



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ :

“Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος”

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ

Καλαϊτζάκης Μιχαήλ

Χημικός Μηχανικός

Χανιά, Ιανουάριος 2005

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραμάτων με απόβλητα ελαιοτριβείου, τα οποία επεξεργάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής οξείδωσης. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατασκευασμένο από Ti-Ta/Pt (άνοδος) και από ανοξείδωτο χάλυβα SS 316L (κάθοδος). Η πειραματική πιλοτική εγκατάσταση εργαστηριακής κλίμακας αποτελείτο από το ηλεκτρολυτικό κελί, τον αντιδραστήρα ανακυκλοφορίας, το σύστημα τροφοδοσίας του αποβλήτου, το σύστημα ψύξης και τον μετασχηματιστή. Στα πειράματα που εκτελέστηκαν μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της ανόδου στην απομάκρυνση των ρυπαντών που υπάρχουν στα απόβλητα. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν σαν μεταβλητές του συστήματος ήταν η τάση του ρεύματος, το pH και η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.

Τα πειράματα επεξεργασίας αποβλήτου από ελαιοτριβεία χωρίστηκαν σε 7 σειρές. Στην πρώτη σειρά εξετάστηκε η απόδοση του συστήματος χρησιμοποιώντας σαν μοναδικό ηλεκτρολύτη Na_2SO_4 σε συγκεντρώσεις 1 και 2% και σε τάση ρεύματος 14 Volts. Στην δεύτερη σειρά η συγκέντρωση του Na_2SO_4 ήταν 2 και 3% και τάση 18 Volts. Στην τρίτη σειρά χρησιμοποιήθηκε πάλι Na_2SO_4 σαν ηλεκτρολύτης σε συγκέντρωση 1%, τάση ρεύματος 14 Volts και για τα δύο πειράματα ενώ έγινε ρύθμιση αντίστοιχα του αρχικού pH και του pH του αποβλήτου στο $\approx 8,5$. Τα πειράματα αυτών των σειρών έδειξαν ότι το Na_2SO_4 δεν ενδείκνυται σαν ηλεκτρολύτης λόγω του χαμηλού ποσοστού απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου. Στην τέταρτη σειρά πειραμάτων εξετάστηκε η επίδραση του Na_2SO_4 σε συνδυασμό με NaCl ή FeCl_3 σαν ηλεκτρολύτες. Οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών ήταν Na_2SO_4 2% + NaCl 1% και Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1% ενώ η τάση σταθερή στα 20 Volts. Στο πείραμα όπου έγινε χρήση του NaCl και μετά από 7 ώρες επεξεργασίας επιτεύχθηκε μείωση του οργανικού φορτίου κατά 65,6% ενώ για το πείραμα με FeCl_3 κατά 55,3%. Η ενεργειακή κατανάλωση του συστήματος παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα και ήταν 19,28 και 22,69 kWh/KgCOD αντίστοιχα. Στην πέμπτη σειρά πειραμάτων εξετάστηκε η επίδραση της τάσης του ρεύματος για τάσεις των 16, 20, και 24 Volts, με ηλεκτρολύτη (Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%) και με ταυτόχρονη ρύθμιση του $\text{pH} \approx 8$.

Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων δημιουργήθηκε σημαντική ποσότητα κολλοειδών με αποτέλεσμα τη δημιουργία ιζήματος. Στο διαλυτό μέρος (υπερκείμενο υγρό) η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου μετά από 7 ώρες επεξεργασίας ήταν 54,5 – 85,5% ενώ

στο ολικό (πλήρης ανάμειξη του μείγματος) 36,5 – 60,3% με τα 24 Volts να έχουν την μεγαλύτερη απόδοση. Η ενεργειακή κατανάλωση έφτασε τα 150 kWh/KgCOD ενώ η ικανότητα της ανόδου ήταν 14 gCOD/h-A-m² (μέση τιμή). Το πείραμα λειτουργίας της εγκατάστασης σε βέλτιστες συνθήκες (έκτη σειρά) έδειξε ότι ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) απομακρύνθηκε κατά 80%, το χρώμα στο υπερκείμενο υγρό κατά 99,9% ενώ η οσμή μειώθηκε στο ελάχιστο. Τα πειράματα βιοδοκιμών με *Daphnia magna* και *Photobacterium phosphoreum* έδειξαν ότι η τοξικότητα του αποβλήτου μετά την επεξεργασία παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα. Στην έβδομη σειρά των πειραμάτων έγινε χρήση FeCl₃ σε 3%, τάση ρεύματος στα 20 Volts και σταθερό pH≅8, κατά την οποία η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου έφτασε στο 86% για το διαλυτό μέρος. Αντίστοιχο πείραμα με χρήση Fe₂(SO₄)₃ 1% μαζί με Na₂SO₄ 2% ως ηλεκτρολύτη έχει μικρή μείωση του οργανικού φορτίου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος «Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος» του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Επιβλέπων καθηγητής ήταν ο Καθηγητής κ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την καθοδήγηση του και τις συμβουλές του κατά την διάρκεια αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τον κ. Νινολάκη Μάρκο για την προσφορά της πειραματικής διάταξης αλλά και τη συνεχή και πολύτιμη συνεργασία μας.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω την υπεύθυνη του εργαστηρίου κ. Ελισάβετ Κουκουράκη και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου για τη συνεργασία μας.

Τέλος, ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γιδαράκο και Επίκουρο Καθηγητή κ. Ματζαβίνο, για τον χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της εργασίας μου.

Καλαϊτζάκης Μιχαήλ

Χανιά, Ιανουάριος 2005

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ii
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	v
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	vii
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	ix
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
2.1 ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΣΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ	3
2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ	9
2.2.1 Φυσικο-χημικές διεργασίες	9
2.2.2 Βιολογικές διεργασίες	12
2.2.3 Θερμικές διεργασίες	15
2.2.4 Συνδυασμένες διεργασίες	16
2.3 Η ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	18
2.3.1 Εισαγωγή	18
2.3.2 Η θεωρία της ηλεκτροχημικής οξείδωσης	19
2.3.3 Ερευνητικά αποτελέσματα	28
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	34
3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	34
3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	35
3.2.1 Ηλεκτρολυτικό κελί	36
3.2.2 Αντιδραστήρας ανακυκλοφορίας	36
3.2.3 Σύστημα ψύξης	37
3.2.4 Ρυθμιστής ρεύματος και pH	37
3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	38
3.4ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	38
3.4.1 pH	39
3.4.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	39
3.4.3 Διαλυτός οργανικός άνθρακας (DOC)-Ολικός οργανικός άνθρακας(TOC)	39
3.4.4 Χρώματομετρία	40
3.4.5 Θολότητα	40
3.5 ΒΙΟΔΟΚΙΜΕΣ	41
3.5.1 Βιοδοκιμές με <i>Daphnia magna</i>	41
3.5.2 Βιοδοκιμές με <i>Photobacterium phosphoreum</i>	42
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	43
4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ Na ₂ SO ₄ 1 ΚΑΙ 2% ΚΑΙ ΤΑΣΗ 14V	44
4.1.1 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	44
4.1.2 Ενεργειακή κατανάλωση	45
4.1.3 Ικανότητα ανόδου	46

4.1.4	pH.....	47
4.2	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ Na ₂ SO ₄ 2% ΚΑΙ 3% ΚΑΙ ΤΑΣΗΣ 18V	48
4.2.1	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	48
4.2.2	Ενεργειακή κατανάλωση.....	49
4.2.3	Ικανότητα ανόδου	50
4.2.4	pH.....	50
4.3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ Na ₂ SO ₄ 1% ΤΑΣΗΣ 14V ΚΑΙ ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΡΗ 51	
4.3.1	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)52	
4.3.2	Ενεργειακή κατανάλωση.....	53
4.3.3	Ικανότητα ανόδου	53
4.3.4	pH.....	54
4.4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ Na ₂ SO ₄ 2% + NaCl 1%, Na ₂ SO ₄ 2% + FeCl ₃ 1%	55
4.4.1	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	55
4.4.2	Ενεργειακή κατανάλωση.....	57
4.4.3	Ικανότητα ανόδου	57
4.4.4	pH58	
4.5	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ.....	59
4.5.1	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	59
4.5.2	Ενεργειακή κατανάλωση.....	64
4.5.3	Ικανότητα ανόδου	65
4.5.4	pH.....	66
4.6	ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΣΤΑ 24 VOLTS ΜΕ Na ₂ SO ₄ 2% + FeCl ₃ 1% 66	
4.6.1	Ολικός Οργανικός Άνθρακας (COD).....	67
4.6.2	Μέτρηση Χρώματος	68
4.6.3	Θολότητα	69
4.7	ΒΙΟΔΟΚΙΜΕΣ.....	70
4.8	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	71
4.9	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ FeCl ₃ ΚΑΙ Fe ₂ (SO ₄) ₃	72
4.9.1	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	73
4.9.2	Ενεργειακή κατανάλωση.....	74
4.9.3	Ικανότητα ανόδου	75
4.9.4	pH.....	76
4.10	ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΕΚΤΕΛΕΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	76
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	78
5.1	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	78
5.2	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	79
6	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	81
7	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	88
7.1	ΠΙΝΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	101
7.2	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	101
7.3	ΒΙΟΔΟΚΙΜΕΣ ΜΕ DAPHNIA MAGNA.....	103
7.4	ΕΚΤΥΠΩΣΕΙΣ ΒΙΟΔΟΚΙΜΩΝ ΜΕ PHOTOBACTERIUM PHOSPHOREUM106	

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 : Χημικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου

Πίνακας 2 : Βασικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

Πίνακας 3 : Φαινολικές ενώσεις ($\mu\text{mol/Kg}$ ελιών) και τοκοφερόλες (mg/Kg ελιών) ελαιολάδου

Πίνακας 4 : Φαινολικές ενώσεις σε κλάσμα αποβλήτου μέσω αντίστροφης όσμωσης

Πίνακας 5 : Τυπική σύνθεση αποβλήτων μέσω κλασσικής και 3 -φασικής επεξεργασίας

Πίνακας 6 : Δυναμικά έκλυσης οξυγόνου για διαφορετικά υλικά ανόδου σε σύγκριση με NHE

Πίνακας 7 : Απόδοση διαφορετικών υλικών ανόδου στην ηλεκτροχημική οξείδωση

Πίνακας 8 : Κύριες αντιδράσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στην υγρού φάση

Πίνακας 9 : Χαρακτηριστικά αποβλήτων προς επεξεργασία

Πίνακας 10: Σειρά εκτέλεσης πειραμάτων

Πίνακας 11: Αποτελέσματα βιοδοκιμών με *Daphnia Magna*

Πίνακας 12: Αποτελέσματα βιοδοκιμών με *Photobacterium phosphoreum*

Πίνακας 13: Μέσες και μέγιστες τιμές της θερμοκρασίας των πειραμάτων

Πίνακας 14: Μεταβολή COD (Na_2SO_4 1% και 2%, 14V)

Πίνακας 15: Διακύμανση έντασης ρεύματος (Na_2SO_4 1% και 2%, 14V)

Πίνακας 16: Ενεργειακή κατανάλωση (Na_2SO_4 1% και 2%, 14V)

Πίνακας 17: Ικανότητα ανόδου (Na_2SO_4 1% και 2%, 14V)

Πίνακας 18: Μεταβολή pH (Na_2SO_4 1% και 2%, 14V)

Πίνακας 19: Μεταβολή COD (Na_2SO_4 2% και 3%, 18V)

Πίνακας 20: Διακύμανση έντασης ρεύματος (Na_2SO_4 2% και 3%, 18V)

Πίνακας 21: Ενεργειακή κατανάλωση (Na_2SO_4 2% και 3%, 18V)

Πίνακας 22: Ικανότητα ανόδου (Na_2SO_4 2% και 3%, 18V)

Πίνακας 23: Μεταβολή pH (Na_2SO_4 2% και 3%, 18V)

Πίνακας 24: Μεταβολή COD (Na_2SO_4 1%, 14V, αρχικό pH=8,5 ή σταθερό pH=8,5)

Πίνακας 25: Διακύμανση έντασης ρεύματος (Na_2SO_4 1%, 14V, αρχικό pH=8,5 ή σταθερό pH=8,5)

Πίνακας 26: Ενεργειακή κατανάλωση (Na_2SO_4 1%, 14V, αρχικό pH=8,5 ή σταθερό pH=8,5)

Πίνακας 27: Ικανότητα ανόδου (Na_2SO_4 1%, 14V, αρχικό pH=8,5 ή σταθερό pH=8,5)

Πίνακας 28: Μεταβολή pH (Na_2SO_4 1%, 14V, αρχικό pH=8,5 ή σταθερό pH=8,5)

Πίνακας 29: Μεταβολή COD (Na_2SO_4 2% + NaCl 1% και Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%)

Πίνακας 30: Διακύμανση έντασης ρεύματος (Na_2SO_4 2% + NaCl 1% και Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%)

Πίνακας 31: Ενεργειακή κατανάλωση (Na_2SO_4 2% + NaCl 1% και Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%)

Πίνακας 32: Ικανότητα ανόδου (Na_2SO_4 2% + NaCl 1% και Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%)

Πίνακας 33: Μεταβολή pH (Na_2SO_4 2% + NaCl 1% και Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%)

Πίνακας 34: Μεταβολή CODmix (16V, 20V, 24V)

Πίνακας 35: Μεταβολή CODclear (16V, 20V, 24V)

Πίνακας 36: Διακύμανση έντασης ρεύματος (16V, 20V, 24V)

Πίνακας 37: Ενεργειακή κατανάλωση (16V, 20V, 24V)

Πίνακας 38: Ικανότητα ανόδου (16V, 20V, 24V)

Πίνακας 39: Μεταβολή pH (16V, 20V, 24V)

Πίνακας 40: Μέτρηση TOC (24V)

Πίνακας 41: Μέτρηση χρώματος (Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%, 24V)

Πίνακας 42: Μέτρηση θολότητας (Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%, 24V)

Πίνακας 43: Μεταβολή COD (FeCl_3 3% και Na_2SO_4 2% + $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ 1%)

Πίνακας 44: Διακύμανση έντασης ρεύματος (FeCl_3 3% και Na_2SO_4 2% + $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ 1%)

Πίνακας 45: Ενεργειακή κατανάλωση (FeCl_3 3% και Na_2SO_4 2% + $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ 1%)

Πίνακας 46: Ικανότητα ανόδου (FeCl_3 3% και Na_2SO_4 2% + $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ 1%)

Πίνακας 47: Μεταβολή pH (FeCl_3 3% και Na_2SO_4 2% + $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ 1%)

Πίνακας 48: Μέτρηση απορρόφησης συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου 500 – 3000ppm

Πίνακας 49: Μέτρηση απορρόφησης συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου 300 – 10000ppm

Πίνακας 50: Μετρήσεις βιοδοκιμών 24h με *Daphnia magna*

Πίνακας 51: Μετρήσεις βιοδοκιμών 48h με *Daphnia magna*

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 : Επεξεργασία ελίων με κλασσική μέθοδο

Σχήμα 2 : Επεξεργασία ελίων με φυγοκέντρωση 3 φάσεων

Σχήμα 3: Επεξεργασία ελίων με φυγοκέντρωση 2 φάσεων

Σχήμα 4 : Διαδικασία απομάκρυνσης ρυπαντών

Σχήμα 5 : Αντιδράσεις στην επιφάνεια ενός Pt – Ti ηλεκτροδίου

Σχήμα 6 : Διάγραμμα πειραματικής διάταξης

Σχήμα 7 : Πειραματική διάταξη

Σχήμα 8 : Μεταβολή του COD (Na_2SO_4 1% και 2%, 14V)

Σχήμα 9 : % απομάκρυνση του COD (Na_2SO_4 1% και 2%, 14V)

Σχήμα 10: Ενεργειακή κατανάλωση (Na_2SO_4 1% και 2%, 14V)

Σχήμα 11: Ικανότητα ανόδου (Na_2SO_4 1% και 2%, 14V)

Σχήμα 12: Μεταβολή του pH (Na_2SO_4 1% και 2%, 14V)

Σχήμα 13: Μεταβολή του COD (Na_2SO_4 2% και 3%, 18V)

Σχήμα 14: % απομάκρυνση του COD (Na_2SO_4 2% και 3%, 18V)

Σχήμα 15: Ενεργειακή κατανάλωση (Na_2SO_4 2% και 3%, 18V)

Σχήμα 16: Ικανότητα ανόδου (Na_2SO_4 2% και 3%, 18V)

Σχήμα 17: Μεταβολή του pH (Na_2SO_4 2% και 3%, 18V)

Σχήμα 18: Μεταβολή του COD (Na_2SO_4 1%, 14V, αρχικό pH=8,5 ή σταθερό pH=8,5)

Σχήμα 19: % απομάκρυνση του COD (Na_2SO_4 1%, 14V, αρχικό pH=8,5 ή σταθερό pH=8,5)

Σχήμα 20: Ενεργειακή κατανάλωση (Na_2SO_4 1%, 14V, αρχικό pH=8,5 ή σταθερό pH=8,5)

Σχήμα 21: Ικανότητα ανόδου (Na_2SO_4 1%, 14V, αρχικό pH=8,5 ή σταθερό pH=8,5)

Σχήμα 22: Μεταβολή του pH (Na_2SO_4 1%, 14V, αρχικό pH=8,5 ή σταθερό pH=8,5)

Σχήμα 23: Μεταβολή του COD (Na_2SO_4 2% + NaCl 1% και Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%)

Σχήμα 24: % απομάκρυνση του COD (Na_2SO_4 2% + NaCl 1% και Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%)

Σχήμα 25: Ενεργειακή κατανάλωση (Na_2SO_4 2% + NaCl 1% και Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%)

Σχήμα 26: Ικανότητα ανόδου (Na_2SO_4 2% + NaCl 1% και Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%)

Σχήμα 27: Μεταβολή του pH (Na_2SO_4 2% + NaCl 1% και Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%)

Σχήμα 28: Φωτογραφία αλλαγής χρώματος

Σχήμα 29: Μεταβολή του COD_{mix} (16V, 20V, 24V)

Σχήμα 30: % απομάκρυνση του COD_{mix} (16V, 20V, 24V)

Σχήμα 31: Μεταβολή του COD_{clear} (16V, 20V, 24V)

Σχήμα 32: % απομάκρυνση του COD_{clear} (16V, 20V, 24V)

Σχήμα 33: Διακύμανση έντασης του ρεύματος (16V, 20V, 24V)

Σχήμα 34: Ενεργειακή κατανάλωση (mix) (16V, 20V, 24V)

Σχήμα 35: Ικανότητα ανόδου (mix) (16V, 20V, 24V)

Σχήμα 36: Μεταβολή του pH (16V, 20V, 24V)

Σχήμα 37: Μεταβολή του TOC

Σχήμα 38: % απομάκρυνση του TOC

Σχήμα 39: Μεταβολή του χρώματος

Σχήμα 40: % απομάκρυνση του χρώματος

Σχήμα 41: Μεταβολή της θολότητας

Σχήμα 42: Μεταβολή του COD (FeCl₃ 3% και Na₂SO₄ 2% + Fe₃(SO₄)₂ 1%)

Σχήμα 43: % απομάκρυνση του COD (FeCl₃ 3% και Na₂SO₄ 2% + Fe₃(SO₄)₂ 1%)

Σχήμα 44: Ενεργειακή κατανάλωση (FeCl₃ 3% και Na₂SO₄ 2% + Fe₃(SO₄)₂ 1%)

Σχήμα 45: Ικανότητα ανόδου (FeCl₃ 3% και Na₂SO₄ 2% + Fe₃(SO₄)₂ 1%)

Σχήμα 46: Μεταβολή του pH (FeCl₃ 3% και Na₂SO₄ 2% + Fe₃(SO₄)₂ 1%)

Σχήμα 47: Καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεις του οργανικού φορτίου 500 – 3000ppm

Σχήμα 48: Καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεις του οργανικού φορτίου 3000 – 10000ppm

Σχήμα 49: Καμπύλη βιοδοκιμής αρχικού δείγματος 24h

Σχήμα 50: Καμπύλη βιοδοκιμής τελικού δείγματος 24h

Σχήμα 51: Καμπύλη βιοδοκιμής 48h αρχικού δείγματος

Σχήμα 52: Καμπύλη βιοδοκιμής 48h τελικού δείγματος

Σχήμα 53: Φωτογραφία αρχικού και τελικού δείγματος σε βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του συστήματος

Σχήμα 54: Φωτογραφία εσωτερικού αντιδραστήρα

Σχήμα 55: Φωτογραφία ηλεκτρολυτικού κελιού

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ελαιοτριβεία είναι μικρές αγροτοβιομηχανικές μονάδες οι οποίες είναι εγκατεστημένες κυρίως στη λεκάνη της Μεσογείου και παράγουν το 95% της παγκόσμιας παραγωγής του ελαιολάδου. Η επεξεργασία των ελιών για την παραγωγή του ελαιολάδου γίνεται κυρίως με φυγοκεντρικές μεθόδους διαχωρισμού στερεάς – υγρής φάσης. Το υγρό απόβλητο που παράγεται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, *κατσίγαρος*, αποτελεί μια σημαντική πηγή ρύπανσης του περιβάλλοντος εξ αιτίας του υψηλού οργανικού φορτίου, που μπορεί να φτάσει και στα 150 g/l. Τα απόβλητα από τα ελαιοτριβεία αποτελούνται από ένα μίγμα από ελαιώδες υλικό, στερεά ανόργανα άλατα και περιέχει μεγάλες ποσότητες σε φαινολικές ενώσεις, οι οποίες είναι πολύ τοξικές για τους μικροοργανισμούς και τα φυτά. Για αυτούς τους λόγους η νομοθεσία δεν επιτρέπει την απευθείας εναπόθεση του κατσίγαρου στο περιβάλλον χωρίς προηγουμένους να έχουν επεξεργαστεί.

Στην Ελλάδα λειτουργούν περίπου 3.500 ελαιοτριβεία κυρίως εποχιακού χαρακτήρα. Από αυτά παράγονται κάθε χρόνο 400.000 tn ελαιολάδου που αντιστοιχεί στο 15% της παγκόσμιας παραγωγής. Η αντίστοιχη παραγωγή αποβλήτων είναι 1.500.000 tn η οποία δημιουργεί πάρα πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα στις περιοχές διάθεσής τους.

Οι δυσκολίες στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία έγκειται :

- στο υψηλό οργανικό φορτίο,
- στην εποχιακή λειτουργία των μονάδων,
- στη μεγάλη διασπορά των μονάδων και
- στην παρουσία οργανικών ενώσεων που είναι δύσκολα βιοαποδομήσιμες.

Οι φυσικοχημικές και βιολογικές μέθοδοι που εφαρμόζονται για την επεξεργασία των αποβλήτων δεν έχουν φέρει μέχρι σήμερα τα επιθυμητά αποτελέσματα, είτε λόγω του υψηλού κόστους και της χαμηλής απόδοσης (φυσικοχημικές), είτε της μακροχρόνιας διάρκειας και απόδοσης (βιολογικές).

Η ηλεκτρολυτική μέθοδος επεξεργασίας που εφαρμόζεται σε αυτή την εργασία παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της εύκολης προσαρμογής και του σχετικά χαμηλού κόστους. Αν και αποτελεί μια αρκετά παλιά μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τα

τελευταία χρόνια έχει αποκτήσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον εξ αιτίας της προόδου της τεχνολογίας στον τομέα κατασκευής ηλεκτροδίων από διάφορα κράματα.

Η παρούσα εργασία αποτελεί συνέχεια προηγούμενης εργασίας που πραγματοποιήθηκε στο ίδιο εργαστήριο (Γιαννής, 2002). Σε αυτή την εργασία η πειραματική εγκατάσταση που χρησιμοποιήθηκε, ήταν όμοια με αυτήν της παρούσας, σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε NaCl σε συγκεντρώσεις 1 – 3% και η τάση του ρεύματος 14 – 18 Volts. Οι μετρήσεις από αυτή την εργασία έδειξαν μια υψηλή απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και σημαντική βελτίωση των υπόλοιπων χαρακτηριστικών (θολότητα, οσμή, χρώμα) ενώ η τοξικότητα του αποβλήτου παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα.

Κύριος στόχος της παρούσας έρευνας είναι η βελτίωση των αποτελεσμάτων με την χρήση διαφορετικών ηλεκτρολυτών (αλάτων) και τάσης ρεύματος μέσω της μελέτης απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου και της τοξικότητας του επεξεργασμένου αποβλήτου. Επίσης εξετάζονται κάποια άλλα χαρακτηριστικά του αποβλήτου, όπως ολικός οργανικός άνθρακας, χρώμα, οσμή και θολότητα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δύο εργασιών σε βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της πειραματικής διάταξης συγκρίνονται συνοπτικά στο τέλος του κεφαλαίου των αποτελεσμάτων.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΣΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ

Για την παραγωγή του ελαιολάδου ο ελαιόκαρπος συγκεντρώνεται από τα ελαιόδεντρα και μεταφέρεται στα ελαιοτριβεία για την επεξεργασία του. Οι μέθοδοι επεξεργασίας του ελαιοκάρπου είναι δύο:

- η φυγοκεντρική (κύρια μέθοδος) και
- η κλασσική (δευτερεύουσα μέθοδος)

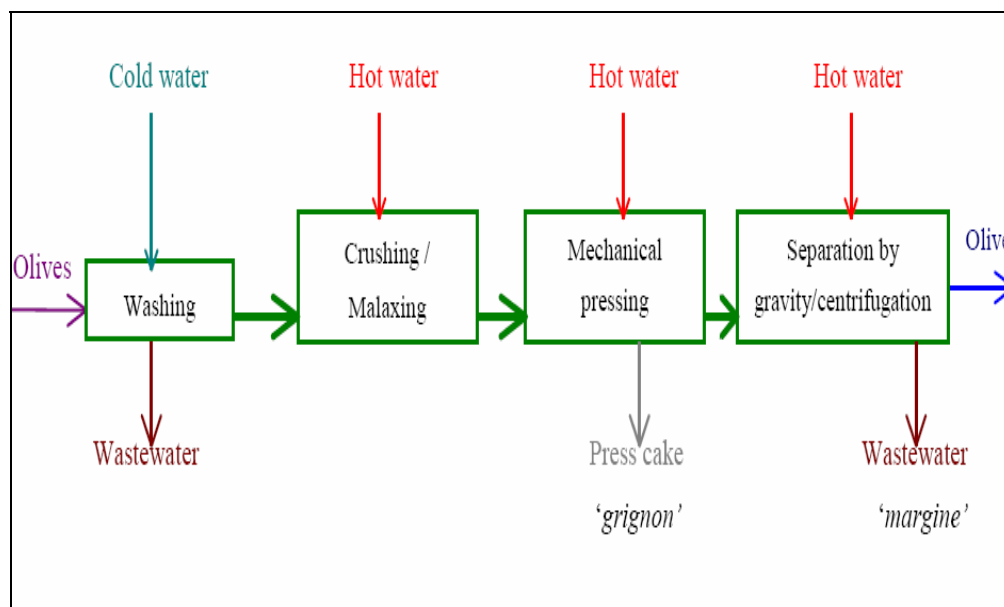
Η πρώτη μέθοδος επεξεργασίας βασίζεται στον διαχωρισμό της υγρής και της στερεής φάσης μέσω φυγόκεντρων δυνάμεων, ενώ η δεύτερη μέσω υδραυλικής πίεσης. Από την επεξεργασία των ελιών λαμβάνεται μια ελαιώδης φάση (20%), ένα στερεό υπόλοιπο (30%) και μια υγρή φάση (50%) που προέρχεται από το νερό που περιέχεται στον ελαιόκαρπο. Από την ελαιώδη φάση παράγεται το ελαιόλαδο με κύρια χημικά χαρακτηριστικά του όπως φαίνονται στον πίνακα 1. Το νερό του ελαιοκάρπου μαζί με το νερό που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των ελιών συνθέτουν το υγρό απόβλητο ελαιουργείου (Olive Mill Wastewater, OMW) και περιέχει τον μαλακό ιστό από τον ελαιώδη χυλό και ένα πολύ σταθερό γαλάκτωμα λαδιού.

Πίνακας 1 : Χημικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου (πηγή:

<http://www.oliveoilsource.com/>)

Ειδικό Βάρος:	0.9150-0.9180 - 15.5 °C
Ιξώδες:	84 mPa.s (84 cP) - 20 °C
Εδική Θερμότητα:	2.0 J/(g.) - 20 °C
Θερμική Αγωγιμότητα:	0.17
Διηλεκτρική σταθερά, ϵ	3.1 - 20°C
Πυκνότητα:	920 kg/m ³ - 20°C
Ογκομετρική Ειδική Θερμότητα:	1.650 10 ⁶ J/m ³ - 20°C
Θερμική Διαχυτότητα:	10 x 10 ⁻⁸ m ² /s- 20°C
Σημείο Βρασμού:	298.8 °C
Θερμίδες για κάθε κουτάλι ελαιολάδου:	περίπου 120 θερμίδες

Η ποσότητα υγρών αποβλήτων που παράγονται από ένα κλασσικό ελαιοτριβείο (Σχήμα 1) είναι περίπου $1,2 - 1,5 \text{ m}^3/(1000 \text{ kg ελιών})$ με οργανικό φορτίο $80 \text{ KgCOD}/(1000 \text{ kg ελιών})$ και για ένα φυγοκεντρικό είναι $2 - 2,5 \text{ m}^3/(1000 \text{ kg ελιών})$ με οργανικό φορτίο $120 \text{ kgCOD}/(1000 \text{ kg ελιών})$.



Σχήμα 1: Επεξεργασία ελιών με κλασσική μέθοδο (από Skerratt et al., 1999)

Ο κύριος όγκος των αποβλήτων ενός φυγοκεντρικού ελαιουργείου προέρχεται από τον διαχωρισμό του πυρήνα των ελιών (1^η φυγοκέντριση). Για τα πολύ μεγάλα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία η παραγωγή αποβλήτων κυμαίνεται μεταξύ 4.000 με 8.000 m^3/yr (Cabrer et al, 1997). Για την διάθεση του παραπάνω ρεύματος αποβλήτων στο περιβάλλον θα απαιτούνταν μια ελάχιστη αραίωση 1:50. Επειδή αυτό είναι πρακτικά πολύ δύσκολα εφικτό, πρέπει να γίνεται χρήση μιας οικονομικής και αποδοτικής μεθόδου επεξεργασίας για τη μείωση των ρυπαντών στο απόβλητο.

Στην λεκάνη της Μεσογείου καλλιεργούνται 5 εκ. εκτάρια γης από 2 εκ. ιδιοκτήτες με 460 εκ. παραγωγικά ελαιόδεντρα. Κάθε χρόνο παράγονται 1,7 εκατ. τόνοι ελαιολάδου ενώ τα παραγόμενα απόβλητα αντιστοιχούν στο ρυπαντικό φορτίο 22 εκατ. κατοίκων (λαμβάνοντας μέση τιμή οργανικού φορτίου 80 g/l και μέση παραγωγή αποβλήτων $1,25 \text{ m}^3/\text{tn}$ ελαιοκάρπου (Aktas et al., 2001).

Τα απόβλητα από τα ελαιουργεία αποτελούν βασικό ρυπαντή του περιβάλλοντος εξαιτίας του υψηλού οργανικού φορτίου αλλά και των φυτοτοξικών - αντιβακτηριακών φαινολικών ενώσεων που αντιστέκονται στην βιολογική αποικοδόμηση. Στον πίνακα 2

φαίνονται τα γενικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ενώ στους πίνακες 3 και 4 παρουσιάζονται οι κύριες φαινολικές ενώσεις 2 τύπων ελαιολάδου (García et al., 2003) και ενός αποβλήτου ελαιουργείου, αντίστοιχα (Fiorentino et al., 2003). Οι διάφορες αναλύσεις δείχνουν ότι μέσω της επεξεργασίας των ελιών δημιουργούνται νέες ενώσεις που δεν υπάρχουν στο ελαιόλαδο του καρπού, ενώ ανάλογα με την αραίωση του αποβλήτου (νερό που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας) και μέσω *βιομετατροπών* (*biotransformation*) από τη βακτηριδιακή δραστηριότητα δημιουργούνται και άλλες νέες ενώσεις (Ramos-Cormenzana et al., 1996)

Πίνακας 2 : Βασικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων (πηγή: <http://www.oliveoilsource.com>)

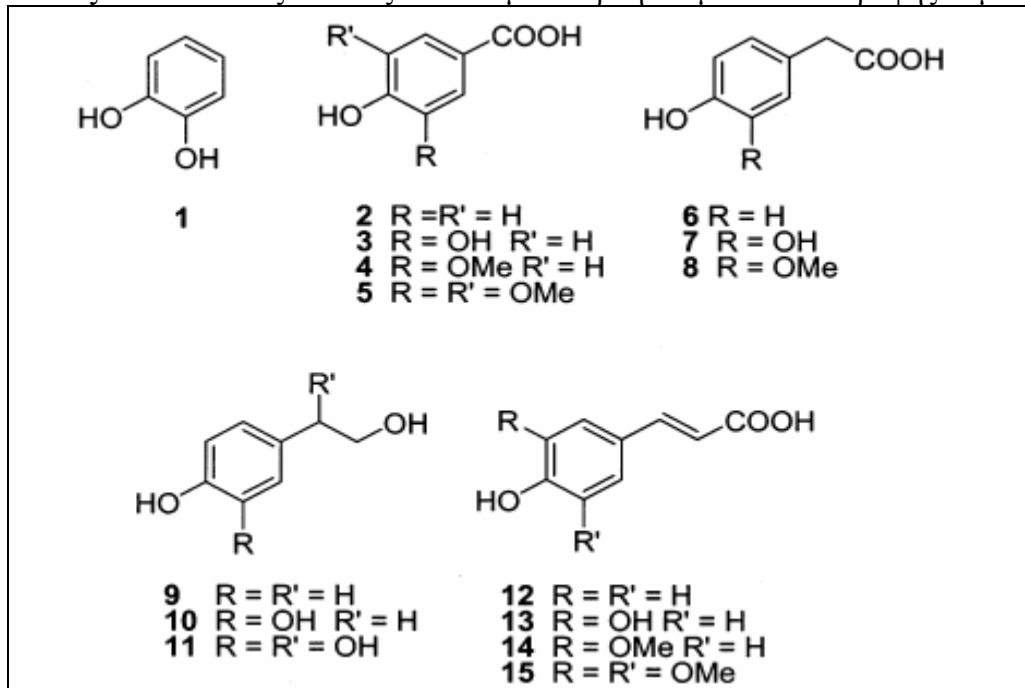
pH 4.5 - 6.0	Polyalcohols 1.0 - 1.5%
Water Content 83 - 92%	Protein 0.5 - 7.5%
Organic and Volatile Material 7 - 15%	Pectins and Tannins 1.0 - 1.5%
Mineral Solids 1 - 2%	Polyphenols 5-17%
Residual Oil 0.3 - 30.0%	Suspended Solids 35 - 40 g/l
Total Sugars 2 - 8%	BOD5 65 - 70 g/l
Reducing Sugars 1 - 8%	COD 40 - 400 g/l

Πίνακας 3 : Φαινολικές ενώσεις ($\mu\text{mol/Kg}$ ελιών) και τοκοφερόλες (mg/Kg ελιών) ελαιολάδου. Σε παρένθεση το λάθος της μέτρησης (standard error)

Compound	Type of oil	
	Olive oil	Olive-pomace oil
Hy ^a	20.0 (8.3)	1.5 (0.8)
Hy-AC	4.2 (1.1)	0.4 (0.2)
Hy-EDA	56.6 (14.9)	69.0 (29.9)
Hy-EA	29.0 (7.4)	4.2 (1.9)
Ty	26.0 (6.7)	6.7 (3.5)
Ty-EDA	172.2 (30.8)	58.0 (24.4)
Ty-EA	42.2 (7.1)	11.0 (1.5)
1-acetoxypinoresinol	12.4 (3.7)	2.7 (0.8)
Pinoresinol	37.6 (4.1)	3.2 (0.5)
Others ^b	5.8 (0.3)	4.3 (0.3)
Total polyphenols	406.0 (21.2)	161.0 (53.6)
α -tocopherol	203.5 (8.2)	589.3 (31.5)
β -tocopherol	1.6 (0.1)	3.7 (0.1)
γ -tocopherol	9.3 (0.6)	12.4 (1.3)

b) Λουτεολίνη, Απικενίνη, π-κουμαρικό και βανιλλικό οξύ, βανιλίνη

Επεξήγηση: Hy Hydroxytyrosol, Hy-AC hydroxytyrosol acetate, Hy-EDA dialdehydic μορφή του decarboxymethyl oleuropein aglycon, Hy-EA oleuropein aglycon, Ty tyrosol, TyEDA dialdehydic μορφή του decarboxymethyl ligstroside aglycon, Ty-EA ligstroside aglycon

Πίνακας 4: Φαινολικές ενώσεις σε κλάσμα αποβλήτου μέσω αντίστροφης όσμωσης

Επεξήγηση : catechol (**1**), benzoic acids [4-hydroxybenzoic acid (**2**), protocatechuic acid (**3**), vanillic acid (**4**), syringic acid (**5**)], phenylacetic acids [4-hydroxyphenylacetic acid (**6**), 3,4-dihydroxyphenylacetic acid (**7**), and 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid (**8**)], phenylethanols [tyrosol (**9**), hydroxytyrosol (**10**), and 3,4-dihydroxyphenyl-ethylene glycol (**11**)], four cinnamic acids [*p*-coumaric acid (**12**), caffeic acid (**13**), ferulic acid (**14**), sinapic acid (**15**)]

Η ποσότητα και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων εξαρτάται από:

- την περιοχή,
- τον χρόνο ωρίμανσης της ελιάς,
- την εποχή συγκομιδής του καρπού,
- τις κλιματικές αλλαγές,
- την ποιότητα της ελιάς,
- τη μέθοδο εκχύλισης κ.τ.λ.

