

**ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΟΜΑ ΜΕ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ
ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

**ΔΙΟΝΥΣΗΣ ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**



**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥΠΟΛΗ, 73100 ΧΑΝΙΑ
E-mail: mantzavi@mred.tuc.gr
<http://www.enveng.tuc.gr>**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

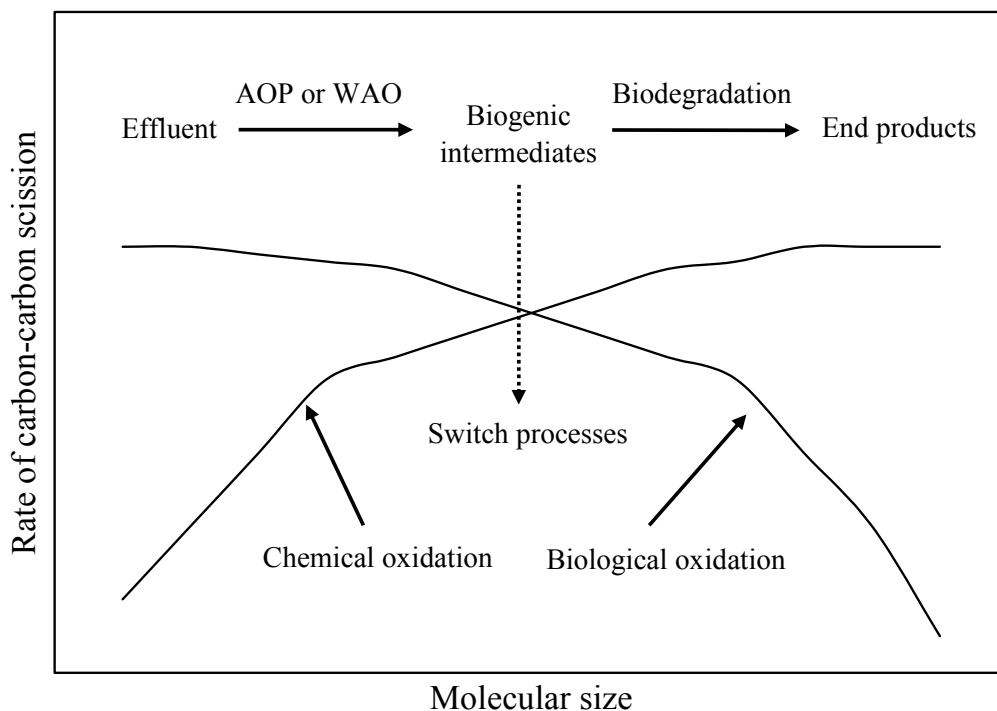
Για βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες ενώσεις η εφαρμογή των ΠΟΜΑ είναι συνήθως η μοναδική βιώσιμη επιλογή. Ωστόσο, η ανοργανοποίηση των αποβλήτων με ΠΟΜΑ συνήθως κοστίζει πολύ περισσότερο από τις συμβατικές βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας, ενώ πολλές από τις ΠΟΜΑ δεν ενδείκνυνται για απόβλητα με υψηλό οργανικό φορτίο. Μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική προσέγγιση στο πρόβλημα είναι ο συνδυασμός χημικών, φυσικών και βιολογικών διεργασιών για την πλήρη επεξεργασία ‘δύσκολων’ αποβλήτων. Στην πιο συνηθισμένη περίπτωση, η επεξεργασία περιλαμβάνει ένα στάδιο προ-επεξεργασίας με ΠΟΜΑ, το οποίο στοχεύει στην μερική επεξεργασία και μετατροπή των τοξικών ρύπων σε περισσότερο βιοαποδομήσιμα συστατικά, τα οποία στη συνέχεια διασπώνται στο τελικό στάδιο βιολογικής επεξεργασίας.

