ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εν λόγω διατριβή μελετήθηκαν διάφορες Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρύπανσης (ΠΟΜΑ) και η εφαρμογή αυτών στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς (παραγωγή ελαιολάδου και βρώσιμης ελιάς). Αναλυτικότερα, διερευνήθηκαν οι τεχνικές της ετερογενούς και ομογενούς φωτοκατάλυσης με UV ακτινοβολία, η υγρή οξείδωση και η ηλεκτρόλυση με χρήση ανόδων Ti/IrO_2 και διαμαντιού εμπλουτισμένου με βόριο (boron-doped diamond, BDD). Σε όλες τις περιπτώσεις μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων συνθηκών λειτουργίας, που επηρεάζουν την απόδοση των διεργασιών, όσον αφορά στη μείωση των δεικτών ρύπανσης όπως το COD, οι ολικές φαινόλες (total phenols, TPh) και το χρώμα καθώς και στη μείωση της τοξικότητας και αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των αποβλήτων. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε συγκριτική αξιολόγηση των τεχνολογιών αυτών με βάση (α) τη μείωση των δεικτών ρύπανσης του αποβλήτου, (β) την ειδική κατανάλωση ενέργειας και (γ) το πάγιο και λειτουργικό κόστος της κάθε διεργασίας. Παρατηρήθηκε ότι η ηλεκτρόλυση σε άνοδο BDD είναι αποδοτικότερη, στις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας (δηλαδή COD_0=10000 mg/L, j=286 mA/cm^2 και φυσικό pH των αποβλήτων), από όλες τις ΠΟΜΑ που μελετήθηκαν. Τέλος, διερευνήθηκε η εφαρμογή αυτής της μεθόδου σε συνδυασμό με συμβατική μέθοδο αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας με χρήση ενεργού ιλύος, οπότε παρατηρήθηκε ότι η βιολογική προ-επεξεργασία αποβλήτου με COD_0=40000 mg/L με ακόλουθο το στάδιο ηλεκτρόλυσης σε BDD ευνοείται ελαφρώς επιτυγχάνοντας συνολική απομάκρυνση 66 και 76% των COD και TPh, αντιστοίχως, έναντι τη αντίστροφης σειράς διεργασιών, όπου οι αντίστοιχες τιμές απομάκρυνσης είναι 62 και 58%.

ABSTRACT

Various advanced oxidation processes (AOP) and their application at treatment of wastewaters coming from the olive processing (oil and table olive production) was investigated. Specifically, the homogeneous and heterogeneous photocatalytic process under UV irradiation, wet air oxidation and electrolysis over Ti/IrO_2 and boron-doped diamond (BDD) anodes were studied. In all cases, the effect of various operating conditions on treatment efficiency regarding COD, total phenols (TPh), color and toxicity reduction as well as the increase in biodegradability was investigated. Afterwards, a comparison among the processes took place in terms of (a) the reduction of the pollutant indicators, (b) the specific energy consumption, and (c) their fixed and operational cost. It was observed that electrolysis on BDD anode is more efficient, when applied under the best operating conditions (i.e. COD_0=10000 mg/L, j=286 mA/cm^2 and effluents' natural pH) than all the other AOPs that were studied. Moreover, this process was applied in integration with an aerobic biological treatment using non acclimated activated sludge. It was found that the aerobic pre-treatment biological step of the effluent (i.e. COD_0=40000 mg/L) followed by electrolysis on BDD, achieved 66 and 76% of COD and TPh reduction, respectively, towards the converse integration of these processes, where the respective values are 62 and 58%.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η βιομηχανία κατεργασίας των ελαιοκάρπων (παραγωγή ελαιολάδου και βρώσιμης ελιάς) είναι μία από τις σημαντικότερες οικονομικές δραστηριότητες στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου θάλασσας. Από τη διαδικασία αυτή παράγονται σημαντικές ποσότητες μη βιοδιασπώμενων υγρών αποβλήτων. Η φυτοτοξικότητα και η ισχυρή αντιβακτηριακή δράση αυτών των αποβλήτων, η οποία οφείλεται κυρίως στις περιεχόμενες πολυφαινολικές τους ενώσεις, αποτελεί το κυριότερο πρόβλημα στην επεξεργασία των αποβλήτων με συμβατικές βιολογικές μεθόδους και στην ασφαλή διάθεσή τους στο περιβάλλον. Επομένως, ολοένα και επιτακτικότερη γίνεται η ανάγκη εξεύρεσης μίας τεχνικής ή σειράς τεχνικών που να εξασφαλίζουν την αποδοτική επεξεργασία και απορρύπανση των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς και να είναι οικονομικά εφαρμόσιμη. Τα τελευταία χρόνια οι ΠΟΜΑ έχουν χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλες φυσικές και βιολογικές μεθόδους, κυρίως, ως μέθοδοι επεξεργασίας, αποβλέποντας στη μείωση του οργανικού φορτίου και στην αύξηση της βιοδιασπασιμότητας αυτών των αποβλήτων.