Στην Ελλάδα λειτουργούν πάνω 3000 ελαιοτριβεία κατά κύριο λόγο στην Κρήτη, Πελοπόννησο, Κεντρική Ελλάδα, νησιά του Ιονίου και την Λέσβο. Τα παραπάνω λειτουργούν εποχιακά από τον Νοέμβριο μέχρι και τον Μάρτιο και παράγουν 1,5 εκ. τόνους αποβλήτων ετησίως. Η παραπάνω παραγωγή ισοδυναμεί με το ρυπαντικό φορτίο 2,2 εκ. κατοίκων. Εξαιτίας της απαγόρευσης που ισχύει στην διοχέτευση τους στο περιβάλλον οι ιδιοκτήτες των ελαιοτριβείων τα οδηγούν σε μεγάλες εξατμισοδεξαμενές που

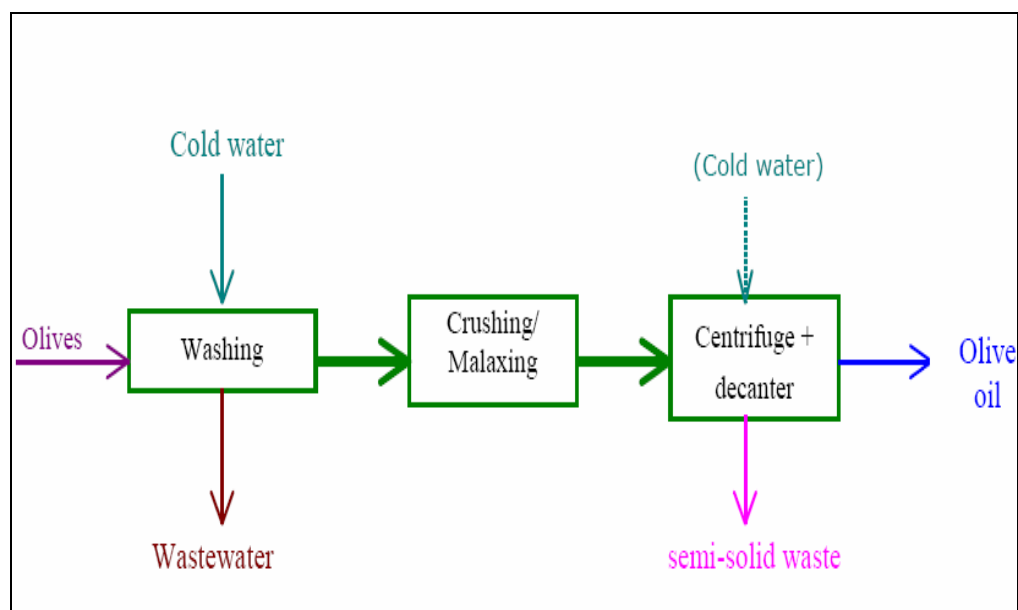
έχουν κατασκευαστεί στο έδαφος. Αυτές οι δεξαμενές γεμίζουν κατά την περίοδο λειτουργίας των ελαιοτριβείων και αποξηραίνονται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες με αποτέλεσμα ένα μεγάλο μέρος του αποβλήτου να απορροφάται από το έδαφος. Το στερεό υπόλειμμα στις δεξαμενές χρησιμοποιείται συνήθως σαν *εδαφοβελτιωτικό*. Στο νησί της Κρήτης λειτουργούν 685 ελαιοτριβεία τα οποία παράγουν 370.000 τόνους αποβλήτων ετησίως και τα οποία αντιστοιχούν σε ρυπαντικό φορτίο 950.000 κατοίκων, περίπου το διπλάσιο του πληθυσμού του νησιού (Γιαννής, 2002).

Τα τελευταία χρόνια έχουν ελαττωθεί οι κλασικοί τύποι ελαιοτριβείων με επικράτηση των φυγοκεντρικών και τα οποία με την σειρά τους διαχωρίζονται σε :

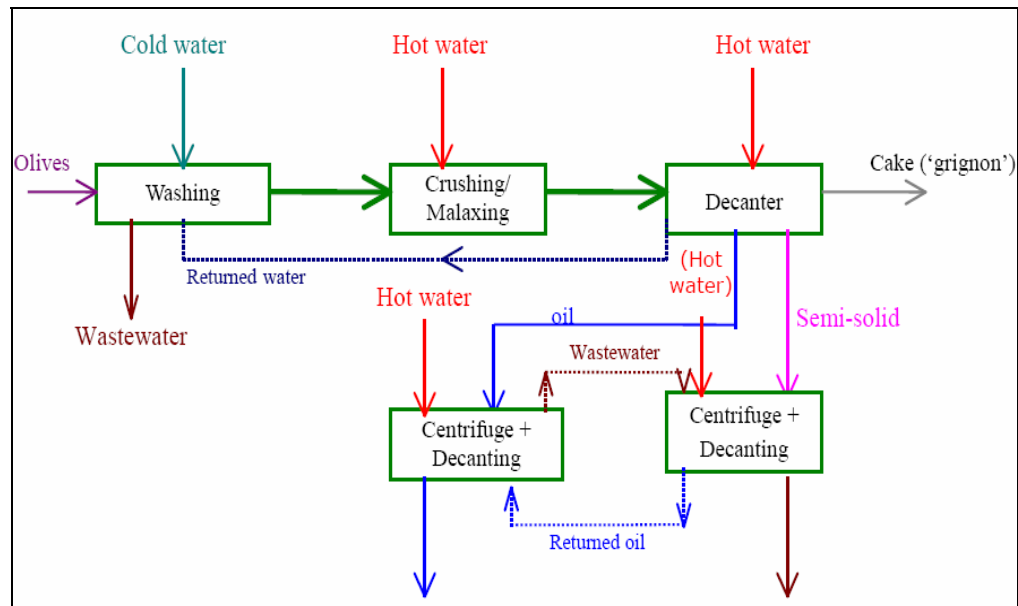
- τριφασικά (Σχήμα 2, Skerratt et al., 1999) και
- διφασικά (Σχήμα 3, Skerratt et al., 1999)

Οι διφασικές μονάδες χαρακτηρίζονται πιο φιλικές προς το περιβάλλον εξ αιτίας της μικρότερης ποσότητας νερού που χρησιμοποιείται. Από τον φυγοκεντρικό διαχωριστήρα υπάρχουν δύο εκροές :

- την υγρή φάση (ελαιόλαδο) και
- τη στερεά φάση (ελαιοπυρήνας) με πολύ υψηλό ποσοστό υγρασίας.



Σχήμα 2: Επεξεργασία ελιών με φυγοκέντρωση 2 φάσεων



Σχήμα 3: Επεξεργασία ελιών με φυγοκέντρηση 3 φάσεων

Στον πίνακα 5 παρατίθενται τα τυπικά χαρακτηριστικά και η σύνθεση αποβλήτων ελαιολιτριβείων για την κλασσική και 3 – φασική μέθοδο επεξεργασίας ελιών (Skerratt et al., 1999).

Πίνακας 5: Τυπική σύνθεση αποβλήτων μέσω κλασσικής και 3 -φασικής επεξεργασίας

Parameter	Pressure extraction	3 -phase centrifugation extraction
pH	4.7 - 5.7	4.5 - 5.9
Dry matter (g/l)	15 - 266	10 - 161
COD (g/l)	42 - 389	15 - 199
BOD ₅ (g/l)	90-100	30-50
Suspended solids (g/l)	1-2	6-9
Oil (g/l)	0.2 - 11.5	0.4 - 29.8
Reducing sugars (g/l)	9.7 - 67.1	1.6 - 34.7
Total polyphenols (g/l)	1.4 - 14.3	0.4 - 7.1
o-Diphenols (g/l)	0.9 - 13.3	0.3 - 6.0
Hydroxytyrosol (mg/l)	71 - 937	43 - 426
Ash (g/l)	4.0 - 42.6	0.4 - 12.5
Organic nitrogen (g/l)	0.15 - 1.10	0.14 - 0.97
Total phosphorus (mg/l)	157 - 915	42 - 495
Sodium (mg/l)	38 - 285	18 - 124
Potassium (mg/l)	1500 - 5000	630 - 2500
Calcium (mg/l)	58 - 408	47 - 200
Magnesium (mg/l)	90 - 336	60 - 180
Iron (mg/l)	16.4 - 86.4	8.8 - 31.5
Copper (mg/l)	1.1 - 4.7	1.1 - 3.4
Zinc (mg/l)	1.6 - 6.5	1.4 - 4.5
Manganese (mg/l)	2.2 - 8.9	0.9 - 5.2
Nickel (mg/l)	0.5 - 1.6	0.3 - 1.5
Cobalt (mg/l)	0.2 - 0.9	0.1 - 0.5
Lead (mg/l)	0.4 - 1.8	0.4 - 0.7

2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ

Για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία έχουν αναπτυχθεί μια σειρά από διεργασίες και μπορούν να χωριστούν σε τρεις κύριες κατηγορίες:

- Φυσικοχημικές,
- Βιολογικές και
- Θερμικές διεργασίες

Τα αποτελέσματα από τη χρήση των διαφόρων διεργασιών ποικίλουν, χωρίς όμως να έχει βρεθεί μια ικανοποιητική λύση του προβλήματος, λαμβάνοντας υπ όψιν και το κόστος αυτών.

2.2.1 Φυσικοχημικές διεργασίες

Στις φυσικοχημικές διεργασίες επεξεργασίας η μείωση του ρυπαντικού φορτίου γίνεται είτε με την προσθήκη διαφόρων χημικών ουσιών, κυρίως αλάτων, είτε μέσω αξιοποίησης κάποιων φυσικών ή χημικών ιδιοτήτων π.χ. αντίστροφη όσμωση, είτε συνδυασμός και των δύο, π.χ. οζόνωση και UV.

Βασικές μέθοδοι που κάνουν αξιοποίηση των παραπάνω διεργασιών είναι :

- οι Εξατμισοδεξαμενές,
- η Ιζηματοποίηση,
- η Αραίωση,
- η Συσσωμάτωση,
- η Κατακρήμνιση,
- ο Διαχωρισμός με Μεμβράνες,
- η Προσρόφηση,
- η Οζονοποίηση,
- η Επίπλευση,
- η Διήθηση,

- η Αντίδραση Fenton,
- η Εξουδετέρωση,
- η Υγρή Οξείδωση,
- η Φωτοκατάλυση και
- η Ανταλλαγή Ιόντων

Οι πιο πολλές φυσικοχημικές διεργασίες δεν έχουν τα αναμενόμενα αποτελέσματα εξ αιτίας είτε του υψηλού κόστους των χημικών - οξειδωτικών, είτε του μικρού ορίου του COD μέσα στο οποίο το σύστημα λειτουργεί επαρκώς. Π.χ. σε διεργασίες βασιζόμενες στο όζον για να μην έχουμε διαρροή του οξειδωτικού στο απόβλητο είναι απαραίτητη μια διάλυση όμοια με αυτή της αερόβιας βιοαποδόμησης (Rivas et al., 2001).

Στη συνέχεια ακολουθεί σύντομη αναφορά χρήσης φυσικοχημικών διεργασιών, όπως αναφέρονται στην εξεταζόμενη βιβλιογραφία.

- Προεπεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείων με άσβεστο είναι μια εύκολη και σχετικά φτηνή μέθοδος σε σχέση με άλλα χημικά, όπως θειικό αλουμίνιο, χλωριούχος σίδηρος, θειικό μαγνήσιο, κ.α. Οι Aktas et al., 2001, επεξεργάστηκαν απόβλητα με συγκεντρώσεις του άσβεστου 10 – 20 mg/l. Μετά από την επεξεργασία οι συγκεντρώσεις του COD μειώθηκε 41,4 – 46,2% για τα απόβλητα κλασσικού και φυγοκεντρικού συστήματος, αντίστοιχα. Οι μέσες ποσοστιαίες τιμές απομάκρυνσης των άλλων παραμέτρων για 9 δείγματα κλασσικών και 8 φυγοκεντρικών συστημάτων ήταν 29,3 – 46,0% για τα ολικά στερεά, 41,2 – 53,2% για τα πτητικά στερεά, 74,4 – 37,0% για τα σάκχαρα, 94,99 – 95,8% για τα λίπη, 73,5 – 62,5% για τις πολυφαινόλες, 38,4 – 32,0% για τις πτητικές φαινόλες και 60,5 – 80,1% για ενώσεις του αζώτου αντίστοιχα.
- Πειράματα οζόνωσης αποβλήτου ελαιοτριβείου έδειξαν ότι τόσο το οργανικό φορτίο όσο και οι πολυφαινολικές ενώσεις μειώθηκαν κατά 20%, όταν η μερική πίεση του όζοντος παραμένει σταθερή στα 1,20 kPa. Ενώ όταν η πίεση του όζοντος αυξήθηκε είχαμε και ανάλογη αύξηση του ποσοστού μείωσης των ενώσεων (Beltrán-Hederia et al., 2001).
- Οζόνωση αποβλήτου σε σταθερό pH 8 και μετά από 5 ώρες επεξεργασίας είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των λιπιδίων κατά 50%, τον σχηματισμό νοναϊκού

οξέος αντί ολεϊκού οξέος, την εκλεκτική οξειδωση των φαινολών και των μη κορεσμένων λιπιδίων και την ταυτόχρονη μείωση τους σε μεγάλο ποσοστό, ενώ η μείωση του οργανικού φορτίου ήταν πολύ μικρή (Andreozzi et al., 1998)

- Με τη χρήση του αντιδραστηρίου Fenton από τους Rivas et al, 2001, ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$) σε πειράματα επεξεργασίας αποβλήτου ελαιοτριβείου, αναφέρθηκαν τα εξής αποτελέσματα: Μείωση του οργανικού φορτίου από 30 – 70% και των φαινολικών ενώσεων κατά 86% μετά από 8 ώρες επεξεργασίας και για αρχικές συγκεντρώσεις του H_2O_2 από 0,2 έως 1 M, ενώ η συγκέντρωση του Fe(II) ήταν 0,1 M. Για σταθερή συγκέντρωση του H_2O_2 1 M και για συγκεντρώσεις του Fe(II) από 0,01 μέχρι 0,1 M υπήρξε μείωση του COD μέχρι 80%. Μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας στους 327°K είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση του οργανικού φορτίου κατά 85 – 90%.
- Οζόνωση του αποβλήτου σε ρυθμούς από $1,64 \times 10^4$ μέχρι 7×10^4 mol/min και μετά από 5 ώρες επεξεργασίας είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του οργανικού φορτίου κατά 60%, του TOC κατά 7%, των αρωματικών ενώσεων κατά 25% και του χρώματος του αποβλήτου κατά 95% (Beltrán et al., 1999).
- Επεξεργασία αποβλήτου με άσβεστο σε συγκεντρώσεις μέχρι 25 g/l είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου μέχρι 46%, των ολικών στερεών μέχρι 47%, των πτητικών στερεών μέχρι 53%, των πολυφαινολικών ενώσεων μέχρι 62,5% και των πτητικών φαινολών μέχρι 38,5%, ενώ τα θρεπτικά συστατικά του αποβλήτου μειώθηκαν από 50 έως 70% (Aktas et al., 2001).
- Οι Miranda et al, 2001, για να προσδιορίσουν τον μηχανισμό αποδόμησης 4 κινναμικών οξέων (κινναμικό, καφεϊνικό, φερουλικό, π- κουμαρικό) διεξήγαγαν πειράματα οζόνωσης με/ή UV ακτινοβολία με τα παραπάνω οξέα. Το όζον είχε ροή 2 - 4 g/h, ενώ η μονοχρωματική λάμπα υδραργύρου ακτινοβολούσε στα 254nm. Οι συνδυασμοί οζόνωσης με/ή UV με όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα έδειξαν ότι το όζον μπορεί να οξειδώνει τα οξέα σε μικρότερες ενώσεις. Η οξειδωση των παραπάνω φαινολικών ενώσεων με ακτινοβολία UV είναι εφικτή σε πολύ μικρό ποσοστό, ενώ ο συνδυασμός οζόνωσης με ακτινοβολία UV δεν είχε την αναμενόμενη συνεργετική δράση.

- Ο συνδυασμός οζόνωσης (3 - 4 gr O₃) και H₂O₂ με αρχική συγκέντρωση 10⁻³ M ή ταυτόχρονη χρήση όζοντος και ακτινοβολίας UV για την επεξεργασία αποβλήτου ελαιοτριβείων είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του οργανικού φορτίου κατά 80 - 90%, του TOC κατά 40 – 60%, τον ολοκληρωτικό αποχρωματισμό του αποβλήτου και την ολοκληρωτική καταστροφή των αρωματικών ενώσεων (Beltran et al., 1999)

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας δίνουν συμπερασματικά μόνο μερική λύση λόγω της δημιουργίας δευτερευόντων προϊόντων ρύπανσης κυρίως μέσω της λάσπης αλλά και του υψηλού κόστους λειτουργίας.

2.2.2 Βιολογικές διεργασίες

Στις βασικές διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων από ελαιοτριβεία συγκαταλέγονται :

- η αναερόβια,
- η αερόβια επεξεργασία και
- η κομποστοποίηση

Η αερόβια επεξεργασία επιτυγχάνεται με την εισαγωγή στο σύστημα μικροοργανισμών και αέρα ή οξυγόνου. Βασικά πλεονεκτήματα είναι:

- το σχετικά μικρό κόστος και
- η απλότητα των εγκαταστάσεων,

ενώ τα μειονεκτήματα είναι:

- ο μεγάλος χρόνος παραμονής και
- η απαραίτητη προεπεξεργασία του αποβλήτου (υψηλή διάλυση, ρύθμιση pH, εγκλιματισμός των μ/ο κ.α.).

Στη συνέχεια δίνονται σύντομα σχετικές αναφορές από την εξεταζόμενη βιβλιογραφία.

- Με τη χρήση ενός αντιδραστήρα 2 m^3 , την προσθήκη αερόβιας λάσπης από ένα σταθμό επεξεργασίας αστικών αποβλήτων και την προσθήκη του fungus *Aspergillus niger* υπήρξε μείωση του COD κατά 68% και των φαινολικών ενώσεων 90 – 95% (Neskakis et al., 2002)
- Σε πειράματα που έγιναν σε εργαστηριακή κλίμακα με τη χρήση βιοαντιδραστήρα Bioflo III και με την προσθήκη του είδους *Phanerochaete flavido – alba* αναφέρθηκαν τα εξής αποτελέσματα: Μετά από 14 ημέρες επεξεργασίας του αποβλήτου η μείωση του χρώματος έφτασε στο 73% και των αρωματικών ενώσεων στο 51,7%. Επίσης η τοξικότητα του αποβλήτου μειώθηκε κατά 70% (Blánquez et al., 2002).

Στις **αναερόβιες διεργασίες** η διαδικασία επεξεργασίας που ακολουθείται είναι παρόμοια με αυτήν των αναερόβιων μεθόδων επεξεργασίας αστικών αποβλήτων. Όμως στις αναερόβιες διεργασίες αποβλήτων ελαιοτριβείων η επεξεργασία είναι περισσότερο χρονοβόρα, λόγω του μεγάλου χρόνου προσαρμογής των αναερόβιων μικροοργανισμών στο τοξικό περιβάλλον.

Στην συνέχεια δίνονται σύντομα σχετικές αναφορές από την εξεταζόμενη βιβλιογραφία.

- Στην εργασία των Iconomou et al., 2000, μελετήθηκε η ικανότητα του ενζύμου της λακκάσης και νέων στελεχών του μύκητα *Pleurotus ostreatus* στη μείωση των φαινολών στα απόβλητα ελαιοτριβείων. Η επεξεργασία με λακκάση είχε ως αποτέλεσμα μια μέση μείωση των φαινολικών ενώσεων κατά 45%, ενώ η επώαση με στελέχη *Pleurotus* sp. είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των φαινολών πάνω από 79%. Επίσης παρατηρήθηκε μια παράλληλη μείωση της φυτοτοξικότητας αλλά όχι σε ικανοποιητικό επίπεδο.
- Κατά την αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις στο οργανικό φορτίο ($2.765 - 27.650 \text{ mg/l}$) και μετά από 44 ημέρες επιτεύχθηκε μια απομάκρυνση του COD κατά 85,5% και 93,4%, αντίστοιχα, ενώ η παραγωγή του μεθανίου ήταν $57,1 \pm 1,5 \text{ l/l}$ υγρού αποβλήτου). Τα αναερόβια είδη χρειάστηκαν 15 – 20d για την προσαρμογή τους στο αναερόβιο περιβάλλον (Ergüder et al., 2000).

- Στην εργασία των Borja et al., 1995, πραγματοποιήθηκαν πειράματα επεξεργασίας αποβλήτων με την προσθήκη διαφορετικών μ/ο. Η προσθήκη στο απόβλητο των μ/ο *Geotrichum candidum* και η αερόβια επεξεργασία τους για 5 ημέρες ακολουθούμενη από 2μηνια αναερόβια επεξεργασία είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του COD κατά 63% και των φαινολών κατά 66%. Η προσθήκη των μ/ο *Azotobacter chroocoeum* και η αερόβια επεξεργασία του αποβλήτου για 10 ημέρες ακολουθούμενη από 2μηνια αναερόβια επεξεργασία είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του COD κατά 75% και των φαινολών κατά 90%. Ενώ η επεξεργασία του αποβλήτου με τους μ/ο *Aspergillus terreus* κατά 3 ημέρες και 2 μήνες αντίστοιχα είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του COD κατά 74% και των φαινολών κατά 94%.

Η *κομποστοποίηση (composting)* είναι η μέθοδος που στοχεύει στην παραγωγή βελτιωτικού εδάφους (οργανικού λιπάσματος) από τα απόβλητα (στερεά και υγρά) των ελαιοτριβείων. Μείγμα υγρού και στερεού αποβλήτου τοποθετείται συνήθως σε υπόστρωμα από άχυρο σχηματίζοντας μεγάλους σωρούς. Η ανάμειξη τους σε τακτά χρονικά διαστήματα έχει ως σκοπό την ομογενοποίηση και αερισμό του μείγματος ενώ η διαβροχή με το υγρό απόβλητο τη διατήρηση της υγρασίας σε σταθερό ποσοστό. Βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η άμεση εφαρμογή της στο έδαφος και η καλή ποιότητα του παραγόμενου οργανικού λιπάσματος, ενώ μειονέκτημα αποτελεί η μεγάλη διάρκεια που μεσολαβεί, μέχρι την παραγωγή του τελικού προϊόντος.

Στη συνέχεια δίνονται σύντομα σχετικές αναφορές από την εξεταζόμενη βιβλιογραφία

- Η ταυτόχρονη κομποστοποίηση στερεών υπολειμμάτων και υγρών αποβλήτων από ελαιοτριβεία σε θερμοκρασίες μεταξύ 45 και 65°C και κάτω από την προσθήκη αποβλήτου για να κρατηθεί η υγρασία του συστήματος στην περιοχή μεταξύ 45 και 60% (η φόρτιση του στερεού υπολείμματος ήταν 2,9 Kg αποβλήτου/Kg στερεού υπολείμματος) έφερε τα εξής αποτελέσματα: Μετά από 23 μέρες λειτουργίας στη θερμοφιλή περιοχή η παραγωγή βιοενέργειας υπολογίστηκε σε 90×10^6 kcal, ενώ το τελικό προϊόν μετά από μια περίοδο σταθεροποίησης βρέθηκε κατάλληλο για τη χρήση του στην γεωργία (Vlyssides et al., 1996)

- Σε πειράματα αερόβιας ζύμωσης (κομποστοποίησης) με ανάμειξη υγρού αποβλήτου και πυρηνόξυλου ελιών παρήχθη βελτιωτικό εδάφους. Το τελικό προϊόν βρέθηκε απαλλαγμένο από βαρέα μέταλλα και την αφλοτιζίνη (συστατικό του αποβλήτου). Πειράματα με φυτά εντατικής και μη καλλιέργειας έδειξαν ότι το τελικό προϊόν όταν αναμειχθεί με το χώμα σε συγκεκριμένες αναλογίες είναι πάρα πολύ καλό εδαφοβελτιωτικό (Ισραηλίδης, 2001).

2.2.3 Θερμικές διεργασίες

Βασικός στόχος των θερμικών διεργασιών είναι :

- η μείωση του περιεχόμενου νερού στο απόβλητο,
- η μείωση του συνολικού όγκου του αποβλήτου και
- η συμπίκνωσή του

Βασικές μεθόδους επεξεργασίας με εφαρμογή θερμικών διεργασιών αποτελούν:

- η εξάτμιση,
- η απόσταξη,
- η καύση και
- η πυρόλυση

Η καύση μπορεί να εφαρμοστεί σε υπολείμματα μετά την εξάτμιση του αποβλήτου. Στην εργασία των Vitolo et al. (1999) αρχικά έγινε διαχωρισμός του υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείου με εξάτμιση σε υγρό διάλυμα (80 – 90% του αρχικού όγκου) και στο υπόλειμμα της εξάτμισης, που περιέχει το 98% του οργανικού φορτίου. Το υπόλειμμα μαζί με κουκούτσια ελιών οδηγήθηκε κατόπιν ξήρανσης σε θάλαμο πυρόλυσης. Το υπόλειμμα μπόρεσε να αποδομηθεί σε ποσοστό 75%, ενώ τα κουκούτσια σε ποσοστό 80% μέχρι τη θερμοκρασία των 800 °C. Το κυρίως μέρος της πυρόλυσης των συστατικών του μείγματος συνέβη μεταξύ 200 και 500 °C. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης παρήχθησαν κυρίως CO₂ αλλά και H₂, CO, C₂H₆. Στην ίδια εργασία πειράματα καύσης με τα ίδια συστατικά έδειξαν παρόμοια αποτελέσματα, αλλά σε διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ. Επίσης, τα

πειράματα έδειξαν ότι συγκεκριμένο μείγμα από το υπόλειμμα και τα κουκούτσια μπορεί να παράγει την απαραίτητη ενέργεια για την εξάτμιση του αποβλήτου.

2.2.4 Συνδυασμένες διεργασίες

Επειδή τα αποτελέσματα με τη χρήση μιας μόνο διεργασίας (φυσικοχημικής, βιολογικής, θερμικής) δεν δίνει τα αναμενόμενα αποτελέσματα, γίνεται συνήθως χρήση συνδυασμού διεργασιών για την καλύτερη εκμετάλλευση των πλεονεκτημάτων της κάθε μίας. Στη συνέχεια περιγράφονται πειραματικά αποτελέσματα όπου γίνεται χρήση δύο ή και περισσότερων διεργασιών:

- Ο συνδυασμός οξόνωσης και αναερόβιας χώνεψης αποβλήτων ελαιοτριβείων για διαφορετικούς χρόνους οξόνωσης 1 – 7h και μέχρι 70 ημέρες αναερόβιας χώνεψης έφερε τα ακόλουθα συμπεράσματα (Andreozzi et al., 1998):
 - Το όζον οξειδώνει επιλεκτικά τις φαινόλες και τα μη κορεσμένα λιπίδια στο απόβλητο
 - Το οξονωμένο απόβλητο έχει ισχυρή παρεμποδιστική δράση στα μεθανογενή βακτηρίδια και ως συνέπεια στην παραγωγή βιοαερίου. Αυτή η επίδραση δεν υφίσταται στα οξυγενή βακτηρίδια.
 - Το ολεϊκό οξύ (συστατικό των αποβλήτων) έχει λιγότερη παρεμπόδιση στην μεθανογένεση από ότι τα προϊόντα της οξόνωσής του.
 - Η παρεμποδιστική δράση το π – υδροξύ – βενζοϊκού οξέος και των προϊόντων της οξόνωσης του παρουσιάζουν μια διαφορετική εξάρτηση από την συγκέντρωση.
- Σε μια μεγάλη πιλοτική εγκατάσταση συνδυασμένης αναερόβιας και αερόβιας επεξεργασίας με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά : αερόβιος αντιδραστήρας $V=2m^3$, $t_{Hydr}=10d$, φόρτιση = 8 KgCOD/ m^3 -d, αναερόβιος αντιδραστήρας: $V=2m^3$, φόρτιση = 4,6 KgCOD/ m^3 -d, στον αερόβιο αντιδραστήρα προστέθηκαν μ/ο του είδους *Aspergillus niger* για τη μείωση των φαινολικών ενώσεων. Μετά από μια περίοδο αρκετών μηνών λειτουργίας του συστήματος η μείωση του COD έφτασε στο 90% και η μείωση των φαινολών επίσης 90% (Neskakis et al., 2002).

- Συνδυασμένα πειράματα με δύο χημικές μεθόδους οξείδωσης, αντιδραστήριο Fenton ή οζόνωση, ακολουθούμενη από αερόβια επεξεργασία έδειξαν τα ακόλουθα:

- Ο συνδυασμός αντιδραστήριου Fenton σε συγκεντρώσεις 0,44 έως 1 mol/l με αερόβια επεξεργασία 70d είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του COD μεταξύ 73% και 84%, ενώ οι πολυφαινολικές ενώσεις μεταξύ 65% και 81%
- Ο συνδυασμός οζόνωσης και αερόβιας επεξεργασίας σε συγκεντρώσεις του όζοντος 0,30 έως 1,20 Kpa είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του COD μεταξύ 66% και 72% ενώ οι πολυφαινολικές ενώσεις μεταξύ 87% και 92%

Τα πειράματα έδειξαν επίσης ότι το αντιδραστήριο Fenton και η οζόνωση οδηγούν σε μέση μείωση του οργανικού φορτίου και υψηλή καταστροφή των φαινολικών ενώσεων, ενώ το στάδιο της αερόβιας επεξεργασίας σε σημαντική μείωση του οργανικού φορτίου αλλά και των πολυφαινολικών ενώσεων (Beltrán-Hederia et al., 2001).

- Στην εργασία των Beltrán et al. (1999) εξετάστηκε η επίδραση στην βιοαποδόμηση του αποβλήτου μέσω ενός συνδυασμού οζόνωσης με H_2O_2 ή με ακτινοβολία UV. Το οργανικό φορτίο του αποβλήτου μειώθηκε κατά 80 και 90%, αντίστοιχα, για δόσεις όζοντος 3 και 4g και με αρχική συγκέντρωση H_2O_2 $10^{-3}M$ ή 214 nm ακτινοβολία UV, ενώ η μείωση του ολικού άνθρακα έφτασε στο 40 και 60%. Το περιεχόμενο σε αρωματικές ενώσεις μειώθηκε στο ελάχιστο, ενώ το χρώμα του αποβλήτου σχεδόν εξαφανίστηκε. Η βιοαποδόμηση του αποβλήτου αυξήθηκε από το αρχικό $BOD/COD = 0,16$ σε 0,7 και 0,8 αντίστοιχα.
- Στην εργασία των Poullos et al., 1998, ερευνήθηκε η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του φωτοκατεχονικού οξέος, που αποτελεί ένα τοξικό συστατικό των αποβλήτων από ελαιοτριβεία μη βιοδιασπάσιμο. Στα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ετερογενές υδατικό διάλυμα του οξέος (50 mg/l) με χρήση ημιαγωγών (semiconductor powders) (TiO_2 , ZnO) σαν φωτοκαταλύτες, σε συνθήκες φυσικού και τεχνητού φωτισμού. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκαν 4 λάμπες blacklight blue fluorescent συνολικής ισχύς 8,8 W και σε συγκεντρώσεις των καταλυτών, 1 g/l TiO_2 , 1 g/l ZnO ή 1 g/l TiO_2 -A (atanase). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ZnO είναι πολύ περισσότερος δραστικός σε σχέση με τον TiO_2 τόσο στην αποσύνδεση, όσο και στην

ιζηματοποίηση εξαιτίας της *φωτοδιάβρωσης (photocorrosion)*, ιδιαίτερα σε χαμηλό pH. Επίσης, συνδυασμένα πειράματα των παραπάνω καταλυτών με H_2O_2 έδειξαν μια αύξηση του ρυθμού της φωτοοξείδωσης εξ αιτίας της υψηλότερης συγκέντρωσης των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου παραγόμενων από τη συνεργετική δράση των ημιαγωγών με το υπεροξείδιο.

- Οι Drouiche et al., 2004, εξέτασαν τη συνδυασμένη δράση υπερδιήθησης (UF) και προηγμένων διεργασιών οξείδωσης με χρήση UV/ H_2O_2 . Τα αποτελέσματα της πειραματικής επεξεργασίας έδειξαν ότι :
 - Η υπερδιήθηση, ως φυσική τεχνική επεξεργασίας, μπορεί να μειώσει αρκετά τους ρυπαντές που περιέχονται στα απόβλητα ελαιουργείων με τον συντελεστή R_{cod} (%) να φτάνει στην περιοχή του 95% (*Apparent Rejection Coefficient R_{cod} (%) = $(1 - COD_P / COD_0) \times 100$*). Οι ουσίες που παραμένουν στο απόβλητο χρειάζονται τριτοβάθμια επεξεργασία
 - Η διεργασία με χρήση UV/ H_2O_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα σε συνδυασμό με υπερδιήθηση για την ολοκλήρωση της επεξεργασίας του διωθήματος. Τα αποτελέσματα της συνεχής και της αδιάλειπτου (batch) επεξεργασίας του αποβλήτου έδειξαν ότι η τεχνική δίνει ένα τελικό μείγμα, που πληροί τις νομοθετικές απαιτήσεις. Επιπλέον το τελικό προϊόν είναι πλήρως αποχρωματισμένο.
 - Ο συνδυασμός των δυο παραπάνω διεργασιών μπορεί να επεξεργασθεί απόβλητα ελαιουργείων μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα (1,5 ώρες για όλη την διεργασία), με πολύ μεγάλη απόδοση όσον αφορά στο COD, COT, TSS και αποχρωματισμό.

2.3 Η ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΑΛΤΩΝ

2.3.1 Εισαγωγή

Η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας για την επεξεργασία του νερού πρωτοεμφανίστηκε στην Μεγάλη Βρετανία το 1889. Η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης κατοχυρώθηκε ως πατέντα από τον Elmore F. E. το 1904. Η *ηλεκτροκροκίδωση (electrocoagulation)* με ηλεκτρόλυση αλουμινίου και σιδήρου επίσης πατενταρίστηκε στις ΗΠΑ το 1909. Η χρήση

της ηλεκτροκροκίδωσης για πόσιμο νερό εφαρμόστηκε για πρώτη φορά σε μεγάλη κλίμακα στις ΗΠΑ το 1945. Εξαιτίας του σχετικά υψηλού κόστους επένδυσης και του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι δεν βρήκαν αρχικά ευρεία εφαρμογή.

Εκτεταμένες έρευνες στις επόμενες δεκαετίες στην πρώην ΕΣΣΔ και στις ΗΠΑ έφεραν τεράστια ποσότητα γνώσης των διαδικασιών που συμβαίνουν κατά την ηλεκτρόλυση. Με τις αυξημένες προδιαγραφές του πόσιμου νερού και τις πιο αυστηρές νομοθεσίες για το περιβάλλον όσον αφορά στην διάθεση υγρών αποβλήτων, οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι απέκτησαν μεγάλη σημασία τις 2 τελευταίες δεκαετίες (Guohua Chen, 2003).

Ένα σύστημα ηλεκτροχημικής οξείδωσης υγρών αποβλήτων αποτελείται από:

- την κάθοδο που χρησιμοποιείται ταυτόχρονα ως αντιδραστήρας παραμονής του αποβλήτου και κατασκευάζεται συνήθως από ανοξείδωτο χάλυβα,
- την άνοδο στο κέντρο του αντιδραστήρα,
- το σύστημα τροφοδοσίας και ψύξης του αποβλήτου και
- το σύστημα παροχής ηλεκτρικής ενέργειας

Η άνοδος κατασκευαζόταν παλαιότερα από γραφίτη λόγω του χαμηλού κόστους, ενώ σήμερα από κράματα ευγενών μετάλλων, συνήθως Τιτάνιο καλυμμένο με TiO_2 , Pt, Ru, Rh, Ir, SnO_2 . Η ηλεκτροχημική οξείδωση έχει εφαρμοστεί για την επεξεργασία αποβλήτων κλωστοϋφαντουργίας (Vlyssides et al, 1999), στραγγισμάτων χωματερών (Tsai C. T. et al., 1997), αποβλήτων βυρσοδεψείων (Szpyrkowicz et al., 1995), αποβλήτων βιομηχανιών χρωμάτων (Shen Z. et al., 2002), αστικών λυμάτων (Vlyssides et al., 2001 - Vlyssides et al., 2002), αποβλήτων βιομηχανιών οινοπνευματωδών ποτών (Vlyssides et al., 1997) και αποβλήτων ελαιοτριβείων. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται συχνά NaCl, αντιδραστήριο Fenton, Na_2SO_4 , NaOH, H_2O_2 κ.α.

