

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ & ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ»

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

**“Ηλεκτροχημική Επεξεργασία Αποβλήτου
Κατεργασίας Βρώσιμης Ελιάς Σε Ηλεκτρόδιο
Αδάμαντα Εμπλουτισμένου Με Βόριο”**

ΔΕΛΗΓΙΩΡΓΗΣ Θ. ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ

Χανιά 2007

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της ηλεκτροχημικής οξείδωσης υγρών αποβλήτων προερχόμενων από την διεργασία παραγωγής βρώσιμης μαύρης ελιάς Καλαμών. Έγινε χρήση μιας νέας τεχνολογίας, όσο αφορά την ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων, στην οποία χρησιμοποιείται ηλεκτρολυτικό κελί (DiaCell®) με ηλεκτρόδιο BDD/Si (Boron Doped Diamond on Silicon - Διαμάντι με πρόσμιξη βορίου σε υπόστρωμα πυριτίου).

Μελετήθηκε η μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, η διάσπαση των φαινολικών ενώσεων και ο αποχρωματισμός του συναρτήσει παραμέτρων όπως είναι η ένταση του ρεύματος, η αραίωση του αποβλήτου με νερό, το pH, ο χρόνος επεξεργασίας και η προσθήκη οξειδωτικού (H_2O_2). Κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες η μείωση του οργανικού φορτίου έφτασε το ~51% ενώ η μείωση των φαινολών το 100%.

Ο προγραμματισμός και η εκτέλεση των πειραμάτων έγιναν σύμφωνα με παραγοντικό σχεδιασμό (Factorial Design) έτσι ώστε να προσδιοριστούν ποιες είναι οι σημαντικότερες στην διεργασία μεταβλητές και πόσο επηρεάζει η κάθε μία την μείωση του οργανικού φορτίου, των φαινολών και του χρώματος.

Βρέθηκε πως ο χρόνος επεξεργασίας, η ένταση του ρεύματος και η ποσότητα του προς επεξεργασία αποβλήτου είναι οι σημαντικότερες μεταβλητές στην διεργασία της ηλεκτροχημικής οξείδωσης όσο αφορά την μείωση του οργανικού φορτίου και των φαινολών. Ενώ υπήρχε αποχρωματισμός, για το χρώμα δεν μπόρεσε να βγει κάποιο επιπλέον ξεκάθαρο συμπέρασμα γιατί η αρχική αύξηση του χρώματος στα πρώτα στάδια της ηλεκτρόλυσης δεν επέτρεπε την σωστή στατιστική μελέτη των αποτελεσμάτων που αφορούν την μείωση της απορρόφησης.

Το χρώμα του αποβλήτου οφείλεται στις φαινολικές ενώσεις, οι οποίες στα πρώτα στάδια της ηλεκτρόλυσης, λόγω πολυμερισμού μετατρέπονται προς πολυφαινόλες, αυξάνοντας το χρώμα του αποβλήτου, οι οποίες στη συνέχεια διασπώνται. Ανάλογα τις συνθήκες του κάθε πειράματος ωστόσο σε ορισμένα πειράματα αυτή η αυξομείωση του χρώματος ενώ πραγματοποιούνταν δεν γινόταν αντιληπτή με αποτέλεσμα να μην λαμβάνεται υπόψη κατά τον παραγοντικό σχεδιασμό και έτσι να μην είναι ολοκληρωμένο το κομμάτι της στατιστικής μελέτης που αφορά τον αποχρωματισμό του αποβλήτου.

Συμπερασματικά η μέθοδος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης με χρήση ηλεκτροδίου BDD/Si φαίνεται να είναι αποτελεσματική όχι τόσο ως κύρια διεργασία επεξεργασίας του αποβλήτου αλλά κυρίως ως διεργασία προεπεξεργασίας του, με σκοπό τη μετέπειτα βιολογική επεξεργασία, καθώς οδηγεί στην πλήρη διάσπαση των φαινολικών ενώσεων σε συνδυασμό με μερική μείωση του οργανικού φορτίου και αποχρωματισμό του αποβλήτου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Μαντζαβίνο Διονύσιο, ως επιβλέποντα καθηγητή, για την υπόδειξη του θέματος, καθώς και για την καθοδήγηση και συμπαράσταση του σε όλα τα στάδια εκτέλεσης της εργασίας.

Εκφράζονται ακόμη οι θερμές ευχαριστίες σε όλους όσους συμμετείχαν με οποιοδήποτε τρόπο ώστε να ολοκληρωθεί η παρούσα διπλωματική εργασία :

Στο καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Νικολαΐδη Νικόλαο για την παραχώρηση χώρου στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών.

Στον Δόκτορα. Χημικό Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο για την πολύτιμη βοήθειά του, τη συνεργασία και τις υποδείξεις του σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων.

Στην υποψήφια διδάκτορα Χατζησυμεών Θάλεια για την υποστήριξη και τον χρόνο που διέθεσε για το μέρος των αναλυτικών μετρήσεων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το προσωπικό του Εργαστηρίου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων και του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την βοήθεια τους και την συνεργασία τους.

Ιανουάριος 2007, Χανιά

Αναστάσιος Θ. Δεληγιώργης

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	2
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	6
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
2. Η ΕΛΙΑ	10
2.1 Γενικές Πληροφορίες	10
2.2 Η Ιστορία της ελιάς	12
2.3 Επιτραπέζιες ελιές	15
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	19
3.1 Φυσικές Διεργασίες	19
3.2 Φυσικοχημικές Διεργασίες	20
3.3 Θερμικές Διεργασίες	21
3.4 Βιολογικές Διεργασίες	22
4. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	24
4.1 Μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξειδωσης	27
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	31
5.1 Το διαμάντι	31
5.1.1 Φυσικά Διαμάντια	31
5.1.2 Τεχνητά διαμάντια	35
5.2 Η Τεχνολογία DiaCell®	36
5.2.1 Ηλεκτροχημικές ιδιαιτερότητες	38
5.2.2 Η Μονάδα DiaCell®	41
5.3 Λειτουργία DiaCell®	43
5.3.1 Υδραυλικό ρεύμα	43
5.3.2 Ηλεκτρικές συνδέσεις	43
5.3.3 Προφυλάξεις	45
5.3.4 Μονάδα Επεξεργασίας	45

5.3.5 Περιγραφή και λειτουργία	46
5.3.6 Παράμετροι επεξεργασίας	47
5.3.7 Παράμετροι μέτρησης.....	48
5.3.8 Πραγματοποίηση της δοκιμής	49
5.3.9 Συμπεράσματα	49
6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	50
6.1 Φαινόλες.....	50
6.1.1 Μέτρηση φαινολών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu.....	52
6.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD).....	54
6.2.1 Μέτρηση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD)	57
6.3 Φάσμα – Χρώμα και pH.....	58
7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	60
7.1 Προκαταρκτικά Πειράματα	61
7.1.1 Πείραμα 1.....	61
7.1.2 Πείραμα 2.....	63
7.1.3 Πείραμα 3.....	66
7.1.4 Πείραμα 4.....	67
7.1.5 Πείραμα 5.....	69
7.1.6 Πείραμα 6.....	70
7.1.7 Πείραμα 7.....	71
7.1.8 Πείραμα 8.....	73
7.2 Κυρίως Πειράματα (Factorial Design)	75
7.3 Αποτελέσματα - Σχολιασμός	78
7.3.1 Μείωση COD	89
7.3.2 Μείωση φαινολών.....	91
7.3.3 Μείωση απορρόφησης στα 275nm	94
7.3.4 Μείωση απορρόφησης στα 567nm	96
7.3.5 Εκτίμηση Κόστους.....	99
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	102
9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	105
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	109

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Σύσταση των τμημάτων του ελαιόκαρπου.....	11
Πίνακας 2.2: Βασικά χαρακτηριστικά επιτραπέζιων ελιών.....	15
Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά υγρού αποβλήτου βρώσιμων ελιών.....	18
Πίνακας 5.1: Κύρια Χαρακτηρίστηκα ηλεκτροδίων BDD/Si.....	37
Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά τροφοδοτικού ηλεκτρικού ρεύματος.....	44
Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά Αντλίας.....	47
Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα, Πείραμα 1, (02/10/2006).....	62
Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα, Πείραμα 2, (03/10/2006).....	64
Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα, Πείραμα 3, (04/10/2006).....	66
Πίνακας 7.4: Αποτελέσματα, Πείραμα 4, (05/10/2006).....	68
Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα, Πείραμα 5, (06/10/2006).....	69
Πίνακας 7.6: Αποτελέσματα, Πείραμα 6, (09/10/2006).....	70
Πίνακας 7.7: Αποτελέσματα, Πείραμα 7, (10/10/2006).....	72
Πίνακας 7.8: Αποτελέσματα, Πείραμα 8, (11/10/2006).....	73
Πίνακας 7.9: Συγκεντρωτικός πίνακας προκαταρτικών πειραμάτων.....	74
Πίνακας 7.10: Πειράματα Παραγοντικού Σχεδιασμού.....	76
Πίνακας 7.11: Μικρή (-1) και μεγάλη (1) τιμή των μεταβλητών.....	77
Πίνακας 7.12: Πείραμα 1, 26/10/2006 (<u>Std Order: 8 & 16</u>).....	78

Πίνακας 7.13: Πείραμα 2, 27/10/2006 (<u>Std Order: 6 & 14</u>).....	78
Πίνακας 7.14: Πείραμα 3, 27/10/2006 (<u>Std Order: 5 & 13</u>).....	79
Πίνακας 7.15: Πείραμα 4, 30/10/2006 (<u>Std Order: 1 & 9</u>).....	79
Πίνακας 7.16: Πείραμα 5, 30/10/2006 (<u>Std Order: 3 & 11</u>).....	80
Πίνακας 7.17: Πείραμα 6, 30/10/2006 (<u>Std Order: 7 & 15</u>).....	80
Πίνακας 7.18: Πείραμα 7, 1/11/2006 (<u>Std Order: 4 & 12</u>).....	81
Πίνακας 7.19: Πείραμα 8, 1/11/2006 (<u>Std Order: 2 & 10</u>).....	81
Πίνακας 7.20: Πείραμα 9, 2/11/2006 (<u>Std Order: 18 & 26</u>)	82
Πίνακας 7.21: Πείραμα 10, 2/11/2006 (<u>Std Order: 22 & 30</u>)	82
Πίνακας 7.22: Πείραμα 11, 3/11/2006 (<u>Std Order: 21 & 29</u>)	83
Πίνακας 7.23: Πείραμα 12, 3/11/2006 (<u>Std Order: 17 & 25</u>).....	83
Πίνακας 7.24: Πείραμα 13, 6/11/2006 (<u>Std Order: 19 & 27</u>).	84
Πίνακας 7.25: Πείραμα 14, 6/11/2006 (<u>Std Order: 23 & 31</u>)	84
Πίνακας 7.26: Πείραμα 15, 8/11/2006 (<u>Std Order: 20 & 28</u>)	85
Πίνακας 7.27: Πείραμα 16, 8/11/2006 (<u>Std Order: 24 & 32</u>)	85
Πίνακας 7.28: Ποσοστά απομάκρυνσης οργανικού φορτίου που οφείλονται στην αποκλειστική απομάκρυνση φαινολών.....	87
Πίνακας 7.29: Συγκεντρωτικός πίνακας τιμών παραγοντικού σχεδιασμού.....	88
Πίνακας 7.30: Συγκεντρωτικός πίνακας τιμών κόστους.....	100

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς.....	16
Σχήμα 4.1: Μονοπάτι για την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση στην άνοδο.....	25
Σχήμα 4.2: Διαδικασία απομάκρυνσης ρυπαντών.....	29
Σχήμα 5.1: Επιφάνεια ηλεκτροδίου BDD/Si όπως φαίνεται από οπτικό (a) και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (b,c).....	38
Σχήμα 5.2: Απεικόνιση της μείωσης των χημικών ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα.....	39
Σχήμα 5.3: Φάσμα λειτουργίας των ηλεκτροδίων BDD/Si	40
Σχήμα 5.4: Ενεργά στοιχεία που μπορούν να παραχθούν από την ηλεκτρόλυση.....	40
Σχήμα 5.5: Επιμέρους εξαρτήματα DiaCell®	41
Σχήμα 5.6: Συναρμολόγηση DiaCell® σε 11 βασικά βήματα.....	42
Σχήμα 5.7: Τροφοδοτικό ηλεκτρικού ρεύματος.....	44
Σχήμα 5.8: Τυπική Μονάδα επεξεργασίας.....	45
Σχήμα 5.9: Πειραματική Διάταξη.....	46
Σχήμα 6.1: Μοριακή δομή των πολυφαινολών που υπάρχουν στην ελιά.....	50
Σχήμα 6.2: Μοριακή δομή των πολυφαινολών που υπάρχουν στην ελιά.....	51
Σχήμα 6.3: Καμπύλη αναφοράς μεθόδου Folin- Ciocalteau.....	53
Σχήμα 6.4: COD Reactor της εταιρίας HACH, Model 45600 (α), Portable Data logging spectrophotometer της εταιρίας HACH, DR/2010 (β).....	57
Σχήμα 6.5: Καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτόμετρου για την μέτρηση του COD (0-1500 mg/l).....	58
Σχήμα 7.1: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 1, (02/10/2006).....	63
Σχήμα 7.2: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 2, (03/10/2006).....	64

Σχήμα 7.3: Δείγματα προκαταρτικού πειράματος 1.....	65
Σχήμα 7.4: Δείγματα προκαταρτικού πειράματος 2.....	65
Σχήμα 7.5: Οπτική σύγκριση δειγμάτων προκαταρτικών πειραμάτων 1& 2.....	65
Σχήμα 7.6: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 3, (04/10/2006).....	67
Σχήμα 7.7: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 4, (05/10/2006).....	68
Σχήμα 7.8: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 5, (06/10/2006).....	70
Σχήμα 7.9: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 6, (09/10/2006).....	71
Σχήμα 7.10: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 7, (10/10/2006).....	72
Σχήμα 7.11: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 8, (11/10/2006).....	74
Σχήμα 7.12: Διάγραμμα Pareto για την μείωση του COD.....	89
Σχήμα 7.13: Διάγραμμα πιθανότητας για την μείωση του COD.....	90
Σχήμα 7.14: Διάγραμμα επίδρασης των μεταβλητών όσο αφορά την μείωση του COD.....	90
Σχήμα 7.15: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης των μεταβλητών στην μείωση του COD...	91
Σχήμα 7.16: Διάγραμμα Pareto για την μείωση των φαινολών.....	92
Σχήμα 7.17: Διάγραμμα πιθανότητας για την μείωση των φαινολών.....	92
Σχήμα 7.18: Διάγραμμα επίδρασης των μεταβλητών για την μείωση των φαινολών	93
Σχήμα 7.19: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης των μεταβλητών στην μείωση των φαινολών.....	93
Σχήμα 7.20: Διάγραμμα Pareto για την μείωση απορρόφησης στα 275nm.....	94
Σχήμα 7.21: Διάγραμμα πιθανότητας για την μείωση απορρόφησης στα 275nm.....	95
Σχήμα 7.22: Διάγραμμα επίδρασης των μεταβλητών για την μείωση της απορρόφησης στα 275nm.....	95

Σχήμα 7.23: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης των μεταβλητών για την μείωση της απορρόφησης στα 275nm.....	96
Σχήμα 7.24: Διάγραμμα Pareto για την μείωση απορρόφησης στα 567nm.....	97
Σχήμα 7.25: Διάγραμμα πιθανότητας για την μείωση απορρόφησης στα 567nm.....	97
Σχήμα 7.26: Διάγραμμα επίδρασης των μεταβλητών για την μείωση της απορρόφησης στα 567nm.....	98
Σχήμα 7.27: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης των μεταβλητών για την μείωση της απορρόφησης στα 567nm.....	98
Σχήμα I 1: Πείραμα 1, 26/10/2006 (Std Order: <u>8&16</u>), Φάσματα.....	110
Σχήμα I 2: Πείραμα 2, 27/10/2006 (Std Order: <u>6&14</u>), Φάσματα.....	111
Σχήμα I 3: Πείραμα 3, 27/10/2006 (Std Order: <u>5&13</u>), Φάσματα.....	112
Σχήμα I 4: Πείραμα 4, 30/10/2006 (Std Order: <u>1&9</u>), Φάσματα.....	113
Σχήμα I 5: Πείραμα 5, 30/10/2006 (Std Order: <u>3&11</u>), Φάσματα.....	114
Σχήμα I 6: Πείραμα 6, 30/10/2006 (Std Order: <u>7&15</u>), Φάσματα.....	115
Σχήμα I 7: Πείραμα 7, 1/11/2006 (Std Order: <u>4&12</u>), Φάσματα.....	116
Σχήμα I 8: Πείραμα 8, 1/11/2006 (Std Order: <u>2&10</u>), Φάσματα.....	117
Σχήμα I 9: Πείραμα 9, 2/11/2006 (Std Order: <u>18&26</u>), Φάσματα.....	118
Σχήμα I 10: Πείραμα 10, 2/11/2006 (Std Order: <u>22&30</u>), Φάσματα.....	119
Σχήμα I 11: Πείραμα 11, 3/11/2006 (Std Order: <u>21&29</u>), Φάσματα.....	120
Σχήμα I 12: Πείραμα 12, 3/11/2006 (Std Order: <u>17&25</u>), Φάσματα.....	121
Σχήμα I 13: Πείραμα 13, 6/11/2006 (Std Order: <u>19&27</u>), Φάσματα.....	122
Σχήμα I 14: Πείραμα 14, 6/11/2006 (Std Order: <u>23&31</u>), Φάσματα.....	123
Σχήμα I 15: Πείραμα 15, 8/11/2006 (Std Order: <u>20&28</u>), Φάσματα.....	124
Σχήμα I 16: Πείραμα 16, 8/11/2006 (Std Order: <u>24&32</u>), Φάσματα.....	125

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο Adam Smith, ένας φιλόσοφος του 18ου αιώνα που έβαλε τα θεμέλια της σύγχρονης οικονομίας, αναρωτήθηκε πώς μπορεί το νερό, που είναι τόσο ουσιαστικό για την ζωή, να είναι τόσο φτηνό ενώ τα διαμάντια, που χρησιμοποιούνται μόνο στα κοσμήματα, να είναι τόσο ακριβά. Αυτή η αντίφαση παρέχει μια βασανιστική περιγραφή του τρόπου που το νερό αντιμετωπίζεται στην σύγχρονη οικονομία. Ενώ το νερό μπορεί να είναι κρίσιμο για τη ζωή, δεν έχουμε καμιά ένδειξη για την πραγματική του αξία.[36]

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της ηλεκτροχημικής οξείδωσης υγρών αποβλήτων προερχόμενα από την διεργασία παραγωγής βρώσιμης μαύρης ελιάς Καλαμών με χρήση ηλεκτροδίου BDD/Si.

Η εργασία ξεκινά με το Κεφάλαιο “2. Η ελιά” όπου δίνονται γενικές πληροφορίες για το ελαιόδεντρο και τον καρπό του, καθώς και στοιχεία για τις βρώσιμες ελιές. Στο επόμενο Κεφάλαιο “3. Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων” παρουσιάζονται περιληπτικά οι κύριες μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ενώ στο Κεφάλαιο “4. Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων” αναλύεται η ηλεκτροχημική οξείδωση και ο μηχανισμός της. Στην συνέχεια στο Κεφάλαιο “5. Πειραματική Διάταξη” παρουσιάζεται η πειραματική μας διάταξη και οι κύριες παράμετροι λειτουργίας της. Ακολουθεί το Κεφάλαιο “6. Μέθοδοι Ανάλυσης” όπου παρατίθενται οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν. Η πειραματική διαδικασία και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο “7. Πειραματική Διαδικασία και Αποτελέσματα” ενώ η εργασία κλίνει με την συζήτηση των αποτελεσμάτων στο Κεφάλαιο “8. Συμπεράσματα – Προτάσεις”. Τέλος στο Κεφάλαιο “9. Βιβλιογραφία” παρατίθενται όλες η χρησιμοποιούμενες βιβλιογραφικές πηγές που συντέλεσαν στην συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

2. Η ΕΛΙΑ

2.1 Γενικές Πληροφορίες

Η ελιά είναι ένα αειθαλές δένδρο με μακρόστενα φύλλα που καλλιεργείται σε υποτροπικό-εύκρατο κλίμα, και το επιστημονικό της όνομα είναι *Olea Europaea*, οικογένεια *Oleaceae*. Το ριζικό της σύστημα είναι πλούσιο και χάρη σ' αυτό κατορθώνει να αναπτύσσεται ακόμα και σε ξηρά και άγονα εδάφη. Ο κορμός στα νεαρά δένδρα είναι λείος με σταχτί-πράσινο φλοιό. Στα ηλικιωμένα δένδρα ο κορμός παίρνει διάμετρο που μπορεί να ξεπεράσει το ένα μέτρο ενώ ο φλοιός αποκτά σκούρο χρώμα και σχίζεται. Το ύψος της ελιάς κυμαίνεται από 3 έως 12m. Τα φύλλα της έχουν σκούρο πράσινο χρώμα από τη μία πλευρά και ασημένιο από την άλλη. Το δέντρο αντέχει πολύ καλά στον χρόνο ενώ αν πεθάνει ο κυρίως κορμός είναι δυνατόν να εμφανιστεί νέος κορμός από τις ρίζες. Δεν αντέχει το πολύ κρύο, αλλά αντέχει στην ξηρασία και στους δυνατούς ανέμους.

Τα ελαιόδεντρα ανθίζουν την άνοιξη και γονιμοποιούνται με τον άνεμο. Δεν παράγουν καρπό τα πρώτα 5-8 χρόνια και δεν αναπτύσσονται πλήρως μέχρι τα 20 χρόνια. Ωριμάζουν και φτάνουν στην πλήρη απόδοση καρπού ανάμεσα στα 35 με 150 χρόνια, και μετά παράγουν καρπό αδιάκοπα κάθε δύο χρόνια. Ο καρπός της ελιάς είναι «δρύπη» όπως και των πυρηνοκάρπων. Αποτελείται από το φλοιό ή εξωκάρπιο, τη σάρκα ή μεσοκάρπιο όπου γίνεται η ελαιοποίηση και τον πυρήνα ή ενδοκάρπιο μέσα στον οποίο περιέχεται το σπέρμα. Ο καρπός ωριμάζει 6 με 8 μήνες μετά την εμφάνιση την ανθοφορίας και οι ελιές όταν ωριμάσουν γίνονται μαύρες (από πράσινες) και εξακολουθούν να κρέμονται στα κλαδιά για μερικές εβδομάδες. Για την παραγωγή ελαιόλαδου είναι απαραίτητο να ωριμάσουν. Αυτό δεν ισχύει για την παραγωγή βρώσιμων ελιών που μπορούν να μαζευτούν από τα δένδρα όταν είναι ακόμα πράσινες. [37, 42]

Πίνακας 2.1: Σύσταση των τμημάτων του ελαιόκαρπου [43]

Συστατικά	Σάρκα (%)	Ενδοκάρπιο (%)	Πυρήνας (%)
Νερό	50-60	9,3	30
Λάδι	15-30	0,7	27,3
Ενώσεις με N	2-5	3,4	10,2
Σάκχαρα	3-7,5	41	26,6
Κυτταρίνη	3-6	38	1,9
Πολυφαινόλες	2-2,25	0,1	0,5-1
Ανόργανα	1-2	4,1	1,5
Άλλα συστατικά	-	3,4	2,4

Η ζώνη της ελιάς όπως και προαναφέρθηκε είναι η θερμή εύκρατη και υποτροπική, σε γεωγραφικό πλάτος μεταξύ 30° και 42-45° στο βόρειο και νότιο ημισφαίριο, που έχει μεσογειακό κλίμα. Ο καθοριστικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία, στην οποία η ελιά είναι πολύ απαιτητική. Χρειάζεται υψηλές θερμοκρασίες την άνοιξη και το καλοκαίρι για να δώσει νέα βλάστηση και για να γίνει η καρπόδεση και η ωρίμαση του καρπού. Για τη διαφοροποίηση των ανθοφόρων οφθαλμών, η ελιά έχει ανάγκη το χειμώνα από μια περίοδο χαμηλών θερμοκρασιών μεταξύ 7°C και 16°C. Απότομη πτώση της θερμοκρασίας το χειμώνα κάτω από -5° C είναι καταστροφική για την καλλιέργεια γιατί προκαλεί ξηράνσεις κλάδων και ολόκληρων δένδρων. Με σταδιακή πτώση της θερμοκρασίας για μικρότερα διαστήματα, μπορεί να αντέξει μέχρι τους -10°C.

Όσον αφορά το έδαφος, η ελιά αναπτύσσεται σ' όλα τα εδάφη ακόμα και στα άγονα πετρώδη. Αποδίδει όμως πολύ καλύτερα σε σχετικά γόνιμα εδάφη που συγκρατούν αρκετή υγρασία ενώ προτιμά ουδέτερη ή ελαφρά αλκαλική αντίδραση (pH=8) του εδάφους, αντέχει όμως και στα ελαφρά όξινα εδάφη. Τέλος έχει σχετικά καλή αντοχή στην αλατότητα.

Η ελιά θεωρείται ευλογημένο δένδρο, επειδή τίποτα από αυτήν δεν πάει χαμένο. Ο καρπός προορίζεται προς βρώση, αφού υποστεί μια σχετική επεξεργασία ή χρησιμοποιείται για την παραγωγή του πολύτιμου λαδιού. Τα φύλλα γίνονται τροφή για τα ζώα, το ξύλο της μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμη ύλη, αλλά και στην ξυλογλυπτική. [37, 42]

2.2 Η Ιστορία της ελιάς

Η ιστορία της ελιάς ,είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη ζωή των ανθρώπων της Μεσογείου. Οι ιστορικοί καθιστούν το λεκανοπέδιο της Μεσογείου σαν το μέρος όπου πρωτοεμφανίστηκαν τα ελαιόδεντρα. Η πρώτη καλλιέργεια ελαιόδεντρων στον κόσμο, έγινε στην Ελλάδα και συγκεκριμένα στην Κρήτη. Από αρχαιοτάτων χρόνων εμφανίζεται στους μύθους, στις παραστάσεις και στην ιστορία των λαών της. Η ελιά αποτελούσε ανέκαθεν σύμβολο αγώνων, ευημερίας, ειρήνης, γονιμότητας και ευφορίας.

Σειρά στοιχείων μαρτυρούν την παρουσία του ελαιόδεντρου στον ελλαδικό χώρο από τη νεολιθική ακόμη εποχή και αποδεικνύουν την κυρίαρχη σημασία που είχαν για τους Έλληνες το ελαιόλαδο, η βρώσιμη ελιά, το ξύλο, ακόμη και τα φύλλα του δένδρου. Η εξέταση των αρχαιολογικών στοιχείων που αφορούν τη χρήση και τη σημασία της ελιάς στην αρχαιότητα επιβεβαιώνει ότι αυτή αποτελούσε ένα από τα χρησιμότερα και πιο αγαπητά δέντρα των Ελλήνων, λόγω της ιερότητας της, της οικονομικής σημασίας της και των ποικίλων χρήσεων των προϊόντων της στην καθημερινή και στη θρησκευτική ζωή. Νεότερα στοιχεία που προέκυψαν από ανάλυση γύρης μαρτυρούν την παρουσία της στον ελλαδικό χώρο από τη νεολιθική εποχή. Αλλά και οι πινακίδες της Γραμμικής Β' από τα αρχεία των ανακτόρων Κνωσού, Πύλου και Μυκηνών μαρτυρούν την οικονομική σημασία της κατά τον 14ο και τον 13ο αιώνα π.Χ. Στην Κνωσό και στις Αρχάνες βρέθηκαν μέσα σε αγγεία κουκούτσια από ελιές, ενώ στη Ζάκρο βρέθηκαν ολόκληρες ελιές με τη σάρκα τους, που χρονολογούνται περί το 1450 π.Χ. Ελιές απεικονίζονται και σε έργα τέχνης της εποχής αυτής.

Η ελιά όπως αναφέρει ο μύθος, ήταν το δώρο της θεάς Αθηνάς στους κατοίκους της πόλης της Αθήνας και η οποία δίδαξε και την καλλιέργειά της. Οι Αθηναίοι σε ένδειξη ευγνωμοσύνης έδωσαν το όνομα της θεάς στην πόλη τους. Είναι χαρακτηριστικό το γνωστό επεισόδιο της φιλονικίας της Αθηνάς με τον Ποσειδώνα για το όνομα της Αθήνας. Στην Ακρόπολη υπήρχε η ιερή ελιά της Αθηνάς, η πρώτη ελιά που η θεά χάρισε στους Έλληνες, και στην Ακαδημία οι 12 ιερές ελιές, και ο ιερός ελαιώνας από τον οποίο προερχόταν το λάδι που δινόταν ως έπαθλο στους νικητές των Παναθηναίων. Ενδεικτικό της σημασίας της ελιάς για την Αθήνα είναι ότι οι Αθηναίοι στα νομίσματά τους απεικόνιζαν την Αθηνά με στεφάνι ελιάς στο κράνος της και έναν αμφορέα με λάδι ή ένα κλαδί ελιάς.

Μια άλλη παράδοση αναφέρει ότι ο Ηρακλής έφερε βλαστάρι ελιάς και το φύτεψε στην Ολυμπία. Με τα κλαδιά της αγριελιάς αυτής, στεφανώνονταν οι

ολυμπιονίκες. Με κλάδους ελιάς ήταν στεφανωμένο και το χρυσελεφάντινο άγαλμα του Διός στην Ολυμπία, έργο του Φειδία, ένα από τα επτά θαύματα του αρχαίου κόσμου.

Πάρα πολλά ελληνικά γραπτά αναφέρονται στην ελιά και τον ευεργετικό της ρόλο. Η καλλιέργεια της ελιάς υπολογίζεται ότι ξεκίνησε πριν από 7.000 χρόνια. Εκείνη την περίοδο τα ελαιόδεντρα υπήρχαν ως μια πρωτόγονη μορφή του φυτού που γνωρίζουμε σήμερα. Μετά το 3.000 π.Χ. η καλλιέργεια των ελαιόδεντρων στην Κρήτη έγινε συστηματική και ξεκίνησε να παίζει σημαντικό ρόλο για την οικονομία του νησιού. Οι Κρητικοί έγιναν οι πρώτοι εξαγωγείς λαδιού στην ιστορία, τόσο στην ενδοχώρα της Ελλάδας όσο και στην Αφρική και τη Μέση Ανατολή. Εξάλλου οι ελιές για τους αρχαίους Αθηναίους ήταν ιερά δέντρα τα οποία προέρχονταν από την ελιά που φύτεψε η ίδια η Αθηνά στον ιερό βράχο της Ακρόπολης. Προστάτης των ιερών ελαιόδεντρων ήταν ο ίδιος ο Δίας.

Την Κλασσική εποχή Έλληνες φιλόσοφοι, όπως ο Διοσκουρίδης, ο Διοκλής, ο Αναξαγόρας και ο Εμπεδοκλής μελέτησαν τις φαρμακευτικές ιδιότητες του ελαιόλαδου και την ιστορική σημασία σαν θεραπευτική πηγή υγείας. Ο Αριστοτέλης αποκάλυψε την επιστήμη της ελαιοπαραγωγής, ενώ ο Σόλων, ο μεγάλος νομοθέτης της Αθήνας, εισήγαγε την πρώτη νομοθεσία για την προστασία των ελαιοπαραγωγών αναγγέλλοντας ότι δεν επιτρέπεται να κόβονται πάνω από δύο ελαιόδεντρα το χρόνο από τους Αθηναϊκούς ελαιώνες.

Το ιερό δέντρο της Αθηνάς είναι εξημερωμένη (καλλιεργημένη) ελιά, γεγονός που σηματοδοτεί την εξέλιξη του πολιτισμού. Το προηγούμενο ιερό ελαιόδεντρο δεν είναι ήμερο αλλά άγριο. Πρόκειται για την αγριελιά της Ολυμπίας, αφιέρωμα του Κρητικού Ηρακλή ενός εκ των Ιδαίων Δακτύλων, θεϊκών θιάσων που σύμφωνα με το μύθο και την τελετουργία έρχονται στην αυγή του πολιτισμού να διδάξουν στους ανθρώπους το σχηματισμό κοινωνιών, δηλαδή την εγκατάλειψη της νομαδικής ζωής. Η Αθηνά όμως φυτεύει την καλλιεργημένη ελιά σε μια πόλη. Η κοινωνία είναι πια οργανωμένη και συγκροτεί οικιστικά σύνολα και η ελαιοκομία έχει κάνει το μεγάλο της βήμα μαζί με άλλα είδη διατροφής. Και στα δυο αυτά στάδια του πολιτισμού η ελιά διαδραματίζει σημαντικό ρόλο ως δέντρο που συμβάλλει στη μετατροπή του ανθρώπου συλλέκτη τροφής σε γεωργό, δηλαδή στη μόνιμη εγκατάσταση και την ενασχόληση με την καλλιέργεια της γης. Η Αθηναϊκή δημοκρατία είχε καταστεί σε ένα από τα μεγαλύτερα και σπουδαιότερα κέντρα ελαιοπαραγωγής σε ολόκληρη τη Μεσόγειο

Η ελιά ήταν το σύμβολο της Ελλάδας στην αρχαιότητα και το ελαιόλαδο χρησιμοποιούνταν όχι μόνο για τις θεραπευτικές του αξίες αλλά και για φαρμακευτικούς

σκοπούς. Μεταξύ του 7ου και του 3ου αιώνα π.Χ. αρχαίοι φιλόσοφοι, φυσικοί και ιστορικοί κατέγραψαν τις βοτανικές του ιδιότητες. Η συμβολική σημασία της ελιάς όπως και η κοινωνική και οικονομική αξία του ελαιόλαδου διείσδυσε σε όλους τους τομείς της ζωής κατά την αρχαιότητα. Το κλαδί της ελιάς ήταν το βραβείο στους Ολυμπιακούς αγώνες, από το 776 π.Χ. και συμβόλιζε την ειρήνη και την υποχρεωτική ανακωχή στην αρχαιότητα, σε όλο τον κόσμο, κατά τη διάρκεια των Αγώνων.

Η παραγωγή ελαιόλαδου στις Ελληνικές περιοχές κατά τη διάρκεια της Βυζαντινής εποχής συνεχίστηκε και η Αυτοκρατορία έκανε την μεγαλύτερη εξαγωγή λαδιού στον κόσμο. Ένα μεγάλο μέρος από την συνολική παραγωγή εκείνη την εποχή προερχόταν από ελαιώνες που υπήρχαν στα Χριστιανικά μοναστήρια. Η παραγωγή του ελαιόλαδου στην Ελλάδα δεν επηρεάστηκε από την πτώση της Κωνσταντινούπολης στα Οθωμανικά στρατεύματα και το τέλος της Βυζαντινής εποχής. Το δένδρο και το λάδι, εκείνη την εποχή, είχε καταλάβει ένα σημαντικό μέρος στην τελετουργία της Ορθόδοξης Χριστιανικής εκκλησίας. Ήταν σύμβολα αγάπης και ειρήνης, και ένα σημαντικό κομμάτι σε διάφορες τελετές, όπως στο βάπτισμα μέχρι και στις λάμπες που χρησιμοποιούσαν στις εκκλησίες όπως επίσης και τα μικρά εικονοστάσια που υπάρχουν σε κάθε Ελληνικό σπίτι. Η ελιά και οι καρποί της παίζουν ακόμη και σήμερα έναν πολύ σημαντικό ρόλο στην κοινωνική κουλτούρα της χώρας όπως και στην οικονομική ζωή της.

Στις γεωργικές περιοχές της χώρας, μία ελιά φυτεύεται όταν γεννιέται ένα νέο παιδί. Η ελιά και το παιδί θα μεγαλώσουν ταυτόχρονα. Όταν το παιδί ξεκινάει το σχολείο, στην ηλικία των 6 ετών, η ελιά είναι έτοιμη να καρποφορήσει. Η ελιά θα μεγαλώσει με την οικογένεια, θα επιζήσει και θα βρίσκεται εκεί πολλές γενιές αργότερα για να θυμίζει την συνέχιση και την εξέλιξη της ζωής.

Υπολογίζεται ότι σήμερα υπάρχουν γύρω στα 800 εκατομμύρια ελαιόδεντρα στον κόσμο με τη συντριπτική πλειοψηφία (93%) από αυτά να βρίσκονται στην περιοχή της Μεσογείου, από όπου προήλθε και το ελαιόδεντρο και παράγεται και το ελαιόλαδο καλύτερης ποιότητας. Η φυσιολογική διάρκεια ζωής ενός ελαιόδεντρου είναι 300 έως 600 χρόνια. Υπάρχουν ελιές με ηλικία που ξεπερνά τα 1.000 χρόνια και περισσότερες από 70 ποικιλίες ελαιόδενδρων στον κόσμο. Κάθε ελαιόδεντρο κατά μέσο όρο δίνει 40 kg καρπού το χρόνο, το λάδι του οποίου αντιστοιχεί στο 8-10% της ποσότητας αυτής. Εκτός από τις Μεσογειακές χώρες, λάδι και ελιές παράγονται και στην Κίνα, στη Χίλη, στο Περού, στη Βραζιλία, στο Μεξικό, στην Αγκόλα, στη Νότια Αμερική, στην Ουρουγουάη, στο Αφγανιστάν, στην Αυστραλία και στην Καλιφόρνια των Η.Π.Α.

Το λάδι χρησιμοποιούνταν στην αρχαιότητα και για τις θεραπευτικές ιδιότητές του. Στον Ιπποκράτειο Κώδικα αναφέρονται περισσότερες από 60 φαρμακευτικές χρήσεις του. Οι αρχαίοι Έλληνες άλειφαν το σώμα τους και τα μαλλιά τους με λάδι ελιάς, για περιποίηση και υγεία. Ο καρπός της ελιάς αποτελεί βασικό στοιχείο του μεσογειακού πολιτισμού από την αρχαιότητα. Παλιότερα πίστευαν ότι το χρίσμα με λάδι ελιάς παρείχε εξουσία, ισχύ και δόξα. Η καλλιέργεια της ελιάς στην χώρα μας ,έχει ιδιαίτερο οικονομικό και κοινωνικό ενδιαφέρον. Μάλιστα η Ελλάδα είναι τρίτη στον κόσμο στην παραγωγή ελαιόλαδου και δεύτερη στην παραγωγή βρώσιμης ελιάς. [13, 38, 40, 42] Ενδεικτικά να αναφερθεί πως το 2002 η παραγωγής ελιάς στη Μεσόγειο είχε ως εξής: Ισπανία 5.040.100t, Ιταλία 2.600.000t, Ελλάδα 2.400.000 και Πορτογαλία 320.000t. [14]

2.3 Επιτραπέζιες ελιές

Αν δοκιμάσουμε να φάμε ελιές απευθείας από το δένδρο θα διαπιστώσουμε ότι έχουν άσχημη γεύση. Αυτό συμβαίνει γιατί υπάρχουν ουσίες στη φλούδα της ελιάς που της δίνουν πικρή γεύση, χωρίς όμως να επηρεάζουν το λάδι της. Υπάρχουν οι μαύρες στρογγυλές (Άμφισσας) ή επιμήκεις (Καλαμών) φαγώσιμες ελιές και οι πράσινες φαγώσιμες που στην πραγματικότητα έχουν μαζευτεί πριν ωριμάσουν. Δηλαδή οι πράσινες ελιές είναι ουσιαστικά μαύρες ελιές που δεν έχουν αφεθεί να ωριμάσουν. Μερικά από τα κύρια χαρακτηριστικά των σημαντικότερων ποικιλιών επιτραπέζιας ελιάς παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 2.2.

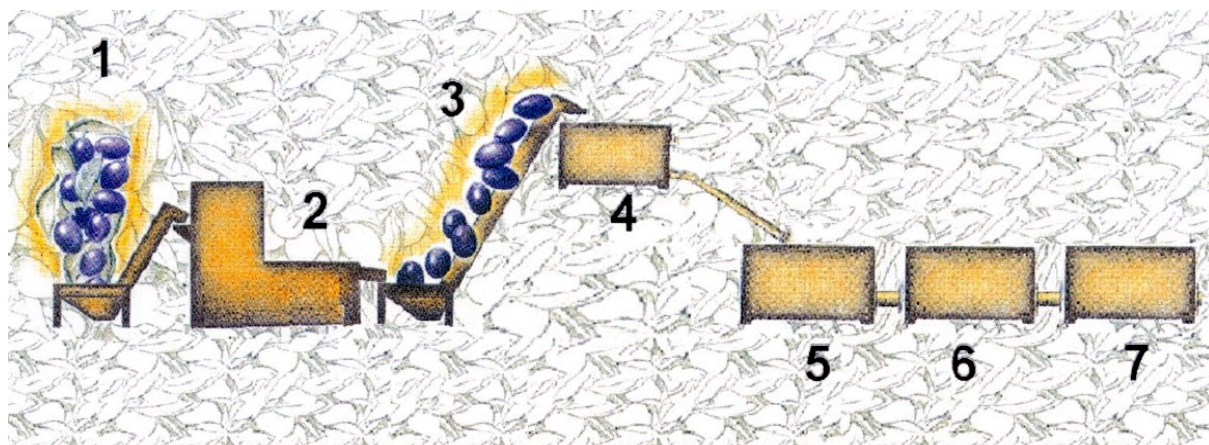
Πίνακας 2.2: Βασικά χαρακτηριστικά επιτραπέζιων ελιών [8]

Είδος Ελιάς	Μέρος καρπού	Μάζα (%) ανά καρπό	Υγρασία (%)	Λίπος(%)
Καλαμών	Σάρκα	81	63	28
	Πυρήνας	16	35	8
Τσακιστές	Σάρκα	76	48	34
	Πυρήνας	24	26	17
Άμφισσας	Σάρκα	82	71	19
	Πυρήνας	14	30	8
Κρητικές	Σάρκα	82	54	39
	Πυρήνας	18	26	22
Κρητικές θρούμπες	Σάρκα	80	21	64
	Πυρήνας	16	17	19

Για να ξεπικρίσουν οι ελιές και να γίνουν βρώσιμες πρέπει να περάσουν από μια επεξεργασία που μπορεί να γίνει με αρκετούς και διαφορετικούς τρόπους. Αυτοί είναι:

1. Βάζουμε τις ελιές σε δοχείο με νερό που περιέχει ~10% αλάτι (άλμη), μέχρι έξι μήνες. Μετά, αφού τις χαράξουμε με ξυράφι, τις βάζουμε σε νερό το οποίο αλλάζουμε μέρα παρά μέρα για περίπου είκοσι μέρες. Αφού τις δοκιμάσουμε και διαπιστώσουμε ότι δεν υπάρχει πικρίλα και αλάτι, αλατίζουμε κανονικά τις ελιές, και τις βάζουμε σε ξύδι για λίγες ώρες. Αποθηκεύουμε τις ελιές στεγνές με αλάτι για να φύγει η πικρίλα.
2. Τις μουλιάζουμε σε νερό και τις ξεπλένουμε εναλλάξ για αρκετούς μήνες.
3. Τις αφήνουμε να μουλιάσουν σε λάδι για αρκετούς μήνες.
4. Τις αφήνουμε σε ένα ισχυρό αλκαλικό διάλυμα (αλίσίβα) για μερικές ημέρες.

Μετά την επεξεργασία με κάποιον από τους πιο πάνω τρόπους (Σχήμα 2.1), προσθέτουμε αλάτι και τις αποθηκεύουμε σε λάδι, στο οποίο αν θέλουμε μπορούμε να προσθέσουμε θυμάρι και ξερή πορτοκαλόφλουδα ή όποιο άλλο αρωματικό βότανο θελήσουμε και έτσι οι πρώην πικρές ελιές μεταμορφώνονται σε εξαιρετική λιχουδιά. [42]



Σχήμα 2.1: Παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς. 1.Απομάκρυνση φύλλων/κλαδιών και ταξινόμηση με το μέγεθος, 2.Πλύση με κρύο νερό, 3.Απολύμανση με ζεστό νερό, 4. Ψύξη, 5.Αποθήκευση σε άλμη, 6-7.Πλύσιμο και απομάκρυνση αλατιού.[32]

Από τους παραπάνω τρόπους επεξεργασίας για την παραγωγή βρώσιμης ελιάς, πιο δημοφιλής και ευρέως χρησιμοποιούμενος στην Ελλάδα, τόσο σε οικιακή αλλά και βιομηχανική κλίμακα είναι ο πρώτος

Οι φυσικές μαύρες ελιές σε άλμη (διάλυμα NaCl) λαμβάνονται με άμεση τοποθέτηση και συντήρησή τους σε άλμη χωρίς καμία διαδικασία ξεπικρίσματος. Με αυτό το είδος προετοιμασίας παράγεται περίπου το 30% της παγκόσμιας αγοράς των επιτραπέζιων ελιών. Η Τουρκία είναι πρώτη σε παραγωγή με περισσότερους από 100.000 τόνους ετησίως, ενώ η Ελλάδα παρέχει περισσότερο από το 50% των παγκόσμιων εξαγωγών. [25]

Οι επιτραπέζιες ελιές είναι παραδοσιακό στοιχείο της διατροφής των χωρών της Μεσογείου και όπως είναι φυσικό η παγκόσμια παραγωγή των επιτραπέζιων ελιών συγκεντρώνεται κυρίως στην περιοχή της Μεσογείου. Κατά το έτος 2001/2002 η παραγωγή έφτασε στους 1.426.000 τόνους ενώ το έτος 2003/2004 αυξήθηκε στους 1.602.000 τόνους. Στην Ελλάδα μόνο, περίπου 45.000 τόνοι μαύρης ελιάς και 20.000 τόνοι πράσινης ελιάς παράχθηκαν από περίπου 75 εργοστάσια. [6, 19]

Οι ελιές μαζεύονται όταν είναι πλήρως ώριμες ή ελαφρώς πριν από την πλήρη ωρίμανσή τους. Αφού ταξινομηθούν και πλυθούν, τοποθετούνται σε άλμη συγκέντρωσης 8-14% σε NaCl. Η ζύμωση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε αναερόβιες είτε αναερόβιες συνθήκες. Κατά την επεξεργασία κάτω από αναερόβιες, η οποία είναι και ο παραδοσιακός τρόπος επεξεργασίας των ελιών, η ζύμωση γίνεται φυσικά, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε αλάτι. Εντούτοις, η αύξηση βακτηριδίων γαλακτικού οξέος έχει αναφερθεί όταν η επεξεργασία γίνεται σε συγκέντρωση της άλμης κάτω από 8%. Κατά τη ζύμωση αναπτύσσεται υψηλό pH και χαμηλή οξύτητα ενώ ταυτόχρονα έχουμε διάχυση των υδροδιαλυτών ουσιών (οξέα, διάφορα άλατα, σάκχαρα φαινόλες) από τις ελιές στην άλμη.

Οι φαινολικές ενώσεις στις μαύρες ελιές είναι η αιτία όχι μόνο για την πικρή γεύση τους, αλλά και για το χρώμα τους. Η πικρή γεύση οφείλεται κυρίως στην ολευροπεΐνη, ενώ τα ρόδινα και μαύρα χρώματα των ελιών προκαλούνται από διάφορες ανθοκυάνες. Περισσότερες πληροφορίες για τις φαινολικές ενώσεις παρουσιάζονται παρακάτω στο Κεφάλαιο 6 της παρούσας εργασίας. [25]

Παρατηρείται πως σε όλα τα στάδια επεξεργασίας των επιτραπέζιων ελιών καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες καθαρού ύδατος και το απόβλητο που παράγεται ανέρχεται περίπου σε περίπου 0,9–1,9 m³/t για την μαύρη ελιά και 3,9–7,5 m³/t για την πράσινη ελιά, ανάλογα με την ποικιλία, την ωριμότητα και τη διαδικασία επεξεργασίας.

Τα χαρακτηριστικά του υγρού αποβλήτου ποικίλλουν ευρέως ανάλογα με τον τύπο του προϊόντος και τη διαδικασία. Ενδεικτικές τιμές των βασικότερων χαρακτηριστικών του αποβλήτου είναι: pH = 3,6–13,2, αιωρούμενα στερεά = 0,03–0,4gr/lit, διαλυμένα στερεά = 0,2–80 gr/lit, BOD = 0,1–6,6gr/lit, COD = 0,3–18,2 gr/lit και χλωριούχο νάτριο = 0–80 gr/lit. Επιπλέον το απόβλητο όπως προαναφέρθηκε περιέχει πολυφαινόλες, που εμποδίζουν τη βιολογική επεξεργασία του, λόγω των βιοτοξικών ιδιοτήτων τους. Ακολουθεί ο Πίνακας 2.3 όπου παρουσιάζονται συγκεντρωμένες οι ποσότητες των κυριότερων χαρακτηριστικών του υγρού αποβλήτου που προέρχεται από την διαδικασία παραγωγής μαύρης βρώσιμης ελιάς.

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά υγρού αποβλήτου βρώσιμων ελιών [18]

Χαρακτηριστικά Νερού	Νερό από το πλύσιμο μαύρης ελιάς	Νερό από τη ζύμωση μαύρης ελιάς	Νερό γενικής χρήσης
pH	6,8-7,2	3,8-5	6-9
Αιωρούμενα Στερεά (gr/lit)	0,15-0,4	0,1-0,15	0,06-0,35
Διαλυμένα Στερεά (gr/lit)	0,2-0,5	55-72	0,3-3
BOD ₅ (gr/lit)	0,1-0,8	3-6	0,2-1
COD (gr/lit)	0,3-2,4	11-18,2	0,6-2,6
Χλωρίδια (gr/lit)	0-0,0006	33,3-45,5	0-6
NaCl (gr/lit)	0-0,001	55-75,1	0-9,9
Ποσότητα νερού (m ³ /t ελιάς)	0,4-0,8	0,4-0,8	0,1-0,3

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Διάφορες μέθοδοι φυσικής, φυσικοχημικής, θερμικής και βιολογικής επεξεργασίας καθώς και συνδυασμοί των παραπάνω έχουν δοκιμασθεί για τη μέγιστη δυνατή αποδοτικότητα. Σε πολλές από τις μεθόδους αυτές γίνεται προσπάθεια για εκμετάλλευση των υπολειμμάτων, όπως για παράδειγμα η χρήση τους ως λίπασμα, ως καύσιμο ή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή αντιοξειδωτικών. Λόγω του ότι μέχρι σήμερα δεν έχει βρεθεί μια ικανοποιητική λύση από οικονομικής και περιβαλλοντικής άποψης, η πιο συνηθισμένη πρακτική για τη διάθεση των αποβλήτων είναι η αποθήκευση και εξάτμιση σε δεξαμενές.

3.1 Φυσικές Διεργασίες

Οι φυσικές διεργασίες διαχωρισμού στηρίζονται στο διαχωρισμό διαφορετικών φάσεων με μηχανικό τρόπο. Οι κύριες φυσικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των αποβλήτων είναι: η ιζηματοποίηση, η διήθηση, η επίπλευση, η φυγοκέντρωση, ο διαχωρισμός με μεμβράνες και η διάλυση.

