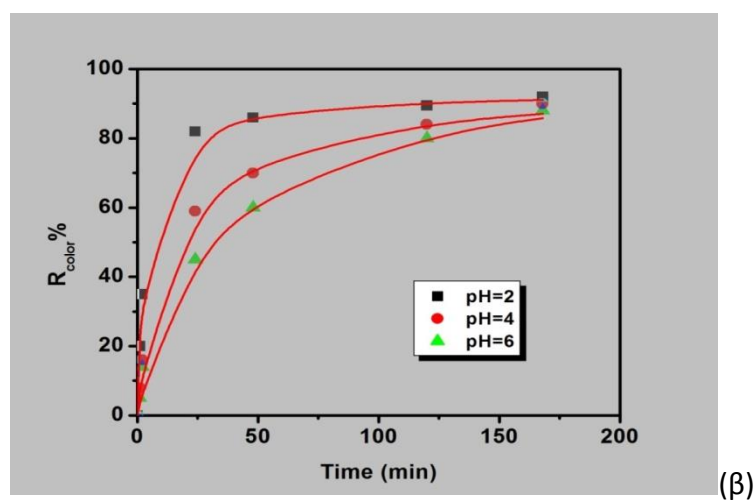
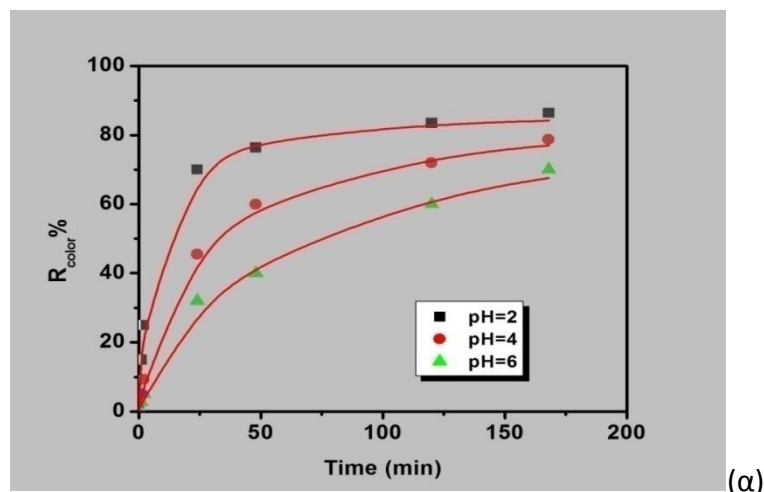
Σχήμα 4.2.3: Κινητική μελέτη της απομάκρυνσης % της μελανοΐδινης κατά την προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα σε pH=2,4,6, (α) PAC=0.005 g (β) PAC=0.01 g και (γ) PAC=0.02 g.



Σχήμα 4.2.4: Τα προηγούμενα διαγράμματα εκφρασμένο σε φόρτιση COD του προσροφητικού υλικού q . Οι γραμμές παριστούν το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, (α) $PAC=0.005$ g (β) $PAC=0.01$ g και (γ) $PAC=0.02$ g.

Στα Σχήματα 4.2.5α,β παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση % της μελανοϊδίνης σε pH=2,4,6, για ποσότητες GACa 0.1 και 0.2 g αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι η χαμηλή τιμή pH και η αύξηση της μάζας του άνθρακα έχει θετικά αποτελέσματα, όπως αναμενόταν και από τα αποτελέσματα ισορροπίας. Επίσης, σε χρόνο 60 min επιτυγχάνεται απομάκρυνση ~90% που δείχνει μια σχετικά γρήγορη διεργασία.

Τα Σχήματα 4.2.6α,β παρουσιάζουν τα προηγούμενα διαγράμματα εκφρασμένα σε φόρτιση q του προσροφητικού υλικού, για ποσότητες GACa 0.1 και 0.2 g αντίστοιχα. Οι καμπύλες παριστούν το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Οι παράμετροι του μοντέλου και οι συντελεστές συσχέτισης δίνονται στον Πίνακα 4.2.3. Οι τελευταίοι δείχνουν την πολύ ικανοποιητική προσέγγιση πειραματικών και θεωρητικών σημείων. Γενικά, οι σταθερές ρυθμού αντίδρασης (k_2) αυξάνονται με την αύξηση της ποσότητας

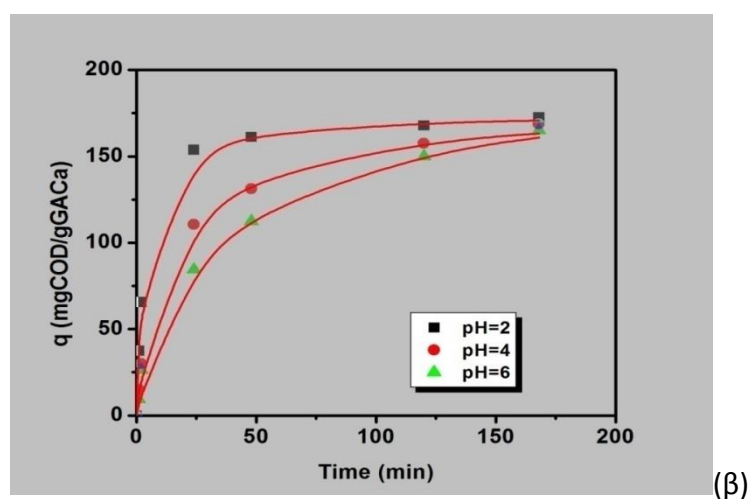
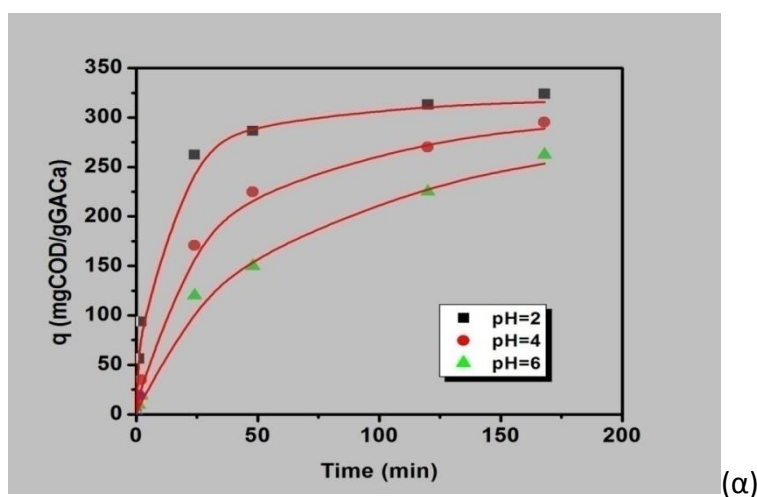


Σχήμα 4.2.5: Κινητική μελέτη της απομάκρυνσης % της μελανοϊδίνης κατά την προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα GACa σε τιμές pH=2,4,6 (α) =0.1 g, (β)=0.2 g.

ροφητικού, ενώ οι φορτίσεις ισορροπίας (q_e) μειώνονται λόγω των αυξημένων θέσεων δέσμευσης.

Πίνακας 4.2.3: Παράμετροι του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για ενεργό άνθρακα GACa σε διάφορες τιμές pH και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης.