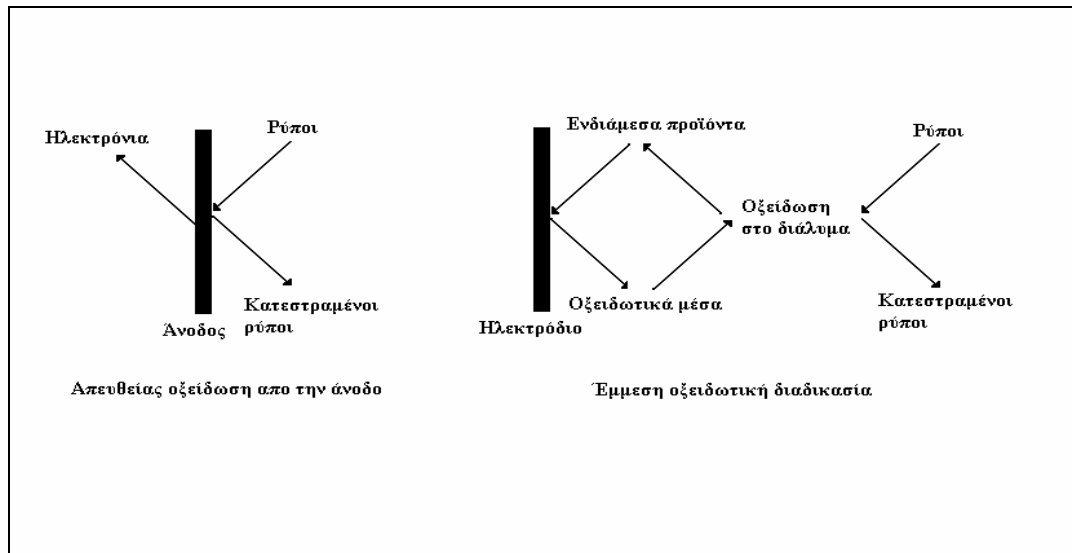
2.3.2 Η θεωρία της ηλεκτροχημικής οξείδωσης

Σε αυτή την ενότητα περιγράφονται οι πιθανοί μηχανισμοί που διέπουν την ηλεκτροχημική οξείδωση αποβλήτων με τη χρήση NaCl (Israilides et al., 1997 και Γιαννής, 2002):

Γενικά οι ρυπαντές σε ένα απόβλητο μπορούν να καταστραφούν με δύο τρόπους:

- άμεση ανοδική οξείδωση και
- έμμεση οξείδωση.

Αυτή η διαδικασία φαίνεται παραστατικά στο επόμενο σχήμα :



Σχήμα 4 : Διαδικασία απομάκρυνσης ρυπαντών

Σε μια διαδικασία άμεσης ανοδικής οξείδωσης οι ρυπαντές προσροφούνται στην επιφάνεια της ανόδου και έπειτα καταστρέφονται μέσω της ανοδικής αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίων. Σε μια έμμεση διαδικασία οξείδωσης ισχυρά οξειδωτικά, όπως υποχλωριώδες οξύ, αντιδραστήριο Fenton ή τα οξειδωμένα μεταλλικά ιόντα μπορούν να αναγεννηθούν μέσω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Πρέπει να τονιστεί ότι τα ιόντα χλωρίου υπάρχουν ευρέως σε πολλά απόβλητα και είναι δυνατή η οξείδωσή τους και ο σχηματισμός χλωρίου / υποχλωριώδους οξέος κατά την ηλεκτρόλυση.

Ενώ έχει αρχίσει η ανοδική οξείδωση στο απόβλητο, η έμμεση οξείδωση μπορεί να λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα στο απόβλητο που περιέχει χλώριο. Ο ρυθμός άμεσης οξείδωσης των οργανικών συστατικών του αποβλήτου εξαρτάται από :

- την καταλυτική ικανότητα της ανόδου,
- τον ρυθμό διάχυσης των οργανικών συστατικών στα ενεργά σημεία της ανόδου, και
- την εφαρμοζόμενη τάση του ρεύματος.

Η καταλυτική ικανότητα της ανόδου για την υποστήριξη της άμεσης οξείδωσης θέτει δυο βασικές ιδιότητες αυτής:

- σταθερότητα στη διάβρωση από τα συστατικά και τον ηλεκτρολύτη και
- υψηλή υπέρταση έκλυσης υδρογόνου (oxygen overpotential)

Η υπέρταση έκλυσης υδρογόνου εξαρτάται από (Κουλουμπής κ.λ., 1992):

- το μέταλλο της ανόδου,
- την πυκνότητα (ροή) του ρεύματος, και
- την κατάσταση της επιφάνειας της ανόδου

Στον συγκριτικό πίνακα 6 δίνονται τα δυναμικά υπέρτασης έκλυσης οξυγόνου για διαφορετικά υλικά ανόδου (Chen, 2003). Από τον πίνακα συμπεραίνουμε ότι η άνοδος από πλατίνα (Pt) έχει το χαμηλότερο δυναμικό και χρησιμοποιείται συχνότερα ως υλικό ανόδου .

Πίνακας 6: Δυναμικά έκλυσης οξυγόνου για διαφορετικά υλικά ανόδου σε σύγκριση με NHE

Anode	Value (V)	Conditions
Pt	1.3	0.5 M H ₂ SO ₄
Pt	1.6	0.5 M H ₂ SO ₄
IrO ₂	1.6	0.5 M H ₂ SO ₄
Graphite	1.7	0.5 M H ₂ SO ₄
PbO ₂	1.9	1 M HClO ₄
SnO ₂	1.9	0.5 M H ₂ SO ₄
Pb–Sn (93:7)	2.5	0.5 M H ₂ SO ₄
Ebonex [®] (titanium oxides)	2.2	1 M H ₂ SO ₄
Si/BDD	2.3	0.5 M H ₂ SO ₄
Ti/BDD	2.7	0.5 M H ₂ SO ₄
DiaChem	2.8	0.5 M H ₂ SO ₄

Ο ρυθμός της έμμεσης οξείδωσης εξαρτάται από :

- τον ρυθμό διάχυσης των δευτερογενών οξειδωτικών μέσων στο διάλυμα,

- τη θερμοκρασία και
- το pH.

Η αποτελεσματική αποδόμηση των συστατικών του αποβλήτου βασίζεται στην άμεση ηλεκτροχημική διαδικασία, επειδή τα δευτερογενή οξειδωτικά μέσα δεν είναι ικανά να μετατρέψουν όλα τα οργανικά σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα (Israilidis *et al.*, 1997). Δύο παράμετροι που εκφράζουν την απόδοση της ανόδου είναι η ροή (πυκνότητα) του ρεύματος (*current density*) και η απόδοση της ανόδου (*current efficiency*). Στον συγκριτικό πίνακα 7 δίνονται οι τιμές των δύο παραμέτρων για διαφορετικούς τύπους ηλεκτροδίων και διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (Chen, 2003).

Πίνακας 7: Απόδοση διαφορετικών υλικών ανόδου στην ηλεκτροχημική οξείδωση

Anode	Pollutant	Current density (A/m ²)	CE (%)	Removal efficiency	Comment
Granular graphite	Phenol	0.03–0.32	70	70, 50% mineralization	5-month stable operation
Planar graphite	Phenol	10–100	24.6–63.5	6–17%, COD	NaOH as electrolyte
Pt or Ti/Pt	Phenol	300		30%, TOC	pH 12, initial concentration 1000 mg/l, in 0.25 M Na ₂ SO ₄
	Ammonia	8.5	53	95%	pH 8.2 using phosphate buffer, poor performance for organics
	Glucose 15 organics	100–900	15–20 5	30%	1 M H ₂ SO ₄
PbO ₂	Aniline	<i>I</i> = 2 A	15–40	>90% in 1 h	Initial concentration 2.7 mM, pH 2, packed bed of PbO ₂
	Phenol	<i>I</i> = 1, 2, 3 A		46–80%	Anodic cell: initial concentration 14–56 mM, in 1.0 sulfuric acid, packed bed of PbO ₂
Ti/PbO ₂	Phenol	300		40%, TOC	pH 12, initial concentration 1000 mg/l, in 0.25 M Na ₂ SO ₄
	Landfill leachate	50–150	30% for COD 10% for NH ₄ ⁺ –N	90% for COD 100% for NH ₄ ⁺ –N	
	Glucose	100–900	30–40	100%	1 M H ₂ SO ₄
	2-Chlorophenol	80–160	35–40	80–95%, COD	Pb ²⁺ formation, initial COD = 1000 mg/l, 25 °C
IrO ₂	Organic	Low	17		
	1,4-Benzoquinone				Rupture of rings only
	Chlorinated phenols	0.6 50	54 1.8		Na ₂ SO ₄
Ti/SnO ₂ –Sb ₂ O ₃	2-Chlorophenol	80–160	35–40	80–95%, COD	Oxalic acid as intermediates
	Glucose	100–900	<20	30%	1 M H ₂ SO ₄
	Phenol	300		100%	pH 12, initial concentration 1000 mg/l, in 0.25 M Na ₂ SO ₄
		500	58		70 °C, 10 mM
	Landfill leachate				CV method, similar to PbO ₂ Similar to PbO ₂
Ebonex®	Trichloroethylene	Fixed potential 2.5–4.3 V	<32	10–70%	Stable in aqueous media, Ti ₄ O ₇ to TiO ₂

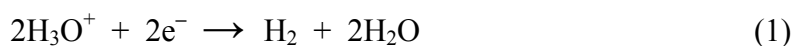
Η διάρκεια της οξειδωσης των συστατικών του αποβλήτου εξαρτάται από :

- τη σταθερότητα και συγκέντρωση των ρυπαντών,
- τη συγκέντρωση του NaCl,
- τη θερμοκρασία,
- το pH του διαλύματος,
- τον χρόνο ανακυκλοφορίας,
- το μέγεθος της ανόδου και
- την τάση και ένταση ρεύματος

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δεν είναι εντελώς γνωστές. Για την ώρα μόνο υποθέσεις μπορούν να γίνουν, βάσει των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων που προσδιορίζονται (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , OH^\cdot , O^\cdot , ClOH^\cdot , H_2O_2 , O_2 , H_2 , CO_2).

Ένας πιθανός μηχανισμός ηλεκτρόλυσης περιγράφεται παρακάτω:

Η ηλεκτρολυτική εξέλιξη του υδρογόνου σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον πραγματοποιείται με διαφορετικούς τρόπους. Σε όξινο διάλυμα, πηγή υδρογόνου είναι τα υδροξονικά ιόντα, τα οποία εκκενώνονται από την κάθοδο σε μοριακό υδρογόνο (Antropov, 1977; Prentice, 1991):



Για αλκαλικά διαλύματα, γίνεται υπόθεση ότι τα ηλεκτρόνια προστίθεται αμέσως στα μόρια του νερού, τα οποία διαλύονται σε υδρογόνο και υδροξυλικά ιόντα:

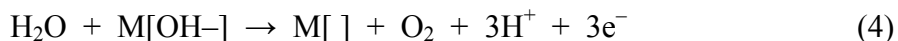


Αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων από την άνοδο λαμβάνει μέρος δημιουργώντας υδροξυλικές ρίζες, οι οποίες απορροφούνται από τις ενεργές πλευρές της επιφάνειας του ηλεκτροδίου $\text{M}[\]$ (Comninellis, 1992):



Πιστεύεται ότι η αντίδραση (3) μπορεί να συμβεί και σε όξινο περιβάλλον, αλλά σε υψηλή τάση (Antropov, 1977).

Πολύ κοντά στην περιοχή της ανόδου η κύρια αντίδραση κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης είναι η παραγωγή οξυγόνου, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

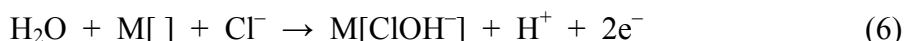


Η ηλεκτροχημική οξείδωση των υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν οργανικά υλικά από τη χρήση κλασικών ανόδων (Ti/Pt, Ti/PbO, Ti/IrO₂,...) γίνεται σε δυο βήματα (Comninellis, 1992): Το πρώτο βήμα είναι η αντίδραση (3), και στη συνέχεια η απορροφημένη υδροξυλική ρίζα οξειδώνει το οργανικό υλικό:

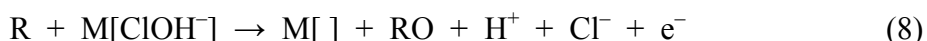
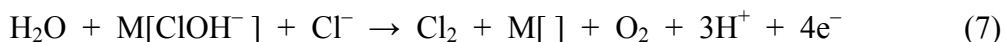


όπου RO είναι το οξειδωμένο οργανικό υλικό, το οποίο παράγεται συνέχεια από τις υδροξυλικές ρίζες, και οι οποίες δημιουργούνται επίσης συνέχεια, όσο διαρκεί η αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων από την άνοδο.

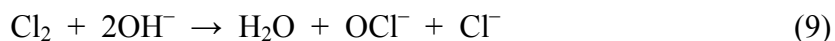
Αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων των ιόντων χλωρίου λαμβάνει μέρος ταυτόχρονα, δημιουργώντας πιθανώς χλωροϋδροξυλικές ρίζες, οι οποίες απορροφούνται από τις ενεργές πλευρές επιφάνειας του ηλεκτροδίου M[]:



Σε διαδικασία παρόμοια με το (4) και (5), ελεύθερο χλώριο και ιόντα χλωρίου δημιουργούνται από την οξείδωση του οργανικού υλικού:

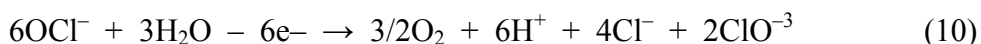


Το ελεύθερο χλώριο που παράγεται είναι σε ισορροπία με τα ιόντα OCl⁻, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :

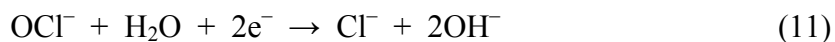


Οπότε τα προϊόντα από τις αρχικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις είναι Cl₂, O₂, OCl⁻ και RO. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των παραπάνω οξειδωτικών μέσων στο διάλυμα, πολλές δευτερογενείς ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν μέρος.

Σε συνθήκες μεγάλης συγκέντρωσης OCl⁻, υψηλής θερμοκρασίας και τυρβώδους ροής, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι ακόλουθες (Pletcher and Walsh, 1990):

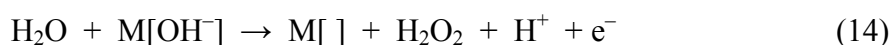
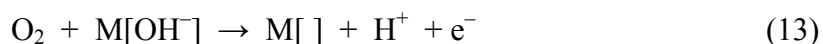
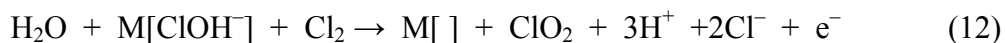


στην άνοδο και



στην κάθοδο.

Την ίδια χρονική στιγμή όζον (O_3), υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2) και διοξειδίο του χλωρίου (ClO_2) είναι μεταξύ των οξειδωτικών μέσων που παράγονται (Wilk *et al.*, 1987). Αυτά τα οξειδωτικά μέσα παράγονται από την άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir σύμφωνα με τις παρακάτω υποθετικές αντιδράσεις:



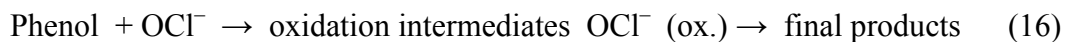
Οι ρίζες OH^\cdot , O^\cdot , ClOH^\cdot , έχουν πολύ μικρή διάρκεια ζωής εξ αιτίας της υψηλής οξειδωτικής ικανότητας που έχουν (άμεση οξείδωση), ή επειδή μετατρέπονται σε άλλα οξειδωτικά μέσα (Cl_2 , O_2 , ClO_2 , O_3 και H_2O_2). Τα πρωτογενή (Cl_2 , O_2) και δευτερογενή (ClO_2 , O_3 και H_2O_2) οξειδωτικά μέσα που παράγονται από την καταστροφή των ριζών, έχουν αρκετά μεγάλη διάρκεια ζωής και διαχέονται μέσα στο διάλυμα μακριά από το ηλεκτρόδιο, συνεχίζοντας την οξειδωτική τους δράση (έμμεση οξείδωση).

Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι σε όξινα διαλύματα οξυγόνο, χλώριο και ίσως μικρά ποσά όζοντος και οξειδία χλωρίου, είναι τα κύρια δευτερογενή οξειδωτικά μέσα ως υποπροϊόντα της άμεσης οξειδωτικής διαδικασίας. Σε μέτρια αλκαλικά διαλύματα ένας κύκλος χλωριόντων – χλωρίου – υποχλωριόντων – χλωριόντων λαμβάνει μέρος, στον οποίο παράγεται OCl^- , οξυγόνο και μικρά ποσά υπεροξειδίου του υδρογόνου και ίσως, όζοντος. Σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα ο κύκλος χλωριόντων – χλωρίου – χλωριόντων μειώνεται από την παραγωγή OCl^- που είναι ένα σταθερό ανιόν. Έτσι, σε χαμηλό pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης τα χλωριόντα μετατρέπονται σε χλώριο, ενώ σε υψηλό pH τα χλωριόντα μετατρέπονται σε χλωριούχα άλατα. Μόνο σε μέτρια αλκαλικό περιβάλλον τα χλωριόντα παραμένουν σταθερά παράγοντας ελεύθερες υδροξυλικές ρίζες συνεχώς (Israilidis *et al.*, 1997).

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι φαινολικές ενώσεις λόγω της τοξικότητάς τους. Η παρουσία Cl^- σε βασικό και όξινο περιβάλλον δίνει τα τελικά προϊόντα της οξείδωσης (Azzam *et al.*, 2000):

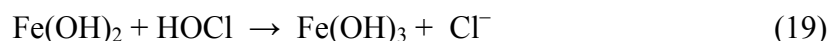
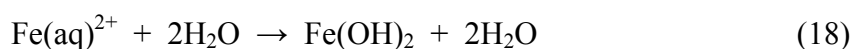


Επιπλέον των αντιδράσεων αυτών στην άνοδο και στην κάθοδο σε σχετικά μικρή απόσταση από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις σε βασικό και όξινο περιβάλλον, αντίστοιχα:

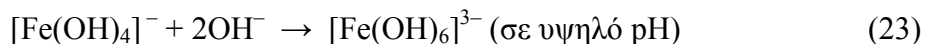
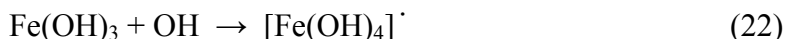


Εάν υπάρχουν ιόντα σιδήρου $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ τότε συμβαίνουν οι ακόλουθες αντιδράσεις (Inan et al., 2003):

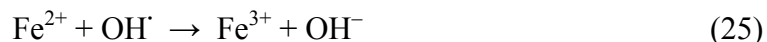
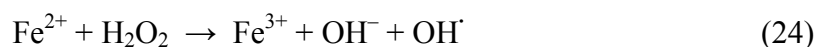
Άνοδος:



Κάθοδος:

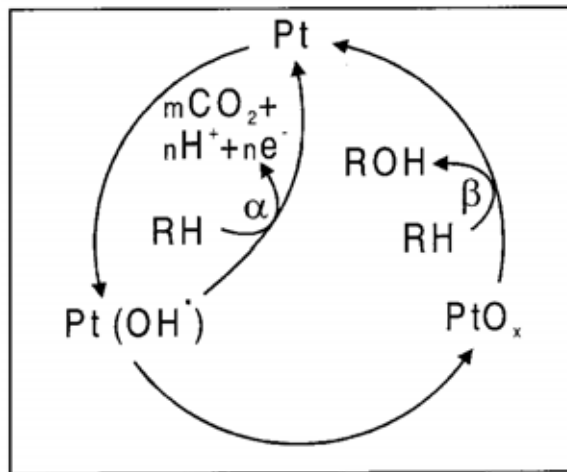


Η παρουσία ιόντων $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, σε συνδυασμό με την παραγωγή H_2O_2 , δημιουργούν αντιδράσεις του μηχανισμού Fenton. Μια σειρά τυπικών αντιδράσεων αυτού του μηχανισμού είναι:



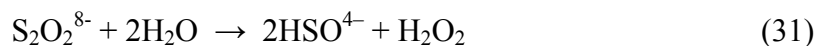
Οι Comninellis et al. έδειξαν ότι στην επιφάνεια ενός Pt – Ti ηλεκτροδίου εκτός από τις τυπικές αντιδράσεις του μηχανισμού Fenton μπορούν να λάβουν χώρα ηλεκτροχημικές

οξειδώσεις αρωματικών ενώσεων και να οδηγήσουν στην έμμεση παραγωγή CO_2 (Σχήμα 5, Saracco et al., 2000).

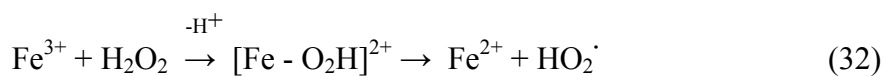


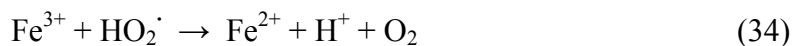
Σχήμα 5 : Αντιδράσεις στην επιφάνεια ενός Pt – Ti ηλεκτροδίου

Η παραγωγή του H_2O_2 και η συμμετοχή του στον μηχανισμό Fenton μπορεί να προέρθει και μέσα από το ίδιο το απόβλητο. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές η παρουσία Na_2SO_4 σε μικρές συγκεντρώσεις 0,02N και σε συνδυασμό με εφαρμογή επιφανειακής έντασης πάνω από 100 A/m^2 ευνοεί την παραγωγή H_2O_2 μέσω του $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:



Επειδή στην περιοχή της ανόδου το σταθερό σθένος (stable valence) των ιόντων σιδήρου πρέπει να είναι 3^+ , πρέπει να ληφθεί υπόψη ένας υποθετικός μηχανισμός αναγωγής του Fe^{3+} για να σχηματιστεί Fe^{2+} , που λαμβάνει μέρος στον μηχανισμό Fenton:





Στον πίνακα 8 παρουσιάζονται συνοπτικά οι κύριες αντιδράσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στο περιβάλλοντα υγρό σε σχέση με την ηλεκτρολυτική μέθοδο επεξεργασίας (De Francesco, 2004)

Πίνακας 8: Κύριες αντιδράσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στην υγρού φάση (R=οργανική ρίζα)

Method	Main electrodic reaction	Main reactions in liquid phase
Electro-Fenton	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{OH}^*$ $\text{RH} + \text{OH}^* \rightarrow \text{ROH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$
Direct oxidation Non selective	$\text{MO}_x + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO}_x(\text{OH}^*) + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$n\text{MO}_x(\text{OH}^*) + \text{R} \rightarrow n\frac{1}{2}\text{CO}_2 + z\text{e}^- + z\text{H}^+ + n\text{MO}_x$
Direct oxidation Selective	$\text{MO}_x(\text{OH}^*) \rightarrow \text{MO}_{x+1} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$\text{R} + \text{MO}_{x+1} \rightarrow \text{RO} + \text{MO}_x$
Indirect oxidation Oxygen as mediator	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^*_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ $\text{RH} + \text{HO}^*_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{OH}^-$
Indirect oxidation Chlorine as mediator	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{HOCl} + \text{R} \rightarrow \text{ROH} + \text{Cl}^-$
Indirect oxidation Silver as mediator	$\text{Ag(I)} \rightarrow \text{Ag(II)} + \text{e}^-$	$\text{Ag(II)} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Ag(NO}_3)^+$ $n\text{Ag(NO}_3)^+ + \text{R} \rightarrow n\text{Ag(I)} + m\text{CO}_2 + n\text{HNO}_3$
Electrodeposition	$\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{M}$	
Direct reduction	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + 6\text{OH}^-$ $\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	

2.3.3 Ερευνητικά αποτελέσματα

Στην συνέχεια ακολουθεί σύντομη αναφορά σε ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν τα τελευταία χρόνια με χρήση της ηλεκτρολυτικής μεθόδου για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, τόσο από ελαιοτριβεία όσο και από άλλες μονάδες.

Απόβλητα ελαιοτριβείων

- Ο Γιαννής, 2002, εξέτασε την επίδραση της τάσης του ρεύματος και της αλατότητας στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και την μείωση της τοξικότητας για τα απόβλητα από ελαιοτριβείο. Η πειραματική εγκατάσταση που χρησιμοποιήθηκε

ήταν η ίδια με αυτήν της παρούσας εργασίας με μόνη διαφορά ότι το ηλεκτρολυτικό κελί είχε λίγο μεγαλύτερη χωρητικότητα (73cm μήκος X 8,5cm διάμετρο) ενώ η ποσότητα του αραιωμένου αποβλήτου αποβλήτου 45 l (αραίωση 1:3). Τα πειράματα έδειξαν τα ακόλουθα:

1. Στα πειράματα ηλεκτρόλυσης με σταθερή συγκέντρωση άλατος NaCl 3 % και μεταβαλλόμενη τάση 14, 16, 18 V, και μετά από 8 ώρες επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση του COD κατά 58,9, 63,4 και 70,8 %, αντίστοιχα.
 2. Σε αντίστοιχα πειράματα ηλεκτρόλυσης σε σταθερή τάση 16 V και μεταβαλλόμενη συγκέντρωση NaCl 1,5, 2, 3 %, και μετά από 5 ώρες επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση του COD κατά 25, 40,9 και 53 %, αντίστοιχα.
 3. Σε άλλο πείραμα, με τάση 18 V και συγκέντρωση NaCl 3 %, και μετά από 5 ώρες ηλεκτρόλυσης το DOC μειώθηκε κατά 55,7 %, το χρώμα κατά 90.6 % και η θολότητα κατά 99 %, αντίστοιχα.
 4. Το επεξεργασμένο απόβλητο δεν παρουσιάζει μείωση στην τοξικότητά του μετά από πειράματα πρότυπων βιοδοκιμών με *Daphnia Magna* και *Artemia Salina*.
- Στην εργασία των Israilides et al, 1997, έγινε επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείων με χρήση Ti/Pt σαν άνοδος και ανοξείδωτος χάλυβας 304 σαν κάθοδος. Στο απόβλητο προστέθηκε NaCl 4% (w/v) και στην συνέχεια έγινε επεξεργασία στα 15 Volts και 100 A σε μια πιλοτική εγκατάσταση εργαστηριακής κλίμακας με συνολική χωρητικότητα του αντιδραστήρα ανακυκλοφορίας 15 l. Μετά από 1 και 10 ώρες επεξεργασίας του αποβλήτου στα 0,26 A/cm², το συνολικό COD μειώθηκε 41 και 93%, αντίστοιχα, το συνολικό TOC κατά 20 και 80,4%, τα αιωρούμενα πτητικά στερεά (VSS) κατά 1 και 98,7%, οι φαινολικές ενώσεις κατά 50 και 98,7%, ενώ η απόδοση της ανόδου 60 και 340 g/h-A-m², αντίστοιχα. Επίσης η μέση ενεργειακή κατανάλωση έφτασε τις 1,273 και 12,3 kWh/Kg COD. Η παραπάνω μέθοδος προτείνεται στην εργασία σαν προεπεξεργασία των αποβλήτων για την μείωση της τοξικότητάς τους.
 - Στην εργασία των Inan et al., 2003, ερευνήθηκε η επίδραση της ηλεκτροκροκίδωσης (EC) στην μεταβολή χαρακτηριστικών παραμέτρων του αποβλήτου. Σαν υλικό

ηλεκτροδίων στο ηλεκτρολυτικό κελί χρησιμοποιήθηκαν τόσο σίδηρος όσο και αλουμίνιο. Η τάση ρεύματος στον αντιδραστήρα ήταν 12 Volts, η επιφανειακή ένταση μεταξύ 10 και 40 mA/cm² και το pH μεταξύ 2 και 9 για περιόδους εκτέλεσης των πειραμάτων μεταξύ 2 και 30 λεπτά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

1. Για 30 min επεξεργασίας (pH 6.2, 20 mA/cm²), η απομάκρυνση του COD ήταν 52% για την άνοδο του αλουμινίου και 42% για την άνοδο του σιδήρου.
 2. Και για τα δύο ηλεκτρόδια η ιδανική τιμή για το pH είναι 6, αλλά με το αλουμίνιο να είναι πιο κατάλληλο υλικό για το ηλεκτρόδιο. Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου αυξάνεται με την αύξηση της έντασης του ρεύματος.
 3. Σε βασικό διάλυμα η άνοδος από σίδηρο έχει τα καλύτερα χαρακτηριστικά ενώ σε ουδέτερα και όξινα η άνοδος από αλουμίνιο.
 4. Όσο μεγαλύτερος ο χρόνος επεξεργασίας τόσο μεγαλύτερη είναι η απομάκρυνση του χρώματος, αλλά μετά από 10 min επεξεργασίας η απομάκρυνση και για τα δύο υλικά της ανόδου φτάνει το 96%.
 5. Με την αύξηση του χρόνου επεξεργασίας του αποβλήτου η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (SS) αυξάνει μονοτονικά.
- Στην εργασία των Nafaâ et al., 2004, επίσης μελετήθηκε η απόδοση της ηλεκτροκροκίδωσης στην επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείων με χρήση ανόδου από αλουμίνιο. Το ιδανικό pH για την επεξεργασία του αποβλήτου βρέθηκε να είναι στην περιοχή 4 – 6 και μπορεί να επεξεργαστεί άμεσα χωρίς περαιτέρω ρύθμιση. Επιπλέον, η αύξηση της έντασης του ρεύματος αυξάνει σημαντικά την ταχύτητα επεξεργασίας του αποβλήτου ενώ η κατανάλωση ενέργειας είναι ανοδική. Η ιδανική επιφανειακή ένταση του ρεύματος, όπου επιτυγχάνετε η πιο γρήγορη επεξεργασία του αποβλήτου, βρέθηκε στα 75 mA/cm². Η επεξεργασία τόσο φρέσκου όσο και αποθηκευμένου αποβλήτου στις παραπάνω συνθήκες, είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση του οργανικού φορτίου κατά 76%, των πολυφαινολών κατά 91% και για το σκούρο χρώμα 95% μέσα στα πρώτα 25 λεπτά. Η κατανάλωση του ηλεκτροδίου βρέθηκε στα 2,11Kg/(m³ επεξεργασμένου αποβλήτου).
 - Οι Longhi et al., 2001, ερεύννησαν την δυνατότητα επεξεργασίας συνθετικού αποβλήτου ελαιοτριβείου με PbO₂ σαν υλικό ανόδου. Για την επεξεργασία του συνθετικού αποβλήτου χρησιμοποιήθηκε Na₂SO₄ 0,1M σαν ηλεκτρολύτης σε ποσότητα 30g/l αποβλήτου, η επιφανειακή φόρτιση ήταν μεταξύ 500 και 2000 A/m², εξαρτώμενη από την τάση, που ρυθμίστηκε μεταξύ 5 και 7 Volts. Η ποσότητα του αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα ήταν 0,3 l. Τα

αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν προεπεξεργασία του αποβλήτου, με σκοπό την μείωση των φαινόλων. Το περιεχόμενο του αποβλήτου σε φαινόλες, μετά από 12 ώρες επεξεργασίας και για παροχή 150 – 200 C/ml, βρέθηκε λιγότερο από το 10% της αρχικής τιμής και η κατανάλωση ενέργειας υπολογίστηκε σε 0,2 έως 0,4 kWh/l.

Λοιπά απόβλητα

- Οι Panizza et al., 2000, μελέτησαν την απομάκρυνση των ναφθαλίνιο– και ανθρακινόνι– θειικό οξύ σε απόβλητα από έναν εναλλάκτη ιόντων ρετσίνης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με Ti/Pt, Ti-Ru-Sn-SbO₂ και άνθρακα σαν υλικά ανόδου. Βρέθηκε ότι η άμεση ηλεκτρόλυση του αποβλήτου έφερε μόνο 40% απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ενώ το χρώμα δεν άλλαξε σημαντικά. Μετά την προσθήκη στο απόβλητο NaCl σε συγκεντρώσεις από 0 μέχρι 5 g/l η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου αυξήθηκε δραστικά. Η κάθοδος από Ti/Pt είχε την καλύτερη απόδοση, 94% για το COD και με το χρώμα του αποβλήτου να απομακρύνεται ολοκληρωτικά, όταν η συγκέντρωση του NaCl έφτασε στα 5 g/l.
- Οι Choung Chiang et al., 1995, επεξεργάστηκαν με την μέθοδο της ηλεκτρολυτικής οξείδωσης στραγγίσματα χωματερών. Χρησιμοποίησαν 4 διαφορετικά ηλεκτρόδια από PbO₂/Ti, DSA (Ru-Ti-οξείδιο επιστρωμένη άνοδος Τιτανίου), γραφίτη και SPR (Sn-Pd-Ru οξείδιο επιστρωμένη άνοδος Τιτανίου). Με την προσθήκη 7,5 g/l χλωρίου στο απόβλητο, την εφαρμογή επιφανειακής έντασης 15 A/dm² και μετά από 4 ώρες επεξεργασίας η απομάκρυνση του COD έφτασε στο 92%, ενώ η αμμωνία απομακρύνθηκε πλήρως. Το SPR ηλεκτρόδιο έδειξε την μεγαλύτερη ηλεκτρο - καταλυτική δράση, ενώ η αύξηση τόσο της έντασης του ρεύματος, όσο και της συγκεντρώσεις του χλωρίου είχε θετική επίδραση στην έμμεση οξείδωση των συστατικών του αποβλήτου.
- Οι Vlyssides et al., 2000, επεξεργάστηκαν 2 είδη απόβλητων εργοστασίου βαφής υφασμάτων. Το πρώτο προερχόταν από την συνολική επεξεργασίας βαφής και από το στάδιο φινιρίσματος των υφασμάτων (TDFW), ενώ το δεύτερο μόνο από το στάδιο της βαφής (DW). Τα παραπάνω απόβλητα περιέχουν ισχυρό χρωματισμό, υψηλό pH, μεγάλη ποσότητα αζοτομάδων, υψηλή θερμοκρασία, υψηλό COD και είναι δύσκολα βιοαποδομήσιμα. Για την επεξεργασία τους χρησιμοποιήθηκε ένα

ηλεκτρολυτικό σύστημα παρόμοιο με αυτό της παρούσας εργασίας, το υλικό της ανόδου ήταν από Ti/Pt ενώ η ποσότητα του αποβλήτου 5 l. Το pH του αποβλήτου ρυθμίστηκε στο 5 με HCl ενώ σαν ηλεκτρολύτης προστέθηκε NaCl, 1% για το TDFW και 4% για το DW. Μετά από μόλις 18 λεπτά ενεργός χρόνος επεξεργασίας των αποβλήτων η απομάκρυνση του χρώματος ήταν σχεδόν 100%, ενώ του COD και BOD ξεπέρασε το 80%.

- Οι Vlyssides et al., 2001, χρησιμοποιώντας την ίδια πειραματική διάταξη, με αυτήν της προηγούμενης αναφοράς, επεξεργάστηκαν στραγγίσματα από μια χωματερή αστικών απορριμμάτων κοντά στην Αθήνα. Η τάση και η ένταση του ρεύματος ήταν σταθερή, στα 15 Volts και 100 A αντίστοιχα. Οι μετρήσεις έδειξαν, ότι το COD μειώθηκε κατά 84%, των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS), N-NH₄ και ολικού φωσφόρου 100% μέσα σε μια ώρα επεξεργασίας και για pH 9. Η απόδοση του ηλεκτροδίου ήταν 32 g COD/h-A-m² και κατανάλωση ενέργειας 12,6 kWh/kg COD.
- Οι Vlyssides et al., 2002, χρησιμοποιώντας την ίδια πειραματική διάταξη, με αυτήν της προηγούμενης αναφοράς, επεξεργάστηκαν αστικά απόβλητα με την ποσότητα του αποβλήτου στο σύστημα να είναι 15 l. Στο απόβλητο προστέθηκε 0,8% (w/v) NaCl σαν ηλεκτρολύτης. Μετά από μια ώρα επεξεργασίας του αποβλήτου, σε pH 9 και με ένταση ρεύματος 0,075 A/cm² η μείωση του COD ήταν 89%, των VSS 90%, του N-NH₄ 82% και ολικού φωσφόρου 98%. Η απόδοση του ηλεκτροδίου ήταν 35 g COD/h-A-m² και κατανάλωση ενέργειας 12,4 kWh/kg COD.
- Οι Naumczyk et al., 1977, επεξεργάστηκαν επίσης απόβλητα από μια βιομηχανία υφασμάτων με τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια, Ti/RuO₂, Ti/Pt και Ti/Pt/Ir. Η ποσότητα του αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε, ήταν 640 ml, ενώ στο απόβλητο δεν προστέθηκε ηλεκτρολύτης λόγω της υψηλής συγκέντρωσης ιόντων Cl⁻. Μετά από 60 λεπτά ηλεκτρόλυσης στα 6 A/dm² η μείωση του COD ήταν 85 – 92% και του DOC 85%. Από τα τρία ηλεκτρόδια η σειρά καλύτερης απόδοσης ήταν Ti/RuO₂ > Ti/Pt > Ti/Pt/Ir. Η ανάλυση των επεξεργασμένων αποβλήτων με GC – MS έδειξε την παρουσία πολλών οργανο - χλωριωμένων ενώσεων και χαρακτηρίζεται σαν μειονέκτημα της μεθόδου.

Από τις παραπάνω ερευνητικές εργασίες συμπεραίνει κανείς την αποτελεσματικότητα, την ευρεία εφαρμογή και την ευελιξία της ηλεκτρολυτικής μεθόδου επεξεργασίας

αποβλήτων. Επίσης φαίνεται ο σημαντικός ρόλος για καλύτερα αποτελέσματα που παίζουν οι παράμετροι:

- υλικό της ανόδου,
- παρουσία ιόντων χλωρίου,
- τάση και
- pH

Η ανάγκη όμως για περισσότερη έρευνα για την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν την οξείδωση των συστατικών των αποβλήτων σε διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας, αλλά και την βελτίωση των αποτελεσμάτων, είναι επιτακτική.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κατά την διάρκεια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα επεξεργασίας αποβλήτων ελαιοτριβείων με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελούνταν από Ti/Ta/Pt και το ηλεκτρόδιο της καθόδου από ανοξείδωτο χάλυβα SS 316L. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε Na_2SO_4 , NaCl , FeCl_3 , ενώ η τάση του ρεύματος ήταν 14 έως 24 Volts.

3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα δείγματα προς επεξεργασία ελήφθησαν από τα ελαιοτριβεία του Ανδρονικάκη Γεώργιου, περιοχή Νεροκούρου Χανίων και Μουντάκη Ευστράτιου περιοχή Δρύς Σελίνου. Και τα δύο ελαιοτριβεία χρησιμοποιούσαν την τριφασική μέθοδο για την παραγωγή του ελαιολάδου. Στο πρώτο ελαιοτριβείο το είδος των ελιών που επεξεργαζόταν ήταν λιανολιές (τοπική ονομασία, περίοδος συγκομιδής Νοέμβριος – Μάρτιος), ενώ στο δεύτερο τσουνάτες (τοπική ονομασία, περίοδος συγκομιδής Νοέμβριος – Ιούνιος).