- Η ιζηματοποίηση είναι μια απλή μέθοδος φυσικής επεξεργασίας που έγκειται στον διαχωρισμό λόγω βαρύτητας των αιωρούμενων σωματιδίων που υπάρχουν στο απόβλητο.
- Η διήθηση στοχεύει στην απομάκρυνση των αιωρούμενων και κολλοειδών σωματιδίων.
- Με τη διαδικασία της φυγοκέντρωσης, το υγρό απόβλητο του διαχωρίζεται γενικά σε τρεις φάσεις: σε μια λεπτή στοιβάδα ελαίου στην επιφάνεια, μια υδατική στοιβάδα που περιέχει όλα τα διαλυτά συστατικά και το ίζημα όπου συγκεντρώνονται τα αιωρούμενα και κολλοειδή σωματίδια..
- Η επίπλευση είναι μια διεργασία απομάκρυνσης στερεών ή υγρών σωματιδίων από τον κύριο όγκο του αποβλήτου με τη βοήθεια ενός αερίου. Οι ανερχόμενες φυσαλίδες του αερίου (συνήθως αέρα) προσκολλώνται ή παγιδεύονται στην επιφάνεια των σωματιδίων, μειώνοντας έτσι το ειδικό τους βάρος σε σχέση με την υδατική φάση και διευκολύνοντας το διαχωρισμό. Στην επεξεργασία αποβλήτων η επίπλευση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της αιωρούμενης ύλης και τη συγκέντρωση των βιοστερεών. [24]

- Η τεχνολογία διαχωρισμού με μεμβράνες στοχεύει στο διαχωρισμό σωματιδίων διαφορετικού μεγέθους, τα οποία βρίσκονται στην ίδια φάση. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία αποβλήτων είναι η μικροδιήθηση, η υπερδιήθηση και η αντίστροφη όσμωση. Από τις διεργασίες αυτές προκύπτουν δύο φάσεις: το διήθημα και το συγκρατημένο υλικό. Το διήθημα συνήθως υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ενώ το συγκρατημένο κλάσμα απορρίπτεται ως στερεό απόβλητο. [49]
- Τέλος η αραίωση δεν αποτελεί μέθοδο επεξεργασίας, αλλά ένα στάδιο που χρησιμοποιείται για την μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου. Χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου η περαιτέρω επεξεργασία ευνοείται από χαμηλότερες συγκεντρώσεις, όπως στην περίπτωση της βιολογικής επεξεργασίας.

3.2 Φυσικοχημικές Διεργασίες

Οι φυσικοχημικές διεργασίες στηρίζονται στην προσθήκη χημικών ουσιών κατά την επεξεργασία των αποβλήτων. Οι κυριότερες διεργασίες είναι: η συσσωμάτωση/ κατακρήμνιση, η εξουδετέρωση, η προσρόφηση, η χημική οξείδωση και η ιοντοεναλλαγή.

- Η μέθοδος της κατακρήμνισης στηρίζεται στην προσθήκη ενός χημικού παράγοντα, που μετατρέπει τα διαλυμένα στο απόβλητο στερεά μέσω μιας χημικής αντίδρασης σε αδιάλυτη στερεή μορφή και προκαλεί την κατακρήμνισή τους. Η συσσωμάτωση προκαλείται αντίστοιχα μέσω ενός χημικού παράγοντα που κάνει τα αιωρούμενα σωματίδια να προσκολληθούν σχηματίζοντας μεγαλύτερα σωματίδια.
- Η εξουδετέρωση του αποβλήτου συνίσταται στην αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας ανάμεσα στα υδρογονοκατιόντα (H^+) και τα υδροξυλιόντα (OH^-). [48]
- Κατά την προσρόφηση, διαλυμένα μόρια που βρίσκονται στο απόβλητο προσάπτονται στην επιφάνεια μιας στερεάς ουσίας που δρα ως προσροφητής. Η προσρόφηση περιλαμβάνει το στάδιο της μεταφοράς του μορίου προς την επιφάνεια του προσροφητή και το στάδιο της σύνδεσής με τον προσροφητή. [11]
- Η χρήση οξειδωτικών παραγόντων από την ομάδα του οξυγόνου και των παραγώγων του, όπως υπεροξείδιο του υδρογόνου και όζον, είναι μια μορφή χημικής οξείδωσης. Το όζον και το υπεροξείδιο του υδρογόνου έχουν υψηλό δυναμικό οξείδωσης και

επιπλέον μπορούν να δράσουν αποτελεσματικά σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος.

- Στη φωτοκατάλυση οι ρίζες $\text{OH}\cdot$ μπορούν να δημιουργηθούν από έναν ημιαγωγό, ο οποίος απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία όταν βρίσκεται σε επαφή με το νερό. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή μπορεί να εκμεταλλευθεί την υπεριώδη ακτινοβολία του ηλιακού φωτός εφόσον χρησιμοποιείται κατάλληλος ημιαγωγός. Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι το πιο κατάλληλο για την εφαρμογή αυτή. [22]
- Η οξειδωτική διεργασία με αντιδραστήριο Fenton στηρίζεται στο συνδυασμό του υπεροξειδίου του υδρογόνου και ιόντων Fe^{2+} (θειικός σίδηρος) τα οποία βελτιώνουν την οξειδωτική του ικανότητα, σύμφωνα με τον μηχανισμό Fenton. Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, η ρίζα υδροξυλίου προσβάλλει με μη επιλεκτικό τρόπο τις οργανικές ενώσεις RH ή αντιδρά με τα ιόντα Fe^{2+} . Η αντίδραση με τις οργανικές ενώσεις συνίσταται στην αφαίρεση ατόμων υδρογόνου και σχηματισμό νερό ή προσθήκη στους ακόρεστους δεσμούς άνθρακα-άνθρακα.
- Η υγρή οξείδωση αναφέρεται σε οξείδωση οργανικών και ανόργανων συστατικών σε υγρή φάση, σε αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις, χρησιμοποιώντας μια αέρια πηγή οξυγόνου (καθαρό οξυγόνο ή αέρα). Οι αυξημένες θερμοκρασίες απαιτούνται για την αύξηση του ρυθμού οξείδωσης και της διαλυτότητας του οξυγόνου στην υδατική φάση, ενώ οι αυξημένες πιέσεις απαιτούνται για τη διατήρηση του νερού σε υγρή κατάσταση. Τυπικές συνθήκες για την ολική αποικοδόμηση των συστατικών απαιτείται θερμοκρασία τουλάχιστον 200°C και 4MPa πίεση. [21]
- Η ιοντοεναλλαγή είναι η διεργασία κατά την οποία τα ιόντα ενός συγκεκριμένου στοιχείου εκτοπίζονται από ένα αδιάλυτο υλικό ανταλλαγής, από διαφορετικά ιόντα που βρίσκονται σε διάλυση.

3.3 Θερμικές Διεργασίες

Οι θερμικές διεργασίες που εφαρμόζονται στην επεξεργασία των αποβλήτων στοχεύουν στη συμπίκνωσή τους, με μείωση του περιεχόμενου νερού, και την ελάττωση του συνολικού όγκου. Οι κύριες διεργασίες που χρησιμοποιούνται είναι: η εξάτμιση, η απόσταξη, η καύση και η πυρόλυση. Στις θερμικές μεθόδους μπορεί επίσης να ταξινομηθεί και η εναπόθεση σε δεξαμενές εξάτμισης.

- Η διεργασία της εξάτμισης οδηγεί στον διαχωρισμό του υδατικού μέρους του αποβλήτου, που υπό μορφή ατμών συμπαρασύρει τα πτητικά και διαλυτά συστατικά. Η απόσταξη διαφέρει στο ότι οι ατμοί μπορούν να διαχωριστούν σε ξεχωριστά συστατικά με βάση το σημείο βρασμού τους.
- Η καύση και η πυρόλυση αποτελούν μη αντιστρεπτές διεργασίες και είναι καταστρεπτικές τεχνικές. Οι δύο διεργασίες χρησιμοποιούνται κυρίως για την αποδόμηση συμπυκνωμένων διαλυμάτων υδατικού αποβλήτου ή στερεού υπολείμματος, μετά την επεξεργασία με άλλες μεθόδους, όπως η εξάτμιση και η βιοαποικοδόμηση.[34]
- Η απλούστερη αντιμετώπιση στη διάθεση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων η μονάδων παραγωγής βρώσιμης ελιάς είναι η τοποθέτηση σε μεγάλες τεχνητές λίμνες, όπου το απόβλητο αποθηκεύεται μέχρι να εξατμισθεί με φυσικό τρόπο.

3.4 Βιολογικές Διεργασίες

Στις βιολογικές διεργασίες η μετατροπή της ύλης προκαλείται από βιοχημικές αντιδράσεις μέσω μικροοργανισμών. Οι βιολογικές διεργασίες είναι γενικά χρονοβόρες και δεν οδηγούν σε πλήρη αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων, λόγω των φαινομένων παρεμπόδισης από τις φαινολικές ενώσεις. Διακρίνονται σε διεργασίες αερόβιας και αναερόβιας επεξεργασίας, ανάλογα με την παρουσία ή μη οξυγόνου.

- Αερόβια αποικοδόμηση: Οι αερόβιοι μικροοργανισμοί δρουν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου και θρεπτικών συστατικών. Οι μικροοργανισμοί αυτοί οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις και χρησιμοποιούν ένα μέρος τους για την παραγωγή βιομάζας (νέων κυττάρων), που πρέπει να απομακρυνθεί από το επεξεργασμένο απόβλητο.[27]
- Αναερόβια αποικοδόμηση: Η αναερόβια χώνευση περιλαμβάνει διεργασίες οξείδωσης που χρησιμοποιούνται κυρίως για την επεξεργασία της ιλύος κατεργασμένων αποβλήτων και αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου. Οι οργανικές ενώσεις μπορούν να μετατραπούν σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, περνώντας από τρεις φάσεις: την υδρόλυση, την οξυγένεση και τη μεθανογένεση. Οι αναερόβιες διεργασίες πλεονεκτούν διότι παράγουν μικρότερο όγκο βιομάζας και η ενέργεια, με τη μορφή μεθανίου, μπορεί να ανακτηθεί κατά τη βιομετατροπή οργανικών υποστρωμάτων. [27, 31]

- Η κομποστοποίηση είναι μια από τις τεχνικές που στοχεύουν στην αξιοποίηση των αποβλήτων για την παραγωγή λιπάσματος. Πρόκειται για τη βιομετατροπή των στερεών υποπροϊόντων και των υγρών αποβλήτων σε στερεό οργανικό λίπασμα. [7]
- Η απόθεση των αποβλήτων στο έδαφος στηρίζεται στη μεγάλη βιοαποικοδομητική ικανότητα που παρουσιάζει το χώμα. Η μέθοδος αυτή εξυπηρετεί παράλληλα δύο σκοπούς: την επεξεργασία των αποβλήτων και την ανακύκλωση των συστατικών μέσω του εδάφους. Τα απόβλητα τοποθετούνται σε έδαφος όταν αυτό δεν καλλιεργείται και διασπώνται από τους υπάρχοντες μικροοργανισμούς. Μετά από ένα διάστημα η γονιμότητα του εδάφους μπορεί να αυξηθεί λόγω της αύξησης της οργανικής ύλης και του περιεχομένου σε θρεπτικά συστατικά. Το έδαφος αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατόπιν για καλλιέργεια, βόσκηση ή δασοκάλυψη. [9]

4. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες βασίζονται στη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης, όπου βρίσκεται ή διέρχεται το λύμα και στις χημικές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (άμεσος ηλεκτροχημικός καθαρισμός) αλλά και στις επακόλουθες φυσικοχημικές δράσεις στο διάλυμα (έμμεσος καθαρισμός) με τη βοήθεια ηλεκτροχημικά παραγόμενων αντιδραστηρίων ή τέλος, στην διαφορετική κινητικότητα ιόντων διαμέσων κατάλληλων μεμβρανών παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου της κυψέλης .[50]

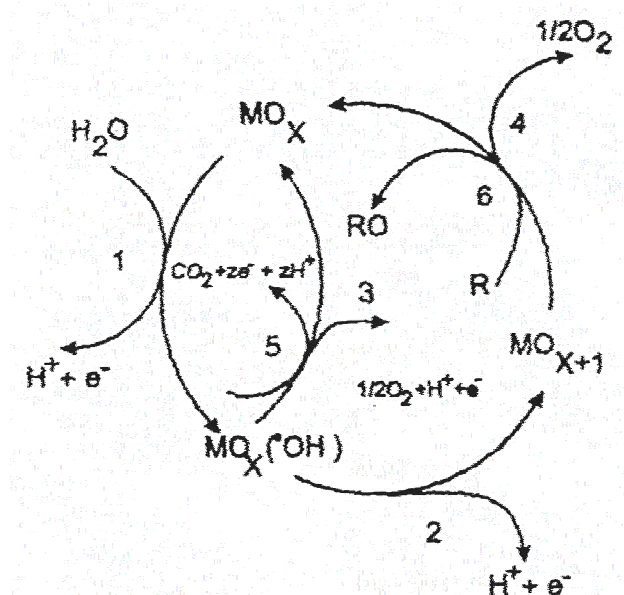
Η ηλεκτροχημική μέθοδος επεξεργασίας του νερού προτάθηκε για πρώτη φορά στο Ηνωμένο Βασίλειο το 1889. Όμως λόγω του μεγάλου κεφαλαίου που απαιτούταν και της υψηλής τιμής του ηλεκτρισμού, οι τεχνολογίες επεξεργασίας νερού και αποβλήτων δε βρήκαν ευρεία εφαρμογή την εποχή εκείνη.

Οι διάφορες ηλεκτροχημικές διεργασίες μπορούν να μετατρέψουν οργανικούς ρυπαντές σε αέρια, όπως N_2 , CO_2 . Έως τώρα υπάρχουν λίγες εφαρμογές ηλεκτροχημικής επεξεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα, καθώς παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα όπως περιορισμένος χρόνος ζωής των ηλεκτροδίων και μεγάλη κατανάλωση ενέργειας. Άλλα μειονεκτήματα οφείλονται στην ετερογενή φύση των ηλεκτροχημικών διεργασιών: η απόδοση μπορεί να υπόκειται σε περιορισμούς μεταφοράς μάζας και να εξαρτάται ισχυρά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ένα άλλο σημαντικό σημείο είναι η μακροπρόθεσμη χημική σταθερότητα των συστατικών του ηλεκτροδίου παρουσία δραστικών μέσων.

Οι εταιρείες που εκφράζουν ενεργό ενδιαφέρον για την ηλεκτροχημική επεξεργασία είναι βιομηχανίες ανάκτησης μετάλλων, επεξεργασίας πόσιμου νερού και επεξεργασίας διαφόρων αποβλήτων από βυρσοδεψεία, ηλεκτροεπικαλύψεις, γαλακτοκομικά προϊόντα, επεξεργασία υφασμάτων κ.ά. Σήμερα η ηλεκτροχημική τεχνολογία έχει φτάσει σε ένα επίπεδο όπου είναι συγκρίσιμη σε επίπεδο κόστους με άλλες μεθόδους ή και πιο αποδοτική. Σε κάποιες περιπτώσεις η ηλεκτροχημική επεξεργασία αποτελεί απαραίτητο βήμα για τις διεργασίες επεξεργασίας κάποιων επίμονων ρυπαντών σε απόβλητα. [10]

Η οξείδωση οργανικής ύλης μέσω ηλεκτροχημικής επεξεργασίας μπορεί να διακριθεί σε άμεση οξείδωση στην επιφάνεια της ανόδου του ηλεκτροδίου και σε έμμεση οξείδωση μακριά από την επιφάνεια της ανόδου.

Στη μέθοδο της άμεσης ανοδικής οξείδωσης οι ρύποι απορροφούνται πρώτα στην επιφάνεια της ανόδου και στη συνέχεια καταστρέφονται από την αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων που πραγματοποιείται στην άνοδο. Στην έμμεση μέθοδο οξείδωσης, ισχυρά οξειδωτικά όπως υποχλωρίτες, χλώριο, όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγονται ηλεκτροχημικά. Οι ρύποι τότε καταστρέφονται στο κυρίως διάλυμα με αντίδραση οξείδωσης εξαιτίας των παραγόμενων οξειδωτικών. Όλα τα οξειδωτικά παράγονται *in-situ* και χρησιμοποιούνται αμέσως [49]. Η απομάκρυνση των ρύπων είναι πιο αποδοτική κυρίως κατά την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση γιατί τα δευτερεύοντα οξειδωτικά δεν είναι ικανά να μετατρέψουν όλα τα οργανικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. [47]



Σχήμα 4.1: Μονοπάτι για την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση στην άνοδο.[23]

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 στην εφαρμοζόμενη τάση του ρεύματος. Ο ρυθμός της έμμεσης οξείδωσης εξαρτάται από τον ρυθμό διάχυσης των δευτερογενών οξειδωτικών μέσων στο διάλυμα, τη θερμοκρασία και το pH. Η αποτελεσματική αποικοδόμηση 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. [15]

Η συμπεριφορά ενός συστήματος ηλεκτρολυτικής οξείδωσης εξαρτάται από μια σειρά πειραματικών μεταβλητών. Η γενική απόδοση του συστήματος εξαρτάται άμεσα από την περίπλοκη αλληλεπίδραση των παραγόντων αυτών. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν στο μεγαλύτερο βαθμό τον πειραματικό σχεδιασμό ενός συστήματος ηλεκτρολυτικής οξείδωσης είναι οι εξής [47]:

- Εφαρμοζόμενη ένταση του ρεύματος
- Υλικά των ηλεκτροδίων
- Ηλεκτρολύτης
- pH
- Θερμοκρασία
- Συγκέντρωση της προς οξείδωσης ουσίας
- Υποβοηθητική δράση άλλων ουσιών

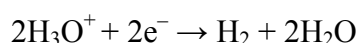
Τα πλεονεκτήματα των τεχνολογιών αυτών είναι [17]:

1. Καταλληλότητα για πλήθος εφαρμογών (οξείδωση, διαχωρισμός φάσεων, συγκέντρωση ή διάλυση, απολύμανση) και σε ποικιλία μέσων (αέρια, υγρά, στερεά) ανεξάρτητα του όγκου επεξεργασίας.
2. Καλή ενεργειακή απόδοση, καθώς οι ηλεκτροχημικές διεργασίες γενικά έχουν μικρότερες θερμοκρασιακές απαιτήσεις. Τα ηλεκτρόδια και τα ηλεκτρολυτικά κελιά μπορούν να σχεδιαστούν ώστε να ελαχιστοποιήσουν τις απώλειες ισχύος που προκαλούνται από τη μη ομογενή κατανομή του ρεύματος, πτώσεις της τάσης και παράπλευρες αντιδράσεις.
3. Δυνατότητα αυτοματοποίησης της διεργασίας, μέσω του εύκολου ελέγχου των μεταβλητών (δυναμικό ηλεκτροδίου και ένταση ρεύματος, παροχή κλπ).
4. Το κόστος είναι σχετικά χαμηλό δεδομένου ότι η κατασκευή των ηλεκτρολυτικών κελιών είναι αρκετά απλή και με σωστό σχεδιασμό μπορεί να είναι οικονομική.

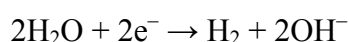
4.1 Μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δεν είναι εντελώς γνωστές. Για την ώρα μόνο υποθέσεις μπορούν να γίνουν, βάσει των παραγώγων που προσδιορίζονται (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , $\text{OH}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\text{ClOH}\cdot$, 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:



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 επιφάνειας του ηλεκτροδίου $\text{M}[\]$:



Πιστεύεται ότι η παραπάνω αντίδραση μπορεί να συμβεί και σε όξινο περιβάλλον, αλλά σε υψηλή τάση.

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

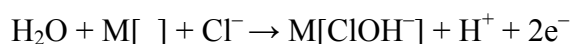


Η ηλεκτροχημική οξείδωση των υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν οργανικά υλικά από τη χρήση κλασικών ανόδων γίνεται σε δυο βήματα: Το πρώτο βήμα είναι η αντίδραση : $\text{H}_2\text{O} + \text{M}[\] \rightarrow \text{M}[\text{OH}^-] + \text{H}^+ + \text{e}^-$ και στη συνέχεια η απορροφημένη υδροξυλική ρίζα οξειδώνει το οργανικό υλικό:

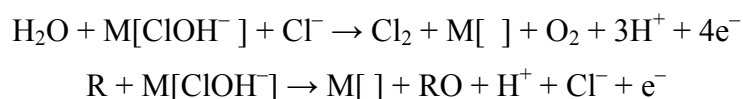


Όπου, RO είναι το οξειδωμένο οργανικό υλικό, το οποίο παράγεται συνέχεια από τις υδροξυλικές ρίζες, και οι οποίες δημιουργούνται συνέχεια επίσης, όσο διαρκεί η αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων από την άνοδο.

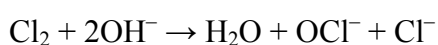
Αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων των ιόντων χλωρίου λαμβάνει μέρος ταυτόχρονα, δημιουργώντας πιθανώς χλωροϋδροξυλικές ρίζες, οι οποίες απορροφούνται από τις ενεργές πλευρές επιφάνειας του ηλεκτροδίου $M[]$.



Ακόμη ελεύθερο χλώριο και ιόντα χλωρίου δημιουργούνται από την οξείδωση του οργανικού υλικού.

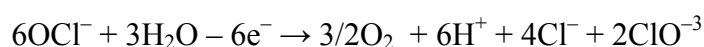


Το ελεύθερο χλώριο που παράγεται είναι σε ισορροπία με τα ιόντα OCI^- , σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :

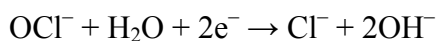


Οπότε τα προϊόντα από τις αρχικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις είναι Cl_2 , O_2 , OCI^- και RO . Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των παραπάνω οξειδωτικών μέσων στο διάλυμα, πολλές δευτερογενείς ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν μέρος.

Σε συνθήκες μεγάλης συγκέντρωσης OCI^- , υψηλής θερμοκρασίας και τυρβώδους ροής, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι ακόλουθες :



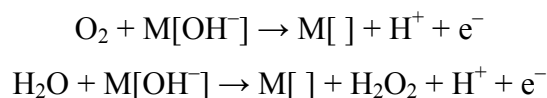
στην άνοδο, και



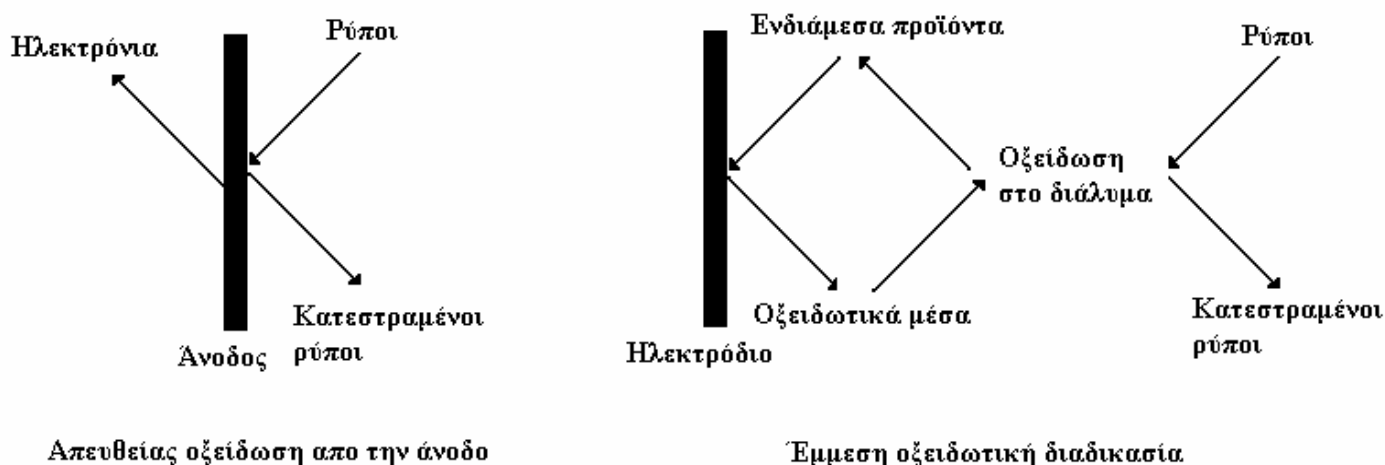
στην κάθοδο.

Την ίδια χρονική στιγμή όζον (O_3), υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2) είναι μεταξύ των οξειδωτικών μέσων που παράγονται. Αυτά τα οξειδωτικά μέσα παράγονται από την άνοδο σύμφωνα με τις παρακάτω υποθετικές αντιδράσεις:





Οι ρίζες OH^\cdot , O^\cdot , ClOH^\cdot , έχουν πολύ μικρή διάρκεια ζωής εξαιτίας 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 διαδικασία (έμμεση οξείδωση). Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η διαδικασία απομάκρυνσης των ρυπαντών με ηλεκτροχημική οξείδωση.



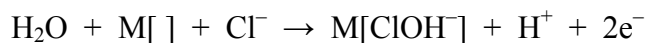
Σχήμα 4.2: Διαδικασία απομάκρυνσης ρυπαντών [47]

Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι σε όξινα διαλύματα οξυγόνο, χλώριο και ίσως μικρά ποσά όζοντος και οξείδια 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, στο οποίο παράγεται OCl^- , O_2 και μικρά ποσά υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και ίσως, όζοντος (O_3). Σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα ο κύκλος χλωριόντων – χλωρίου – χλωριόντων μειώνεται από την παραγωγή OCl^- που είναι ένα σταθερό ανιόν. Έτσι, σε χαμηλό pH κατά την 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

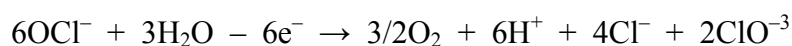
υδροξυλικές ρίζες συνεχώς. Στην συνέχεια παρατίθενται συγκεντρωμένες οι πιθανότερες ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις. [15, 47]

Άνοδος

Βασικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

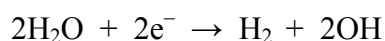
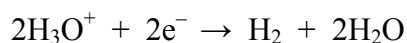


Δευτερογενής ηλεκτροχημική αντίδραση

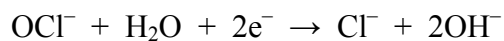


Κάθοδος

Βασικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

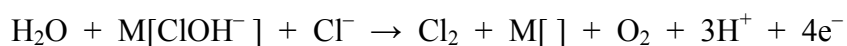
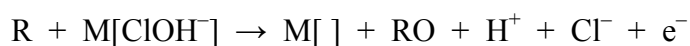


Δευτερογενής ηλεκτροχημική αντίδραση

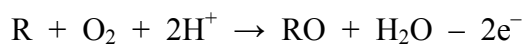


Αντιδράσεις Οξείδωσης

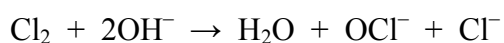
Περιοχή κοντά στην άνοδο



Μακριά από τα ηλεκτρόδια



Αντίδραση Ισορροπίας



5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε μια νέα τεχνολογία στο πεδίο της ηλεκτρόλυσης υγρών αποβλήτων. Ονομάζεται DiaCell[®] και εφαρμόζει ηλεκτρόδια BDD/Si (Boron Doped Diamond on Silicon - Διαμάντι με πρόσμιξη βορίου-μπλε διαμάντι-σε υπόστρωμα πυριτίου). Λειτουργεί σύμφωνα με την αρχή της ηλεκτρόλυσης.

Οι μονάδες ηλεκτρόλυσης, DiaCell[®], έχουν αναπτυχθεί από την Adamant[®] έτσι ώστε να συνδυάζουν τις καλύτερες συνθήκες λειτουργίας με τα ηλεκτρόδια BDD/Si, το μικρό μέγεθος και την προσαρμοστικότητα της μονάδας. Στην Adamant[®] η τεχνολογία παραγωγής διαμαντιών είναι βασισμένη στη μέθοδο HF-CVD (Hot-Filament Chemical Vapour Deposition), μια διαδικασία στην οποία η ανάπτυξη του διαμαντιού πραγματοποιείται από ένα μίγμα αερίου σε υψηλή θερμοκρασία και υπό κενό. Η Adamant[®] έχει στρέψει την ερευνητική της προσπάθειά στα επιστρώματα λεπτών φιλμ διαμαντιού με πρόσμιξη βορίου έτσι ώστε να λάβει ένα ιδιαίτερα αγωγίμο υλικό. Προκειμένου να γίνει κατανοητή η αρχή λειτουργίας του DiaCell[®] στις επόμενες παραγράφους θα παρουσιαστούν οι κύριοι παράμετροι λειτουργίας του. [35, 36]

5.1 Το διαμάντι

5.1.1 Φυσικά Διαμάντια

Το διαμάντι είναι μια μορφή ορυκτού άνθρακα, με μεγάλη καθαρότητα, διαύγεια και σκληρότητα. Ένα διαμάντι είναι καθαρός άνθρακας. Στο διαμάντι τα άτομα του άνθρακα είναι ενωμένα μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα πυκνό, κρυσταλλικό πλέγμα. Έτσι δημιουργείται ένας πολύ σκληρός, διαυγής κρύσταλλος, με τρεις εξαιρετικές ιδιότητες. Πρώτον, ένα διαμάντι έχει τη μοναδική δύναμη να αντικατοπτρίζει το φως. Δεύτερον, είναι το μόνο ορυκτό, που βασίζει την ύπαρξή του σε ένα μόνο στοιχείο, έτσι ώστε να είναι το καθαρότερο απ' όλα. Τρίτον, είναι η σκληρότερη διάφανη ύλη που γνωρίζει ο άνθρωπος. [20, 39]

Οι αρχαίοι Έλληνες πίστευαν ότι τα διαμάντια ήταν θραύσματα αστεριών που έπεσαν στη γη. Κάποιοι πίστευαν ότι ήταν τα δάκρυα των Θεών. Η αλήθεια είναι, όμως, ότι η ακριβής προέλευση των διαμαντιών παραμένει μυστήριο, ακόμα και για τους επιστήμονες και γεωλόγους. Αν και το διαμάντι είναι το σκληρότερο πετράδι, είναι επίσης το απλούστερο σε σύνθεση. Κάποια κατακάθια άνθρακα, για δισεκατομμύρια

χρόνια, υπέστησαν μέγιστη πίεση και θερμότητα και μετατράπηκαν σε κρυστάλλους διαμαντιού. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα έπειτα ώθησε το υλικό αυτό προς τα πάνω στην επιφάνεια της γης, για να ψυχτεί σε αυλάκια κιμπερλίτη.[45]

Οι επιστήμονες πιστεύουν ότι το διαμάντι σχηματίστηκε την προϊστορική περίοδο, που η θερμοκρασία της γήινης μάζας ήταν πολύ ψηλή και οι πιέσεις πολύ μεγάλες. Μερικά είδη από τους ρευστοποιημένους άνθρακες αποκρυσταλλώθηκαν εξαιτίας διάφορων ατμοσφαιρικών μεταβολών και έτσι δημιουργήθηκαν τα διαμάντια. Συνήθως τα διαμάντια βρίσκονται πολύ βαθιά στη γη, μέσα σε κρατήρες σβησμένων ηφαιστειών ή σε αδαμαντοφόρα κοιτάσματα, που είναι κοντά σε εκβολές ποταμών και σε πεδιάδες. Υπάρχουν, όμως, και διαμάντια, που δεν προέρχονται από το εσωτερικό της γης, αλλά βρίσκονται μέσα στη μάζα των μετεωριτών.[20]

Ο αδάμαντας είναι γνωστός από τη μακρινή αρχαιότητα σαν ο πιο πολύτιμος από όλους τους λίθους. Η ονομασία του είναι ελληνική και σημαίνει "αδάμαστος" εξαιτίας της μεγάλης σκληρότητας και αντοχής του. Οι αρχαίοι Έλληνες γνώριζαν τα διαμάντια, αλλά η τέχνη του καθαρισμού και της κατεργασίας τους ανήκε στους Ινδούς. Οι Φοίνικες κατόπιν, που είχαν εμπορικές σχέσεις με την Ινδία, τα έφεραν και στην Ευρώπη. Αργότερα, οι Ενετοί έκαναν πλατύτερα γνωστούς όλους τους πολύτιμους λίθους.[20] Ενώ τα διαμάντια εξορύχτηκαν για πρώτη φορά στην Ινδία το 800 π.Χ. περίπου, η βιομηχανία όπως την ξέρουμε σήμερα, άρχισε στη Νότια Αφρική στις αρχές του 19ου αιώνα.[45]

Όσο μεγαλύτερο το διαμάντι, τόσο σπανιότερο είναι - όσο καθαρότερο είναι, τόσο πιο πολύτιμο - όσο λιγότερο χρώμα έχει, τόσο πιο όμορφο είναι - και όσο μεγαλύτερη ακρίβεια έχει το κόψιμό του, τόσο πιο λαμπερό είναι. Είναι ο συνδυασμός αυτών των συγκεκριμένων παραγόντων που συνιστούν την τελική ποιότητα του διαμαντιού, και καθορίζουν την ομορφιά του.

Ένα διαμάντι το καθορίζουν και το περιγράφουν τα τέσσερα C. Δηλαδή: Cut (Κόψιμο), Color (Χρώμα), Clarity (Καθαρότητα), Carat (Καράτια). Από τα τέσσερα C, το κόψιμο (cut) είναι αυτό που έχει την πιο άμεση επίδραση από τον άνθρωπο. Τα άλλα υπαγορεύονται αποκλειστικά από τη φύση.

Cut (κόψιμο): Όταν μία πέτρα κόβεται σε εξαιρετες αναλογίες, το φως που μπαίνει στη πέτρα αναπηδά από τη μία πλευρά στην άλλη. Μετά, όλο αυτό το φως βγαίνει από την κορυφή της πέτρας σαν λάμψη ή φλόγα. Όταν μία πέτρα κόβεται επιφανειακά, με λανθασμένες γωνίες, όλο το φως που μπαίνει στη πέτρα διαρρέει από τη βάση. Αν μία πέτρα κόβεται βαθιά με λανθασμένες γωνίες, όπως και στο επιφανειακό

κόψιμο η πέτρα χάνει το φως που μπαίνει μέσα, αλλά από τα πλάγια της πέτρας. Μια καλά κομμένη πέτρα παίρνει το φως που μπαίνει μέσα, και αντανακλά προς τα έξω όμορφο άσπρο φως και όλα τα χρώματα του ουράνιου τόξου.

Color (χρώμα): Ενώ πολλά διαμάντια φαίνονται άχρωμα, σχεδόν όλα τα διαμάντια έχουν κάποιο χρώμα. Οι βαθμοί των χρωμάτων των διαμαντιών αρχίζουν από "D" και συνεχίζουν με όλο το αλφάβητο. Όσο πιο κοντά είναι το διαμάντι στο να είναι άχρωμο, τόσο σπανιότερο και πολυτιμότερο γίνεται. Έστω και ένα μόνο ψηφίο να αλλάξει στον βαθμό του χρώματος του διαμαντιού μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά η αξία του.

Clarity (καθαρότητα): Είναι η ένδειξη για την γνησιότητα των διαμαντιών. Σε όλα τα διαμάντια, εκτός από τα πιο σπάνια, μικρά ίχνη ορυκτών, μεθάνιο, ή άλλα στοιχεία παγιδεύτηκαν στο εσωτερικό, κατά τη διάρκεια της κρυσταλλοποίησης. Τεχνικά ονομάζονται εγκλείσματα, αλλά μπορείτε να τα θεωρείτε επίσης σαν “εκ γενετής” σημάδια μοναδικά σε κάθε πέτρα. Πολλά από αυτά τα εκ γενετής σημάδια δεν είναι ορατά στο γυμνό μάτι. Η καθαρότητα ενός διαμαντιού βαθμολογείται από πόσα, που, και πόσο μεγάλη έκταση πιάνουν αυτά τα εγκλείσματα. Φυσικά, όσο λιγότερα και μικρότερα, τόσο πολυτιμότερη γίνεται η πέτρα. Λιγότερο από το 1% όλων των διαμαντιών που έχουν βρεθεί ποτέ, δεν είχαν κανένα έγκλεισμα και μπορούν να ονομαστούν άψογα (flawless). [45]

Τα φυσικά διαμάντια ταξινομούνται από τον τύπο και την ποσότητα ακαθαρσιών-ατελειών που βρίσκονται μέσα τους. Έτσι υπάρχουν τέσσερις κύριοι τύποι διαμαντιών. Αυτοί είναι ο Ia, ο Ib, ο IIa και ο IIb. Ο Ia είναι ο πιο κοινός τύπος φυσικού διαμαντιού και περιέχει άζωτο μέχρι 0,3 %. Πολύ λίγα φυσικά διαμάντια περιέχουν λιγότερο από 0,1 % άζωτο και ανήκουν στον τύπο Ib. Σχεδόν όλα όμως τα συνθετικά διαμάντια ανήκουν στην κατηγορία αυτή. Τα διαμάντια τύπου Ib περιέχουν μέχρι 500 ppm άζωτο. Ο τύπος IIa είναι πολύ σπάνιος στην φύση. Αυτά τα διαμάντια περιέχουν τόσο λίγο άζωτο που αυτό δεν είναι εφικτό να ανιχνευτεί εύκολα χρησιμοποιώντας μεθόδους απορρόφησης υπέρυθρων ή υπεριώδων ακτινοβολιών. Τέλος ο τύπος IIb είναι επίσης πολύ σπάνιος στην φύση. Τέτοια διαμάντια περιέχουν πάρα πολύ λίγο άζωτο (ακόμα χαμηλότερο και από τον τύπο IIa), που ο κρύσταλλος τους είναι ουσιαστικά ένας ημιαγωγός τύπου “π”. [35, 36]

Carat weight (βάρος σε καράτια): Όπως με όλες τις πολύτιμες πέτρες, το βάρος και κατά συνέπεια το μέγεθος του διαμαντιού εκφράζεται σε καράτια. Ένα καράτι χωρίζεται σε 100 βαθμούς, έτσι ένα διαμάντι των 50 πόντων (.50ct) ορίζεται σαν μισό

καράτι. Το βάρος σε καράτια είναι και ο ευκολότερος παράγοντας να προσδιοριστεί σε ένα διαμάντι.[45]

Το διαμάντι είναι το σκληρότερο από όλα τα φυσικά σώματα. Η κλίμακα Mohs μετράει την σκληρότητα μιας πέτρας βασισμένη σε μία κλίμακα από το 1-10. Το διαμάντι είναι στο δέκα. Τα χαράζει όλα και δε χαράζεται από κανένα. Είναι ο πολυτιμότερος λίθος, γιατί έχει εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, είναι σπανιότατος στη φύση και η εξόρυξη όπως και η κατεργασία του παρουσιάζουν πολύ μεγάλες δυσκολίες. Όταν είναι εντελώς καθαρός, είναι διαυγής και άχρωμος. Αυτό όμως δε συμβαίνει πάντοτε. Συχνά είναι υποκίτρινος έως κίτρινος (πρόσμιξη με υδρογόνο-H), καστανός λευκός, γαλάζιος (πρόσμιξη με βόριο-B), κόκκινος, πορτοκαλής, μοβ πράσινος, γαλαζοπράσινος, μαύρος. Η ύπαρξη διάφορων ξένων ουσιών, κοιλοτήτων και άλλων ανωμαλιών δίνει και το ανάλογο χρώμα. Τα πιο ακάθαρτα διαμάντια είναι τα μαύρα με ποσοστό ξένων ουσιών μέχρι και 4%.

Το σχήμα των κρυστάλλων των διαμαντιών είναι πολυεδρικό. Έχουν την ιδιότητα να διαθλούν, να αντανακλούν και να σκορπίζουν το φως κι έτσι να παρουσιάζουν εξαιρετική λάμψη. Πολύ συχνά φωσφορίζουν και στο σκοτάδι. Οι αδάμαντες επίσης είναι κακοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Δεν προσβάλλονται από τα οξέα και σε θερμοκρασία ~800°C καίγονται και δίνουν διοξείδιο του άνθρακα.

Οι φυσικοί κρύσταλλοι του διαμαντιού, όταν βγαίνουν από τη γη, έχουν λίγες έδρες, θολές και κυρτές. Για να πάρει ένα διαμάντι τη μεγαλύτερη αξία του, πρέπει να αποκτήσει 64 έδρες. Το διαμάντι, εξαιτίας της μεγάλης του σκληρότητας, δε χρησιμοποιείται μόνο για κοσμήματα, αλλά και σε πολλές πρακτικές εφαρμογές.

Οι κατώτερης αξίας αδάμαντες, δηλαδή οι μικρότεροι, οι μαύροι και τα θραύσματα από την κατεργασία των μεγαλύτερων, χρησιμοποιούνται για τον οπλισμό των εργαλείων κοπής, χάραξης, και διάτρησης σκληρών αντικειμένων. Για την κατασκευή πολύ λεπτών συρμάτων, που χρησιμοποιούνται στις φωτιστικές λάμπες, το λιωμένο μέταλλο περνάει μέσα από μια μικρή τρύπα ενός διαμαντιού. Επίσης μικρά διαμάντια χρησιμοποιούνται σε γεωτρήματα για τη διάτρηση σκληρών πετρωμάτων. Μολονότι έχουν κατασκευαστεί συνθετικές λειαντικές ύλες εξίσου σκληρές με το διαμάντι, η σκόνη του διαμαντιού εξακολουθεί να είναι η καλύτερη λειαντική ουσία για σκληρά αντικείμενα από μέταλλο, γυαλί, βακελίτη και εβενίτη. [20]

Επίσης, εξαιτίας της μεγάλης διαφάνειάς του καθώς και της ισοτροπίας του, χρησιμοποιείται για την κατασκευή μικρών φακών για πολύ λεπτά οπτικά όργανα. Ακόμη τα τελευταία χρόνια, χάρη στις προαναφερθείσες ιδιότητές του, το διαμάντι

χρησιμοποιείται και σε εφαρμογές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων. Γενικά από την ετήσια παγκόσμια παραγωγή διαμαντιών περίπου το 1/3 αυτών προορίζεται για βιομηχανική χρήση ενώ το υπόλοιπο στην κοσμηματοποιία. [20, 35, 36,]

Το μεγαλύτερο διαμάντι, που βρέθηκε ως σήμερα, είναι ο περίφημος “Κουλλινάν”, που βρέθηκε το 1905 στο αδαμαντωρυχείο Πρεμιέ της Πραιτωρίας. Ζύγισε τότε 3.027 καράτια (622gr), είχε μέγεθος γροθιάς και ήταν κομμάτι κάποιου άλλου αρχικού, μεγαλύτερου, οκταεδρικού κρυστάλλου. Η αξία του εκτιμήθηκε τότε σε 62.000.000 φράγκα.[20]

5.1.2 Τεχνητά διαμάντια

Από πολλά χρόνια οι επιστήμονες προσπαθούν να παρασκευάσουν τεχνητά διαμάντια. Για πρώτη φορά το 1893 παρασκευάστηκαν τεχνητά διαμάντια από κάρβουνο. Άμορφος άνθρακας διαλύθηκε σε λιωμένο σίδηρο σε θερμοκρασία 3000 °C και ψύχθηκε απότομα σε ισχυρή πίεση. Το τεχνητό διαμάντι στην φυσική του μορφή έχει πάρα πολλές ατέλειες και ακαθαρσίες. [20]

Επί 50 σχεδόν χρόνια παράγονται με τεχνητό τρόπο διαμάντια, θερμαίνοντας και πιέζοντας τον γραφίτη χρησιμοποιώντας μια τεχνολογία που λέγεται H.P.H.T (High Pressure – High Temperature, υψηλή πίεση - υψηλή θερμοκρασία). Στη διεργασία αυτή γίνεται προσπάθεια να προσομοιαστούν οι όροι κάτω από τους οποίους το φυσικό διαμάντι διαμορφώνεται στη φύση. Στη H.P.H.T σύνθεση, γραφίτης και ένας μεταλλικός καταλύτης τοποθετούνται σε ένα υδραυλικό πιεστήριο κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Μετά την πάροδο μερικών ωρών ο γραφίτης μετατρέπεται σε διαμάντι. Τα προκύπτοντα διαμάντια είναι συνήθως μερικά χιλιοστόμετρα στο μέγεθος και συγκρινόμενα με τα φυσικά, τα H.P.H.T διαμάντια παρουσιάζουν πάρα πολλές ατέλειες και ακαθαρσίες, φθάνοντας τις μερικές χιλιάδες ανά τετραγωνικό χιλιοστό, που τα καθιστούν άχρηστα στην χρησιμοποίησή τους σε ηλεκτρονικές διατάξεις ή στην κοσμηματοποιία. Ωστόσο βέβαια είναι εξαιρετικά χρήσιμα σε κοπτικά εργαλεία και τρυπάνια. [35, 36, 46]

Πολύ πρόσφατα, αναπτύχθηκαν νέες τεχνικές στις οποίες απλοί κρύσταλλοι διαμαντιών εναποτέθηκαν πάνω σε ένα υπόστρωμα από την αέρια φάση χρησιμοποιώντας ένα πλάσμα υδρογονάνθρακα. Αλλά τα διαμάντια που δημιουργήθηκαν με αυτόν το τρόπο καλύπτονται από πολλούς κρυστάλλους σε διαφορετικούς προσανατολισμούς. Αυτό είναι ένα πρόβλημα λόγω του ότι τα όρια των κόκκων των

κρυστάλλων εμποδίζουν την απόδοση των ηλεκτρονικών. Αυτό το πρόβλημα λύθηκε συνδυάζοντας δύο τεχνικές, γνωστές από τη δεκαετία του 1980. Η προκύπτουσα τεχνική ονομάζεται “microwave plasma chemical vapour deposition” ή απλά “Chemical Vapor Deposition” (C.V.D) και αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια. Σε αυτήν χρησιμοποιήθηκαν μόρια μεθανίου εμπλουτισμένα με άνθρακα, που έσπασαν σε μικρά τμήματα και έτσι επέτρεψαν να τοποθετηθούν επιφανειακά. Έτσι κατασκεύασαν ευμεγέθεις κρυστάλλους διαμαντιού (από τα άτομα του άνθρακα) με ηλεκτρονικές ιδιότητες, που προβλέπονται από τη θεωρία.

Η νέα C.V.D τεχνική παράγει λεπτά, άφθαρτα και υψηλής ποιότητας φιλμ διαμαντιών. Ενώ προηγουμένως δημιουργούνταν μέσω της C.V.D σαν ένα μίγμα λεπτών κρυστάλλων που δεν συνδέονταν μεταξύ τους (υπήρχαν μεταξύ τους κάποια όρια), που εμπόδιζαν τα ηλεκτρόνια να κυλήσουν ανεμπόδιστα σαν ηλεκτρικό ρεύμα. Επίσης τα ολοκληρωμένα μικροκυκλώματα (chips) από διαμάντια μπορούν να δουλέψουν σε θερμοκρασίες εκατοντάδων βαθμών °C, ενώ οι συσκευές από πυρίτιο δουλεύουν μόνο κάτω από 150°C. Επιπλέον ένα άλλο πλεονέκτημα είναι πως τα νέα ολοκληρωμένα μικροκυκλώματα μπορούν να μεταφέρουν μεγαλύτερη ισχύ και να είναι μικρότερα από τα ολοκληρωμένα μικροκυκλώματα πυριτίου. [35, 36, 46]

Οι ερευνητές μέτρησαν μια ιδιότητα του συνθετικού τους διαμαντιού γνωστή σαν ευκινησία - μια σταθερά που συσχετίζει τη ταχύτητα του φορτίου φορέα (ένα ηλεκτρόνιο ή μια οπή) προς το ηλεκτρικό πεδίο που ωθεί το φορτίο φορέα. Ανακάλυψαν λοιπόν πως όταν το υπέβαλλαν σε χαμηλό ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια του διαμαντιού τους έχουν μια ευκινησία $4500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, ενώ οι οπές έχουν ευκινησία $3800 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Αυτό δείχνει πως τα διαμάντια έχουν μεγάλη δυναμική για ηλεκτρονικές συσκευές επειδή είναι σημαντικά μεγαλύτερες από την ευκινησία των ηλεκτρονίων και οπών στους ημιαγωγούς SiC και GaN, δύο ημιαγωγούς που αναπτύχθηκαν για προηγμένες ηλεκτρονικές συσκευές.[46]

5.2 Η Τεχνολογία DiaCell®

Τα ηλεκτρόδια BDD/Si συνίστανται, σύμφωνα και με το όνομά τους, από ένα λεπτό στρώμα διαμαντιού με πρόσμιξη βορίου πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου. Η γεωμετρία τους είναι κυκλική όταν χρησιμοποιούνται σε ένα DiaCell® αλλά μπορούν επίσης να είναι τετραγωνικοί ή και μεταβλητής γεωμετρίας σύμφωνα με τις ανάγκες της επεξεργασίας. Τα κύρια χαρακτηριστικά του υποστρώματος πυριτίου, αλλά και του

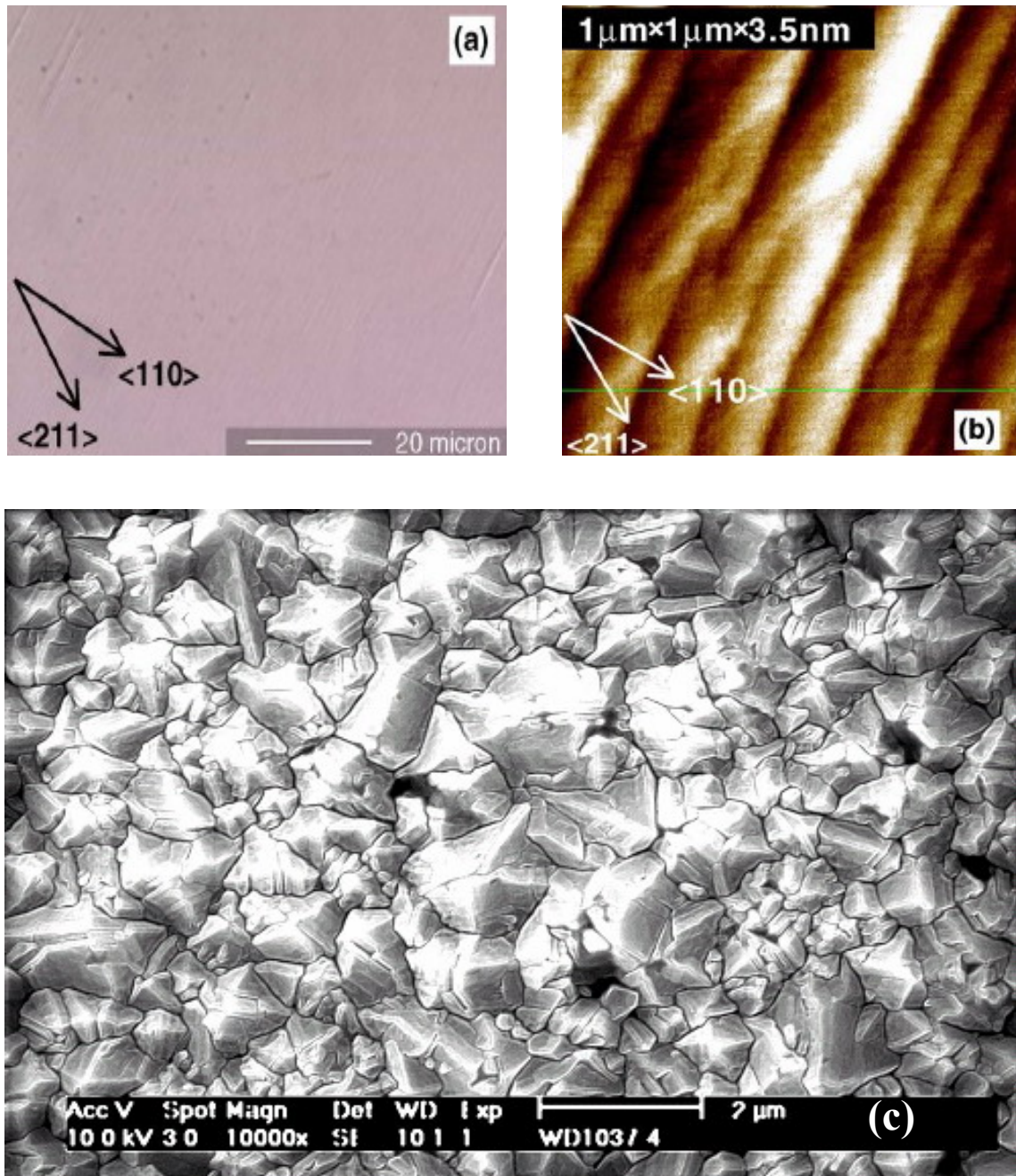
στρώματος του διαμαντιού που αποτελεί την ενεργό επιφάνεια του ηλεκτροδίου BDD/Si παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 5.1.[5]

Πίνακας 5.1: Κύρια Χαρακτηρίστηκα ηλεκτροδίων BDD/Si. [1]

Υπόστρωμα Πυριτίου (Si)		Επίστρωση Διαμαντιού	
Παράμετρος	Τιμή	Παράμετρος	Τιμή
Εξωτερική Διάμετρος	100mm	Πάχος	1-3μm
Πάχος	2mm	Ειδική αντίσταση	100-150mΩcm
Επιφάνεια	70cm ²	Πρόσμιξη	Βόριο
Ειδική αντίσταση	100mΩcm		

Η επεξεργασία του νερού χωρίς τη χρήση χημικών ουσιών και με χαμηλές ενεργειακές ανάγκες είναι ένας ουσιαστικός στόχος για τη βιώσιμη διαχείριση των ζωτικής σημασίας πόρων. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, η κατεργασία του νερού έχει γίνει όλο και περισσότερο σημαντική. Σήμερα μόνο η υψηλή τεχνολογία μπορεί να φέρει πρόοδο στον τομέα αυτόν.