Στην εν λόγω διατριβή μελετούνται διάφορες ΠΟΜΑ και η εφαρμογή αυτών στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, της ευρύτερης περιοχής του Ν. Χανίων, που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς. Ακολούθως, επιλέγεται η βέλτιστη από τις ΠΟΜΑ και διερευνάται η εφαρμογή αυτής σε συνδυασμό με συμβατική μέθοδο αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας. Αναλυτικότερα, οι επιμέρους στόχοι της διατριβής αναφέρονται παρακάτω:

- Εφαρμογή της φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου καθώς και αποβλήτων που προέρχονται από την επεξεργασία βρώσιμης ελιάς. Μελέτη των πειραματικών συνθηκών λειτουργίας που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας όπως η αρχική συγκέντρωση του οργανικού φορτίου COD των αποβλήτων, το αρχικό pH, ο χρόνος επεξεργασίας, η συγκέντρωση και το είδος του καταλύτη TiO_2, η παρουσία στερεών και η προσθήκη οξειδωτικού H_2O_2 και καταλύτη Fe^{3+}. Επίσης, η μελέτη της προσρόφησης των οργανικών ενώσεων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη. Εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας της διεργασίας ως προς τη μείωση των δεικτών ρύπανσης COD, ολικών φαινολών (TPh) και χρώματος.
- Εφαρμογή της υγρής οξείδωσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Μελέτη των πειραματικών συνθηκών λειτουργίας που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας όπως η αρχική συγκέντρωση COD των αποβλήτων, το αρχικό pH, ο χρόνος επεξεργασίας, η θερμοκρασία και η προσθήκη οξειδωτικού H_2O_2. Μελέτη της τοξικότητας των αποβλήτων πριν και μετά το πέρας της επεξεργασίας τους. Εύρεση των

βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας της διεργασίας ως προς τη μείωση των δεικτών ρύπανσης COD, TPh και χρώματος.

- Εφαρμογή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Διερεύνηση της ηλεκτρόλυσης πρότυπων υδατικών διαλυμάτων πολυφαινολικών ενώσεων, που συνήθως απαντώνται στα απόβλητα ελαιοτριβείου, καθώς και πραγματικών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση ανόδου Ti/IrO_2. Μελέτη της επίδρασης διαφόρων πειραματικών συνθηκών λειτουργίας όπως το είδος της οργανικής ένωσης, η θερμοκρασία ηλεκτρόλυσης, ο χρόνος επεξεργασίας, η προσθήκη διαφόρων αλάτων ως επιπλέον ηλεκτρολύτες και ειδικότερα η προσθήκη NaCl σε διάφορες συγκεντρώσεις. Μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών ενώσεων. Επιπρόσθετα, η διερεύνηση της ηλεκτρόλυσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση ανόδου BDD για την ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Μελέτη της επίδρασης διαφόρων πειραματικών συνθηκών λειτουργίας στην απόδοση της διεργασίας όπως είναι η αρχική συγκέντρωση COD των αποβλήτων, το αρχικό pH, ο χρόνος επεξεργασίας, η ένταση του ρεύματος και η προσθήκη οξειδωτικού H_2O_2. Εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας της διεργασίας ως προς τη μείωση των δεικτών ρύπανσης COD, TPh και χρώματος.
- Μελέτη της βιοαποδομησιμότητας και τοξικότητας των υγρών αποβλήτων πριν, κατά τη διάρκεια και μετά το πέρας της επεξεργασίας τους με ΠΟΜΑ.
- Συγκριτική αξιολόγηση των ΠΟΜΑ που μελετήθηκαν για την εφαρμογή τους στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Αξιολόγηση και εύρεση της βέλτιστης ΠΟΜΑ με βάση την απόδοσή τους ως προς την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων, την ενεργειακή τους κατανάλωση και το πάγιο και λειτουργικό τους κόστος.
- Εφαρμογή της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας με χρήση ενεργού ιλύος στην απορρύπανση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Μελέτη των πειραματικών συνθηκών λειτουργίας που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας όπως είναι η αρχική συγκέντρωση COD των αποβλήτων, και η συγκέντρωση της ενεργού ιλύος. Εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας της διεργασίας ως προς τη μείωση των δεικτών ρύπανσης COD και TPh.
- Συνδυασμός της βέλτιστης ΠΟΜΑ με αερόβια βιολογική επεξεργασία με χρήση ενεργού ιλύος, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Υγρά απόβλητα που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς

2.1.1. Παραγωγή ελαιολάδου

Η παραγωγή του ελαιολάδου εντοπίζεται κυρίως στις Μεσογειακές χώρες. Τα τελευταία χρόνια, η ετήσια παγκόσμια παραγωγή ξεπέρασε τους 2×10^6 τόνους με την Ισπανία, την Ιταλία και την Ελλάδα, όπου κυρίως παράγεται το ελαιόλαδο να μοιράζονται το 80% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου. Το υπόλοιπο 20% κατανέμεται ανάμεσα στην Πορτογαλία, Τουρκία, Συρία, Μαρόκο και Τυνησία.

Η Ελλάδα συνεισφέρει περίπου 15% στην παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου. Παρά το γεγονός ότι η βιομηχανία παραγωγής ελαιολάδου ανθεί σε διάφορα μέρη της Ελλάδος, η Κρήτη και η Πελοπόννησος είναι αναμφίβολα οι κύριες περιοχές παραγωγής ελαιολάδου αφού κατέχουν το 75% της παραγωγής ελαιολάδου σε πανελλαδικό επίπεδο. Ειδικότερα, η Κρήτη κατέχει την πρώτη θέση σε παραγωγή ελαιολάδου ανά κάτοικο (Tzagaroulakis et al., 2005).

2.1.1.1. Διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου

Τα στάδια παραγωγής του ελαιολάδου περιλαμβάνουν τη συγκομιδή των ελαιοκάρπων, το πλύσιμο αυτών με νερό ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ανεπιθύμητα στερεά σώματα, την άλεση τους έως ότου σχηματιστεί ένας ομογενής πολτός, τη μάλαξη του πολτού και την παραλαβή του ελαίου από διαχωριστήρα δύο ή τριών φάσεων. Τέλος γίνεται διαύγαση του ελαιολάδου και παραλαβή του υπολειμματικού ελαίου από το απόβλητο της διεργασίας (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η παραδοσιακή διαδικασία της εξαγωγής ελαιολάδου ήταν η πίεση. Με άλλα λόγια οι ελιές αλέθονταν σε πέτρινους μύλους, και στη συνέχεια ο πολτός περνούσε από στήλες πλαισίων καλυμμένων με ύφασμα, όπου υφίσταντο υδραυλική πίεση.