Για να κατανοήσουμε καλύτερα την προσέγγιση αυτή, θεωρούμε ένα απόβλητο που περιέχει πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους. Αν και τέτοιου είδους ρύποι δεν είναι κατ’ ανάγκη τοξικοί, ο ρυθμός βιολογικής διάσπασης είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους τους, καθιστώντας τους πρακτικά μη αποδομήσιμους. Σε μία τέτοια περίπτωση, ήπια επεξεργασία με ΠΟΜΑ θα επέτρεπε την διάσπαση του πολυμερούς σε μικρότερου μεγέθους και κατά τεκμήριο πιο εύκολα βιοαποδομήσιμα συστατικά. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, το οποίο δείχνει ποιοτικά πώς μεταβάλλεται ο ρυθμός διάσπασης του δεσμού C-C συναρτήσει του μεγέθους του μορίου για χημική και βιολογική οξείδωση, υπάρχει κάποιο σημείο που οι δύο ρυθμοί γίνονται ίσοι αντιπροσωπεύοντας το βέλτιστο σημείο μετάβασης από τη χημική στη βιολογική επεξεργασία.

ΣΧΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Χημική προ-επεξεργασία με ΠΟΜΑ

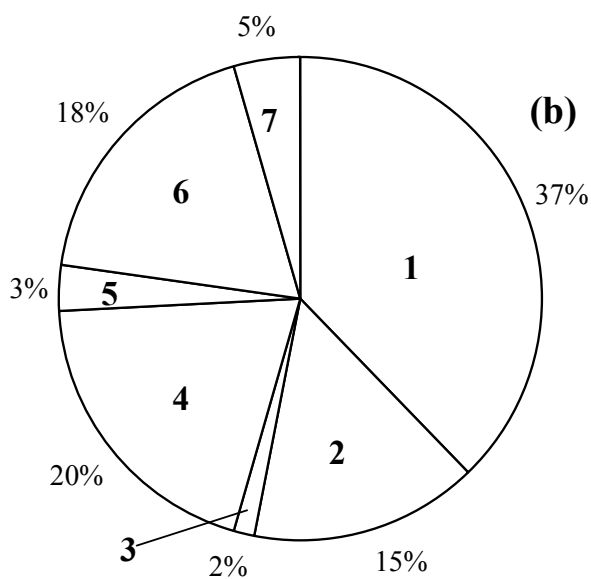
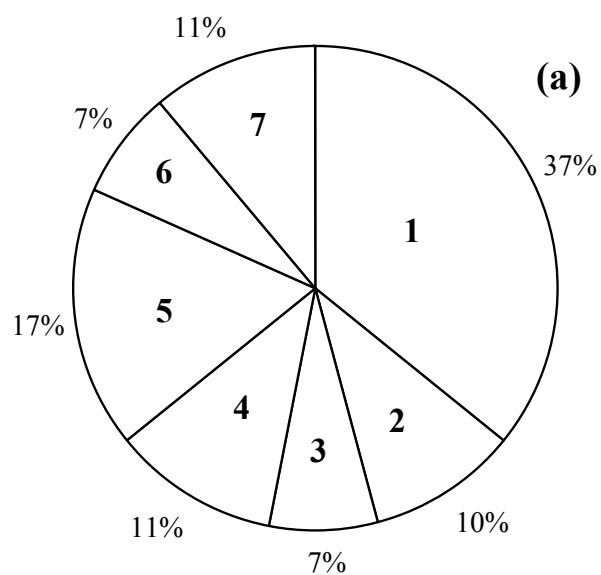
Η ιδέα της ολοκληρωμένης επεξεργασίας με αλληλουχία χημικών και βιολογικών μεθόδων έχει μελετηθεί διεξοδικά κατά την τελευταία 20ετία και σχετικές εργασίες (περί τις 60) που δημοσιεύθηκαν μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 90 συνοψίζονται από τους Scott και Ollis (1995).



Σχήμα 1. Η αρχή της συνδυασμένης χημικής και βιολογικής επεξεργασίας

Σε μία πρόσφατη μελέτη του Εργαστηρίου (Mantzavinos and Psillakis, 2004) συνοψίζονται περί τις 100 επιστημονικές εργασίες που δημοσιεύθηκαν από τα μέσα της δεκαετίας και μετά. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο εργασιών στο Σχήμα 2 κάποιος μπορεί να διαπιστώσει τις εξελίξεις και τάσεις αναφορικά με την χρήση των ΠΟΜΑ ως μεθόδων προ-επεξεργασίας.