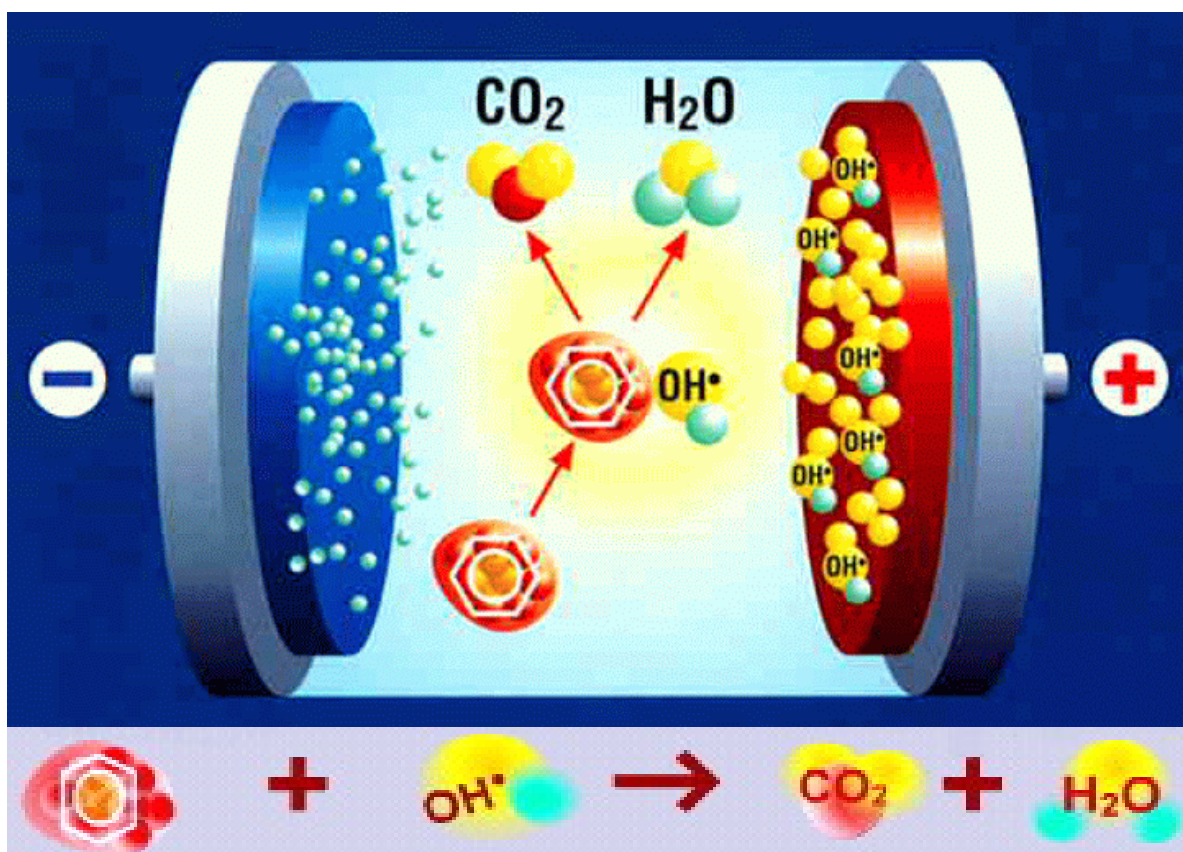
Τα ηλεκτρόδια της Adamant[®] έχουν τεράστια δυνατότητα όταν χρησιμοποιούνται ως βασικά συστατικά σε κατάλληλες ηλεκτροχημικές μεθόδους, είτε στη διαδικασία είτε τις αναλυτικές εφαρμογές. Οι υψηλές δυνατότητες πλεονάσματος στις οποίες το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και μειώνεται σε υδρογόνο αφήνει αρκετό χώρο για πολλές ενδιαφέρουσες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, για την κατεργασία του νερού με εφαρμογή της τεχνολογίας DiaCell[®]. Αυτή η μοναδική ηλεκτροχημική ιδιότητα του διαμαντιού μαζί με την εξαιρετικά υψηλή σταθερότητά σε ακραία pH, θερμοκρασίες και χημικές ουσίες, κάνουν αυτό το υλικό να έχει μεγάλο ενδιαφέρον επίσης για τις ανόργανες και οργανικές χημικές συνθέσεις. [5]



Σχήμα 5.1: Επιφάνεια ηλεκτροδίου BDD/Si όπως φαίνεται από οπτικό (a) και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (b,c). [12, 30]

5.2.1 Ηλεκτροχημικές ιδιαιτερότητες

Μια ηλεκτροχημική τεχνολογία - η ηλεκτροχημική διεργασία προηγμένης οξείδωσης - βασισμένη στα ηλεκτρόδια της Adamant[®], τα DiaCell[®], επιτρέπει την παραγωγή μικτών οξειδωτικών (π.χ χλώριο, όζον, υπεροξείδιο υδρογόνου, ρίζες υδροξυλίου και άλλα) χωρίς την προσθήκη χημικών ουσιών. Αυτά τα οξειδωτικά αντιπροσωπεύουν μια απλή, γρήγορη, καθαρή και οικονομική τεχνολογία για την απολύμανση του νερού αποτελεσματικά με μείωση των χημικών ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα (Σχήμα 5.2).

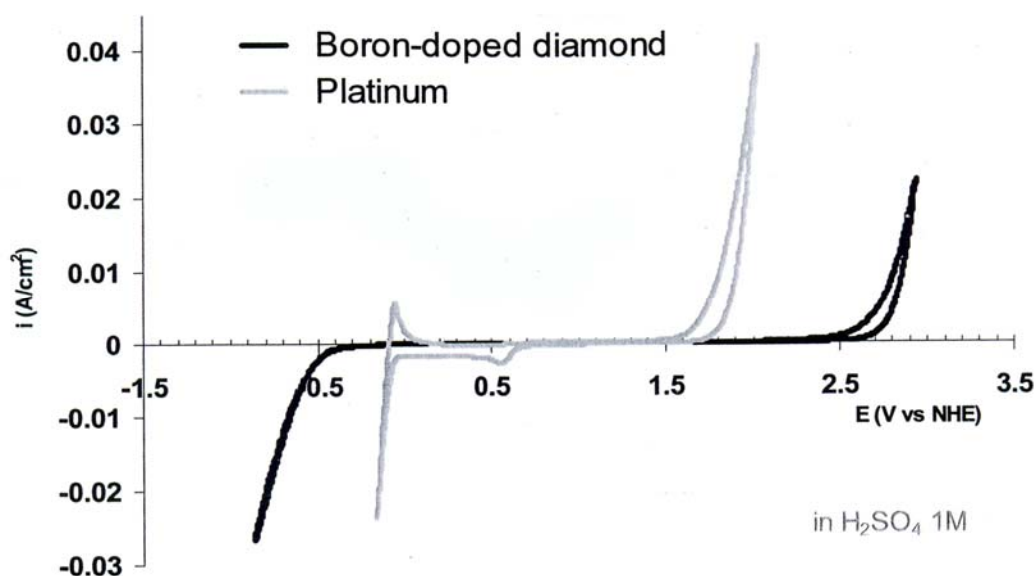


Σχήμα 5.2: Απεικόνιση της μείωσης των χημικών ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα [12]

Τα ηλεκτρόδια DiaCell[®] προσδιορίζονται από τρία κύρια χαρακτηριστικά που τα κάνουν τόσο χρήσιμα στην επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων. Αυτά είναι [35, 36]:

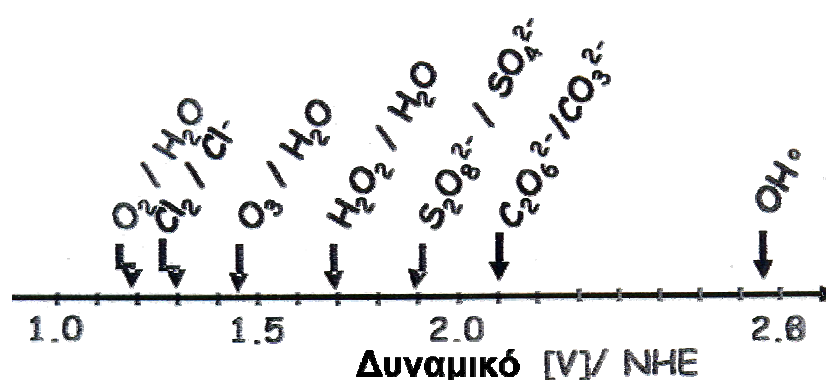
1. Μεγάλο εύρος λειτουργίας, μεγαλύτερο από 4 Volt. Πράγμα που επιτρέπει την παραγωγή πολλών ισχυρών οξειδωτικών που δεν μπορούν να παραχθούν χρησιμοποιώντας άλλες μεθόδους
2. Υψηλή χημική σταθερότητα ακόμη και σε ισχυρά όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον
3. Μια μη-δηλητηριαζόμενη επιφάνεια χάρη στην αντιστροφή πολικότητας

Η κύρια ωστόσο ιδιαιτερότητα των ηλεκτροδίων BDD/Si είναι το εξαιρετικά ευρύ φάσμα λειτουργίας τους, το οποίο μπορεί να ξεκινήσει από τα -1.5V στην καθοδική πόλωση και να επεκταθεί στα 3V στην ανοδική πόλωση (Σχήμα 5.3). [5]



Σχήμα 5.3: Φάσμα λειτουργίας των ηλεκτροδίων BDD/Si. [5]

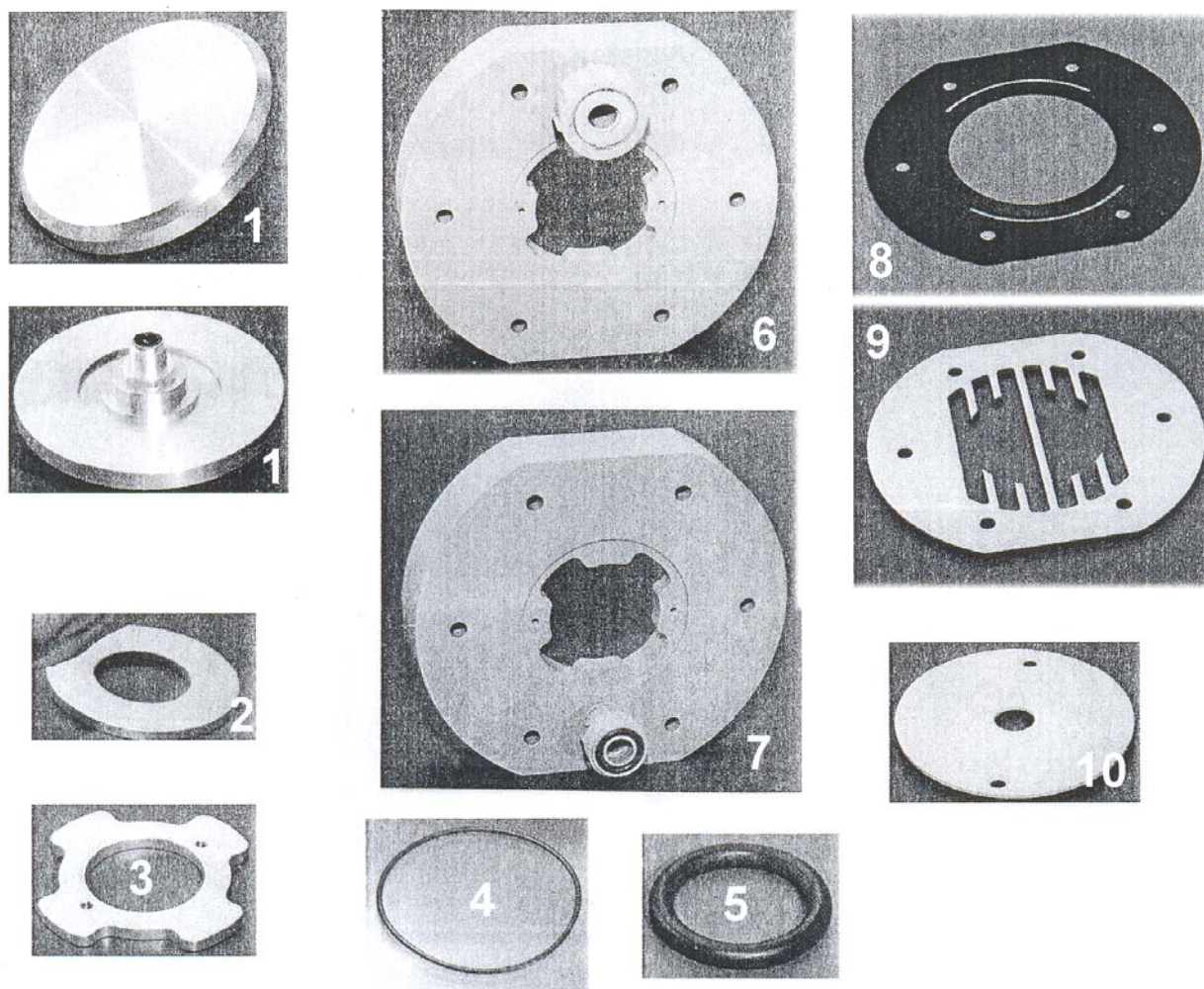
Αυτό το ευρύ φάσμα λειτουργίας κάνει πιθανό να επιτευχθούν καθοδικά και ανοδικά δυναμικά απρόσιτα με άλλα ηλεκτρόδια. Επιπλέον παραγάγει ένα πλήθος ενεργών στοιχείων που επιτρέπουν μια αποτελεσματική επεξεργασία Υπό ορισμένους όρους υπάρχει έντονη παραγωγή ριζών OH^\bullet , οι οποίες είναι τα πιο ενεργά στοιχεία που μπορούν να παραχθούν από την ηλεκτρόλυση (Σχήμα 5.4). [5]



Σχήμα 5.4: Ενεργά στοιχεία που μπορούν να παραχθούν από την ηλεκτρόλυση. [5]

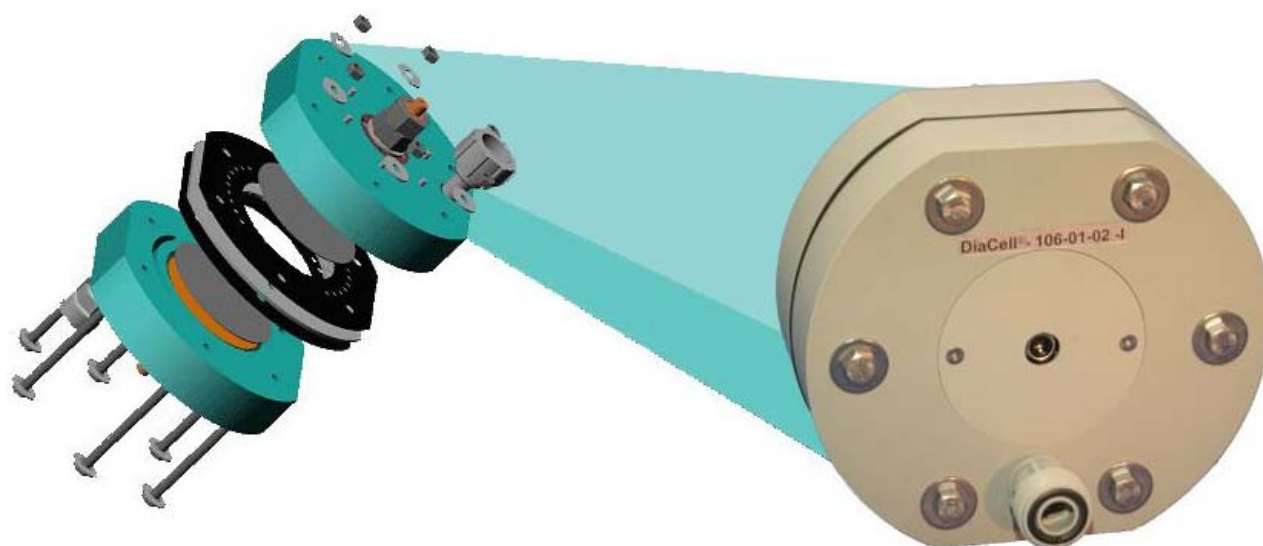
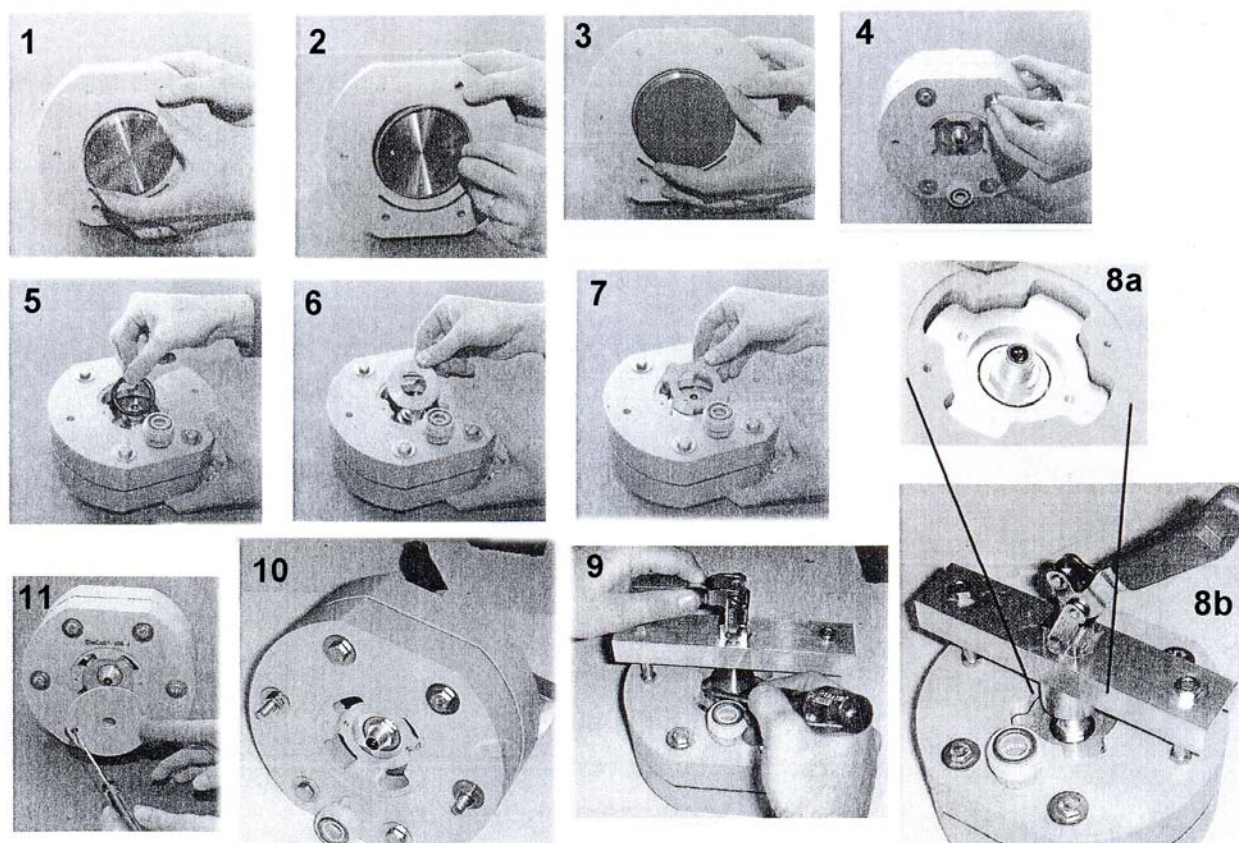
5.2.2 Η Μονάδα DiaCell®

Τα κελιά ηλεκτρόλυσης DiaCells® συνίστανται από διάφορα εξαρτήματα έτσι ώστε να αποτελούν μια ευκίνητη, φορητή και συμπαγή μονάδα (Σχήμα 5.5).



Σχήμα 5.5: 1.Υποστήριγμα ηλεκτροδίου, 2.Ροδέλα 60mm, 3.Σταυρός 78mm, 4.Δακτύλιος στεγανοποίησης 94*3mm, 5.Δακτύλιος στεγανοποίησης 38*7mm, 6.Συσκευή συγκράτησης ηλεκτροδίου (Είσοδος), 7.Συσκευή συγκράτησης ηλεκτροδίου (Εξοδος), 8.Φλάντζα, 9.Εξάρτημα δημιουργίας διαστήματος 10mm PP, 10.PP 89.9mm κάλυμμα. [2]

Τα μέρη σε επαφή με το προς επεξεργασία ρευστό είναι από πολυπροπυλένιο (PP) ή ελαστομερές προκειμένου να εγγυηθεί η μακροζωία τους. Ο τρόπος συναρμολόγησης ενός τυπικού κελιού ηλεκτρόλυσης DiaCell παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6. [5]



Σχήμα 5.6: Συναρμολόγηση DiaCell® σε 11 βασικά βήματα. [2, 12]

5.3 Λειτουργία DiaCell®

Η μονάδα DiaCell® είναι ένα ηλεκτρολυτικό κελί που το διασχίζουν δύο ρεύματα. Το πρώτο ρεύμα είναι υδραυλικό και το δεύτερο είναι ηλεκτρικό. Η καλή λειτουργία του της μονάδας μπορεί να εξασφαλιστεί διατηρώντας μέσα στα όρια της λειτουργίας κάθε ένα από τα προαναφερθέν ρεύματα.[5]

5.3.1 Υδραυλικό ρεύμα

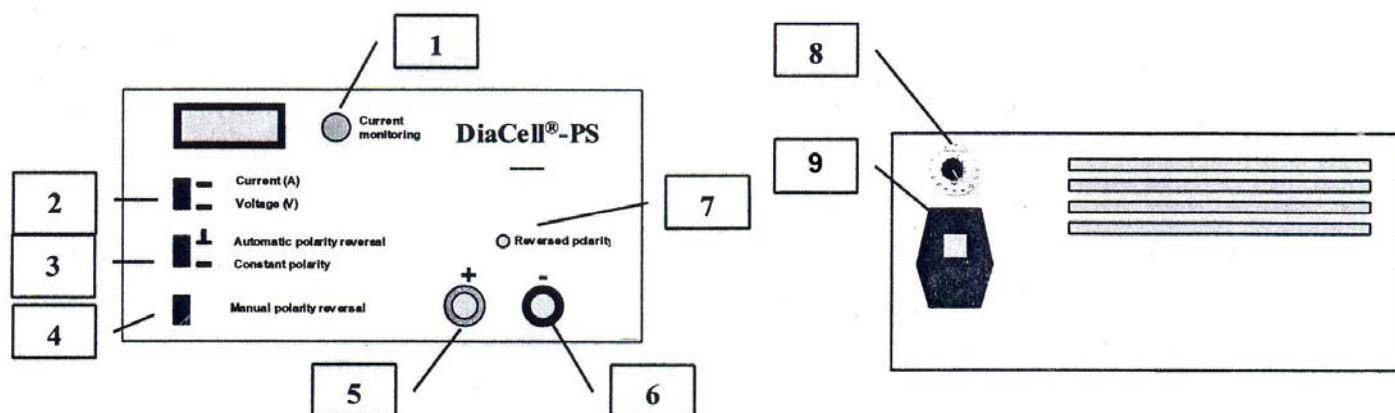
Η είσοδος της τροφοδοσίας του κελιού γίνεται μέσω ενός κυκλικού αρσενικού δακτυλίου που βρίσκεται σε χαμηλή θέση ενώ η έξοδος του είναι από την άλλη πλευρά σε υψηλή θέση έτσι ώστε να υποστηρίζει την εκκένωση των τυχόν παραχθέντων αερίων. Μόλις γίνουν οι απαραίτητες αυτές συνδέσεις, το ξεκίνημα της αντλίας μπορεί να γίνει χωρίς οποιαδήποτε ιδιαίτερη προφύλαξη, εκτός από την περίπτωση που μπορεί να οδηγήσει σε μια σχετική πίεση πάνω από τα 6 bar, που είναι το όριο πίεσης κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού.

Στην περίπτωση ενός DiaCell® με πολλά τμήματα ηλεκτρόλυσης, το υδραυλικό ρεύμα κυκλοφορεί με παράλληλο τρόπο προκειμένου να εγγυηθεί μια ομοιόμορφη διανομή των ροών μέσω όλων των τμημάτων. Το πάχος των τμημάτων καθορίζεται σύμφωνα με τους κινδύνους δημιουργίας ιζημάτων ή μορίων, τα οποία θα εμποδίσουν τα κανάλια διανομής. Επίσης το πάχος των διαμερισμάτων αντιστοιχεί και στο πάχος του στρώματος του ρευστού μεταξύ των ηλεκτροδίων. Έτσι ενδεχόμενη αύξησή του θα οδηγήσει σε μεγαλύτερη ενεργειακή απαίτηση για ένα δεδομένο ρεύμα.[5]

5.3.2 Ηλεκτρικές συνδέσεις

Αφού το κελί συνδεθεί υδραυλικά μπορεί στην συνέχεια να συνδεθεί και ηλεκτρικά. Ο θετικός (+) και αρνητικός (-) πόλος της ηλεκτρικής παροχής μπορεί να συνδεθεί και με τους δύο συνδετήρες του DiaCell® χωρίς ιδιαίτερη σειρά. Αρκεί τα χρησιμοποιημένα ηλεκτρόδια να είναι BDD/Si. Η παροχή ηλεκτρικού ρεύματος πρέπει να προσδίδει ένα συνεχές ρεύμα έντασης μικρότερης από 100A και τάσης μεταξύ των ηλεκτρικών συνδέσεων χαμηλότερης από 48V. Οι αντιστροφές της πολικότητας μπορούν να γίνουν οποιαδήποτε στιγμή κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας χωρίς να πρέπει να

σταματήσει η υδραυλική ροή. Το τροφοδοτικό παροχής ηλεκτρικού ρεύματος (Σχήμα 5.7) είναι εξοπλισμένο με ενσωματωμένο σύστημα αντιστροφής της πολικότητας, είτε αυτόματης, είτε χειροκίνητης. [5]



Σχήμα 5.7: 1.Ρυθμιστής έντασης ρεύματος, 2.Διακόπτης ένδειξης έντασης/τάσης ρεύματος, 3.Διακόπτης επιλογής αυτόματης εναλλαγής πολικότητας ή σταθερής πολικότητας, 4.Χειροκίνητη εναλλαγή πολικότητας, 5.Βίσμα καθόδου, 6.Βίσμα ανόδου, 7.Ένδειξη εναλλαγής πολικότητας, 8.Διακόπτης ρύθμισης του χρόνου εναλλαγής πολικότητας, 9.Κεντρικός διακόπτης ρεύματος. [3]

Στον παρακάτω Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του τροφοδοτικού που παρέχει με ηλεκτρικό ρεύμα το ηλεκτρολυτικό κελί.

Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά τροφοδοτικού ηλεκτρικού ρεύματος. [3]

DiaCell®-PS	500	1000	1500
Τάση ρεύματος εξόδου	48V		
Ένταση ρεύματος εξόδου	10A	19A	28.5A
Ισχύς εξόδου	480W	912W	1368W
Αποδοτικότητα	86%		
Ένταση/Τάση ρεύματος τροφοδοσίας	3.5A/230V	7A/230V	10.5A/230V
Παράγοντας Ισχύς	0.95/230VAC – 50Hz		
Βάρος	7.1 Kg	9.3 Kg	11.5 Kg
Θερμοκρασία, υγρασία λειτουργίας	-20°C~+85°C, 10%~95% RH		

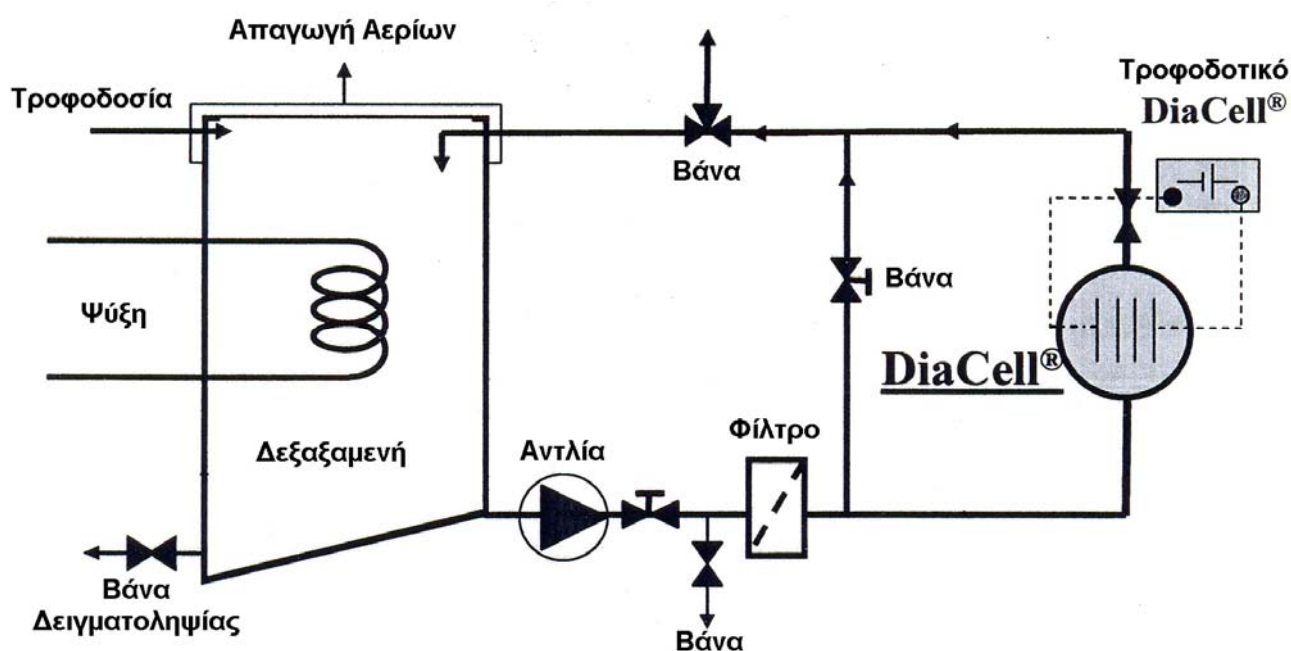
5.3.3 Προφυλάξεις

Μια δεδομένη ηλεκτροχημική επεξεργασία αντιστοιχεί σε ένα ρεύμα που εφαρμόζεται ανά μονάδα του χρόνου και αυτό μπορεί να είναι δυνατό υπό τους όρους της πυκνότητας του ρεύματος σε σχέση με την ποιότητα του προς επεξεργασία ρευστού και του υδραυλικού ρεύματος. Η διαμόρφωση του κελιού πρέπει να γίνεται σε σχέση με την ποιότητα του ρευστού που επεξεργάζεται καθώς επίσης και του ρυθμού ροής που πρέπει να το διασχίσουν.

Στο σημείο αυτό πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή σε δύο πολύ σημαντικούς παράγοντες. Αυτοί είναι: 1. Το κελί παρέχεται αρχικά υδραυλικά με το προς επεξεργασία υγρό και στην συνέχεια τροφοδοτείται με ηλεκτρικό ρεύμα! 2. Το κελί τροφοδοτείται υδραυλικά μόνο με ρευστά θερμοκρασίας μικρότερης των 35°C! [5]

5.3.4 Μονάδα Επεξεργασίας

Το σχέδιο μιας μονάδας επεξεργασίας είτε αυτή είναι βιομηχανική, είτε πειραματική πρέπει να διατηρεί την αρχή του παρακάτω Σχήματος 5.8. Η έλλειψη κάποιου στοιχείου μπορεί να οδηγήσει σε ασυνήθιστη λειτουργία ή ακόμα και σε ζημιά στον εξοπλισμό. [5]



Σχήμα 5.8: Τυπική Μονάδα επεξεργασίας. [5]

Σύμφωνα με Σχήμα 5.8 κατασκευάστηκε από την ‘Εργαλειοτεχνική Κρήτης – Εμμανουήλ Μπενιουδάκης Α.Ε.’ η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία του αποβλήτου. Αυτή παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα 5.9.



Σχήμα 5.9: Πειραματική Διάταξη

5.3.5 Περιγραφή και λειτουργία

Τα κύρια στοιχεία της μονάδας επεξεργασίας είναι η δεξαμενή με ενσωματωμένο σύστημα ψύξης, η αντλία τροφοδοσίας και το φίλτρο.

Η δεξαμενή, η οποία πρέπει να είναι από αδρανή υλικό (προπυλένιο-PP), επιτρέπει να αποθηκευτεί ολόκληρος ο όγκος του ρευστού που επεξεργάζεται. Επιτρέπει επίσης την εκκένωση των αερίων που παράγονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και πρέπει να περιέχει σύστημα ψύξης ώστε να διατηρεί την θερμοκρασία του ρευστού κάτω από τους 35°C. Επιπλέον η δεξαμενή πρέπει να εξοπλίζεται και με κάποιο σύστημα αποστράγγισης.

Η αντλία πρέπει και αυτή να αποτελείται κατά προτίμηση από αδρανή υλικά και να μπορεί να ανταπεξέλθει στις απαιτούμενες υδραυλικές παροχές. Τα χαρακτηριστικά της αντλίας που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά Αντλίας

Παροχή~1200 lt/hr	0,5 Hp	Hm 20/10	1 MP
0,37 Kw	230 V	2,5 A	50 Hz
3.000 rpm	Cl. F, S1	IP 44	12 μ F/450 v

Τέλος σημαντικό εξάρτημα είναι το φίλτρο, το οποίο αποτρέπει την εισαγωγή μεγάλων μορίων ή στερεών στοιχείων, που μπορούν να εμποδίσουν τα υδραυλικά κανάλια, στα ηλεκτροχημικά διαμερίσματα του κελιού. [5]

5.3.6 Παράμετροι επεξεργασίας

Η υδραυλική ροή πρέπει να διατηρηθεί σε μια αξία πλησίον σε αυτή που δίνεται για κάθε DiaCell[®] σύμφωνα με το πάχος του κελιού. Έτσι ο ελάχιστος ρυθμός ροής που επιτρέπεται για ένα DiaCell[®] πάχους 10mm είναι 1000lt/h. Παρατηρείται λοιπόν πως η αντλία πληρεί την προϋπόθεση αυτή. Μια πάρα πολύ αδύνατη υδραυλική ροή περιορίζει την κινητική της αντίδρασης στις επιφάνειες ηλεκτροδίων και οδηγεί σε κακή απαγωγή των αερίων που μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μικρές εκρήξεις μέσα στο κελί.

Η πίεση πρέπει και αυτή να διατηρείται υπό έλεγχο ώστε να αποφευχθεί η θραύση των ηλεκτροδίων ή άλλων μερών της μονάδας επεξεργασίας. Εάν οι συνθήκες (ηλεκτρική ισχύς, θερμοκρασία, είδος ρευστού) είναι σταθερές, η πίεση πρέπει να παραμείνει και αυτή αμετάβλητη. Εάν μεταβάλλεται, θα είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί η αιτία ώστε να αποτραπεί κάποια ενδεχόμενη ζημία.

Μια επεξεργασία αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρικό φορτίο που εφαρμόζεται ανά μονάδα όγκου διαλύματος (Ah/lt). Οι περισσότερες από τις επεξεργασίες γίνονται με τον καθορισμό της τιμής του ρεύματος. Θα ήταν καλό να αναφέρουμε πως μέρος του ρεύματος χρησιμοποιείται για την παραγωγή οξυγόνου στην άνοδο. Κατά τη διάρκεια μιας επεξεργασίας σε ένα κλειστό κύκλωμα, το ρεύμα μπορεί να ελεγχθεί σύμφωνα με κάποιο πρόγραμμα ή σύμφωνα με προκαθορισμένα βήματα. Κατά τη διάρκεια μιας συνεχούς επεξεργασίας, το ρεύμα πρέπει να καθοριστεί σύμφωνα με το υγρό που επεξεργάζεται και ειδικότερα σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων που οξειδώνονται ή μειώνονται.

Η τάση συσχετίζεται άμεσα με το ρεύμα και με τις συνθήκες επεξεργασίας. Κυρίως όμως σχετίζεται με την διαμόρφωση του DiaCell[®] και το προς επεξεργασία ρευστό. Η συνεχή παρατήρησή του κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας είναι ένα από τα βασικά στοιχεία για τον έλεγχο της καλής λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης. [5]

5.3.7 Παράμετροι μέτρησης

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του ρευστού (mS/cm) εκφράζει την ικανότητα του ρευστού να διευθυνθεί το ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων και αντιπροσωπεύει ένα από τα σημαντικότερα στοιχεία για την παρακολούθηση της εξέλιξης της επεξεργασίας.

Η Θερμοκρασία του ρευστού διαδραματίζει έναν βασικό ρόλο στους υδραυλικές συνθήκες αφού ενεργεί έντονα στο ιξώδες του ρευστού. Επίσης για λόγους μηχανικής σταθερότητας του κελιού πρέπει να διατηρείται κάτω από τους 35°C. Ειδικά σε περίπτωση επεξεργασίας αποβλήτων αποχέτευσης, η πάρα πολύ υψηλή θερμοκρασία θα μπορούσε να παραγάγει, με την αποβολή των αερίων, μια επίδραση απογύμνωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC), η οποία θα είχε επιπτώσεις στο γενικό αποτέλεσμα της διαδικασίας.

Το pH είναι επίσης μια από τις κυριότερες παραμέτρους για την παρακολούθηση της επεξεργασίας γιατί δίνει πληροφορίες για τις αντιδράσεις που παράγονται από την ηλεκτρόλυση.

Η μέτρηση του COD (Chemical Oxygen Demand - Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου) του ρευστού επιτρέπει την παρακολούθηση της εξέλιξης του οργανικού φορτίου του διαλύματος που οξειδώνεται, ειδικότερα στις περιπτώσεις της επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων αποχέτευσης, για τα οποία στόχος είναι η μείωση του COD.

Οι οπτικές και οσφρητικές παρατηρήσεις μπορούν επίσης να μας δώσουν αρκετές πληροφορίες. Αυτές βέβαια είναι μόνο ποιοτικές αλλά βοηθούν να καταλάβουν καλύτερα τις αντιδράσεις που προκαλούνται από την ηλεκτρόλυση και ειδικά να ελέγξουν την εξέλιξη της επεξεργασίας του ρευστού και της γενικής διαδικασίας.

Η μέτρηση του χρόνου κατά τη διάρκεια της δοκιμής, μεταξύ κάθε σταδίου, είναι σημαντική ώστε να υπολογιστεί το φορτίο (Ah) και η αποδοτικότητα του στην επεξεργασία.

Η μέτρηση του όγκου του διαλύματος είναι και αυτή απαραίτητη για να υπολογίσει η ισχύς ανά μονάδα όγκου κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και κατόπιν η αποδοτικότητα της επεξεργασίας. Για μια λειτουργία στο κλειστό κύκλωμα, θα πρέπει να καθοριστεί ο συνολικός εφαρμοσμένος όγκος (δεξαμενή + σωλήνες) με προσοχή, εάν είναι απαραίτητο, στον όγκο των δειγμάτων που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. [5]

5.3.8 Πραγματοποίηση της δοκιμής

Καταρχήν, η ποιότητα του ρευστού που αντιμετωπίζεται και οι στόχοι της επεξεργασίας πρέπει να καθοριστούν σαφώς. Μόλις επιτευχθούν και τα δύο αυτά στάδια, οι διαστάσεις του DiaCell[®] μπορούν να αποφασιστούν. Κανονικά αυτό πρέπει να γίνεται πριν από την απόκτηση του εξοπλισμού. Η επιτυχία και η αποδοτικότητα της επεξεργασίας εξαρτώνται συνήθως από τους όρους λειτουργίας που εφαρμόζονται και στο πρόγραμμα επεξεργασίας.

Κατά το ξεκίνημα της επεξεργασίας πρέπει να γίνεται υδραυλική δοκιμή. Ιδιαίτερος πριν από την επεξεργασία, προκειμένου να σιγουρευτούν ότι οι συνδέσεις είναι καλά τοποθετημένες και ότι ολόκληρος ο εξοπλισμός είναι στην κατάλληλη κατάσταση λειτουργίας. Μόλις ικανοποιηθούν οι υδραυλικοί όροι, πρέπει επίσης να παρθεί ένα δείγμα του αρχικού διαλύματος, ειδικά σε περίπτωση επεξεργασίας στο κλειστό κύκλωμα. Μόλις γίνουν αυτές οι διαδικασίες, μπορεί να αρχίσει να εφαρμόζεται το ρεύμα.

Η επιτυχία της επεξεργασίας εξαρτάται έντονα από τον συνεχή έλεγχο των παραμέτρων και το προκαθορισμένο πρόγραμμα της επεξεργασίας. Ο ρόλος του χειριστή, καθώς επίσης και η επιμελής παρακολούθηση του είναι σημαντικά ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας της επεξεργασίας.

Το σταμάτημα της μονάδας πρέπει να γίνεται κατά αντίστροφη σειρά από αυτή του ξεκινήματος. Επομένως, πρώτα γίνεται παύση της παροχής του ηλεκτρικού ρεύματος και έπειτα σβήσιμο της αντλίας. Καθαρισμός του DiaCell[®] συστήνεται πριν προχωρήσουμε σε μια δεύτερη επεξεργασία. Ο καθαρισμός του DiaCell[®] μπορεί να γίνει με νερό και με 4 αντιστροφές πολικότητας στα 100 mA/cm². [5]

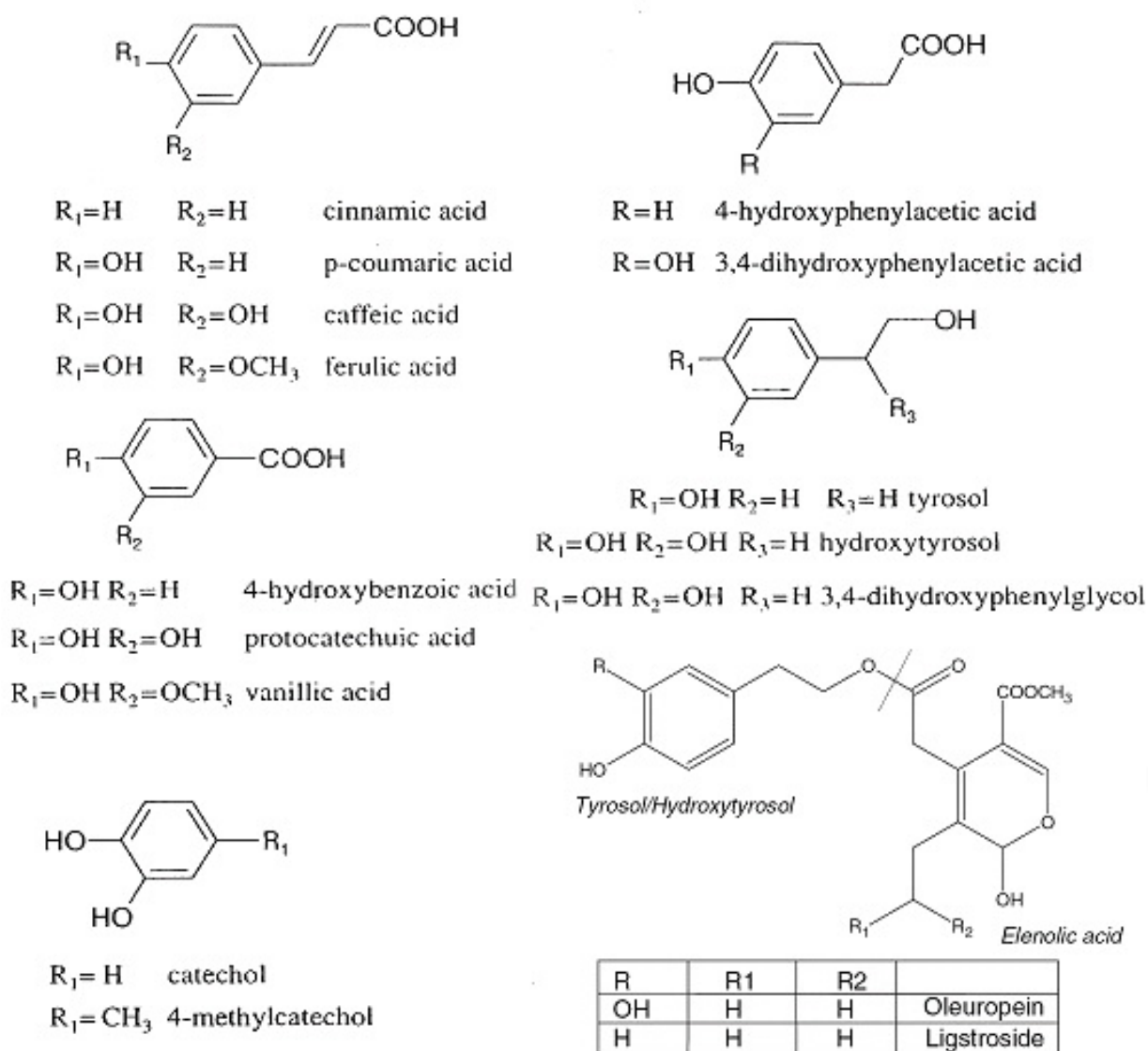
5.3.9 Συμπεράσματα

Τα ηλεκτρόδια BDD/Si και τα DiaCells[®] αναπτύσσονται ώστε να εκτελέσουν αποτελεσματικές ηλεκτροχημικές επεξεργασίες υπό τους καλύτερους όρους. Εντούτοις, σύμφωνα με τις διάφορες περιπτώσεις της εφαρμογής τους, ο σχεδιασμός πρέπει να προσαρμοστεί, προκειμένου να αποφευχθούν οι απώλειες αποδοτικότητας. Δεδομένου ότι ο καθορισμός του εξοπλισμού είναι σημαντικός, η συνεχή παρακολούθηση των λειτουργικών παραμέτρων απαιτείται για να εξασφαλίσει μια καλή εξέλιξη της επεξεργασίας και τη μακροζωία της μονάδας επεξεργασίας. [5]

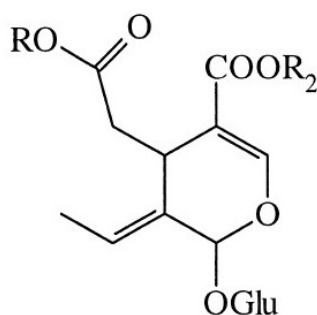
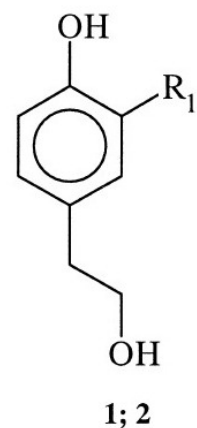
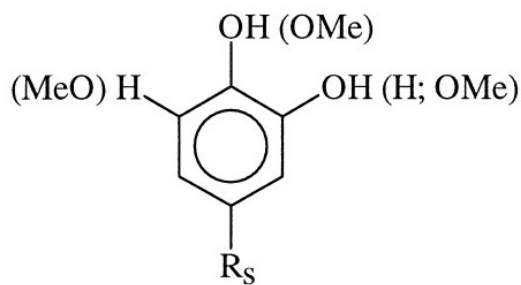
6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

6.1 Φαινόλες

Οι φαινολικές ενώσεις υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες στα φύλλα και τους καρπούς του ελαιόδεντρου. Ανάμεσά τους πιο σημαντική είναι η ολευροπείνη, καθώς και αρκετά φλαβονοειδή. Είναι επίσης γνωστό ότι οι φαινολικές ενώσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντιοξειδωτική δραστηριότητα και την θρεπτική ικανότητα του ελαιόλαδου. Στην κατηγορία των φαινολικών ενώσεων ανήκουν πολλές οργανικές ουσίες, με κοινό χαρακτηριστικό τον αρωματικό δακτύλιο που περιέχει έναν ή περισσότερους υποκαταστάτες υδροξυλίου και μια λειτουργική ομάδα (Σχήματα 6.1 & 6.2).