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, αναπτύχθηκε η φυγοκέντρηση ως διαδικασία διαχωρισμού του ελαιολάδου, από την οποία διεργασία προκύπτουν τρεις φάσεις. Αρχικά, οι ελιές οδηγούνται σε επικρουστικό μύλο όπου αλέθονται μαζί με τα κουκούτσια τους. Ακολούθως, οι αλεσμένες ελιές εισέρχονται στον μαλακτήρα, όπου γίνεται προσθήκη ζεστού νερού και η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι 35 ^oC. Η μάλαξη ταυτόχρονα με αύξηση της θερμοκρασίας οδηγούν σε κατάρρευση των κυτταρικών τοιχωμάτων των συστατικών της ελαιόπαστας.

Κατόπιν, η ελαιόπαστα, αραιωμένη με νερό, εισέρχεται στο διαχωριστήρα (decanter) όπου περιστρέφεται με πολύ μεγάλη ταχύτητα σε οριζόντια φυγόκεντρο, όπου επίσης προστίθεται ζεστό νερό θερμοκρασίας 40 ^{o}C. Τελικά, προκύπτουν τρία ρεύματα εξόδου τα οποία είναι: (1) το ελαιόλαδο, που αποτελεί το τελικό προϊόν, (2) το υγρό απόβλητο και (3) το στερεό απόβλητο, που αποτελείται από τα κουκούτσια, το φλοιό και το υπόλειμμα του καρπού.

Στις αρχές της δεκαετίας του 90, εμφανίστηκαν στην αγορά οι διαχωριστήρες δύο φάσεων. Τα συστήματα αυτά ελαχιστοποιούν την παραγωγή υγρού αποβλήτου, εφόσον δεν προστίθεται καθόλου νερό και το απόβλητο που προκύπτει από τη διεργασία είναι ομογενές. Με άλλα λόγια, τα υγρά και στερεά απόβλητα εξέρχονται ενωμένα σε ένα ρεύμα από τη διεργασία, το οποίο είναι πιο υγρό από αυτό του διαχωριστήρα τριών φάσεων και περιέχει λιγότερο λάδι.

Συγκρίνοντας τις διάφορες τεχνικές εξαγωγής του ελαιολάδου από τον καρπό μπορεί να ειπωθεί ότι τα παραδοσιακά πιεστήρια χρησιμοποιούν μικρές ποσότητες νερού αλλά παράγουν απόβλητα με υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Σε σύγκριση με τα παραδοσιακά πιεστήρια, η διεργασία φυγοκέντρησης με διαχωρισμό τριών φάσεων παράγει περίπου τη διπλάσια ποσότητα υγρού αποβλήτου. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των διεργασιών με φυγοκέντρηση είναι: η αυξημένη παραγωγή, το μειωμένο κόστος ανθρώπινου δυναμικού, η καλύτερη ποιότητα ελαιολάδου, ο καλύτερος έλεγχος της διεργασίας και δυνατότητα αυτοματισμού. Ωστόσο, κατά τη φυγοκέντρηση δύο φάσεων προκύπτει ένα πολύ πυκνό ρευστό απόβλητο, του οποίου η επεξεργασία είναι πολύ δύσκολη (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

Στον ευρύτερο ελληνικό χώρο αλλά και ειδικότερα στην Κρήτη η συντριπτική πλειοψηφία των ελαιοτριβείων είναι φυγοκεντρικού τύπου τριών φάσεων. Επίσης, εκτιμάται ότι η μέση παραγωγή υγρών αποβλήτων ανέρχεται στις 3000 m^3 ετησίως, για ένα τριφασικό ελαιοτριβείο που λειτουργεί 100 ημέρες το χρόνο (Tzagaroulakis et al., 2005).

2.1.1.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

Αναλυτικότερα, τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων (γνωστά και ως κατσίγαροι) αποτελούνται από τα νερά πλύσης και λεπτά κομμάτια των ελαιοκάρπων, τα οποία αναμιγνύονται με νερά που χρησιμοποιούνται στα διάφορα στάδια της παραγωγής ελαιολάδου. Αυτά τα απόβλητα αποτελούνται από νερό (80-83%), οργανικές ενώσεις (15-18%) και ανόργανες ενώσεις (2%).

Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων χαρακτηρίζονται από έντονο και σκούρο καφέ έως μαύρο χρώμα και έντονη όξινη οσμή λαδιού. Οι τυπικές τιμές διαφόρων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων τριφασικού ελαιοτριβείου φαίνονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Τυπικές τιμές των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών υγρών αποβλήτων τριφασικού ελαιοτριβείου (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

Χαρακτηριστικά	Υγρά Απόβλητα ελαιουργείου
COD, g/L	40 – 195
Ολικές Φαινόλες (TPh), g/L	3 – 24
Αιωρούμενα Στερεά, g/L	1 – 9
BOD_5, g/L	35 – 100
pH	4.5 – 6
Αγωγιμότητα, mS/cm	8 – 16