Ο οζονισμός χρησιμοποιείται ευρύτατα για την προ-επεξεργασία διαφόρων κατηγοριών αποβλήτων. Βασικό πλεονέκτημα του όζοντος έναντι άλλων οξειδωτικών είναι ότι, πέραν της έμμεσης οξειδωτικής του δράσης μέσω σχηματισμού ελευθέρων ριζών, μπορεί να διασπάσει απευθείας συγκεκριμένες ενώσεις, μια διεργασία γνωστή ως οζονόλυση. Η οζονόλυση λαμβάνει χώρα σε ουδέτερες ή όξινες συνθήκες και διασπά μόρια που φέρουν διπλό δεσμό $C=C$, ομάδες όπως OH , CH_3 και OCH_3 και ετεροάτομα όπως N , P και S . Η μοναδική αυτή ιδιότητα του όζοντος να αντιδρά επιλεκτικά με συγκεκριμένες ενώσεις μπορεί να βρει σημαντικές εφαρμογές στην προ-επεξεργασία. Για παράδειγμα, τα απόβλητα των ελαιοτριβείων περιέχουν εκτός από βιοαποδομήσιμα συστατικά, όπως σάκχαρα και πρωτεΐνες, λιγότερο βιοαποδομήσιμα συστατικά όπως πολυφαινόλες και ακόρεστα οξέα, τα οποία μπορούν να οξειδωθούν επιλεκτικά από το όζον.



Σχήμα 2. Κατανομή των ΠΟΜΑ που χρησιμοποιούνται στην προ- επεξεργασία:

(a) εργασία Mantzavinos and Psillakis (2004), (b) εργασία Scott and Ollis (1995).

1. Οζονισμός, 2. Fenton, 3. Photo-Fenton, 4. Φωτοκατάλυση, 5. Υγρή Οξείδωση, 6. Συνδυασμός ΠΟΜΑ (π.χ. O_3/UV , O_3/H_2O_2 κλπ) 7. Άλλες διεργασίες (π.χ. ηλεκτροχημική οξείδωση, υπέρηχοι, ακτίνες γ).

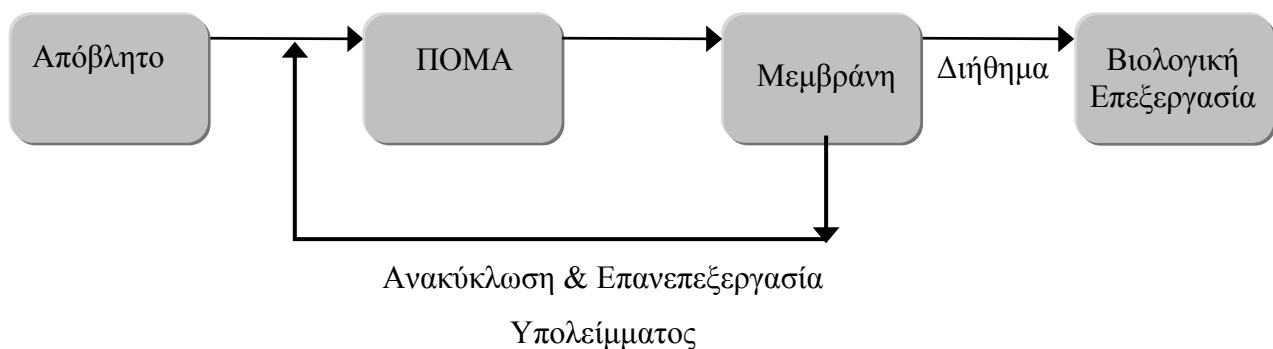
Πολλές φορές το όζον συνδυάζεται με κάποια άλλη ΠΟΜΑ (π.χ. αντιδραστήριο Fenton, UV) ώστε να βελτιωθεί η οξειδωτική ικανότητα του συστήματος.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται επίσης αυξημένο ενδιαφέρον για την υγρή οξείδωση ως μεθόδου προ-επεξεργασίας. Το βασικό πλεονέκτημα είναι ότι η επιλογή των συνθηκών λειτουργίας είναι πολύ ευέλικτη και κατά συνέπεια η μέθοδος εφαρμόζεται εξίσου εύκολα τόσο για την ήπια προ-επεξεργασία όσο και για την πλήρη ανοργανοποίηση.