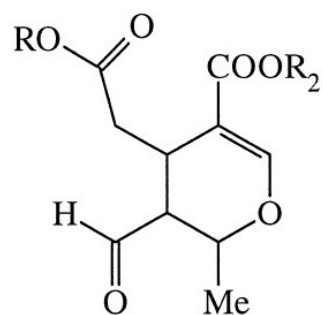


Σχήμα 6.1: Μοριακή δομή των πολυφαινολών που υπάρχουν στην ελιά [29]



A

13; 14; 17; 18



B

15; 16; 19

1 Tyrosol , R₁=H

2 Hydroxytyrosol , R₁=OH

3 Caffeic acid

4 Homovanillic acid

5 Syringic acid

6 p-Coumaric acid

7 Ferulic acid

8 Sinapic acid

9 o-Coumaric acid

10 Protocatechuic acid

11 p-Hydroxybenzoic

12 Vanillic acid

13 Oleuropein, R=1; R₂=Me

14 Ligstroside, R=2; R₂=Me

15 Hydroxytyrosilelenolate, R=1; R₂=Me

16 Tyrosilelenolate, R=2; R₂=Me

17 Oleoside 11-methylester, R=H; R₂=Me

18 Oleoside, R=H; R₂=H

19 Elenolic acid, R=H; R₂=Me

Σχήμα 6.2: Μοριακή δομή των πολυφαινολών που υπάρχουν στην ελιά [32]

Οι φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στα απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία βρώσιμης ελιάς περιλαμβάνουν φαινολικά οξέα, φαινυλικές αλκοόλες, σεκοϊριδοειδή και φλαβονοειδή. Μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες: στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα απλά φαινολικά μόρια, οι ταννίνες χαμηλού μοριακού βάρους και τα φλαβονοειδή. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι πολυφαινόλες, που προκύπτουν από τον πολυμερισμό και την αυτοοξειδωση των

ενώσεων της πρώτης κατηγορίας. Πρόκειται για σκουρόχρωμα πολυμερή τα οποία προσδίδουν κυρίως το χρώμα στο απόβλητο. Από μετρήσεις που έγιναν σε μαύρες ελιές Καλαμών βρέθηκε ότι το συνολικό περιεχόμενο σε πολυφαινόλες ανέρχεται στα 155mg ανά 100gr σάρκας και 234mg ανά 100gr πυρήνα αντίστοιχα. [8]

Το απόβλητο περιέχει σχετικά υψηλές ποσότητες φλαβονοειδών. Τα φλαβονοειδή είναι πολυμερή μόρια με διάταξη δυο βενζολικών δακτυλίων που ενώνονται από μια ευθεία ανθρακική αλυσίδα. Τα κύρια φλαβονοειδή είναι: apigenin, cyaniding flavone, anthocyanin, luteolin, luteolin7-glucoside και quercetin.

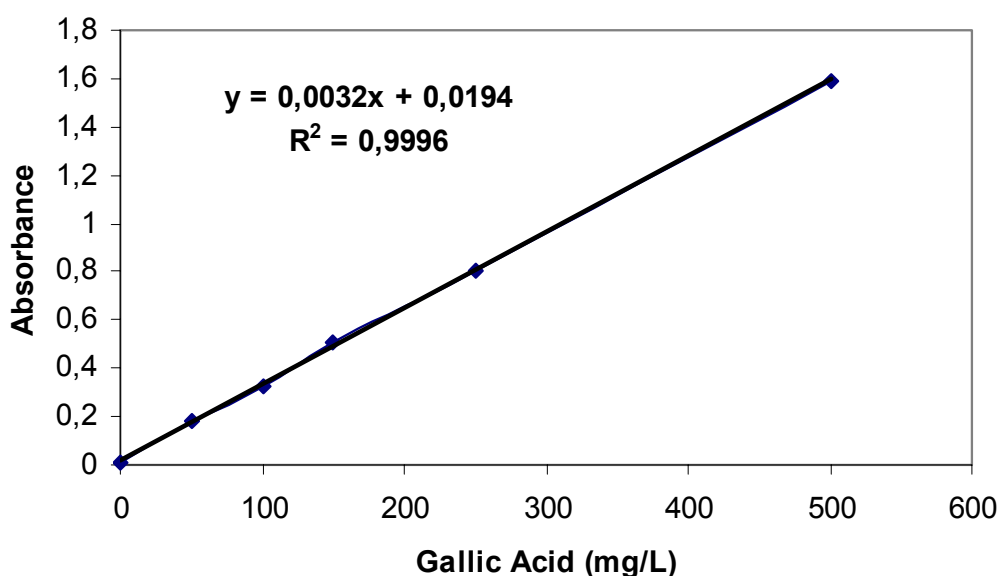
Τα κύρια φαινολικά οξέα είναι το συριγλικό, το p-υδροξυφαινυλοξικό, το βανιλλικό, το βερατρικό, το καφεϊκό, το p-κουμαρικό και το σινναμικό οξύ. Μια κατηγορία φαινολικών ενώσεων είναι τα παράγωγα του σινναμικού οξέος, όπως το καφεϊκό και το κουμαρικό οξύ, μια άλλη κατηγορία είναι τα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος, όπως το πρωτοκατεχουϊκό οξύ (protocatechuic), η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη. Η υδροξυτυροσόλη προέρχεται από την υδρόλυση της ολευροπαΐνης κατά τη διεργασία άλεσης. Οι φαινολικές ενώσεις είναι υδατοδιαλυτές και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη ποικιλία ως προς το είδος και την ποσότητα τους ανάλογα με τον τόπο προέλευσης.

Διάφορες αναλυτικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση των φαινολικών ενώσεων σε διάφορα απόβλητα. Η πρώτη αναγνωρισμένη μέθοδος είναι η χρωματομετρική μέθοδος που βασίζεται στο αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Η μέθοδος αυτή είναι απλή στην εφαρμογή της αλλά χαρακτηρίζεται από μικρή εξειδίκευση. Είναι γνωστό ότι η απόκριση των διαφόρων φαινολών στο αντιδραστήριο Folin είναι σημαντικά διαφορετική από ένωση σε ένωση, και άρα η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για την ακριβή μέτρηση του φαινολικού περιεχομένου.[32]

6.1.1 Μέτρηση φαινολών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu

Ο προσδιορισμός των φαινολών βασίζεται στην διαφορετική απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φαινολών (ως γαλλικό οξύ) κατά την ανάμιξη τους με το αντιδραστήριο Folin. Η διαφορετική συγκέντρωση των φαινολών έχει ως αποτέλεσμα τα διαλύματα να διακρίνονται κάθε φορά από διαφορετικό χρώμα, οπότε και διαφορετική απορρόφηση. Έτσι με χάραξη της πρότυπης καμπύλης απορρόφησης συναρτήσει συγκέντρωσης, επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός ενός αγνώστου δείγματος μέσω της μέτρησης απορρόφησης.

Η καμπύλη αναφοράς κατασκευάζεται ως εξής: Αρχικά παρασκευάζεται ένα διάλυμα γαλλικού οξέος συγκέντρωσης 40μg/ml. Κατόπιν λαμβάνονται 6 φιάλες των 25ml και στη καθεμία προστίθενται 10ml απεσταγμένου νερού. Έστερα στις 6 φιάλες προστίθενται αντίστοιχα 0.5, 1, 1.5, 2.5, και 5ml από το πρότυπο διάλυμα γαλλικού οξέος ενώ στην τελευταία φιάλη προστίθεται 1ml απεσταγμένο νερό (τυφλό). Στη συνέχεια σε κάθε φιάλη τοποθετείται 0.5ml αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu και μετά την πάροδο περίπου 3min εισάγεται 1ml κορεσμένου διαλύματος Na_2CO_3 . Η κάθε φιάλη πληρώνεται με απεσταγμένο νερό, αναδεύεται καλά και τοποθετείται σε σκοτεινό χώρο για περίπου 1 ώρα. Έπειτα ακολουθεί μέτρηση της απορρόφησης των διαλυμάτων κάθε φιάλης στα 725nm όποτε και προκύπτει μια ευθεία της ακόλουθης μορφής:



Σχήμα 6.3: Καμπύλη αναφοράς μεθόδου Folin- Ciocalteu

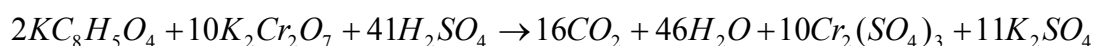
Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φαινολών στα επεξεργασμένα δείγματα του αποβλήτου, επιτυγχάνεται με ίδιο τρόπο, μόνο που χρησιμοποιούνται πλαστικές κυψελίδες 2ml όπου προστίθεται 20μl δείγματος, 1,58ml απεσταγμένου νερού, 100μl αντιδραστηρίου Folin και 300μl Na_2CO_3 . Αφού λοιπόν προστεθούν όλα τα προαναφερθέν οι κυψελίδες τοποθετούνται σε σκοτεινό μέρος για δύο ώρες και στην συνέχεια μετρούνται. Η μετρούμενη απορρόφηση μετατρέπεται σε μg γαλλικού οξέος βάση της εξίσωσης της ευθείας της καμπύλης αναφοράς και ανάγεται στην τιμή της συγκέντρωσης των φαινολών στο απόβλητο.

Η μέτρηση των ολικών φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα στηρίζεται στην επιλεκτική αντίδρασή τους με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Οι μετρήσεις των διαλυμάτων έγιναν σε φασματοφωτόμετρο UVmini 1240 της εταιρείας Shimadzu H.

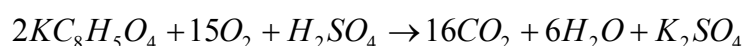
6.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους και ευρέως χρησιμοποιούμενους δείκτες μέτρησης του οργανικού φορτίου ενός αποβλήτου. Αποτελεί το οξυγόνο που απαιτείται έτσι ώστε η χημική οξείδωση του αποβλήτου να είναι πλήρης και να οδηγήσει στο σχηματισμό CO₂ και νερού. Για τον προσδιορισμό του έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά χημικά ως οξειδωτικοί παράγοντες, όπως το διχρωμικό οξύ, το υπερμαγγανικό οξύ, το άλας του ιωδικού οξέος και το υπερθειικό άλας. Το διχρωμικό ιόν έχει βρεθεί να είναι το περισσότερο αποτελεσματικό όταν χρησιμοποιείται σε ισχυρά όξινα διαλύματα, ιδιαίτερα με καταλύτη τον Ag. Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού του COD περιλαμβάνει την προσθήκη ενός οξειδωτικού (Cr₂O₇²⁻), ενός καταλύτη (άλας του Ag) και θειικού οξέος σε ένα υδατικό διάλυμα, το οποίο θερμαίνεται για 2 περίπου ώρες. Η διεργασία αυτή οδηγεί στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων, που αντιδρούν ανάγοντας το διχρωμικό ιόν (Cr₂O₇²⁻) σε ένα πράσινου χρώματος χρωμικό ιόν (Cr³⁺). Η μέτρηση του COD στηρίζεται στον προσδιορισμό των ιόντων Cr³⁺ που παράγονται, από τα οποία υπολογίζεται το οξυγόνο που θα απαιτούταν για την αντίστοιχη αντίδραση με οξυγόνο.

Για την ένωση KHP (Potassium Hydrogen Phthalate – KC₈H₅O₄), η οποία χρησιμοποιείται συχνά για τη βαθμονόμηση της μέτρησης COD, η εξίσωση οξείδωσης είναι [33]:



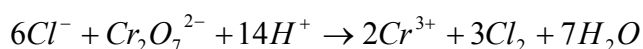
που είναι ισοδύναμη με την εξίσωση:



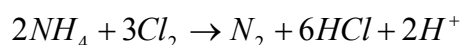
όπου αντί για το διχρωμικό ιόν χρησιμοποιείται το οξυγόνο.

Τα ιόντα χλωρίου είναι η κύρια παρεμβολή στη μέτρηση του COD με αυτή τη μέθοδο. Η οξειδωτική ικανότητα του Cr σε ισχυρό θειικό οξύ και αυξημένη θερμοκρασία

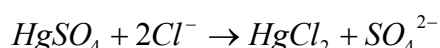
είναι τόσο υψηλή ώστε τα ιόντα χλωρίου οξειδώνονται εύκολα προς χλώριο, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η παρουσία ιόντων χλωρίου μπορεί επομένως να οδηγήσει σε θετική απόκλιση στη μέτρηση του COD. Η παρεμβολή αυτή μπορεί να ενισχυθεί παρουσία αμμωνίας στο διάλυμα, οπότε το παραγόμενο χλώριο μετατρέπεται ξανά σε ιόντα χλωρίου, μέσω της αντίδρασης:



Η πλειονοψηφία των μεθόδων καλύπτει την παρουσία χλωριόντων με την προσθήκη ενός άλατος υδραργύρου (π.χ $HgSO_4$). Έτσι μέσω της παρακάτω αντίδρασης



προκύπτει ένα μίγμα που δεν αντιδρά με τον οξειδωτικό παράγοντα $Cr_2O_7^{2-}$. Άλλες προσεγγίσεις περιλαμβάνουν την προσθήκη αλάτων αργύρου για να αντιδράσει με τα χλωριόντα, την προσθήκη χρωμίου για να μειώσει το δυναμικό οξείδωσης για την αντίδραση του χλωρίου με το $Cr_2O_7^{2-}$, τον προσδιορισμό του ποσού των χλωριόντων με ιοδομετρική τιτλοδότηση, ακολουθούμενο από αντίστοιχη διόρθωση της τιμής του COD, ή την απομάκρυνση των χλωριόντων από θερμό όξινο διάλυμα σαν αέριο υδροχλωρικό οξύ και επακόλουθα την προσρόφησή τους σε υλικό με βάση το βισμούθιο. [33]

Επίσης στο σημείο αυτό θα ήταν καλό να αναφερθεί πως μελετητές υποστηρίζουν ότι το οργανικό περιεχόμενο των αποβλήτων βρίσκεται το περισσότερο σε στερεή μορφή. Ο βαθμός της οξείδωσης των οργανικών με βάση την οποία αυτά μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό εξαρτάται από τις συνθήκες της οξείδωσης. Έτσι το μέγεθος της μετατροπής των στερεών σε διαλυμένο υλικό, ανάλογα λοιπόν με τις συνθήκες οξείδωσης, επιτυγχάνεται σε δύο στάδια. Το πρώτο βήμα αφορά τον σχηματισμό το οργανικού στερεού υλικού σε μικρότερα και διαλυτά οργανικά συστατικά, ενώ το δεύτερο βήμα καταλήγει σε οξείδωση των οργανικών. Ο σχηματισμός του διαλυμένου οργανικού υλικού είναι αποτέλεσμα της αποσύνθεσης μεγαλύτερων οργανικών στοιχείων σε μικρότερα μόρια.

Κατά την οξείδωση των αποβλήτων μετρήθηκε τόσο το ολικό χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (TCOD) και το διαλυμένο χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (SCOD).

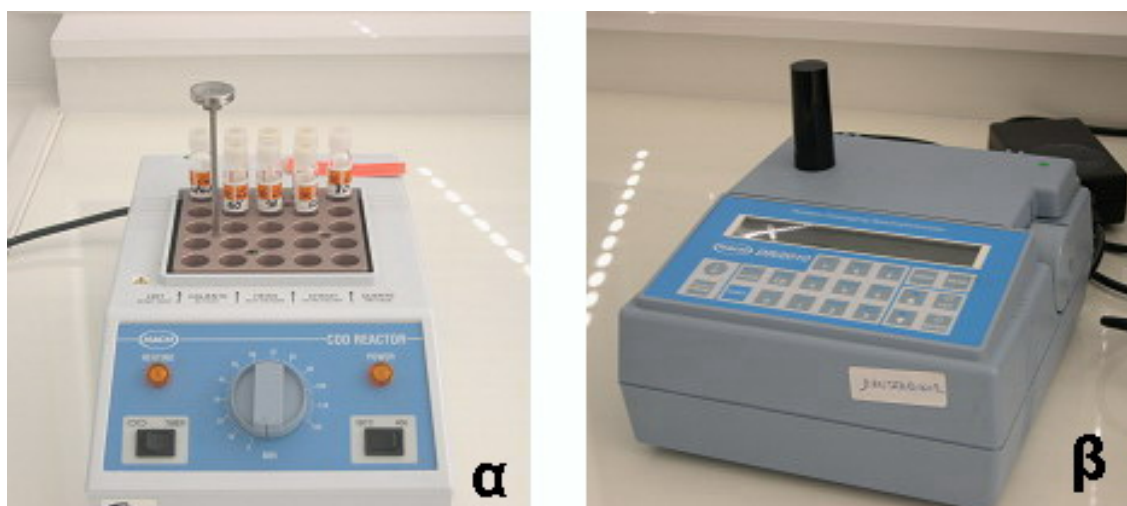
Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι ενώ το ολικό COD μειώνεται, το διαλυμένο COD αυξάνεται μέχρι να φτάσει σε κάποια ανώτατη τιμή και στη συνέχεια πέφτει. Αυτό ουσιαστικά σημαίνει ότι τα στερεά σωματίδια περνάνε στην υγρή φάση αυξάνοντας το διαλυμένο COD, ρίχνοντας όμως το ολικό COD. Από την άλλη οι ρύποι που βρίσκονται ήδη στην υγρή φάση πιθανότατα οξειδώνονται για αυτό και τελικά το διαλυμένο οξυγόνο μειώνεται απλώς στην αρχή τα μόρια που περνάνε στην υγρή φάση είναι περισσότερα από αυτά που οξειδώνονται.

Τα αποτελέσματα, χρησιμοποιώντας σαν οξειδωτικό μέσο το H_2O_2 , δείχνουν ότι όταν το TCOD απομακρύνθηκε σε ποσοστό περίπου ίσο με 60 – 65 %, το COD των στερεών σωματιδίων μειώθηκε φθάνοντας τιμή χαμηλότερη των 2000 mg/l, που αντιστοιχεί σε ποσοστό απομάκρυνσης COD στερεών σωματιδίων ίσο με 92 %. Το COD της στερεάς φάσης δεν μετρήθηκε άμεσα, αλλά υπολογίστηκε ως διαφορά του TCOD και του SCOD. Επομένως ενώ τα στερεά σωματίδια αποσυντίθενται το SCOD αυξανόταν διαρκώς ώσπου έφθασε την ανώτατη τιμή των 8500 mg/l, σε σχέση με την αρχική τιμή των 1650 mg/l (τότε σημειώθηκε και η μέγιστη απομάκρυνση του COD των στερεών σωματιδίων, ενώ το TCOD είχε απομακρυνθεί κατά 60 %). Το SCOD άρχισε να μειώνεται στη συνέχεια χωρίς όμως να αναφέρεται το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης.[16]

Από την άλλη, με βάση όσα αναφέρονται σε μια άλλη έρευνα, η συσσώρευση στο διαλυμένο οργανικό υλικό εξαρτάται από τους ρυθμούς δύο ανταγωνιστικών αντιδράσεων: τη διαλυτοποίηση από την μία και την οξείδωση από την άλλη. Οι συνθήκες οξείδωσης εδώ αναφέρονται να είναι 23⁰C, 60min επεξεργασίας, 32% του TCOD η δόση του H_2O_2 . Στα αποτελέσματα το SCOD αυξάνεται, απεικονίζοντας μία αμιγώς επίδραση διαλυτοποίησης του στερεού υλικού. Έτσι η μέγιστη τιμή του SCOD ήταν 8300 mg/L, 12 φορές μεγαλύτερη της αρχικής του, η οποία ήταν 700 mg/l. Ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης του TCOD που επιτυγχάνεται είναι < 1 %. [28]

6.2.1 Μέτρηση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

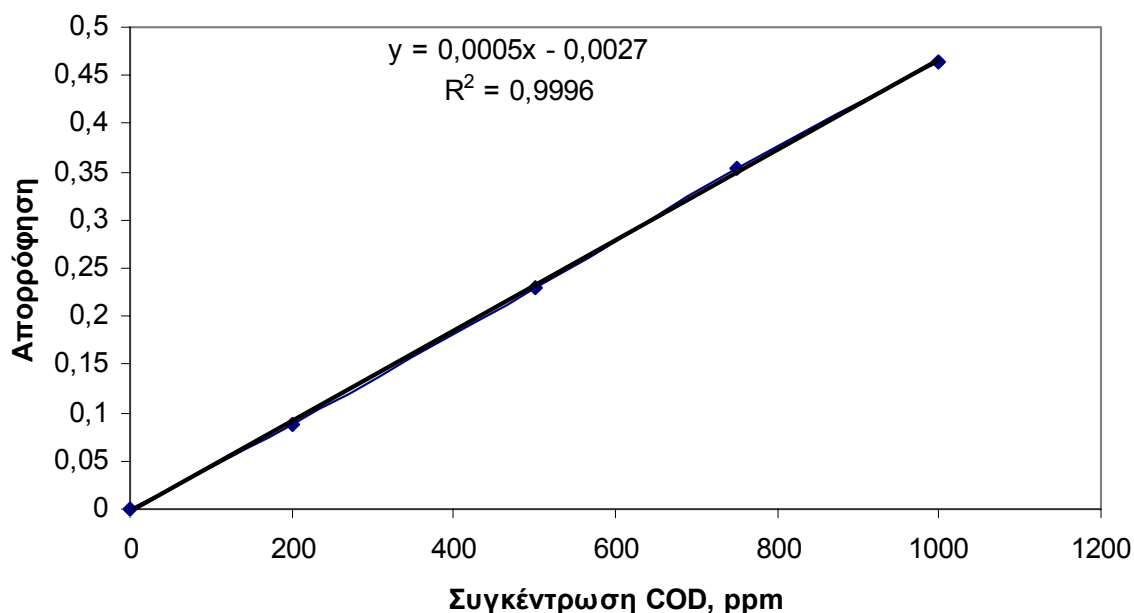
Ίσως η πιο ευρεία μέθοδος προσδιορισμού του COD είναι η χρωματομετρική. Κάθε δείγμα αραιώνεται κατάλληλα ώστε να βρίσκεται στην περιοχή COD από 0 mg/l έως 1500 mg/l και στην συνέχεια 2ml δείγματος προστίθεται σε φιαλίδιο με αντιδραστήριο χώνευσης της εταιρείας HACH, το οποίο περιέχει 86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου. Αναδεύεται καλά και στην συνέχεια τοποθετείται στην συσκευή θέρμανσης (COD Reactor της εταιρείας HACH, Model 45600 - Σχήμα 6.4α) και θερμαίνεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 150°C. Το δείγμα αφού πρώτα ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στην συνέχεια μετριέται σε ειδικό φασματοφωτόμετρο (Portable Data logging spectrophotometer της εταιρείας HACH, DR/2010-Σχήμα 6.4β), σε μήκος κύματος 620 nm.



Σχήμα 6.4: COD Reactor της εταιρείας HACH, Model 45600 (α), Portable Data logging spectrophotometer της εταιρείας HACH, DR/2010 (β).

Το προαναφερθέν φασματοφωτόμετρο έχει την δυνατότητα να μετρά τόσο την συγκέντρωση του COD, όσο και την απορρόφησή του. Στην συγκεκριμένη περίπτωση γινόταν μέτρηση και των δύο τιμών αλλά η πραγματική συγκέντρωση του COD υπολογιζόταν με βάση την απορρόφηση του κάθε δείγματος και μια πρότυπης καμπύλης αναφοράς που δημιουργήθηκε για το συγκεκριμένο όργανο από το προσωπικό του εργαστηρίου (Σχήμα 6.5).

Στο σημείο αυτό είναι καλό να αναφερθεί πως ο θειικός υδράργυρος που περιέχει κάθε φιαλίδιο εξαλείφει την επίδραση των ιόντων χλωρίου στη μέτρηση του COD. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση χλωριόντων, ώστε να μην υπάρχει καμία παρεμβολή, είναι για τα συγκεκριμένα φιαλίδια 2000 mg/l.



Σχήμα 6.5: Καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτόμετρου για την μέτρηση του COD (0-1500 mg/l)

6.3 Φάσμα – Χρώμα και pH

Το χρώμα του υγρού αποβλήτου που προκύπτει από την διεργασία παραγωγής βρώσιμης μαύρης ελιάς Καλαμών, οφείλεται κυρίως στην παρουσία των φαινολικών μορίων και εξαρτάται από την αναλογία απλών φαινολικών ενώσεων και πολυφαινολών, καθώς οι δεύτερες αποτελούν σκουρόχρωμες ενώσεις. Γενικά το απόβλητο γίνεται πιο σκούρο κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του λόγω των αντιδράσεων οξείδωσης και πολυμερισμού που λαμβάνουν χώρα.

Το κύριο συστατικό υπεύθυνο για το χρώμα είναι ένα πολυμερές μόριο που προκύπτει από διαφορετικές απλές φαινολικές ενώσεις. Το μόριο αυτό, που μοιάζει χημικά με τη δομή της λιγνίνης και των χουμικών οξέων, παράγεται κατά πάσα πιθανότητα κατά την ενζυμική αφυδρογόνωση κατά τον πολυμερισμό φαινολών του αποβλήτου.

Το χρώμα του αποβλήτου είναι απαραίτητο να απομακρυνθεί κατά την επεξεργασία του πριν την απόρριψή τους σε ποτάμια ή στη θάλασσα. Το προτεινόμενο εύρος για τη μέτρηση διαλυμάτων κίτρινου χρώματος είναι 400-500 nm ενώ για διαλύματα κόκκινου χρώματος είναι 500-600 nm. Ωστόσο για να έχουμε μια γενική εικόνα για το απόβλητό δεν πραγματοποιήθηκε απλή μέτρηση του χρώματος των δειγμάτων σε συγκεκριμένο μήκος κύματος αλλά πάρθηκε όλο το φάσμα της απορρόφησης του. Τόσο στο ορατό (400-800nm) όσο και στο υπεριώδες (200-500nm) μήκος κύματος του φωτός. Οι μετρήσεις έγιναν με χρήση φασματοφωτόμετρου UVmini 1240, Shimadzu, έναντι δείγματος με απεσταγμένο νερό (τυφλο).

Όσο αφορά το pH των δειγμάτων μετρήθηκε με χρήση ψηφιακού πεχάμετρου, pH Meter 225, της εταιρείας Mettler – Toledo instruments.

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία μελετά την ηλεκτροχημική οξείδωση υγρών αποβλήτων, που προέρχονται από την διεργασία παραγωγής βρώσιμης μαύρης ελιάς Καλαμών. Συγκεκριμένα θα μελετηθεί η διάσπαση των φαινολικών ενώσεων του αποβλήτου, ο αποχρωματισμός του και η μείωση του οργανικού φορτίου συναρτήσει διαφόρων παραμέτρων έτσι ώστε να διερευνηθεί η αποδοτικότητα της μεθόδου ως επεξεργασία των αποβλήτων.

Το δείγμα υγρού αποβλήτου που θα υποστεί επεξεργασία προέρχεται από το εργοστάσιο παραγωγής βρώσιμης ελιάς “ Χαρισάκης Α.Ε”, που εδρεύει στις Βουκολιές Χανίων. Πρόκειται για δείγμα της περιόδου 2005-2006, το οποίο πάρθηκε στις 7 Ιανουαρίου 2006 και διατηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέσα σε πλαστικό δοχείο.

Σύμφωνα με τον υπεύθυνο παραγωγής του εργοστασίου, Χαρισάκη Ελευθέριο σε γενικές γραμμές το υγρό απόβλητο αποτελούσαν κυρίως το νερό, το αλάτι και φυσικά οι ουσίες που είχαν περάσει από την ελιά στο υγρό διάλυμα της άλμης κατά την διάρκεια του ξεπικρίσματος. Η βρώσιμη ελιά παραγόταν ως εξής: Σε ένα βαρέλι τοποθετούνταν 90-100kg νερό, 130-140kg μαύρη ελιά Καλαμών, 10kg NaCl (~10% κ.β) και 240gr CaCl (~0,24 κ.β). Πιο αναλυτικά τα κύρια χαρακτηριστικά του υγρού αποβλήτου της βρώσιμης ελιάς παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 2 (Πίνακας 2.3). Επιπλέον να πούμε πως από μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο βρέθηκε πως η αγωγιμότητα του αποβλήτου είναι 111,5ms/cm, έχει pH = 4,5, Φαινόλες = 5.200mg/L (ως γαλλικό οξύ) και COD = 60.000mg/L.

Όπως προαναφέρθηκε και προηγουμένως οι φαινόλες στο απόβλητο προσδιορίζονται ως γαλλικό οξύ ($C_6H_2(OH)_3COOH \cdot H_2O$ ή $C_7H_8O_6$) και συμβάλλουν ως ένα ποσοστό στο ολικό COD. Δηλαδή ένα ποσοστό του ολικού COD (60.000mg/L) οφείλεται αποκλειστικά στις φαινόλες. Από την αντίδραση καύσης του γαλλικού οξέος ($C_7H_8O_6 + 6O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$) μπορούμε μέσω της στοιχειομετρίας να υπολογίσουμε το ποσοστό αυτό. Έτσι 1 mol γαλλικού οξέος χρειάζεται 6 mol οξυγόνου ενώ τα μοριακά βάρη τους είναι αντίστοιχα $MB_{\text{γαλλικού οξέος}}=188$ και $MB_{O_2}=32$. Ισχύει $n=m/MB$, όπου n είναι τα mol, m είναι η μάζα και MB το μοριακό βάρος. Έχουμε λοιπόν για το γαλλικό οξύ: $m=n \cdot MB=1 \cdot 188=188\text{gr}$ και για το οξυγόνο: $m=n \cdot MB=6 \cdot 32=192\text{gr}$. Δηλαδή τα 188gr γαλλικού οξέος απαιτούν 192gr O_2 . Γνωρίζουμε ωστόσο πως η ποσότητα των φαινολών ανέρχεται στα 5.200 mg/L, τα οποία για να οξειδωθούν πλήρως χρειάζονται σύμφωνα με

τα παραπάνω, $5.200 \cdot 192 / 188 = 5.310 \text{ mg/L O}_2$. Δηλαδή από τις 60.000 mg/L ολικό COD τα 5.310 mg/L οφείλονται στις φαινόλες, ποσοστό 8,85 %.

Το δείγμα πριν τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης υφίσταται διήθηση με διηθητικό χαρτί για την απομάκρυνση των τυχόν αιωρούμενων στερεών. Για τις ανάγκες του πειράματος ακολουθεί αραίωση με νερό, στην επιθυμητή κάθε φορά συγκέντρωση.

7.1 Προκαταρκτικά Πειράματα

Με σκοπό να δοθεί μια πρώτη εικόνα του υγρού αποβλήτου και να προσδιοριστούν οι βέλτιστες δυνατές συνθήκες επεξεργασίας, έγινε αρχικά μια σειρά οχτώ προκαταρκτικών πειραμάτων. Τα πειράματα αυτά έγιναν σε διάφορες συνθήκες και με μεταβολή των βασικών παραμέτρων της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας έτσι ώστε να παρθούν τα κατάλληλα αποτελέσματα και να γίνει σωστός προγραμματισμός των κυρίων πειραμάτων.

Έτσι λοιπόν γινόταν η επιθυμητή κάθε φορά αραίωση του υγρού αποβλήτου και αυτό τοποθετούταν στην πλαστική δεξαμενή της πειραματικής διάταξης. Στην συνέχεια έμπαινε σε λειτουργία η αντλία τροφοδοσίας έτσι ώστε να γίνει καλή ανάμιξη και αραίωση του αποβλήτου. Έπειτα, αφού προσθέτονταν, όποτε ήταν αυτά αναγκαία, τα διάφορα επιπλέον αντιδραστήρια, τροφοδοτούταν με ηλεκτρικό ρεύμα το κελί (DiaCell®) και ρυθμιζόταν η ένταση του ρεύματος στην επιθυμητή τιμή ενώ ταυτόχρονα έμπαινε σε λειτουργία και το σύστημα ψύξης του αποβλήτου. Ως χρόνος διεξαγωγής του κάθε πειράματος αποφασίστηκε οι δύο ώρες ενώ για να υπάρχει μια πλήρης εικόνας της εξέλιξης του πειράματος γινόταν δειγματοληψία στα 0, 15, 30, 45, 60, 90 και 120 λεπτά. Μετά το τέλος κάθε πειράματος γινόταν καλός καθαρισμός της πειραματικής διάταξης και προετοιμασία της για το επόμενο πείραμα. Στην συνέχεια ακολουθούν τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων.

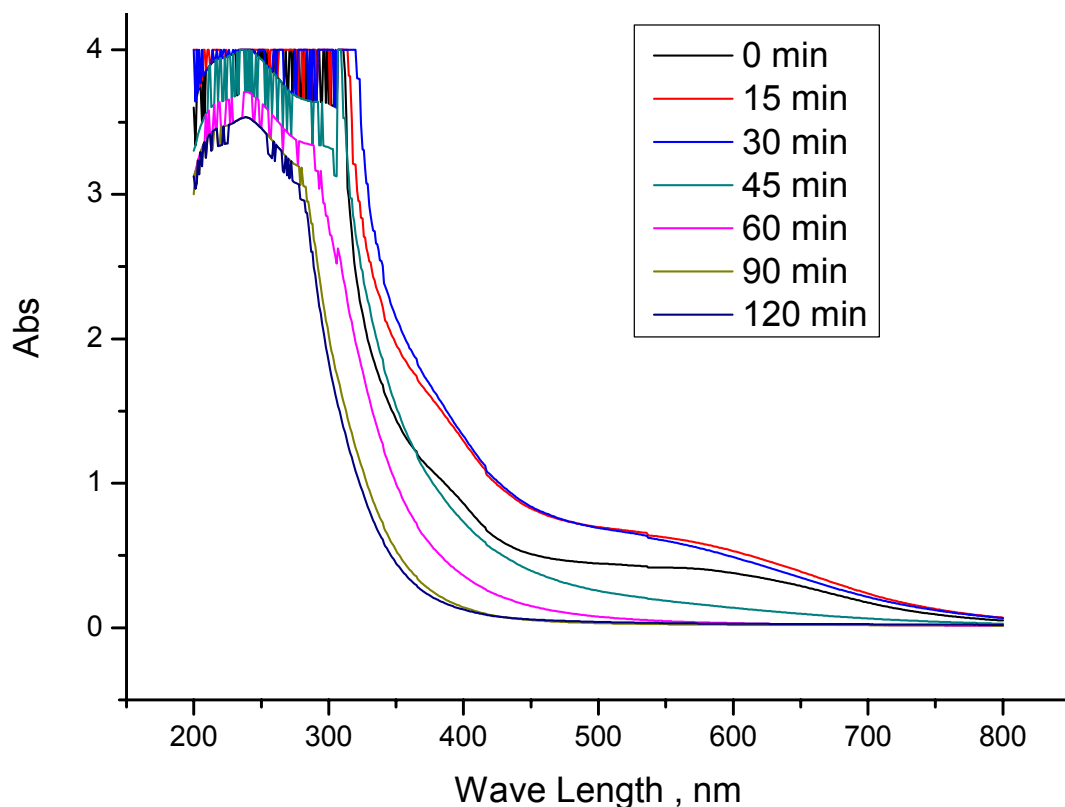
7.1.1 Πείραμα 1

Το πρώτο προκαταρκτικό πείραμα διεξάχθηκε στις 02/10/2006 και είχε τα εξής χαρακτηριστικά: Χρόνος αλλαγής πολικότητας = 30 min, αραίωση αποβλήτου = 1/20, ένταση ρεύματος $I = 14.9 \text{ A}$ και $I_{\text{max}} = 25 \text{ A}$, ολικός όγκος διαλύματος $V = 10 \text{ lt}$ και μέση θερμοκρασία διαλύματος = 28°C . Επίσης πρέπει να αναφερθεί πως παρουσιάστηκε έντονος αφρισμός κατά την διάρκεια του πειράματος. Τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1 ενώ το φάσμα των δειγμάτων φαίνεται στο Σχήμα 7.1.

Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα, Πείραμα 1, (02/10/2006)

Χρόνος (min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	COD (abs)
0	14,8	31,7	623	0,269
15	14,9	31,8	-	-
30	14,9	32,1	-	-
45	14,9	32,3	-	-
60	14,9	32	-	-
90	14,9	32,4	-	-
120	14,9	32,4	432	0,185
	Απομάκρυνση % COD	pH	Φαινόλες (abs)	Απομάκρυνση % Φαινολών
0	-	6,96	0,892	-
15	-	7,09	0,725	-
30	-	7,13	0,515	-
45	-	7,15	0,254	-
60	-	7,05	0,144	-
90	-	7,51	0,071	-
120	31	7,28	0,053	94

Στον παραπάνω Πίνακα 7.1 παρατηρείται πως στα 120min η απομάκρυνση του COD έφτασε το 31% ενώ οι φαινόλες απομακρύνθηκαν κατά 94%. Το επεξεργασμένο απόβλητο τώρα έχει $COD=60.000-(60.000 \cdot 31\%)=60.000-18.600=41.400\text{mg/L}$ και $\text{φαινόλες}=5.200-(5200 \cdot 94\%)=5200-4.888=312\text{mg/L}$. Απομακρύνθηκε λοιπόν οργανικό φορτίο που αντιστοιχεί σε 18.600mg/L COD , ποσοστό του οποίου οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών. Οι φαινόλες που απομακρύνθηκαν είναι 4.888mg/L . Αυτές σύμφωνα με παραπάνω αντιστοιχούν σε $4.888 \cdot 192/188=4.992\text{mg/L COD}$, ποσοστό 26,8% του συνολικού οργανικού φορτίου που απομακρύνθηκε. Δηλαδή από την συνολική απομάκρυνση (31%) του οργανικού φορτίου το $31 \cdot 26,8\%=8,3\%$ οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί πως για την απλοποίηση των πράξεων δεν πάρθηκε υπόψη η αραιώση που γίνεται αλλά χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές του μη αραιωμένου αποβλήτου, χωρίς αυτό να επηρεάζει τα τελικά αποτελέσματα..



Σχήμα 7.1: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 1, (02/10/2006)

7.1.2 Πείραμα 2

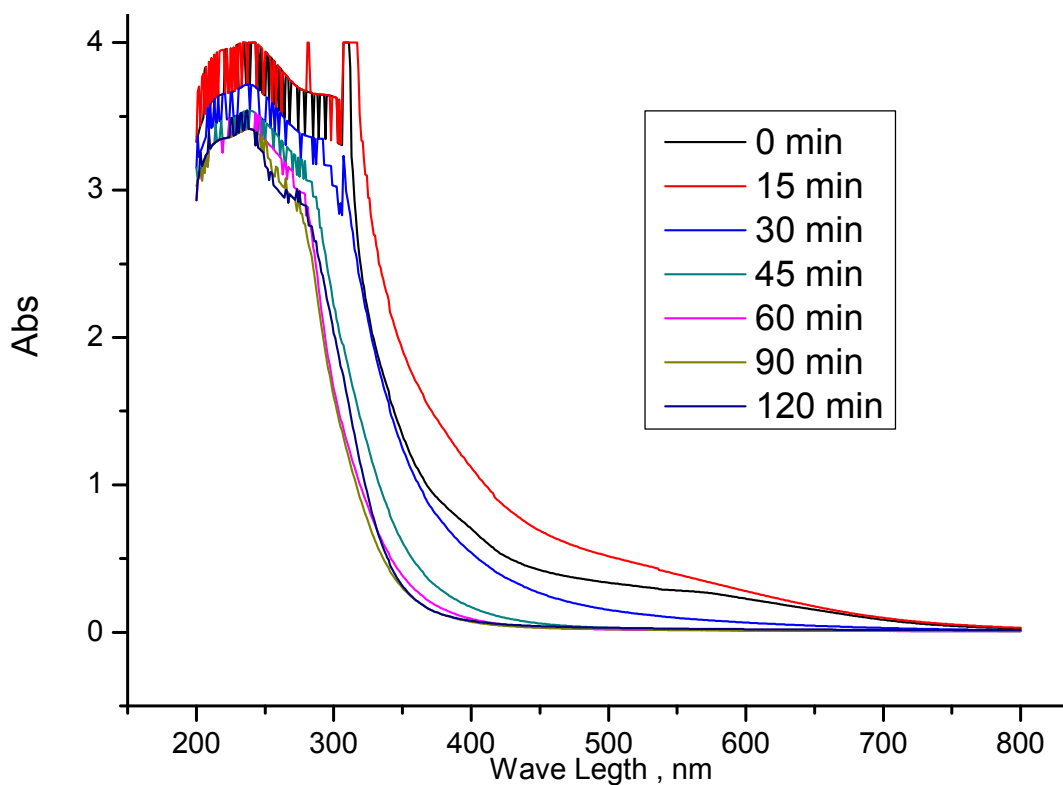
Στο Πείραμα 2, που έγινε στις 03/10/2006 είχαμε τις εξής συνθήκες λειτουργίας: Χρόνος αλλαγής πολικότητας = 30min, αραιώση αποβλήτου = 1/20, $I = I_{max} = 27A$, $V_{ολικός} = 10lt$ και μέση θερμοκρασία διαλύματος = $34^{\circ}C$, η οποία είναι οριακά κάτω από τους $35^{\circ}C$, που αποτελεί και το ανώτατο όριο λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού. Ο έντονος αφρισμός υπήρχε και σε αυτό το πείραμα, ενώ μπορούσε εύκολα να διακριθεί και η χαρακτηριστική μυρωδιά του χλωρίου, πράγμα αναμενόμενο εφόσον κατά την ηλεκτρόλυση υπήρξε διάσπαση του $NaCl$. Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2 και το Σχήμα 7.2.

Όμοια με το Πείραμα 1 παρατηρείται πως στα 120min η απομάκρυνση του COD έφτασε το 48% ενώ οι φαινόλες απομακρύνθηκαν κατά 97%. Το επεξεργασμένο απόβλητο τώρα έχει $COD = 60.000 - (60.000 \cdot 48\%) = 60.000 - 28.800 = 31.200mg/L$ και φαινόλες $= 5.200 - (5200 \cdot 97\%) = 5200 - 5.044 = 156mg/L$. Απομακρύνθηκε λοιπόν οργανικό φορτίο που αντιστοιχεί σε 28.800mg/L COD, ποσοστό του οποίου οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών. Οι φαινόλες που απομακρύνθηκαν είναι 5.044mg/L. Αυτές

αντιστοιχούν σε $5.044 \cdot 192 / 188 = 5151 \text{ mg/L COD}$, ποσοστό 17,9% του συνολικού οργανικού φορτίου που απομακρύνθηκε. Δηλαδή από την συνολική απομάκρυνση (48%) του οργανικού φορτίου το $48 \cdot 17,9\% = 8,6\%$ οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών.

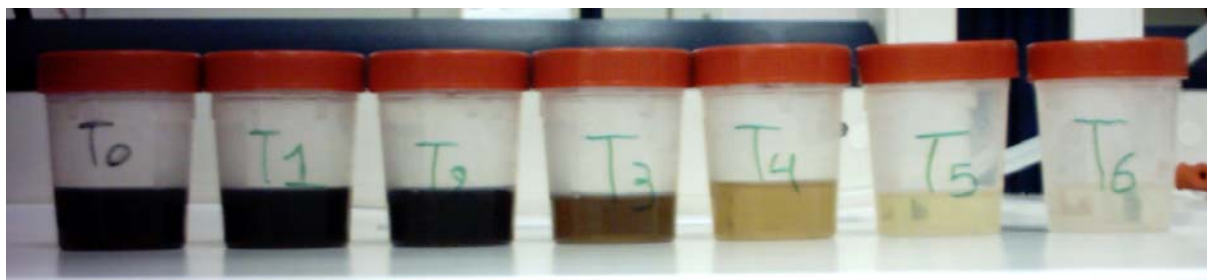
Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα, Πείραμα 2, (03/10/2006)

Χρόνος (min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	pH
0	23,4	47,5	634	6,76
15	27,2	47,5	-	7,12
30	27,7	47,5	-	6,99
45	28,4	47,6	-	6,91
60	27,6	47,6	-	7,07
90	26,6	47,6	-	7,46
120	26,6	47,6	332	7,68
	Απομάκρυνση % COD	Αγωγιμότητα (ms/cm)	Φαινόλες (abs)	Απομάκρυνση % Φαινολών
0	-	8,25	0,822	-
15	-	8,39	0,585	-
30	-	8,31	0,211	-
45	-	8,21	0,101	-
60	-	8,37	0,062	-
90	-	8,3	0,047	-
120	48	8,28	0,027	97



Σχήμα 7.2: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 2, (03/10/2006)

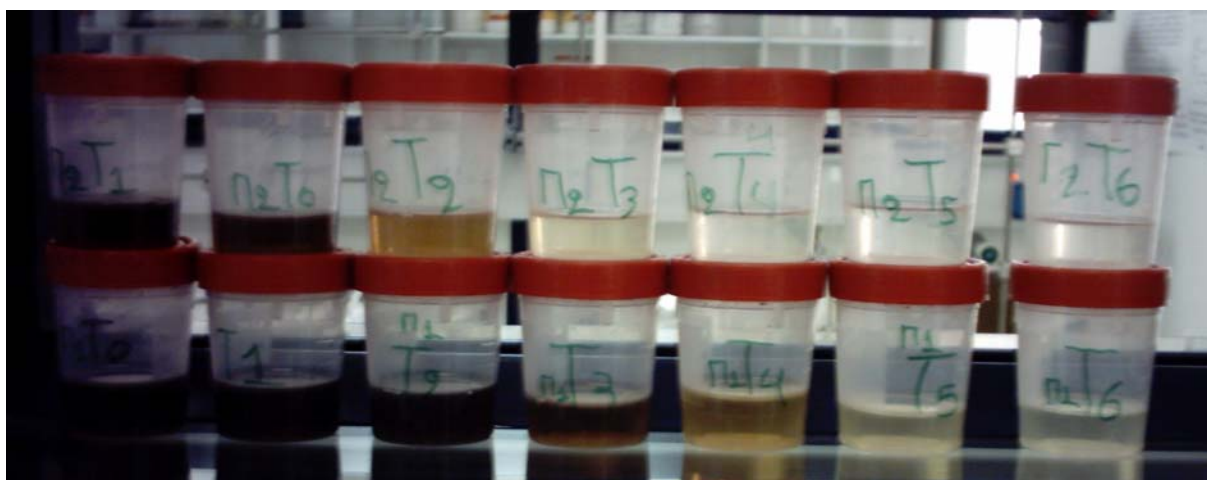
Μια πρώτη ιδέα για την εξέλιξη του πειράματος μας δίνεται επίσης και από τις παρακάτω φωτογραφίες (Σχήματα 7.3, 7.4 & 7.5). Ο αποχρωματισμός του αποβλήτου αντιστοιχεί σε αποπολυμερισμό των αρωματικών ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους σε ανοργανοποίηση των μονοαρωματικών ενώσεων. Κυρίως οι φαινόλες και οι παραπάνω πολυμερείς ενώσεις είναι υπεύθυνες για το σκούρο χρώμα του αποβλήτου. Αυτός είναι και ο λόγος που ο αποχρωματισμός συμβαίνει σε κάθε πείραμα περίπου στο χρόνο που έχουμε και σημαντική διάσπαση των φαινολικών ενώσεων.



Σχήμα 7.3: Δείγματα προκαταρτικού πειράματος 1



Σχήμα 7.4: Δείγματα προκαταρκτικού πειράματος 2



Σχήμα 7.5: Άμεση οπτική σύγκριση δειγμάτων προκαταρκτικών πειραμάτων 1 και 2

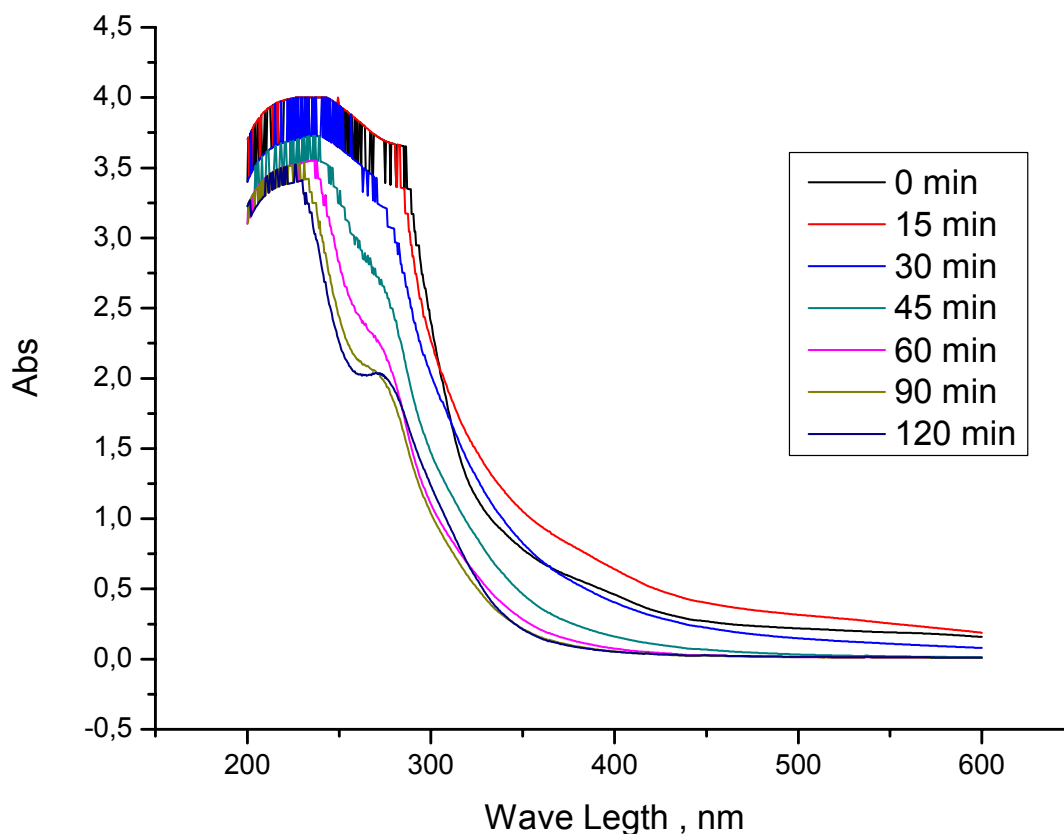
7.1.3 Πείραμα 3

Το επόμενο πείραμα, τρίτο στην σειρά, εκτελέστηκε στις 04/10/2006 κάτω από τις ακόλουθες συνθήκες λειτουργίας: Χρόνος αλλαγής πολικότητας = 30min, αραίωση υγρού αποβλήτου= 1/40, $I = I_{max} = 14A$, $V_{ολικός}=10lt$ και μέση θερμοκρασία διαλύματος = 29°C. Όπως και στα άλλα δύο πειράματα υπήρξε αφρισμός, ο οποίος βέβαια δεν ήταν τόσο έντονος λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης σε υγρό απόβλητο (διπλάσια αραίωση, 1/40). Στην αραίωση επίσης οφείλεται και το γεγονός ότι μπορεί τώρα να εφαρμοστεί μικρότερη ένταση ρεύματος, αφού στο διάλυμα υπάρχουν λιγότεροι φορείς ηλεκτρισμού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 7.3 & στο Σχήμα 7.6.

Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα, Πείραμα 3, (04/10/2006)

Χρόνος (min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	pH
0	13,1	47,9	729	7,3
15	14,3	47,9	-	7,34
30	14,4	47,4	-	7,27
45	14,5	47,5	-	7,06
60	14,4	47,6	-	7,06
90	14,3	47,9	-	7,44
120	14,1	47,9	404	7,59
	Απομάκρυνση % COD	Αγωγιμότητα (ms/cm)	Φαινόλες (abs)	Απομάκρυνση % Φαινολών
0	-	4,25	0,422	-
15	-	4,68	0,291	-
30	-	4,7	0,14	-
45	-	4,35	0,075	-
60	-	4,47	0,052	-
90	-	4,5	0,039	-
120	45	4,5	0,027	94

Όμοια με τα Πειράματα 1 & 2 έχουμε: απομάκρυνση COD=48% και απομάκρυνση φαινολών=97%. Το επεξεργασμένο απόβλητο τώρα έχει COD=60.000-(60.000·45%)=33.000mg/L και φαινόλες=5.200-(5200·94%)=312mg/L. Απομακρύνθηκε λοιπόν οργανικό φορτίο που αντιστοιχεί σε 27.000mg/L COD. Οι φαινόλες που απομακρύνθηκαν είναι 4.888mg/L. Αυτές αντιστοιχούν σε 4992mg/L COD, ποσοστό 18,5% του συνολικού οργανικού φορτίου που απομακρύνθηκε. Δηλαδή από την συνολική απομάκρυνση (45%) του οργανικού φορτίου το 45·18,5%=8,3% οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών.



Σχήμα 7.6: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 3, (04/10/2006)

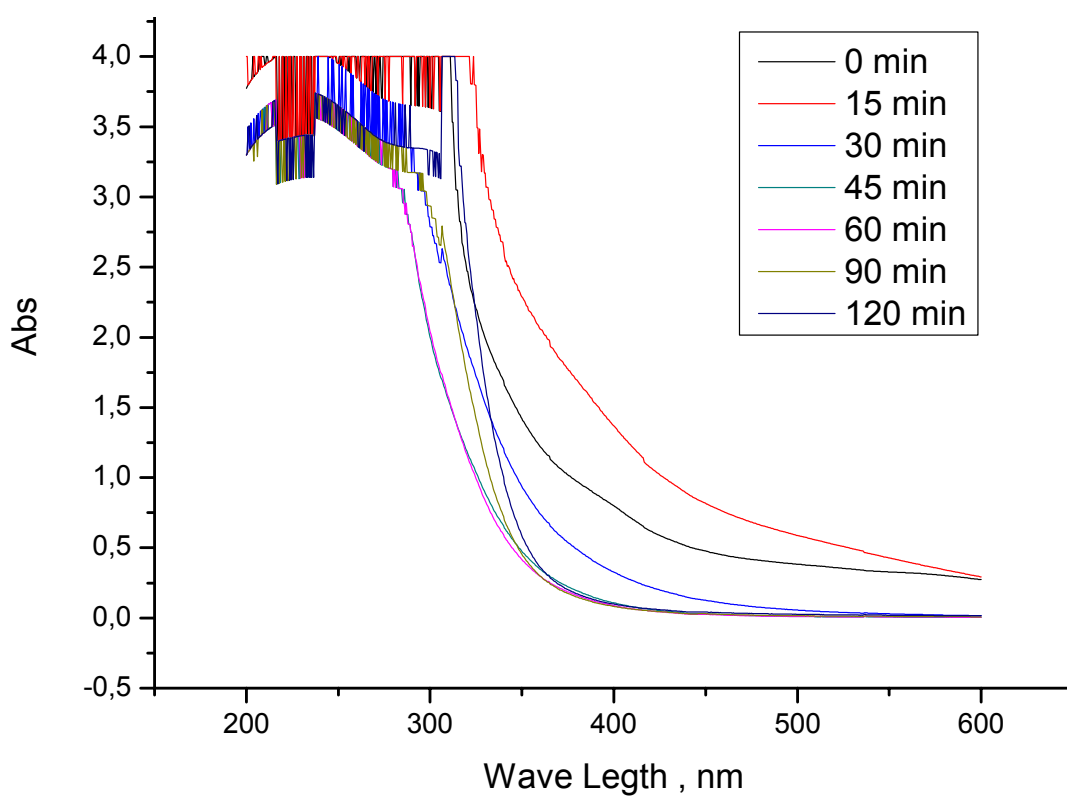
7.1.4 Πείραμα 4

Ακολουθεί το Πείραμα 4, που πραγματοποιήθηκε στις 05/10/2006. Στο πείραμα αυτό είχαμε χρόνο εναλλαγής πολικότητας = 30min, αραίωση αποβλήτου = 1/20, $I_{max} = 33A$, $I = 14,5A$, $V_{ολικός} = 10lt$ και θερμοκρασία διαλύματος = $27^{\circ}C$. Επίσης στο προς επεξεργασία διάλυμα έγινε επιπλέον 2%κ.β προσθήκη NaCl. Η προσθήκη ωστόσο αλατιού προφανώς θα έχει επιρροή στην μέτρηση του COD. Είναι γνωστό πως τα ιόντα χλωρίου είναι κύρια παρεμβολή στη μέτρηση του COD, επομένως τα αποτελέσματα της μέτρησης του COD στο πείραμα αυτό δεν αντιπροσωπεύουν την πραγματικότητα [33] Όπως σε όλα τα μέχρι τώρα πειράματα, έτσι και σε αυτό παρουσιάστηκε αφρισμός και υπήρχε η χαρακτηριστική μυρωδιά του χλωρίου. Τα αποτελέσματα και το φάσμα του τέταρτου προκαταρτικού πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4 & το Σχήμα 7.7.

Όπως και στα προηγούμενα πειράματα έτσι και σε αυτό εφόσον υπήρχε απομάκρυνση $COD = 34\%$ και απομάκρυνση φαινολών = 98% βρέθηκε πως ποσοστό 25,5% του συνολικού οργανικού φορτίου που απομακρύνθηκε οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών. Δηλαδή από την συνολική απομάκρυνση (34%) του οργανικού φορτίου το $34 \cdot 25,5\% = 8,6\%$ οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών.

Πίνακας 7.4: Αποτελέσματα, Πείραμα 4, (05/10/2006)

Χρόνος (min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/lt)	pH
0	15	16,5	710	7
15	14,6	15,8	-	7,18
30	14,7	16,1	-	7,23
45	14,7	15,9	-	7,46
60	14,7	15,9	-	7,71
90	14,6	15,9	-	7,94
120	14,6	15,9	467	8,11
	Απομάκρυνση % COD	Αγωγιμότητα (ms/cm)	Φαινόλες (abs)	Απομάκρυνση % Φαινολών
0	-	35,5	0,753	-
15	-	36,7	0,45	-
30	-	37,2	0,135	-
45	-	36,6	0,087	-
60	-	37,2	0,044	-
90	-	37,2	0,037	-
120	34	37	0,015	98



Σχήμα 7.7: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 4, (05/10/2006)

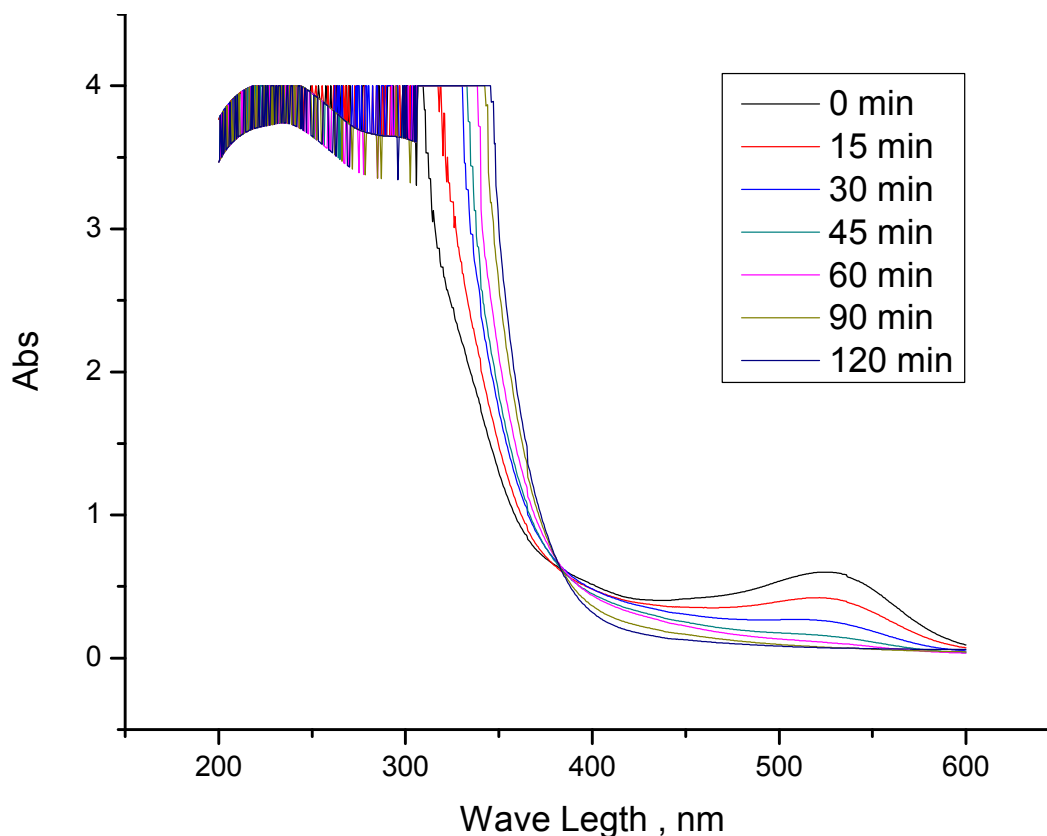
7.1.5 Πείραμα 5

Στο Πείραμα 5 (06/10/2006) ο χρόνος αλλαγής πολικότητας ήταν 30min, είχαμε αραίωση αποβλήτου 1/20 και η μέγιστη δυνατή ένταση του ρεύματος ήταν $I_{max}=35A$ ενώ εφαρμόστηκε τελικά ρεύμα έντασης $I=14,7A$. Έντονος αφρισμός υπήρχε και σε αυτό το πείραμα ενώ ο ολικός όγκος του αποβλήτου ήταν $V_{ολικός}=10lt$ και η μέση θερμοκρασία του $26^{\circ}C$. Το χαρακτηριστικό του πειράματος αυτού ήταν η μείωση του pH από ~ 7 σε ~ 1 με προσθήκη 160ml H_2SO_4 98%. Επίσης παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος του αποβλήτου από σκούρο καφέ σε ερυθρό. Τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.5 και το Σχήμα 7.8 που ακολουθούν.

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα, Πείραμα 5, (06/10/2006)

Χρόνος (min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	pH
0	15	10,6	660	0,96
15	14,7	10,1	-	0,98
30	14,6	9,9	-	1,08
45	14,7	10,1	-	1,09
60	14,7	9,9	-	1,07
90	14,7	9,7	-	1,08
120	14,7	9,9	519	1,1
	Απομάκρυνση % COD	Αγωγιμότητα (ms/cm)	Φαινόλες (abs)	Απομάκρυνση % Φαινολών
0	-	110,4	0,978	-
15	-	115	0,874	-
30	-	116,2	0,7	-
45	-	112	0,57	-
60	-	112,9	0,5	-
90	-	110,5	0,373	-
120	21	112,4	0,328	66

Στο Πείραμα 5 υπήρχε απομάκρυνση COD=21% και απομάκρυνση φαινολών=66%. Έτσι όπως και παραπάνω βρέθηκε πως ποσοστό 27,8% του συνολικού οργανικού φορτίου που απομακρύνθηκε οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών. Δηλαδή από την συνολική απομάκρυνση (21%) του οργανικού φορτίου το $21 \cdot 27,8\% = 5,8\%$ οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών.



Σχήμα 7.8: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 5, (06/10/2006)

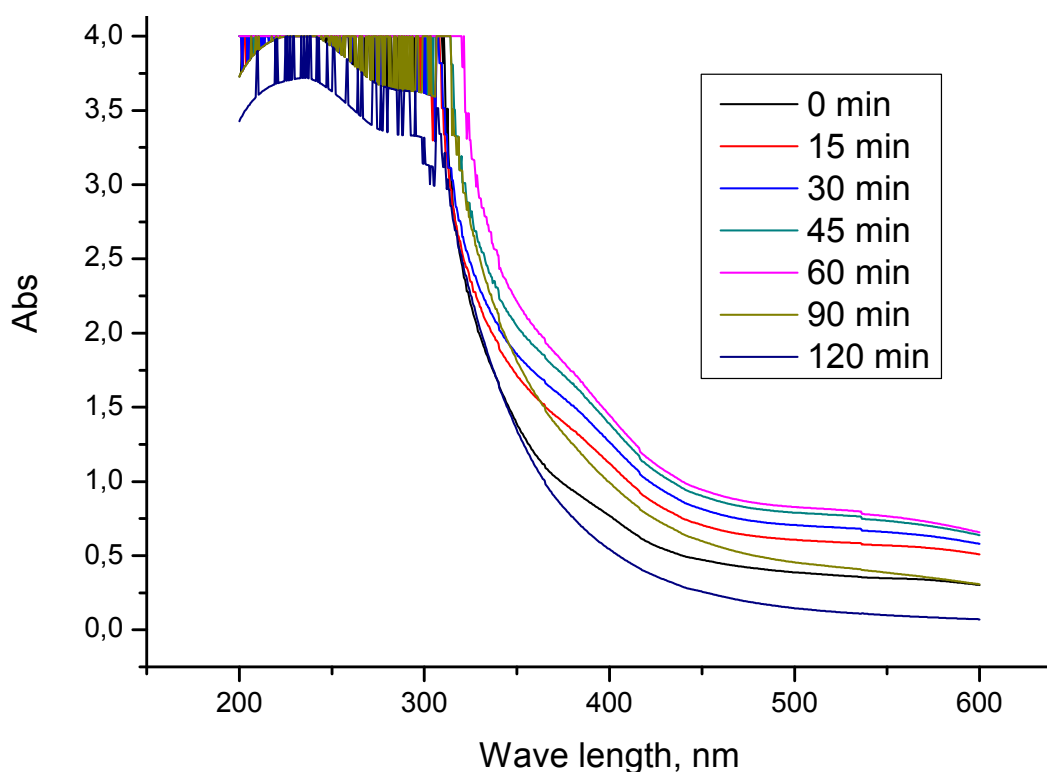
7.1.6 Πείραμα 6

Στο Πείραμα 6 (09/10/2006) είχαμε: Χρόνο εναλλαγής πολικότητας = 30min, αραιώση αποβλήτου=1/20, $I_{max}=25A$, έντονο αφρισμό, $V_{ολικός}=10lt$ και θερμοκρασία διαλύματος=26°C. Η εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος ήταν η μικρότερη ως τώρα, $I=7A$.

Πίνακας 7.6: Αποτελέσματα, Πείραμα 6, (09/10/2006)

Χρόνος (min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	COD (abs)
0	7	19,6	660	0,287
15	7,1	19,2	-	-
30	7,1	19,7	-	-
45	7,2	19,5	-	-
60	7,2	19,5	-	-
90	7,2	19,6	-	-
120	7,1	19,3	536	0,234
	Απομάκρυνση % COD	pH	Φαινόλες (abs)	Απομάκρυνση % Φαινολών
0	-	6,5	0,806	-
15	-	6,76	0,758	-
30	-	6,9	0,707	-
45	-	6,99	0,616	-
60	-	7	0,5	-
90	-	7,07	0,306	-
120	19	7,18	0,15	81

Στο Πείραμα 6 υπήρχε απομάκρυνση COD=19% και απομάκρυνση φαινολών=81%. Έτσι όπως και παραπάνω βρέθηκε πως ποσοστό 37,7% του συνολικού οργανικού φορτίου που απομακρύνθηκε οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών. Δηλαδή από την συνολική απομάκρυνση (19%) του οργανικού φορτίου το $19 \cdot 37,7\% = 7,2\%$ οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών.



Σχήμα 7.9: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 6, (09/10/2006)

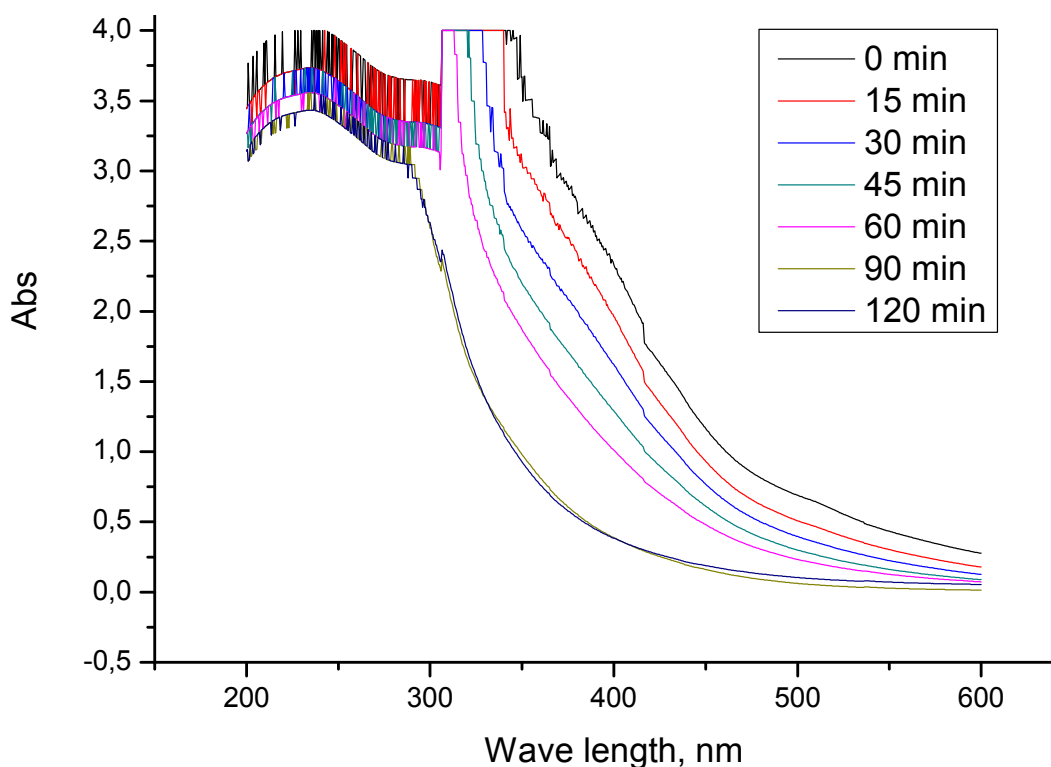
7.1.7 Πείραμα 7

Οι συνθήκες του Πειράματος 7 (10/10/2006) είναι: Χρόνος εναλλαγής πολικότητας = 30min, αραιώση αποβλήτου = 1/20, μέση θερμοκρασία αποβλήτου = 26°C, $I_{max} = 25A$ και $V_{ολικός} = 10lt$. Το χαρακτηριστικό του πειράματος ήταν η προσθήκη 100ml διαλύματος NaOH 5M και αύξηση του pH του προς επεξεργασία αποβλήτου από pH~7 σε pH~12. Επίσης το συγκεκριμένο πείραμα ήταν το μόνο που δεν παρουσιάστηκε αφρισμός. Η ένταση του ρεύματος που εφαρμόστηκε ήταν $I = 15A$. Τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.7 και στο Σχήμα 7.10 που ακολουθούν.

Στο Πείραμα 7 υπήρχε απομάκρυνση COD=40% και απομάκρυνση φαινολών=87%. Έτσι όπως και παραπάνω βρέθηκε πως ποσοστό 19,3% του συνολικού οργανικού φορτίου που απομακρύνθηκε οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών. Δηλαδή από την συνολική απομάκρυνση (40%) του οργανικού φορτίου το $40 \cdot 19,3\% = 7,7\%$ οφείλεται στην απομάκρυνση των φαινολών.

Πίνακας 7.7: Αποτελέσματα, Πείραμα 7, (10/10/2006)

Χρόνος (min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	COD (abs)
0	15	23	393	0,172
15	15	22,6	-	-
30	15	22,7	-	-
45	15	23,2	-	-
60	15	23,7	-	-
90	14,9	24,5	-	-
120	14,7	25	234	0,103
	Απομάκρυνση % COD	pH	Φαινόλες (abs)	Απομάκρυνση % Φαινολών
0	-	12,1	0,486	-
15	-	12,05	0,35	-
30	-	12,01	0,283	-
45	-	11,96	0,236	-
60	-	11,89	0,192	-
90	-	11,77	0,106	-
120	40	11,57	0,061	87



Σχήμα 7.10: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 7, (10/10/2006)

Στα παραπάνω πειράματα παρατηρώντας το ποσοστό της μείωσης του οργανικού φορτίου που οφείλεται στην μείωση των φαινολών βλέπουμε πως αυτό είναι σχεδόν σταθερό και κυμαίνεται στο ~8% του συνολικού οργανικού φορτίου που απομακρύνεται

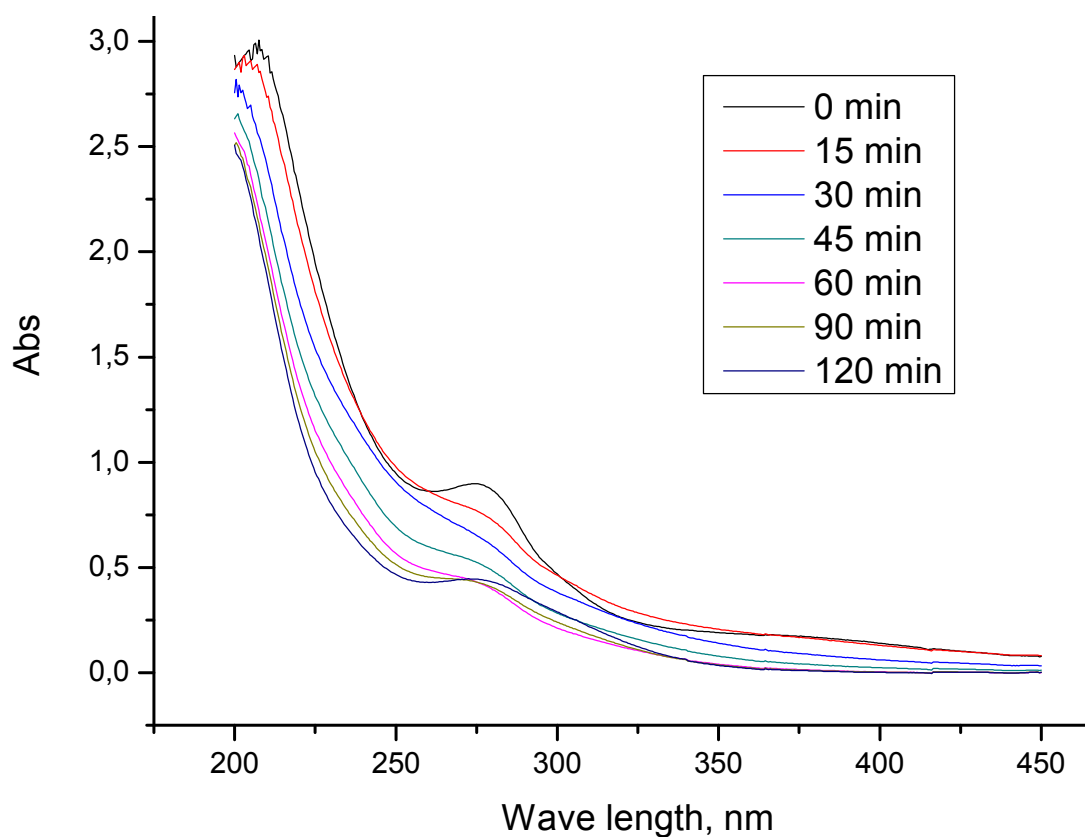
7.1.8 Πείραμα 8

Το τελευταίο πείραμα της σειράς, Πείραμα 8, πραγματοποιήθηκε στις 11/10/2006. Ο χρόνος εναλλαγής της πολικότητας ήταν 30min, η αραίωση του αποβλήτου σε αναλογία 1/40 και η μέγιστη δυνατή εφαρμοζόμενη ένταση του ρεύματος $I_{max}=14,7A$. Υπήρχε έντονος αφρισμός ενώ η μέση θερμοκρασία του διαλύματος κυμάνθηκε κοντά στους 32°C. Ο όγκος του διαλύματος ήταν $V_{ολικός}=10lt$ και τέλος η εφαρμοζόμενη τάση του ηλεκτρικού ρεύματος ήταν $I=I_{max}=14,7A$.

Παρατηρώντας τα φάσματα των προηγούμενων προκαταρτικών πειραμάτων γίνεται αρκετά προφανές πως η απορρόφηση προς το τέλος του υπεριώδους μήκους κύματος βρίσκεται εκτός κλίμακας του οργάνου. Έτσι για την μέτρηση του φάσματος του πειράματος 8 στην υπεριώδη περιοχή έγιναν δοκιμαστικές αραιώσεις των δειγμάτων και βρέθηκε πως η βέλτιστη τελική αραιωση είναι η 1/200, της οποίας το φάσμα παρουσιάζεται και στο Σχήμα 7.11. Για τον λόγο αυτό και στα κύρια πειράματα που θα ακολουθήσουν η μέτρηση του φάσματος στην υπεριώδη περιοχή του φωτός θα γίνει με τελική αραιωση των δειγμάτων 1/200.

Πίνακας 7.8: Αποτελέσματα, Πείραμα 8, (11/10/2006)

Χρόνος (min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	COD (abs)
0	12,8	47,8	725	0,316
15	14,6	47,8	-	-
30	15	47,8	-	-
45	14,8	47,8	-	-
60	14,7	47,8	-	-
90	14,6	47,8	-	-
120	14,5	47,8	396	0,173
	Απομάκρυνση % COD	pH	Φαινόλες (abs)	Απομάκρυνση % Φαινολών
0	-	7,3	Δεν Έγινε Μέτρηση	-
15	-	7,3		-
30	-	7,3		-
45	-	7,1		-
60	-	7,1		-
90	-	7,4		-
120	45	7,6		-



Σχήμα 7.11: Διάγραμμα Φάσματος, Πείραμα 8, (11/10/2006), Αραίωση 1/200.

Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας των αποτελεσμάτων έτσι ώστε να υπάρχει μια γενική εικόνα των αποτελεσμάτων από τα προκαταρκτικά πειράματα.

Πίνακας 7.9: Συγκεντρωτικός πίνακας προκαταρκτικών πειραμάτων

	I_{ave} (A)	V_{ave} (volt)	Αγωγιμότητα_{ave} (ms/cm)	Απομάκρυνση COD	pH_{ave}	Απομάκρυνση Φαινολών
Πείραμα 1	14,9	32,1	-	31%	7,2	94%
Πείραμα 2	26,8	47,6	8,3	48%	7,1	97%
Πείραμα 3	14,2	47,7	4,5	45%	7,3	94%
Πείραμα 4	14,7	16,0	36,8	34%	7,5	98%
Πείραμα 5	14,7	10,1	112,8	21%	1,1	66%
Πείραμα 6	7,1	19,5	-	19%	6.9	81%
Πείραμα 7	14,9	23,5	-	40%	12	87%
Πείραμα 8	14,4	47,8	-	45%	-	-

7.2 Κυρίως Πειράματα (Factorial Design)

Ο προγραμματισμός του κύριου μέρους των πειραμάτων έγινε με ένα είδος σχεδιασμού που ονομάζεται “Παραγοντικός Σχεδιασμός - Factorial Design”. Τα παραγοντικά σχέδια επιτρέπουν την ταυτόχρονη μελέτη των επιδράσεων που διάφοροι παράγοντες μπορούν να έχουν σε μια διαδικασία. Κατά την εκτέλεση ενός πειράματος, η ταυτόχρονη διαφοροποίηση και μεταβολή πολλών παραγόντων είναι πολύ πιο αποδοτική από την αλλαγή ενός μόνο παράγοντα σε συγκεκριμένο χρόνο. Το είδος της μελέτης αυτής είναι πιο αποδοτικό και από άποψη χρόνου αλλά και κόστους, και επιτρέπει επίσης τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραγόντων. Οι αλληλεπιδράσεις είναι η κατευθυντήρια δύναμη σε πολλές διαδικασίες. Χωρίς τη χρήση των παραγοντικών πειραμάτων, οι σημαντικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να μη ανιχνευθούν καν και έτσι να μην υπάρχει σωστή κατανόηση και επεξήγηση των φαινομένων που συμβαίνουν κατά την διάρκεια του πειράματος.[4]

Μια σειρά πειραμάτων για να σχεδιαστεί παραγοντικά πρέπει αρχικά να προσδιοριστούν οι κύριες μεταβλητές. Δηλαδή ποιες συνθήκες και ποια μεγέθη παίζουν σημαντικό ρόλο στην εκτέλεση του πειράματος. Εφόσον προσδιοριστούν αυτά, επιλέγεται μια μεγάλη και μια μικρή τιμή για το καθένα και στην συνέχεια γίνεται ο σχεδιασμός. Εάν λοιπόν προκύψει ότι σε κάποιο πείραμα είναι “n” οι σημαντικές μεταβλητές που πρέπει να μελετηθούν, ο παραγοντικός σχεδιασμός προτείνει την εκτέλεση 2^n πειραμάτων, σε διάφορους συνδυασμούς ώστε να υπάρχει μια πλήρης εικόνα. Με σκοπό να προσδιοριστούν οι σημαντικές μεταβλητές της πειραματικής διαδικασίας έγινε και η σειρά των προκαταρτικών πειραμάτων.

Μετά από μελέτη των αποτελεσμάτων από τα προκαταρτικά πειράματα βρέθηκαν πως οι σημαντικότερες μεταβλητές είναι η ένταση του εφαρμοζόμενου στο κελί ρεύματος I, ο χρόνος επεξεργασίας, το pH και η αραίωση του υγρού αποβλήτου, δηλαδή η ποσότητα COD του προς επεξεργασία υγρού. Ωστόσο θεωρήθηκε σωστό να δούμε και την τυχόν επίδραση κάποιου οξειδωτικού παράγοντα, προσθέτοντας στο προς επεξεργασία διάλυμα ένα οξειδωτικό μέσο (H_2O_2). Ο αριθμός των μεταβλητών ανήλθε στις 5. Σύμφωνα με τον παραγοντικό σχεδιασμό λοιπόν ο αριθμός των πειραμάτων που πρέπει να γίνουν είναι $2^5=32$. Αυτά παρουσιάζονται στο παρακάτω Πίνακα 7.10.

Πίνακας 7.10: Πειράματα Παραγοντικού Σχεδιασμού

Std Order	COD	I	pH	Time	H ₂ O ₂		Std Order	COD	I	pH	Time	H ₂ O ₂
19	-1	1	-1	-1	1		27	-1	1	-1	1	1
26	1	-1	-1	1	1		4	1	1	-1	-1	-1
18	1	-1	-1	-1	1		29	-1	-1	1	1	1
22	1	-1	1	-1	1		14	1	-1	1	1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1		11	-1	1	-1	1	-1
23	-1	1	1	-1	1		31	-1	1	1	1	1
30	1	-1	1	1	1		20	1	1	-1	-1	1
8	1	1	1	-1	-1		1	-1	-1	-1	-1	-1
28	1	1	-1	1	1		25	-1	-1	-1	1	1
24	1	1	1	-1	1		32	1	1	1	1	1
10	1	-1	-1	1	-1		13	-1	-1	1	1	-1
17	-1	-1	-1	-1	1		16	1	1	1	1	-1
12	1	1	-1	1	-1		5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	-1		15	-1	1	1	1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1		9	-1	-1	-1	1	-1
21	-1	-1	1	-1	1		7	-1	1	1	-1	-1

Στον Πίνακα 7.10 παρουσιάζονται τα 32 πειράματα που πρέπει να γίνουν σύμφωνα με τις πέντε μεταβλητές που ορίστηκαν. Κάθε πείραμα ακολουθείται από μια σειρά “1” και “-1”, η οποία δείχνει πότε η κάθε μεταβλητή παίρνει την μικρή (-1) τιμή ή την μεγάλη (1) τιμή που θα οριστεί. Για παράδειγμα ας πάρουμε το πείραμα με Std Order = 19. Στο κελί που αφορά το COD υπάρχει το “-1”, δηλαδή θα έχουμε την μικρή τιμή της αραίωσης. Στο κελί που αφορά το ρεύμα (I) υπάρχει το “1”, δηλαδή θα εφαρμοστεί στο πείραμά μας η μεγάλη ένταση ρεύματος. Στο κελί που αφορά το pH υπάρχει το “-1”, δηλαδή το πείραμα θα γίνει στην μικρή τιμή του pH. Στο κελί του χρόνου υπάρχει το “-1”, δηλαδή το πείραμα θα τρέξει με μικρή διάρκεια χρόνου. Τέλος στο κελί του οξειδωτικού υπάρχει το “1”, δηλαδή θα προσθέσουμε την μεγάλη ποσότητα του οξειδωτικού.

Τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων ήταν αυτά που καθόρισαν ποιες είναι οι μεταβλητές που πρέπει να μελετηθούν, σύμφωνα με τον παραγοντικό σχεδιασμό. Αυτά επίσης θα μας βοηθήσουν να επιλέξουμε επιπλέον την μεγάλη (1) και μικρή (-1) τιμή της κάθε μεταβλητής. Μετά από μελέτη των αποτελεσμάτων των

προκαταρτικών πειραμάτων και συζήτηση αποφασίστηκαν οι παρακάτω τιμές (Πίνακας 7.11).

Πίνακας 7.11: Μικρή (-1) και μεγάλη (1) τιμή των μεταβλητών

	COD	I(A)	Χρόνος (min)	pH	H₂O₂
<i>Μικρή (-1) Τιμή</i>	Αραίωση 1/10	5	30	3 (προσθήκη H ₂ SO ₄)	Χωρίς
<i>Μεγάλη (1) τιμή</i>	Αραίωση 1/40	14	120	7 (φυσικό)	500ppm

Όπως φαίνεται από τον πίνακα επιλέχθηκε να γίνεται αραίωση του υγρού αποβλήτου 1/10 και 1/40, δηλαδή αρχική συγκέντρωση σε COD $60000/10=6000$ mg/lit και $60000/40=1500$ mg/lit αντίστοιχα (όπου 60000 mg/lit είναι το COD του αποβλήτου). Αυτό ταυτόχρονα έβαλε περιορισμούς για την επιλογή της έντασης του ρεύματος γιατί στην μεγάλη αραίωση (1/40) οι φορείς του ηλεκτρισμού ήταν λίγοι και η μέγιστη τάση που μπορούσε να εφαρμοστεί ήταν αυτή των 14Α. Έτσι ως μεγάλη τιμή της έντασης επιλέχθηκαν τα 14Α και ως μικρή τιμή τα 5Α. Για το οξειδωτικό (H₂O₂) επιλέχθηκε ως μεγάλη τιμή τα 500ppm ενώ ως μικρή τιμή η μη χρήση του, δηλαδή τα 0ppm.

Όσο αφορά τις τιμές του pH, επιλέχθηκε ως μεγάλη τιμή το 7, που είναι η φυσική τιμή του pH του αραιωμένου διαλύματος, ενώ ως μικρή τιμή pH επιλέχθηκε το 3, η οποία επιτυγχανόταν με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας H₂SO₄. Παρατηρώντας όμως τις τιμές του pH στα προκαταρκτικά πειράματα γίνεται φανερό ότι έχουμε μια μικρή αύξηση του. Η σταδιακή αύξηση του pH εξηγείται από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της οξείδωσης παράγονται περισσότερα ιόντα OH⁻ από ότι H⁺, με αποτέλεσμα τη μετάβαση του συστήματος σε αλκαλικές συνθήκες. Ωστόσο όμως η αύξηση του pH είναι πολύ μικρή στην συγκεκριμένη περίπτωση και θεωρείται σταθερή χωρίς να γίνεται κάποια διόρθωση του. Σύμφωνα με αρκετούς μελετητές πάντως η τιμή του pH δεν επηρεάζει την παραγωγή χλωρίου και την απόδοση της οξειδωτικής διεργασίας για αρχικές τιμές από 4-10. [26]

Τέλος για διάρκεια επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου επιλέχθηκαν τα 120 και 30 λεπτά ως μεγάλη και μικρή τιμή αντίστοιχα. Ο αριθμός των πειραμάτων, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σύμφωνα με τον παραγοντικό σχεδιασμό είναι 32. Ωστόσο εμείς θα πραγματοποιήσουμε 16 πειράματα λόγω του γεγονότος ότι σε ένα πείραμα ουσιαστικά μπορούμε να πάρουμε δείγμα και στα 30min αλλά και στα 120min χωρίς να επηρεάζουμε τις υπόλοιπες μεταβλητές. Ουσιαστικά πρέπει να πραγματοποιηθούν 16 ζεύγη πειραμάτων. Αυτά είναι με Std Order = 8&16, 6&14, 5&13, 1&9, 3&11, 7&15, 4&12, 2&10, 18&26, 22&30, 21&29, 17&25, 19&27, 23&31, 20&28 και 24&32.

7.3 Αποτελέσματα - Σχολιασμός

Τα αποτελέσματα και όλες οι μετρήσεις των πειραμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού παρουσιάζονται παρακάτω στους Πίνακες 7.12 έως 7.27.

Πίνακας 7.12: Πείραμα 1, 26/10/2006 (Std Order: 8 & 16). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH= Φυσικό, Χωρίς Οξειδωτικό, I=14A, Αρχική Αραίωση=1/10, Θερμοκρασία διαλύματος=26°C, V=10lt

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	14	21,5	487	-
30	14	21	469	3,7
120	14	20,5	415	14,8
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	1,469	-	0,941	0,352
30	0,972	34	0,691	0,846
120	0,144	91	0,435	0,037
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	26,5	-140,2		
120	53,7	89,4		

Πίνακας 7.13: Πείραμα 2, 27/10/2006 (Std Order: 6 & 14). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH=Φυσικό, Χωρίς Οξειδωτικό, I=5A, Αρχική Αραίωση=1/10, Θερμοκρασία διαλύματος=23°C, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	5	12,1	491	-
30	5	12,5	483	1,6
120	5	12,5	461	6,1
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	1,457	-	0,864	0,458
30	1,335	8,5	0,775	0,687
120	0,803	45,5	0,711	1,052
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	10,3	-49,8		
120	17,7	-129,6		

Πίνακας 7.14: Πείραμα 3, 27/10/2006 (Std Order: 5 & 13). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH=Φυσικό, Χωρίς Οξειδωτικό, I=5A, Αρχική Αραίωση = 1/40, Θερμοκρασία διαλύματος=23°C, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	5	21,5	463	-
30	5	21,3	439	5,2
120	5	21,5	361	22,0
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	0,371	-	0,872	0,323
30	0,248	35,0	0,762	0,395
120	0,06	88,5	0,477	0,021
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	12,6	-22,3		
120	45,3	93,6		

Πίνακας 7.15: Πείραμα 4, 30/10/2006 (Std Order: 1 & 9). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, Χωρίς Οξειδωτικό, I=5A, Αρχική Αραίωση=1/40, Προσθήκη 2ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος=23°C, I_{max}=17,2, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	5	19,5	475	-
30	5,1	20	447	5,9
120	5,1	19,5	311	34,5
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	0,392	-	0,930	0,118
30	0,324	18,3	0,851	0,159
120	0,22	46,2	1,454	1,209
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	8,6	-35,2		
120	-56,3	-927,4		

Πίνακας 7.16: Πείραμα 5, 30/10/2006 (Std Order: 3 & 11), Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, Χωρίς Οξειδωτικό, I=14A, Αρχική Αραίωση=1/40, Προσθήκη 2ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος =28°C, I_{max}=17,2, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	14	41,8	526	-
30	14,1	39,5	448	14,2
120	14,1	41	255	50,5
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	0,368	-	0,876	0,101
30	0,205	46,8	0,938	0,271
120	0,101	76,6	1,485	1,614
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	-7,1	-169,2		
120	-69,5	-1500,7		

Πίνακας 7.17: Πείραμα 6, 30/10/2006 (Std Order: 7 & 15). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH=Φυσικό, Χωρίς Οξειδωτικό, I=14A, Αρχική Αραίωση=1/40, Θερμοκρασία διαλύματος =25°C, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	14	46	537	-
30	14	43,3	467	12,7
120	14	43,3	305	42,2
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	0,345	-	0,836	0,271
30	0,07	84,5	0,632	0,057
120	0,002	100,0	0,471	0,029
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	24,4	78,9		
120	43,7	89,5		

Πίνακας 7.18: Πείραμα 7, 1/11/2006 (Std Order: 4 & 12). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, Χωρίς Οξειδωτικό, I=14A, Αρχική Αραίωση=1/10, Προσθήκη 3,5ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος =26°C, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	14	21,3	604	-
30	14	20,6	539	10,5
120	14,1	20	448	25,2
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	1,18	-	0,917	0,375
30	0,879	25,9	0,841	0,826
120	0,225	82,3	1,214	0,881
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	8,3	-120,6		
120	-32,3	-135,2		

Πίνακας 7.19: Πείραμα 8, 1/11/2006 (Std Order: 2 & 10). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, Χωρίς Οξειδωτικό, I=5A, Αρχική Αραίωση=1/10, Προσθήκη 3,5ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος =26°C, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	5	11,4	592	-
30	5	12,5	567	4,2
120	5	12,3	541	8,4
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	1,278	-	0,898	0,425
30	1,164	9,1	0,849	0,533
120	0,889	30,9	0,928	1,625
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	5,4	-25,3		
120	-3,4	-282,4		

Πίνακας 7.20: Πείραμα 9, 2/11/2006 (Std Order: 18 & 26). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, Προσθήκη Οξειδωτικού (~500ppm), I=5A, Αρχική Αραίωση=1/10, Προσθήκη 15,8ml H₂O₂, + Προσθήκη 3,5ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος =23°C, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	5	12,1	574	-
30	5	12,5	535	6,7
120	5	12,5	478	16,2
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	1,076	-	0,797	0,531
30	0,89	17,6	0,873	0,729
120	0,548	50,0	0,793	0,537
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	-9,5	-37,4		
120	0,6	-1,2		

Πίνακας 7.21: Πείραμα 10, 2/11/2006 (Std Order: 22 & 30). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH=Φυσικό, Προσθήκη 15,8ml Οξειδωτικού H₂O₂, (~500ppm), I=5A, Αρχική Αραίωση=1/10, Θερμοκρασία διαλύματος =23°C, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	5	12,1	589	-
30	5	12	561	4,6
120	5	12,1	531	9,6
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	1,022	-	0,893	0,484
30	0,806	21,5	0,908	0,655
120	0,455	56,6	0,706	0,626
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	-1,7	-35,2		
120	20,9	-29,2		

Πίνακας 7.22: Πείραμα 11, 3/11/2006 (Std Order: 21 & 29). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH=Φυσικό, Προσθήκη 15,8ml Οξειδωτικού H₂O₂ (~500ppm), I=5A, Αρχική Αραίωση=1/40, Θερμοκρασία διαλύματος =23°C, V=10lt

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	5	21	593	-
30	5	21,2	556	5,8
120	5,1	21,5	461	21,9
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	0,221	-	1,036	0,339
30	0,155	32,7	0,678	0,148
120	0,077	71,4	0,500	0,027
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	34,6	56,4		
120	51,8	92,1		

Πίνακας 7.23: Πείραμα 12, 3/11/2006 (Std Order: 17 & 25). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, I=5A, Αρχική Αραίωση=1/40, Προσθήκη Οξειδωτικού 15,8ml H₂O₂ (~500ppm) + 2ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος =23°C, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	5	20	576	-
30	5	19,6	536	6,7
120	5	19,9	418	26,8
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	0,205	-	0,875	0,102
30	0,121	45,3	0,727	0,098
120	0,039	89,4	0,710	0,053
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	16,9	4,1		
120	18,9	48,5		

Πίνακας 7.24: Πείραμα 13, 6/11/2006 (Std Order: 19 & 27). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, Προσθήκη Οξειδωτικού, I=14A, Αρχική Αραίωση=1/40, Προσθήκη 15,8ml H₂O₂ (~500ppm) + Προσθήκη 2ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος =24°C, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	14	45,4	602	-
30	14	43,5	512	14,7
120	14,1	43,9	323	45,3
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	0,234	-	0,760	0,129
30	0,105	60,1	0,588	0,053
120	0,038	91,3	0,569	0,016
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	22,7	59,1		
120	25,2	87,6		

Πίνακας 7.25: Πείραμα 14, 6/11/2006 (Std Order: 23 & 31). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH=Φυσικό, Προσθήκη 15,8ml Οξειδωτικού H₂O₂ (~500ppm), I=14A, Αρχική Αραίωση=1/40, Θερμοκρασία διαλύματος=24°C, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	14	47	596	-
30	14	46	528	11,4
120	14	46,5	353	40,4
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	0,178	-	0,941	0,237
30	0,089	56,1	0,609	0,030
120	0,044	84,5	0,443	0,015
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	35,4	87,3		
120	52,9	93,8		

Πίνακας 7.26: Πείραμα 15, 8/11/2006 (Std Order: 20 & 28). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, I=14A, Αρχική Αραίωση=1/10, Προσθήκη 15,8ml H₂O₂ (~500ppm) + Προσθήκη 3,5ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος =24°C, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	14	23	591	-
30	14	25	542	8,4
120	14	23,5	456	22,6
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	1,004	-	0,840	0,398
30	0,742	26,6	0,683	0,388
120	0,161	85,6	0,463	0,050
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	18,7	2,7		
120	44,9	87,3		

Πίνακας 7.27: Πείραμα 16, 8/11/2006 (Std Order: 24 & 32). Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH=Φυσικό, Προσθήκη 15,8ml Οξειδωτικού H₂O₂ (~500ppm), I=14A, Αρχική Αραίωση=1/10, Θερμοκρασία διαλύματος=24°C, V=10lt.

Χρόνος(min)	I(A)	V(volt)	COD (mg/l)	Απομάκρυνση COD %
0	14	23,3	601	-
30	14	24,8	573	4,5
120	14,1	24	493	17,8
	Φαινόλες (Abs)	Απομάκρυνση Φαινολών %	Abs UV-275nm	Abs Ορατό-567nm
0	1,126	-	0,861	0,382
30	0,711	37,5	0,701	0,536
120	0,14	89,1	0,475	0,041
	Μείωση Abs % UV-275nm	Μείωση Abs % Ορατό-567nm		
0	-	-		
30	18,5	-40,3		
120	44,8	89,3		

Στους παραπάνω πίνακες εκτός από την ένταση (I), την τάση (V), την ποσότητα του COD και την % απομάκρυνσή του, την απορρόφηση των φαινολών και την % απομάκρυνσή τους παρουσιάζεται η μείωση της απορρόφησης σε δύο συγκεκριμένα μήκη κύματος. Το πρώτο αφορά το υπεριώδες (275nm) και το δεύτερο το ορατό (567nm) μέρος της ακτινοβολίας. Οι δύο αυτές τιμές αποφασίστηκαν μετά από μελέτη των φασμάτων του κάθε πειράματος και την διαπίστωση ότι στις τιμές αυτές παρουσιάζοταν κάποια απορρόφηση και αλλαγή σημείου καμπής.

Για την μέτρηση του φάσματος στην υπεριώδη περιοχή λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης του αποβλήτου, όπως προαναφέραμε, γινόταν τελική αραίωση του σε κλίμακα 1/200 ενώ για την μέτρηση στην ορατή περιοχή χρησιμοποιούνταν αυτούσιο δείγμα χωρίς καμία περεταίρω αραίωση.

Για όποιον επιθυμεί μια πιο λεπτομερή εικόνα της απορρόφησης του επεξεργασμένου υγρού αποβλήτου σε όλο το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, τα φάσματα παρατίθενται στο Παράρτημα Ι στο τέλος της παρούσας εργασίας.

Ο “Παραγοντικός Σχεδιασμός - Factorial Design” επιτρέπει την ταυτόχρονη μελέτη των επιδράσεων που διάφοροι παράγοντες μπορούν να έχουν σε μια διαδικασία. Κατά την εκτέλεση ενός πειράματος, η ταυτόχρονη διαφοροποίηση και μεταβολή πολλών παραγόντων είναι πολύ πιο αποδοτική από την αλλαγή ενός μόνο παράγοντα σε συγκεκριμένο χρόνο. Το είδος της μελέτης αυτής είναι πιο αποδοτικό και από άποψη χρόνου αλλά και κόστους, και επιτρέπει επίσης τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραγόντων. Οι αλληλεπιδράσεις είναι η κατευθυντήρια δύναμη σε πολλές διαδικασίες. Χωρίς τη χρήση των παραγοντικών πειραμάτων, οι σημαντικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να μη ανιχνευθούν καν και έτσι να μην υπάρχει σωστή κατανόηση και επεξήγηση των φαινομένων που συμβαίνουν κατά την διάρκεια κάποιου πειράματος.

Με σκοπό λοιπόν να προσδιοριστούν οι σημαντικές μεταβλητές της διεργασίας και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, τα παραπάνω δεδομένα επεξεργάζονται στατιστικά μέσου ειδικού λογισμικού (MiniTab®) ανάλυσης αποτελεσμάτων παραγοντικού σχεδιασμού. Τα αποτελέσματα τις επεξεργασίας αυτής παρουσιάζονται στα παρακάτω κεφάλαια.

Επιπλέον έτσι ώστε να προσδιοριστεί αν η μέθοδος επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε είναι επιλεκτική ως προς τις φαινόλες στα πρώτα στάδια, υπολογίστηκαν όπως και στα προκαταρκτικά πειράματα τα ποσοστά της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου που οφείλονται αποκλειστικά στην απομάκρυνση των φαινολών. Οι υπολογισμοί έγιναν για χρόνο επεξεργασίας τα 30min και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 7.28.

Πίνακας 7.28: Ποσοστά απομάκρυνσης οργανικού φορτίου που οφείλονται στην αποκλειστική απομάκρυνση φαινολών.