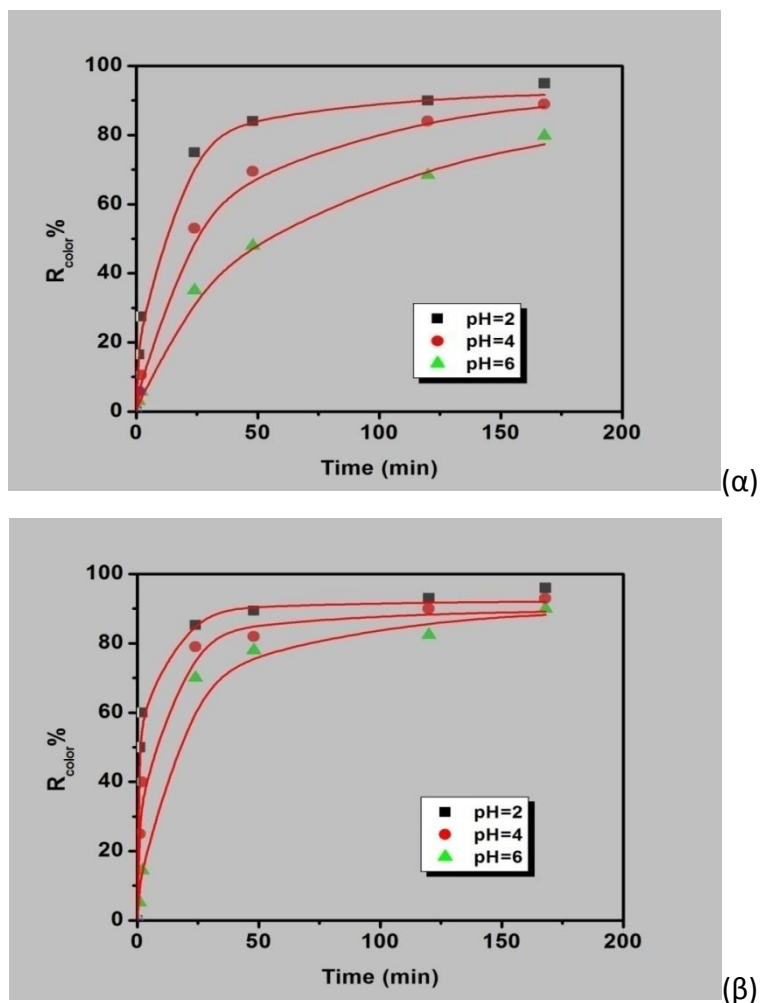
Προσορητικό		pH=2	pH=4	pH=6
GACa =0.1	q_e	325.34	325.23	327.22
	k_2	5.94E-04	1.45E-04	6.25E-05
	R^2	0.998	0.998	0.993
GACa=0.2	q_e	174.22	176.74	189.26
	k_2	1.68E-03	4.08E-04	1.79E-04
	R^2	0.999	0.995	0.991



Σχήμα 4.2.6: Το προηγούμενο διάγραμμα εκφρασμένο σε φόρτιση COD του προσροφητικού υλικού q . Οι γραμμές παριστούν το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Στα Σχήματα 4.2.7α,β παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση % της μελανοϊδίνης σε pH=2,4,6, για ποσότητες GACa 0.1 και 0.2 g αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι η χαμηλή τιμή pH και η αύξηση της μάζας του άνθρακα έχει θετικά αποτελέσματα, όπως αναμενόταν και από τα αποτελέσματα ισορροπίας. Επίσης, σε χρόνο 60 min επιτυγχάνεται απομάκρυνση ~90% που δείχνει μια σχετικά γρήγορη διεργασία.

Τα Σχήματα 4.2.8α,β παρουσιάζουν τα προηγούμενα διαγράμματα εκφρασμένα σε φόρτιση q του προσροφητικού υλικού, για ποσότητες GACa 0.1 και 0.2 g αντίστοιχα. Οι καμπύλες παριστούν το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Οι παράμετροι του μοντέλου και οι συντελεστές συσχέτισης δίνονται στον Πίνακα 4.2.4. Οι τελευταίοι δείχνουν την πολύ ικανοποιητική προσέγγιση πειραματικών και θεωρητικών σημείων. Γενικά, οι σταθερές ρυθμού αντίδρασης (k_2) αυξάνονται με την αύξηση της ποσότητας

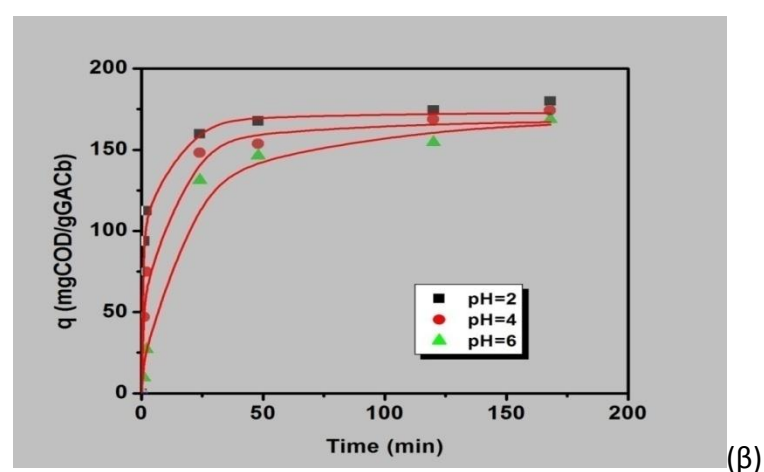
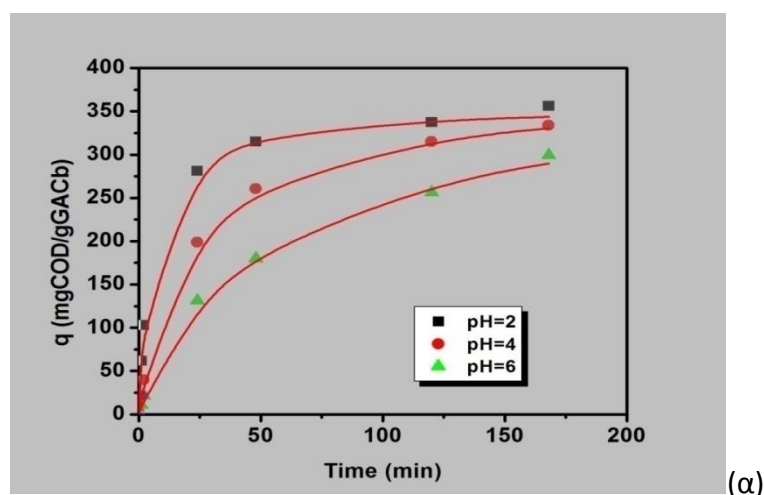


Σχήμα 4.2.7: Κινητική μελέτη της απομάκρυνσης % της μελανοϊδίνης κατά την προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα GACb σε τιμές pH=2,4,6 (α) =0.1 g, (β)=0.2 g.

ροφητικού, ενώ οι φορτίσεις ισορροπίας (q_e) μειώνονται λόγω των αυξημένων θέσεων δέσμευσης.

Πίνακας 4.2.4: Παράμετροι του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για ενεργό άνθρακα GACb σε διάφορες τιμές pH και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης.

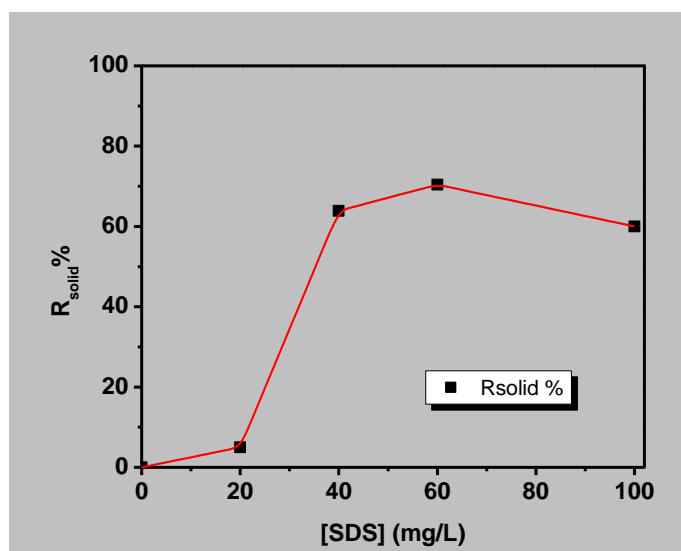
Προσοφητικό		pH=2	pH=4	pH=6
GACb=0.1	q_e	354.28	370.24	372.84
	k_2	5.43E-04	1.34E-04	5.58E-05
	R^2	0.997	0.999	0.996
GACb=0.2	q_e	173.56	169.69	174.92
	k_2	6.01E-03	2.22E-03	5.95E-04
	R^2	0.993	0.995	0.995