Η χρήση καταλυτών γενικά ενισχύει την οξειδωτική ικανότητα των ΠΟΜΑ. Ωστόσο, ομογενή καταλυτικά συστήματα επεξεργασίας (π.χ. Fenton και photo-Fenton) παρουσιάζουν ένα σημαντικό μειονέκτημα έναντι ετερογενών ή μη καταλυτικών επεξεργασιών, καθώς ο καταλύτης θα πρέπει να απομακρυνθεί από το σύστημα πριν την βιολογική επεξεργασία. Αυτό απαιτεί ένα επιπλέον στάδιο διαχωρισμού αυξάνοντας έτσι το κόστος επεξεργασίας. Το ίδιο συμβαίνει και με την περίσσεια του υπεροξειδίου του υδρογόνου που πρέπει να απομακρυνθεί λόγω της μικροβιοκτόνου δράσης του.

Προ-επεξεργασία με συνδυασμό ΠΟΜΑ και διαχωρισμού με μεμβράνες

Η αρχή λειτουργίας συνδυασμού ΠΟΜΑ και διαχωρισμού με μεμβράνες φαίνεται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Συνδυασμός ΠΟΜΑ και μεμβράνης

Ο συνδυασμός αυτός είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός στις περιπτώσεις όπου η έλλειψη βιοαποδομησιμότητας σχετίζεται άμεσα με το μέγεθος και τη δομή των οργανικών ρύπων. Η χρήση μεμβράνης υπερδιήθησης εξασφαλίζει ότι μόνο το διήθημα που περιλαμβάνει κατά τεκμήριο τις

πιο βιοαποδομήσιμες ουσίες οδηγείται στη βιολογική επεξεργασία, ενώ το υπόλειμμα ανακυκλώνεται στο χημικό αντιδραστήρα για περαιτέρω επεξεργασία.

Βιολογική προ-επεξεργασία ακολουθούμενη από ΠΟΜΑ

Αν και λιγότερο συνηθισμένο σχήμα επεξεργασίας, η βιολογική επεξεργασία μπορεί να προηγείται της χημικής ούτως ώστε να επιτυγχάνεται πρώτα η απομάκρυνση του βιοαποδομήσιμου κλάσματος του αποβλήτου. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η άσκοπη και οικονομικά ασύμφορη εφαρμογή της ΠΟΜΑ σε ρύπους που μπορούν να εξουδετερωθούν με βιολογικές μεθόδους. Πολλές φορές η αλληλουχία συμπληρώνεται με ένα τελικό στάδιο βιολογικής επεξεργασίας, δηλ. βιολογική→χημική→βιολογική επεξεργασία.

ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΠΡΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Δείκτες μερικής οξείδωσης

Δείκτες του οργανικού φορτίου όπως το TOC και το COD χρησιμοποιούνται ευρύτατα για το χαρακτηρισμό βιομηχανικών αποβλήτων πριν και μετά την επεξεργασία. Οι δείκτες αυτοί από μόνοι τους δεν δίνουν σημαντική πληροφόρηση σχετικά με την απόδοση της μερικής, χημικής προ-επεξεργασίας καθώς δεν μπορούν να διαχωρίσουν τις (επιθυμητές) αντιδράσεις μερικής οξείδωσης από αυτές της ολικής οξείδωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί το TOC που είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των οργανικών στην υγρή φάση μειώνεται μόνο εφόσον λαμβάνει χώρα ολική οξείδωση σε διοξείδιο του άνθρακα και όχι όταν ο άνθρακας μετατρέπεται από μία μορφή σε άλλη. Από την άλλη μεριά, το COD μειώνεται λόγω τόσο της μερικής όσο και της ολικής οξείδωσης. Συνδυάζοντας τους δύο δείκτες με κατάλληλο τρόπο προκύπτει η έννοια της απομάκρυνσης του COD μέσω μόνο μερικής οξείδωσης (COD_{partox}), καθώς και της απόδοσης της μερικής οξείδωσης (μ):

$$COD_{partox} = (COD_{αρχικό} / TOC_{αρχικό}) - (COD / TOC) \cdot TOC \quad (1)$$