Τα απόβλητα μεταφέρονταν στο εργαστήριο σε πλαστικά δοχεία 25 l και τοποθετούνταν στον καταψύκτη στους -25°C εκτός από αυτά που χρησιμοποιούνταν άμεσα. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων που επεξεργάστηκαν στο εργαστήριο.

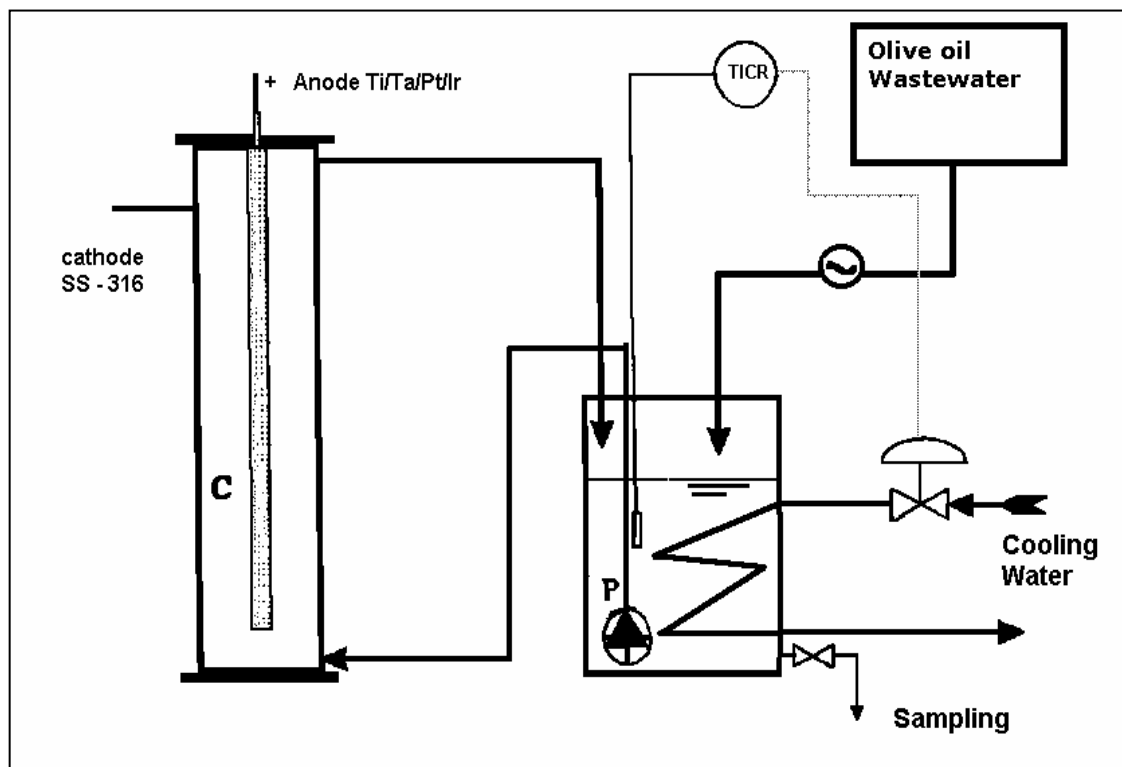
Πίνακας 9 : Χαρακτηριστικά αποβλήτων προς επεξεργασία

Παράμετρος	Εύρος Τιμών
pH	5.1 ± 0.4
COD, g/l	27.0 – 85.0
DOC, g/l	15 ± 3.0
Χρώμα, TCU	820 ± 40
Θολότητα, NTU	280 ± 40
TS, g/l	32 ± 10
TSS, g/l	2.0 ± 0.5
TDS, g/l	19.0 ± 5

Οι τιμές του πίνακα αντιπροσωπεύουν το εύρος των τιμών που μετρήθηκαν στο εργαστήριο. Οι τιμές αυτές μπορεί να διαφέρουν από δείγμα σε δείγμα σε εξάρτηση του είδους των ελιών που επεξεργαζόταν τα ελαιοτριβεία κατά την λήψη των δειγμάτων, αλλά και την κατάσταση λειτουργίας του ελαιοτριβείου.

3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Στα σχήματα 6 και 7 φαίνεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων στο εργαστήριο.



Σχήμα 6: Διάγραμμα πειραματικής διάταξης



Σχήμα 7 : Πειραματική διάταξη

Αναλυτικά χρησιμοποιήθηκαν:

3.2.1 Ηλεκτρολυτικό κελί

Το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελούνταν από δύο μέρη, την κάθοδο και την άνοδο. Η κάθοδος ήταν ένας κύλινδρος από ανοξείδωτο χάλυβα SS 316L εσωτερικής διαμέτρου $\Phi 60$ και μήκους 42 cm. Επίσης αποτελούνταν από έναν μανδύα από ίδιο υλικό με είσοδο και έξοδο για την ψύξη του συστήματος. Το υλικό της ανόδου ήταν Ti/Ta/Pt. Η άνοδος βρισκόταν στο κέντρο του αντιδραστήρα και ερμητικά κλεισμένη στο πάνω μέρος αυτού για την κυκλοφορία του αποβλήτου και είχε μήκος 29 cm, διάμετρο 2,5 cm ενώ η συνολική ενεργή επιφάνεια ήταν 232 cm².

3.2.2 Αντιδραστήρας ανακυκλοφορίας

Ο αντιδραστήρας ανακυκλοφορίας αποτελούνταν από ένα πλαστικό δοχείο χωρητικότητας 45 l μέσα στο οποίο περιέχεται το μείγμα του αποβλήτου και μια βυθισμένη

στο απόβλητο αντλία. Η φυγοκεντρική αντλία ανακυκλοφορούσε το απόβλητο στο ηλεκτρολυτικό κελί με ροή 230 l/min

Το σύστημα τροφοδοσίας του αποβλήτου αποτελούνταν από ένα δοχείο χωρητικότητας 11 l και μια αντλία της εταιρείας Aqualytic, μοντέλο AL 91 – Bio Simulator με μέγιστη παροχή 0.18 l/min.

3.2.3 Σύστημα ψύξης

Το σύστημα ψύξης περιλάμβανε:

- έναν δείκτη θερμοκρασίας που βρίσκεται μέσα στον αντιδραστήρα ανακυκλοφορίας,
- μία βαλβίδα για την τροφοδοσία με νερό,
- έναν σπειροειδή μεταλλικό έλικα για τη μεταφορά κρύου νερού μέσα στον αντιδραστήρα ανακυκλοφορίας και
- τον μανδύα του ηλεκτρολυτικού κελιού.

Το κρύο νερό της βρύσης μεταφερόταν μέσω του μανδύα του κελιού στον σπειροειδή έλικα μέσα στον αντιδραστήρα για να μπορούμε να διατηρήσουμε την θερμοκρασία του συστήματος σε σχετικά χαμηλά επίπεδα. Το σύστημα ψύξης λειτουργούσε καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

3.2.4 Ρυθμιστής ρεύματος και pH

Για την ρύθμιση του ρεύματος της ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιήθηκε μετασχηματιστής εναλλασσόμενου ρεύματος σε συνεχές. Ο ρυθμιστής ήταν της εταιρείας Κυπριώτης Α.Ε. με περιοχή ρύθμισης 5 – 48 Volts και 0 – 400 A.

Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκε πυκνό υδατικό διάλυμα καθαρού NaOH σε στερεά μορφή. Η τροφοδοσία του μείγματος του αποβλήτου με NaOH γινόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα για να διατηρηθεί το pH του στο επιθυμητό επίπεδο.

3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων της ηλεκτρολυτικής οξείδωσης είναι απαραίτητο τόσο το απόβλητο, όσο και ο ηλεκτρολύτης. Αρχικά τοποθετούνταν στην δεξαμενή ανακυκλοφορίας 10 l νερό και στη συνέχεια διαλυόταν το άλας του ηλεκτρολύτη (FeCl_3 , Na_2SO_4 ,...) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Το απόβλητο πριν την χρήση του στο κάθε πείραμα περνούσε μέσα από φίλτρο με διάκενα 190 μm . Κατά τη διάρκεια της ανάμειξης του άλατος με το νερό το διάλυμα ανακυκλοφορούσε με τη βοήθεια της αντλία στο σύστημα. Στη συνέχεια διοχετευόταν στο ηλεκτρολυτικό κελί ρεύμα σε διαφορετικές τάσεις 12, 14, 16, 18, 20, 24 Volts, ανάλογα με το είδος του πειράματος. Ίση ποσότητα αποβλήτου 10 l προσθέτονταν στο δοχείο τροφοδοσίας όπου γινόταν επίσης προσθήκη ίσης ποσότητας άλατος για να διατηρηθεί η συγκέντρωση του μετά την ανάμειξη στο ίδιο επίπεδο. Η διάρκεια της προεπεξεργασίας του αποβλήτου με το ρεύμα για τη δημιουργία των οξειδωτικών της ηλεκτρόλυσης κυμαινόταν από 10 μέχρι 30 min. Στη συνέχεια και με τη βοήθεια της περισταλτικής αντλίας το δείγμα εισαγόταν στη δεξαμενή ανακυκλοφορίας με ρυθμό προσθήκης 0,18 l/min. Η συνολική διάρκεια προσθήκης του αποβλήτου ήταν περίπου 1 h. Το πείραμα συνεχιζόταν σε συνθήκες διαλείποντος έργου και για χρονικό διάστημα 6 – 7 h. Η θερμοκρασία επεξεργασίας του αποβλήτου κυμαινόταν κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων μεταξύ 35 – 45 °C, ενώ σε κάποια πειράματα όπου υπήρχε μεγάλη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας ξεπέρασε τους 50 °C. Τα δείγματα προς ανάλυση λαμβανόταν μέσα από τη δεξαμενή ανακυκλοφορίας κάθε μία ώρα.

3.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Στα δείγματα του επεξεργασμένου αποβλήτου που συλλέγονταν κάθε μια ώρα πραγματοποιούνταν μια σειρά μετρήσεων με διάφορες αναλυτικές μεθόδους για τον έλεγχο της απόδοσης του συστήματος. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων περιγράφονται στη συνέχεια.

3.4.1 pH

Επειδή το pH επηρεάζει την απόδοση του συστήματος μέσω της μορφής των οξειδωτικών που παράγονται, η καταγραφή του γινόταν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Οι μετρήσεις γινόταν με το μετρητή pH της εταιρείας Crison μοντέλο micropH 2002. Η μέτρηση του pH των δειγμάτων γινόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3.4.2 Χημικός Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Η μέτρηση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, COD, γινόταν με την μέθοδο της εταιρείας Merck, η οποία βασίζεται στην μέθοδο 220 D (Closed Reflux, Colorimetric Method) από το Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 1922). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην οξείδωση του υδατικού διαλύματος με θερμό διάλυμα $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και με Ag_2SO_4 ως καταλύτη. 1 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ αναλογεί σε 1,5 mol O_2 και η μονάδα μέτρησης είναι mg COD/l. Πριν την έναρξη των πειραμάτων δημιουργήθηκαν δύο καμπύλες βαθμονόμησης για τις περιοχές συγκέντρωσης 500 έως 3.000 mg COD/l και 3.000 έως 10.000 mg COD/l (βλ. Παράρτημα: Πίνακες 48, 49 και Σχήματα 47, 48). Δείγμα 1 ml από το αραιωμένο δείγμα του αποβλήτου τοποθετούνταν στο αντίστοιχο φιαλίδιο με τα αντιδραστήρια, ανάλογα με την περιοχή όπου αναμενόταν η συγκέντρωση του. Μετά από ισχυρή ανάμειξη τα φιαλίδια τοποθετούνταν στον θερμό – αντιδραστήρα για 2 h και σε θερμοκρασία 148°C για την οξείδωση της οργανικής ύλης από τα αντιδραστήρια. Ακολουθούσε μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων στα φιαλίδια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε μήκος κύματος 593nm. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της απορρόφησης ήταν το UV – 1202 Spectrophotometer της εταιρείας SHIMADZU.

3.4.3 Διαλυτός Οργανικός Άνθρακας (DOC)–Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)

Για τη μέτρηση του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC), το επεξεργασμένο δείγμα αρχικά περνούσε από φίλτρα της εταιρείας Gelman τύπου A/E με μέγεθος πόρων 0,45 μm

και η μέτρηση γινόταν στο διηθημένο δείγμα. Η μέτρηση του DOC έγινε σε ένα γενικό πείραμα, όπου επικρατούσαν ικανοποιητικές συνθήκες από πλευράς απόδοσης του συστήματος.

Η αραίωση των δειγμάτων γινόταν ανάλογα με την περιοχή όπου αναμενόταν η συγκέντρωση του δείγματος για να μπορεί να γίνει η ανάλυσή του από το όργανο μέτρησης. Η μέτρηση του DOC ως TOC έγινε στον αναλυτή οργανικού άνθρακα, TOC Analyzer της εταιρίας SHIMADZU μοντέλο 5000A, και στη συνέχεια υπολογιζόταν το TOC από τη διαφορά του ολικού άνθρακα (TC) και του ανόργανου άνθρακα (IC). Η μέθοδος που χρησιμοποιείται από τον αναλυτή για τη μέτρηση βασίζεται στην καταλυτική οξείδωση στους 680 °C με καταλύτη σφαιρίδια αλουμίνιας επικαλυμμένα με πλατίνα.

3.4.4 Χρωματομετρία

Η μονάδα μέτρησης του χρώματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η TCU (True Color Unit), η οποία έχει την αντιστοιχία:

$$1 \text{ TCU} = 1 \text{ mgPt/l}$$

Αφού παρασκευάστηκε ένα διάλυμα αναφοράς σύμφωνα με το Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 1992), το οποίο αντιστοιχεί σε 500 TCU, βασιζόμενοι στη δημοσίευση των Hongve and Akesson, 1996, μετρήθηκε η απορρόφηση του διαλύματος των 100 TCU στα 410 nm. Με βάση αυτό το διάλυμα, για κάθε διηθημένο δείγμα μέσω φίλτρου μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0,45μm, υπολογίστηκε η απορρόφησή τους στα 410 nm και μετατράπηκε στη συνέχεια σε μονάδες TCU.

3.4.5 Θολότητα

Η μέτρηση της θολότητας των δειγμάτων που συλλέχθηκαν έγινε με το θολόμετρο Lovibond Turbidity-meter με απευθείας μέτρηση. Η μονάδα μέτρησης είναι η NTU (Nephelometric Turbidity Units).

3.5 ΒΙΟΔΟΚΙΜΕΣ

Για την εκτίμηση της οξείας τοξικότητας τόσο των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, όσο και των επεξεργασμένων αποβλήτων με ηλεκτρολυτική μέθοδο, πραγματοποιήθηκαν βιοδοκιμές με το crustacean του γλυκού νερού *Daphnia magna* και με το φωσφορίζον *Photobacterium phosphoreum*. Και τα δύο είδη χρησιμοποιούνται σε προτυποποιημένες βιοδοκιμές τοξικότητας δίνοντας ικανοποιητικά αλλά μη συγκρίσιμα αποτελέσματα λόγω της φύσης των μετρήσεων. Τα δυο είδη επιλέχθηκαν, παρά το γεγονός ότι παρουσιάζουν διαφορετικό βαθμό ευαισθησίας στην έκθεσή τους σε τοξικούς ρύπους, προκειμένου να δοθεί μια πιο ευρεία εκτίμηση της τοξικότητας των αποβλήτων στους διαφορετικούς υδάτινους αποδέκτες (θάλασσα, λίμνες, ποτάμια).

3.5.1 Βιοδοκιμές με τα *Daphnia magna*

Οι μ/ο *Daphnia magna* είναι εξαιρετικά ευαίσθητα σε διαλυμένα μεταλλικά ιόντα και σε οργανικές τοξικές ουσίες. Η εκτίμηση της οξείας τοξικότητας πραγματοποιείται μέσα από τις επιπτώσεις διαφόρων συγκεντρώσεων (αραιώσεις) του αποβλήτου στην κινητικότητα των *Daphnia*. Οι οργανισμοί κατά τις βιοδοκιμές είχαν προγενέστερα τροφοδοτηθεί με *spirulina* και η ηλικία τους ήταν μικρότερη των 24 ωρών. Τα *Daphnia* επώστηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις των αποβλήτων ελαιοτριβείων, και εκτιμήθηκε η τοξικότητα στις 24 και 48 ώρες. Η κινητικότητα των *Daphnia* μέσα στα δοχεία εκκόλαψης γινόταν αντιληπτή με τη χρήση μεγεθυντικού φακού στον μετρητή καλλιεργειών που διαθέτει το εργαστήριο. Η LC₅₀ (Lethal Concentration), δηλαδή η συγκέντρωση του αποβλήτου που μειώνει τον πληθυσμό των *Daphnia magna* κατά 50 % σε κάθε δοκιμαστικό δοχείο έπειτα από 24 και 48 ώρες έκθεσης στο απόβλητο, υπολογίστηκε από στοιχεία της θνησιμότητας προς την συγκέντρωση του αποβλήτου.

Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι βιοδοκιμές με τα *Daphnia magna* ήταν 20°C στον εποαστικό θάλαμο. Για μεγαλύτερη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα για κάθε αραιώση. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν βιοδοκιμές σε τυφλά δείγματα προκειμένου να γίνει έλεγχος της εγκυρότητας απόκρισης της βιοδοκιμής.

3.5.2 Βιοδοκιμές με *Photobacterium phosphoreum*

Σε αυτό το τεστ τοξικότητας χρησιμοποιήθηκαν τα βακτηρίδια *Photobacterium phosphoreum* ή *Vibrio fischeri* με χαρακτηριστικό γνώρισμα τους τον φωσφορισμό και η συσκευή μέτρησης της απορρόφησης η Microtox. Η συσκευή αυτή μετράει την ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος που προσπίπτει πάνω στους μ/ο του δείγματος πριν και μετά την εισαγωγή του στα φιαλίδια όπου είναι εγκλιματιζόμενοι οι μ/ο. Το τεστ που χρησιμοποιήθηκε ήταν το 81,9%, που σημαίνει ότι το αρχικό δείγμα αραιώνεται κατά το ποσοστό αυτό. Με την εφαρμογή κατάλληλων μαθηματικών εξισώσεων από τον υπολογιστή της συσκευής υπολογίζεται το EC_{50} (Effective Concentration), όπου η φωτοδιάυγεια από τους μ/ο έχει μειωθεί στο 50%. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Διαλυτικό για την αραιώση των δειγμάτων
- 1 gr θειοθειικού νατρίου/100 ml διαλυτικού για την απενεργοποίηση των ιόντων ClO^-
- ρυθμιστικό διάλυμα οσμωτικής πίεσης
- διάλυμα ενεργοποίησης των βακτηριδίων

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Αρχικά τοποθετούμε σε ένα φιαλίδιο 1ml διαλύματος ενεργοποίησης βακτηριδίων και 1,5 ml διαλυτικού για την ενεργοποίησή τους. Σε άλλο φιαλίδιο τοποθετούμε 2,5 ml δείγματος, το οποίο πρέπει να έχει ουδέτερο pH και προσθέτουμε 250 μl διαλύματος ρύθμισης οσμωτικής πίεσης. Στη συνέχεια αφαιρούμε από το φιαλίδιο 0,750 ml για να έχουμε 2 ml δείγματος. Σε 9 φιαλίδια τοποθετούμε 1 ml διαλυτικού και προσθέτουμε στο 1^ο από τα 9 φιαλίδια 1 ml δείγματος και το αναμιγνύουμε. Από το 1^ο φιαλίδιο παίρνουμε 1 ml του μίγματος και το τοποθετούμε στο 2^ο φιαλίδιο. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι και το 9^ο φιαλίδιο. Τα μίγματα που προκύπτουν στα φιαλίδια έχουν τελική αραιώση 1:2. Από το τελευταίο φιαλίδιο απορρίπτουμε 1 ml για να έχουμε 1 ml μίγματος σε όλα τα φιαλίδια. Σε 10 ξεχωριστά φιαλίδια τοποθετούμε από 100 μl διαλύματος βακτηριδίων και μετράμε την αρχική απορρόφηση τους I_0 . Στην συνέχεια τοποθετούμε 900 μl διαλύματος βακτηριδίων από το καθένα εκ των 10 φιαλιδίων στα 10 φιαλίδια με το δείγμα και μετράμε την απορρόφηση τους I_t για τα χρονικά διαστήματα 5 και 15 min.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα πειράματα επεξεργασίας αποβλήτου από ελαιοτριβεία πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης και χωρίστηκαν σε 7 σειρές (Πίνακας 10). Στη πρώτη σειρά εξετάστηκε η απόδοση του συστήματος χρησιμοποιώντας ως μοναδικό ηλεκτρολύτη Na_2SO_4 σε συγκεντρώσεις 1 και 2% και σε τάση ρεύματος 14 Volts. Στην δεύτερη σειρά η συγκέντρωση του Na_2SO_4 ήταν 2 και 3% και η τάση 18 Volts. Στη τρίτη σειρά χρησιμοποιήθηκε πάλι Na_2SO_4 σαν ηλεκτρολύτης σε συγκέντρωση 1%, τάση ρεύματος 14 Volts και για τα δύο πειράματα, ενώ έγινε ρύθμιση αντίστοιχα του αρχικού pH και του pH του αποβλήτου καθ όλη την διάρκεια του πειράματος στο $\approx 8,5$. Στη τέταρτη σειρά πειραμάτων εξετάστηκε η επίδραση του Na_2SO_4 σε συνδυασμό με NaCl ή FeCl_3 ως ηλεκτρολύτες. Οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών ήταν Na_2SO_4 2% + NaCl 1% και Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1% για τα δύο πειράματα αντίστοιχα, ενώ η τάση σταθερή στα 20 Volts. Στην πέμπτη σειρά εξετάστηκε η επίδραση της τάσης του ρεύματος. Οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών ήταν Na_2SO_4 2% και FeCl_3 1% και στα τρία πειράματα ενώ η τάση του ρεύματος 16, 20 και 24 Volts αντίστοιχα. Στη έκτη σειρά πειραμάτων η πειραματική εγκατάσταση λειτούργησε σε βέλτιστες συνθήκες απόδοσης του συστήματος και μετρήθηκαν, ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC), η τοξικότητα, το χρώμα, και η οσμή. Στην έβδομη σειρά των πειραμάτων έγινε χρήση άλατος FeCl_3 στο 3%, στα 20 Volts και με σταθερό $\text{pH} \approx 8$ για το πρώτο πείραμα και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% μαζί με Na_2SO_4 2% κάτω από τις ίδιες συνθήκες για το δεύτερο πείραμα.

Πίνακας 10: Σειρά εκτέλεσης πειραμάτων

α/α	Σειρά	Ηλεκτρολύτης	Τάση (Volts)	pH
1	1 ^η	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1\%$	14	-
2		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\%$	14	-
3	2 ^η	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\%$	18	-
4		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3\%$	18	-
5	3 ^η	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1\%$	14	Αρχικό = 8,5
6		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1\%$	14	Ρύθμιση = 8,5
7	4 ^η	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{NaCl} = 1\%$	20	-
8		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{FeCl}_3 = 1\%$	20	-
9	5 ^η	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{FeCl}_3 = 1\%$	16	Ρύθμιση = 8,5
10		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{FeCl}_3 = 1\%$	20	Ρύθμιση = 8,5
11		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{FeCl}_3 = 1\%$	24	Ρύθμιση = 8,5
12	6 ^η	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{FeCl}_3 = 1\%$ (μέτρηση σημαντ. παρ/τρων)	24	Ρύθμιση = 8,5
13	7 ^η	$\text{FeCl}_3 = 3\%$	20	Ρύθμιση = 8,5
14		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1\%$	20	Ρύθμιση = 8,5

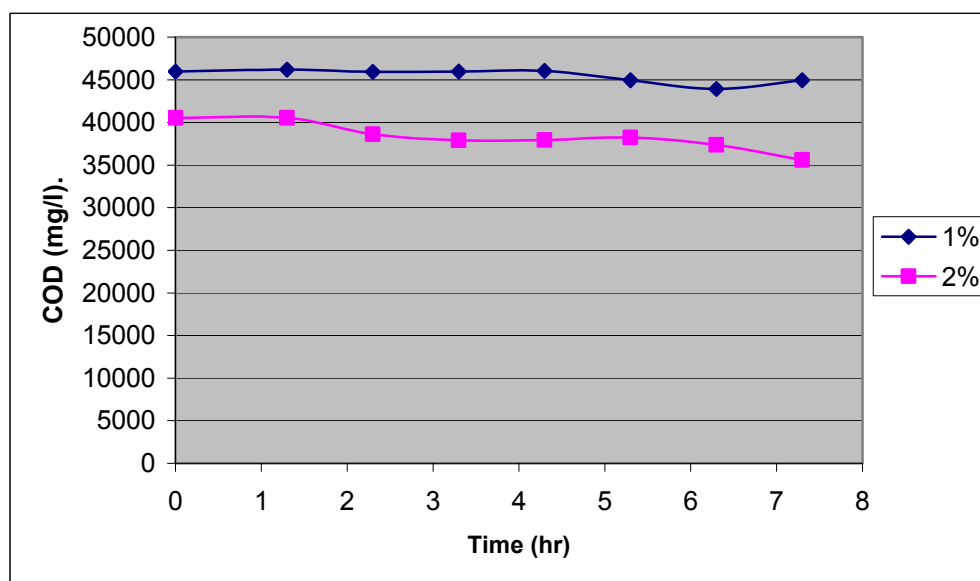
Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μαζί με τις μετρήσεις της τοξικότητας του αποβλήτου.

4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ Na_2SO_4 1 ΚΑΙ 2% ΚΑΙ ΤΑΣΗ 14V

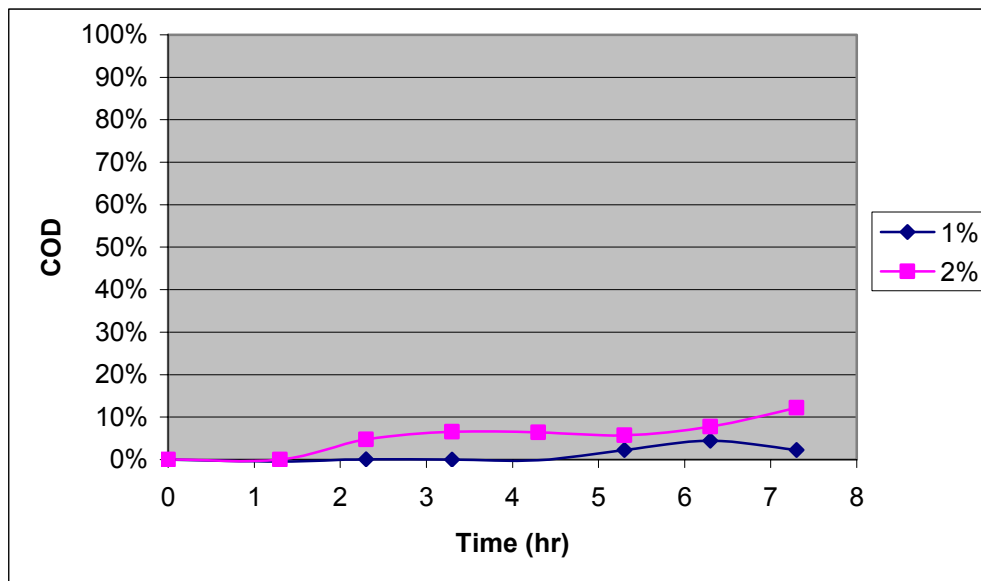
Στα δύο πειράματα που διεξήχθησαν σε αυτή την σειρά εξετάστηκε η απόδοση του συστήματος σε σχέση με την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, την ενεργειακή κατανάλωση και την ικανότητα της ανόδου χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη το άλας Na_2SO_4 με ολικές συγκεντρώσεις στο απόβλητο 1 και 2%. Η τάση του ρεύματος παρέμεινε σταθερή στα 14 Volts.

4.1.1 Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Στα σχήματα 8 και 9 παρουσιάζονται η μεταβολή και η % απομάκρυνση του COD, αντίστοιχα. Οι αρχικές τιμές για το COD αντιστοιχούν στις τιμές που προκύπτουν μετά την αραίωση του καθαρού αποβλήτου 1:2. Έτσι οι τιμές του COD για το απόβλητο πριν την αραίωση του είναι διπλάσιες από τις αρχικές τιμές των διαγραμμάτων σε όλα τα πειράματα της εργασίας.



Σχήμα 8: Μεταβολή του COD

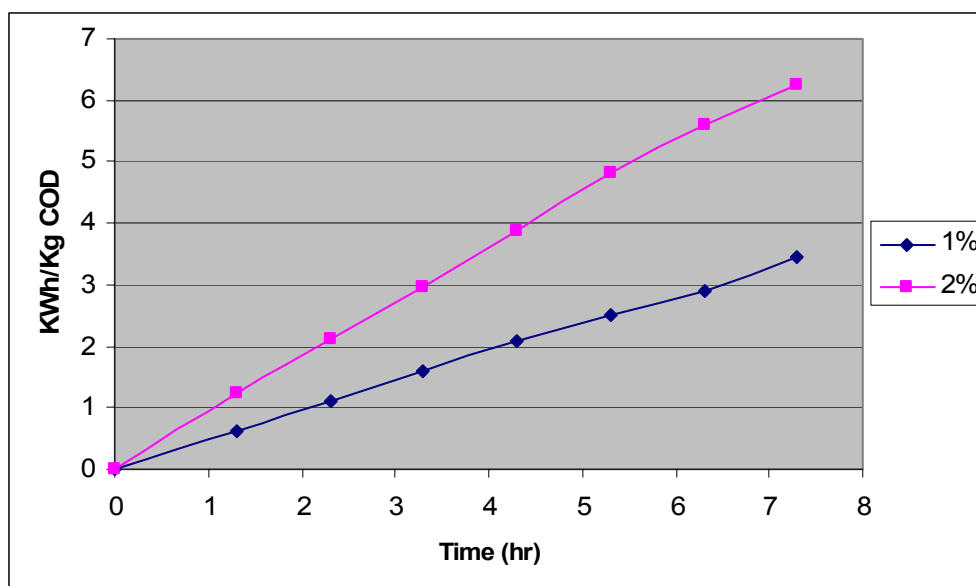


Σχήμα 9: % απομάκρυνση του COD

Όπως παρατηρούμε η μεταβολή του COD είναι πάρα πολύ μικρή και δεν έχει μεγάλη εξάρτηση από τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του άλατος. Μετά το τέλος της επεξεργασίας, δηλαδή 7h, η ολική απομάκρυνση φτάνει 2,3% και 12,2% για συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη 1% και 2% αντίστοιχα. Ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι πολύ μικρός και ίσος με 0,14g/l-h και 0,67g/l-h για τα δύο πειράματα.

4.1.2 Ενεργειακή κατανάλωση

Η ενεργειακή κατανάλωση φαίνεται στο σχήμα 10 και δίνεται σε V-A-h/kg COD. Αυτή δείχνει την ηλεκτρική ενέργεια σε κιλοβατώρες, kWh, που καταναλώνονται ανά kg COD που απομακρύνεται. Και στα δύο πειράματα η πορεία που ακολουθεί είναι ανοδική σε ευθεία μορφή. Η κατανάλωση ενέργειας φτάνει στο τέλος των πειραμάτων στα 3,44 και 6,25 V-A-h/kg COD αντίστοιχα. Οι παραπάνω τιμές είναι μικρές για ένα σύστημα ηλεκτρολυτικής οξείδωσης (βλ. Israilides et al., 1997 και Γιαννής, 2002).

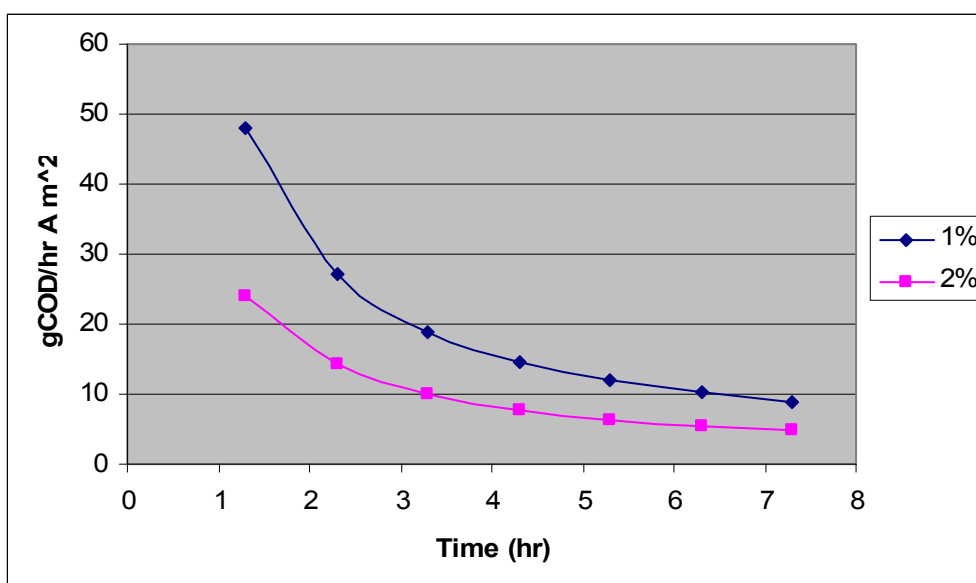


Σχήμα 10: Ενεργειακή κατανάλωση

4.1.3 Ικανότητα ανόδου

Η ικανότητα της ανόδου φαίνεται στο σχήμα 11.

Η ικανότητα της ανόδου δείχνει την αποτελεσματικότητα της άνοδος του ηλεκτρολυτικού κελιού στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και υπολογίζεται σε gr του COD που απομακρύνθηκαν ανά μονάδα χρόνου (hr) ανά Ampere και ανά μονάδα επιφάνειας (m^2) του ηλεκτροδίου.

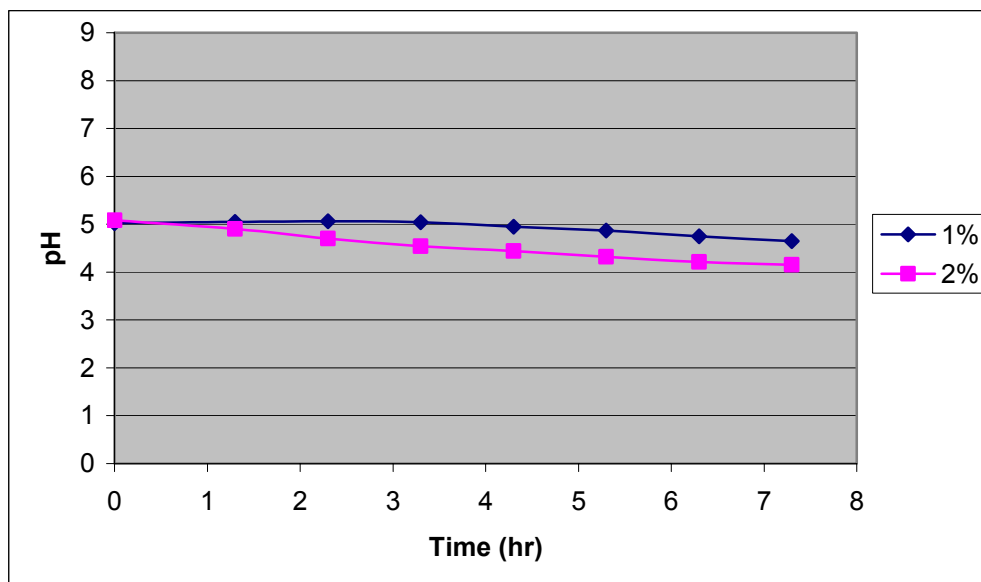


Σχήμα 11: Ικανότητα ανόδου

Η ικανότητα της ανόδου ξεκινάει στο πρώτο πείραμα από 47,87 g COD/h-A-m² και φτάνει στο τέλος του πειράματος στα 8,76 g COD/h-A-m². Ενώ για το δεύτερο πείραμα ξεκινάει από τα 24,10 και φτάνει στα 4,81 g COD/h-A-m². Οι μέσες τιμές για όλη τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων είναι 28,31 και 14,16 g COD/h-A-m², αντίστοιχα.

4.1.4 pH

Η μεταβολή του pH παρουσιάζεται στο σχήμα 12. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι δεν υπάρχει κάποια αξιόλογη μεταβολή κατά τη διάρκεια των δύο πειραμάτων. Ένας βασικός λόγος της παραμονής του pH σε σχεδόν σταθερή τιμή είναι ότι δεν υπάρχουν αντιδράσεις οξείδωσης του αποβλήτου μέσω των οξειδωτικών.