Σχήμα 4.2.8: Το προηγούμενο διάγραμμα εκφρασμένο σε φόρτιση COD του προσροφητικού υλικού q . Οι γραμμές παριστούν το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

4.2.3 Μελέτη της επίδρασης του συλλέκτη στην ασυνεχή επίπλευση

Παρακάτω (Σχήμα 4.2.9) παρουσιάζεται η επίδραση του συλλέκτη στην επίπλευση του PAC στην υβριδική συσκευή. Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 2,5 L αποβλήτου στα οποία προστέθηκε 1 g PAC σε pH=2, όπου και αφέθηκε να προσροφήσει για 1 ώρα, με τη βοήθεια ανάμιξης. Όπως φαίνεται και στο σχήμα η επίπλευση των στερεών φτάνει σε ένα μέγιστο, ενώ με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του συλλέκτη το ποσοστό επίπλευσης μειώνεται.



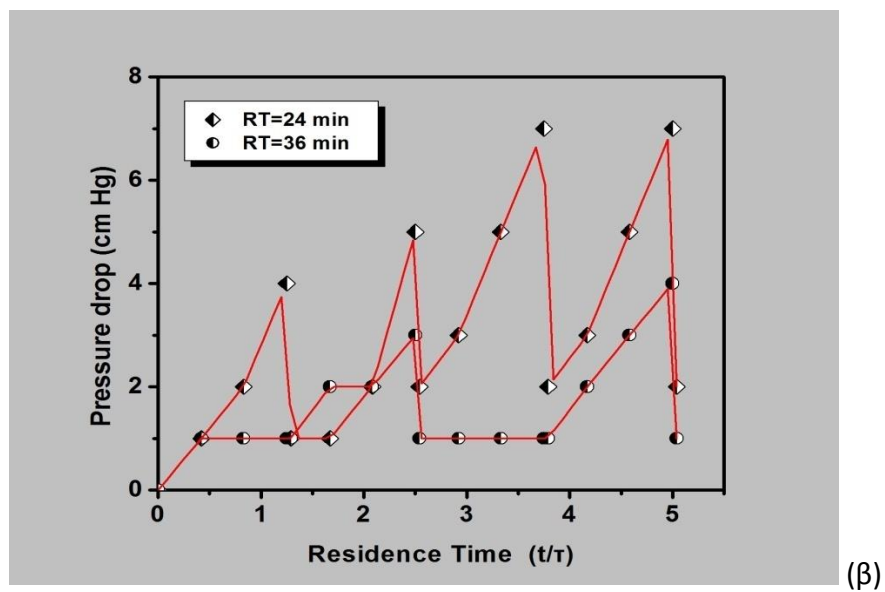
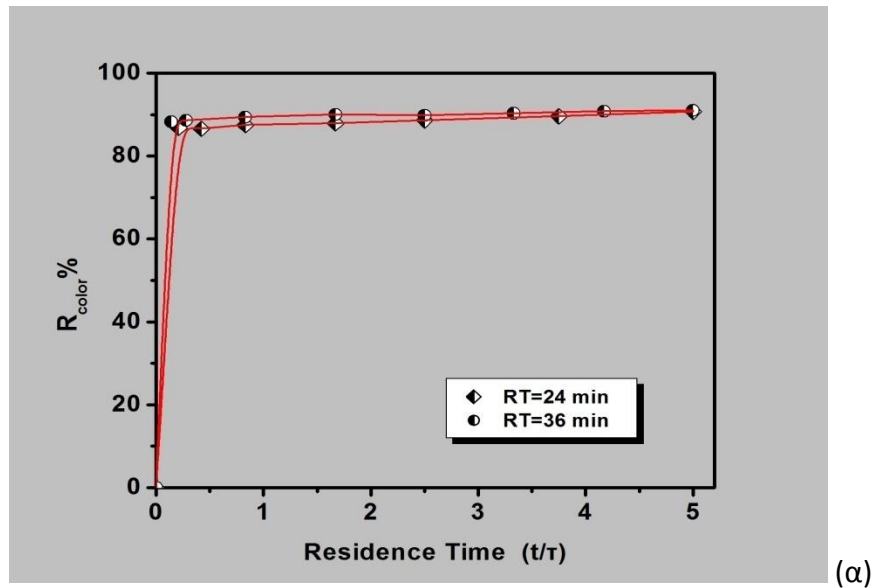
Σχήμα 4.2.9: Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του συλλέκτη στην απομάκρυνση στερεών κατά τη διεργασία της επίπλευσης.

4.2.4 Μελέτη λειτουργίας της υβριδικής συσκευής επίπλευσης-διήθησης

Παρακάτω (Σχήμα 4.2.10α) παρουσιάζεται η μελέτη επίδρασης του χρόνου παραμονής του αποβλήτου στη λειτουργία της υβριδικής συσκευής. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε pH=2, [SDS]=120mg/L και ποσότητα 2g PAC/2.5L αποβλήτου σε 2 διαφορετικούς χρόνους παραμονής 24min (συνολικός χρόνος πειράματος 2h) και 36min (συνολικός χρόνος πειράματος 3h).

Να σημειωθεί πως λόγω της μη ολικής επίπλευσης του PAC παρουσιάστηκε συσσώρευση του στήλη όπου και προκάλεσε απόφραξη των φίλτρων εξόδου. Το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε με εφαρμογή αντίστροφος ροής αέρα για 30sec ανά 30min (για χρόνο παραμονής 24min) και 30 sec ανά 1h (για χρόνο παραμονής 36min).

Παρατηρούμε πως για όλη τη διάρκεια του πειράματος η απομάκρυνση του χρωματικού φορτίου παρέμεινε σταθερή.

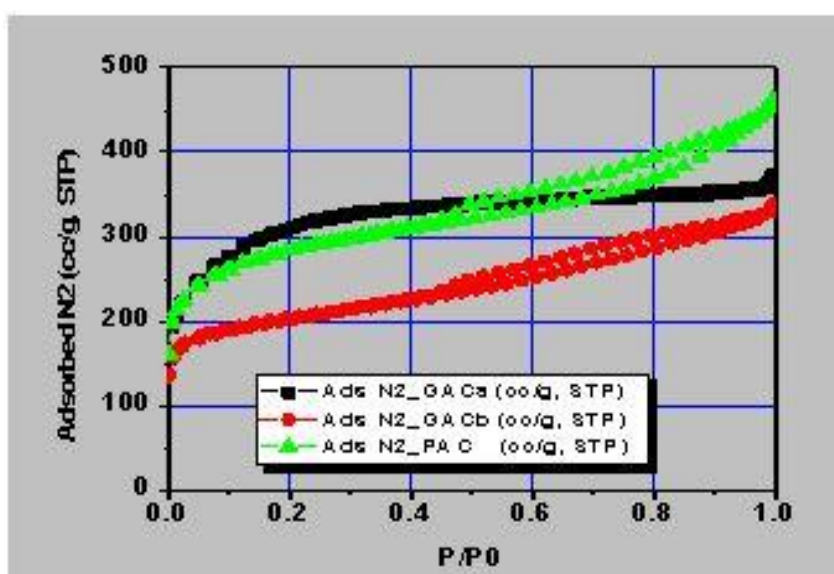


Σχήμα 4.2.10: Μελέτη επίδρασης του χρόνου παραμονής του αποβλήτου στη λειτουργία της υβριδικής συσκευής

4.3. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των ενεργών ανθράκων

4.3.1 Μελέτη του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου των ενεργών ανθράκων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.3.1. ενώ οι ειδικές επιφάνειες και παράγοντες του πορώδους στον Πίνακα 4.3.1. Οι ισόθερμες του εμπορικού άνθρακα GACa είναι τυπικές του τύπου I (σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση της IUPAC) που αντιπροσωπεύει μικροπορώδη υλικά. Όμως, η ισόθερμη παρουσιάζει μια μικρή πρόσληψη αζώτου για $P/P_0 > 0,95$ που δείχνει την παρουσία εξωτερικής επιφάνειας και/ή πορώδους.