Πείραμα Std Order	8&16	6&14	5&13	1&9	3&11	7&15	4&12	2&10
Απομάκρυνση οργανικού φορτίου λόγω απομάκρυνσης φαινολών	81%	47%	60%	27,5%	29,2%	60,5%	21,8%	19,2%
Πείραμα Std Order	18&26	22&30	21&29	17&25	19&27	23&31	20&28	24&32
Απομάκρυνση οργανικού φορτίου λόγω απομάκρυνσης φαινολών	23,3%	41,4%	50%	59,8%	36,2%	43,6%	28%	73,8%

Παρατηρώντας τον Πίνακα 7.28 γίνεται φανερό πως στα πρώτα στάδια τις διεργασίες υπάρχει αυξημένος ρυθμός διάσπασης των φαινολών. Ενδεικτικά στο πείραμα με Std Order=8&16 το 81% του συνολικού απομακρυσμένου οργανικού φορτίου οφείλεται ουσιαστικά σε απομάκρυνση των φαινολών. Αυτό σημαίνει ότι η μέθοδος ηλεκτροχημικής επεξεργασίας με χρήση αδάμαντα, κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες, είναι πολύ δραστική κατά των φαινολικών ενώσεων και ίσως και επιλεκτική ως προς αυτές.

Γενικά ωστόσο δεν μπορούμε να πούμε ότι αυτό ισχύει στο σύνολο των πειραμάτων εφόσον παρουσιάζονται μεγάλες διακυμάνσεις (από 19,2% έως 81%) στο ποσοστό του οργανικού φορτίου που απομακρύνεται λόγω απομάκρυνσης των φαινολικών ενώσεων.

Συνοψίζοντας όλες οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον συγκεντρωτικό Πίνακα 7.29.

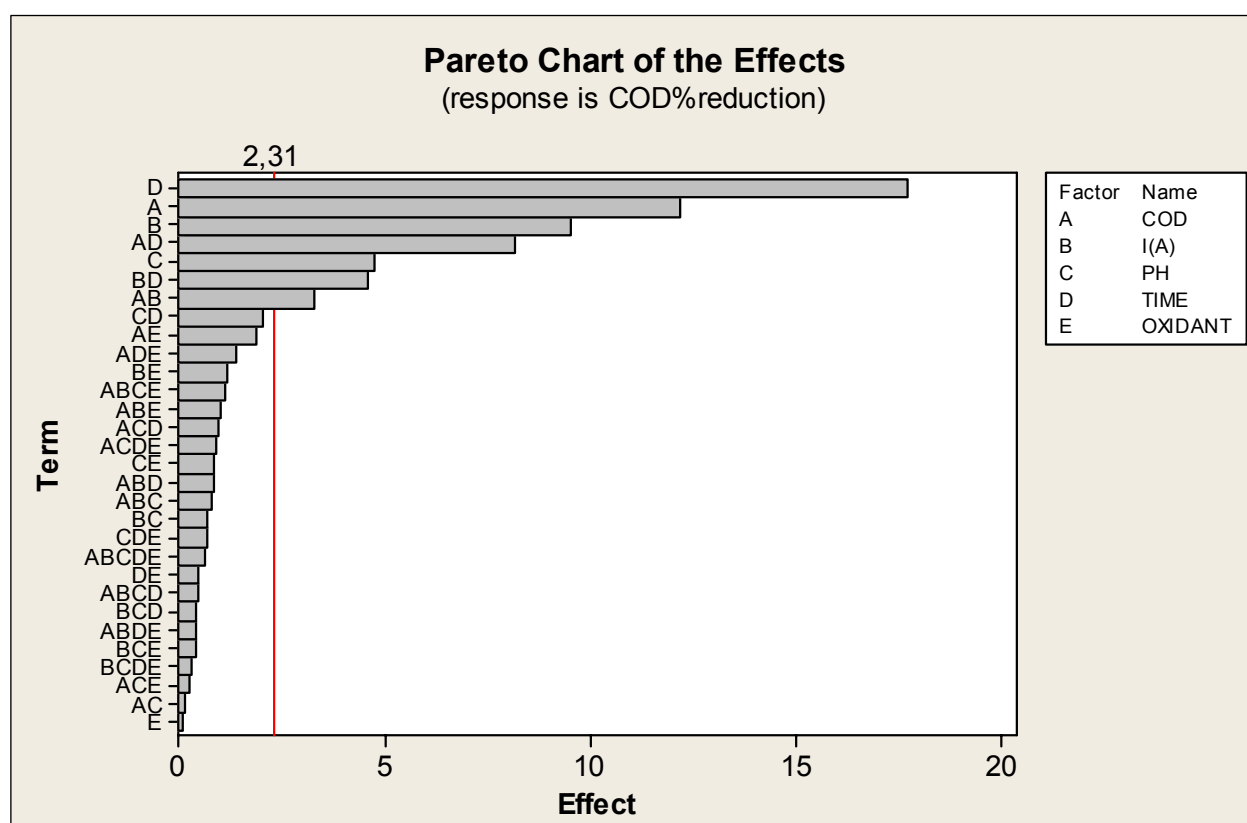
Πίνακας 7.29: Συγκεντρωτικός πίνακας τιμών παραγοντικού σχεδιασμού

Std Order	COD	I	pH	Time	H ₂ O ₂	Μείωση COD %	Μείωση Φαινολών %	Μείωση Abs % (275nm)	Μείωση Abs % (567nm)
19	-1	1	-1	-1	1	14,7	60,1	22,7	59,1
26	1	-1	-1	1	1	16,2	50,0	0,6	-1,2
18	1	-1	-1	-1	1	6,7	17,6	-9,5	-37,4
22	1	-1	1	-1	1	4,6	21,5	-1,7	-35,2
3	-1	1	-1	-1	-1	14,2	46,8	-7,1	-169,2
23	-1	1	1	-1	1	11,4	56,1	35,4	87,3
30	1	-1	1	1	1	9,6	56,6	20,9	-29,2
8	1	1	1	-1	-1	3,7	34,0	26,5	-140,2
28	1	1	-1	1	1	22,6	85,6	44,9	87,3
24	1	1	1	-1	1	4,5	37,5	18,5	-40,3
10	1	-1	-1	1	-1	8,4	30,9	-3,4	-282,4
17	-1	-1	-1	-1	1	6,7	45,3	16,9	4,1
12	1	1	-1	1	-1	25,2	82,3	-32,3	-135,2
6	1	-1	1	-1	-1	1,6	8,5	10,3	-49,8
2	1	-1	-1	-1	-1	4,2	9,1	5,4	-25,3
21	-1	-1	1	-1	1	5,8	32,7	34,6	56,4
27	-1	1	-1	1	1	45,3	91,3	25,2	87,6
4	1	1	-1	-1	-1	10,5	25,9	8,3	-120,6
29	-1	-1	1	1	1	21,9	71,4	51,8	92,1
14	1	-1	1	1	-1	6,1	45,5	17,7	-129,6
11	-1	1	-1	1	-1	50,5	76,6	-69,5	-1500,7
31	-1	1	1	1	1	40,4	84,5	52,9	93,8
20	1	1	-1	-1	1	8,4	26,6	18,7	2,7
1	-1	-1	-1	-1	-1	5,9	18,3	8,6	-35,2
25	-1	-1	-1	1	1	26,8	89,4	18,9	48,5
32	1	1	1	1	1	17,8	89,1	44,8	89,3
13	-1	-1	1	1	-1	22,0	88,5	45,3	93,6
16	1	1	1	1	-1	14,8	91,0	53,7	89,4
5	-1	-1	1	-1	-1	5,2	35,0	12,6	-22,3
15	-1	1	1	1	-1	42,2	100,0	43,7	89,5
9	-1	-1	-1	1	-1	34,5	46,2	-56,3	-927,4
7	-1	1	1	-1	-1	12,7	84,5	24,4	78,9

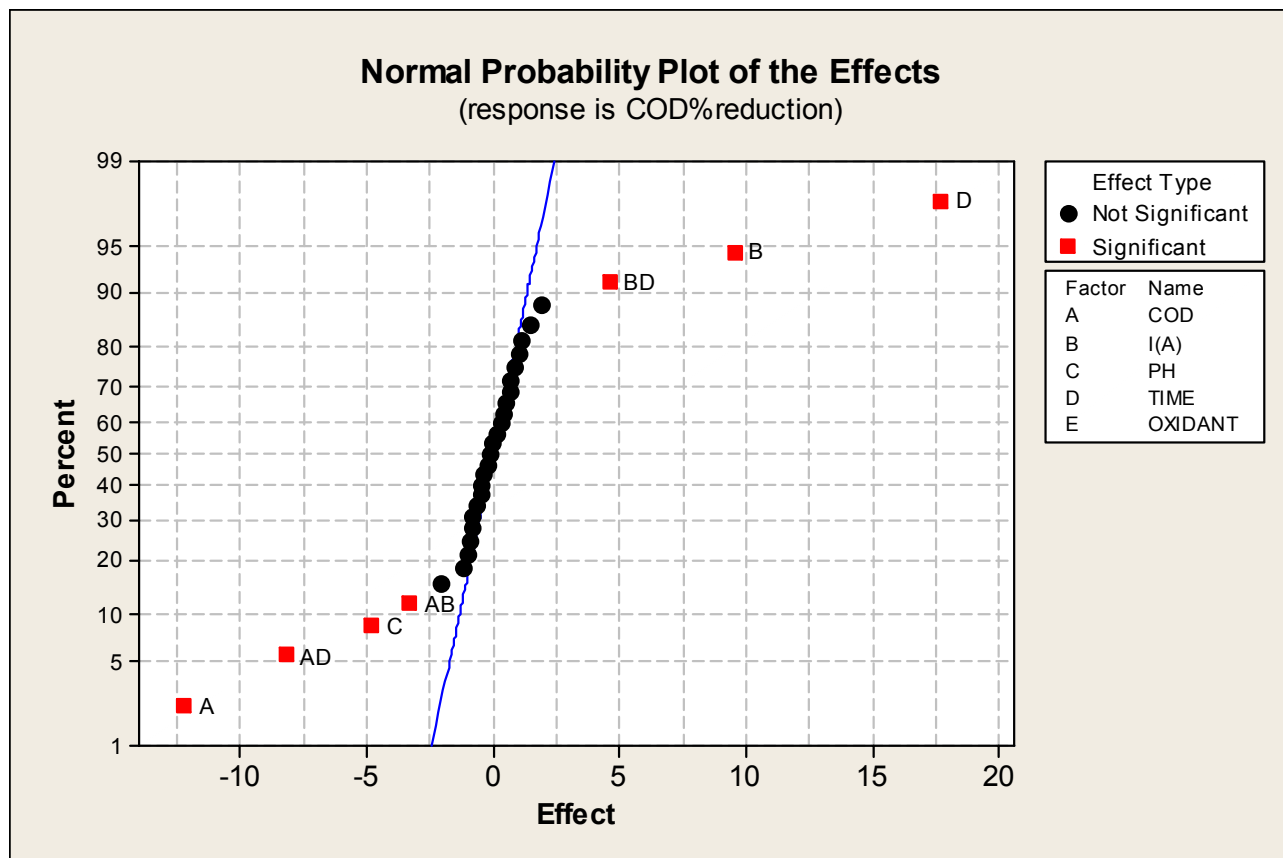
7.3.1 Μείωση COD

Με μια απλή πρώτη ματιά στο Σχήμα 7.13, γίνεται φανερό ποιες είναι οι μεταβλητές που παίζουν τον σημαντικότερο ρόλο στην μείωση του COD. Επιπλέον στο Σχήμα 7.12 (Διάγραμμα “Pareto”) φαίνεται και το πόσο σημαντική είναι κάθε μεταβλητή στην μείωση του COD. Παρατηρείται λοιπόν πως σημαντικότερο ρόλο στην μείωση του COD παίζει η μεταβλητή του χρόνου και ακολουθεί η μεταβλητή της αρχικής ποσότητας COD. Τρίτη στην σειρά σε σπουδαιότητα μεταβλητή είναι η ένταση του ρεύματος ενώ τέταρτη ο συνδυασμός της μεταβλητών A και D, δηλαδή ο χρόνος και η αρχική ποσότητα COD. Το pH (C) έρχεται πέμπτο ενώ είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η προσθήκη οξειδωτικού (E) έρχεται τελευταία, δηλαδή το οξειδωτικό δεν συνεισφέρει σχεδόν καθόλου στη μείωση του COD.

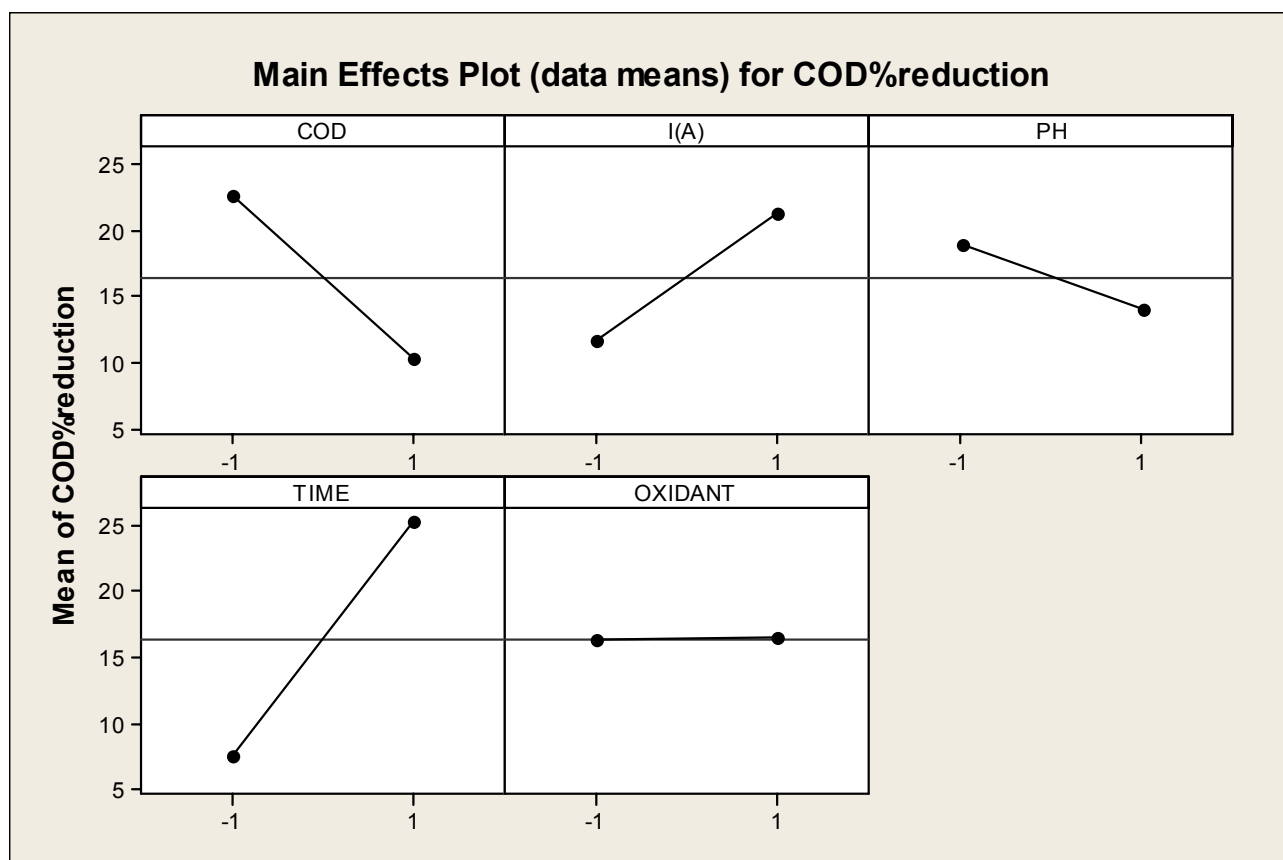
Το πόσο σημαντική είναι κάθε μια από τις μεταβλητές, κινούμενη από την μικρή (-1) προς την μεγάλη (1) τιμή της, φαίνεται στο Σχήμα 7.14. Η κλήση της κάθε ευθείας δείχνει το πώς (αρνητικά ή θετικά) και το πόσο επηρεάζει κάθε μια από της μεταβλητές την μείωση του COD. Παραδείγματος χάρι ο χρόνος έχει θετική και την μεγαλύτερη κλήση, πράγμα που σημαίνει πως έχει τον μεγαλύτερο ρόλο στην μείωση του COD καθώς αυξάνεται. Τέλος στο Σχήμα 7.15 παρουσιάζονται και οι αλληλεπιδράσεις των 5 μεταβλητών σύμφωνα με την μείωση του COD.



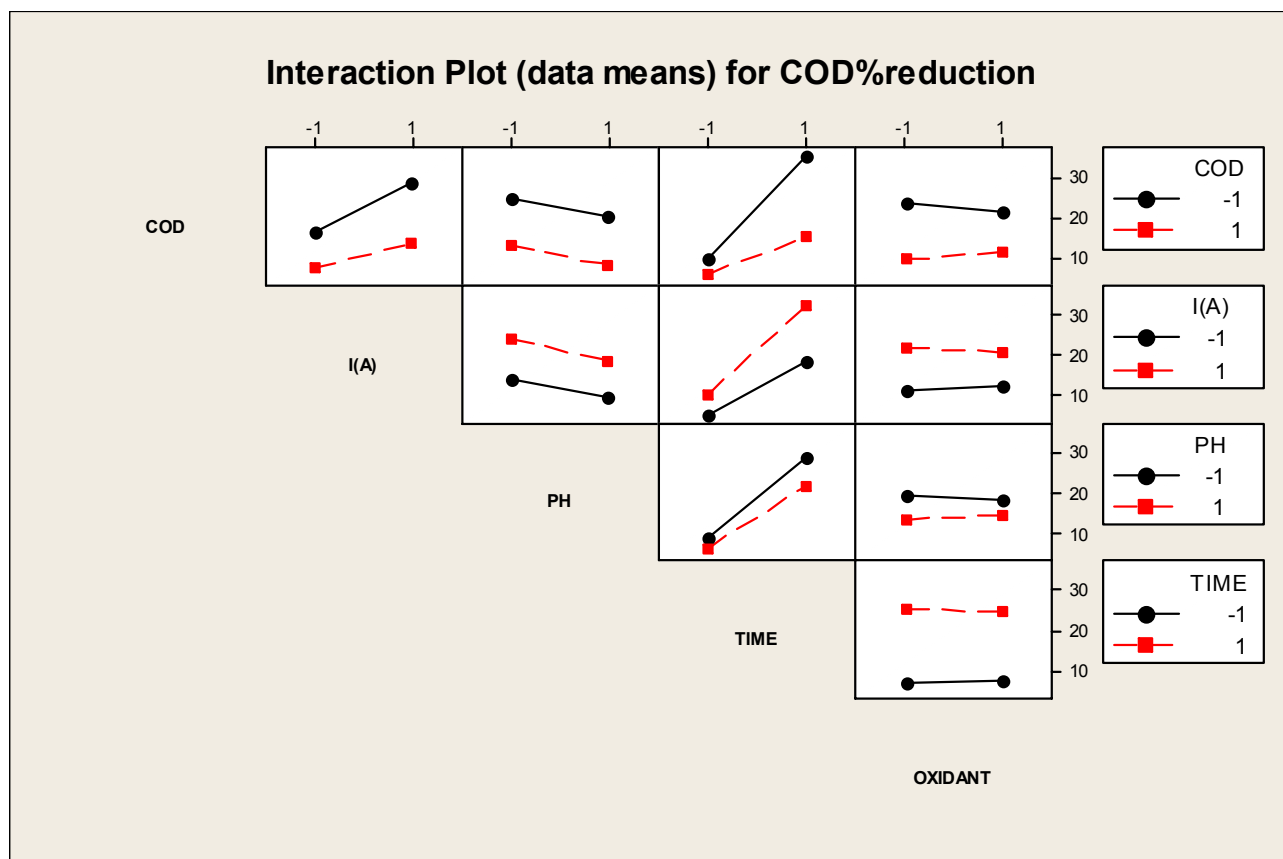
Σχήμα 7.12: Διάγραμμα Pareto για την μείωση του COD



Σχήμα 7.13: Διάγραμμα πιθανότητας για την μείωση του COD



Σχήμα 7.14: Διάγραμμα επίδρασης των μεταβλητών όσο αφορά την μείωση του COD

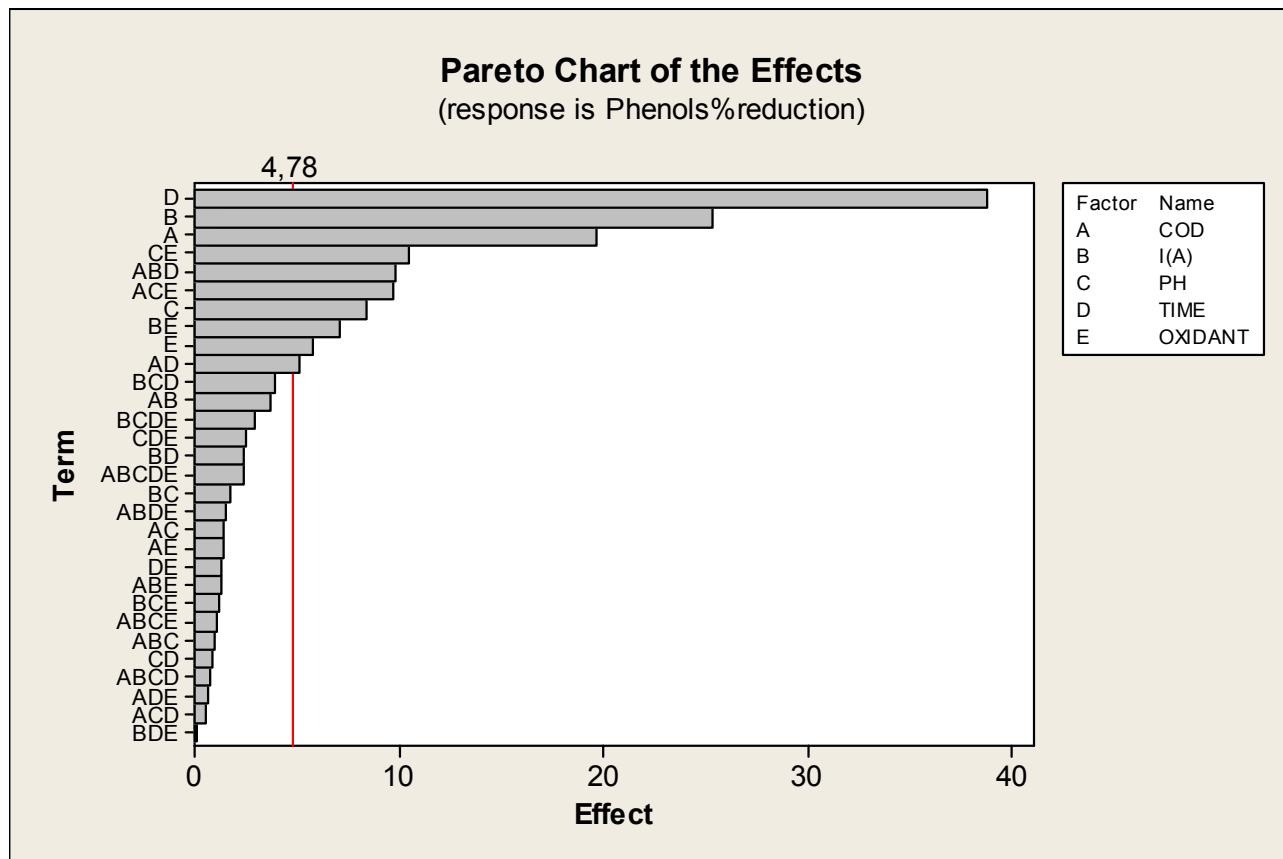


Σχήμα 7.15: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης των μεταβλητών για την μείωση του COD

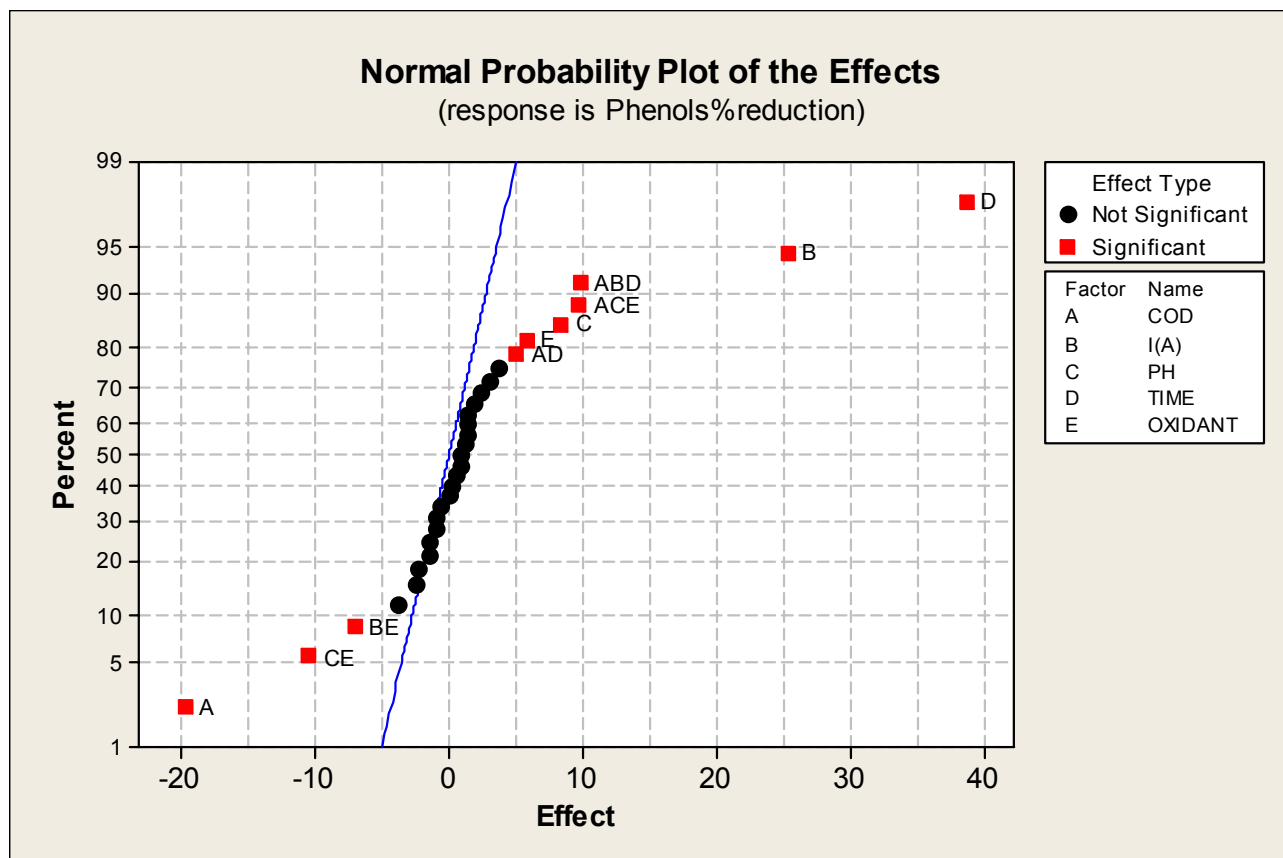
7.3.2 Μείωση φαινολών

Μελετώντας τα διαγράμματα που αφορούν την μείωση των φαινολών μπορούν εύκολα και στην περίπτωση αυτή να βγουν αρκετά ωφέλιμα συμπεράσματα. Από το Σχήμα 7.17 αμέσως διακρίνονται οι σημαντικότερες μεταβλητές ενώ το Σχήμα 7.16 παρουσιάζει την σειρά και το βαθμό σπουδαιότητας της κάθε μιας. Ενδεικτικά να αναφέρουμε πως σημαντικότερο ρόλο παίζει ο χρόνος (D) ενώ σε σπουδαιότητα ακολουθείται από την ένταση του ρεύματος (B). Τρίτη έρχεται η μεταβλητή της αρχικής ποσότητας του COD, δηλαδή των αρχικών φαινολών εφόσον και τα δύο εξαρτώνται από την αραίωση του υγρού αποβλήτου. Τέταρτος σε σειρά είναι ο συνδυασμός του pH (C) με την προσθήκη οξειδωτικού (E) ενώ τον ακολουθεί ο συνδυασμός των τριών πρώτων μεταβλητών (A, B, D).

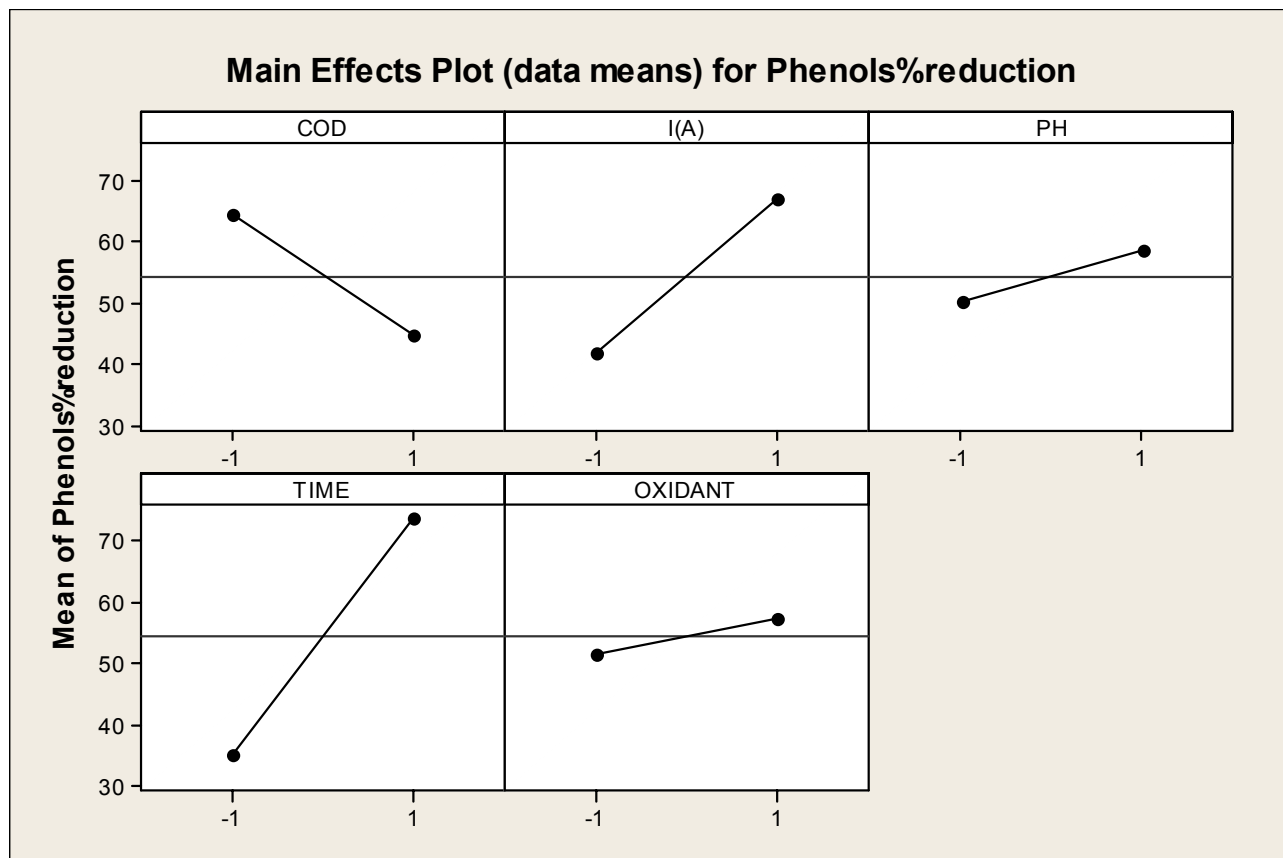
Η εικόνα της μείωσης των φαινολών συμπληρώνεται από το Σχήμα 7.18, όπου φαίνεται πόσο σημαντική είναι κάθε μια από τις 5 μεταβλητές, κινούμενη από την μικρή (-1) προς την μεγάλη (1) τιμή της. Τέλος περαιτέρω χρήσιμες πληροφορίες δίνονται και από το Σχήμα 7.19, όπου παρουσιάζονται οι αλληλεπιδράσεις των μεταβλητών όσο αφορά την μείωση των φαινολών



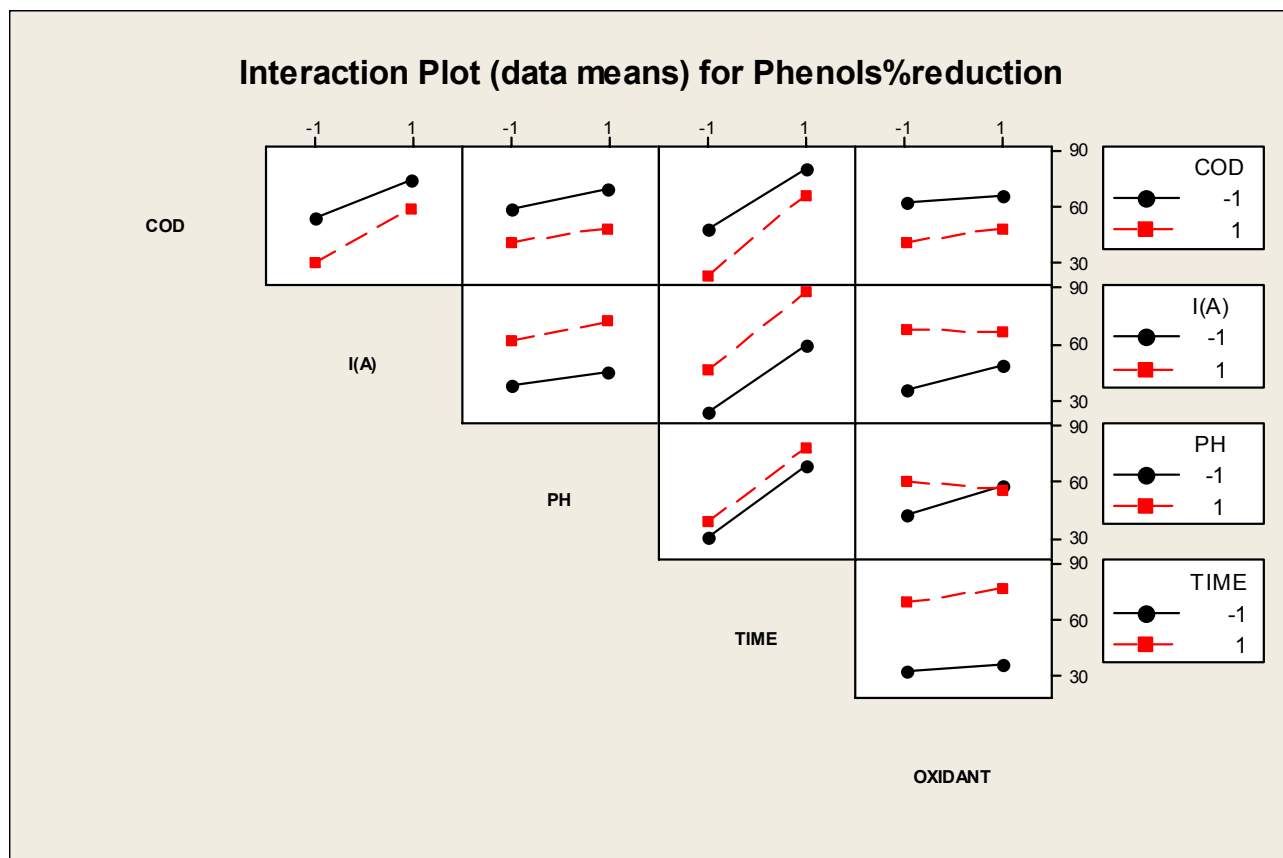
Σχήμα 7.16: Διάγραμμα Pareto για την μείωση των φαινολών



Σχήμα 7.17: Διάγραμμα πιθανότητας για την μείωση των φαινολών



Σχήμα 7.18: Διάγραμμα επίδρασης των μεταβλητών για την μείωση των φαινολών

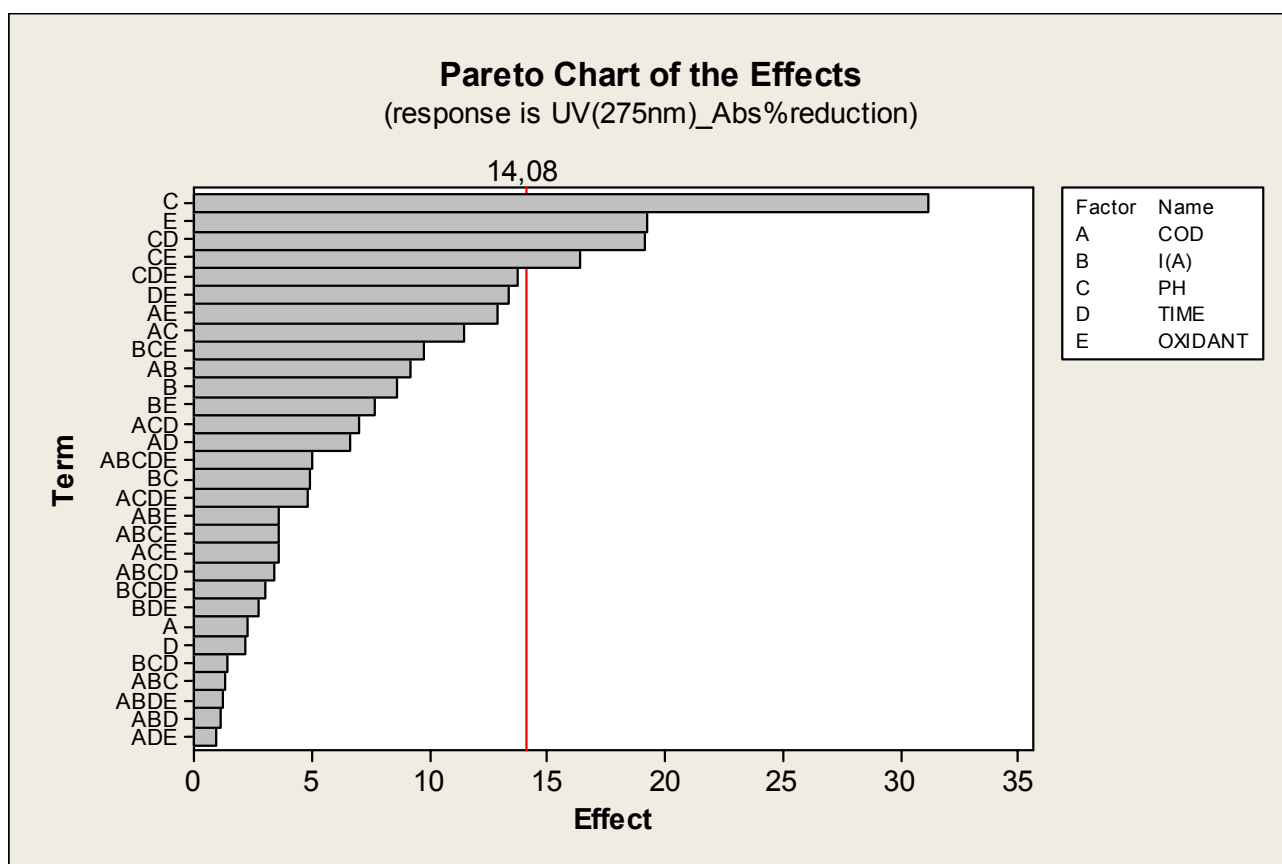


Σχήμα 7.19: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης των μεταβλητών στην μείωση των φαινολών

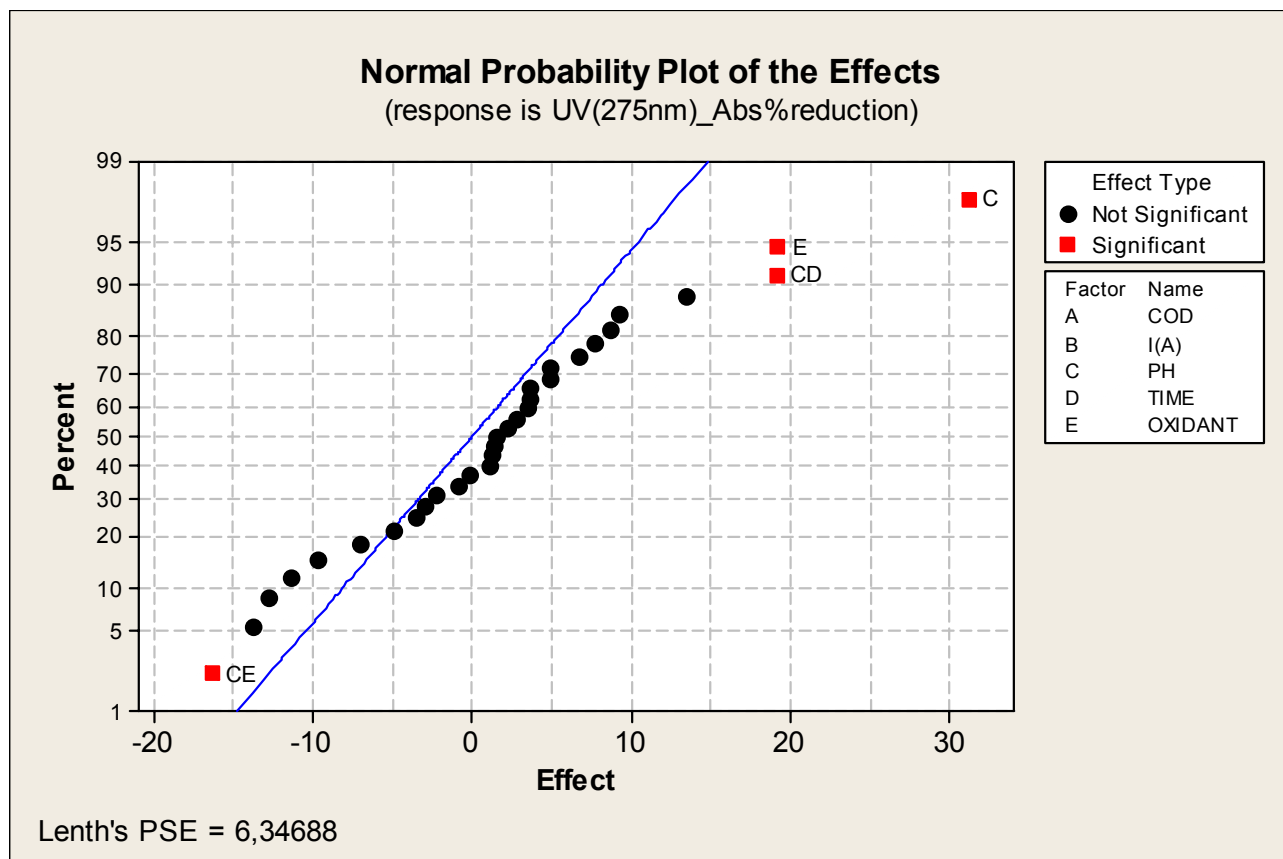
7.3.3 Μείωση απορρόφησης στα 275nm

Όμοια με παραπάνω τα διαγράμματα που αφορούν την μείωση της απορρόφησης στα 275nm μας δίνουν όλες τις πληροφορίες που χρειάζονται. Από το Σχήμα 7.21 αμέσως διακρίνονται οι σημαντικότερες μεταβλητές ενώ το Σχήμα 7.20 παρουσιάζει την σειρά και το βαθμό σπουδαιότητας της κάθε μιας. Ενδεικτικά να αναφέρουμε πως σημαντικότερο ρόλο παίζει το pH (C) ενώ σε σπουδαιότητα ακολουθείται από την προσθήκη οξειδωτικού (E). Τρίτος έρχεται ο συνδυασμός του χρόνου (D) με το pH (C) και τέταρτος ο συνδυασμός των δύο πρώτων μεταβλητών (C, E). Μετά και από τον τέταρτο συνδυασμό παρατηρείται πως καμία μεταβλητή ή συνδυασμός τους δεν είναι σημαντικός.

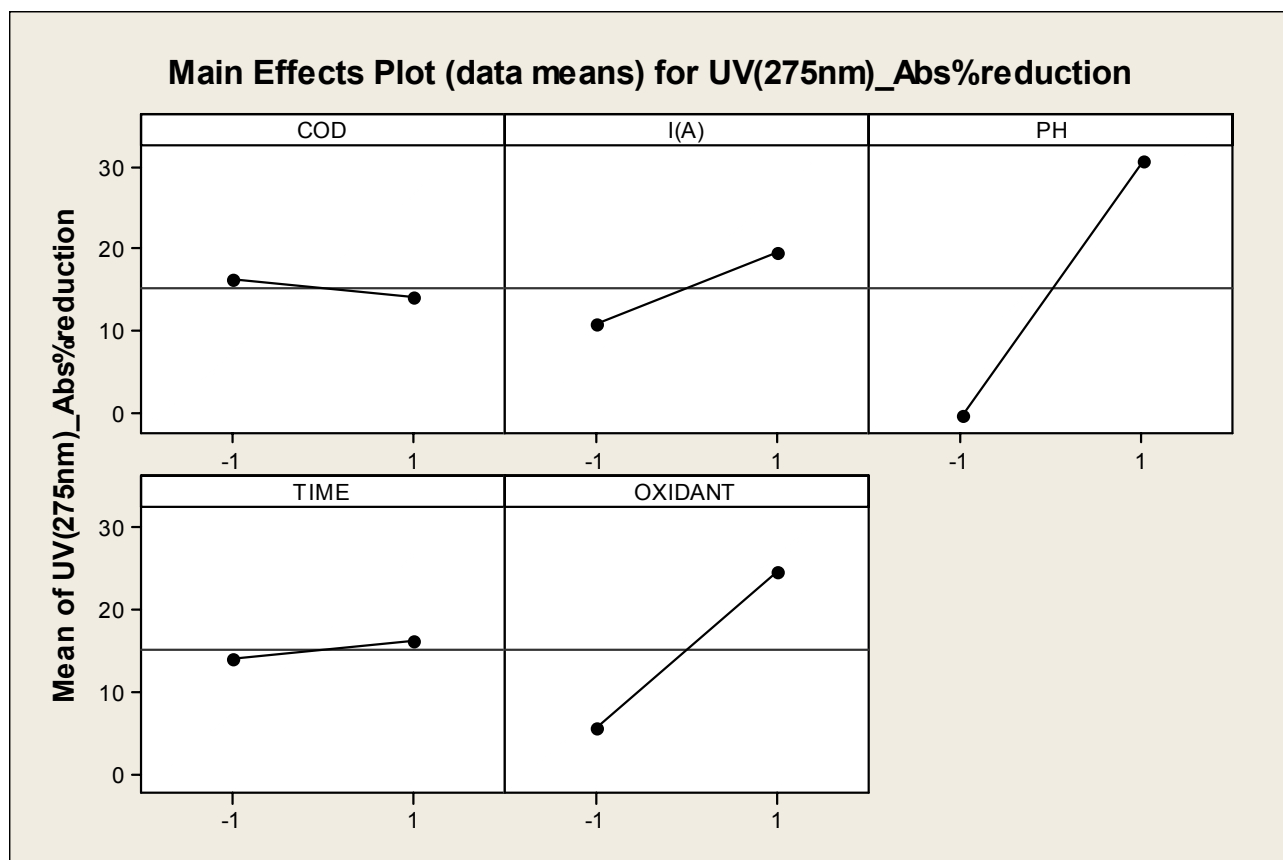
Επιπλέον το Σχήμα 7.22 δείχνει πόσο σημαντική είναι κάθε μια από τις 5 μεταβλητές, κινούμενη από την μικρή (-1) προς την μεγάλη (1) τιμή της. Τέλος περαιτέρω χρήσιμες πληροφορίες δίνονται και από το Σχήμα 7.23, όπου παρουσιάζονται οι αλληλεπιδράσεις των μεταβλητών όσο αφορά την μείωση της απορρόφησης στα 275nm.