Το οργανικό περιεχόμενο των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ποικίλει ευρέως και εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως η ποικιλία του ελαιοκάρπου, η εποχή της συγκομιδής, οι κλιματικές συνθήκες, ο τόπος καλλιέργειας και η μέθοδος παραγωγής του ελαιολάδου. Η οργανική ύλη αυτών των αποβλήτων αποτελείται από πολυφαινολικές ενώσεις, σάκχαρα, πρωτεΐνες, οργανικά οξέα και λιπίδια, ενώ σε μερικές περιπτώσεις έχουν ανιχνευτεί και υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Επιπρόσθετα, η ανόργανη ύλη που εμπεριέχεται στο απόβλητο βρίσκεται κυρίως υπό μορφή ανόργανων αλάτων. Περιλαμβάνει άλατα του ανθρακικού οξέος (21%), φωσφορικά άλατα (14%), κάλιο (47%) και νάτριο (7%) (Cabrera et al., 1996). Τέλος, η αιωρούμενη ύλη των αποβλήτων αποτελείται από υπολείμματα του ελαιοπολτού, κολλώδεις ουσίες, πηκτίνη και λάδι σε ένα σχετικά σταθερό γαλάκτωμα (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

Από τις περιεχόμενες ενώσεις των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου αυτές που έχουν ιδιαίτερη σημασία είναι οι πολυφαινολικές ενώσεις. Οι πολυφαινολικές ενώσεις υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες στα φύλλα και τους καρπούς του ελαιόδεντρου. Εξαιτίας της μεγάλης υδατοδιαλυτότητάς τους, το μεγαλύτερο μέρος αυτών των ενώσεων απαντάται κυρίως στην υδατική παρά στην ελαιώδη φάση. Επομένως, κατά την εξαγωγή του ελαιολάδου από τις ελιές, το μεγαλύτερο μέρος των πολυφαινολικών ενώσεων χάνεται στα υγρά απόβλητα της διεργασίας, ενώ το ποσοστό των πολυφαινολικών ενώσεων που παραμένει στο ελαιόλαδο είναι μικρότερο του 1% (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

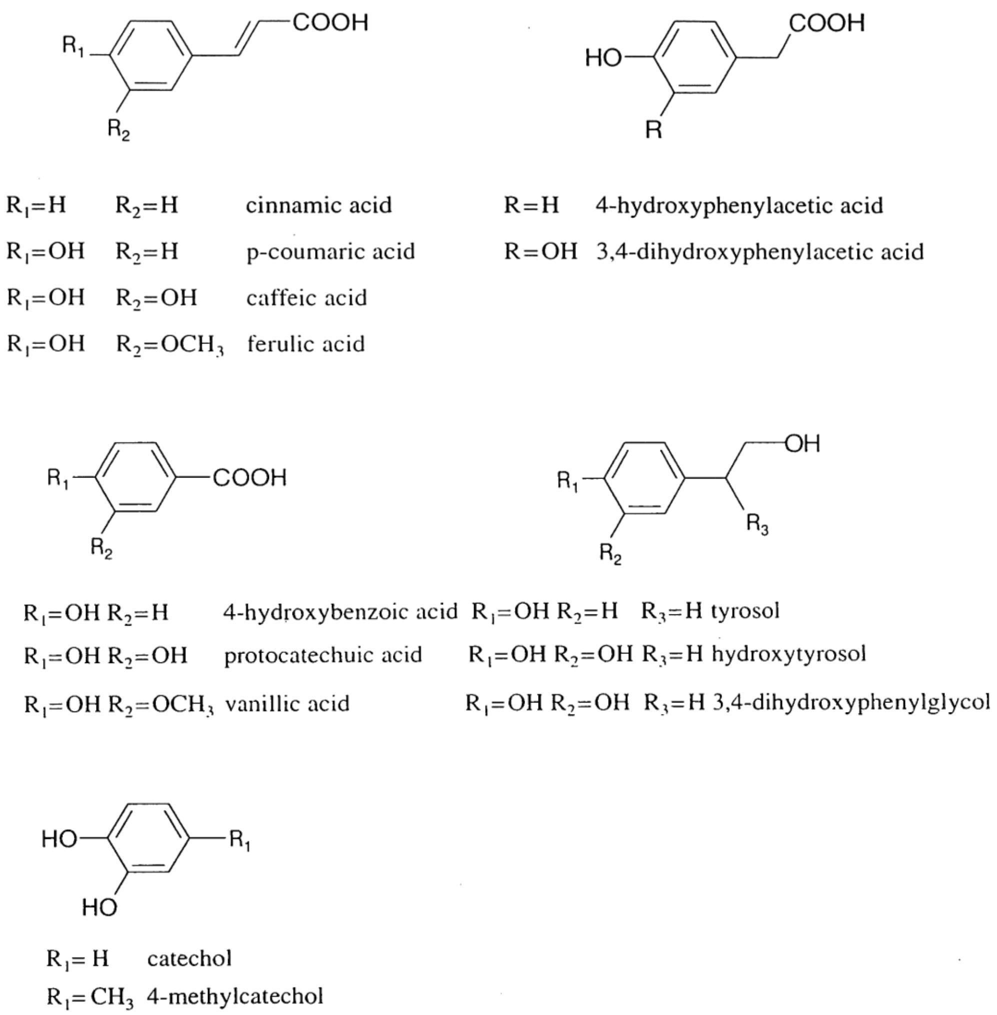
Στα απόβλητα ελαιοτριβείου έχουν ταυτοποιηθεί έως σήμερα περισσότερες από 30 φαινολικές ενώσεις. Η συγκέντρωση των ενώσεων αυτών στα απόβλητα κυμαίνεται από 0.5 έως 24 g/L, και ποικίλλει ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής ελαιολάδου που χρησιμοποιείται. Οι πολυφαινολικές ενώσεις, που συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων διακρίνονται σε δύο ομάδες, ως εξής:

1. Στις απλές φαινολικές ενώσεις (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, συρινγκικό, καφεϊκό, βανιλινικό, π-κουμαρικό, κιναμικό οξύ, κ.α.), η χημική δομή των οποίων φαίνεται στο Σχήμα 2.1, ταννίνες χαμηλού μοριακού βάρους και φλαβονοειδή.
2. Στις πολυφαινολικές ενώσεις, οι οποίες προέρχονται από τον πολυμερισμό και την αυτοοξείδωση των ενώσεων της πρώτης ομάδας. Πρόκειται για σκουρόχρωμα πολυμερή τα οποία προσδίδουν κυρίως το χρώμα στο απόβλητο του ελαιοτριβείου. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί η ελαιοευρωπεΐνη, η οποία είναι ένας σεκοϊριδοειδής γλυκοζίτης και αποτελεί το κύριο πολυφαινολικό συστατικό της ελιάς, από την οποία και ονομάστηκε.

Είναι γνωστό ότι η αντιοξειδωτική δράση και η θρεπτική ικανότητα του ελαιολάδου οφείλεται κυρίως στις πολυφαινολικές του ενώσεις. Εν τούτοις, όταν αυτές βρεθούν σε υδατικό διάλυμα παρουσιάζουν ισχυρή φυτοτοξική και αντιβακτηριακή δράση. Με αυτό τον τρόπο εξηγείται και η φυτοτοξικότητα και η ισχυρή αντιβακτηριακή δράση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου και παρόμοιων αγροβιομηχανικών αποβλήτων, παρεμποδίζοντας έτσι την ασφαλή διάθεση αυτών στο περιβάλλον. Η ισχυρή τοξικότητα τους αποδίδεται πρωτεύοντος στις εμπεριεχόμενες πολυφαινολικές ενώσεις και δευτερευόντως στα λιπαρά οξέα τα οποία απαντώνται στα υπολείμματα λαδιού των υγρών αποβλήτων (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

2.1.1.3. Νομοθεσία και πολιτική για τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου

Σύμφωνα με τη ισχύουσα ελληνική νομοθεσία περί επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου και παρόμοιων αγροβιομηχανικών αποβλήτων, αυτά ανήκουν στις εγκαταστάσεις που αφορούν στην παραγωγή και επεξεργασία φυτικών, ζωικών λιπών και ελαίων. Βάσει του Προεδρικού Διατάγματος 1180/1981 (ΦΕΚ 293/τ.α./6-10-1981) δίνονται κατευθυντήριες γραμμές για τον καθορισμό των ανώτερων επιτρεπόμενων ορίων διαφόρων δεικτών ρύπανσης των αποβλήτων σε φυσικούς υδάτινους αποδέκτες. Όσον αφορά στις μονάδες κατεργασίας ελιάς, οι τιμές αυτές ανηγμένες στον όγκο του παραγόμενου αποβλήτου, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Για την αναγωγή των τιμών από τόνους προϊόντος (ελαιολάδου) σε λίτρα αποβλήτου, έχει θεωρηθεί ότι για την παραγωγή 1 tn ελαιολάδου απαιτούνται 10 tn ελαιοκάρπων, οπότε προκύπτουν 10 m^3 υγρών αποβλήτων (Tzagaroulakis et al., 2005).



Σχήμα 2.1. Πολυφαινολικές ενώσεις που συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

Πίνακας 2.2. Κατευθυντήριες γραμμές για τις ανώτατες τιμές δεικτών ρύπανσης κατά τη διάθεση υγρών αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες σύμφωνα με το ΠΔ 1180/1981 (Μιχαλοπούλου, 2004).

Είδος εγκατάστασης	**Χαρακτηριστικά αποβλήτων**	**Ανώτατη μέση τιμή 24ώρου**		**Μέσος όρος τιμών για 30 συνεχείς ημέρες**	
		kg/tn ελαιολάδου	**mg/L αποβλήτου**	**kg/tn ελαιολάδου**	**mg/L αποβλήτου**
Παραγωγή, επεξεργασία φυτικών, ζωικών λιπών και ελαίων	BOD_5	4	400	2	200
	COD	6	600	3	300
	Αιωρούμενα Στερεά	5	500	2	200
	Λίπη και έλαια	1	100	0.5	50
	pH	6 – 9			

2.1.2. Παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς

Οι βρώσιμες ή επιτραπέζιες ελιές αποτελούν ένα παραδοσιακό ελληνικό προϊόν και ένα βασικό συστατικό της Μεσογειακής διατροφής. Η βρώση του καρπού της ελιάς είναι γνωστή φυσική πηγή αντιοξειδωτικών ενώσεων με σημαντικές ιδιότητες για τον ανθρώπινο οργανισμό. Μόνο στην Ελλάδα παράγονται ετησίως περίπου 45.000 τόνοι μαύρες ελιές και περίπου 20.000 τόνοι πράσινες σε 75 εργοστάσια κατά προσέγγιση (Kopsidas, 1994). Στον ελληνικό χώρο υπάρχουν διάφορες ποικιλίες επιτραπέζιας μαύρης ελιάς όπως οι Καλαμών, Τσακιστές, Άμφισας, Κρητικές και Κρητικές θρούμπες (Boskou et al., 2006).