Σχήμα 4.3.1 Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου των ενεργών ανθράκων.

Πίνακας 4.3.1 Ειδικές επιφάνειες και παράγοντες του πορώδους

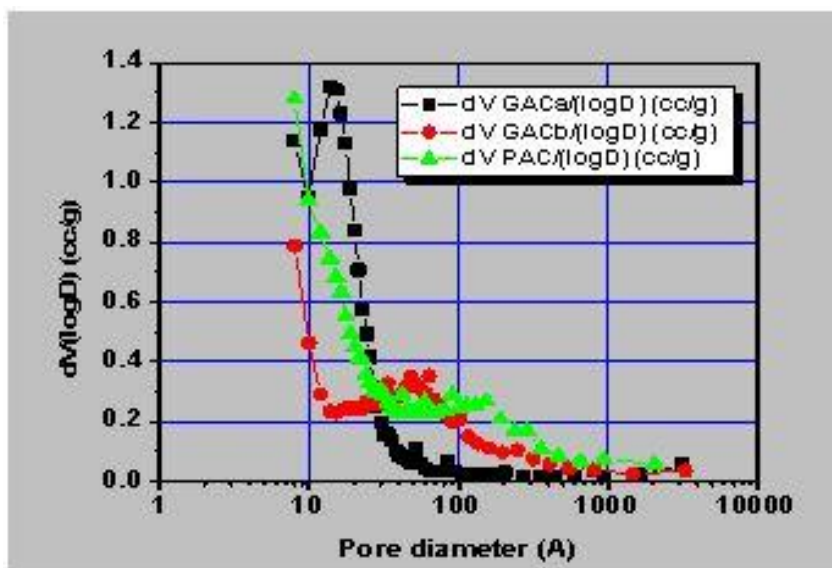
	Carbon GACa	Carbon GACb	Carbon PAC
BET Surface Area, S_{BET} (m^2/g)	1132	741	1034
Total pore volume, V_t (cm^3/g) (at $P/P_0=0.99$)	0.576	0.524	0.715
Micropore volume, V_{mic} (cm^3/g)	0.353	0.183	0.26
Micropore area (m^2/g)	830.152	445.652	629.133
External surface (m^2/g)	301.873	295.621	405.408

Σε αντίθεση με την ξεκάθαρα μικροπορώδη φύση αυτού του ενεργού άνθρακα, η ισόθερμη προσρόφησης του PAC έδειξε ότι πρόκειται για ενεργό άνθρακα μεταξύ των τύπων I,II και IV υποδηλώνοντας την παρουσία μικροπορώδων αλλά και μέσο/μάκροπορώδων περιοχών. Το αρχικό μέρος της ισόθερμου παρουσιάζει μια σημαντική διακύμανση στην πρόσληψη αζώτου και μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως σχήμα τύπου I δείχνοντας την ύπαρξη μικροπόρων. Σε μέσες και μεγάλες σχετικές πιέσεις η ισόθερμη μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως τύπου IV, χαρακτηριστική υλικών, με ανάμικτη μικροπορώδη και μεσοπορώδη δομή. Ο βρόγχος υστέρησης τύπου H4 που παρατηρείται για ανηγμένες πιέσεις άνω του 0,5 μπορούν να αποδοθούν στην τριχοειδή συμπύκνωση (capillary condensation) στους στενούς με σχισμές μεσοπόρους, δείχνοντας ότι ο συγκεκριμένος άνθρακας παρουσιάζει μικροπορώδες και μεσοπορώδες. Τέτοιοι τύποι ισόθερμων παρατηρούνται συχνά σε ενεργούς άνθρακες και η σταδιακή αύξηση της πρόσληψης αζώτου αποδίδεται στο σχηματισμό ενός πολυμοριακού στρώματος καθώς η μερική πίεση (P/P_0) αυξάνει.

Η ισόθερμη προσρόφησης του GACb έδειξε ότι πρόκειται για άνθρακα αντίστοιχο των τύπων I,II,IV υποδηλώνοντας την ύπαρξη μικροπορώδων και μεσοπορώδων περιοχών, παρόμοια με την ισόθερμη προσρόφησης του PAC αλλά το εύρος του μικροπορώδους ήταν προφανώς περιορισμένο.

Οι καμπύλες κατανομής του μεγέθους των πόρων (από 5 μέχρι 100 Å) για τους τρεις ενεργούς άνθρακες που είναι βασισμένες στους BJH υπολογισμούς των δεδομένων προσρόφησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.3.2. Οι άνθρακες PAC και GACb παρουσιάζουν παρόμοια κατανομή μεγέθους πόρων με κύρια μέγιστα στα 5, 8 και 12 Å, ενώ ο GACa παρουσίασε μια κατανομή μεγέθους πόρων, τυπική ενός κυρίως μικροπορώδους άνθρακα.

Τα χαρακτηριστικά του πορώδους όπως καθορίζονται από τις ισόθερμες αζώτου, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.2. Υπάρχει διαφορά στην ειδική επιφάνεια, με μικρότερη αυτή του GACb ($742 \text{ m}^2/\text{g}$) και μεγαλύτερη αυτή του GACa ($1132 \text{ m}^2/\text{g}$), ενώ ο PAC παρουσιάζει μια μέτρια ειδική επιφάνεια της τιμής των $1034 \text{ m}^2/\text{g}$.



Σχήμα 4.3.2 Καμπύλες κατανομής του μεγέθους των πόρων.

Ο GACb παρουσιάζει το μικρότερο όγκο πόρων ($0.524 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ενώ ο GACa παρουσιάζει μεγάλο μικροπορώδη όγκο ($0.353 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) και σχετικά μικρό μεσοπορώδη όγκο σε σχέση με τους άλλους δύο άνθρακες ($0.223 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Ο PAC παρουσιάζει ένα μέσο μικροπορώδη όγκο ($0.260 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) αλλά επιπλέον, δείχνει και μεγάλο μεσοπορώδη όγκο ($0.455 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), το οποίο είναι αρκετά μεγαλύτερο από αυτό του GACb.

Πίνακας 4.3.2: Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας και όγκου πόρων για τους ενεργούς άνθρακες GACa, GACb και PAC.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	D_{BJH} (Å)
GACa	1132	0.576	0.223	0.353	1.8
GACb	742	0.524	0.341	0.183	45
PAC	1034	0.715	0.455	0.260	

4.3.2 Ανάλυση επιφανειακών οξυγονωμένων ομάδων

Εκτός από την επιφάνεια και το πορώδες, σημαντική είναι επίσης η προσβασιμότητα/κατανομή των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια των ανθράκων και για αυτό το λόγο αναλύθηκε και η επιφανειακή τους χημεία. Τα αποτελέσματα του

επιφανειακού pH των ενεργών ανθράκων υπολογισμένα από τα αποτελέσματα της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.3:

Πίνακας 4.3.3 Επιφανειακό pH των ενεργών ανθράκων

Sample	Left Limit	Right Limit	Area
Carbon GACa	3.3	3.8	0.04196
	4.8	5.2	0.00601
	6.3	6.9	0.109799
	8.6	9.2	0.160436
Carbon GACb	3.3	3.9	0.040052
	4.8	5.3	0.018799
	6.4	7.2	0.232999
	8.9	9.6	0.251985
Carbon PAC	3.7	4.4	0.208094
	5.7	6.5	0.20776
	7.5	8.2	0.063854
	9.3	10	0.313296