Σχήμα 12: Μεταβολή του pH

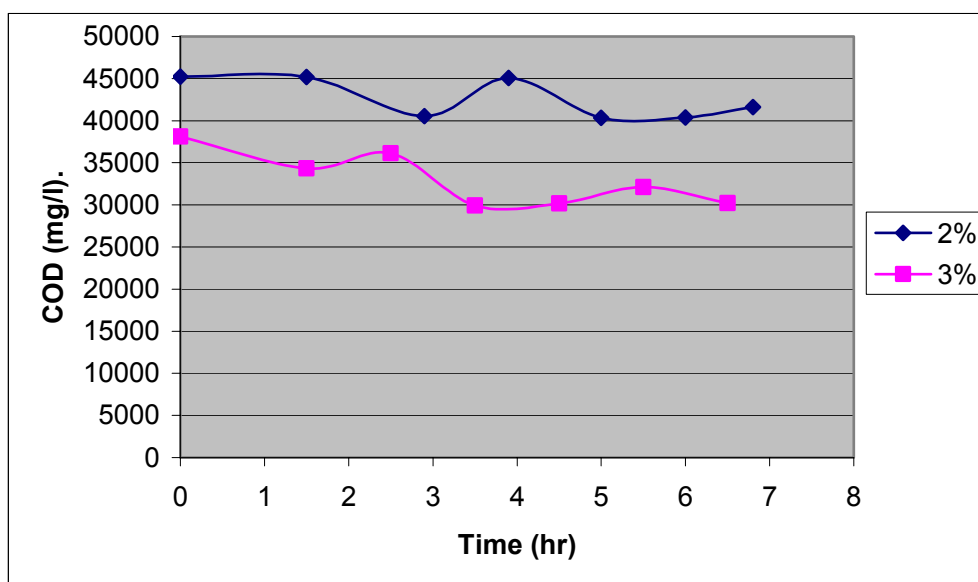
Για αυτή τη σειρά πειραμάτων έχουμε σχετικά μικρές τιμές στην κατανάλωση ενέργειας στο σύστημα και στην ικανότητα της ανόδου. Αυτό έχει άμεση σχέση με τη χαμηλή απομάκρυνση του οργανικού φορτίου στο απόβλητο, δηλαδή στην οξείδωση των συστατικών του από την άνοδο.

4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ Na_2SO_4 2% και 3% ΚΑΙ ΤΑΣΗ 18V

Στα δύο πειράματα που διεξήχθησαν σε αυτή την σειρά εξετάστηκε η απόδοση του συστήματος σε σχέση με την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, την ενεργειακή κατανάλωση και την ικανότητα της ανόδου χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη το άλας Na_2SO_4 σε ολικές συγκεντρώσεις στο απόβλητο 2 και 3%. Η τάση του ρεύματος παρέμεινε σταθερή στα 18 Volts

4.2.1 Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

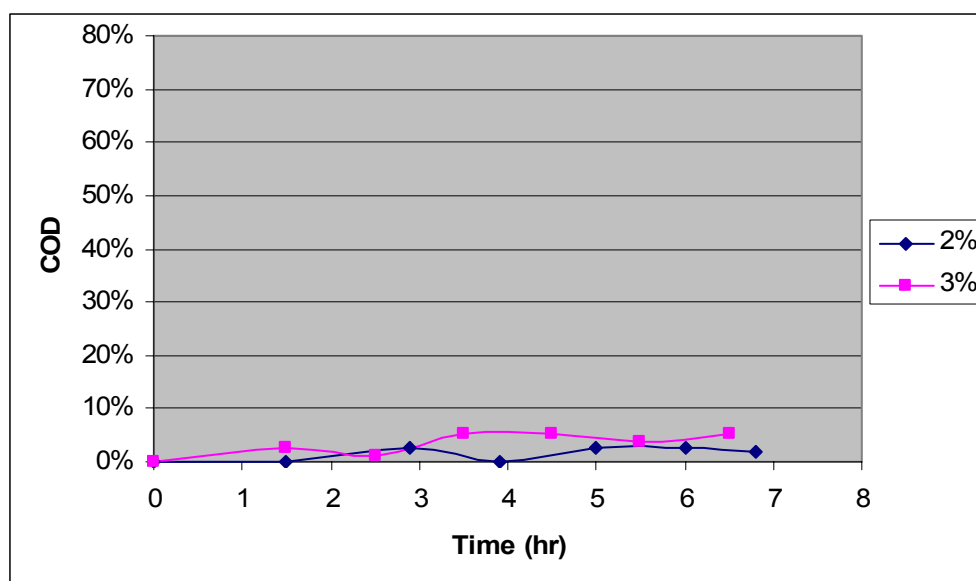
Στα σχήματα 13 και 14 παρουσιάζεται η μεταβολή και η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης παρατηρείται στο πείραμα με το Na_2SO_4 3%, που φτάνει στο τέλος του πειράματος στο 5,2%, ενώ στο πείραμα με τη συγκέντρωση του Na_2SO_4 στο 2% φτάνει στο 2%. Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης είναι 0,53 g/l-h και 1,2 g/l-h για Na_2SO_4 2% και Na_2SO_4 3%, αντίστοιχα.



Σχήμα 13: Μεταβολή του COD

Οι διακυμάνσεις των τιμών μετά τη δεύτερη ώρα επεξεργασίας οφείλονται στη διακοπή ρεύματος που συνέβη στο σύστημα για 20 min με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του

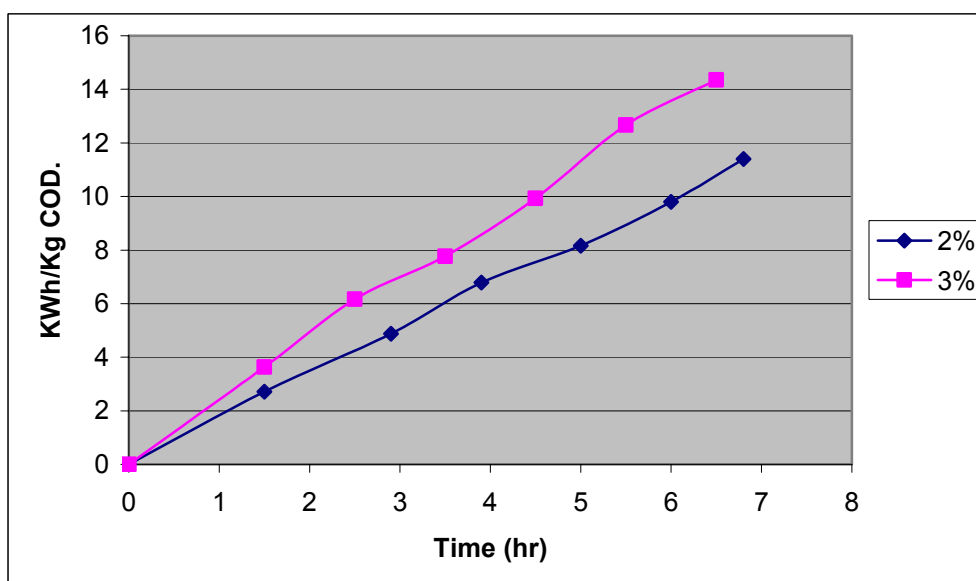
συστήματος. Τα διαγράμματα δείχνουν την αδυναμία του Na_2SO_4 στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου.



Σχήμα 14: % απομάκρυνση του COD

4.2.2 Ενεργειακή κατανάλωση

Στο σχήμα 15 παρουσιάζεται η ενεργειακή κατανάλωση του συστήματος κατά τη διάρκεια των 2 πειραμάτων.



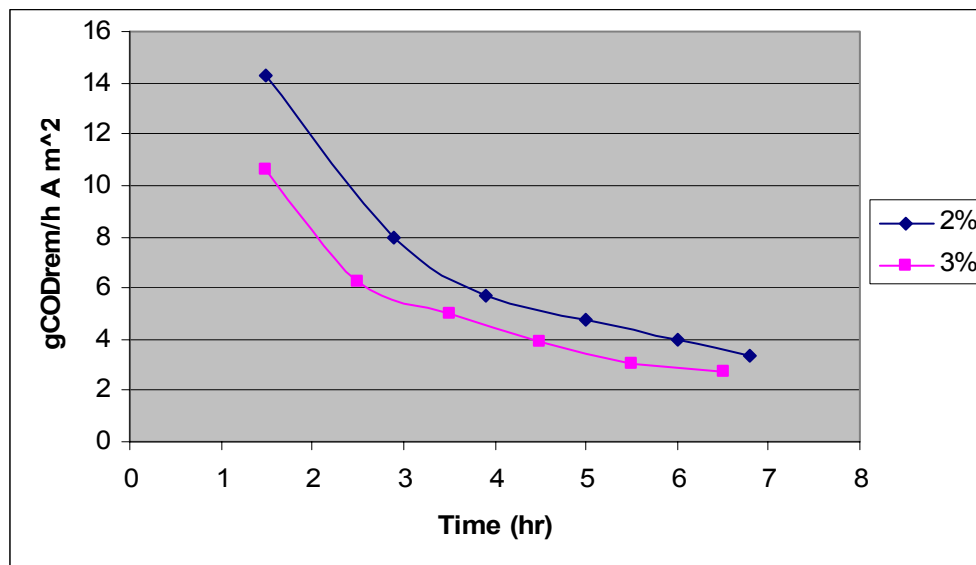
Σχήμα 15: Ενεργειακή κατανάλωση

Και εδώ οι δυο γραμμές έχουν αυξητική τάση, όπως και στα προηγούμενα 2 πειράματα, με τις γραμμές εδώ να έχουν μια σχετικά μεγαλύτερη κλίση. Η κατανάλωση ενέργειας φτάνει στο τέλος των πειραμάτων στα 11,39 και 14,35 V-A-h/kg COD αντίστοιχα. Οι τιμές κατανάλωσης ενέργειας είναι και εδώ συγκριτικά μικρές.

4.2.3 Ικανότητα ανόδου

Η ικανότητα της ανόδου φαίνεται στο σχήμα 16.

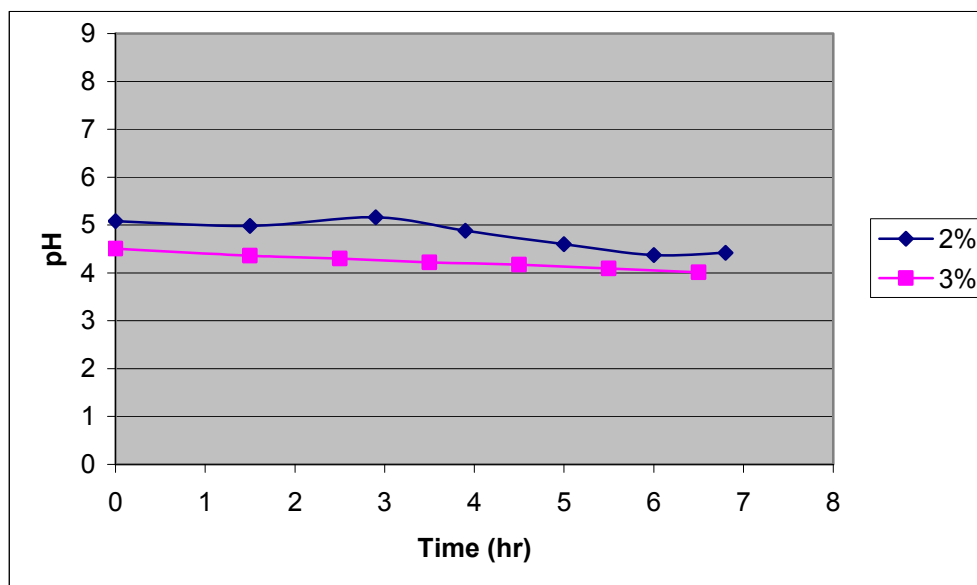
Εδώ η ικανότητα της ανόδου ξεκινάει από χαμηλά επίπεδα, 14,27 και 10,64 g COD/h-A-m² και πέφτει σε ακόμα χαμηλότερα επίπεδα, 3,39 και 2,70 g COD/h-A-m² στο τέλος των πειραμάτων. Οι μέσες τιμές είναι 8,83 και 6,67 g COD/h-A-m² αντίστοιχα για τα δύο πειράματα. Οι τιμές της ικανότητας της ανόδου στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου είναι λίγο μικρότερες από το προηγούμενα δυο πειράματα.



Σχήμα 16: Ικανότητα ανόδου

4.2.4 pH

Η μεταβολή του pH παρουσιάζεται στο σχήμα 17. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι δεν υπάρχει κάποια αξιόλογη μεταβολή κατά τη διάρκεια των δύο πειραμάτων λόγω του ότι δεν υπάρχουν ισχυρές αντιδράσεις οξείδωσης. Όπως και στα δύο προηγούμενα πειράματα βασικός λόγος της παραμονής του pH σε σχεδόν σταθερή τιμή είναι ότι δεν υπάρχουν αντιδράσεις οξείδωσης του αποβλήτου μέσω των οξειδωτικών.



Σχήμα 17: Μεταβολή του pH

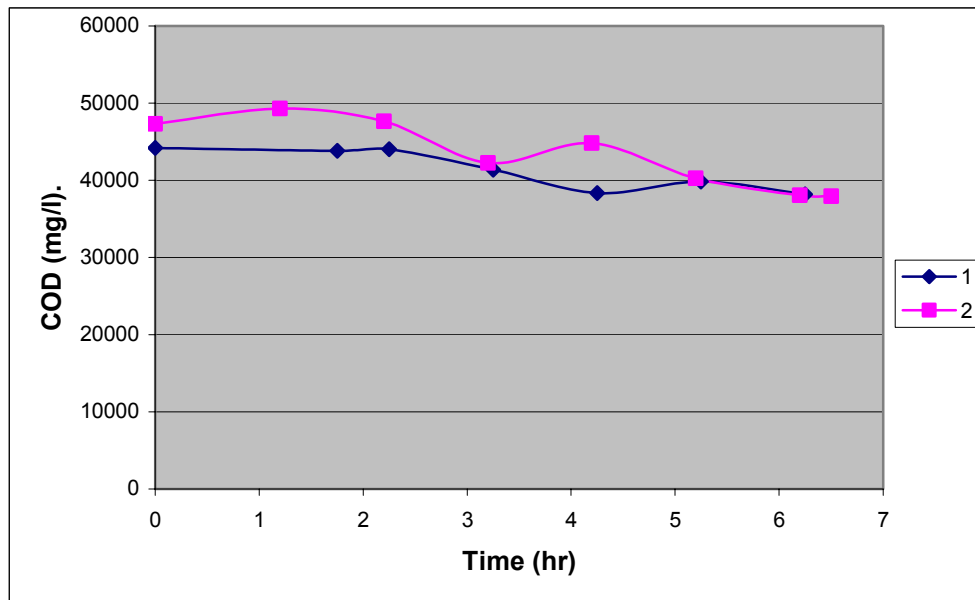
Γενικά οι τιμές απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου, της κατανάλωσης ενέργειας και της ικανότητας της ανόδου είναι μικρές λόγω της μη ικανοποιητικής οξείδωσης των συστατικών του αποβλήτου από την άνοδο.

4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ Na_2SO_4 1%, ΤΑΣΗ 14V ΚΑΙ ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΟΥ pH

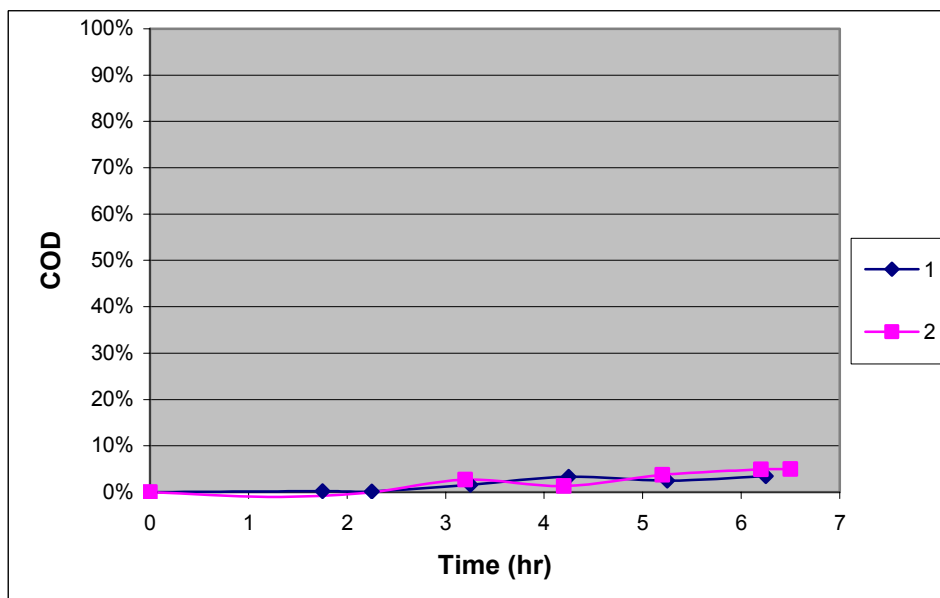
Σε αυτή τη σειρά πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα, όπου η συγκέντρωση του άλατος Na_2SO_4 ήταν 1% στο απόβλητο, η τάση 14 Volts, ενώ έγινε ταυτόχρονη ρύθμιση του pH του αποβλήτου με NaOH. Στο πρώτο πείραμα (1) ρυθμίστηκε το αρχικό pH του αποβλήτου στο 8, ενώ στο δεύτερο (2) το pH του αποβλήτου παρέμεινε σταθερό στο ≈ 8 κατά τη διάρκεια του πειράματος.

4.3.1 Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Στα σχήματα 18 και 19 παρουσιάζονται η μεταβολή και η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου αντίστοιχα. Όπως βλέπουμε από τα διαγράμματα του COD η απομάκρυνση του φτάνει στο 3,4% και 5% για τα 2 πειράματα, αντίστοιχα, μετά από 6,5 ώρες επεξεργασίας. Ο ρυθμός μεταβολής του COD είναι 0,94 g/l-h και 1,45 g/l-h, αντίστοιχα.



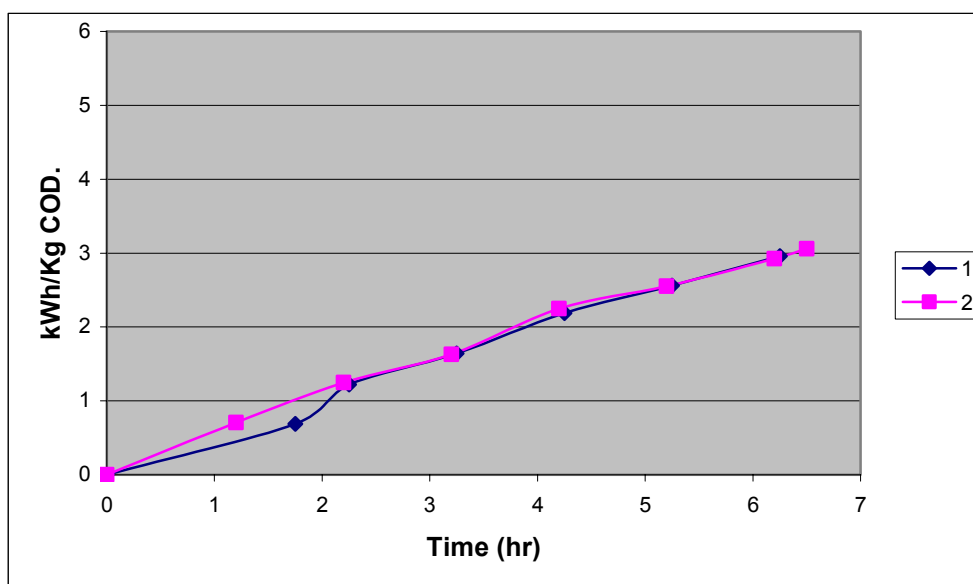
Σχήμα 18: Μεταβολή του COD



Σχήμα 19: % απομάκρυνση του COD

4.3.2 Ενεργειακή κατανάλωση

Στο σχήμα 20 παρουσιάζεται η ενεργειακή κατανάλωση του συστήματος κατά τη διάρκεια των 2 πειραμάτων. Οι γραμμές ακολουθούν μια ομαλή αυξητική πορεία και οι τιμές είναι σχεδόν ίδιες στα δύο πειράματα. Μετά το πέρας των 6,5 ωρών επεξεργασίας οι τελικές τιμές της κατανάλωσης ενέργειας από το σύστημα είναι 3,81 και 3,06 V-A-h/kg COD. Αυτές οι τιμές είναι πολύ χαμηλές για ένα σύστημα ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας.

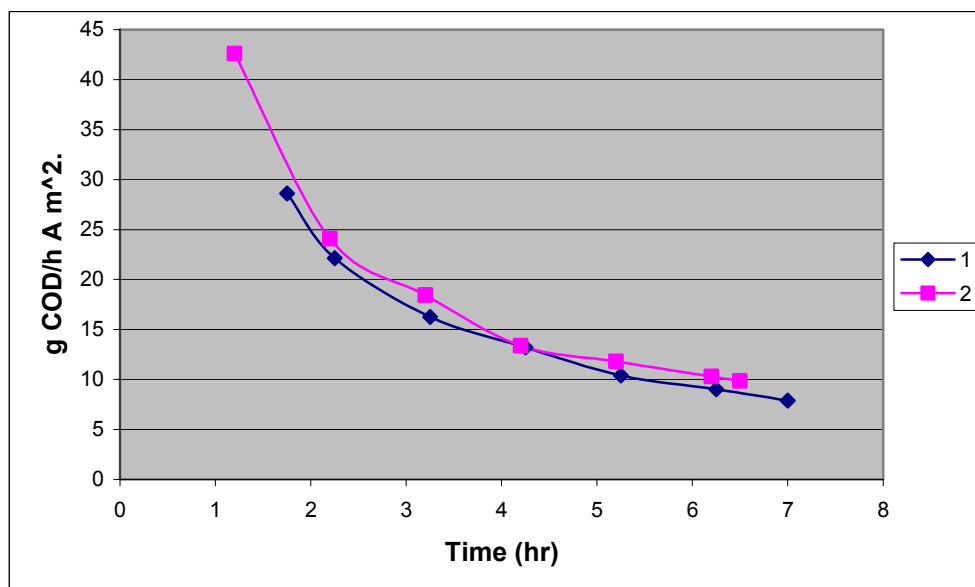


Σχήμα 20: Ενεργειακή κατανάλωση

4.3.3 Ικανότητα ανόδου

Η ικανότητα της ανόδου φαίνεται στο σχήμα 18.

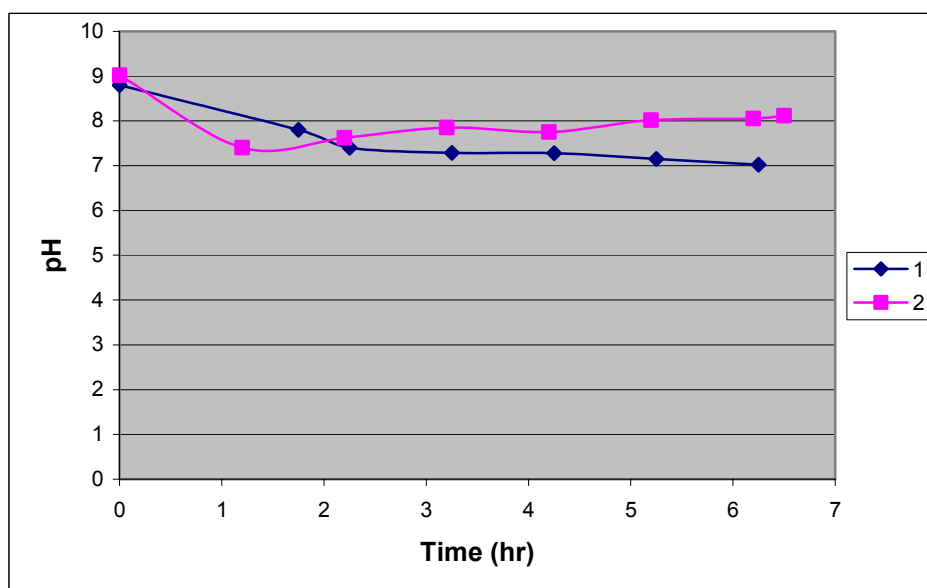
Εδώ η ικανότητα της ανόδου ξεκινάει από 28,6 και 42,61 g COD/h-A-m² και φτάνει στο τέλος των πειραμάτων στο 10,16 και 9,84 g COD/h-A-m² για τα δυο πειράματα αντίστοιχα. Οι μέσες τιμές είναι 16,61 και 18,63 g COD/h-A-m², αντίστοιχα, για τα πειράματα.



Σχήμα 21: Ικανότητα ανόδου

4.3.4 pH

Η μεταβολή του pH παρουσιάζεται στο σχήμα.22. Η συνεχής πτώση του pH στο πείραμα όπου ρυθμίστηκε μόνο το αρχικό pH του αποβλήτου οφείλεται στο ότι η παραγωγή H^+ σε σχέση με την παραγωγή OH^- είναι μεγαλύτερη (σειρά εξισώσεων 2 – 5).



Σχήμα 22: Μεταβολή του pH

Η ρύθμιση του pH στην περιοχή του 8 δεν έχει επίδραση στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου με αποτέλεσμα οι τιμές στην ενεργειακή κατανάλωση και στην ικανότητα της ανόδου να παραμένουν χαμηλές

4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ Na_2SO_4 2% + NaCl 1%, Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%

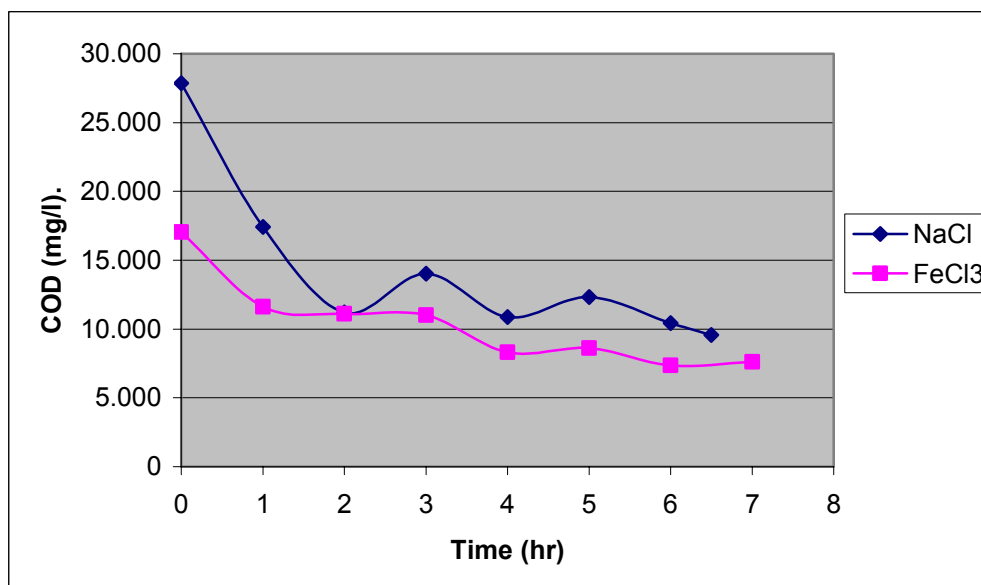
Σε αυτή την σειρά πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα, όπου η συγκέντρωση του άλατος Na_2SO_4 ήταν σταθερή στο 2% στο απόβλητο. Μαζί με το Na_2SO_4 χρησιμοποιήθηκε ως δεύτερος ηλεκτρολύτης το άλας NaCl σε συγκέντρωση 1%, ενώ στο δεύτερο πείραμα το άλας FeCl_3 επίσης σε συγκέντρωση 1%. Η τάση του ρεύματος κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν σταθερή στα 20 Volts.

4.4.1 Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

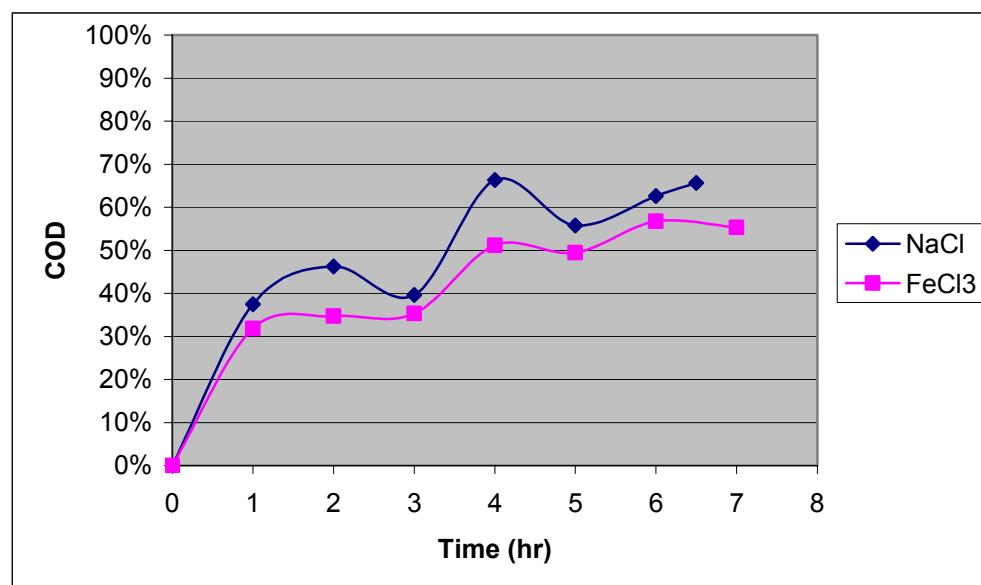
Στα σχήματα 23 και 24 παρουσιάζεται η μεταβολή του οργανικού φορτίου και η απομάκρυνση του αντίστοιχα σε σχέση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης. Υψηλότερο βαθμό απομάκρυνσης παρατηρείται στο πείραμα που γίνεται χρήση του NaCl και είναι για 7 ώρες επεξεργασίας 65,6%, ενώ για το πείραμα με χρήση FeCl_3 φτάνει στο 55,3%. Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου έχει καθαρά ανοδική πορεία καθ όλη τη διάρκεια εκτέλεσης των δύο περαμάτων. Ο μέσος ρυθμός μεταβολής του COD για τα πειράματα είναι 2,81g/l-h και 1,35 g/l-h, αντίστοιχα.

Τα διαγράμματα δείχνουν ότι το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου απομακρύνεται κατά τις 2 πρώτες ώρες λειτουργίας του συστήματος. Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης του COD είναι 2,8 και 1,35 g/l-h, για τις 2 πρώτες ώρες 8,33 και 2,96 g/l-h, ενώ για το υπόλοιπο χρόνο επεξεργασίας ο ρυθμός πέφτει στο 0,36 και 0,7 g/l h αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, τόσο για απόβλητα ελαιοτριβείων (βλ. Israilides et al. (1997), Γιαννής Απ. (2002)), όσο και για αστικά απόβλητα (βλ. Vlyssides et al. (2002)), όπου γίνεται χρήση του άλατος NaCl ως ηλεκτρολύτης και Pt/Ti ηλεκτροδίου. Σε αυτές τις εργασίες η μεγαλύτερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου σημειώνεται επίσης μέσα στις 2 πρώτες ώρες επεξεργασίας. Αυτό εξηγείται από την παρουσία εύκολα διασπάσιμου οργανικού φορτίου, που μπορεί να

απομακρυνθεί σχετικά εύκολα στην αρχή της ηλεκτρόλυσης. Στη συνέχεια η απομάκρυνση του COD γίνεται με αργότερο ρυθμό λόγω της δευτερογενούς παραγωγής του, πιθανόν μέσω της διάλυσης των αιωρούμενων στερεών.



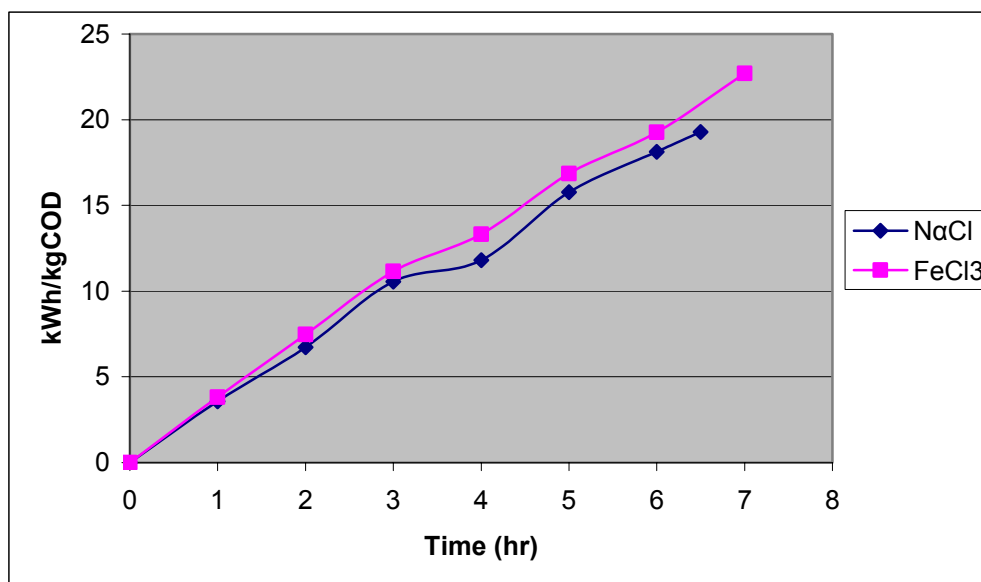
Σχήμα 23: Μεταβολή του COD



Σχήμα 24: % απομάκρυνση του COD

4.4.2 Ενεργειακή κατανάλωση

Στο σχήμα 25 παρουσιάζεται η ενεργειακή κατανάλωση του συστήματος κατά τη διάρκεια των 2 πειραμάτων. Οι τελικές τιμές μετά από 7 ώρες επεξεργασίας των δειγμάτων είναι 19,28 και 22,7 kWh/kg COD, αντίστοιχα.

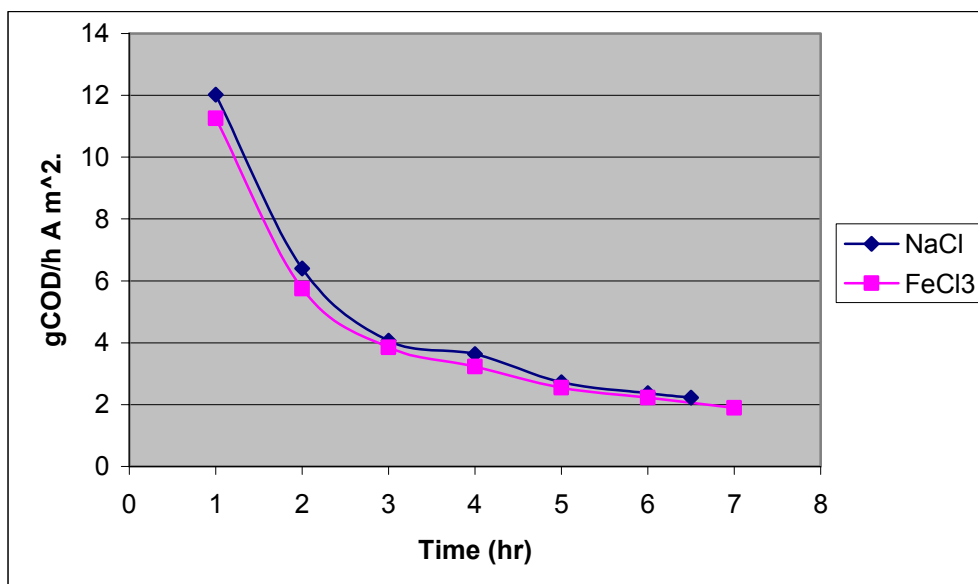


Σχήμα 25: Ενεργειακή κατανάλωση

4.4.3 Ικανότητα ανόδου

Η ικανότητα της ανόδου φαίνεται στο σχήμα 26.

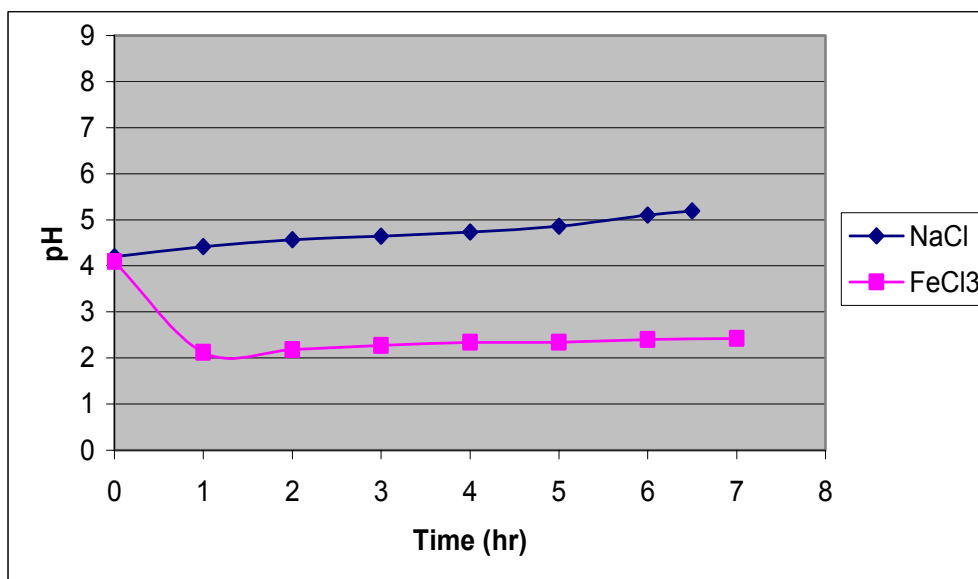
Εδώ η ικανότητα της ανόδου ξεκινάει από 12,03 και 11,25 g COD/h-A-m², για τα δυο πειράματα αντίστοιχα, και φτάνει στο τέλος των πειραμάτων στο 2,23 και 1,9 g COD/h-A-m². Οι μέσες τιμές είναι 4,64 και 4,4 g COD/h-A-m², αντίστοιχα. Οι μέσες τιμές για τις δύο πρώτες ώρες επεξεργασίας είναι 8,63 και 8,50 g COD/h-A-m², ενώ για τον υπόλοιπο χρόνο της ηλεκτρόλυσης 3,04 και 2,75 g COD/h-A-m² αντίστοιχα. Αυτή η διαφορά εξηγείται, όπως ήδη αναφέρθηκε στα διαγράμματα για το COD, στην απομάκρυνση των εύκολα διασπώσιμων ενώσεων στην αρχή των πειραμάτων και στη συνέχεια λόγω της δευτερογενούς παραγωγής του COD.



Σχήμα 26: Ικανότητα ανόδου

4.4.3 pH

Η μεταβολή του pH παρουσιάζεται στο σχήμα 27. Η απότομη πτώση του pH στο πείραμα με τη χρήση του FeCl₃ από την αρχική τιμή 4 στο 2 κατά την πρώτη ώρα επεξεργασίας οφείλεται στην ανάμειξη του αποβλήτου με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη, που έχει πολύ χαμηλό pH. Μετά ακολουθεί μια ελαφρά ανοδική πορεία, ενώ στο πείραμα με NaCl έχουμε αυτή την τάση από την αρχή του πειράματος.