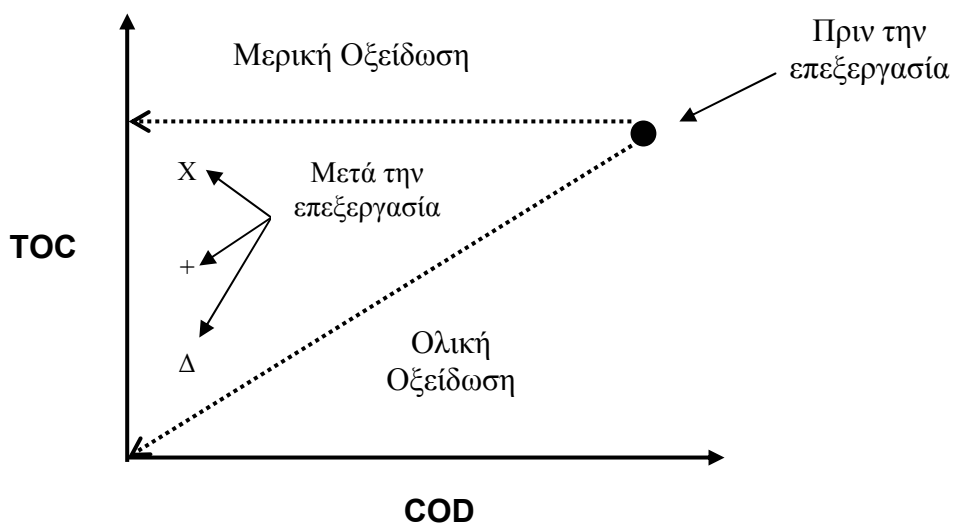
$$\mu = (COD_{partox}) / (COD_{αρχικό} - COD) \quad (2)$$

Προφανώς το μ παίρνει τιμές μεταξύ 0 στην περίπτωση που μόνο ολική οξείδωση λαμβάνει χώρα και 1 όταν συμβαίνουν αποκλειστικά αντιδράσεις μερικής οξείδωσης.

Ένας άλλος τρόπος συνδυασμού των TOC και COD είναι:

$$AOSC=4(TOC-COD)/TOC \quad (3)$$

με τα TOC και COD σε γραμμομοριακές συγκεντρώσεις. Ο δείκτης AOSC (Average Oxidation State of Carbon) περιγράφει τον μέσο βαθμό οξείδωσης του οργανικού φορτίου και κυμαίνεται μεταξύ -4 (π.χ. στο μεθάνιο) και $+4$ (π.χ. στο διοξείδιο του άνθρακα). Σε αντίθεση με τον δείκτη μ , ο δείκτης AOSC δεν μπορεί να περιγράψει την πρόοδο της μερικής οξείδωσης από την έναρξη της επεξεργασίας αλλά δίνει πληροφορίες για συγκεκριμένη χρονική στιγμή.



Σχήμα 4. Μεταβολή των TOC και COD σε συνθήκες μερικής ή ολικής οξείδωσης.

-X- μερική οξείδωση, -Δ- ολική οξείδωση, +- μερική και ολική οξείδωση.

Ένας απλός και παραστατικός τρόπος περιγραφής της μεταβολής των TOC και COD φαίνεται στο Σχήμα 4. Η οριζόντια διακεκομμένη ευθεία περιγράφει την ιδανική μερική οξείδωση, ενώ η διαγώνια την ιδανική ολική οξείδωση. Στην πράξη κινούμαστε κάπου μεταξύ των θεωρητικών ευθειών με τα σημεία τύπου (X) να αντιπροσωπεύουν την επιθυμητή χημική προ-επεξεργασία.

Μέτρηση βιοαποδομησιμότητας

Η επίδραση της προ-επεξεργασίας στις βιολογικές ιδιότητες του αποβλήτου μετριέται συνήθως με απλές δοκιμές βιοαποδομησιμότητας και τοξικότητας. Η βιοχημική απαίτηση οξυγόνου (BOD) σε συνδυασμό με τους δείκτες του οργανικού φορτίου (λόγος BOD/COD ή BOD/TOC) χρησιμοποιείται ευρύτατα ως μέτρο της αερόβιας βιοαποδομησιμότητας. Βελτίωση της βιοαποδομησιμότητας ως αποτέλεσμα της χημικής προ-επεξεργασίας συνεπάγεται συνήθως αύξηση της τιμής BOD με παράλληλη μείωση της τιμής COD, άρα αύξηση του λόγου BOD/COD. Θα πρέπει να τονιστεί εδώ ότι η απλή αναφορά των λόγων BOD/COD χωρίς παράλληλη καταγραφή των επιμέρους τιμών BOD και COD δεν αποτελεί ασφαλή ένδειξη βιοαποδομησιμότητας, καθώς πολλές φορές η αύξηση του λόγου BOD/COD μπορεί να οφείλεται σε σημαντική μείωση του COD παρά σε μεταβολή του BOD. Σε πολλές περιπτώσεις, οι μετρήσεις βιοαποδομησιμότητας συνοδεύονται και από μέτρηση της τοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς, όπως *daphnia magna*, *vibrio fischeri* και *artemia salina* ως μέτρο της καταλληλότητας διάθεσης του αποβλήτου σε φυσικούς αποδέκτες.