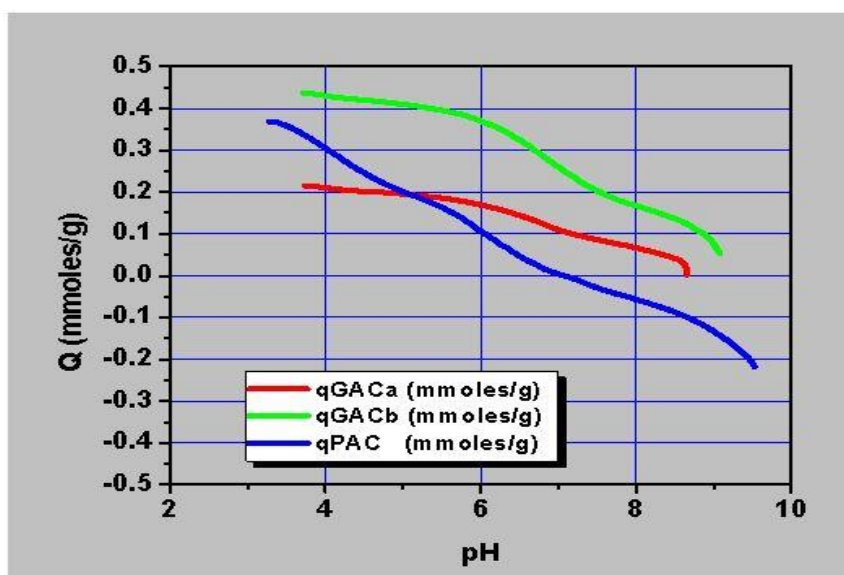
4.3.3 Μέθοδος Boehm

Πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις της τιτλοδότησης Boehm και βάση αυτών εκτιμήθηκε το ποσό των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων (λακτονικές, καρβοξυλικές, φαινολικές, και βασικές ομάδες). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.4.

Οι άνθρακες GACa και GACb περιείχαν μηδενικό ποσό καρβοξυλικών ομάδων και μειωμένο αριθμό συνολικών όξινων ομάδων. Αυτό επίσης επιβεβαιώθηκε, από την άνοδο της τιμής επιφανειακού pH και μετά από τις μετρήσεις της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης, όπου ο άνθρακας PAC ήταν πιο όξινος από τους άνθρακες GACa και GACb όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3.3. Από τα παραπάνω αποτελέσματα συνεπάγεται πως οι επιφανειακές ενεργές ομάδες οξυγόνου που μετρήθηκαν, όπως οι υδροξυλομάδες και καρβοξυλομάδες συνεισφέρουν στην επιφανειακή χημεία.

Πίνακας 4.3.4 Αποτελέσματα τιτλοδότησης Boehm.

Sample	-COOH	lactones	phenols	Total acid groups	Basic groups
GACa	0	0.0703	0.1312	0.20156	0.45938
GACb	0	0.0585	0.0586	0.11719	0.34219
PAC	0.31875	0	0.1734	0.49219	0.43594



Σχήμα 4.3.3 Οξύτητα ενεργών ανθράκων

4.3.4 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση

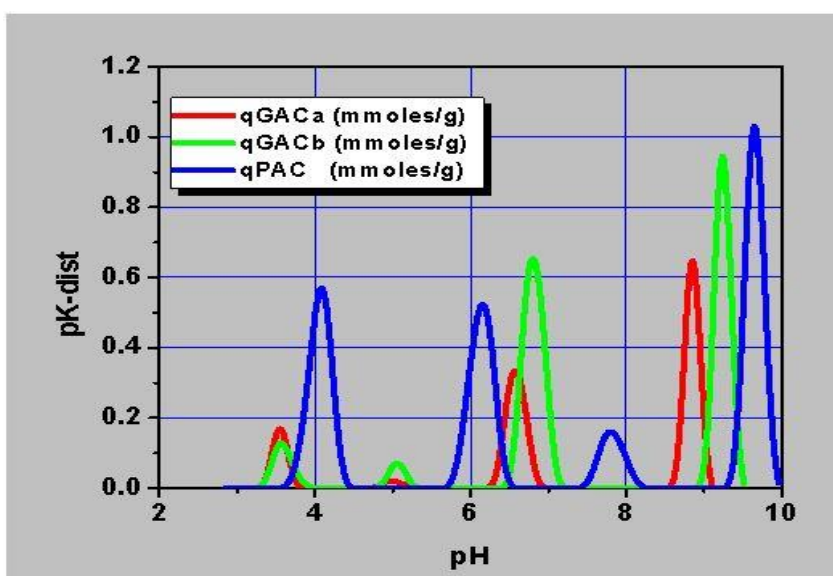
Η τιτλοδότηση των δειγμάτων έγινε σε ένα ευρύ φάσμα pH με χρήση ενός αυτόματου τιτλοδότη (μοντέλο T50 MettlerToledo) με σκοπό τον υπολογισμό του επιφανειακού φορτίου των υλικών. Το συνολικό επιφανειακό φορτίο Q (mmol/L), υπολογίζεται σε συνάρτηση με τη μεταβολή του pH με την εξής εξ 4.3.1:

$$Q = [CA - CB + (OH^-) - (H^+)] / W \quad (\text{εξ 4.3.1})$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.3.4 και οι τιμές τους στον Πίνακα 4.3.5.

Πίνακας 4.3.5: Αποτελέσματα ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Ο αριθμός ενεργών ομάδων του κάθε υλικού δίνονται μέσα στην παρένθεση (mmol/g).

sample	pH	pKa						Acid groups	Basic groups
		3.3-4.4	4.8-5.2	6.3-7.2	7.5-8.2	8.6-9.3	9.3-10		
GACa		0.0419	0.0060	0.1097		0.1604		0.1576	0.1604
GACb		0.0400	0.0188	0.2330		0.2519		0.2918	0.2519
PAC		0.2080	0.2077		0.0638		0.3133	0.4157	0.3771



Σχήμα 4.3.4 Αποτελέσματα ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης.

Από τα αποτελέσματα της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης των τριών ανθράκων που μελετήσαμε, προκύπτει ότι:

- Η μεσοπορώδης δομή των ανθράκων ακολουθεί τη σειρά PAC>GACb>GACa
- Οι όξινες ομάδες των ανθράκων ακολουθούν τη σειρά PAC>GACa>GACb
- Οι βασικές ομάδες των ανθράκων ακολουθούν τη σειρά GACb>PAC>GACa

Με αποτέλεσμα η ροφητική ικανότητα των ανθράκων ακολουθεί τη σειρά PAC>GACb>GACa.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Συμπεράσματα

Βασικός στόχος αυτής της μελέτης ήταν η ανάπτυξη μιας υβριδικής μεθόδου επεξεργασίας συνθετικού αποβλήτου που περιέχει μελανοΐδινες, ως εναλλακτική σε μεθόδους επεξεργασίας που ήδη έχουν χρησιμοποιηθεί. Συνδυάστηκαν οι διεργασίες της κροκίδωσης και της προσρόφησης ,μαζί με τη διεργασία της επίπλευσης σε μια υβριδική συσκευή.

Όσον αφορά την επεξεργασία με βάση την κροκίδωση, το τελικό προϊόν εξόδου μετά από επεξεργασία στην υβριδική συσκευή εμφανίζει υψηλές απομακρύνσεις χρωματικού φορτίου που φτάνουν το 80-90% επί του αρχικού χρώματος σε pH=5. Σημαντικό πλεονέκτημα επίσης είναι, το ότι η μέθοδος αφορά την ολική επεξεργασία του αποβλήτου σε μια πιλοτική συσκευή, κάτι που φέρνει αυτή τη μελέτη πιο πραγματικές συνθήκες. Βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η χρήση σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων σιδήρου (200mg/L) και πολυηλεκτρολύτη (100mg/L) αλλά και το ότι η μελέτη της πραγματοποιήθηκε σε συνθετικό και όχι σε πραγματικό απόβλητο. Παρόλα αυτά μελέτες που ήδη έχουν γίνει δείχνουν τα περιθώρια βελτιστοποίησης στη ποσότητα του σιδήρου που χρησιμοποιείται καθώς και ότι η μέθοδος της κροκίδωσης είναι λειτουργική και με πραγματικά απόβλητα [47,115]. Τέλος η ύπαρξη αδιάλυτης ποσότητας πολυηλεκτρολύτη στο μίγμα, δείχνει ότι η ποσότητά του μπορεί να μειωθεί χρησιμοποιώντας καλύτερες συνθήκες ανάμιξης και αραιότερα διαλύματα.