Σχήμα 27: Μεταβολή του pH

Η άνοδος του pH οφείλεται στο ότι η παραγωγή H^+ είναι μικρότερη από την παραγωγή OH^- (σειρά αντιδράσεων 1 – 9).

4.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Στα 3 πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή την σειρά, η ολική συγκέντρωση των ηλεκτρολυτών ήταν στο 3%, δηλαδή 2% για το άλας Na_2SO_4 και 1% για το άλας $FeCl_3$. Το pH του αποβλήτου παρέμεινε σταθερό στο ≈ 8 μέσω προσθήκης πυκνού διαλύματος $NaOH$, ενώ η τάση του ρεύματος που εφαρμόστηκε στα τρία πειράματα ήταν 16, 20, 24 Volts, αντίστοιχα.

4.5.1 Χημικός Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Στα πειράματα όπου έγινε χρήση του $FeCl_3$ παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κολλοειδών, τα οποία με την πάροδο μερικών ωρών, και ενώ τα δείγματα βρισκόταν σε ηρεμία, σχημάτιζαν δύο φάσεις:

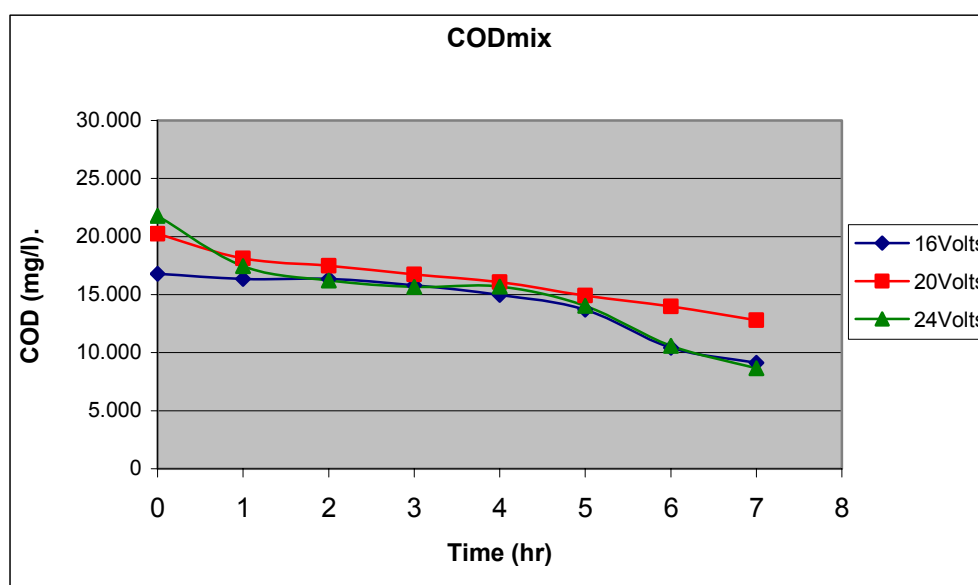
- τη φάση του ιζήματος με το χαρακτηριστικό χρώμα των ενώσεων του σιδήρου, και
- τη φάση με το υπερκείμενο υγρό (διαλυτή φάση), το οποίο διακρινόταν από πολύ θολό για τις 2 πρώτες ώρες επεξεργασίας του αποβλήτου μέχρι πολύ διαυγές για την 6^η και 7^η ώρα επεξεργασίας (σχήμα 28).

Έτσι η περιγραφή της μεταβολής και της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου διακρίνεται σε δύο ομάδες διαγραμμάτων: η πρώτη περιέχει τα διαγράμματα του COD, όπως μετριόνταν στα δείγματα πλήρως αναμεμειγμένα (πριν το σχηματισμό του ιζήματος) με τον χαρακτηρισμό COD_{mix}, και η δεύτερη περιέχει τα διαγράμματα του COD, όπως μετριόταν στο διηθημένο υγρό (μετά από την πλήρη καθίζηση των κολλοειδών και άλλων σωματιδίων) με τον χαρακτηρισμό COD_{clear}. Η διήθηση του υγρού γινόταν με φίλτρα 0,45μm.

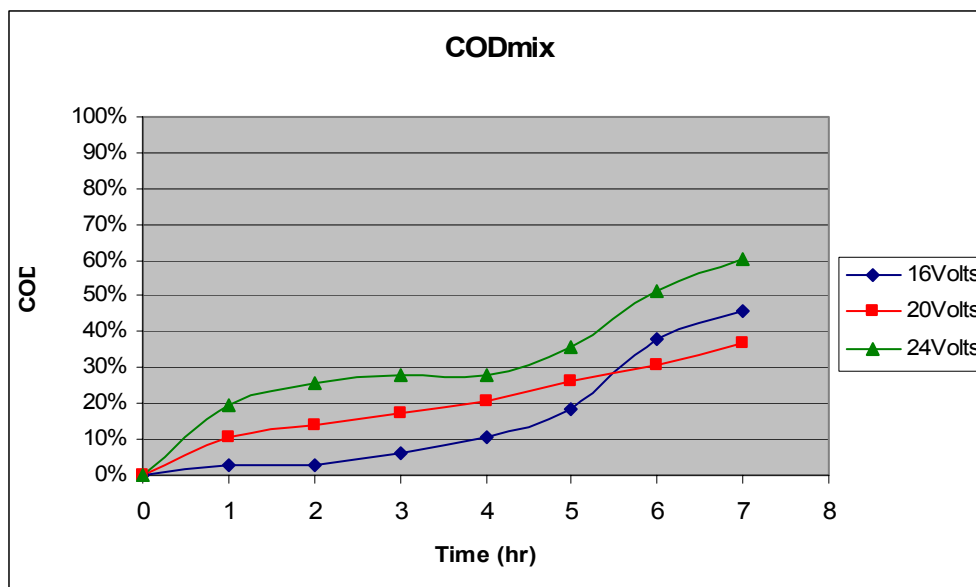


Σχήμα 28: Φωτογραφία αλλαγής χρώματος

Στα σχήματα 29 και 30 παρουσιάζεται η μεταβολή και η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου αντίστοιχα για το CODmix σε σχέση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 29: Μεταβολή του CODmix

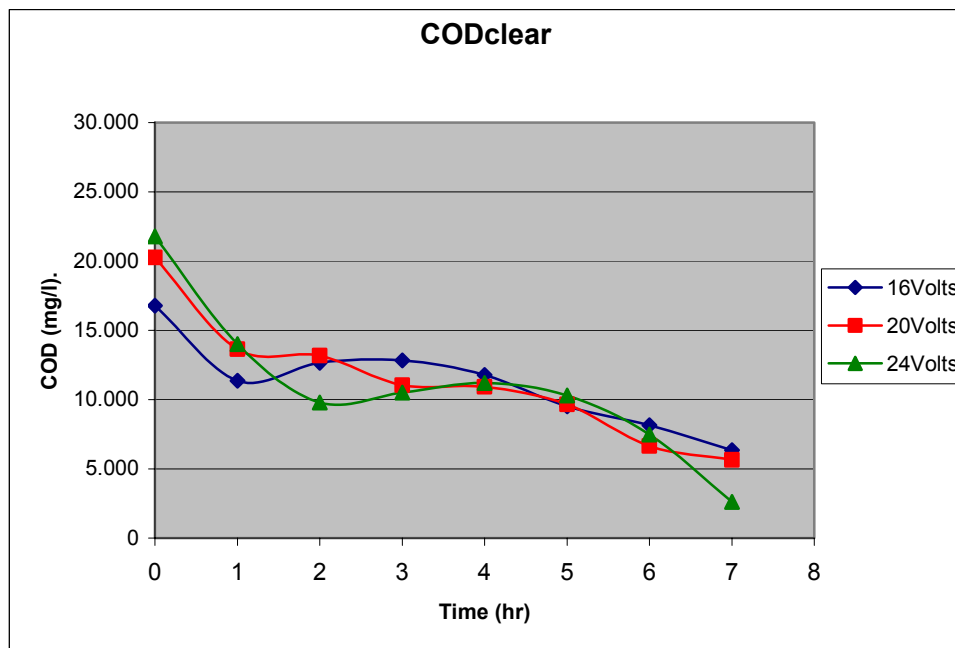


Σχήμα 30: % απομάκρυνση του CODmix

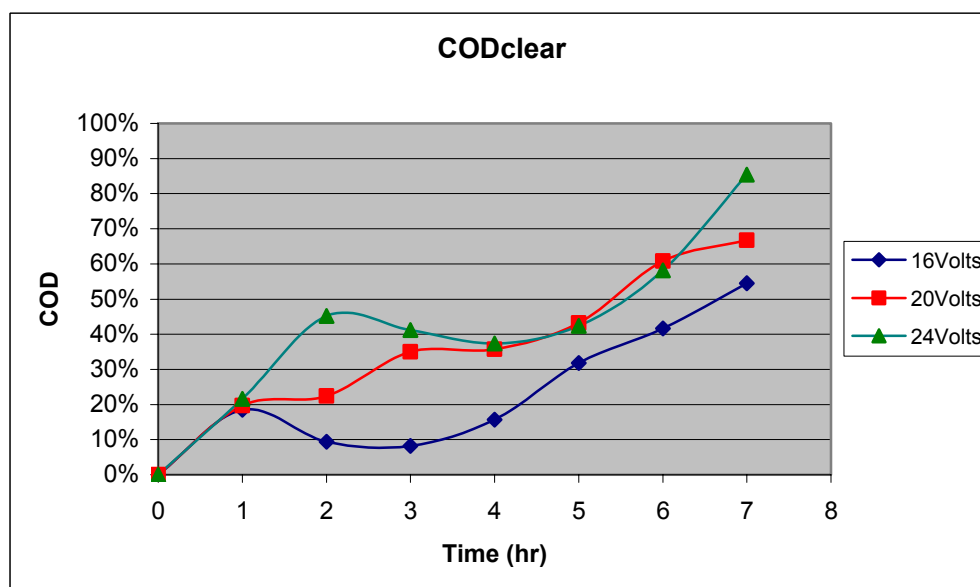
Στα διαγράμματα για το CODmix έχουμε το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης στο πείραμα με την τάση στα 24 Volts. Η απομάκρυνση του COD για επιφανειακή ένταση $0,818 \text{ A/cm}^2$ φτάνει μετά από 7 ώρες επεξεργασίας στο 60,27% και ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης στο $1,87 \text{ g/l-h}$. Στο πείραμα με τάση 20 Volts η απομάκρυνση για επιφανειακή ένταση $0,679 \text{ A/cm}^2$ φτάνει στο 36,8% για 7 ώρες επεξεργασίας και ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης είναι $1,6 \text{ g/l-h}$. Τέλος στο πείραμα με τάση 16 Volts η απομάκρυνση για επιφανειακή ένταση $0,471 \text{ A/cm}^2$ φτάνει στο 45,64% και ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης είναι $1,09 \text{ g/l-h}$.

Στα σχήματα 31 και 32, όπου φαίνεται η μεταβολή και η απομάκρυνση για το CODclear, έχουμε το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης στο πείραμα με την τάση στα 24 Volts. Η απομάκρυνση του COD φτάνει μετά από 7 ώρες επεξεργασίας στο 85,42% και ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης στο $2,74 \text{ g/l-h}$. Στο πείραμα με τάση 20 Volts η απομάκρυνση φτάνει στο 66,7% για 7 ώρες επεξεργασίας και ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης είναι $2,08 \text{ g/l-h}$. Τέλος, στο πείραμα με τάση 16 Volts η απομάκρυνση φτάνει στο 54,53% και ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης είναι $1,49 \text{ g/l-h}$.

Από τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι μετά το πέρας της 1^{ης} ώρας επεξεργασίας ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται και παραμένει σταθερός στα $0,55 \text{ g/l-h}$ περίπου και για τα τρία πειράματα. Αυτή πτώση οφείλεται στην αποδόμηση του εύκολα διασπάσιμου οργανικού φορτίου και στη δευτερογενή παραγωγή COD από την αποδόμηση των αιωρούμενων στερεών.



Σχήμα 31: Μεταβολή του CODclear



Σχήμα 32: % απομάκρυνση του CODclear

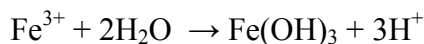
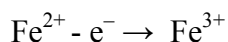
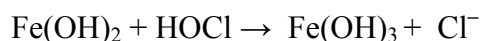
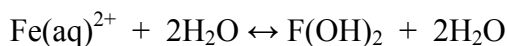
Μετά τις πρώτες 4 ώρες επεξεργασίας έχουμε μια αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης του COD, ο οποίος φτάνει στο τέλος του πειράματος στα 2,34 g/l-h για τα 24 Volts, ενώ για τα 16 Volts στα 1,95 g/l-h. Αξιοσημείωτο είναι ότι στο πείραμα των 20 Volts ο ρυθμός απομάκρυνσης του COD έχει τη μικρότερη τιμή 1,09 g/l-h. Η αύξηση της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου μετά τις 4 ώρες επεξεργασίας οφείλεται πιθανόν στο ότι και οι

δύσκολα διασπάσιμες ενώσεις του αποβλήτου μετά από αρκετή ώρα επεξεργασίας διασπώνται τελικά σε κάποιο ποσοστό.

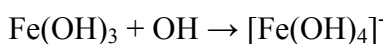
Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα διαγράμματα COD_{clear} για το υπερκείμενο υγρό βλέπουμε ότι η απομάκρυνση φτάνει σε πολύ υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με το COD_{mix}. Στα διαγράμματα του COD_{mix} και COD_{clear} παρατηρούμε ότι μετά την 1^η ώρα επεξεργασίας έχουμε διακυμάνσεις στο οργανικό φορτίο μέχρι και την 4^η ώρα επεξεργασίας. Αυτό οφείλεται τόσο στη δευτερογενή παραγωγή του COD, όσο και στην παραγωγή των κολλοειδών λόγω της παρουσίας του σιδήρου Fe³⁺, που στην πορεία της ηλεκτρόλυσης γίνονται ολοένα και περισσότερα με αποτέλεσμα την πιο εύκολη καθίζησή τους και τον σχηματισμό των δύο φάσεων.

Ο μηχανισμός της ηλεκτρόλυσης θα μπορούσε να δοθεί με τη σειρά των αντιδράσεων που περιγράφονται στην σειρά των εξισώσεων (18) – (23):

Άνοδος:



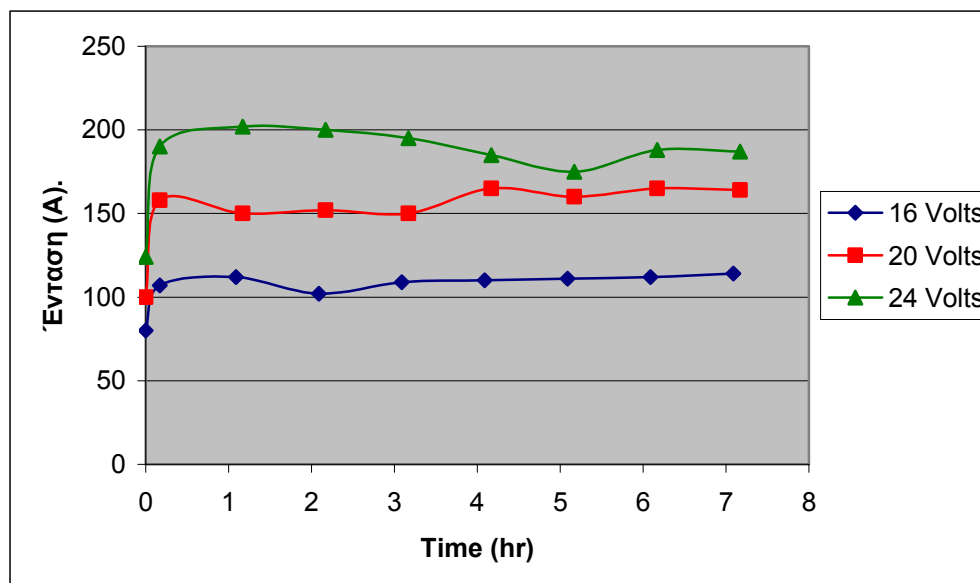
Κάθοδος:



Το σχηματιζόμενο ίζημα μπορεί να περιέχει τόσο ενώσεις του σιδήρου με OH⁻, όπως προκύπτει από τις παραπάνω αντιδράσεις, αλλά και οργανικές ενώσεις αυτού. Λόγω της παρουσίας του Na₂SO₄ ένα ποσοστό του οργανικού φορτίου μπορεί να απομακρύνεται μέσω του μηχανισμού Fenton με τη δημιουργία H₂O₂ (σειρά αντιδράσεων 31 – 33). Αυτός ο μηχανισμός είναι πιθανότατα μικρότερης σημασίας λόγω του ότι το H₂O₂ πρέπει πρώτα να παραχθεί μέσα στο σύστημα σε αντίθεση με συστήματα επεξεργασίας, όπου το αντιδραστήριο Fenton εισάγεται απευθείας σε αυτά ως αντιδραστήριο.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διακύμανση της έντασης του ρεύματος, καθώς επηρεάζει την απόδοση του συστήματος. Παρατηρούμε στο σχήμα 33 της έντασης του ρεύματος, ότι η

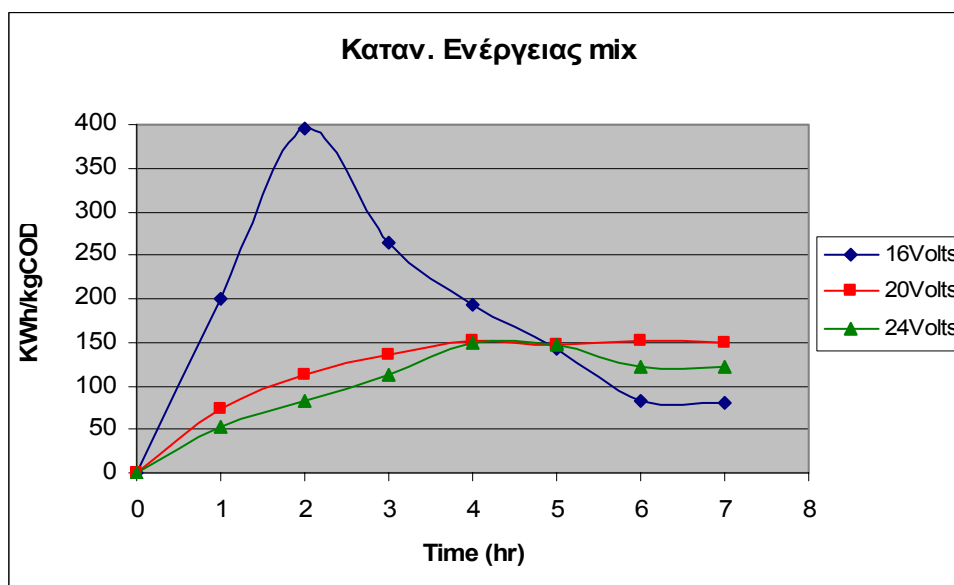
ηλεκτρόλυση που γινόταν σε υψηλότερη ένταση ρεύματος, επιτύγχανε υψηλότερη απομάκρυνση του COD.



Σχήμα 33: Διακύμανση έντασης του ρεύματος

4.5.2 Ενεργειακή κατανάλωση

Στο σχήμα 34 παρουσιάζεται η ενεργειακή κατανάλωση του συστήματος κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

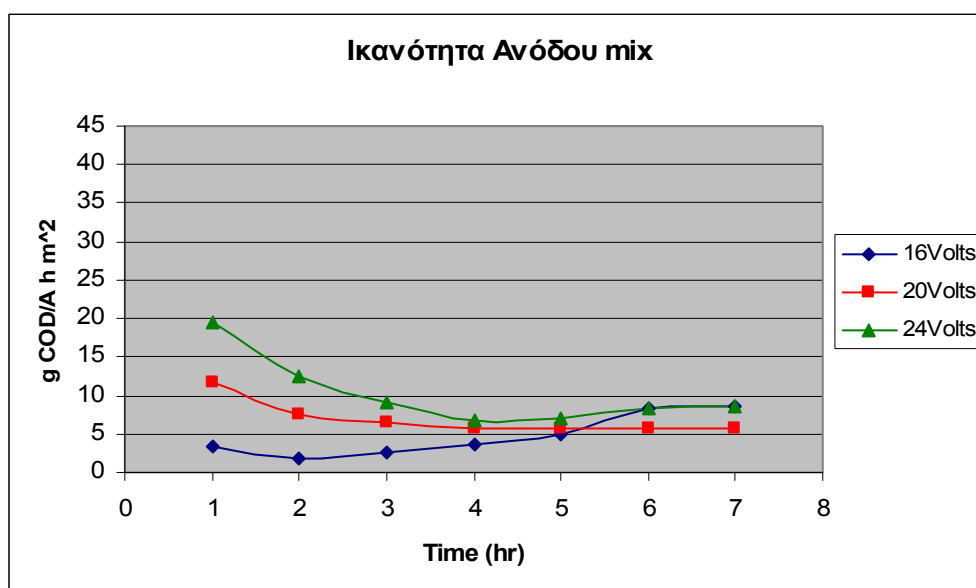


Σχήμα 34: Ενεργειακή κατανάλωση (mix)

Στις καμπύλες για τα τρία πειράματα έχουμε μεγάλες διαφορές στην κατανάλωση ενέργειας της μεικτής φάσης (CODmix). Στο πείραμα των 16 Volts η κατανάλωση ενέργειας φτάνει στη μεγαλύτερη τιμή της στη 2^η ώρα επεξεργασίας που είναι 395 kWh/kg COD, ενώ στη συνέχεια έχουμε μια μεγάλη πτώση και στο τέλος του πειράματος φτάνει στη μικρότερη τιμή στα 80,15 kWh/kg COD. Για τα άλλα δύο πειράματα στα 20 και 24 Volts, η κατανάλωση ενέργειας κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα, με αυτή του πειράματος στα 24 Volts να έχει μικρότερες τιμές μέχρι το τέλος του πειράματος. Οι τελικές τιμές κατανάλωσης ενέργειας είναι 80,15, 148,4 και 121,8 kWh/kg COD. Το διάγραμμα επίσης δείχνει τον διαφορετικό βαθμό δυσκολίας στην οξείδωση των συστατικών του αποβλήτου, που στις υψηλότερες τάσεις αυτή η διαφορά μειώνεται.

4.5.3 Ικανότητα ανόδου

Η ικανότητα της ανόδου παρουσιάζεται στο σχήμα 35.



Σχήμα 35: Ικανότητα ανόδου (mix)

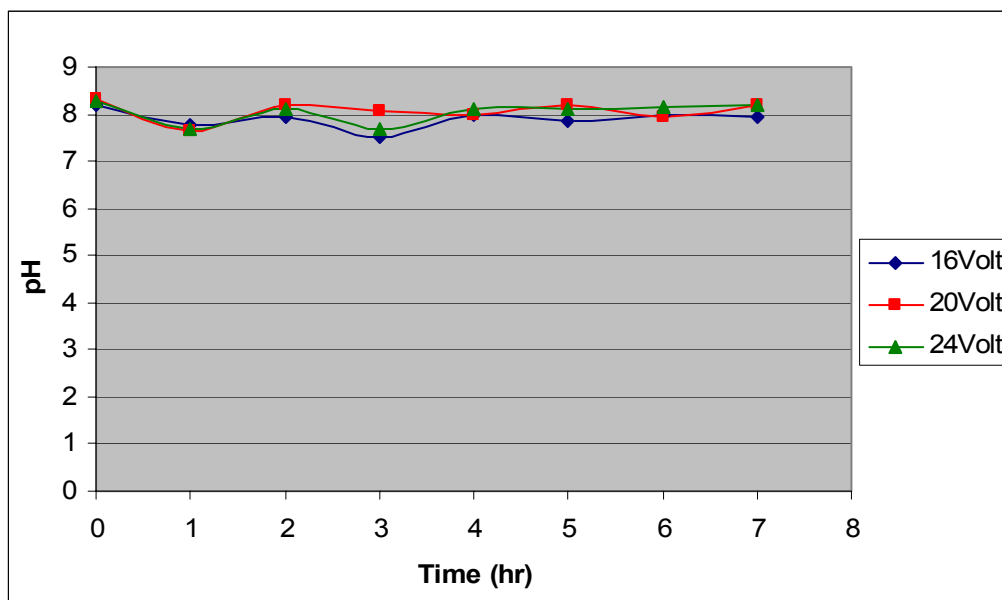
Από το διάγραμμα βλέπουμε στις 4 πρώτες ώρες επεξεργασίας στα 24 Volts τη μεγαλύτερη ικανότητα της ανόδου για την απομάκρυνση των συστατικών του αποβλήτου ξεκινώντας από τα 19,50 g COD/h-A-m² και φτάνοντας στα 7 g COD/h-A-m² μετά από 4 ώρες και στα 8,47 g COD/h-A-m² μέχρι το τέλος του πειράματος. Για το πείραμα των 20

Volts οι τιμές αυτές είναι 11,60, 5,8 και 5,8 g COD/h-A-m², ενώ για τα 16 Volts 3,44, 4,8 και 8,5 g COD/h-A-m² αντίστοιχα. Το διάγραμμα αυτό μας δείχνει ότι η άνοδος έχει τη μεγαλύτερη απόδοση στην αρχή των πειραμάτων λόγω των εύκολα διασπάσιμων ενώσεων, ενώ μετά τις 4 ώρες επεξεργασίας έχουμε μια σταθεροποίηση της απόδοσης με μέσες τιμές στα 7,24 (16 V), 5,76 (20 V) και 8 g COD/h-A-m² (24 V).

Οι μέσες τιμές καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων είναι 6, 8,70 και 14 g COD/h-A-m² για τα 16, 20 και 24 Volts αντίστοιχα.

4.5.4 pH

Η μεταβολή του pH παρουσιάζεται στο σχήμα 36.



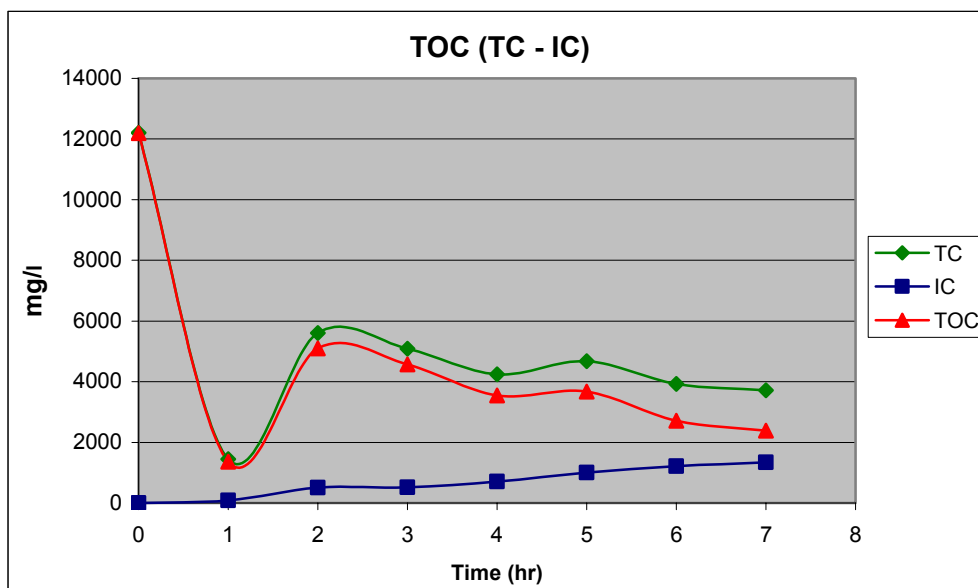
Σχήμα 36: Μεταβολή του pH

4.6 ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΣΤΑ 24 VOLTS ΜΕ Na₂SO₄ 2% + FeCl₃ 1%

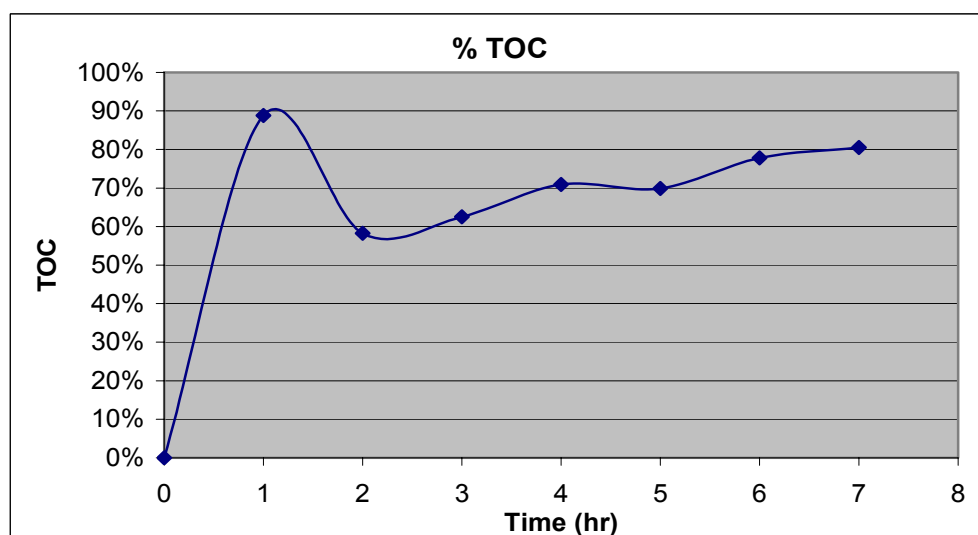
Στο πείραμα αυτό και σε συνθήκες ικανοποιητικής απόδοσης του συστήματος εξετάστηκαν διάφορες παράμετροι, όπως ολικός άνθρακας TC, χρώμα, θολότητα, τοξικότητα. Η επεξεργασία του αποβλήτου έγινε στα 24 Volts με 2% Na₂SO₄ και 1% FeCl₃, ενώ το pH ήταν σταθερό $\cong 8$.

4.6.1 Ολικός Οργανικός Άνθρακας TOC

Στα σχήματα 37 και 38 παρουσιάζεται η μεταβολή και η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα ως διαφορές του ολικού άνθρακα TC και του ανόργανου άνθρακα IC σε σχέση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 37: Μεταβολή του TOC

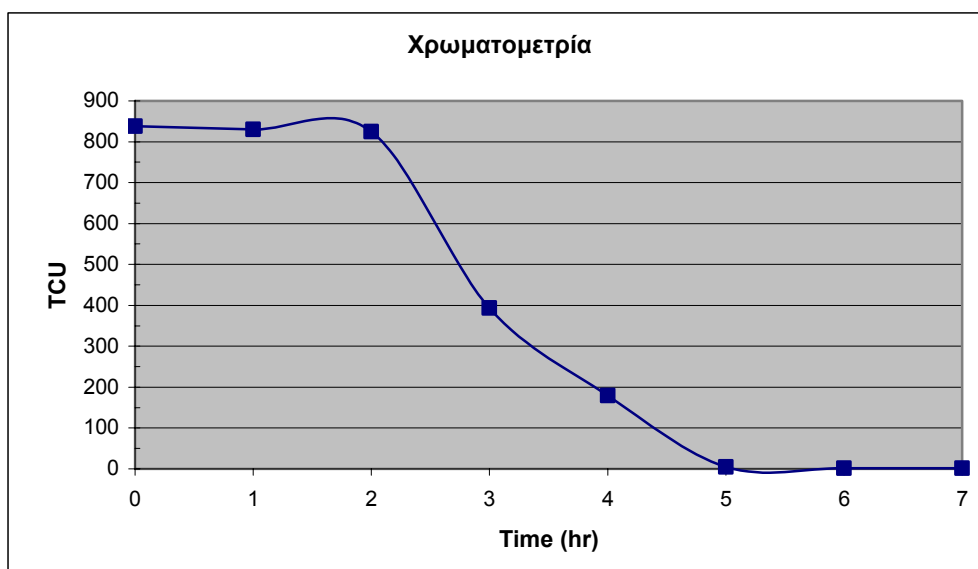


Σχήμα 38: % απομάκρυνση του TOC

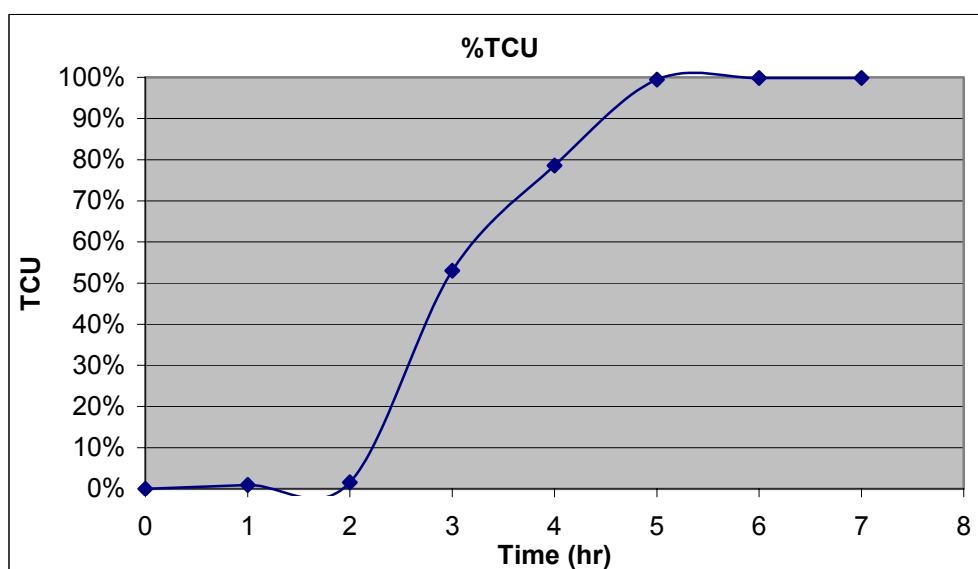
Η απομάκρυνση του TOC έχει την μέγιστη τιμή της, 90%, στην 1^η ώρα επεξεργασίας του αποβλήτου, την ελάχιστη, 67%, στην 2^η ώρα επεξεργασίας, ενώ μετά από 7 ώρες επεξεργασίας η τελική τιμή είναι 80,5%.

4.6.2 Μέτρηση Χρώματος

Στα σχήματα 39 και 40 παρουσιάζεται η μεταβολή και η απομάκρυνση του χρώματος σε σχέση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 39: Μεταβολή του χρώματος



Σχήμα 40: % απομάκρυνση του χρώματος

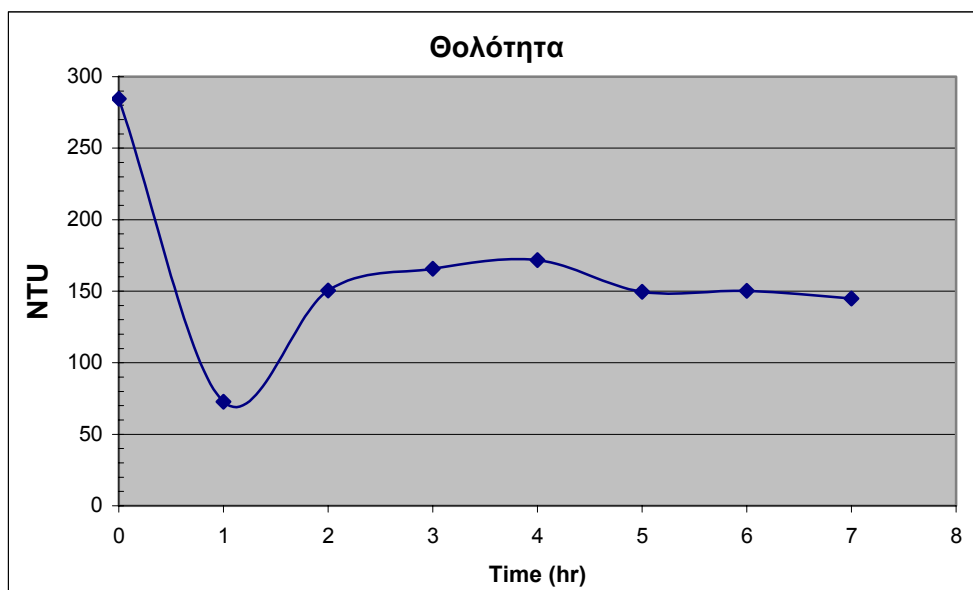
Το χρώμα ως παράμετρος παρουσιάζει αρκετό ενδιαφέρον, τόσο επειδή είναι ένας σημαντικός δείκτης για την ποιότητα του αποβλήτου, όσο και επειδή είναι χαρακτηριστικό έντονο, ώστε να γίνεται ορατό στο περιβάλλον ακόμη και σε υψηλές αραιώσεις αποβλήτων.

Τα δείγματα πριν την μέτρηση του χρώματος διηθήθηκαν με φίλτρο 0,45μm. Από τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι μέσα τις δύο πρώτες ώρες επεξεργασίας δεν έχουμε καμία μείωση στο χρώμα του αποβλήτου (1,5%), ενώ μετά από αυτό το σημείο αρχίζει μια πολύ γρήγορη μείωση του. Από την 5^η ώρα επεξεργασίας και μέχρι το τέλος του πειράματος η μείωση φτάνει στο 99,8%. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι η άνοδος μετά από ένα αρχικό χρόνο επεξεργασίας έχει την ικανότητα να οξειδώνει τους δεσμούς χρώματος, που είναι δύσκολα διασπάσιμες οργανικές ενώσεις.

Στο σχήμα 28, που είναι μια φωτογραφία των δειγμάτων του ανεπεξεργαστου (Αρ. Δείγματος 0, 0h) και του επεξεργασμένου αποβλήτου ανά μία ώρα (Αρ. Δειγμάτων 1 – 7, 1h – 7h), φαίνεται καθαρά η αλλαγή του χρώματος σε σχέση με τον χρόνο επεξεργασίας.