Πέραν των παραπάνω δοκιμών συνήθως απαιτείται και αξιολόγηση της απόδοσης της επεξεργασίας σε συνδυασμένες μονάδες. Στις περιπτώσεις αυτές η βιολογική επεξεργασία γίνεται σε αντιδραστήρες τύπου CSTR, σταθεροποιημένης κλίνης (FBR) ή SBR (sequencing batch reactor) με ενεργό ιλύ. Ένας ενδιαφέρων προβληματισμός χωρίς όμως συγκεκριμένη απάντηση για τις βιολογικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται σε συνδυασμένα συστήματα είναι το εάν και κατά πόσο οι μικροοργανισμοί θα πρέπει να εγκλιματίζονται στο οργανικό φορτίο, καθώς ο βαθμός προσαρμογής επηρεάζει την απόδοση της βιολογικής διεργασίας. Αφενός ο εγκλιματισμός μπορεί να βελτιστοποιήσει την βιοαποδόμηση δύσκολων μορίων του αρχικού αποβλήτου αλλά αφετέρου το χημικώς προ-επεξεργασμένο απόβλητο μπορεί να έχει σύσταση αρκετά διαφορετική από την αρχική. Μία συμβιβαστική προσέγγιση είναι η μερική προσαρμογή των μικροοργανισμών στο αρχικό απόβλητο και τα κύρια παραπροϊόντα της προ-επεξεργασίας.

Είναι πάντα ευνοϊκή η προ-επεξεργασία;

Σε αρκετές περιπτώσεις έχει βρεθεί ότι η χημική προ-επεξεργασία έχει αμελητέα ή ακόμη και αρνητική επίδραση στις βιολογικές ιδιότητες του αποβλήτου. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε πολλούς λόγους, οι κυριότεροι των οποίων είναι:

- (α) σχηματισμός παραπροϊόντων που είναι περισσότερο τοξικά από τα αρχικά συστατικά,
- (β) η χημική επεξεργασία δεν είναι αρκετά εκλεκτική ώστε να διασπά τα λιγότερο παρά τα περισσότερο βιοαποδομήσιμα συστατικά,
- (γ) επιλογή αναποτελεσματικών συνθηκών λειτουργίας. Για παράδειγμα, πολύ ήπιες συνθήκες οξειδωσης δεν επαρκούν να επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες του αποβλήτου. Από την άλλη, πολύ έντονες συνθήκες μπορεί να οδηγήσουν σε υψηλό βαθμό ανοργανοποίησης με αποτέλεσμα το υπολειπόμενο οργανικό φορτίο να έχει μικρή μεταβολική αξία για τους μικροοργανισμούς,
- (δ) δεν γίνεται απομάκρυνση της περίσσειας του οξειδωτικού ή/και του καταλύτη, τα οποία είναι συνήθως ιδιαίτερα τοξικά στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται (π.χ. όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου, ομογενείς καταλύτες).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα επεξεργασίας με χρήση συνδυασμένων τεχνολογιών δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν. Οι μελέτες καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών αποβλήτων (αγροτοβιομηχανικά, χαρτοβιομηχανίες, κλωστοϋφαντουργεία, βυρσοδεψεία, πετροχημικά κλπ) όπου διάφοροι συνδυασμοί ΠΟΜΑ και βιολογικής επεξεργασίας χρησιμοποιούνται για την πλήρη ανοργανοποίηση.