Παρόμοια, στην επεξεργασία με βάση την προσρόφηση τα ποσοστά απομάκρυνσης του χρωματικού φορτίου φτάνουν το 85-90% επί του αρχικού χρώματος σε pH=2 και στους 3 άνθρακες, ενώ παρόμοια αποτελέσματα δίνει ο PAC και σε υψηλότερα pH (4 και 6). Η εντός μικρού χρονικού διαστήματος προσρόφηση του χρώματος, η ανάγκη χρήσης σχετικά μικρών ποσοτήτων και ιδιαιτερότητα του PAC στο ότι μπορεί να επαναχρησιμοποιείται αφού αναγεννηθεί, καθιστά αυτή τη μέθοδο ιδιαίτερα ελκυστική. Σαν μειονέκτημα μπορούμε να αναφέρουμε τη μη ολική επίπλευση του PAC (70%). Και εδώ όμως, ερευνητικές μελέτες δείχνουν τα περιθώρια βελτιστοποίησης [116].

5.2 Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της όλης μελέτης, τα πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα της, καθώς και τη συνολικότερη έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί γύρω από την επεξεργασία αποβλήτων με μελανοϊδίνες προτείνεται:

- Η βελτιστοποίηση των συνθηκών ανάμιξης στην κροκίδωση με σκοπό τη μείωση των πολυηλεκτρολύτη και σιδήρου που χρησιμοποιείται.
- Η χρήση διαφορετικών πολυηλεκτρολυτών, θρομβωτικών και μέσων επίπλευσης με σκοπό την αποκόμιση καλύτερων αποτελεσμάτων.
- Η περαιτέρω μελέτη των συνθηκών επίπλευσης (παροχή αέρα) αλλά και ο η δοκιμή άλλων μεθόδων επίπλευσης στη στήλη με στόχο τη βελτιστοποίηση της μεθόδου.
- Η δοκιμή και άλλων προσροφητικών μέσων.
- Η μελέτη επεξεργασίας πραγματικών αποβλήτων.
- Η συνδυασμός της συσκευής επίπλευσης και με άλλες τεχνικές πέρα της κροκίδωσης και της προσρόφησης.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Ramezani, G.N. Darzi, M. Mohammadi, Removal of melanoidin from molasses spent wash using fly ash–clay adsorbents, *Kor. J. Chem. Eng.* 28 (2011) 1035–1041.
- [2] M.E. Ersahin, R.K. Dereli, H. Ozgun, B.G. Donmez, I. Koyuncu, M. Altinbas, I. Ozturk, Source based characterization and pollution profile of a baker's yeast industry, *Clean – Soil Air Water* 39 (2011) 543–548.
- [3] Z. Liang, Y. Wang, Y. Zhou, H. Liu, Z. Wu, Variables affecting melanoidins removal from molasses wastewater by coagulation/flocculation, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 382–389.
- [4] M. Peña, M. Coca, G. González, R. Rioja, M.T. García, Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone, *Chemosphere* 51 (2003) 893–900.
- [5] R. Chandra, R.N. Bharagava, V. Rai, Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation, *Bioresource Technol.* 99 (2008) 4648–4660.
- [6] V.O. Ojijo, M.S. Onyango, A. Ochieng, F.A.O. Otieno, Decolourization of melanoidin containing wastewater using South African coal fly ash, *Int. J. Civil Environ. Eng.* 2 (2010) 17–23.
- [7] G. González, M.M. Peña, M.T. García, M.A. Urueña, Decolorization of molasses effluents by coagulation–floculation process, *Zuckerindustrie* 124 (1999) 406–410.
- [8] C. Guimaraes, L. Bento, M. Mota, Biodegradation of colorants in refinery effluents. Potential use of the fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Int. Sugar J.* 101 (1999) 246–251.
- [9] V. Blonskaja, S. Zub, Possible ways for post treatment of biologically treated wastewater from yast factory, *J. Environ. Eng. Landsc.* 17 (2009) 189–197.

- [10] E.C. Bernardo, R. Egashira, J. Kawasaki, Decolorization of molasses' wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse, *Carbon* 35 (1997) 1217–1221.
- [11] M.S. Onyango, J. Kittinya, N. Hadebe, V.O. Ojijo, A. Ochieng, Sorption of melanoidin onto surfactant modified zeolite, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 17 (2011) 385–395.
- [12] Z. Liang, Y. Wang, Y. Zhou, H. Liu, Z. Wu, Stoichiometric relationship in the coagulation of melanoidins-dominated molasses wastewater, *Desalination* 250 (2010) 42–48.
- [13] J. Dwyer, P. Griffiths, P. Lant, Simultaneous colour and DON removal from sewage treatment plant effluent: alum coagulation of melanoidin, *Water Res.* 43 (2009) 553–561.
- [14] V.P. Migo, E.J. Del Rosario, M. Matsumura, Flocculation of melanoidins induced by inorganic ions, *J. Ferment. Bioeng.* 83 (1997) 287–291.
- [15] J. Dwyer, P. Lant, Biodegradability of DOC and DON for UV/H₂O₂ pre-treated melanoidin based wastewater, *Biochem. Eng. J.* 42 (2008) 47–54.
- [16] P. Cañizares, M. Hernández, M.A. Rodrigo, C. Saez, C.E. Barrera, G. Roa, Electrooxidation of brown-colored molasses wastewater. Effect of the electrolyte salt on the process efficiency, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1298–1301.
- [17] M. Kobya, S. Delipinar, Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 1133–1140.
- [18] A. Battimelli, D. Loisel, D. Garcia-Bernet, H. Carrere, J.P. Delgenes, Combined ozone pretreatment and biological processes for removal of colored and biorefractory compounds in wastewater from molasses fermentation industries, *J. Chem. Technol. Biot.* 85 (2010) 968–975.

- [19] S. Kalyuzhnyi, M. Gladchenko, E. Starostina, S. Shcherbakov, B. Versprille, Integrated biological (anaerobic–aerobic) and physico-chemical treatment of baker's yeast wastewater, *Water Sci. Technol.* 52 (2005) 273–280.
- [20] S. Jiranuntipon, Dicoloration d'effluents de distillerie par un consortium microbien, PhD Thesis, Laboratoire de Génie Chimique l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 6 Mars, 2009.
- [21] T.J. Painter, Carbohydrate polymers in food preservation: an integrated view of the Maillard reaction with special reference to discoveries of preserved foods in *Sphagnum*-dominated peat bogs, *Carbohydr. Polym.* 36 (1998) 335–347.
- [22] V. Kumar, L. Wati, P. Nigam, I.M. Banat, G. MacMullan, D. Singh, R. Marchant, Microbial decolourisation and bioremediation of anaerobically digested molasses spent wash effluent by aerobic bacterial culture, *Microbios* 89 (1997) 81–90.
- [23] C.S. Agarwal, G.S. Pandey, Soil pollution by spent wash discharge: depletion of manganese (II) and impairment of its oxidation, *J. Environ. Biol.* 15 (1994) 49–53.
- [24] M. Miwa, T. Watanabe, T. Kawasumi, F. Hayase, Protective Effects of Melanoidins Derived from Soy Sauce and Soy Paste on NO-Induced DNA Damage, *Food Sci. Technol. Res.* 8 (2002) 231-234.
- [25] R.C. Borrelli, C. Mennella, F. Barba, M. Russo, G.L. Russo, K. Krome, H.F. Erbersdobler, V. Faist, V. Fogliano, Characterization of coloured compounds obtained by enzymatic extraction of bakery products, *Food Chem. Toxicol.* 41 (2003) 1367–1374.
- [26] J.E. Hodge, Chemistry of browning reactions in model systems, *J. Agr. Food Chem.* 1 (1953) 928–943.