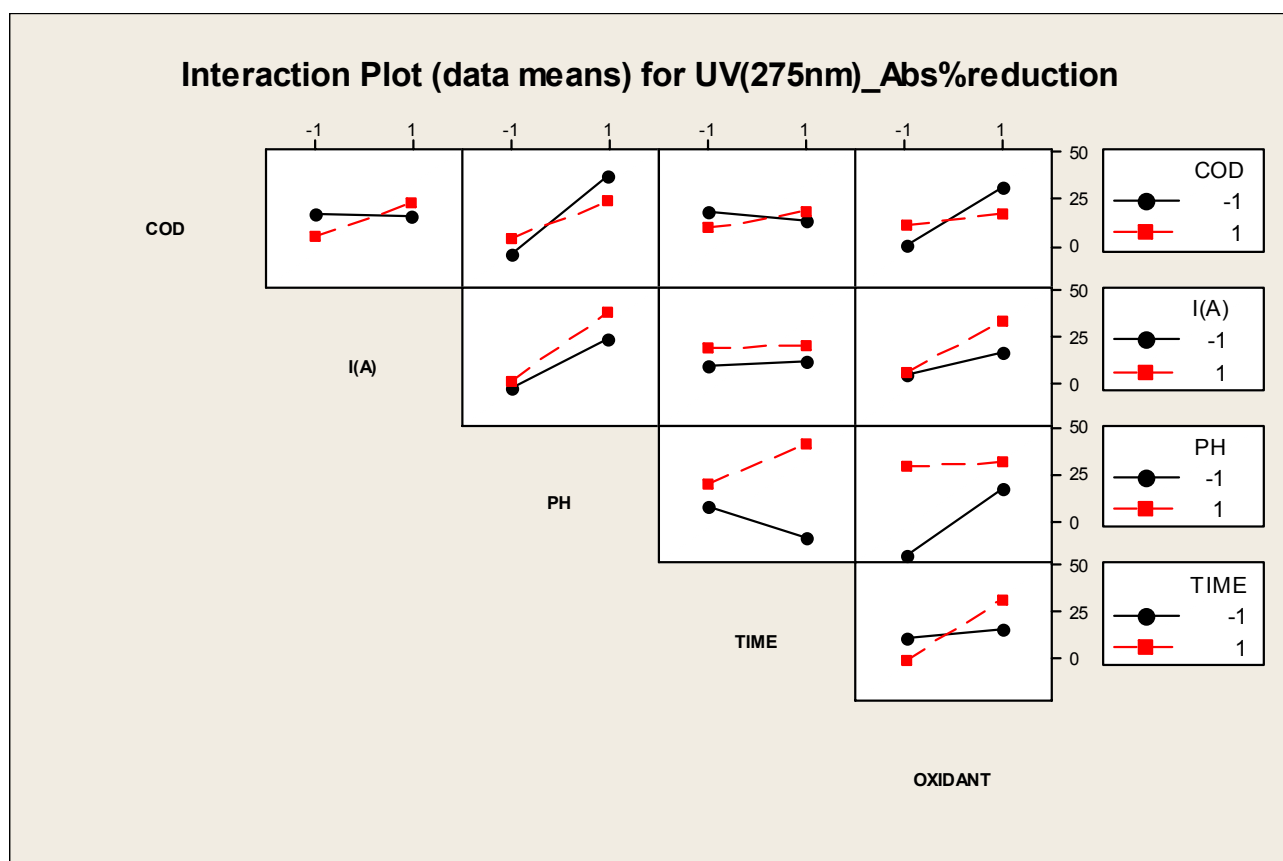
Σχήμα 7.20: Διάγραμμα Pareto για την μείωση απορρόφησης στα 275nm



Σχήμα 7.21: Διάγραμμα πιθανότητας για την μείωση απορρόφησης στα 275nm



Σχήμα 7.22: Διάγραμμα επίδρασης των μεταβλητών για την μείωση της απορρόφησης στα 275nm

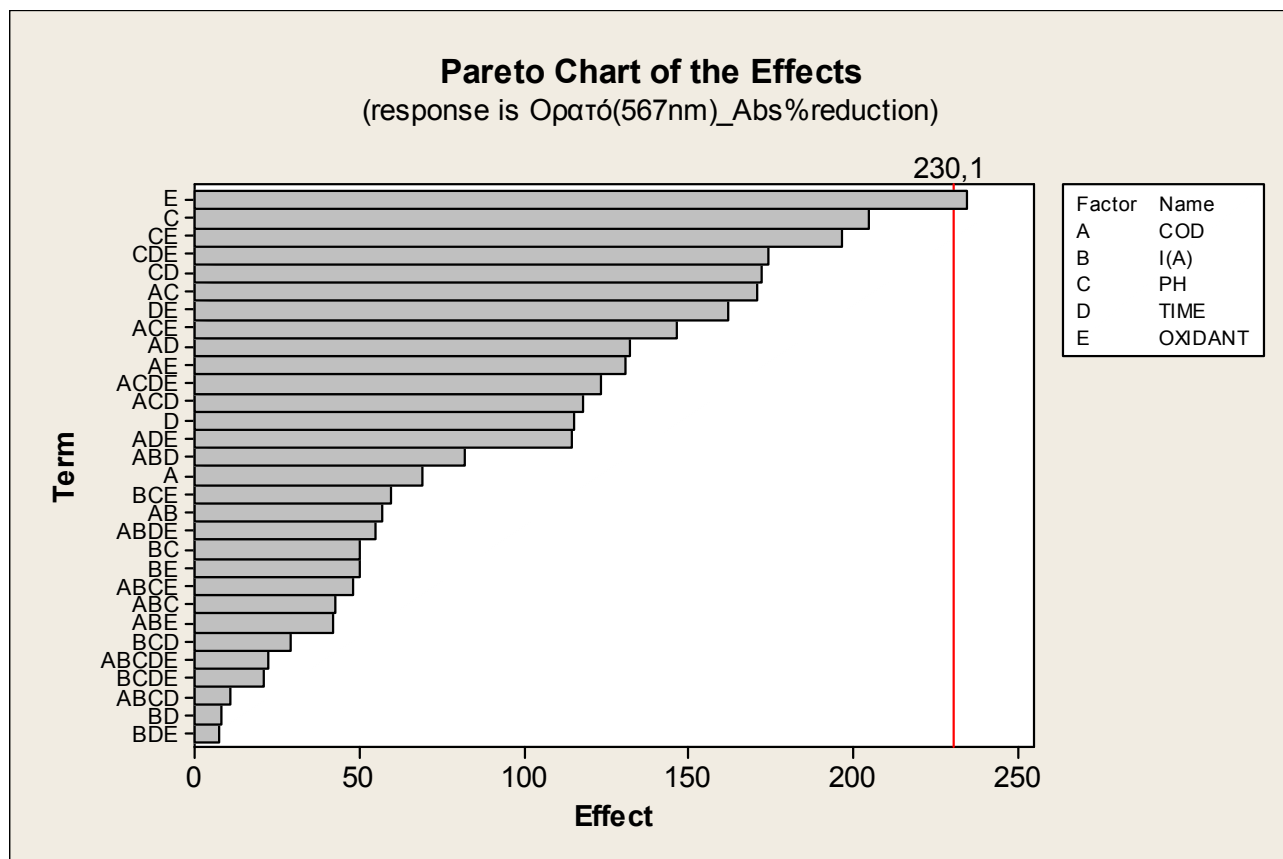


Σχήμα 7.23: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης των μεταβλητών για την μείωση της απορρόφησης στα 275nm

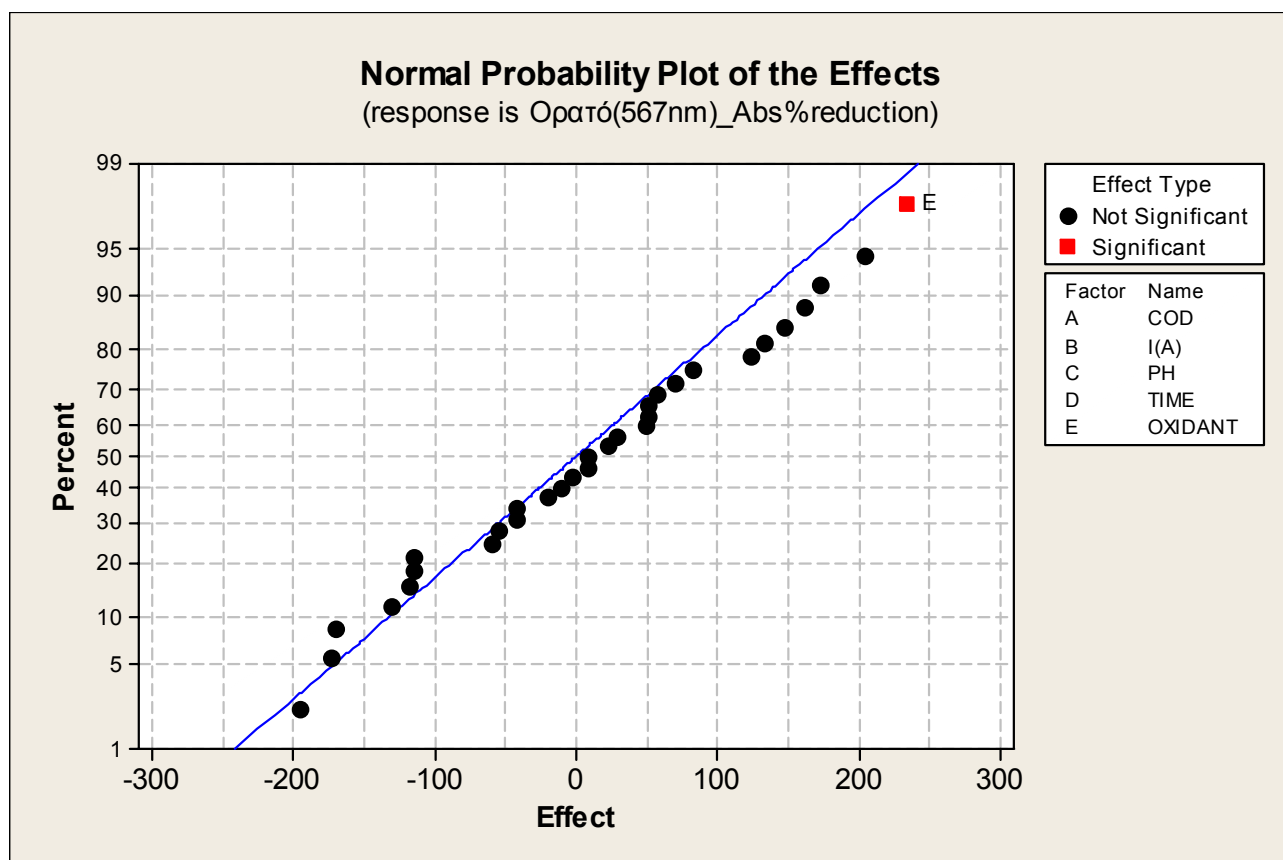
7.3.4 Μείωση απορρόφησης στα 567nm

Όπως και στα 275nm έτσι και στα 567nm τα διαγράμματα μας δίνουν όλες τις πληροφορίες που χρειάζονται. Από το Σχήμα 7.25 αμέσως διακρίνονται οι σημαντικότερες μεταβλητές ενώ το Σχήμα 7.24 παρουσιάζει την σειρά και το βαθμό σπουδαιότητας της κάθε μιας. Ενδεικτικά να αναφέρουμε πως σημαντικότερη και μοναδική είναι η μεταβλητή που αφορά την προσθήκη οξειδωτικού.

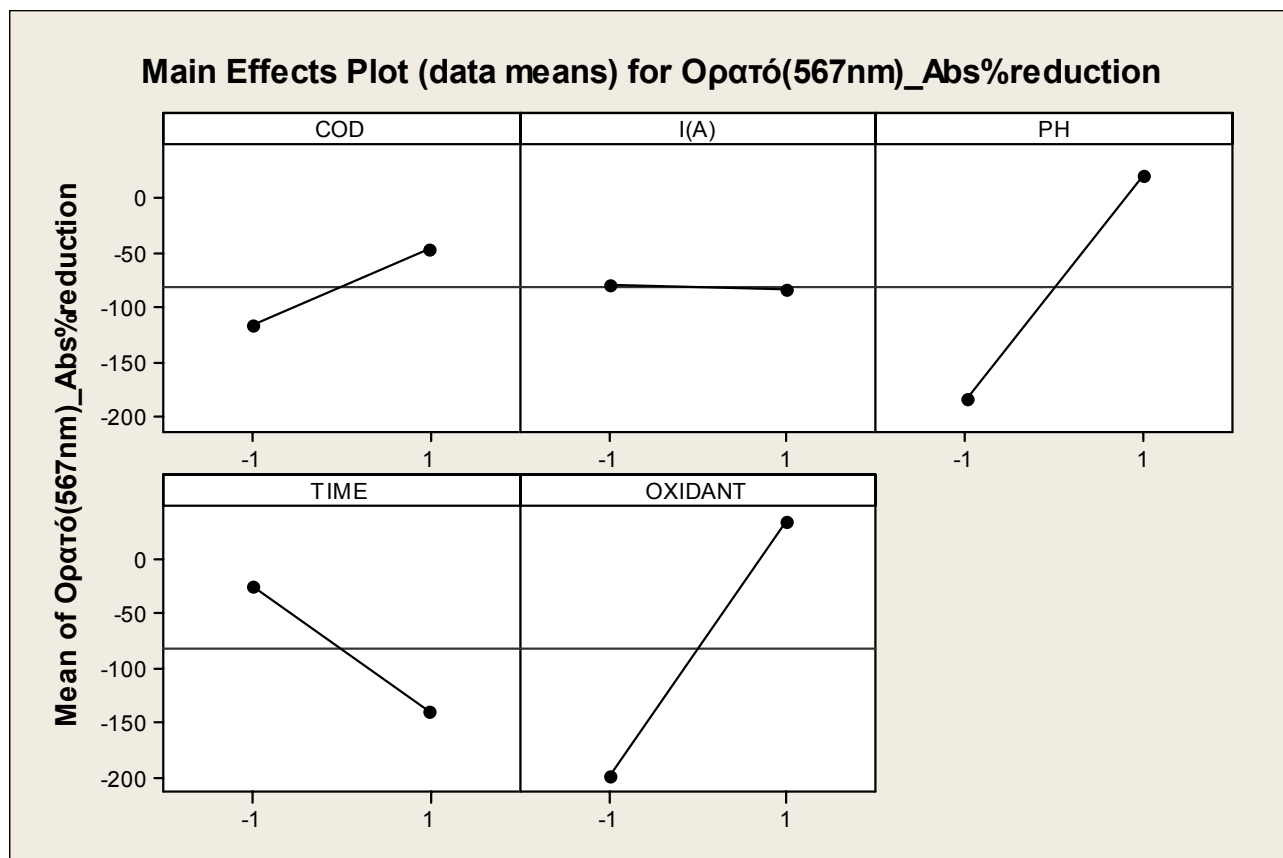
Επιπλέον το Σχήμα 7.26 δείχνει πόσο σημαντική είναι κάθε μια από τις 5 μεταβλητές, κινούμενη από την μικρή (-1) προς την μεγάλη (1) τιμή της. Τέλος περαιτέρω χρήσιμες πληροφορίες δίνονται και από το Σχήμα 7.27, όπου παρουσιάζονται οι αλληλεπιδράσεις των μεταβλητών όσο αφορά την μείωση της απορρόφησης στα 567nm.



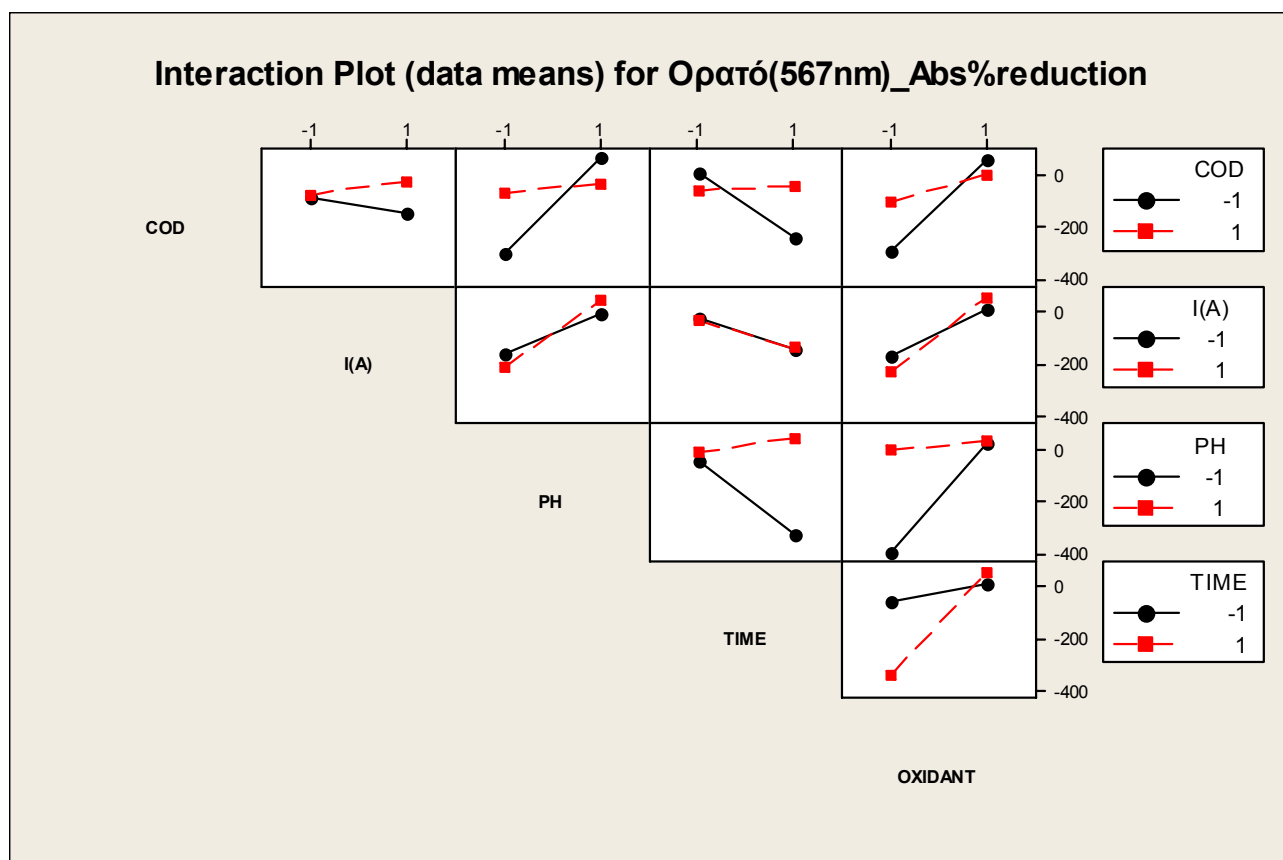
Σχήμα 7.24: Διάγραμμα Pareto για την μείωση απορρόφησης στα 567nm



Σχήμα 7.25: Διάγραμμα πιθανότητας για την μείωση απορρόφησης στα 567nm



Σχήμα 7.26: Διάγραμμα επίδρασης των μεταβλητών για την μείωση της απορρόφησης στα 567nm



Σχήμα 7.27: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης των μεταβλητών για την μείωση της απορρόφησης στα 567nm

Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημάνουμε το γεγονός ότι, τόσο όσο αφορά την απορρόφηση στα 275nm αλλά και την απορρόφηση στα 567nm, η στατιστική μελέτη των αποτελεσμάτων δεν μας δίνει ξεκάθαρα αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα στα 275nm έχουμε μόνο τέσσερεις μεταβλητές ή κάποιο συνδυασμό τους, που να θεωρούνται σημαντικά.

Αυτό είναι ακόμη πιο έντονο στα 567nm που μόνο μία μεταβλητή θεωρείται σημαντική. Επιπλέον, εφόσον είναι γνωστό πως το χρώμα του αποβλήτου οφείλεται στις φαινολικές ενώσεις, θα περίμενε κανείς πως η στατιστική μελέτη που αφορά την απορρόφηση στα 567nm θα συμβάδιζε με αυτή της μείωσης των φαινολών. Ωστόσο βλέπουμε πως αυτό δεν συμβαίνει και προφανώς οφείλεται στη αύξηση του χρώματος, που συμβαίνει λόγω πολυμερισμού των απλών φαινολικών συστατικών προς πολυφαινόλες, στα πρώτα στάδια της ηλεκτρόλυσης. Αυτά βέβαια διασπώνται στη συνέχεια όμως λόγω της αυξομείωσης του χρώματος δεν μπορούμε να πάρουμε ξεκάθαρα αποτελέσματα μέσω της στατιστικής μελέτης του παραγοντικού σχεδιασμού.

7.3.5 Εκτίμηση Κόστους

Το κύριο λειτουργικό κόστος της διεργασίας είναι το ηλεκτρικό ρεύμα που καταναλώνεται από το ηλεκτρολυτικό κελί. Αυτό λοιπόν μπορεί εύκολα να υπολογιστεί εφόσον είναι γνωστά η ένταση (I) και η τάση (V) του ρεύματος που εφαρμόστηκε κατά την διάρκεια κάθε πειράματος. Γνωρίζοντας αυτά τα μεγέθη σε συνδυασμό με το χρονικό διάστημα που εφαρμόστηκαν υπολογίζεται η κατανάλωση ενέργειας, η οποία στην συνέχεια μπορεί να αναχθεί σε μονάδα COD ή φαινολών που απομακρύνονται. Δηλαδή σε Kwh/(Kg/L) COD ή φαινολών. Επιπλέον είναι δυνατό να υπολογιστεί και η αποδοτικότητα του ηλεκτρικού ρεύματος (current efficiency-CE) σύμφωνα με τον τύπο:

$$CE = \frac{C_0 - C_t}{8 \cdot I \cdot t} \cdot F \cdot V$$

Όπου: C_0, C_t : αρχική & τελική συγκέντρωση αντίστοιχα (g/L)

F: σταθερά Faraday = $9,65 \cdot 10^4$ coulomb·mol⁻¹ = 26,806 A·h·mol⁻¹

V: όγκος (L)

t: χρόνος (h)

I: ένταση ηλεκτρικού ρεύματος (A)

Τα αποτελέσματα της εκτίμησης κόστους παρουσιάζονται ανά πείραμα στον παρακάτω Πίνακα 7.30.

Πίνακας 7.30: Συγκεντρωτικός πίνακας τιμών κόστους

	Μείωση COD			Μείωση Φαινολών		
Std Order	Κατανάλωση Ενέργειας Kwh/(Kg/L)	Κόστος €/ (Kg/L)	Current efficiency	Κατανάλωση Ενέργειας Kwh/(Kg/L)	Κόστος €/ (Kg/L)	Current efficiency
19	1387,3	69,4	0,00330	3915,3	195,8	0,00020
26	128,6	6,4	0,01018	480,8	24,0	0,00046
18	77,7	3,9	0,01684	341,5	17,1	0,00065
22	109,6	5,5	0,01156	270,6	13,5	0,00080
3	1327,3	66,4	0,00316	4646,7	232,3	0,00015
23	1903,5	95,2	0,00256	4463,2	223,2	0,00019
30	210,1	10,5	0,00603	411,1	20,6	0,00052
8	662,2	33,1	0,00332	831,4	41,6	0,00045
28	495,6	24,8	0,00507	1509,7	75,5	0,00028
24	622,2	31,1	0,00404	861,5	43,1	0,00050
10	238,1	11,9	0,00528	746,8	37,3	0,00029
17	492,5	24,6	0,00421	840,6	42,0	0,00042
12	379,6	19,0	0,00565	1341,2	67,1	0,00027
6	320,3	16,0	0,00402	695,7	34,8	0,00032
2	119,0	6,0	0,01055	634,0	31,7	0,00034
21	609,2	30,5	0,00364	1246,8	62,3	0,00030
27	1800,7	90,0	0,00254	10309,2	515,5	0,00008
4	227,8	11,4	0,00942	1065,5	53,3	0,00034
29	645,4	32,3	0,00344	2284,0	114,2	0,00017
14	336,1	16,8	0,00383	519,9	26,0	0,00042
11	1492,8	74,6	0,00281	11355,9	567,8	0,00006
31	2148,5	107,4	0,00227	11852,5	592,6	0,00007
20	333,3	16,7	0,00754	1214,6	60,7	0,00035
1	567,6	28,4	0,00363	2111,6	105,6	0,00017
25	492,5	24,6	0,00421	1703,7	85,2	0,00021
32	629,2	31,5	0,00399	1450,4	72,5	0,00029
13	648,5	32,4	0,00346	1860,1	93,0	0,00021
16	662,2	33,1	0,00332	1242,6	62,1	0,00030
5	685,9	34,3	0,00327	1175,8	58,8	0,00032
15	1946,3	97,3	0,00237	9476,9	473,8	0,00008
9	388,3	19,4	0,00531	3345,7	167,3	0,00010
7	1616,8	80,8	0,00285	2803,8	140,2	0,00028

Παρατηρώντας τις τιμές του κόστους στον παραπάνω πίνακα γίνεται αμέσως αντιληπτό πως στα πρώτα στάδια της επεξεργασίας όπου έχουμε μεγάλο ρυθμό διάσπασης του οργανικού φορτίου έχουμε και το μικρότερο κόστος επεξεργασίας ανά μονάδα απομάκρυνσης οργανικού φορτίου. Το κόστος αυξάνει κατακόρυφα όταν μέρος του οργανικού φορτίου έχει διασπαστεί και τα εναπομείναντα μόρια δεν διασπώνται με την ίδια ευκολία. Τα κόστη υπολογίστηκαν λαμβάνοντας υπόψη ότι η μέση τιμή του ηλεκτρικού ρεύματος είναι 0,05€/Kwh.[40]

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Μελετώντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

- Η ηλεκτροχημική οξείδωση με χρήση ηλεκτροδίου BDD/Si σε ηλεκτρολυτικό κελί DiaCell[®] της Adamant[®] αποτελεί μια απλή και λειτουργική μέθοδο επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την διεργασία παραγωγής βρώσιμης ελιάς.

- Είναι αρκετά αποτελεσματική στην αποδιοργάνωση του υγρού αποβλήτου. Παρατηρείται πως στο Πείραμα με Std Order=11 η μείωση του COD φτάνει το ~51% ενώ θα μπορούσε να είναι ακόμη μεγαλύτερη για μεγαλύτερη ένταση ρεύματος και για μεγαλύτερους χρόνους ηλεκτρόλυσης. Κάτι τέτοιο όμως πρέπει να μελετηθεί παραπέρα και να γίνουν οι κατάλληλοι οικονομικοί υπολογισμοί ώστε η επεξεργασία να είναι ταυτόχρονα οικονομικά εφικτή αλλά και αποδοτική μαζί.

- Ως σημαντικότεροι παράγοντες στην μείωση της ποσότητας του COD, με χρήση της μέθοδος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης, προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τις αρχές του παραγοντικού σχεδιασμού οι ακόλουθοι με σειρά σπουδαιότητας: 1.Ο χρόνος επεξεργασίας (D), 2. Η αρχική ποσότητα του αποβλήτου, δηλαδή το αρχικό COD (A), 3. Η ένταση του ρεύματος (B), 4.Ο συνδυασμός των μεταβλητών του χρόνου και του COD (A&D), 5. Το pH (C), 6. Ο συνδυασμός των μεταβλητών του χρόνου και της έντασης του ρεύματος (B&D) και 7. Ο συνδυασμός των μεταβλητών της έντασης του ρεύματος και του COD (A&B).

- Η συγκεκριμένη ηλεκτρολυτική επεξεργασία έχει πάρα πολύ καλή απόδοση και όσο αφορά την απομάκρυνση των φαινολών. Συγκεκριμένα στο πείραμα με Std Order=15 παρατηρείται πως η απομάκρυνση των φαινολών φτάνει το 100% και αυτό σε συνδυασμό με απομάκρυνση του COD σε ποσοστό 42%.

- Ως σημαντικότεροι παράγοντες στην μείωση των φαινολών, με χρήση της μέθοδος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης, προσδιορίστηκαν με σειρά σπουδαιότητας: 1. Ο χρόνος επεξεργασίας (D), 2. Η ένταση του ρεύματος (B), 3. η ποσότητα του αποβλήτου (A), 4. ο συνδυασμός του pH με την προσθήκη οξειδωτικού (C&E), 5. Ο συνδυασμός της μεταβλητής του χρόνου με αυτή της έντασης του ρεύματος και της αρχικής ποσότητας του προς επεξεργασία αποβλήτου (A&B&D), 6. Ο συνδυασμός των μεταβλητών της ποσότητας του αποβλήτου, του pH και του οξειδωτικού (A&C&E), 7. Το pH (C), 8. Ο συνδυασμός της έντασης του ρεύματος με την προσθήκη οξειδωτικού (B&E) και 9. Η προσθήκη οξειδωτικού (E).

- Ο ρυθμός μείωσης του συνολικού COD αλλά και των φαινολικών ενώσεων ήταν μεγαλύτερος όσο αυξανόταν η εφαρμοζόμενη ένταση του ρεύματος της ηλεκτρόλυσης και ο χρόνος επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου.

- Από την μελέτη των φασμάτων (Παράρτημα Ι) προκύπτει πως η μέθοδος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης με χρήση ηλεκτροδίου BDD/Si οδηγεί σε πλήρη αποχρωματισμό του αποβλήτου. Αυτό γίνεται στον ίδιο χρόνο που απαιτείται και για την απομάκρυνση των φαινολών. Ο αποχρωματισμός είναι μέσα στους στόχους της επεξεργασίας καθώς το χρώμα απομακρύνεται συνήθως δύσκολα με τις παραδοσιακές βιολογικές διεργασίες. Επίσης να αναφέρουμε πως παρατηρείται και αύξηση του χρώματος στα πρώτα στάδια της επεξεργασίας, που οφείλεται στον πολυμερισμό απλών φαινολικών συστατικών προς πολυφαινόλες, η οποίες όμως στη συνέχεια διασπώνται.

- Η αρχική αύξηση του χρώματος στα πρώτα στάδια της ηλεκτρόλυσης δεν επιτρέπει και την σωστή στατιστική μελέτη της μείωσης της απορρόφησης. Έτσι για την μείωση της απορρόφησης στα 567nm ως κύριος παράγοντας υπάρχει οριακά μόνο ένας. Αυτός της προσθήκης οξειδωτικού (E). Το ίδιο συμβαίνει και στην μείωση της απορρόφησης στα 275nm. Οι κύριες μεταβλητές σε σειρά σπουδαιότητας είναι: 1. Το pH (C), 2. η προσθήκη οξειδωτικού (E), 3. Ο συνδυασμός της μεταβλητής του χρόνου με αυτή του pH (C&D) και 4. Ο συνδυασμός των μεταβλητών του pH με την προσθήκη οξειδωτικού (C&E).

- Ο μηχανισμός που ακολουθείται κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του αποβλήτου, φαίνεται να οφείλεται κυρίως σε διεργασίες έμμεσης οξείδωσης και οδηγεί σε πλήρη οξείδωση των φαινολών, που αποτελούν λόγω της τοξικότητάς τους, βασικούς παράγοντες παρεμπόδισης των βιολογικών διεργασιών αποικοδόμησης.

- Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης με χρήση ηλεκτροδίου BDD/Si σε ηλεκτρολυτικό κελί DiaCell[®] είναι αρκετά υποσχόμενη τεχνική και όπως φαίνεται και αρκετά αποτελεσματική. Ωστόσο δεν ενδείκνυται η χρήση της ως κύρια διεργασία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αφού δεν αποδιοργανώνει τελείως το απόβλητό. Μπορεί όμως να αποτελέσει ένα κύριο μέρος της προεπεξεργασίας του αποβλήτου, με σκοπό τη μετέπειτα βιολογική επεξεργασία του.

- Το κύριο λειτουργικό κόστος της διεργασίας, που είναι η κατανάλωση ενέργειας από το ηλεκτρολυτικό κελί, ποικίλει ανάλογα τις συνθήκες του κάθε πειράματος και κυμαίνεται από 3,9 έως 107,4 € ανά Kg/L COD που απομακρύνεται και από 13,5 έως 592,6 € ανά Kg/L φαινολών που απομακρύνονται.

- Ο συνδυασμός της μεθόδου της ηλεκτροχημικής οξείδωσης, με μία ή περισσότερες επιπλέον μεθόδους επεξεργασίας μπορεί να φέρει ακόμη καλύτερα αποτελέσματα ενώ από μόνης της εμφανίζεται ελαφρά υποδεέστερη από αυτή της υγρής οξείδωσης.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Anonymous, (2006), “DiaCell[®] Description and Specification, Innovative technology for water treatment without chemistry”, Adamant Technologies SA, Eplatures-Grise 17, CH-2300 La Chaux-de-Fonts, Switzerland, www.adamant-technologies.com.
2. Anonymous, (2006), “DiaCell[®] Type 106: Assembly 110 Configuration-1 10 (1 compartment ; 10mm width)”, Adamant Technologies SA, Eplatures-Grise 17, CH-2300 La Chaux-de-Fonts, Switzerland, www.adamantec.com.
3. Anonymous, (2006), “Power Supply with Integrated Polarity Reversal System for DiaCell[®] Electrolyser”, Adamant Technologies SA, Eplatures-Grise 17, CH-2300 La Chaux-de-Fonts, Switzerland, www.adamantec.com.
4. Anonymous, (2004), “Meet Minitab”, Release 14 for Windows[®], Minitab Inc., United States of America.
5. Anonymous, (2006), “Water Treatment by Electrolysis with DiaCell[®]”, Adamant Technologies SA, Eplatures-Grise 17, CH-2300 La Chaux-de-Fonts, Switzerland, www.adamantec.com.
6. Arroyo-Lopez F.N., Duran-Quintana M.C., Ruiz-Barba J.L., Querol A. & Garrido-Fernandez A., (2006), “Use of molecular methods for the identification of yeast associated with table olives”, Food Microbiology, vol. 23, p. 791–796.
7. Baddi G.A., Albuquerque J.A., Gonzalvez J., Cegarra J & M. Hafidi, (2004), “Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformations during composting of olive mill wastes”, Int. Biodet. & Biodegr, vol. 54, p. 39-44.
8. Boskou G., Salta F., Chrysostomou S., Mylona A., Chiou A. & Andrikopoulos N., (2006), “Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the Greek market”, Food Chemistry, vol.94, p. 558-564.
9. Cabrera F., López R., Martinez-Bordiú A., Dupuy de Lome E. & J.M. Murillo, (1996), “Land treatment of olive oil mill wastewater”, Int. Biodeterioration & Biodegradation, vol. 38, p. 215-225.
10. Chen G., (2004), “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, Separation and Purification Technology, vol. 38, p. 11-41.
11. Forschungsinstitut W., (1999), “Improvements of treatments and validation of the liquid-solid waste from the two-phases olive oil extraction”, EU Project IMPROLIVE CT96-1420, Πρόγραμμα FAIR Ευρωπαϊκής Ένωσης.

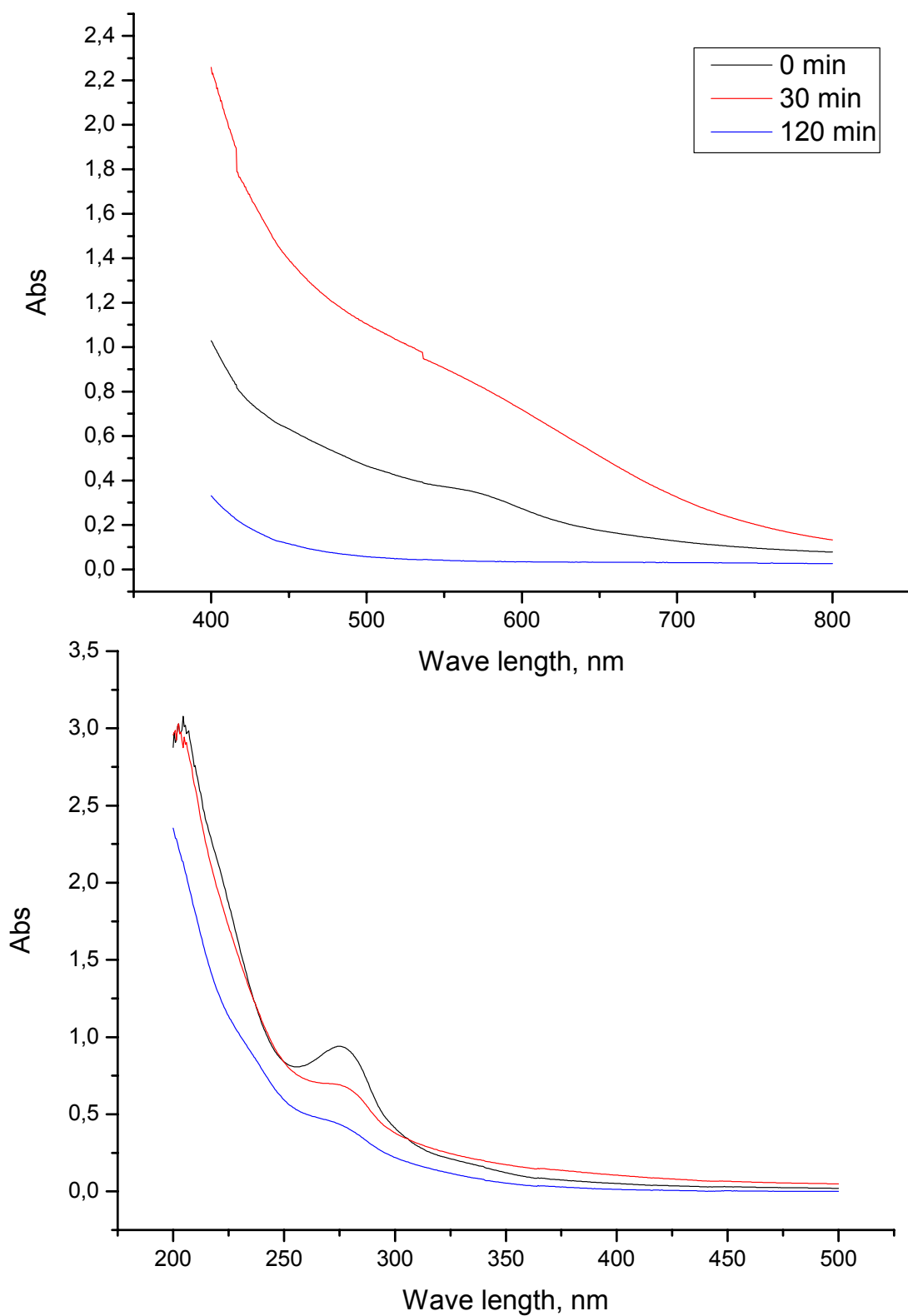
12. Hänni W., Rychen Ph., Provent Ch. & Pupunat L., (2006), “Electro-Oxidation based on Diamond-Electrodes as an Advanced Oxidation Process”, Adamant Technologies Inc., La Chaux-de-Fonds, Switzerland, EAAOP-1 Chania, Greece, September 7th – 10th, 2006.
13. <http://etwinning.sch.gr>
14. <http://apps.fao.org>
15. Israilides C. J., Vlyssides A. G., Mourafeti V. N. & Karvouni G., (1997), “Olive oil wastewater with the use of an electrolysis system”, *Bioresource Technology*, vol. 61, p. 163-170.
16. Jomaa S., Shanableh A., Khail W. & Trebilco B., (2003), “Hydrothermal decomposition and oxidation of organic component of municipal and industrial waste products”, *Advances in Environmental Research*, vol. 7, p. 647–653.
17. Jüttner K., Galla U. & Schmieder H., (2000), “Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry”, *Electrochim. Acta*, vol. 45, p. 2575-2594.
18. Kopsidas G.C., (1992), “Wastewater from the preparation of table olives”, *War. Res.*, Vol. 26, No. 5, pp. 629—631, Great Britain, Pergamon Press.
19. Kyriacou A., Lasaridi K.E., Kotsou M., Balisa C. & Pilidis G., (2005), “Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive processing wastewater”, *Process Biochemistry*, vol. 40, p. 1401–1408.
20. Magenta, (1997), “Εγκυκλοπαιδικό Πολυλεξικό”, Ματζέντα ΕΠΕ
21. Mantzavinos D., Sahibzada M., Livingston A.G., Metcalfe I.S. & Hellgardt K., (1999), “Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment”, *Catalysis Today*, vol. 53, p. 93-106.
22. Marques P.A.S.S., Rosa M.F., Mendes F., Collares Pereira M., Blanco J. & Malato S., (1996), “Wastewater detoxification of organic and inorganic toxic compounds with solar collectors”, *Desalination*, vol. 108, p. 213-220.
23. Marselli B., Garcia-Gome J., Michaud A., Rodrigo M.A. & Comninellis Ch., (2003), “Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150(3), p. D79-D83.
24. Mitrakas M., Papageorgiou G., Docoslis A. & Sakellaropoulos G, (1996), “Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastewaters”, *Eur. Water Pollution Control*, vol. 6, p. 10-16.

25. Piga A., Del Caro A., Pinna I. & Agabbio M., (2005), "Anthocyanin and colour evolution in naturally blacktable olives during anaerobic processing", *LWT*, vol. 38, p. 425–429
26. Rajkumar D. & Palanivelu K., (2004), "Electrochemical treatment of industrial wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, vol. B113, p. 123-129.
27. Rozzi A. & Malpei F., (1996), "Treatment and disposal of olive mill effluents", *Int. Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 38, p. 135-144.
28. Shanableh A., (2005), "Enhancement of biogas production from biomass using hydrothermal conditioning and partial oxidation", University of Sharjah, Department of Civil Engineering.
29. Soni M.G., Burdock G.A., Christian M.S., Bitler C.M.& Crea R., (2006), "Safety assessment of aqueous olive pulp extract as an antioxidant or antimicrobial agent in foods", *Food & Chemical Toxicology*, vol. 44, p. 903–915
30. Sung-Gi Ri, Hiromitsu Kato, Masahiko Ogura, Hideyuki Watanabe, Toshiharu Makino, Satoshi Yamasaki & Hideyo Okushi, (2005), "Electrical and optical characterization of boron-doped (111) homoepitaxial diamond films", *Diamond & Related Materials*, vol. 14, p. 1964–1968.
31. Tchobanoglou G., (2003), "Inc. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse", McGraw-Hill, 4th edition, New York.
32. Uccella N., (2001), "Olive biophenols: novel ethnic and technological approach", *Trends in Food Science & Technology*, vol. 11, p. 328–339.
33. Vaidya B., Watson S.W., Coldiron S.J. & M.D. Porter, (1997), "Reduction of chloride interference in chemical oxygen demand (COD) determinations using bismuth-based adsorbents", *Analytica Chimica Acta*, vol. 357, p. 167-175.
34. Vitolo S., Petarca L. & B. Bresci, (1999), "Treatment of olive oil industry wastes", *Bioresource Technology*, vol. 67, p. 129-137.
35. www.adamantec.com
36. www.adamant-technologies.com
37. www.agrotypos.gr
38. www.argonauts.gr
39. www.chrissigalerou.com
40. www.dei.gr
41. www.el.wikipedia.org
42. www.in.gr

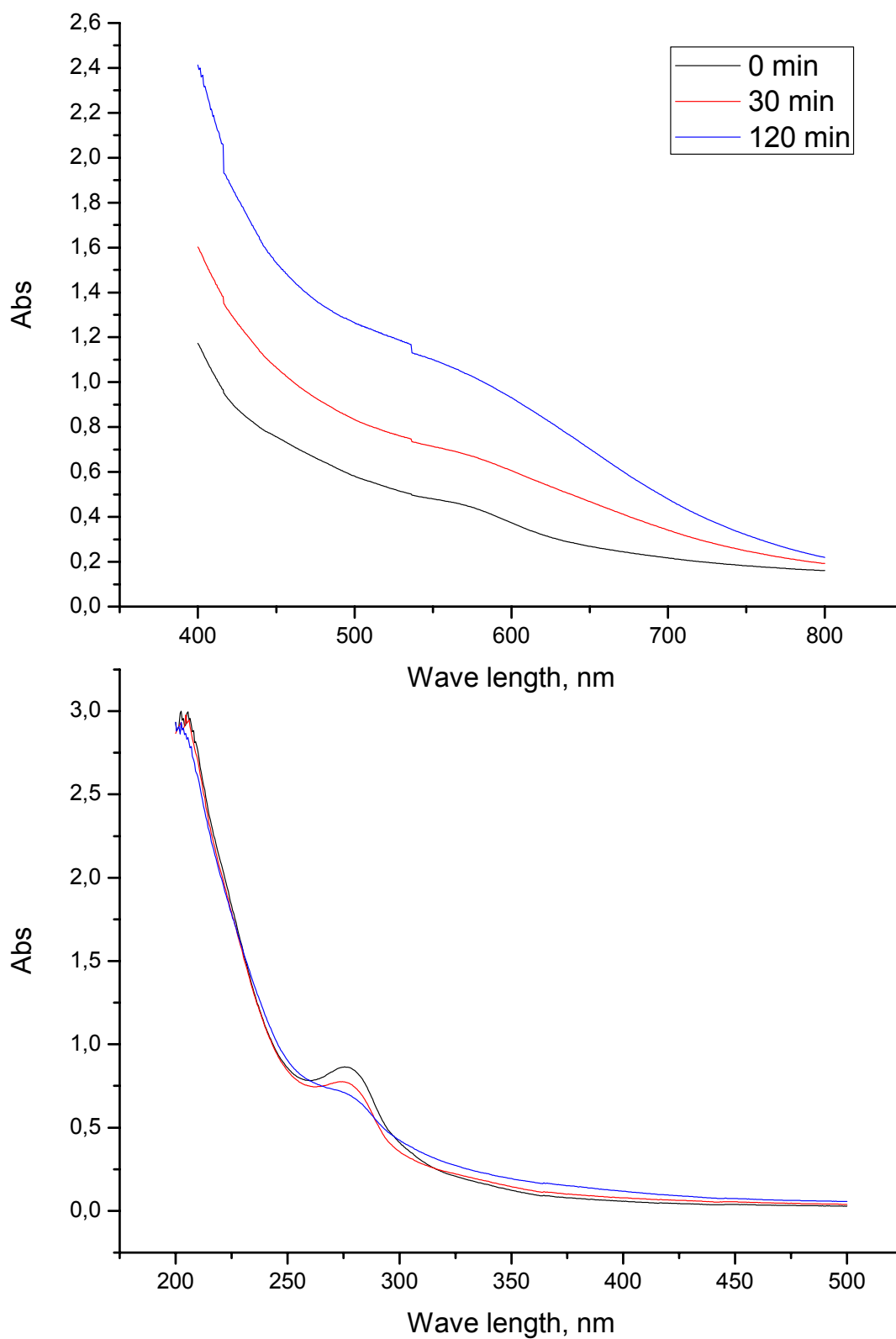
43. www.naturaldiet.gr
44. www.nf-2000.org/publications/fl420fin.pdf
45. www.noikokyra.gr
46. www.physics4u.gr
47. Βλυσσίδης Α., (2004), “Εφαρμογές Ηλεκτροχημικής Οξειδωσης στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων”, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
48. Μαλακός Χ., Μπάμπος Δ. & Χατζηκωνσταντίνος Ν., (1999), “Διαχείριση υγρών αποβλήτων ελαιουργείων της νήσου Λέσβου”, ΤΕΕ / Τμήμα ΒΑ Αιγαίου.
49. Πάτσιος Σ., (2004), “Προηγμένες Μέθοδοι Μεμβρανών για Επεξεργασία και Βέλτιστη Χρήση Νερού στον Ατμό-ηλεκτρικό Σταθμό Αγίου Δημητρίου Κοζάνης”, Διπλωματική Εργασία, Θεσσαλονίκη.
50. Σωτηρόπουλος Σ., (2004), “Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημικής Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων”, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

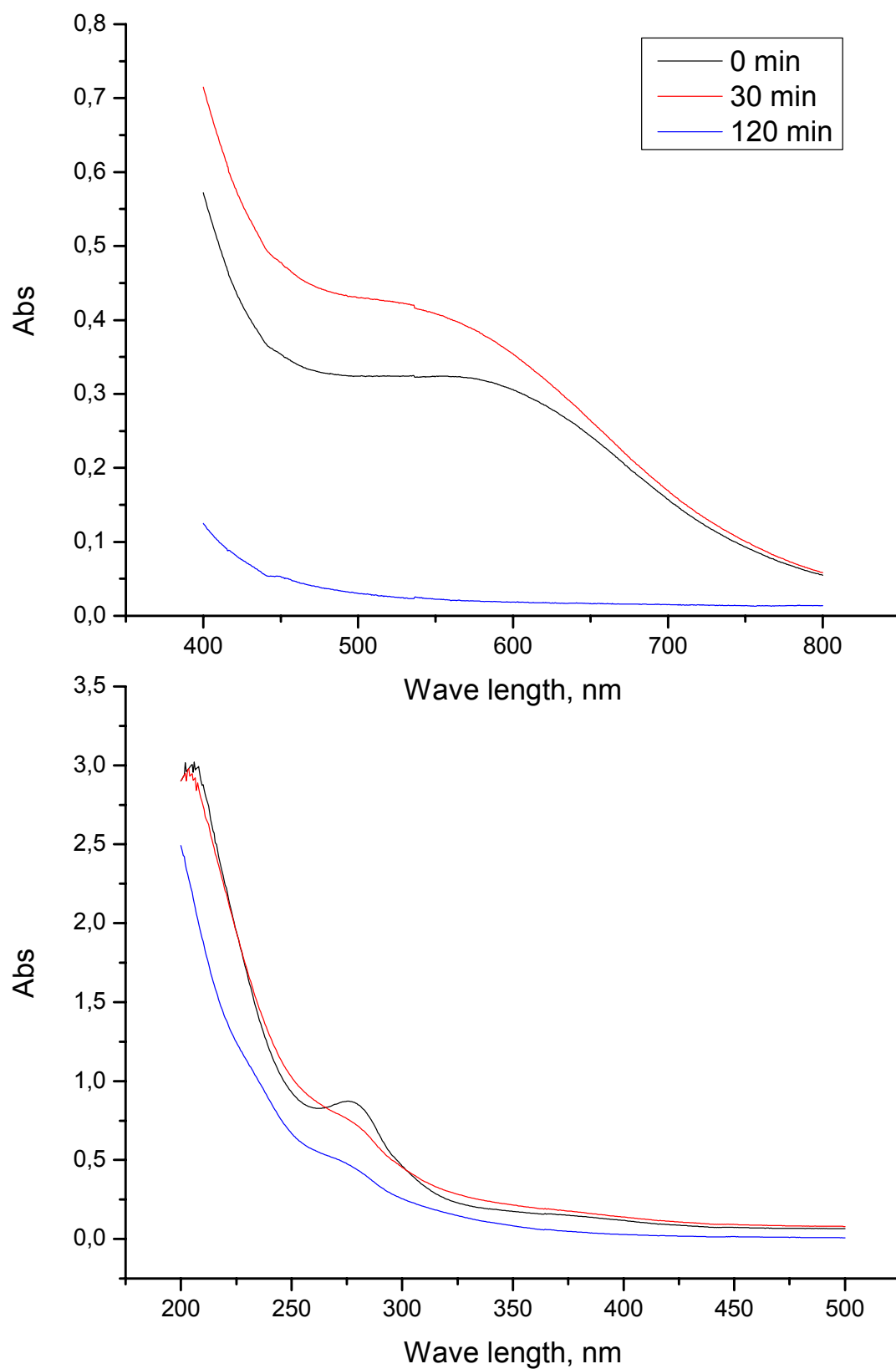
Φάσματα



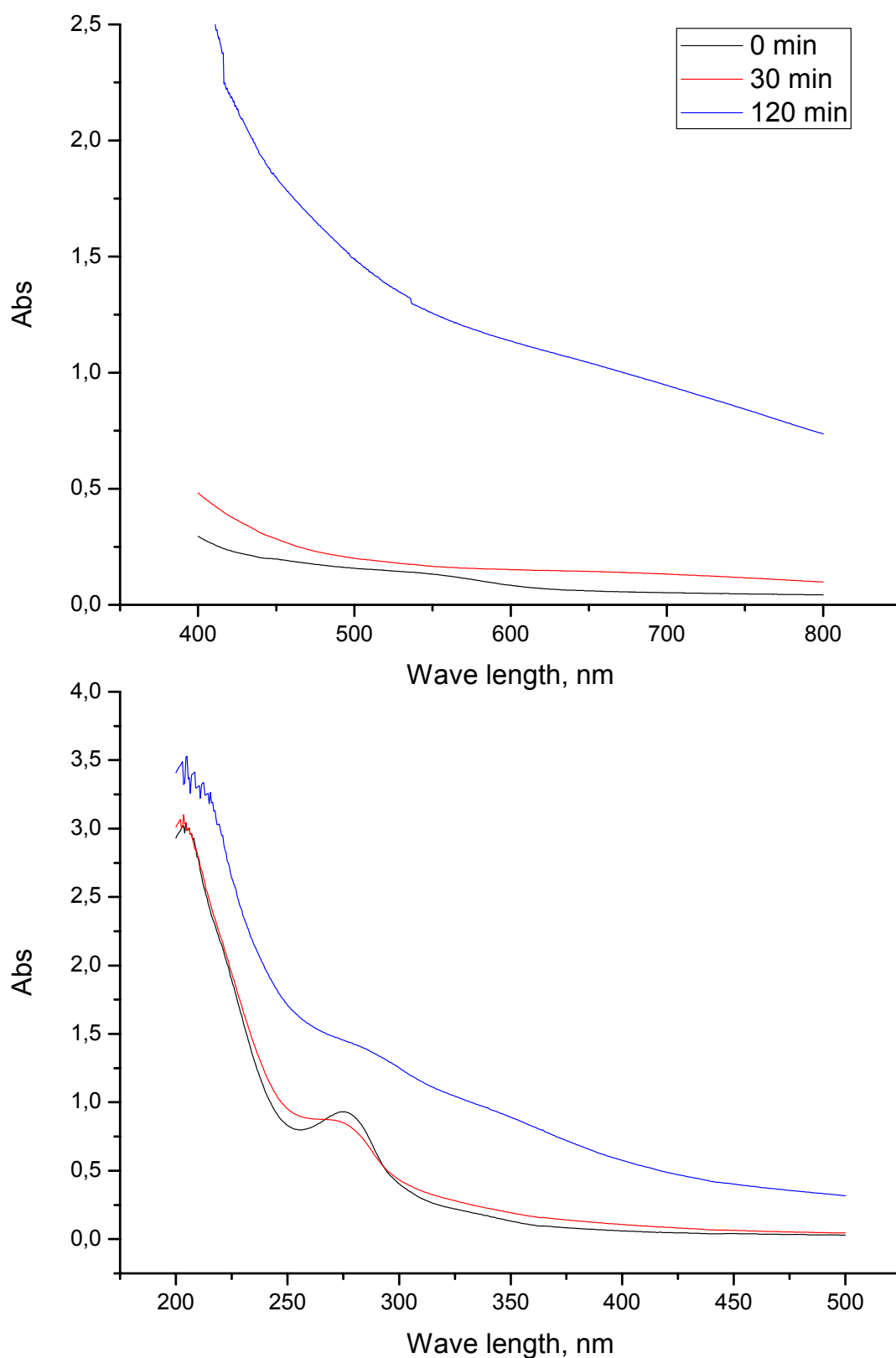
Σχήμα Ι 1: Πείραμα 1, 26/10/2006 (Std Order: 8&16). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH= Φυσικό, Χωρίς Οξειδωτικό, I=14A, Αρχική Αραίωση=1/10, Θερμοκρασία διαλύματος=26 °C, V=10lt