2.1.2.1. Διαδικασία παραγωγής επιτραπέζιας ελιάς

Τα στάδια παραγωγής της μαύρης επιτραπέζιας ελιάς περιλαμβάνουν τη συλλογή των ελαιοκάρπων, το αρχικό πλύσιμο τους με φρέσκο νερό, τη ζύμωση τους με χρήση χλωριούχου νατρίου (άλμη) και το τελικό στάδιο συσκευασίας τους σε άλμη. Αξίζει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιείται διάλυμα NaOH για το ξεπίκρισμα των καρπών. Επιπρόσθετα, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες καθαρού νερού σε όλα τα στάδια παραγωγής αλλά και για γενικές χρήση στη βιομηχανία (πλύσιμο των μηχανών, δεξαμενών, κ.α.), οπότε και παράγονται μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων, οι οποίες στην περίπτωση της μαύρης ελιάς κυμαίνονται από 0,9 έως 1,9 m^3/tn ελαιοκάρπων, ανάλογα με την ποικιλία, την ωριμότητα και τη μέθοδο επεξεργασίας των ελαιοκάρπων (Kopsidas, 1992).

2.1.2.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από την κατεργασία βρώσιμης ελιάς χαρακτηρίζονται από έντονο, σκούρο καφέ έως μαύρο χρώμα και έντονη όξινη οσμή λαδιού. Οι τυπικές τιμές των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών αυτών των αποβλήτων φαίνονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3. Τυπικές τιμές φυσικοχημικών χαρακτηριστικών υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία μαύρης βρώσιμης ελιάς (Kopsidas, 1992).

Χαρακτηριστικά	**Υγρά Απόβλητα από την κατεργασία μαύρης βρώσιμης ελιάς**
COD, g/L	0.3 – 16.2
BOD_5, g/L	0.1 – 6.6
Αιωρούμενα Στερεά, g/L	0.03 – 0.4
Διαλυμένα Στερεά, g/L	0.2 – 72
pH	3.8 – 9
NaCl, g/L	0 - 80

Η σύσταση των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία βρώσιμης ελιάς είναι παρόμοια με αυτή των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, αν και το οργανικό φορτίο των δεύτερων είναι πολύ υψηλότερο. Τα υγρά απόβλητα από την κατεργασία επιτραπέζιας ελιάς μπορεί να εμπεριέχουν COD, BOD και ολικά στερεά με τυπικές τιμές περίπου στα 18, 6.6 και 0.4 g/L (Kopsidas, 1992), ενώ οι αντίστοιχες τιμές για τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου είναι 170, 110 και 9 g/L (Paraskeva & Diamadopoulos, 2006). Επιπρόσθετα, τα απόβλητα που προέρχονται από την παραγωγή βρώσιμης ελιάς εμπεριέχουν υψηλές συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου, το οποίο χρησιμοποιείται κατά τη ζύμωση των ελαιοκάρπων. Παρόλο που η διαχείριση αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία επιτραπέζιας ελιάς αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα λόγω της υψηλής συγκέντρωσης οργανικού φορτίου και πολυφαινολικών ενώσεων, μόλις πρόσφατα το ερευνητικό ενδιαφέρον στράφηκε προς την εξεύρεση αποδοτικών μεθόδων επεξεργασίας αυτών των αποβλήτων.

2.1.3. Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών απόβλητα που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς – Υφιστάμενη κατάσταση

Η διαχείριση υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα στην λεκάνη της Μεσογείου λόγω των ιδιαιτεροτήτων που παρουσιάζει το συγκεκριμένο απόβλητο. Αναλυτικότερα, τα βασικότερα προβλήματα που παρεμποδίζουν την επεξεργασία αυτών των αποβλήτων με συμβατικές μεθόδους, σχετίζονται με:

- το υψηλό οργανικό φορτίο,
- την παρουσία πολυφαινολικών ενώσεων σε υψηλές συγκεντρώσεις,
- την εποχική λειτουργία των μονάδων παραγωγής, συνήθως μεταξύ Νοεμβρίου-Δεκεμβρίου και Φεβρουαρίου-Μαρτίου,
- την ύπαρξη πολλών μικρών μονάδων με παραγωγή αποβλήτων από την κατεργασία ελιάς, που είναι διασπαρμένα σε όλη την επικράτεια.

Σήμερα η κύρια πρακτική που ακολουθείται από την πλειονότητα των ελαιοτριβείων όσον αφορά στη διαχείριση των αποβλήτων τους είναι μια προ-επεξεργασία με κροκίδωση για την απομάκρυνση των στερεών και διάθεση της παραγόμενης λάσπης στο έδαφος, ενώ η υγρή φάση, συνήθως (αλλά όχι πάντα), διοχετεύεται και αποθηκεύεται σε λεκάνες εξατμισοδιαπνοής, για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια το υπολειπόμενο υγρό διατίθεται σε φυσικούς αποδέκτες με την πρώτη ευκαιρία (υψηλές βροχοπτώσεις) (Tzagaroulakis et al., 2005). Παράλληλα πραγματοποιείται διαχωρισμός των στερεών από την υγρή φάση με καθίζηση. Το μέγιστο ποσοστό εξάτμισης μπορεί να φθάσει σε τιμές 1 m^3/m^2 κατά τη διάρκεια ενός μήνα. Μετά την εξάτμιση των υγρών αποβλήτων, τα στερεά που απομένουν συνήθως χρησιμοποιούνται ως λίπασμα (Rozzi & Malpei, 1996).