4.6.3 Θολότητα

Στο σχήμα 41 παρουσιάζεται η μεταβολή της θολότητας του αποβλήτου σε σχέση με τον χρόνο επεξεργασίας.



Σχήμα 41: Μεταβολή της θολότητας

Εκτός από τις 2 πρώτες ώρες επεξεργασίας, στις οποίες εμφανίζεται μεγάλη μεταβολή, η θολότητα παραμένει σχεδόν σταθερή στα 150 NTU.

4.7 ΒΙΟΔΟΚΙΜΕΣ

Στους πίνακες 11 και 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της οικοτοξικότητας του υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείου σε πρότυπες βιοδοκιμές με *Daphnia Magna* και *Photobacterium phosphoreum* αντίστοιχα.

Το LC50 (Lethal Concentration, 50%) αναφέρεται σαν η συγκέντρωση μια ουσίας σε ένα μέσω, στην οποία το 50% των μ/ο πεθαίνουν μέσα σε 24 ή 48 ώρες, αντίστοιχα. Για τα πειράματα μας η συγκέντρωση αναφέρεται στο απόβλητο διαλυμένο μέσα στο νερό, και οι μ/ο που χρησιμοποιούνται είναι οι *Daphnia Magna*. Το EC50 (Effective Concentration, 50%) αναφέρεται στην συγκέντρωση μιας ουσίας στο νερό, η οποία έχει μια (αρνητική) βιολογική επίδραση στο 50% των μ/ο της δοκιμής μετά από 5 και 15 min, αντίστοιχα. Στα πειράματα μας αναφερόμαστε στην συγκέντρωση του αποβλήτου στο νερό και σαν μ/οι χρησιμοποιούνται οι *Photobacterium phosphoreum*, με το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό τους το φωσφορισμό.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα βιοδοκιμών με *Daphnia Magna*

A/A Βιοδοκιμής	Είδος αποβλήτου	LC50, %, 24h	LC50, %, 48h
Test No D1	Υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου	4.7	1.3
Test No D2	Απόβλητο μετά από ηλεκτρόλυση	12.5	11.3

Πίνακας 12: Αποτελέσματα βιοδοκιμών με *Photobacterium phosphoreum*

A/A Βιοδοκιμής	Είδος αποβλήτου	EC50, %, 5min	EC50, %, 15min
Test No D1	Υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου	0.39	0.39
Test No D2	Απόβλητο μετά από ηλεκτρόλυση	3.44	4.64

Στο παράρτημα, μέρος 7.3 και στους πίνακες 50 και 51 γίνεται παρουσίαση και επεξήγηση των αποτελεσμάτων για τις πρότυπες βιοδοκιμές με *Photobacterium phosphoreum*.

Τα παραπάνω αποτελέσματα των βιοδοκιμών δείχνουν ότι το επεξεργασμένο απόβλητο παρουσιάζει μια μικρή μείωση της τοξικότητας. Η μείωση της τοξικότητας δεν είναι σε ικανοποιητικό επίπεδο για την απόρριψη των αποβλήτων στο περιβάλλον. Παρόλο την

σημαντική μείωση του οργανικού φορτίου μέσω της οξείδωση μεγάλου μέρους των ενώσεων που περιέχονται στο απόβλητο, η δημιουργία χλωριωμένων οργανικών ενώσεων κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην τοξικότητα του αποβλήτου μετά την ηλεκτρόλυση. Οι χλωριωμένες οργανικές ενώσεις έχουν υψηλότερη τοξικότητα σε σχέση με αυτήν των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στο ανεπεξέργαστο απόβλητο.

4.8 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Σε αυτή την ενότητα συγκρίνονται τα αποτελέσματα των δυο εργασιών, της παρούσας και του Γιαννή, 2002, κάτω από βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της πειραματικής διάταξης. Αυτές οι συνθήκες λειτουργίας της πειραματικής εγκατάστασης στην εργασία του Γιαννή ήταν : 18 Volts και 3% αλατότητα. Όπως είδη έχω αναφερθεί, η πειραματική εγκατάσταση ήταν παρόμοια με αυτήν της παρούσας.

Οργανικό Φορτίο: Στην παρούσα εργασία η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου φτάνει 85,4% (διαλυτή φάση) για 7 ώρες επεξεργασίας, με επιφανειακή ένταση $0,818 \text{ A/cm}^2$, με μέσω ρυθμό απομάκρυνσης $2,74 \text{ g/l-h}$. Στην εργασία του Γιαννή οι τιμές αυτές είναι : 63,4% για 8 ώρες επεξεργασίας, με επιφανειακή ένταση $0,41 \text{ A/cm}^2$, με μέσω ρυθμό απομάκρυνσης $1,38 \text{ g/l-h}$.

Ενεργειακή κατανάλωση: Η κατανάλωση ενέργειας στην παρούσα εργασία φτάνει στο τέλος του πειράματος στα $121,8 \text{ kWh/kg COD}$ ενώ στη εργασία του Γιαννή στα 29 kWh/kg COD .

Ικανότητα ανόδου : Στην παρούσα εργασία η ικανότητα της ανόδου ξεκινάει από τα $19,50 \text{ g COD/h-A-m}^2$ και φτάνοντας στα 7 g COD/h-A-m^2 μετά από 4 ώρες και στα $8,47 \text{ g COD/h-A-m}^2$ μέχρι το τέλος του πειράματος με την ένταση του ρεύματος να κυμαίνεται μεταξύ 175 και 200 A. Στο πείραμα της εργασίας του Γιαννή η αρχική τιμή ήταν 35,7 και φτάνει στο τέλος στα $10,1 \text{ g COD/h-A-m}^2$ με την ένταση του ρεύματος στα 240 A.

pH: Στην παρούσα εργασία η τιμή του pH διατηρείται σταθερή λόγω ρύθμισης, ενώ στην εργασία του Γιαννή το pH στις δυο πρώτες ώρες επεξεργασίας πέφτει από την αρχική τιμή 9 στο 5,5 – 6 λόγω της προσθήκης του αποβλήτου στον αντιδραστήρα και σταθεροποιείται στην συνέχεια στο 7,5. Στο μέτριο αλκαλικό περιβάλλον υπήρξε υψηλότερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου

Ολικός Οργανικός Άνθρακας : Στην παρούσα εργασία η μέγιστη απομάκρυνση επιτυγχάνεται στην 1^η ώρα επεξεργασίας (90%) ενώ στο τέλος του πειράματος φτάνει στο 80,5%. Στην εργασία του Γιαννή η απομάκρυνση μέσα στην 1^η ώρα επεξεργασίας φτάνει στο 32,8% και στο τέλος στο 55,6%.

Χρώμα : Η απομάκρυνση του χρώματος φτάνει στο 99,8% στην παρούσα εργασία και 69% στην εργασία του Γιαννή.

Βιοδοκιμές : Οι βιοδοκιμές με Daphnia Magna έδειξαν μια μικρή μείωση της τοξικότητας του επεξεργασμένου απόβλητου στο 12,5% και 11,3% για LC50, 24 και 48 h, ενώ στη εργασία του Γιαννή παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα, 3 και 2% αντίστοιχα, χωρίς ουσιαστική αλλαγή σε σχέση με το αρχικό δείγμα.

Από τα παραπάνω φαίνεται μια καλύτερη απόδοση του συστήματος στην παρούσα εργασία σε υψηλότερη τάση αλλά με την κατανάλωση ενέργειας να είναι και υψηλότερη. Αυτό έχει επίπτωση στο συνολικό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας ενός συστήματος ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας.

Περνώντας σαν μέτρο σύγκρισης την τάση του ρεύματος στις δύο εργασίες, δηλαδή τα 16 Volts, με τις λοιπές παραμέτρους σταθερές, τα αποτελέσματα έχουν ως εξής:

Οργανικό Φορτίο: Στην παρούσα εργασία η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου φτάνει 54,53% (διαλυτή φάση) για 7 ώρες επεξεργασίας, με μέσω ρυθμό απομάκρυνσης 1,49 g/l-h. Στην εργασία του Γιαννή οι τιμές αυτές είναι : 70,8% (μεγαλύτερη απομάκρυνση) για 8 ώρες επεξεργασίας, με επιφανειακή ένταση 0,35 A/cm², με μέσω ρυθμό απομάκρυνσης 1,40 g/l-h.

Ενεργειακή κατανάλωση: Η κατανάλωση ενέργειας στην παρούσα εργασία φτάνει στο τέλος του πειράματος στα 80,15 kWh/kg COD ενώ στη εργασία του Γιαννή στα 23,4 kWh/kg COD.

Ικανότητα ανόδου : Στην παρούσα εργασία η ικανότητα της ανόδου ξεκινάει από τα 3,44 g COD/h-A-m² και φτάνοντας στα 4,8 g COD/h-A-m² μετά από 4 ώρες και στα 8,5 g COD/h-A-m² μέχρι το τέλος του πειράματος με την ένταση του ρεύματος να κυμαίνεται μεταξύ 150 και 170 A. Στο πείραμα της εργασίας του Γιαννή η αρχική τιμή ήταν 25,2 και φτάνει στο τέλος στα 10,9 g COD/h-A-m².

pH : Ισχύουν τα προαναφερθείσα για τα πείραματά κάτω από βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της εγκατάστασης

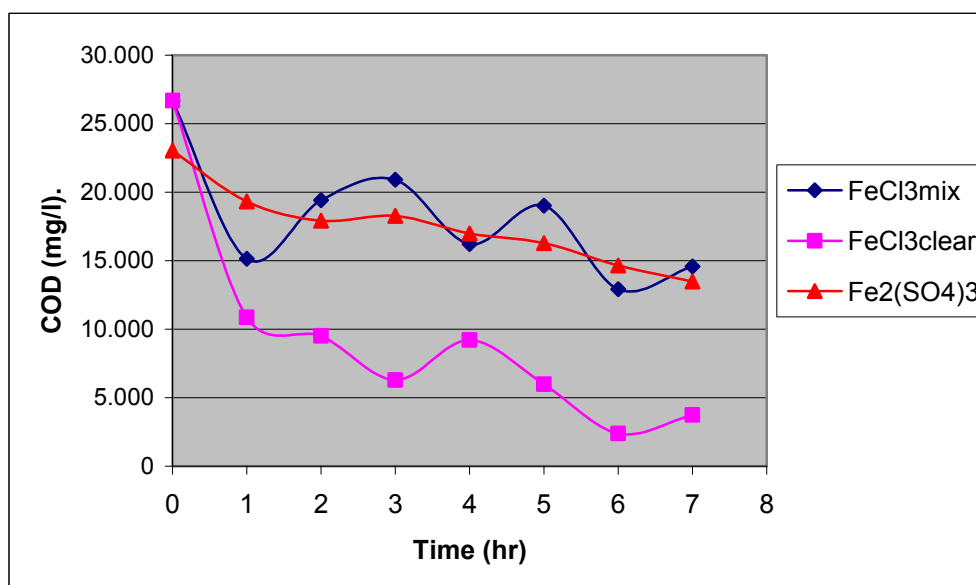
Από τα παραπάνω φαίνεται μια καλύτερη απόδοση του συστήματος στην εργασία του Γιαννή στην ίδια τάση ρεύματος.

4.9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ FeCl_3 ΚΑΙ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

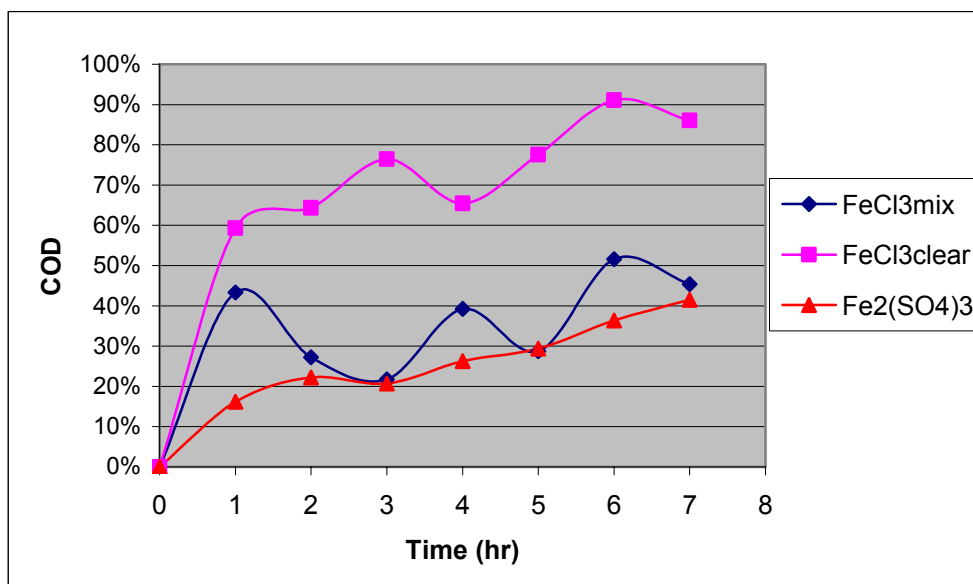
Στα δύο πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή την σειρά χρησιμοποιήθηκαν τα άλατα FeCl_3 , Na_2SO_4 και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Στο πρώτο πείραμα χρησιμοποιήθηκε FeCl_3 σε συγκέντρωση 3%, ενώ στο δεύτερο Na_2SO_4 και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ σε συγκεντρώσεις 2% και 1%, αντίστοιχα. Η τάση του ρεύματος ήταν 20 Volts και το pH διατηρήθηκε σταθερό $\cong 8$ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μέσω της προσθήκης πυκνού διαλύματος NaOH .

4.9.1 Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Στα σχήματα 42 και 43 παρουσιάζεται η μεταβολή και η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, αντίστοιχα, σε σχέση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 42: Μεταβολή του COD



Σχήμα 43: % απομάκρυνση του COD

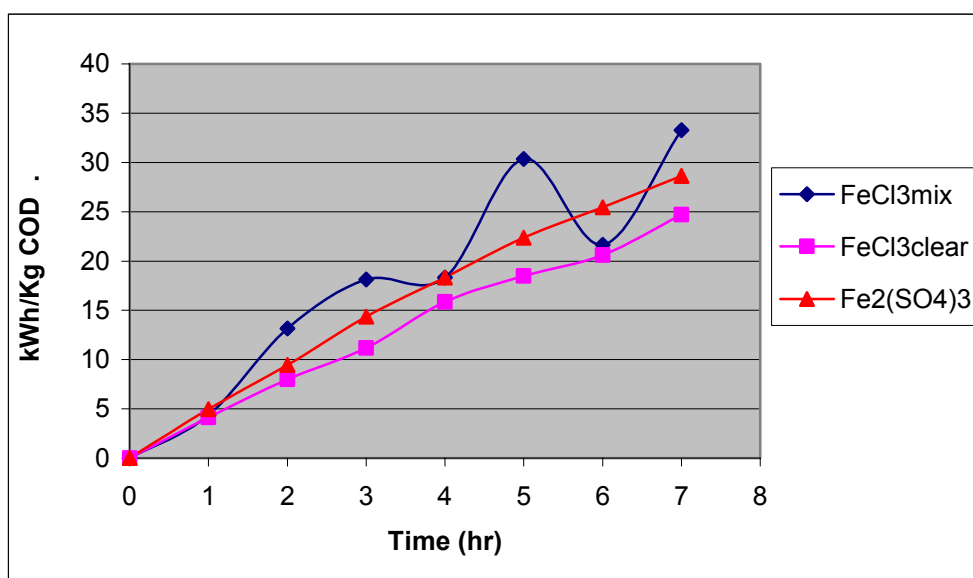
Στο πείραμα με το FeCl_3 η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου είναι αρκετά υψηλή.

Μετά από 7 ώρες επεξεργασίας του αποβλήτου το CODmix έχει μείωση 45,4%, ενώ το CODclear 86%. Ο μέσος ρυθμός μείωσης του COD είναι 1,73 και 3,28 g/l-h για το CODmix και CODclear, αντίστοιχα. Ο ρυθμός μείωσης για την 1^η ώρα επεξεργασίας είναι 1,65 και 15,63 g/l-h ενώ για το υπόλοιπο της επεξεργασίας 0,1 και 1,19 g/l-h για το CODmix και CODclear αντίστοιχα. Συγκρίνοντας αυτά τα αποτελέσματα με αυτά του πειράματος από την προηγούμενη σειρά, όπου έγινε χρήση του FeCl_3 σε ποσοστό 1%, Na_2SO_4 σε ποσοστό 2% και τάση 20 Volts, οι τιμές εδώ είναι υψηλότερες. Αυτό οφείλεται στην ποσότητα του χλωρίου που χρησιμοποιήθηκε, που είναι πολύ μεγαλύτερη (τριπλάσια) με αποτέλεσμα την πιο εύκολη οξείδωση των ενώσεων, αλλά και πιθανόν τον πιο εύκολο σχηματισμό παραπροϊόντων χλωρίου. Επίσης, η ποσότητα των σχηματιζόμενων κολλοειδών ήταν μεγαλύτερη και η καθίζηση τους γινόταν πιο γρήγορα, όπως προέκυψε από τις παρατηρήσεις στα δείγματα. Στα παραπάνω πειράματα έχουμε μια μεγάλη απόκλιση των τιμών μεταξύ των μετρήσεων που οφείλεται στον πολύ υψηλό αφρισμό που παρατηρήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος αλλά και την υψηλή θερμοκρασία του αποβλήτου που διατηρήθηκε μέχρι το τέλος αυτού. Στο πείραμα με χρήση του $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ η απομάκρυνση στο τέλος του πειράματος φτάνει στο 41,5% (εδώ δεν σχηματίζονται δύο φάσεις) και ο ρυθμός μεταβολής του οργανικού φορτίου είναι 1,36 g/l h. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με τις τιμές του πειράματος που εκτελέστηκε στην προηγούμενη σειρά (Na_2SO_4 2%, FeCl_3 1%, 20 Volts, $\text{pH} \approx 8$)

4.9.2 Ενεργειακή κατανάλωση

Στο σχήμα 44 παρουσιάζεται η ενεργειακή κατανάλωση του συστήματος κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Οι μέγιστες τιμές είναι 31,6, 24,7 και 28,62 kWh/kg COD μετά από 7 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Σε σύγκριση με το αντίστοιχο πείραμα των 20 Volts ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\%$, $\text{FeCl}_3 = 1\%$) η κατανάλωση ενέργειας είναι μικρότερη κατά το 1/6.

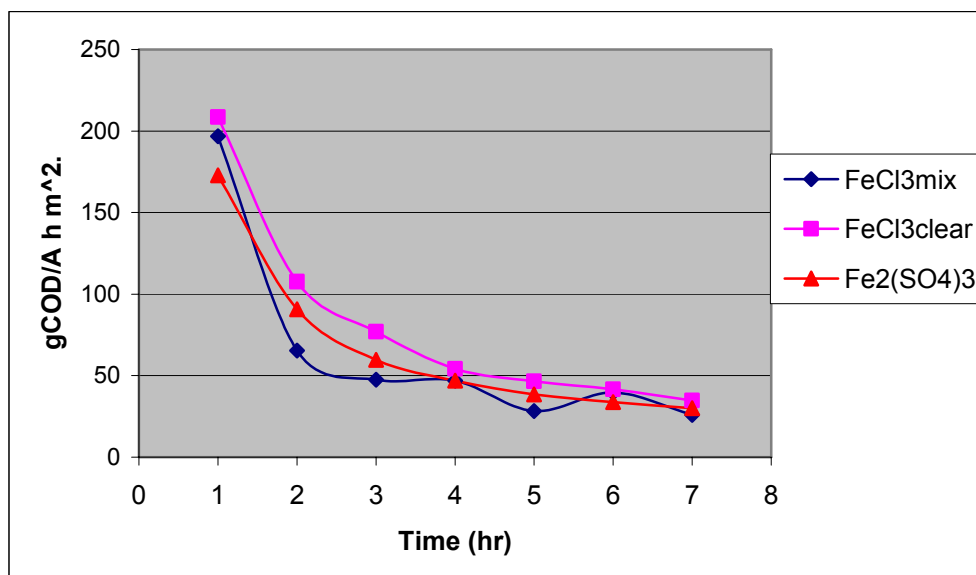


Σχήμα 44: Ενεργειακή κατανάλωση

4.9.3 Ικανότητα ανόδου

Η ικανότητα της ανόδου παρουσιάζεται στο σχήμα 45.

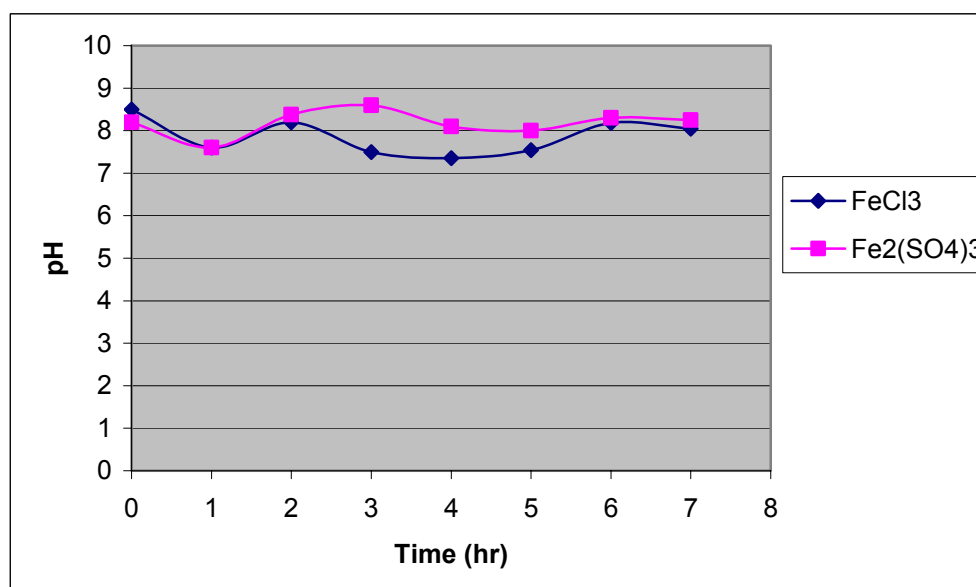
Στην εκκίνηση του πειράματος έχουμε τις μέγιστες τιμές 187,64, 208,5 και 172,73 g COD/h-A-m², ενώ στο τέλος των πειραμάτων 25,2, 34,8 και 30 g COD/h-A-m². Οι μέσες τιμές είναι 66,23, 81,47 και 67,5 g COD/h-A-m². Σε σύγκριση με το αντίστοιχο πείραμα των 20 Volts, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{FeCl}_3 = 1\%$, οι τιμές αυτές είναι 14 – 18 φορές μεγαλύτερες.



Σχήμα 45: Ικανότητα ανόδου

4.9.4 pH

Η μεταβολή του pH παρουσιάζεται στο σχήμα 46.



Σχήμα 46: Μεταβολή του pH

4.10 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΕΚΤΕΛΕΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Κατά την διάρκεια εκτέλεσης των παραπάνω πειραμάτων παρουσιάστηκαν προβλήματα όπως ήδη έχω αναφερθεί σε αυτά κατά την παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Αυτά ήταν συνοπτικά:

- Στα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε ο FeCl_3 σαν ηλεκτρολύτης υπήρξε πρόβλημα αφρισμού μέσα στο δοχείο ανακυκλοφορίας του αποβλήτου. Ιδιαίτερα στο πείραμα όπου έγινε χρήση μόνο FeCl_3 σαν ηλεκτρολύτης το πρόβλημα ήταν αρκετά έντονο.
- Το σύστημα ψύξης της πειραματικής διάταξης σε αρκετές περιπτώσεις δεν ήταν ισχυρό για να κρατήσει την θερμοκρασία του συστήματος σε κανονικά επίπεδα διεξαγωγής των πειραμάτων (πίνακας 13).
- Απόκλιση (αστάθεια) των τιμών για το COD σε μερικά πειράματα λόγω του προβλήματος του αφρισμού και της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα.
- Απώλειες θερμότητας των ηλεκτροδίων στα σημεία επαφών με το ηλεκτρολυτικό κελί

Πίνακας 13: Μέσες και μέγιστες τιμές της θερμοκρασίας των πειραμάτων

α/α	Σειρά	Ηλεκτρολύτης	Τάση (Volts)	Tmax (°C)	Taverage (°C)
1	1 ^η	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1\%$	14	38	33
2		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\%$	14	42	38
3	2 ^η	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\%$	18	49	50
4		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3\%$	18	45	48
5	3 ^η	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1\%$	14	42	37
6		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1\%$	14	41	37
7	4 ^η	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{NaCl} = 1\%$	20	40	38
8		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{FeCl}_3 = 1\%$	20	47	45
9	5 ^η	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{FeCl}_3 = 1\%$	16	42	39
10		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{FeCl}_3 = 1\%$	20	45	45
11		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{FeCl}_3 = 1\%$	24	46	42
12	7 ^η	$\text{FeCl}_3 = 3\%$	20	57	56
13		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\% + \text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 = 1\%$	20	52	48

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Στα πειράματα ηλεκτρόλυσης αποβλήτου ελαιοτριβείου με χρήση άλατος Na_2SO_4 ως μοναδικού ηλεκτρολύτη σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (1%, 2%, 3%), σε διαφορετικές τάσεις (14 – 20 Volts) και με ή χωρίς ρύθμιση του pH δεν έχουμε αξιόλογη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (έως 12%).
- Στα πειράματα με χρήση $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\%$ και $\text{NaCl} = 1\%$ μαζί ως ηλεκτρολύτη, χωρίς ρύθμιση του pH και σε τάση 20 Volts η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου μετά από 7 ώρες επεξεργασίας φτάνει στο 65,6%.
- Στα πειράματα με χρήση FeCl_3 ως ηλεκτρολύτη σχηματίστηκαν κολλοειδή σωματίδια, τα οποία στα φιαλίδια των δειγμάτων και ενώ βρισκόταν σε ηρεμία, σχημάτιζαν με την πάροδο αρκετού χρόνου δύο φάσεις : το ίζημα με το χαρακτηριστικό χρώμα των ενώσεων του σιδηρού και τη διαλυτή φάση.
- Στα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε Na_2SO_4 2% και FeCl_3 1% μαζί σαν ηλεκτρολύτης, ταυτόχρονη ρύθμιση του $\text{pH} \approx 8$ και σε τρεις διαφορετικές τάσεις 16, 20 και 24 Volts, η μεγαλύτερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου παρατηρήθηκε σε τάση 24 Volts. Η απομάκρυνση του ολικού COD, έφτασε στο 60,27% και του COD μετά από διήθηση (διαλυτή φάση) στο 85,42%.
- Η απομάκρυνση του COD σε όλα τα πειράματα ήταν μεγαλύτερη μετά από διήθηση (διαλυτή φάση). Αυτό δείχνει ότι αρκετές ενώσεις σε στερεά μορφή παραμένουν αδιάσπαστες σχηματίζοντας κολλοειδή.
- Η χρήση του $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ μαζί με Na_2SO_4 ως ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα τη μικρή μείωση του οργανικού φορτίου (28,6%).

- Στο πείραμα λειτουργίας του συστήματος σε βέλτιστες συνθήκες και μετά από 7 ώρες επεξεργασίας η μείωση του χρώματος ήταν 99,8% του ολικού οργανικού άνθρακα 80,5% και η θολότητα μειώθηκε από τα 285 στα 145 TCU.
- Οι μηχανισμοί ηλεκτροχημικής οξείδωσης των συστατικών φαίνεται να προέρχονται από διεργασίες τόσο άμεσης, όσο και έμμεσης οξείδωσης, που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στον όγκο του διαλύματος.
- Ο μηχανισμός Fenton στα πειράματα με χρήση Fe^{3+} φαίνεται να παίζει έναν δευτερεύοντα ρόλο στην απομάκρυνση του φορτίου του αποβλήτου
- Η μείωση της απόδοσης της ανόδου δείχνει ότι τα συστατικά του αποβλήτου οξειδώνονται με διαφορετικό βαθμό δυσκολίας είτε καθόλου.
- Το επεξεργασμένο απόβλητο παρουσιάζει μικρή μείωση της τοξικότητας σε σχέση με το αρχικό, παραμένοντας όμως σε υψηλά επίπεδα, όπως έδειξαν οι πρότυπες βιοδοκιμές με *Daphnia magna* και *Photobacterium phosphoreum*. Η οικοτοξικότητα παραμένει σε υψηλά επίπεδα.

Τα παραπάνω συμπεράσματα δείχνουν, ότι η παρουσία του χλωρίου είναι βασικός παράγοντας για την απόδοση ενός ηλεκτρολυτικού συστήματος οξείδωσης αποβλήτων.

5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Εναλλακτικά πειράματα των παραπάνω για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων αλλά και την ακόμα καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού απομάκρυνσης των ενώσεων στα απόβλητα ελαιοτριβείων θα μπορούσαν να είναι :

- Πειράματα με χρήση των αλάτων Na_2SO_4 και του FeCl_3 ως ηλεκτρολύτες αλλά με λεπτομερή καταγραφή της πορείας μείωσης του οργανικού φορτίου στις 2 πρώτες ώρες

επεξεργασίας. Αυτό απαιτεί αντλία ανάμειξης του αποβλήτου με μεγαλύτερη ροή και λήψη των δειγμάτων ανά 15 – 20’.

- Ποιοτική ανάλυση του επεξεργασμένου δείγματος για την εξακρίβωση της τοξικότητας του αποβλήτου
- Λεπτομερή καταγραφή της επίδρασης του pH σε διαφορετικές τιμές και σε συνδυασμό διαφορετικών συγκεντρώσεων του ηλεκτρολύτη
- Χρήση του NaCl ως ηλεκτρολύτη από μια ελάχιστη ποσότητα ($0 < 0,5\%$) μέχρι μιας ορισμένης συγκέντρωσης μαζί με το άλας Na_2SO_4 και με ταυτόχρονη ρύθμιση του pH για την εύρεση του βέλτιστου συνδυασμού συγκέντρωσης των δύο ηλεκτρολυτών με τη μεγαλύτερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και με αντίστοιχη μείωση της τοξικότητας
- Προσθήκη καταλυτών (π.χ. TiO_2) σε μικρές ποσότητες για την υποβοήθηση της ηλεκτρόλυσης

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Α) ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- Γιαννής Απόστολος Δ., 2002, Ηλεκτρολυτική επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείων χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir, Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Γκιζγκής Ν. Θ., 2002, Αναερόβια-αερόβια συνεπεξεργασία αστικών λυμάτων και υγρών αποβλήτων ελαιουργείων, Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
- Γκότση Μαρίνα, 2004, Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτροχημική οξείδωση, Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Ισραηλίδης Κ. Ι., 2001, Αξιοποίηση κομποστοποιημένου πυρηνόξυλου και υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σαν εδαφοβελτιωτικό, Επιστημονική ημερίδα της Περιφέρειας Κρήτης/ Γραφείο TERRA-DIAS, Ηράκλειο, Κρήτης 15 Μαρτίου 2001
- Μωρίκη Α., 1991, Τοξικότητα υγρών αποβλήτων ελαιουργείων στο φυτοπλαγκτό, 2ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, 102-111, Μόλυβος, Λέσβος,.
- Σκώττη Ε., 2001, Εκτίμηση της τοξικότητας υγρών αποβλήτων ελαιουργείων μετά από συν-επεξεργασία τους με υγρά αστικά απόβλητα, Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.

Β) ΔΙΕΘΝΗ (ΑΓΓΛΙΚΗ)

- Aktas E. S., Imre S., Ersoy L., 2001, Characterization and lime treatment of olive oil mill wastewater, Water Research, 35 (9), 2336-2340.
- Andreozzi R., Longo G., Majone M., Modesti G., 1998, Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): study of ozonation coupled with anaerobic digestion, Water Research, 32 (8), 2357-2364.
- Antropov L., 1977, Theoretical Electrochemistry, Mir Publishers, Moscow, 471-473.
- Azzam M. O., Al-Tarazi M., Tahboub Y., 2000, Anodic destruction of 4-chlorophenol solution, Journal of Hazardous Materials, B75, 99-113.
- Azanasaky R. T., Nicolice B. Z., Jaksic M. M., Despic R. R., 1976, Platinum-iridium catalysed titanium anode. I. Properties and use chlorine electrolysis, Journal of Applied Electrochemistry, 5, 155-158.

- Balice V., Cera O., 1984, Acidic phenolic fraction of the olive vegetation water determined by a gas chromatographic method, *Grasas y Aceites*, 36, 178-180.
- Beltrán-Hedería J., Torregrosa J., García J., Domínguez J. R., Tierno J. C., 2001, Degradation of olive oil mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment, *Water Science and Technology*, 44 (5), 103-108.
- Beltrán J. F., García-Araya F. J., Frades J., Álvarez P., Gimeno O., 1999, Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters, *Water Research* Vol. 33, No. , pp. 723-732.
- Blázquez P., Caminal G., Sarra M., Vicent M. T., Gabarrell X., 2002, Olive oil mill waste waters decoloration and detoxification in a bioreactor by the white rot fungus *Phanerochaete flavidio-alba*, *Biotechnology Progress*, 18, 660-662.
- Borja R. Martín A., Alonso V., García I., Banks C. J., 1995, Influence of different aerobic pretreatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive oil mill wastewater, *Water Research*, 29 (2), 489-495.
- Caputo A. C., Scacchia F., Pelagagge P. M., 2003, Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions, *Applied Thermal Engineering* 23 197–214.
- Chiang L.-C., Chang J.-E., Wen T.-C., 1995, Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water Research*, 29 (2), 671-678.
- Curi K., Velioglu S. G., Diyamandoglu V., 1980, Treatment of olive oil production wastes. In: *Treatment and Disposal of Liquid and Solid Industrial Wastes*, ed. K. Curi, Pergamon Press, Oxford, 189-205.
- Comninellis C., 1992, The electrochemical treatment of wastewater, *GWA*, 11, 792-797.
- Comninellis C., Pulgarin C., 1993, *Journal of Applied Electrochemistry*, 23, 108.
- Comninellis C., Nerini A., 1995, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 23-28.
- De Francesco M., Costamagna P., 2004, On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water, *Journal of Cleaner Production*, 12, 159-163.
- Drouiche M., Le Mignot V., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Pauss A., Mameri N., 2004, A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV/H₂O₂ techniques, *Desalination*, 169, 81-88.
- Ergüder T. H., Güven E., Demirel G. N., 2000, Anaerobic treatment of olive oil mill wastes in batch reactors, *Process Biochemistry*, 36, 243-248.

- Fernandez-alba A., Guil L., Lopez G., Chisti Y., 2001, Toxicity of pesticides in wastewater: a comparative assessment of rapid bioassays, *Analytica Chimica Acta*, 426, 289-301.
- Fiestas Ros de Ursinos J. A., 1984, Differentes utilisations des margines, *Seminaire International sur la Valorisation de sous. Produits de l'olivier*, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, 93-110.
- Flouri F., Sotirchos D., Ioannidou S., Balis C., 1996, Decolorization of Olive Oil Mill Liquid Wastes by Chemical and Biological Means, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 189-192.
- Franklin T. C., Darlington J., Solouki T., Tran N., 1991, *Journal of Electrochemical Society*, 138 (8), 2285-2288.
- Fiorentino A., Gentili A., Isisori M., Monaco P., Nardelli A., Parrella A., Temussi F., 2003, Environmental Effects Caused by Olive Mill Wastewaters: Toxicity Comparison of Low-Molecular-Weight Phenol Components, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1005-1009.
- García A., Brenes M., García P., Romero C., Garrido A., 2003, Phenolic content of commercial olive oils, *Eur. Food Res. Technology* 216:520–525.
- Visioli F., Galli C., 2001, Phenolics from Olive Oil and Its Waste Products: Biological Activities in in vitro and in vivo Studies, *World Rev Nutr Diet. Basel, Karger*, vol 88, pp 233–237.
- Greco Jr G., Toscano G., Cioffi M., Gianfreda G., Sannino F., 1999, Dephenolisation of olive mill waste-waters by olive husk, *Water Research*, Vol. 33, No. 13, pp. 3046-3050.
- Guohua Chen, 2003, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 1-31.
- Hongve D., Åkesson G., 1996, Spectrophotometric determination of water colour in hazen units, *Water Research*, 30 (11), 2771-2775.
- Iconomou I., Diamantidis G., Zanganas P., Theohari I., Israilides K., Kouloumbis P., 2000, Reduction of phenolic concentration in olive-oil mill wastewater by biotechnological means, Πρακτικά συνεδρίου «Protection and Restoration of the Environment, V», Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Σελ. 569, Θάσος, Ιούλιος 2000
- Inan H., Dimoglo A., Şimşek H., Karpuzcu M., 2003, Olive oil mill wastewater treatment by means of electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, 1-9.
- Iniesta J., González-García J., Expósito E. Montiel V., Aldaz A., 2001, Influence of chloride ion electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes, *Water Research*, Vol. 35, No. 14, pp. 3291-3300.