- [27] T. Hayashi, M. Namiki, Role of sugar fragmentation in an early stage browning of amino-carbonyl reaction of sugar with amino acid, *Agric. Biol. Chem.* 50 (1986) 1965–1970.
- [28] F. Hayase, M. Sato, H. Tsuchida, H. Kato, Volatile components formed by thermal degradation of non-dialyzable melanoidin prepared from a sugar–butylamine reaction system, *Agric. Biol. Chem.* 46 (1982) 2987–2996.
- [29] L.B. Fay, H. Brevard, Contribution of mass spectrometry to the study of the Maillard reaction in food, *Mass Spectrom Rev.* 24 (2005) 487-507.
- [30] R. Ikan, T. Dorsey, I.R. Kaplan, Characterization of natural and synthetic humic substances (melanoidins) by stable carbon and nitrogen isotope measurements and elemental compositions, *Anal. Chim. Acta* 232 (1990) 11–18.
- [31] R. Ikan, P. Ioselis, Y. Rubinsztain, Z. Aizenshtat, I. Miloslavsky, S. Yariv, R. Pugmire, L.L. Anderson, W.R. Woolfenden, I.R. Kaplan, T. Dorsey, K.E. Peters, J.J. Boon, J.W. de Leeuw, R. Ishiwatari, S. Morinaga, S. Yamamoto, T. Macihara, M. Muller-Vonmoos, A. Rub, Chemical, isotopic, spectroscopic and geological aspects of natural and synthetic humic substances, *Sci. Total Environ.* 117/118 (1992) 1–12.
- [32] S.R. Larter, A.G. Douglas, Melanoidins-kerogen precursors and geochemical lipid sink: A study using pyrolysis gas chromatography (PGC), *Geochim. Cosmochim. Ac.* 44 (1980) 2087–2095.
- [33] F. Hayase, S.B. Kim, H. Kato, Decolourisation and degradation products of the melanoidin by hydrogen peroxide, *Agric. Biol. Chem.* 48 (1984) 2711–2717.
- [34] F. Hayase, S.B. Kim, H. Kato, Analyses of the chemical structures of melanoidins by ^{13}C NMR, ^{13}C and ^{15}N CP-MAS NMR spectrometry, *Agric. Biol. Chem.* 50 (1986) 1951–1957.

- [35] B. Cämmerer, V. Jalyschkov, L.W. Kroh, Carbohydrate structures as part of the melanoidin skeleton, *Int. Congr. Ser.* 1245 (2002) 269–273.
- [36] T.I. Liakos, N.K. Lazaridis, Melanoidin removal from molasses effluents by adsorption, *J. Water Process Eng.* 10 (2016) 156-164.
- [37] J. Dahiya, D. Singh, P. Nigam, Decolourisation of synthetic and spentwash melanoidins using the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* JAG-40, *Bioresource Technol.* 78 (2001) 95–98.
- [38] S. Kahraman, O. Yeşilada, Decolorization and bioremediation of molasses wastewater by white-rot fungi in a semi-solid-state condition, *Folia Microbiol.* 48 (2003) 525–528.
- [39] C. Raghukumar, D. D’Souza-Ticlo, A.K. Verma, Treatment of colored effluents with lignin-degrading enzymes: An emerging role of marine-derived fungi, *Crit. Rev. Microbiol.* 34 (2008) 189-206.
- [40] N. Naik, K.S. Jagadeesh, M.N. Noolvi, Enhanced degradation of melanoidin and caramel in biomethanated distillery spentwash by microorganisms isolated from mangroves, *Iranica J. Ener. Environ.* 1 (2010) 347-351.
- [41] S. Mohana, C. Desai, D. Madamwar, Biodegradation and decolourization of anaerobically treated distillery spent wash by a novel bacterial consortium, *Bioresource Technol.* 98 (2007) 333–339.
- [42] S. Jiranuntipon, S. Chareonpornwattana, S. Damronglerd, C. Albasi, M.L. Delia, Decolorization of molasses wastewater from distilleries using bacterial consortium, *J. Ind. Microbiol. Biot.* 35 (2008) 1313–1321.
- [43] M. Peña, M. Coca, G. González, R. Rioja, M.T. García, Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone, *Chemosphere* 51 (2003) 893–900.

- [44] Y.F. Zeng, Z.L. Liu, Z.Z. Qin, Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 682–687.
- [45] J.D. Victorio, D.P. Buquiran, E.J. del Rosario, Decolorization of glucose-glycine melanoidin as model color pollutant using ozonation and bacterial treatment, *Phillip. J. Sci.* 136 (2007) 65-73.
- [46] Y. Zhou, Z. Liang, Y. Wang, Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulphate, *Desalination* 225 (2008) 301–311.
- [47] T.I. Liakos, N.K. Lazaridis, Melanoidins removal from simulated and real wastewaters by coagulation and electro-flotation, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 269–277.
- [48] M. Kobya, E. Gengec, Decolourization of melanoidins by a electrocoagulation process using aluminium electrodes, *Environ. Technol.* 33 (2012) 2429–2438.
- [49] M. Wagh, P. Nemade, Treatment of Distillery Spent Wash by Using Chemical Coagulation (CC) and Electro -coagulation [EC], *Am. J. Environ. Prot.* 3 (2015) 159-163.
- [50] Metcalf & Eddy, G. Tchobanoglous, F. L. Barton, H. D. Stensel, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, fourth ed., McGraw-Hill Co., Boston, 2003.
- [51] Nalco Chemical Company, D. Flynn, *The NALCO Water Handbook*, second ed., McGraw-Hill Co. Inc, New York, 1988.
- [52] Degremont S.A., Lyonnaise des Eaux-Dumez, *Water treatment handbook*, seventh ed., Paris, 2007.
- [53] Kurita, *Handbook of water treatment*, second ed., Kurita Water Industries LTD., Tokyo, 1999.

- [54] https://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential (accessed 23.03.2017).
- [55] <http://community.dur.ac.uk/sharon.cooper/lectures/colloids/interfacesweb1.html> (accessed 23.03.2017).
- [56] <http://www.sswm.info/content/coagulation-flocculation> (accessed 23.03.2017).
- [57] <http://tramfloc.com/water-treatment-polymers/>
- [58] <http://www.hoochem.com/uploads/images/201607/5de16cd8bc1.jpg> (accessed 23.03.2017).
- [59] <http://www.hoochem.com/uploads/images/201607/1468986198943041.jpg> (accessed 23.03.2017).
- [60] J. Gregory, C. R. O'Melia, Fundamentals of flocculation, Crit. Rev. Env. Cont, 19 (1989) 185-230.
- [61] L. Svarovsky, Solid-Liquid Separation, second ed, Butterworths, London, 1981.
- [62] M. von Smoluchowski, Experiments on a mathematical theory of kinetic coagulation of colloid solutions, Z. Phys. Chem. 92 (1917) 129–168.
- [63] Z. Yang, H. Yang, Z. Jiang, X. Huang, H. Li, A. Li, R. Cheng, A new method for calculation of flocculation kinetics combining Smoluchowski model with fractal theory, Colloid Surface A 423 (2013) 11–19.
- [64] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, third ed, Wiley India Pvt. Limited, 2006.
- [65] <https://www.desotec.com/wp-content/uploads/2013/07/activated-carbon-powder-300x156.jpg> (accessed 23.03.2017).