Είναι προφανές ότι η αντιμετώπιση του προβλήματος με τον παραπάνω τρόπο είναι ελάχιστα αποδοτική, καθώς δε λαμβάνεται καμία μέριμνα για την αδρανοποίηση των τοξικών και μη βιοαποδομήσιμων ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα. Επιπρόσθετα, προκύπτουν σημαντικά προβλήματα από την εφαρμογή της συγκεκριμένης πρακτικής, όπως (McNamara et al., 2008):

- Η απαίτηση μεγάλων επιφανειών για την κατασκευή τους.
- Η μεγάλη περίοδος (>60 ημέρες) επεξεργασίας των αποβλήτων.
- Η αλλοίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υπόγειων υδάτων, λόγω κατείσδυσης των αποβλήτων στις περιπτώσεις όπου δεν έχει πραγματοποιηθεί καλή στεγανοποίηση του πυθμένα των λεκανών.
- Οι οχλήσεις που δημιουργούνται σε σημαντική ακτίνα περιμετρικά των λεκανών εξατμισοδιαπνοής λόγω της έκλυσης έντονα δυσάρεστων οσμών.
- Η αισθητική υποβάθμιση της ευρύτερης της λεκάνης περιοχής.

Εκ των ανωτέρω προβλημάτων τα δύο τελευταία είναι ιδιαίτερης σημασίας σε περιοχές όπου υπάρχει σημαντική τουριστική δραστηριότητα.

Για τους παραπάνω λόγους, απαιτείται η εξεύρεση και εφαρμογή αποδοτικών βιολογικών, φυσικών ή και χημικών μεθόδων επεξεργασίας που θα στοχεύουν στην πλήρη ή μερική ανοργανοποίηση των αποβλήτων. Πιθανές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς είναι οι παρακάτω (Niaounakis & Halvadakis, 2006):

- Φυσικές, όπως ιζηματοποίηση, διήθηση, φυγοκέντρηση, επίπλευση, διαχωρισμός με μεμβράνες, αραίωση.
- Φυσικοχημικές, όπως συσσωμάτωση/κατακρήμνιση, εξουδετέρωση, προσρόφηση, οξείδωση με όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου, φωτοκατάλυση, οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton, υγρή οξείδωση, ιοντοεναλλαγή.
- Θερμικές, όπως εξάτμιση και απόσταξη, καύση και πυρόλυση, λίμνες εξάτμισης.
- Βιολογικές, όπως αερόβια αποδόμηση, αναερόβια αποδόμηση, θερμόφιλη χώνευση, βιο-λιπασματοποίηση, εφαρμογή στο έδαφος (land treatment).

Η απευθείας βιολογική επεξεργασία αυτών των αποβλήτων με συμβατικές διεργασίες είναι προβληματική λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου και της παρουσίας συγκεκριμένων κατηγοριών οργανικών ενώσεων. Για τον λόγο αυτό, συνήθως απαιτείται αραίωση του κατσίγαρου με άλλα απόβλητα ή λύματα ή συνδυασμός βιολογικών διεργασιών (αερόβιων και αναερόβιων) για την αποτελεσματική βιολογική τους επεξεργασία. Εναλλακτικά, μπορεί να γίνει χρήση Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρύπανσης (ΠΟΜΑ), με στόχο την μερική ανοργανοποίηση και μετατροπή των τοξικών ρύπων σε περισσότερο βιοαποδομήσιμα συστατικά (Mantzavinos & Kalogerakis, 2005; Paraskeva & Diamadopoulos, 2006).

2.2. Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρύπανσης (ΠΟΜΑ)

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των ΠΟΜΑ. Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως ο οζονισμός (O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2), η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2/UV), το αντιδραστήριο Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) και φωτο-Fenton (UV/Fe^{2+}/H_2O_2), η ηλεκτροχημική οξείδωση, η οξείδωση σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες (καταλυτική ή μη), η χρήση υπερήχων, κ.α.

Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία.

Η αποτελεσματικότητα τους στηρίζεται κυρίως, αλλά όχι αποκλειστικά, στην δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου $OH^{\bullet}$, οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο, μετά το φθόριο, και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα, τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας ή και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2, H_2O και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2.8V), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων των αποβλήτων (Carp et al., 2004).

2.2.1. Φωτοκατάλυση

2.2.1.1. Βασικές αρχές

Διεργασίες UV/TiO_2 (ετερογενής φωτοκατάλυση)

Την τελευταία δεκαετία υπήρξε ραγδαία ανάπτυξη της φωτοκατάλυσης ως μέθοδος αντιρύπανσης λόγω του ό,τι πρόκειται για μία διεργασία, η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον (Oppenlander, 2003; Parsons, 2004). Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση. Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται τα εξής (Παπαδάμ & Μαντζαβίνος, 2005):

- Η χρήση φωτοκαταλυτών σχετικά χαμηλού κόστους.
- Η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών, γεγονός που συνεπάγεται αφενός τη μείωση του λειτουργικού κόστους της μεθόδου, αφετέρου την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους.
- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Η απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.

Η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, κατά τον φωτισμό ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη με τεχνητό ή ηλιακό φως. Οι ρίζες $OH^{\bullet}$ αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο της διεργασίας, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια του αποβλήτου και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα (Carp et al., 2004).

Σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών, μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους (ΖΣ) και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) ενός στερεού, παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη ή αλλιώς απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα (E_g).