- Israilides C. J., Vlyssides A. G., Mourafeti V. N., Karvouni G., 1997, Olive oil wastewater with the use of an electrolysis system, *Bioresource Technology*, 61, 163-170.
- Körbahti B. H., Tanyolacü A., 2003, Kinetic Modeling of Conversion Products in the Electrochemical Treatment of Phenolic Wastewater with a NaCl Electrolyte, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 5060-5065.
- Körbahti B. H., Tanyolacü A., 2003, Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor, *Water Research*, 1505–1514.
- Lin S. H., Peng C. F., 1994, Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Water Research*, 28, 277-282.
- Longhi P., Vodopivec B., Fiori G., 2001, Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater, *Annali di Chimica*, 91, 169-174.
- Miranda M. A., Amat A. M., Argues A., 2001, Abatement of the major contaminants present in olive oil industry wastewaters by different oxidation methods: ozone and/or UV radiation versus solar light, *Water Science and Technology*, 44 (5), 325-330.
- Nafaá A., Lotfi M., 2004, Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Chemical Engineering and Processing*, 1-7.
- Naumczyk J., Szpyrkowicz L., Zilio-Frandi F., 1996, Electrochemical treatment textile wastewater, *Water Science Technology*, Vol. 34, No. 11, PP 17-24.
- Neskakis A., Chartzoulakis K. S., Foutlane A., Hambi M., Herold D., Lambertz M., Moutsopoulou M., Piernavieja G., Xanthoulis D., 2002, Wastewater recycling of olive oil mills in Mediterranean countries: demonstration and sustainable reuse of residuals, *IWA Regional Symposium on Water Recycling in Mediterranean Region*, Iraklio, Greece, 26-29 September 2002, 267-273.
- Panizza M., Michaud P. A., Cerisola G., Comninellis C., 2001, Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron – doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area, *Electrochemistry Communications*, 3, 336-339.
- Panizza M., Bocca C., Cerisola G., 2000, Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants, *Water Research*, Vol. 34, No. 9, pp. 2601-2605.
- Pletcher D., Walsh F. C., 1990, *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed., Chapman and Hall, New York, 354-357.
- Pierna A. R., Sistiaga M., Navascués C., Lorenzo A., 2001, Electrochemical treatment of toxic compounds on the surface of amorphous N-Nb-Pt-Sn alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 287, 432-436.

- Panizza M., Bocca C., Cerisola G., 2000, Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants, *Water Research* Vol. 34, No. 9, pp. 2601-2605.
- Polcaro A. M., Mascia M., Palmas S., Vacca A., 2002, Kinetic Study on the Removal of Organic Pollutants by an Electrochemical Oxidation Process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 2874-2881.
- Poullos I., Makri D., Prohaska X., 1999, Photocatalytic treatment of olive milling waste water: Oxidation of photocatechuic acid, *Global Nest: The International Journal* Vol. 1, No 1, pp 55-62.
- Prentice G., 1991, *Electrochemical Engineering Principles*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, USA, 258-259.
- Ramos-Cormenzana A., Juirez-JimCnez B. & M. P. Garcia-Pareja, 1996, Antimicrobial Activity of Olive Mill Waters (Alpechin) and Biotransformed Mill Wastewater Waste – Olive, *International Biodeterioration & Biodegradation* 1996 283-290.
- Ramos-Cormenzana A., Monteoliva-Sanchez M., Lopez M. J., 1995, Bioremediation of Alpechin, *International Biodeterioration & Biodegradation* 249-268.
- Rivas F. J., Beltrán F. J., Gimeno O., Frades J., 2001, Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1873-1880.
- Rozzi A., Malpei F., 1996, Treatment and disposal of olive mill effluents, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 135-144.
- Saracco G., Solarino L., Aigotti R., Specchia V., Maja M., 2000, Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations, *Electrochimica Acta*, 46, 373-380.
- Saracco G., Solarino L., Aigotti R., Specchia V., Maja M., 2001, Electrolytic abatement of biorefractory organics by combining bulk and electrode oxidation processes, *Chemical Engineering Science* 56, 1571-1578.
- Skerratt Glynn, Ammar Emna, 1999, *The Application of Reedbed Treatment Technology to the Treatment of Effluents from Olive Oil Mills*, Final Report, Project Number Tunisia 066599003ZH010.
- Shen Z., Wang W., Jia J., Feng X., Hu W., Peng A., 2002, Catalytically assisted electrochemical oxidation of dye acid red B, *Water Environmental Research*, 74 (2), 117-121.
- *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 1992, 18th ed., American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environmental Federation, Washington DC, USA.

- Szpyrkowicz L., Naumczyk J., Zilio-Grandi F., 1995, Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes, *Water Research*, 29 (2), 517-524.
- Trasatti S. 1995, Electrolysis and environment: The role of electrocatalysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 20, No. 10, pp. 835-844.
- Tsai C. T., Lin S. T., Shue Y. C., Su P. L., 1997, Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills, *Wares Research*, Vol. 31, No 12, pp. 3073-3081.
- Tsioulpas A., Dimou D., Iconomou D., Aggelis G., 2002, Phenolic removal in olive oil mill wastewater by strains of *Pleurotus* ssp. in respect to their phenol oxidase (laccase) activity, *Bioresource Technology*, 84, 251-257.
- Tsonis S. P., Tsola V. P., Grigoropoulos S. G., 1989, Systematic characterization and chemical treatment of olive oil mill wastewater, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 20-21, 437-457.
- Vigo F., Uliana C., Novi M., 1988, Electro-oxidation of sodium lauryl sulfate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18, 904-914.
- Vijayaraghavan K. Ramanujam T. K., Balasubramanian N., 1999, In situ hypochlorous acid generation for the treatment of syntan wastewater, *Waste Management*, 19, 319-323.
- Vitolo S., Petarca L., Bresci B., 1999, Treatment of olive oil industry wastes, *Bioresource Technology* 67, 129-137.
- Vlyssides A. G., Bouranis D. L., Loizidou M., Karvouni G., 1996, Study of a demonstration plant for the co-composting of olive-oil-processing wastewater and solid residue, *Bioresource Technology*, 56, 187-193.
- Vlyssides A. G., Loizidou M., Karlis P. K., Zorpas A., Papaioannou, 1999, Electrochemical treatment of textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode, *Journal of Hazardous Materials*, B70, 41-52.
- Vlyssides A. G., Israilides C. J., Loizidou M., Karvouni G., Mourafet V., 1997, Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses, *Water Science Technology*, Vol. 36, pp. 271-278.
- Vlyssides A. G., Karlis P. K., Loizidou M., Zorpas A., Arapoglou D., 2001, Treatment of leachate from a domestic solid waste sanitary landfill by an electrolysis system, *Environmental Technology*, 22, 1467-1476.
- Vlyssides A. G., Karlis P. K., Rori N., Zorpas A. A., 2002, Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 39, 1-12.
- Vlyssides A. G., Karlis P. K., Zorpas A. A., 1999, Electrochemical oxidation of noncyanide strippers wastes, *Environment International*, Vol. 25. No. 5, pp. 663-670.

- Vlyssides A. G., Papaioannou D., Loizidou M., Karlis P. K., Zorpas A. A., 2000, Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, Waste Management, 20, 569-574.
- Wilk I. J., Altmann R. S., Berg J. D., 1987, Antimicrobial activity of electrolyzed saline solutions, Science of Total Environment, 63, 191-197.

Γ) ΑΛΛΕΣ ΠΗΓΕΣ

- <http://www.oliveoilsource.com>

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

7.1 ΠΙΝΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

I) ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ Na_2SO_4 1 ΚΑΙ 2% ΚΑΙ ΤΑΣΗ 14V

Πίνακας 14: Μεταβολή COD

Time	1%		2%	
	COD	%COD	COD	%COD
0	45965	0,0%	40540	0,0%
1,3	46180	-0,5%	40530	0,0%
2,3	45930	0,1%	38630	4,7%
3,3	45980	0,0%	37880	6,6%
4,3	46030	-0,1%	37930	6,4%
5,3	44930	2,3%	38230	5,7%
6,3	43930	4,4%	37380	7,8%
7,3	44930	2,3%	35580	12,2%

Πίνακας 15: Διακύμανση έντασης ρεύματος

Time	1%	2%
0	23	37
1,3	34	52
2,3	34	57
3,3	32	57
4,3	36	60
5,3	36	61
6,3	37	62
7,3	35	63

Πίνακας 16: Ενεργειακή κατανάλωση

Time	1%	2%
0	0,00	0,00
1,3	0,63	1,25
2,3	1,11	2,11
3,3	1,59	2,98
4,3	2,07	3,88
5,3	2,49	4,82
6,3	2,90	5,61
7,3	3,44	6,25

Πίνακας 17: Ικανότητα ανόδου

Time	1%	2%
0	-	-
1,3	47,87	24,10
2,3	27,20	14,26
3,3	18,94	10,11
4,3	14,52	7,75
5,3	12,06	6,25
6,3	10,36	5,36
7,3	8,76	4,81

Πίνακας 18: Μεταβολή pH

Time	1%	2%
0	5,02	5,08
1,3	5,05	4,90
2,3	5,06	4,70
3,3	5,04	4,54
4,3	4,95	4,44
5,3	4,87	4,32
6,3	4,75	4,21
7,3	4,65	4,15

II) ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ Na_2SO_4 2% ΚΑΙ 3% ΚΑΙ ΤΑΣΗ 18V

Πίνακας 19: Μεταβολή COD

Time		2%		3%	
2%	3%	COD	%COD	COD	%COD
0	0	45215	0,0%	0,0%	38115
1,5	1,5	45180	0,0%	2,5%	34330
2,9*	2,5	41780	1,9%	2,0%	35080
3,9	3,5	43480	1,0%	5,0%	30480
5	4,5	40330	2,7%	5,2%	30180
6	5,5	40380	2,7%	3,9%	32120
6,8	6,5	41630	2,0%	5,2%	30220

* Διακοπή αντλίας

Πίνακας 20: Διακύμανση έντασης ρεύματος

Time		2%	3%
0	0	54	65
1,5	1,5	93	110
2,9*	2,5	58	110
3,9	3,5	85	112
5	4,5	92	120
6	5,5	95	120
6,8	6,5	96	120

* Διακοπή αντλίας

Πίνακας 21: Ενεργειακή κατανάλωση

Time		2%	3%
0	0	0,00	0,00
1,5	1,5	2,71	3,64
2,9*	2,5	4,87	6,17
3,9	3,5	6,79	7,77
5	4,5	8,16	9,93
6	5,5	9,80	12,66
6,8	6,5	11,39	14,35

* Διακοπή αντλίας

Πίνακας 22: Ικανότητα ανόδου

Time		2%	3%
0	0	-	-
1,5	1,5	14,27	10,64
2,9*	2,5	7,94	6,27
3,9	3,5	5,69	4,98
5	4,5	4,74	3,90
6	5,5	3,95	3,05
6,8	6,5	3,39	2,70
* Διακοπή αντλίας			

Πίνακας 23: Μεταβολή pH

Time		2%	3%
0	0	5,08	4,51
1,5	1,5	4,98	4,36
2,9*	2,5	5,16	4,30
3,9	3,5	4,88	4,22
5	4,5	4,60	4,17
6	5,5	4,37	4,09
6,8	6,5	4,42	4,01
* Διακοπή αντλίας			

III) ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ Na_2SO_4 1%, ΤΑΣΗ 18V ΚΑΙ ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΟΥ pH

Πίνακας 24: Μεταβολή COD

Time		Ρύθμιση Αρχικού pH		Σταθερό pH	
		COD	%COD	COD	%COD
0	0	44210	0,0%	47315	0,0%
1,75	1,2	43815	0,2%	49275	-1,0%
2,25	2,2	44026	0,1%	47631	-0,2%
3,25	3,2	41349	1,6%	42242	2,7%
4,25	4,2	38328	3,3%	44816	1,3%
5,25	5,2	39835	2,5%	40259	3,7%
6,25	6,2	38159	3,4%	38052	4,9%
7,25	6,5	37375	3,9%	37910	5,0%

Πίνακας 25: Διακύμανση έντασης ρεύματος

Time		Ρύθμιση Αρχικού pH	Σταθερό pH
0	0	20	22
1,5	1,2	33	36
2,5	2,2	38	35
3,5	3,2	42	35
4,5	4,2	42	38
5,5	5,2	41	40
6,5	6,2	42	41
(7,5)	6,5	(40)	38

Πίνακας 26: Ενεργειακή κατανάλωση

Time		Ρύθμιση Αρχικού pH	Σταθερό pH
0	0	0,00	0,00
1,5	1,2	1,05	0,71
2,5	2,2	1,36	1,25
3,5	3,2	1,85	1,63
4,5	4,2	2,27	2,25
5,5	5,2	2,90	2,55
6,5	6,2	3,33	2,92
(7,5)	6,5	(3,81)	3,06

Πίνακας 27: Ικανότητα ανόδου

Time		Ρύθμιση Αρχικού pH	Σταθερό pH
0	0	-	-
1,5	1,2	28,60	42,61
2,5	2,2	22,14	24,08
3,5	3,2	16,25	18,46
4,5	4,2	13,23	13,37
5,5	5,2	10,38	11,79
6,5	6,2	9,02	10,29
(7,5)	6,5	(7,90)	9,84

Πίνακας 28: Μεταβολή pH

Time		Ρύθμιση Αρχικού pH	Σταθερό pH
0	0	8,80	9,02
1,5	1,2	7,80	7,40
2,5	2,2	7,40	7,62
3,5	3,2	7,29	7,85
4,5	4,2	7,28	7,75
5,5	5,2	7,15	8,02
6,5	6,2	7,02	8,05
(7,5)	6,5	6,89	8,12

IV) ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ Na_2SO_4 2% + NaCl 1%, Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%

Πίνακας 29: Μεταβολή COD

Time		NaCl		FeCl_3	
		COD	%COD	COD	%COD
0	0	27.865	0,0%	17.040	0,0%
1	1	17.430	37,4%	11.620	31,8%
2	2	11.215	19,5%	11.120	34,7%
3	3	14.030	49,7%	11.020	35,3%
4	4	10.880	61,0%	8.320	51,2%
5	5	12.330	55,8%	8.620	49,4%
6	6	10.430	62,6%	7.370	56,7%
6,5	7	9.580	65,6%	7.620	55,3%

Πίνακας 30: Διακύμανση έντασης ρεύματος

Time		NaCl	FeCl_3
0	0	90	68
1	1	132	100
2	2	132	90
3	3	124	83
4	4	144	80
5	5	147	72
6	6	147	80
6,5	7	142	79

Πίνακας 31: Ενεργειακή κατανάλωση

Time		NaCl	FeCl_3
0	0	0,00	0,00
1	1	3,57	3,82
2	2	8,22	7,47
3	3	9,85	11,16
4	4	12,21	13,32
5	5	15,77	16,85
6	6	18,13	19,27
6,5	7	19,28	22,69

Πίνακας 32: Ικανότητα ανόδου

Time		NaCl	FeCl ₃
0	0	-	-
1	1	12,03	11,25
2	2	5,23	5,75
3	3	4,36	3,85
4	4	3,52	3,23
5	5	2,73	2,55
6	6	2,37	2,23
6,5	7	2,23	1,89

Πίνακας 33: Μεταβολή pH

Time		NaCl	FeCl ₃
0	0	4,20	4,09
1	1	4,42	2,12
2	2	4,57	2,18
3	3	4,64	2,27
4	4	4,73	2,34
5	5	4,86	2,34
6	6	5,10	2,40
6,5	7	5,19	2,42

V) ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Πίνακας 34: Μεταβολή CODmix

Time	16 Volts		20 Volts		24 Volts	
	COD	%COD	COD	%COD	COD	%COD
0	16.783	0,00%	20.250	0,00%	21.776	0,00%
1	16.344	2,62%	18.117	10,53%	17.462	19,81%
2	16.339	2,65%	17.472	13,72%	16.213	25,55%
3	15.787	5,93%	16.732	17,37%	15.656	28,11%
4	14.965	10,83%	16.073	20,63%	15.677	28,01%
5	13.711	18,30%	14.904	26,40%	14.029	35,58%
6	10.411	37,96%	13.989	30,92%	10.582	51,41%
7	9.123	45,64%	12.797	36,80%	8.652	60,27%

Πίνακας 35: Μεταβολή CODclear

Time	16 Volts		20 Volts		24 Volts	
	COD	%COD	COD	%COD	COD	%COD
0	16.783	0,00%	20.250	0,00%	0,00%	21.776
1	11.372	18,55%	13.634	19,72%	21,64%	13.998
2	12.655	9,36%	13.177	22,41%	45,25%	9.781
3	12.821	8,18%	11.040	35,00%	41,16%	10.511
4	11.774	15,67%	10.919	35,71%	37,34%	11.194
5	9.524	31,79%	9.646	43,20%	42,38%	10.293
6	8.143	41,68%	6.652	60,83%	58,13%	7.481
7	6.349	54,53%	5.656	66,70%	85,42%	2.604

Πίνακας 36: Διακύμανση έντασης ρεύματος

Time	16 Volts	20 Volts	24 Volts
0	80	100	124
1	112	150	202
2	102	152	200
3	109	150	195
4	110	165	185
5	11	160	175
6	112	165	188
7	114	164	187

Πίνακας 37: Ενεργειακή κατανάλωση

Time	16 Volts	20 Volts	24 Volts
0	0,00	0,00	0,00
1	199,81	74,07	52,91
2	395,09	113,78	82,07
3	264,22	134,73	111,90
4	193,03	151,31	149,73
5	142,77	147,77	147,34
6	82,59	151,41	122,36
7	80,15	148,41	121,77

Πίνακας 38: Ικανότητα ανόδου

Time	16 Volts	20 Volts	24 Volts
0	-	-	-
1	3,44	11,60	19,50
2	1,74	7,56	12,57
3	2,60	6,38	9,22
4	3,56	5,68	6,89
5	4,82	5,82	7,00
6	8,33	5,68	8,43
7	8,58	5,79	8,47

Πίνακας 39: Μεταβολή pH

Time	16 Volts	20 Volts	24 Volts
0	8,20	8,30	8,27
1	7,75	7,65	7,70
2	7,95	8,20	8,10
3	7,50	8,06	7,70
4	8,00	8,00	8,10
5	7,85	8,18	8,10
6	7,98	7,95	8,15
7	7,95	8,20	8,20

VI) ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΜΕ Na_2SO_4 2% + FeCl_3 1%, ΣΤΑ 24 VOLTS

Πίνακας 40: Μέτρηση TOC

Time	TC	IC	TOC	% TOC
0	12200	2,2	12197,8	0,00%
1	1444	84,55	1359,45	88,85%
2	5605	510	5095	58,23%
3	5090	516	4574	62,50%
4	4248,5	705	3543,5	70,95%
5	4678,5	1006	3672,5	69,89%
6	3925	1216,5	2708,5	77,80%
7	3719	1338	2381	80,48%

Πίνακας 41: Μέτρηση χρώματος

Time	TCU	TCU	%TCU
0	809,7	838,0	0,00%
1	798,4	830,4	0,92%
2	765,9	824,8	1,57%
3	364,4	393,9	53,00%
4	165,7	179,6	78,57%
5	4,1	4,5	99,46%
6	1,4	1,5	99,82%
7	1,2	1,3	99,84%

Πίνακας 42: Μέτρηση θολότητας

Time	NTU
0	285
1	73
2	150
3	166
4	172
5	150
6	150
7	145

VII) ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ FeCl_3 και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Πίνακας 43: Μεταβολή COD

Time	FeCl_3mix		$\text{FeCl}_3\text{clear}$		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	
	COD	%COD	COD	%COD	COD	%COD
0	26.693	0,00%	26.693	0,00%	23.044	0,00%
1	15.130	43,32%	10.866	59,29%	19.313	16,19%
2	19.422	27,24%	9.516	64,35%	17.932	22,18%
3	20.901	21,70%	6.284	76,46%	18.281	20,67%
4	16.222	39,23%	9.217	65,47%	16.996	26,25%
5	19.012	28,77%	5.993	77,55%	16.282	29,35%
6	12.912	51,63%	2.380	91,08%	14.654	36,41%
7	14.580	45,38%	3.729	86,03%	13.493	41,45%

Πίνακας 44: Διακύμανση έντασης ρεύματος

Time	FeCl_3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
0	140	85
1	172	125
2	165	130
3	168	130
4	173	135
5	173	139
6	175	142
7	176	140

Πίνακας 45: Ενεργειακή κατανάλωση

Time	FeCl_3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
0	0,00	0,00
1	4,58	4,98
2	10,32	9,47
3	16,18	14,38
4	18,86	18,32
5	25,49	22,35
6	25,98	25,43
7	31,61	28,62

Πίνακας 46: Ικανότητα ανόδου

Time	FeCl_3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
0	-	-
1	187,64	172,73
2	83,29	90,82
3	53,11	59,80
4	45,57	46,92
5	33,72	38,46
6	33,09	33,80
7	27,19	30,04

Πίνακας 47: Μεταβολή pH

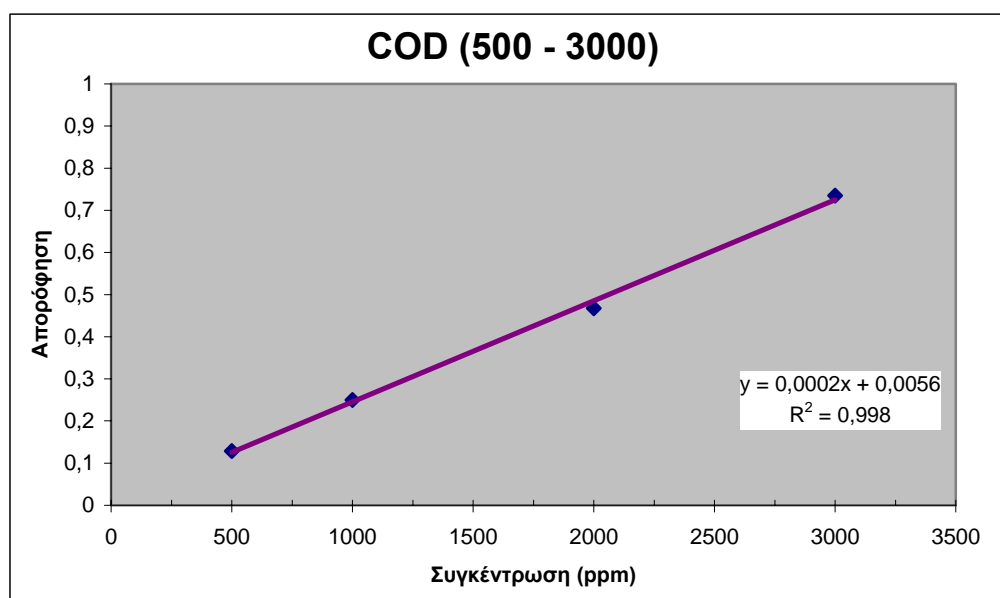
Time	FeCl_3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
0	8,50	8,20
1	7,60	7,60
2	8,20	8,38
3	7,50	8,60
4	7,35	8,10
5	7,54	8,00
6	8,18	8,30
7	8,05	8,25

7.2 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ

Συγκέντρωση COD 500 – 3000

Πίνακας 48: Μέτρηση απορρόφησης συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου 500–3000ppm

Συγκέντρωση (ppm)	Απορρόφηση
3000	0,735
2000	0,468
1000	0,25
500	0,129

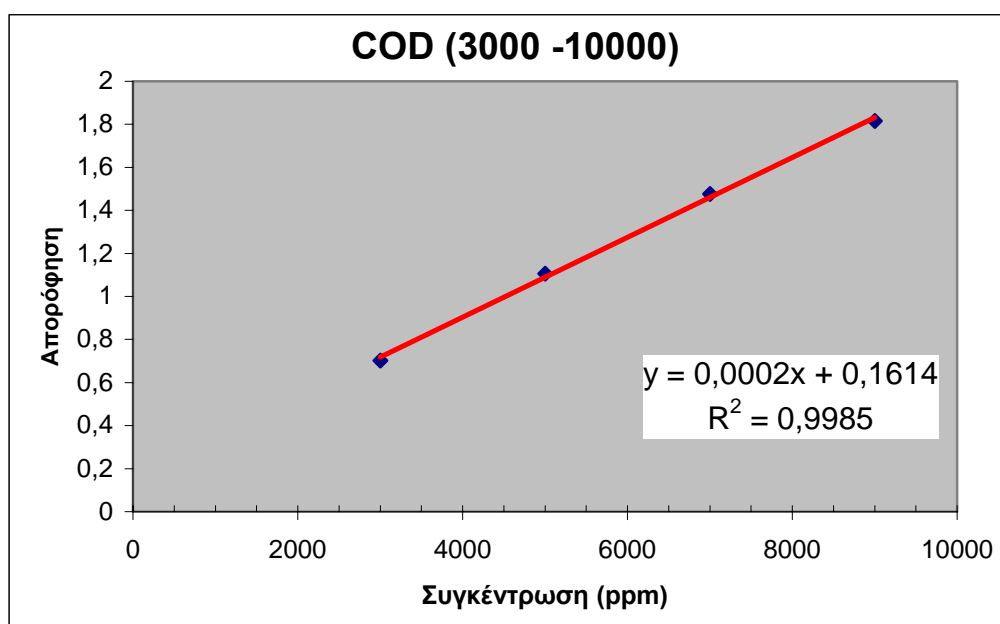


Σχήμα 47: Καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεις του οργανικού φορτίου 500–3000ppm

Συγκέντρωση COD 3000 – 10000

Πίνακας 49: Μέτρηση απορρόφησης συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου 3000–10000ppm

Συγκέντρωση (ppm)	Απορρόφηση
3000	0,702
5000	1,106
7000	1,476
9000	1,816

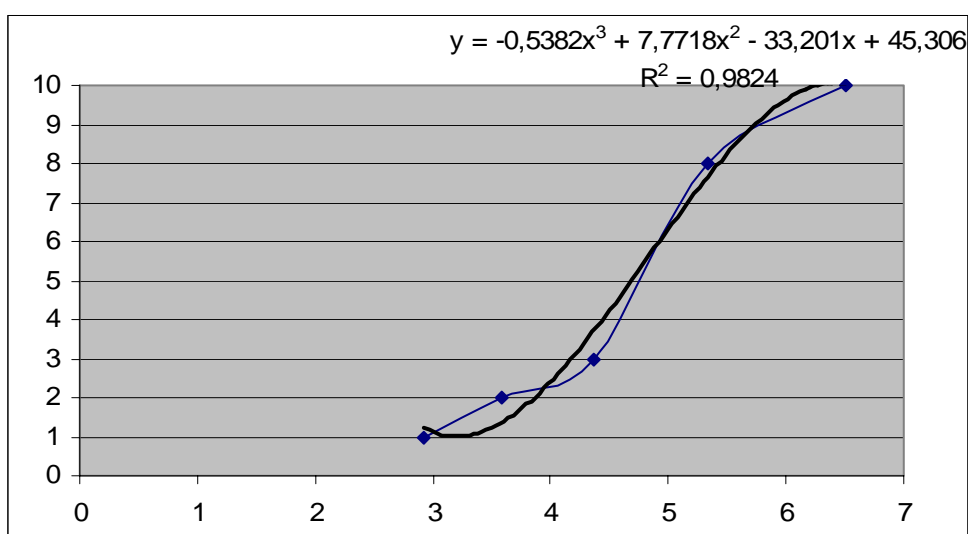


Σχήμα 48: Καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεις του οργανικού φορτίου 3000–10000ppm

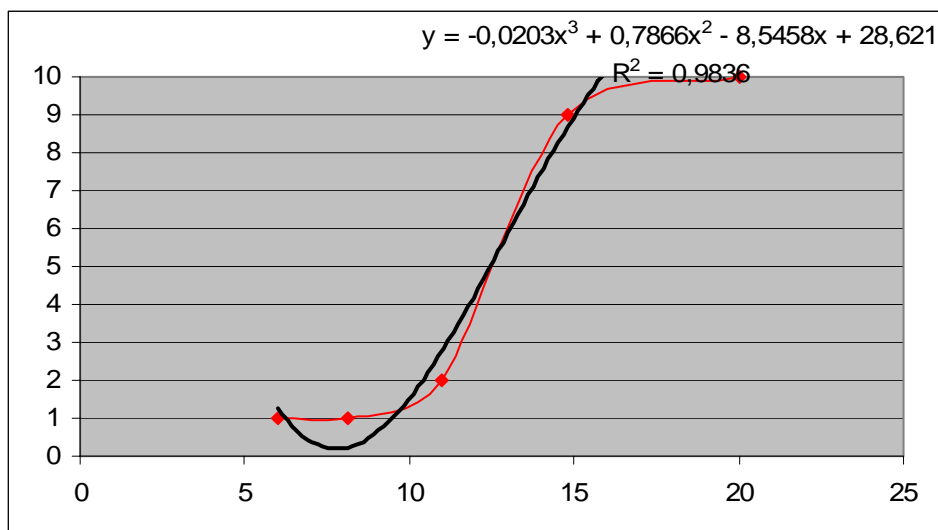
7.3 ΒΙΟΔΟΚΙΜΕΣ ΜΕ DAPHNIA MAGNA

Πίνακας 50: Μετρήσεις βιοδοκιμών 24h με *Daphnia magna*

24h					
Αρχικό		Τελικό		LC50% 24h	
% Αραίωση	Επιβίωση (10)	% Αραίωση	Επιβίωση (10)	Αρχικό	Τελικό
2,93	1	6	1	4,7	4,2
3,58	2	8,13	1		
4,37	3	10,97	2		
5,33	8	14,81	9		
6,5	10	20	10		



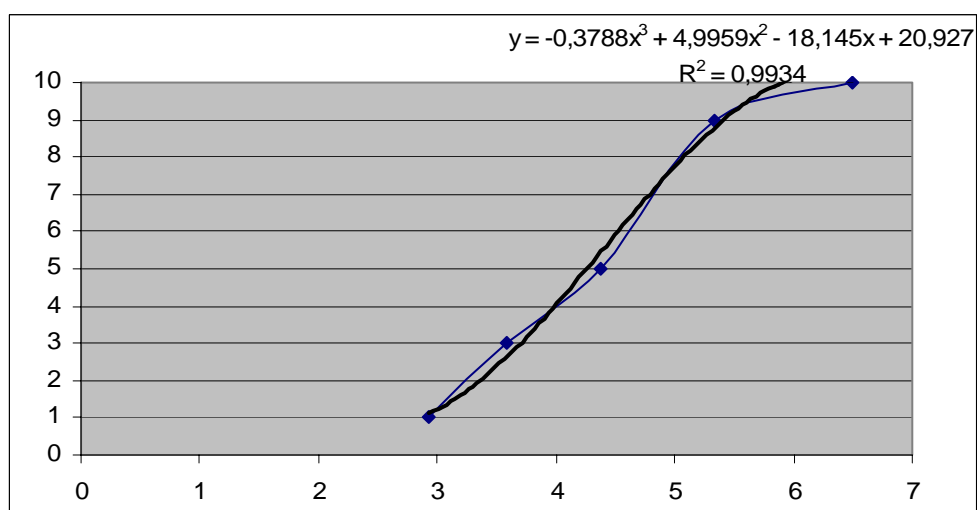
Σχήμα 49: Καμπύλη βιοδοκιμής αρχικού δείγματος 24h



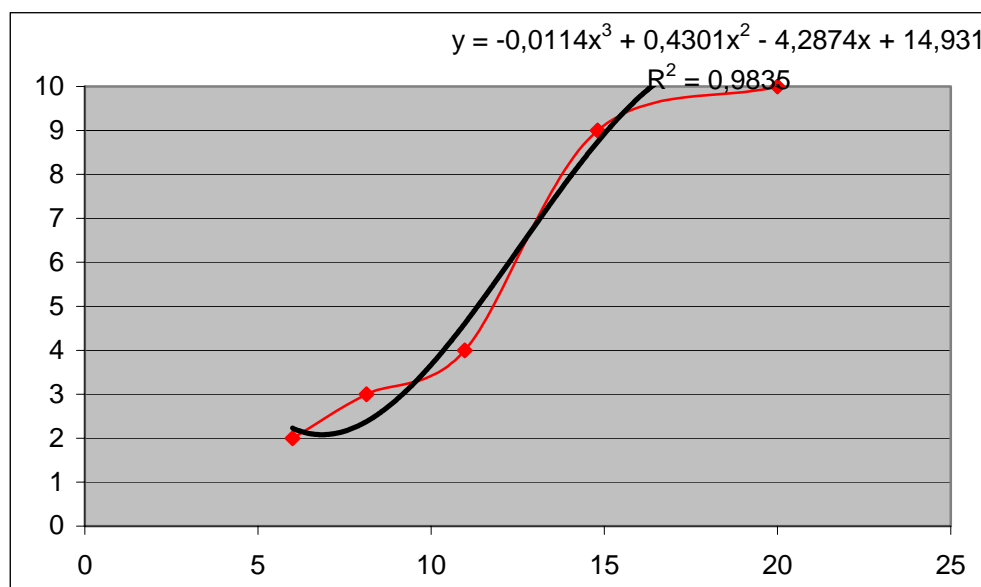
Σχήμα 50: Καμπύλη βιοδοκιμής τελικού δείγματος 24h

Πίνακας 51: Μετρήσεις βιοδοκιμών 48h με *Daphnia magna*

48h					
Αρχικό		Τελικό		LC50% 48h	
% Αραίωση	Επιβίωση (10)	% Αραίωση	Επιβίωση (10)	Αρχικό	Τελικό
2,93	1	6	2	0,85	11,3
3,58	3	8,13	3		
4,37	5	10,97	4		
5,33	9	14,81	9		
6,5	10	20	10		



Σχήμα 51: Καμπύλη βιοδοκιμής 48h αρχικού δείγματος



Σχήμα 52: Καμπύλη βιοδοκιμής 48h τελικού δείγματος

7.4 ΕΚΤΥΠΩΣΕΙΣ ΒΙΟΔΟΚΙΜΩΝ ΜΕ PHOTOBACTERIUM PHOSPHOREUM

Αρχικό Δείγμα

Υπολογισμοί για στοιχεία των 5 min

Συγκέντρωση EC50 : 0,3946 (διάστημα εμπιστοσύνης 95% : 0,1890 έως 0,8238)

Συντελεστής εμπιστοσύνης 95% : 2,088

Εκτιμώμενη εξίσωση : $\text{LOG } C = 0,8781 \times \text{LOG } G - 0,4039$

Συντελεστής γραμμικής παλινδρόμησης (R^2) : 0,9279

Κλίση : 1,057

Παράγοντας διόρθωσης : 1,153

Υπολογισμοί για στοιχεία των 15 min

Συγκέντρωση EC50 : 0,3946% (διάστημα εμπιστοσύνης 95% : 0,1241 έως 0,8424)

Συντελεστής εμπιστοσύνης 95% : 2,605

Εκτιμώμενη εξίσωση : $\text{LOG } C = 0,9313 \times \text{LOG } G - 0,4903$

Συντελεστής γραμμικής παλινδρόμησης (R^2) : 0,9106

Κλίση : 0,9778

Παράγοντας διόρθωσης : 1,101

Τελικό Δείγμα

Υπολογισμοί για στοιχεία των 5 min

Συγκέντρωση EC50 : 3,444% (διάστημα εμπιστοσύνης 95% : 2,657 έως 4,464

Συντελεστής εμπιστοσύνης 95% : 1,296

Εκτιμώμενη εξίσωση : $\text{LOG } C = 0,7286 \times \text{LOG } G + 0,5370$

Συντελεστής γραμμικής παλινδρόμησης (R2) : 0,9822

Κλίση : 1,348

Παράγοντας διόρθωσης : 1,063

Υπολογισμοί για στοιχεία των 15 min

Συγκέντρωση EC50 : 4,644% (διάστημα εμπιστοσύνης 95% : 3,947 έως 5,464

Συντελεστής εμπιστοσύνης 95% : 1,177

Εκτιμώμενη εξίσωση : $\text{LOG } C = 0,5569 \times \text{LOG } G + 0,6669$

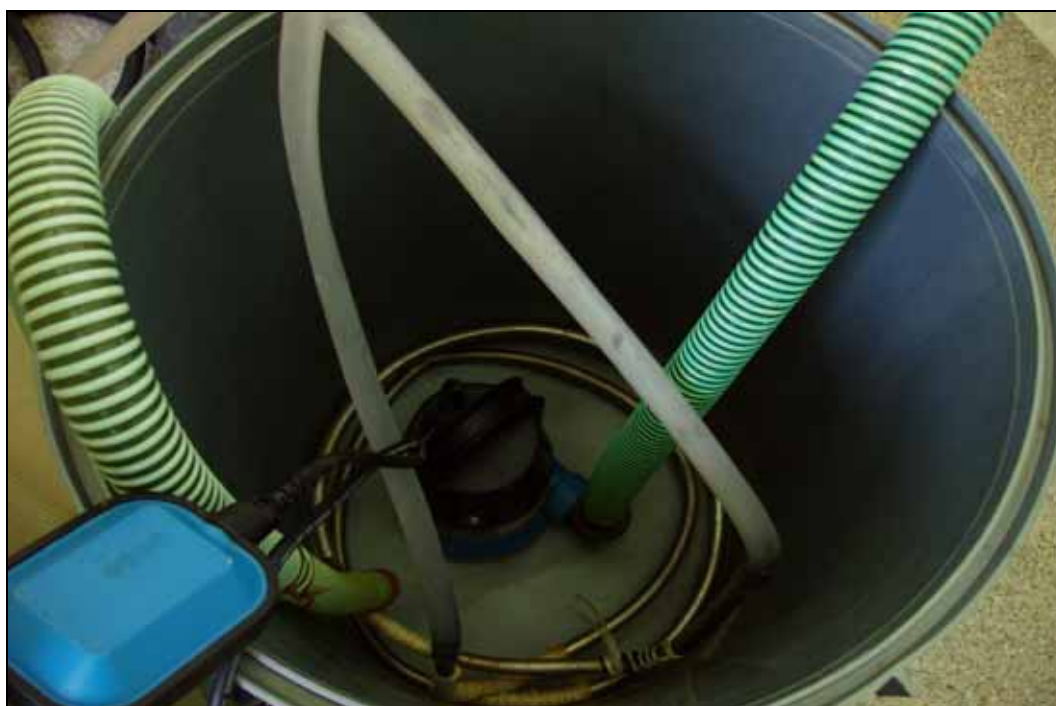
Συντελεστής γραμμικής παλινδρόμησης (R2) : 0,9914

Κλίση : 1,780

Παράγοντας διόρθωσης : 0,8250



Σχήμα 53: Φωτογραφία αρχικού και τελικού δείγματος σε βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του συστήματος



Σχήμα 54: Φωτογραφία εσωτερικού αντιδραστήρα



Σχήμα 55: Φωτογραφία ηλεκτρολυτικού κελιού