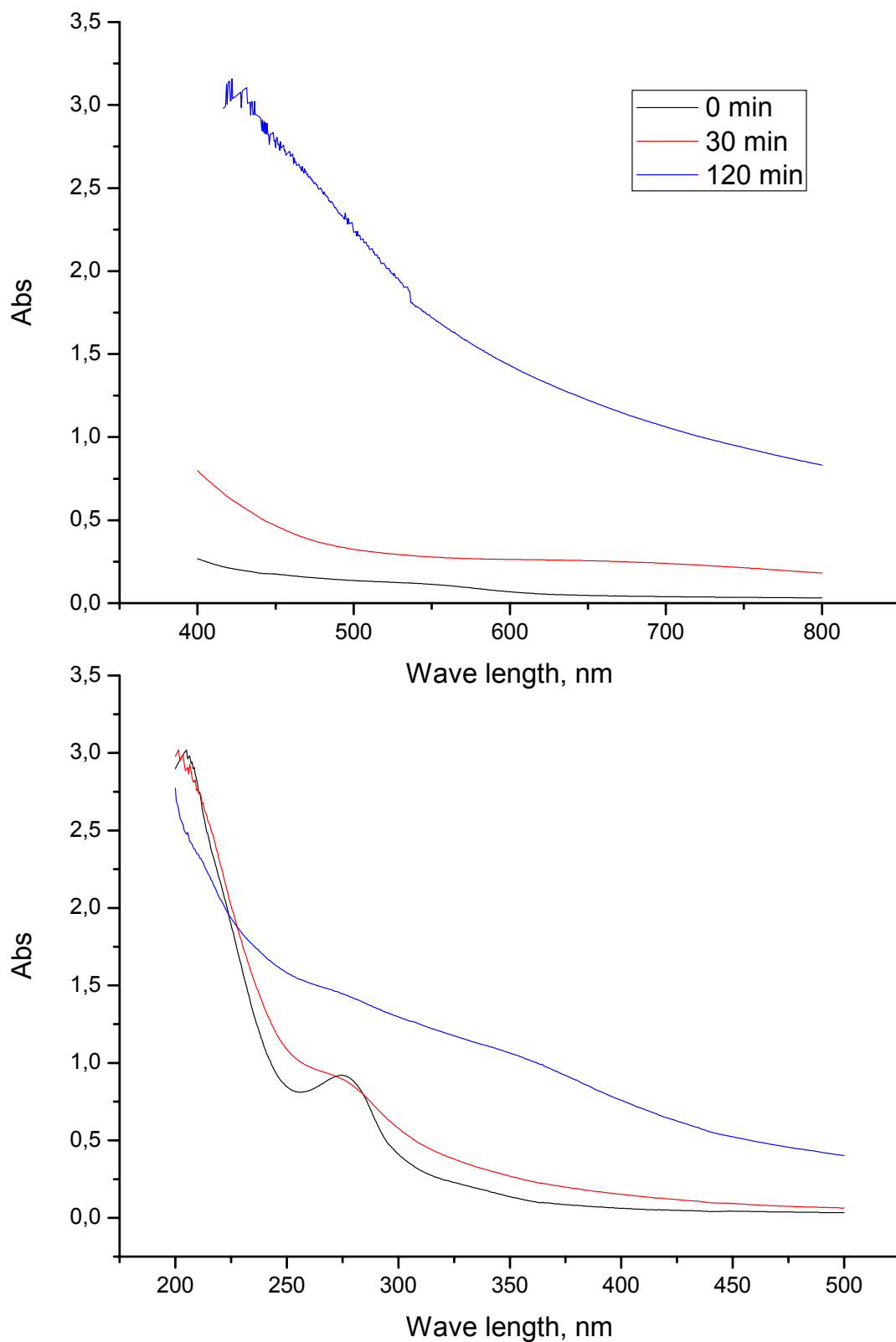
Σχήμα Ι 2: Πείραμα 2, 27/10/2006 (Std Order: 6&14). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH= Φυσικό, Χωρίς Οξειδωτικό, I=5A, Αρχική Αραίωση=1/10, Θερμοκρασία διαλύματος=23 °C, V=10lt



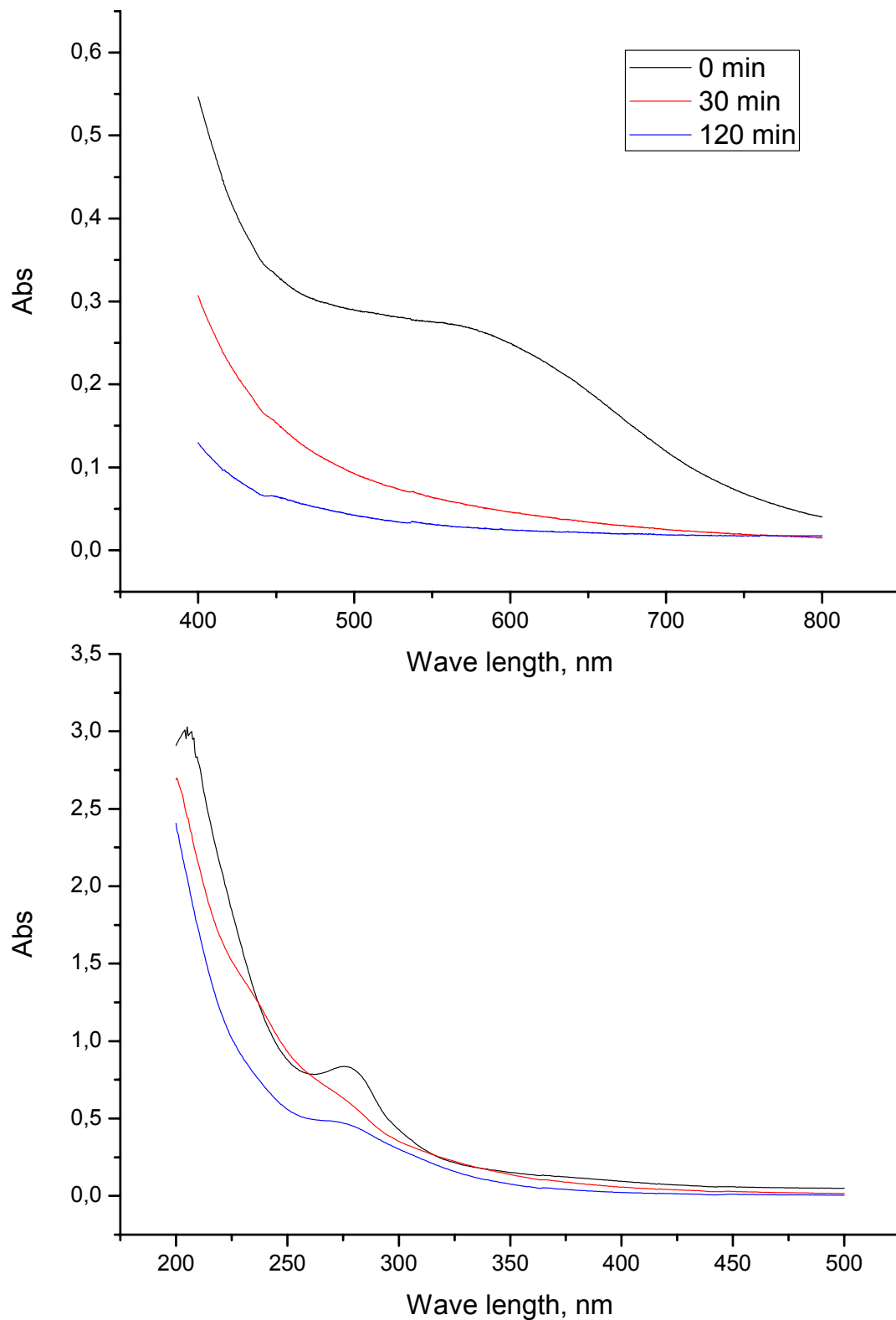
Σχήμα Ι 3: Πείραμα 3, 27/10/2006 (Std Order: 5&13). Διάγραμμαορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH= Φυσικό, Χωρίς Οξειδωτικό, I=5A, Αρχική Αραίωση=1/40, Θερμοκρασία διαλύματος=23 °C, V=10lt.



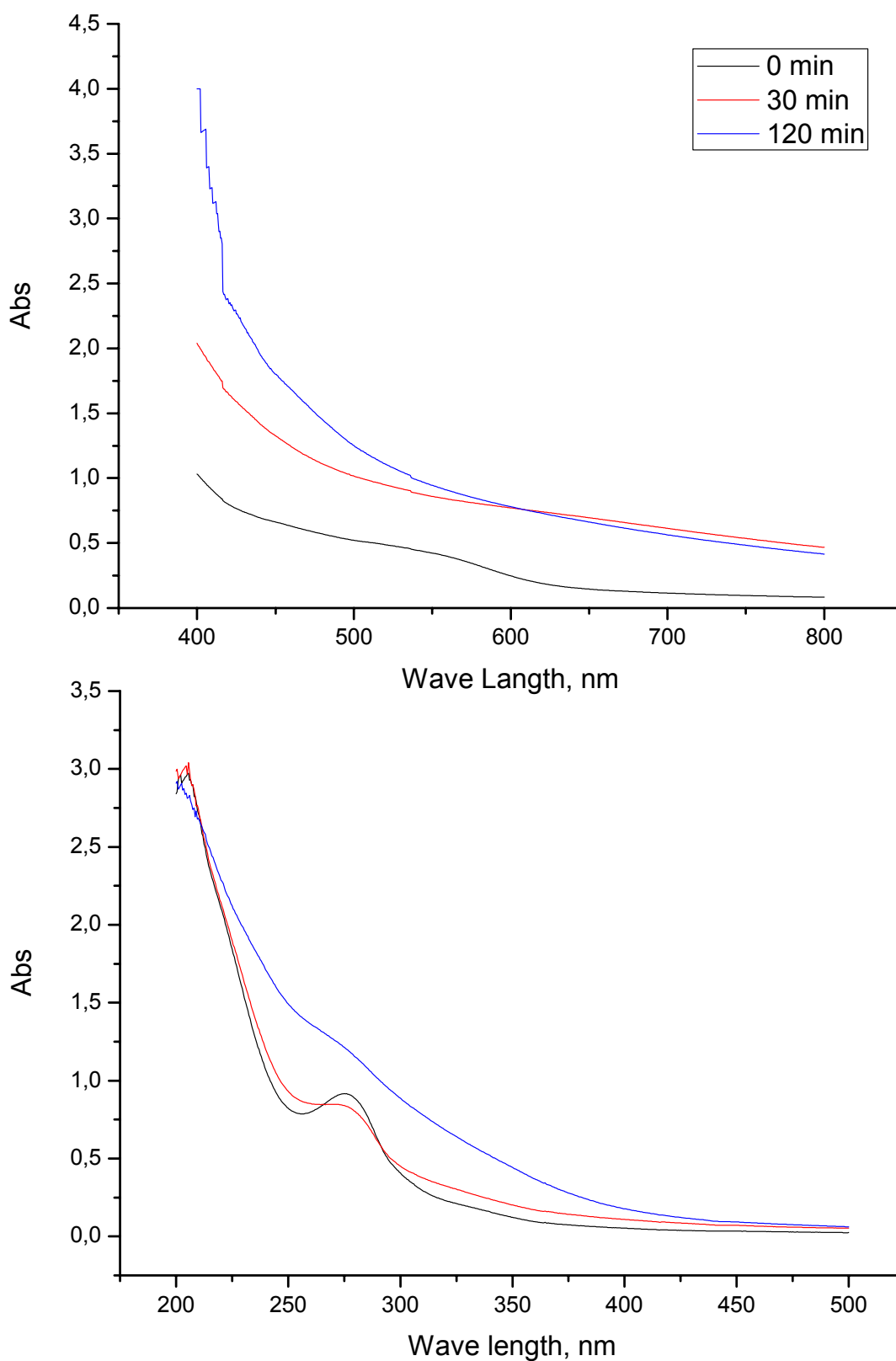
Σχήμα Ι 4: Πείραμα 4, 30/10/2006 (Std Order: 1&9). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, Χωρίς Οξειδωτικό, I=5A, Αρχική Αραίωση=1/40, Προσθήκη 2ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος=23°C, I_{max}=17,2, V=10lt.



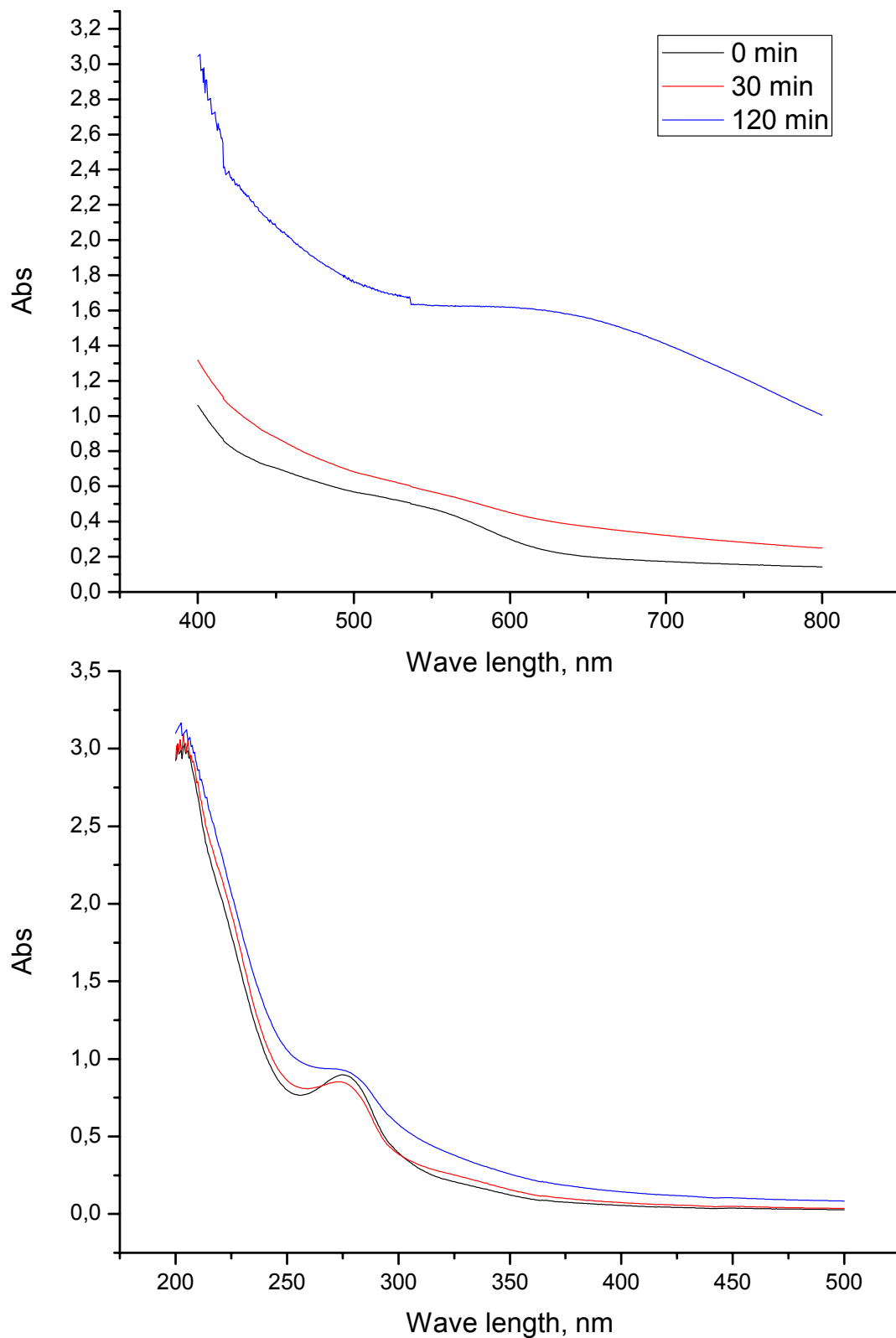
Σχήμα Ι 5: Πείραμα 5, 30/10/2006 (Std Order: 3&11). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30 min, pH~3, Χωρίς Οξειδωτικό, I=14A, Αρχική Αραίωση=1/40, Προσθήκη 2ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος=28°C, I_{max}=17,2, V=10lt.



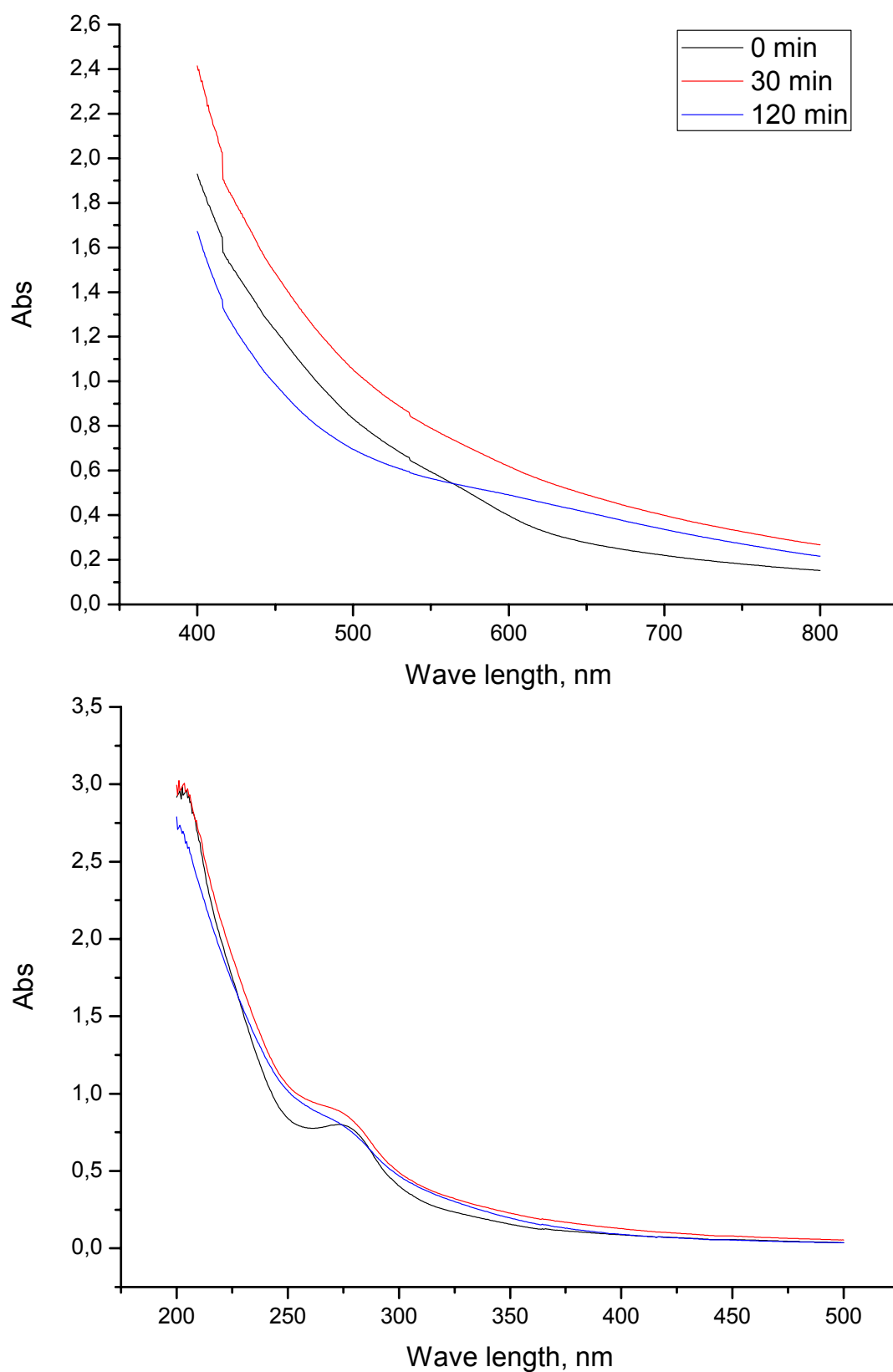
Σχήμα Ι 6: Πείραμα 6, 30/10/2006 (Std Order: 7&15). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH= Φυσικό, Χωρίς Οξειδωτικό, I=14A, Αραίωση=1/40, Θερμοκρασία διαλύματος =25 °C, V=10lt.



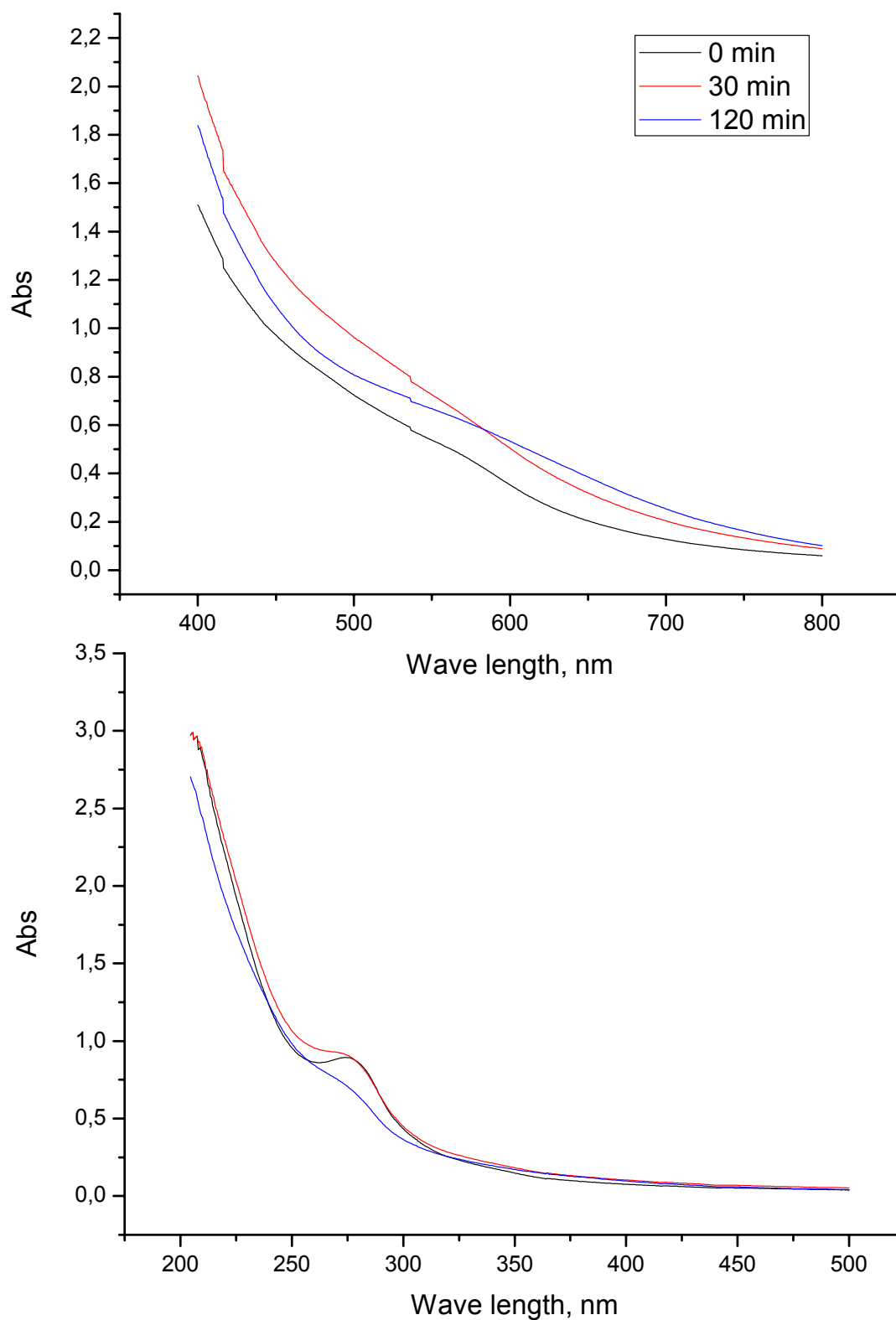
Σχήμα Ι 7: Πείραμα 7, 1/11/2006 (Std Order: 4&12). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, Χωρίς Οξειδωτικό, I=14A, Αραίωση=1/10, Προσθήκη 3,5ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος =26°C, V=10lt.



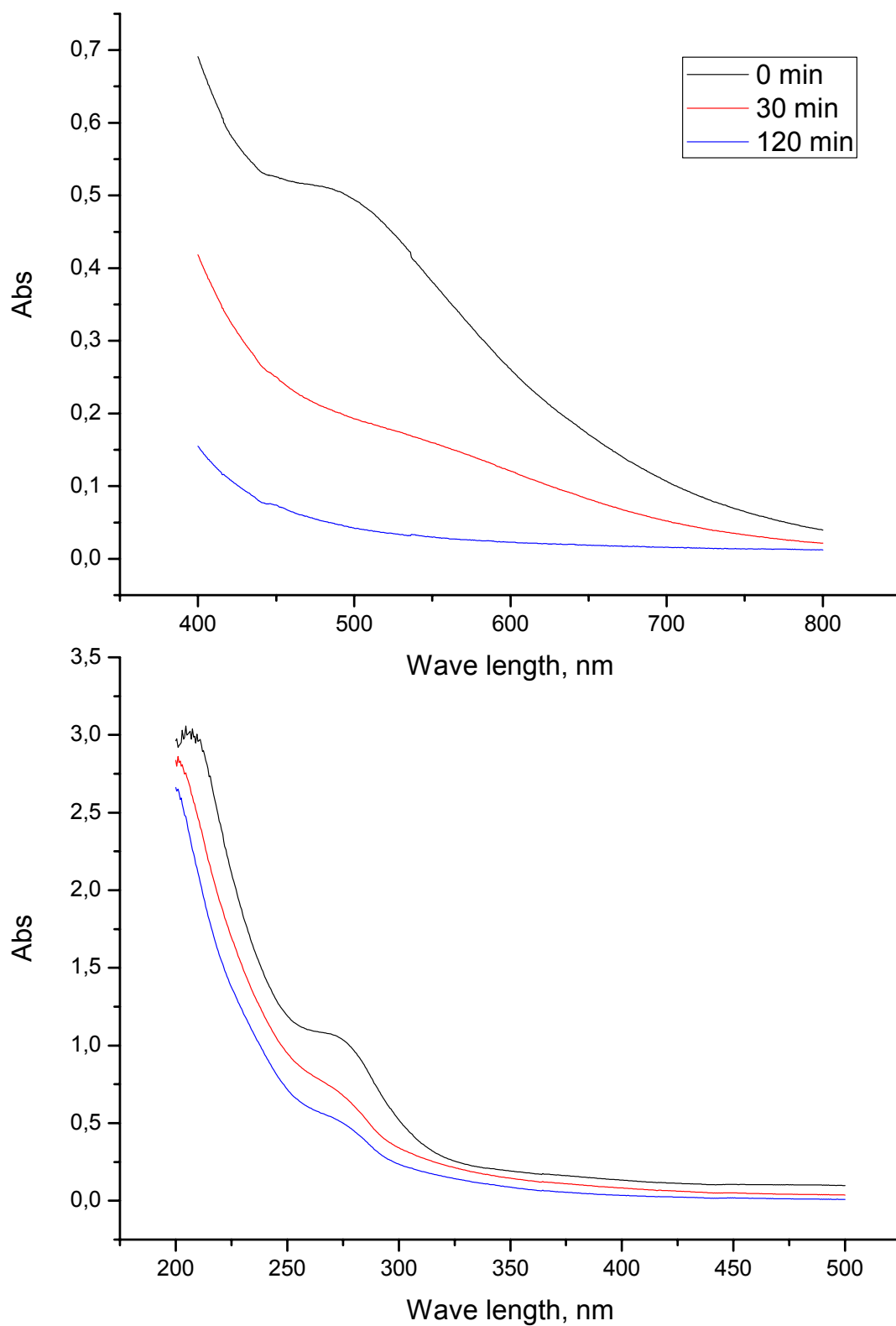
Σχήμα I 8: Πείραμα 8, 1/11/2006 (Std Order: 2&10). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, Χωρίς Οξειδωτικό, I=5A, Αραίωση=1/10, Προσθήκη 3,5ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος =26°C, V=10lt.



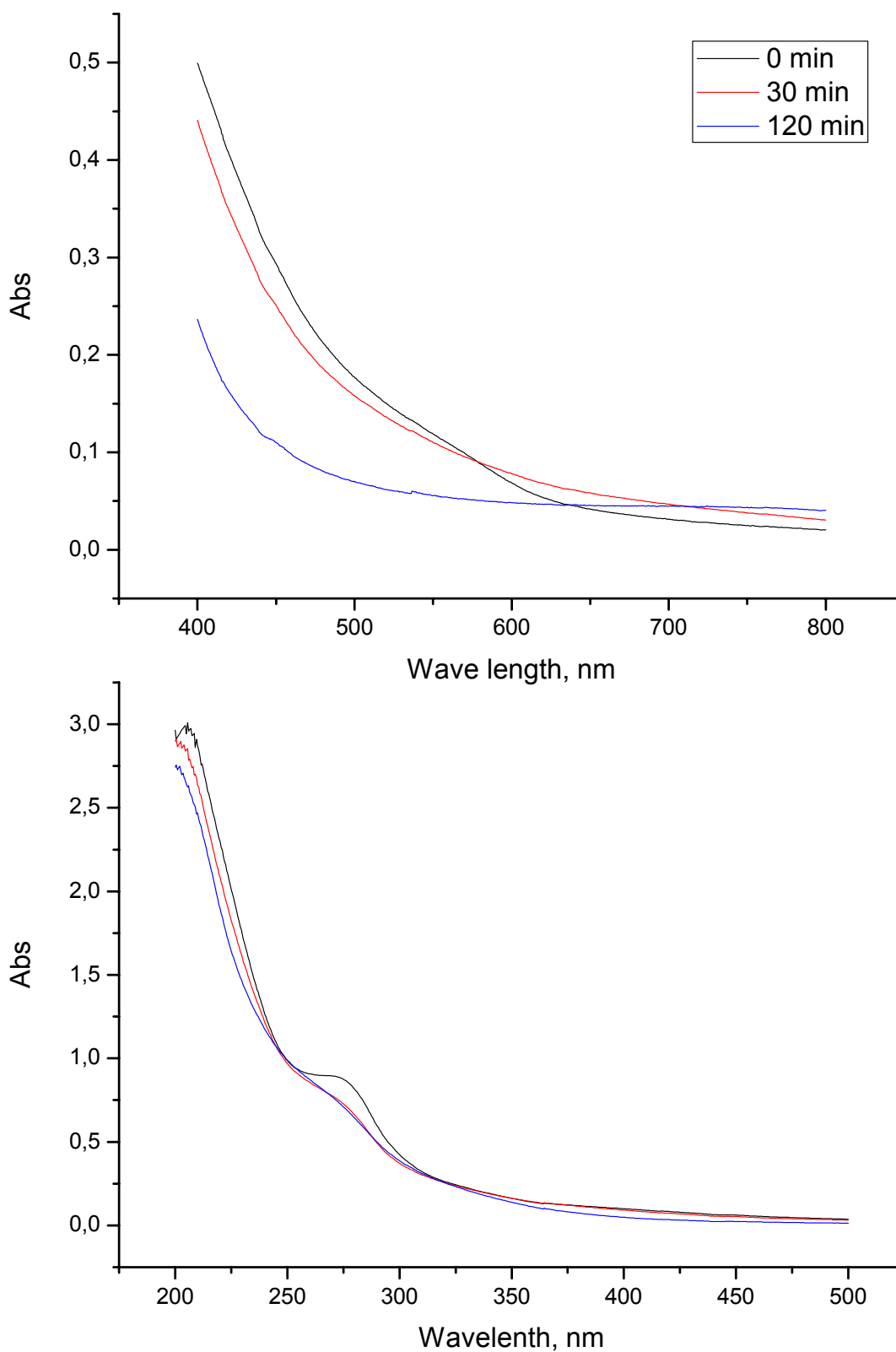
Σχήμα Ι 9: Πείραμα 9, 2/11/2006 (Std Order: 18&26). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, I=5A, Αρχική Αραίωση=1/10, Προσθήκη 15,8ml Οξειδωτικού H₂O₂, (~500ppm) + Προσθήκη 3,5ml H₂SO₄ 98%, Θερμοκρασία διαλύματος =23°C, V=10lt.



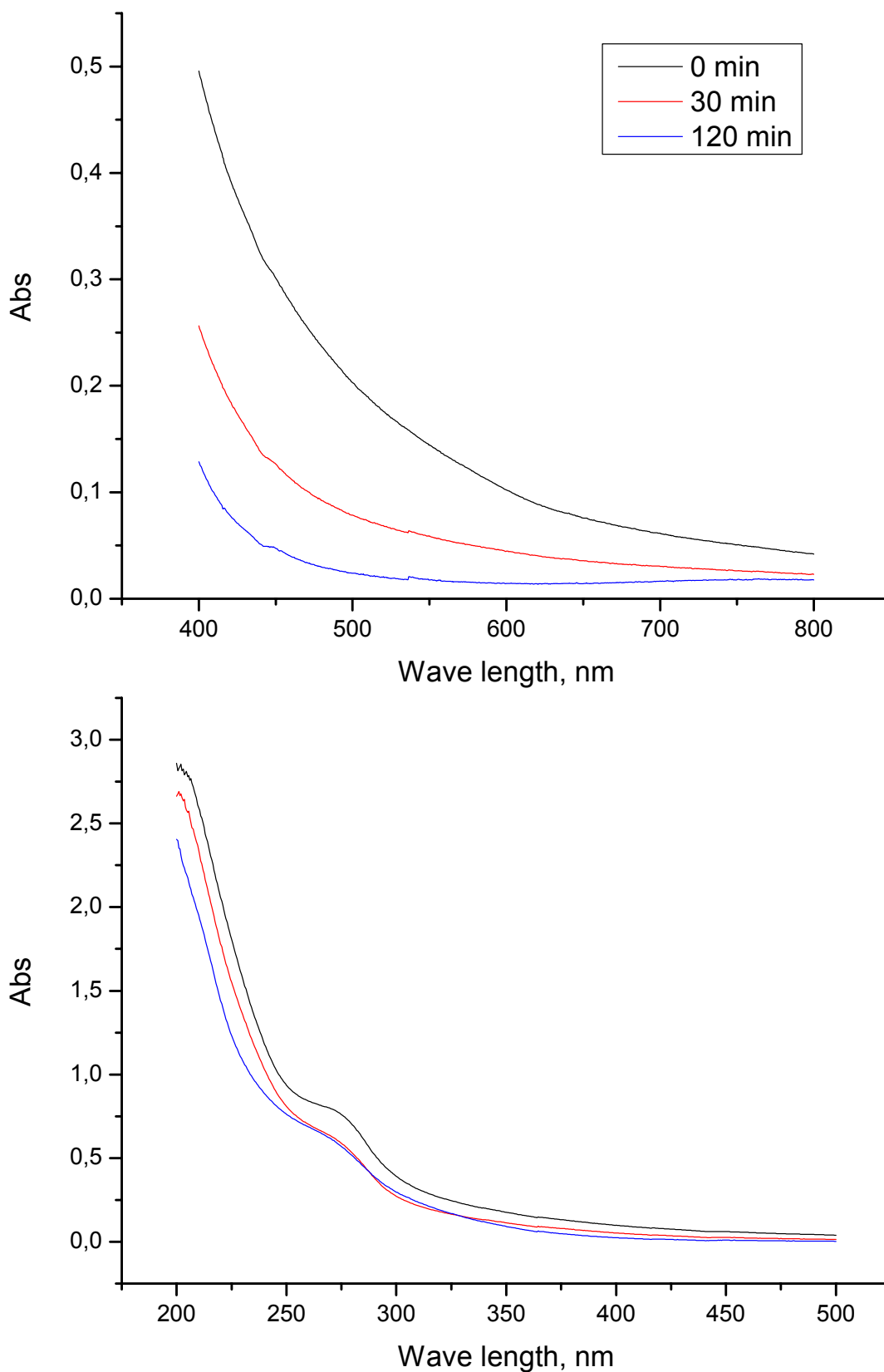
Σχήμα I 10: Πείραμα 10, 2/11/2006 (Std Order: 22&30). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH= Φυσικό, Προσθήκη 15,8ml Οξειδωτικού H₂O₂, (~500ppm), I=5A, Αρχική Αραίωση = 1/10, Θερμοκρασία διαλύματος = 23°C, V=10lt.



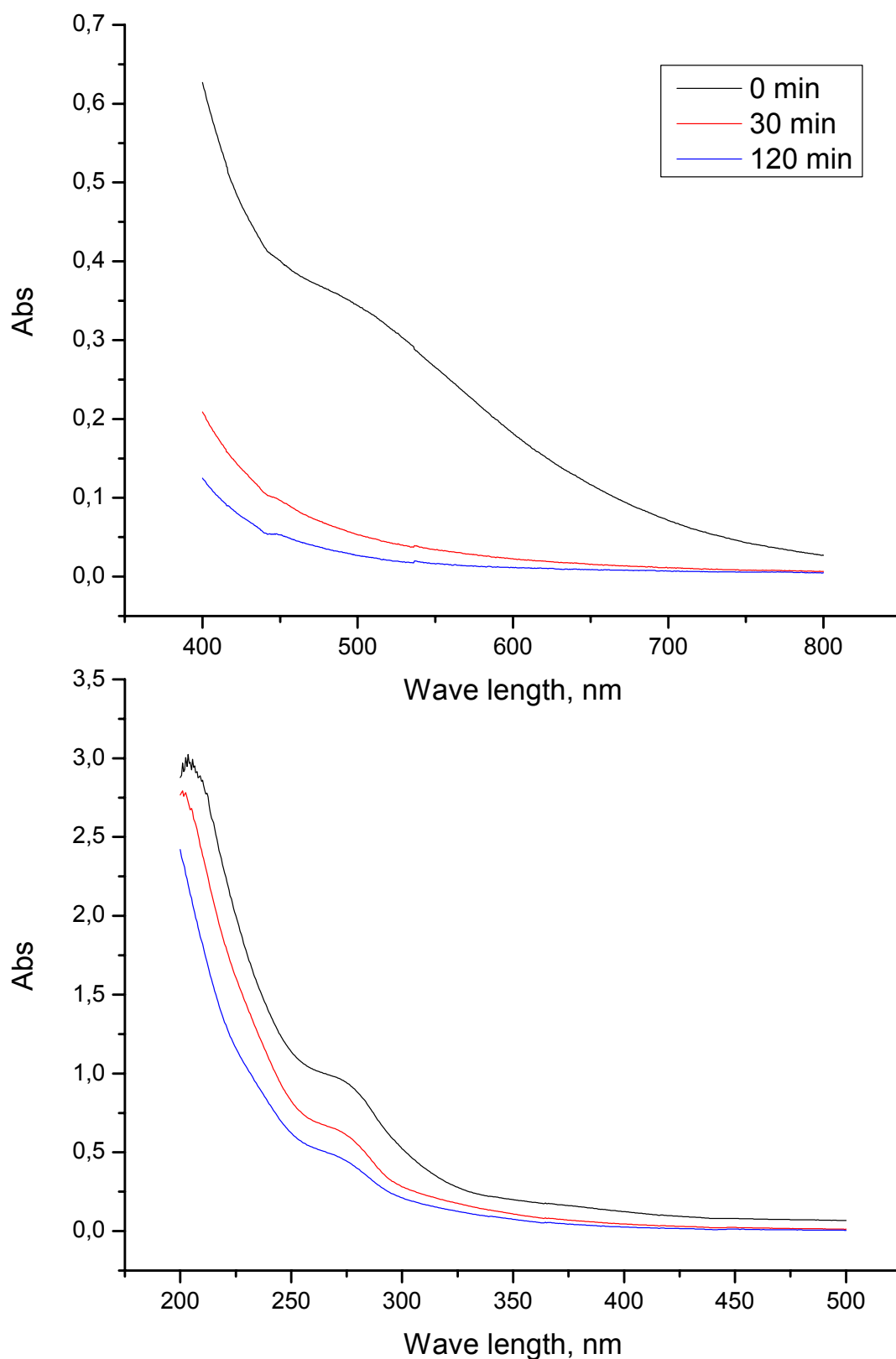
Σχήμα Ι 11: Πείραμα 11, 3/11/2006 (Std Order: 21&29). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH= Φυσικό, Προσθήκη 15,8ml Οξειδωτικού H₂O₂ (~500ppm), I=5A, Αρχική Αραίωση=1/40, Θερμοκρασία διαλύματος =23°C, V=10lt



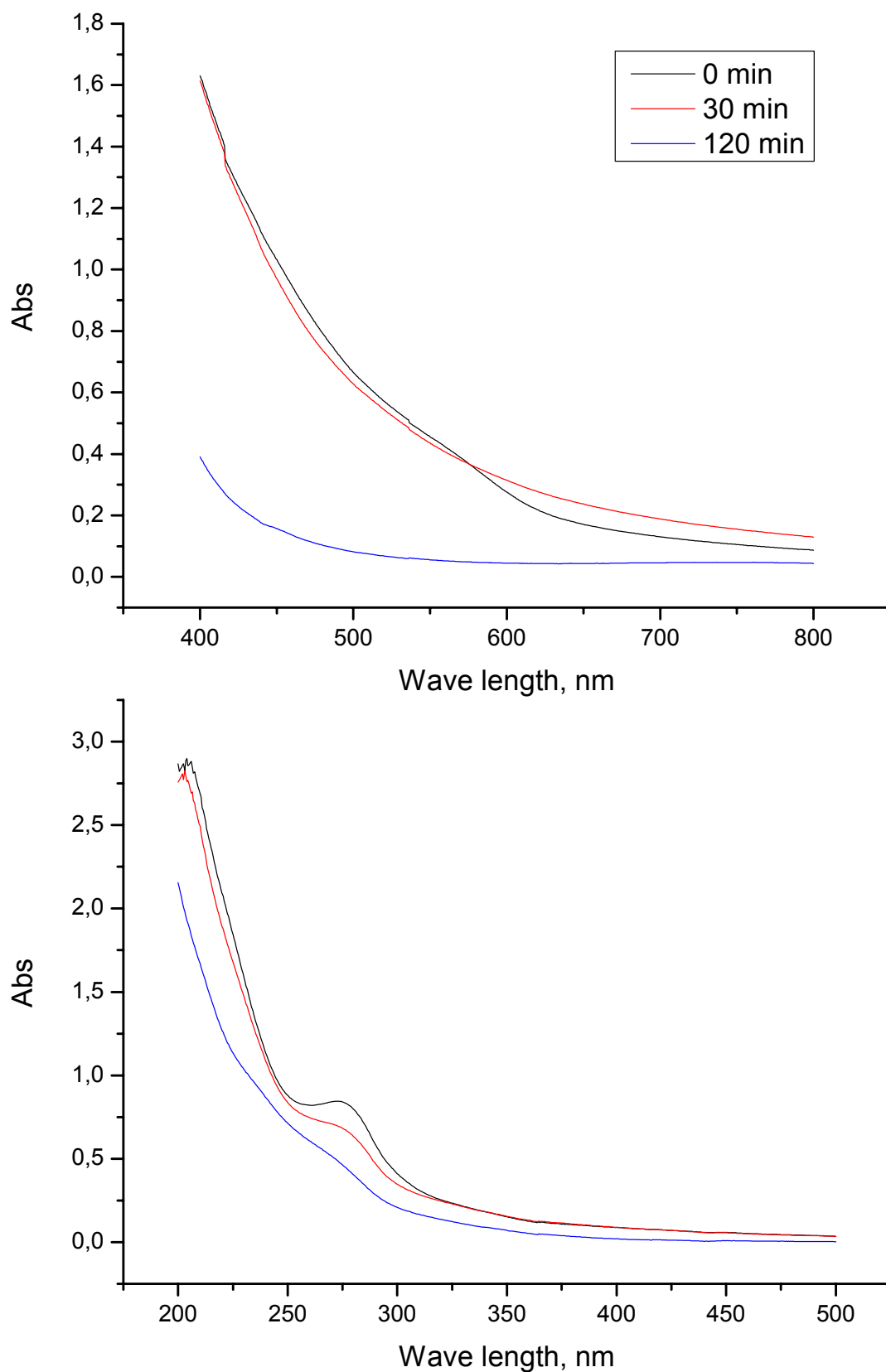
Σχήμα I 12: Πείραμα 12, 3/11/2006 (Std Order: 17&25). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, I=5A, Αρχική Αραίωση=1/40, Προσθήκη 15,8ml Οξειδωτικού H₂O₂, (~500ppm) και 2ml H₂SO₄ 98%, V=10lt, Θερμοκρασία διαλύματος =23 °C,



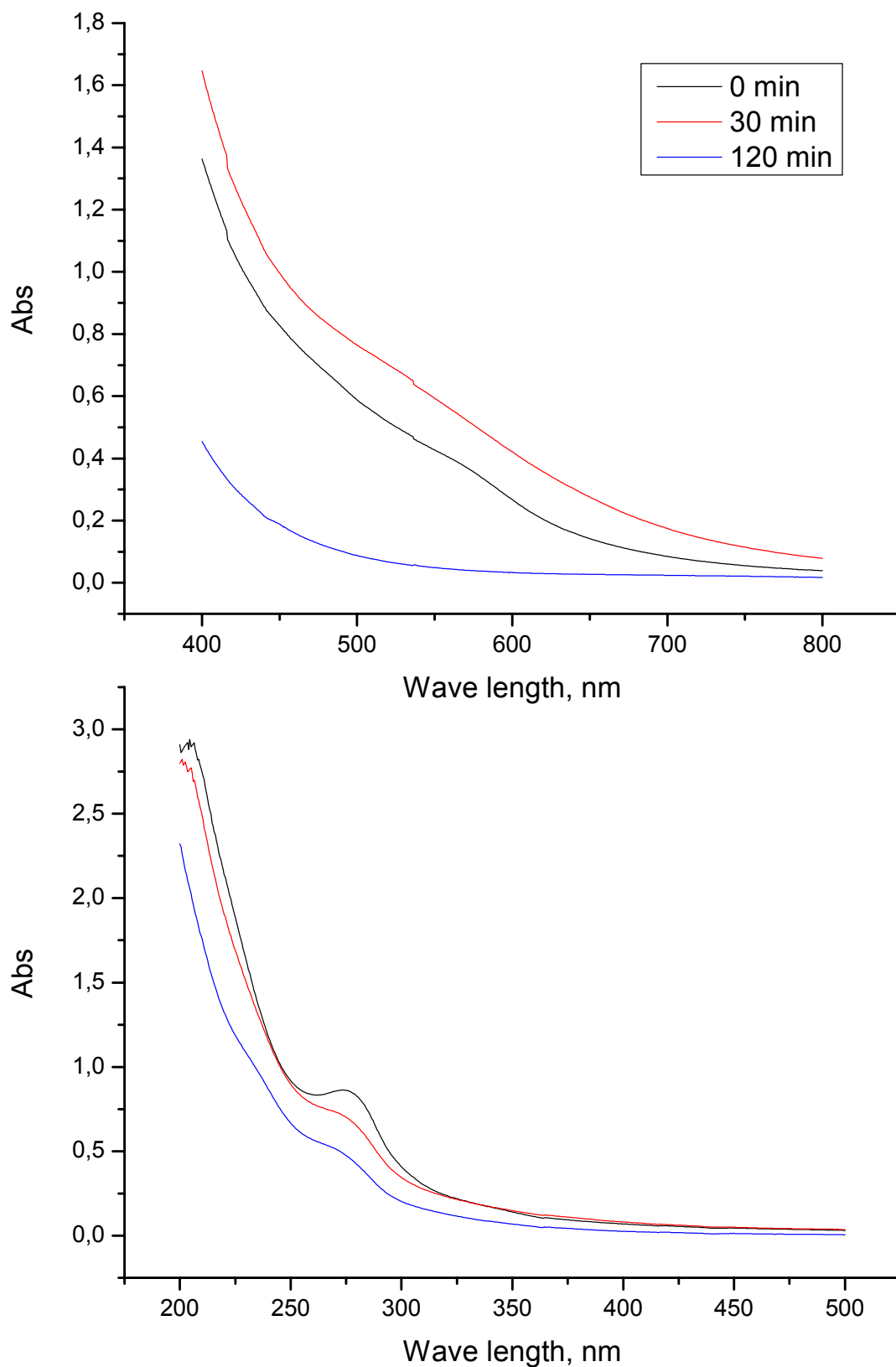
Σχήμα I 13: Πείραμα 13, 6/11/2006 (Std Order: 19&27). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, I=14A, Αρχική Αραίωση=1/40, Προσθήκη 15,8ml H₂O₂, (~500ppm) + Προσθήκη 2ml H₂SO₄ 98%, V=10lt, Θερμοκρασία διαλύματος=24 °C.



Σχήμα I 14: Πείραμα 14, 6/11/2006 (Std Order: 23&31). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH= Φυσικό, Προσθηκη 15,8ml Οξειδωτικού H₂O₂ (~500ppm), I=14A, Αρχική Αραίωση=1/40, V=10lt, Θερμοκρασία διαλύματος=24 °C.



Σχήμα Ι 15: Πείραμα 15, 8/11/2006 (Std Order: 20&28). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH~3, I=14A, Αρχική Αραίωση=1/10, Προσθήκη 15,8ml H₂O₂, (~500ppm) + Προσθήκη 3,5ml H₂SO₄ 98%, V=10lt, Θερμοκρασία διαλύματος =24°C.



Σχήμα I 16: Πείραμα16, 8/11/2006 (Std Order: 24&32). Διάγραμμα ορατού (επάνω) και υπεριώδους (κάτω) φάσματος. Χρόνος Αλλαγής Πολικότητας=30min, pH= Φυσικό, Προσθήκη 15,8ml Οξειδωτικού H₂O₂, (~500ppm), I=14A, Αρχική Αραίωση = 1/10, V=10lt, Θερμοκρασία διαλύματος = 24 °C.