- [66] <http://www.pacificwater.com.au/wp-content/uploads/canstockphoto18692446.jpg>
- [67] V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, J. Environ. Manage. 90 (2009) 2313–2342.
- [68] http://www.yardneyfilters.com/images/features/ID2_Yardney-003_595x400.jpg
(accessed 23.03.2017).
- [69] L. Largitte, R. Pasquier, A review of the kinetics adsorption moelsand their application to the adsorptionof lead by an activated carbon, Chem. eng. res. des. 109 (2016) 495–504.
- [70] J. Crank, Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, London, 1975.
- [71] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Meyers Jr., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organite zeolithes. II. Kinetics, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2836-2848.
- [72] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) 31–60.
- [73] H. Freundlich, W.J. Helle, Ubbber die adsorption in lösungen, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 2–28.
- [74] S.Lagergren, Zur theorie Der Sogenannten adsorptiongeloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens.Handlingar, 24 (1898) 1–39.
- [75] Y.S. Ho, D.A.J. Wase, C.F. Forster, Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent, Water SA 22 (1996) 219–224.

[76] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo second order model for sorption process, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.

[77] A.G. Ritchie, Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids, *J. Chem. Soc., Farad. T. 1: Phys. Chem. Condens. Phases* 73 (1977) 1650–1653.

[78] I. Langmuir, Adsorption of gases on glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.

[79] S.Y. Elovich, O.G. Larinov, Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Otd. Khim. Nauk.* 2 (1962) 209–216.

[80] B. Crittenden, W. J. Thomas, *Adsorption Technology and Design*, Butterworth-Heinemann, Oxford-Boston, 1998

[81] B. Yazar, Flotation, in: Wiley-VCH (Ed.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2005.

[82] P.T.L. Koh, M.P. Schwarz, CFD modelling of bubble–particle collision rates and efficiencies in a flotation cell, *Miner. Eng.* 16 (2003) 1055–1059.

[83] R.Crawford, J. Ralston, The Influence of Particle Size and Contact Angle in Mineral Flotation, *Int. J. Miner. Process.* 23 (1988) 1-24.

[84] http://en.citizendium.org/wiki/Induced_gas_flotation (accessed 23.03.2017).

[85] <https://www.911metallurgist.com/blog/froth-flotation-process> (accessed 23.03.2017).

- [86] http://www.komline.com/docs/dissolved_air_flotation.html (accessed 23.03.2017).
- [87] <http://www.titanindia.com/images/electroflotation-reactor.jpg> (accessed 23.03.2017).
- [88] Ε.Ν Πελέκα, Μελέτη υδραυλικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών συνδυασμένου συστήματος επίπλευσης/μικροδιήθησης, PhD Thesis, Εργαστήριο Γενικής & Ανόργανης Χημικής Τεχνολογίας, Τομέας Χημικής Τεχνολογίας & Βιομηχανικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 15 Δεκεμβρίου, 2005.
- [89] F. I. Hai, K. Yamamoto, K. Fukushi, Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 37 (2007) 315-377.
- [90] P. R. Gogate, A. B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 553–597.
- [91] S. Mozia, M. Tomaszewska, Treatment of surface water using hybrid processes - adsorption on PAC and Ultrafiltration, *Desalination* 162 (2004) 23-31.
- [92] W. L. Ang, A. W. Mohammad, N. Hilal, C. P. Leo, A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants, *Desalination* 363 (2015) 2–18.
- [93] H. A. Abdulgader, V. Kochkodan, N. Hilal, Hybrid ion exchange – Pressure driven membrane processes in water treatment: A review, *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 253–264.
- [94] A.W. Zularisama, A.F. Ismail, M.R. Salim, M. Sakinah, T. Matsuura, Application of coagulation–ultrafiltration hybrid process for drinking water treatment: Optimization of operating conditions using experimental design, *Sep. Purif. Technol.* 65 (2009) 193–210.

- [95] A. Matilainen, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää, Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review, *Adv. Colloid Interfac.* 159 (2010) 189–197.
- [96] S.M.C. Ritchie, D. Bhattacharyya, Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 21–32.
- [97] C. Blöcher, J. Dorda, V. Mavrov, H. Chmiel, N.K. Lazaridis, K.A. Matis, Hybrid flotation—membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater, *Water Res.* 37 (2003) 4018–4026.
- [98] E. N. Peleka, P. P. Mavros, D. Zamboulis, K. A. Matis, Removal of phosphates from water by a hybrid flotation—membrane filtration cell, *Desalination* 198 (2006) 198–207.
- [99] E. N. Peleka, N. K. Lazaridis, P. Mavros, K. A. Matis, A New Hybrid Flotation—Microfiltration Cell, *Separ. Sci. Technol.* 41 (2006) 3229–3243.
- [100] E.N. Peleka, P. Mavros, A.I. Zouboulis, K.A. Matis, A hybrid flotation—microfiltration cell for effluent treatment, *Desalination* 248 (2009) 881–890.
- [101] H. Al-Zoubi, S. Al-Thyabat, L. Al-Khatib, A hybrid flotation—membrane process for wastewater treatment: an overview, *Desalin. Water Treat.* 7 (2009) 60–70.
- [102] S.H. Chuang, T.C. Chang, S.J. You, C.F. Ouyang, Evaluation of wastewater reclamation processes in a high-tech industrial park, *Desalination* 175 (2005) 143–152.
- [103] B. Schlichter, V. Mavrov, H. Chmiel, Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water, *Desalination* 168 (2004) 307–317.
- [104] R. Rautenbach, R. Mellis, Hybrid processes involving membranes for the treatment of highly organic/inorganic contaminated waste water, *Desalination* 101 (1995) 105–113.

- [105] N. Lesage, M. Sperandio, C. Cabassud, Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater, *Chem. Eng. Process.* 47 (2008) 303–307.
- [106] W. Allen, W.B. Presscott, R.E. Derby, C.E. Garland, J.M. Peret, M. Saltzman, Determination of color of water and wastewater by means of ADMI color values, in: *Proceedings of the 27th Purdue Industrial Wastewater Conference, Part 2*, PC Purdue University, Lafayette Indiana, 1973, pp. 661–675.
- [107] K. McLaren, The Adams-Nickerson colour-difference formula, *J. Soc. Dyers. Colour.* 86 (1970) 354–356.
- [108] http://s758.photobucket.com/user/mudilik/media/jh6/jh7/IMG_6542_1.jpg.html (accessed 23.03.2017).
- [109] <http://www.overlookindustries.com/images/large/wm505s.jpg> (accessed 23.03.2017).
- [110] K. S. Triantafyllidis, E. A. Deliyanni, Desulfurization of diesel fuels: Adsorption of 4,6-DMDBT on different origin and surface chemistry nanoporous activated carbons, *Chem. Eng. J.* 236 (2014) 406–414.
- [111] B. Boulinguez, P.L. Cloirec, Adsorption/desorption of tetrahydrothiophene from natural gas onto granular and fiber–cloth activated carbon for fuel cell applications, *Energ. Fuel* 23 (2009) 912–919.
- [112] Y. Chen, S. Liu, G. Wang, A kinetic investigation of cationic starch adsorption and flocculation in kaolin suspension, *Chem. Eng. J.* 133 (2007) 325–333.

[113] S. BinAhmed, G. Ayoub, M. Al-Hindi, F. Azizi, The effect of fast mixing conditions on the coagulation–flocculation process of highly turbid suspensions using liquid bittern coagulant, *Desalin. Water Treat.* 53 (2015) 3388-3396.

[114] J. Leja, *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum Press, N. York, 1982.

[115] Z. Liang, Y. Wang, Y. Zhou, H. Liu, Coagulation removal of melanoidins from biologically treated molasses wastewater using ferric chloride, *Chem. Eng. J.* 152 (2009) 88–94.

[116] A.I. Zouboulis, N.K. Lazaridis, D. Zamboulis, Powdered Activated Carbon Separation from Water by Foam Flotation, *Separ. Sci. Technol.* 29 (1994) 385-400.