Αναφορά	Απόβλητο	Αρχική Συγκέντρωση	ΠΟΜΑ	Βιολογική Επεξεργασία
Beltrán-Heredia <i>et al.</i> , 2001	Ελαιοτριβείο	COD=95 g L ⁻¹	O ₃ , Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Αερόβια βιομάζα σε ασυνεχείς αντιδραστήρες
Benitez <i>et al.</i> , 2001	Παραγωγή βρώσιμης ελιάς	COD=2.7-2.9 g L ⁻¹	O ₃	BOD
Rivas <i>et al.</i> , 2001a	Ελαιοτριβείο (αραιωμένο με αστικά λύματα)	COD≈14.7 g L ⁻¹	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	BOD
Rivas <i>et al.</i> , 2001b	Παραγωγή βρώσιμης ελιάς	COD=12-14.7 g L ⁻¹	Καταλυτική υγρή οξείδωση στους 170-210°C με ιόντα χαλκού	Εγκλιματισμένη ενεργός ιλύς
Rivas <i>et al.</i> , 2001c	Ελαιοτριβείο (αραιωμένο με αστικά λύματα)	COD≈14.7 g L ⁻¹	Καταλυτική υγρή οξείδωση στους 180°C με CuO/C ή Pt/Al ₂ O ₃ και H ₂ O ₂	BOD
Beltrán <i>et al.</i> , 2000	Βινάσσεσ (αραιωμένο με αστικά λύματα)	COD≈2.3 g L ⁻¹	O ₃	Εγκλιματισμένη ενεργός ιλύς
Andreozzi <i>et al.</i> , 1998	Ελαιοτριβείο	COD=121.8 g L ⁻¹	O ₃	Αναερόβια χώνευση

Πίνακας 1. Προ-επεξεργασία με ΠΟΜΑ και βιολογική επεξεργασία σε αγροτοβιομηχανικά απόβλητα.

Αναφορά	Αρχική Συγκέντρωση	ΠΟΜΑ	Βιολογική Επεξεργασία
<i>ΚΛΩΣΤΟΥΨΑΝΤΟΥΡΓΕΙΟ</i>			
Karahan <i>et al.</i> , 2002	COD≈9.5 g L ⁻¹	O ₃ σε pH=9.7	Αερόβια εγκλιματισμένη βιομάζα σε ασυνεχείς αντιδραστήρες
Rodriguez <i>et al.</i> , 2002	COD=4 g L ⁻¹	Photo-Fenton	Ενεργός ιλύς σε σταθεροποιημένη κλίνη
Chun and Yizhong, 1999	COD≈0.12 g L ⁻¹	Φωτοκατάλυση σε TiO ₂	BOD
GermirLi-Babuna <i>et al.</i> , 1999	COD=1.9 g L ⁻¹	Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	Αερόβια εγκλιματισμένη βιομάζα σε ασυνεχείς αντιδραστήρες
<i>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΞΥΛΟΥ/ΧΑΡΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ</i>			
Pintar <i>et al.</i> , 2004	COD=2.9-3.6 g L ⁻¹	Καταλυτική υγρή οξείδωση σε 190°C με TiO ₂ ή Ru/TiO ₂	Zahn-Wellens τεστ αερόβιας βιοαποδομησιμότητας
Verenich and Kallas, 2002	COD=6-8 g L ⁻¹	Υγρή οξείδωση σε 170-200°C	BOD
Yeber <i>et al.</i> , 1999	COD≈1.6-2.3 g L ⁻¹	Φωτοκατάλυση με TiO ₂ ή ZnO	Εγκλιματισμένη ενεργός ιλύς

Πίνακας 2. Προ-επεξεργασία με ΠΟΜΑ και βιολογική επεξεργασία σε απόβλητα κλωστοϋφαντουργείων και κατεργασίας ξύλου/χαρτοποιίας.

Αναφορά	Απόβλητο	Συγκέντρωση	1 ^ο Στάδιο	2 ^ο Στάδιο	3 ^ο Στάδιο
Libra and Sosath, 2003	Κλωστοϋφαντουργείο	TOC \approx 0.75 g L ⁻¹	Διαδοχικοί αερόβιοι-αναερόβιοι δίσκοι	O ₃	Αερόβιοι δίσκοι
Lin and Kiang, 2003	Κατεργασία ηλεκτρονικών	COD=62.2 \pm 16.8 g L ⁻¹	Εκρόφηση με αέρα	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Ενεργός ιλύς σε SBR
Bertanza <i>et al.</i> , 2001	Κλωστοϋφαντουργείο	COD \approx 1.8-3.8 g L ⁻¹	Κροκίδωση	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	BOD
Mantzavinos <i>et al.</i> , 2000	Κατεργασία πολυμερών	TOC=0.55 g L ⁻¹	Υγρή οξείδωση σε 100-130°C	Νανοδιήθηση	Αερόβια εγκλιματισμένη βιομάζα σε συνεχείς αντιδραστήρες
Ahn <i>et al.</i> , 1999	Κλωστοϋφαντουργείο	COD=9.2 g L ⁻¹	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Ενεργός ιλύς σε FBR	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂
Benitez <i>et al.</i> , 1999	Ελαιοτριβείο	COD \approx 42 g L ⁻¹	Αερόβια βιομάζα	O ₃	---
Lin and Peng, 1996	Κλωστοϋφαντουργείο	COD \approx 0.7 g L ⁻³	Κροκίδωση με PAC	Ηλεκτροχημική οξείδωση	Ενεργός ιλύς

Πίνακας 3. Διάφοροι συνδυασμοί ΠΟΜΑ με φυσικές ή/και βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ahn D.H., Chang W.S., Yoon T.I., Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process. *Process Biochemistry* 1999 **34**, 429-439.
- Andreozzi R., Longo G., Majone M., Modesti G., Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): study of ozonation coupled with anaerobic digestion. *Water Research* 1998 **32**, 2357-2364
- Beltrán F.J., García-Araya J.F., Alvarez P.M., Continuous flow integrated chemical (ozone)-activated sludge system treating combined agroindustrial-domestic wastewater. *Environmental Progress* 2000 **19**, 28-35.
- Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., García J., Domínguez J.R., Tierno J.C., Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Science & Technology* 2001 **44**, 103-108.
- Benitez F.J., Acero J.L., Gonzalez T., García J., Ozonation and biodegradation processes in batch reactors treating black table olives washing wastewaters. *Industrial Engineering Chemistry Research* 2001 **40**, 3144-3151.
- Benitez F.J., Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., Acero J.L., Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 1999 **74**, 639-646.
- Bertanza G., Collivignarelli C., Pedrazzani R., The role of chemical oxidation in combined chemical-physical and biological processes: experiences of industrial wastewater treatment. *Water Science & Technology* 2001 **44**, 109-116.
- Chun H., Yizhong W., Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. *Chemosphere* 1999 **39**, 2107-2115.
- Germirli-Babuna F., Soyhan B., Eremektar G., Orhon D, Evaluation of treatability for two textile mill effluents. *Water Science & Technology* 1999 **40**, 145-152.

Karahan O., Dulkadiroglu H., Kabdasli I., Sozen S., Germirli-Babuna F., Orhon D., Effect of ozonation on the biological treatability of a textile mill effluent. *Environmental Technology* 2002 **23**, 1325-1336.

Libra J.A., Sosath F., Combination of biological and chemical processes for the treatment of textile wastewater containing reactive dyes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2003 **78**, 1149-1156.

Lin S.H., Kiang C.D., Combined physical, chemical and biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant. *Journal of Hazardous Materials* 2003 **B97**, 159-171.

Lin S.H., Peng C.F., Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. *Water Research* 1996 **30**, 587-592.

Mantzavinos D., Psillakis E., Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2004, **έχει γίνει δεκτό για δημοσίευση**.

Mantzavinos D., Hellenbrand R., Livingston A.G., Metcalfe I.S., Beneficial combination of wet oxidation, membrane separation and biodegradation processes for treatment of polymer processing wastewaters. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 2000 **78**, 418-422.

Pintar A., Besson M., Gallezot P., Gibert J., Martin D., Toxicity to *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* of Kraft bleach plant effluents treated by catalytic wet-air oxidation. *Water Research* 2004 **38**, 289-300.

Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Frades J., Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural & Food Chemistry* 2001a **49**, 1873-1880 .

Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Alvarez P., Chemical-biological treatment of table olive manufacturing wastewater. *Journal of Environmental Engineering-ASCE* 2001b **127**, 611-619.

Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Acedo B., Wet air oxidation of wastewater from olive oil mills. *Chemical Engineering Technology* 2001c **24**, 415-421.

Rodríguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C., Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry & Photobiology A-Chemistry* 2002 **151**, 129-135.

Scott J.P., Ollis D.F., Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress* 1995, **14**, 88-103.

Verenich S., Kallas J., Wet oxidation lumped kinetic model for wastewater organic burden biodegradability prediction. *Environmental Science & Technology* 2002 **36**, 3335-3339.

Yeber M.C., Rodríguez J., Baeza J., Freer J., Zaror C., Durán N., Mansilla H.D., Toxicity abatement and biodegradability enhancement of pulp mill bleaching effluent by advanced chemical oxidation. *Water Science & Technology*. 1999 **40**, 337-342.