Κατά τον φωτισμό ενός φωτοευαίσθητου ημιαγώγιμου υλικού, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ΖΣ (e^-) διεγείρονται, απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$), και μεταπηδούν στην ΖΑ δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές (h^+) στην ΖΣ, όπως περιγράφεται και στην παρακάτω αντίδραση (Oppenlander, 2003; Parsons, 2004; Konstantinou and Albanis, 2004; Pekakis et al., 2006):

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \qquad (2.1)$$

Τα φωτο-παραγόμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διαφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, όπως το TiO_2, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια, όπου και αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτο-παραγόμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα HO^- ή με τα μόρια του

H_2O, που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου ($HO^{\bullet}$) (Σχήμα 2.2), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$h^{+} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H^{+} \tag{2.2}$$

$$h^{+} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} \tag{2.3}$$

Οργανικές ενώσεις + h^{+}→ Προϊόντα οξείδωσης (2.4)

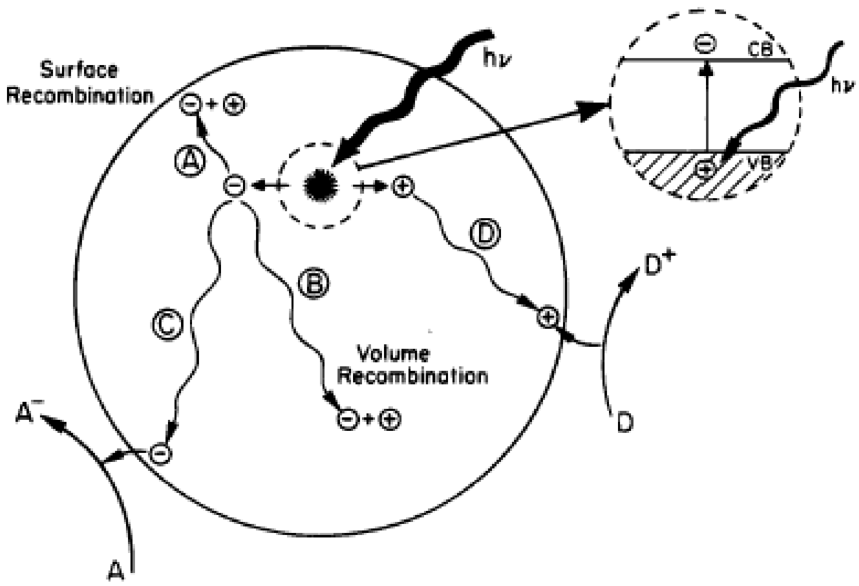
$$e^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \tag{2.5}$$

$$O_2^{\bullet -} + H^{+} \rightarrow HO_2^{\bullet} \tag{2.6}$$

Οργανικές ενώσεις + e^{-}→ Προϊόντα αναγωγής (2.7)

Ακολούθως, οι ρίζες υδροξυλίου και υπερυδροξυλίου δύνανται να ανοργανοποιήσουν τις περισσότερες εκ των οργανικών ενώσεων συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο σημαντικά στην μείωση του COD των αποβλήτων (Αντίδραση 2.8).

Ρίζες ($HO^{\bullet}, HO_2^{\bullet}$) + Οργανικές ενώσεις→ Προϊόντα ανοργανοποίησης (2.8)



Σχήμα 2.2. Κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης, κατά τη φωτοδιέγερσή του από ακτινοβολία $h\nu \geq E_g$: (A) και (B) επανασύνδεση ζεύγους οπών/ηλεκτρονίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του κόκκου αντίστοιχα, (C) αναγωγή του δέκτη A και (D) οξείδωση του δότη D (Carp et al., 2004).

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Ο καταλύτης TiO_2 είναι σχεδόν ο ιδανικός καταλύτης για τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης καθώς χαρακτηρίζεται από τις παρακάτω ιδιότητες (Carp et al., 2004; Gaya & Abdullah, 2008):

- Ικανότητα προσρόφησης αντιδρώντων ενώσεων υπό κατάλληλη ακτινοβολία $h\nu \geq E_g$.
- Χαμηλό ρυθμό επανασύνδεσης των h^+/e^-, τόσο στο εσωτερικό όσο και στην επιφάνεια του κόκκου.
- Χημικά και βιολογικά αδρανής.
- Μεγάλη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση.
- Χαμηλό κόστος.
- Εύκολη παραγωγή και χρήση.

Έν τούτοις, το μεγάλο μειονέκτημα του TiO_2 είναι το μεγάλο ενεργειακό του χάσμα, E_g=3.2 eV, εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση του επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%) (Carp et al., 2004). Επιπρόσθετα, πρόσφατες έρευνες (Adams et al., 2006; Long et al., 2006; Xia et al., 2006) κατέδειξαν πιθανές τοξικές επιδράσεις από τη χρήση του TiO_2 στον ανθρώπινο οργανισμό.

O TiO_2 απαντάται συνήθως σε τρείς κρυσταλλικές δομές, οι οποίες είναι η ανατάση, το ρουτίλιο και ο μπρουκίτης. Η δομή που υπερτερεί, όσον αφορά στη φωτοκαταλυτική της δραστικότητα, είναι η πρώτη λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά της και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτο-διεγερμένων e^- και h^+. Ωστόσο, η ανατάση TiO_2 είναι θερμοδυναμικά πιο ασταθής και για θερμοκρασίες >600 ^oC μετασχηματίζεται στη σταθερή φάση του ρουτιλίου, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του καταλύτη (Carp et al., 2004).

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι σημαντικό ρόλο στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτων παίζει η προσρόφηση των οργανικών ενώσεων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Όπως προαναφέρθηκε, οι οπές h^+ αντιδρούν με τους δότες ηλεκτρονίων όπως το νερό, τα ανιόντα OH^- και τις οργανικές ενώσεις που έχουν προσροφηθεί πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού TiO_2 σχηματίζοντας ρίζες υδροξυλίου. Επομένως, οι κύριες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη μεταξύ των προσροφημένων σωμάτων (οργανικές, οξειδωτικές και αναγωγικές ενώσεις). Ο βαθμός προσρόφησης μίας οργανικής ένωσης εξαρτάται κυρίως από το είδος της ένωσης καθώς και από την ταχύτητα ανάδευσης, το pH του διαλύματος, την αρχική συγκέντρωση της οργανικής ένωσης, το είδος και την συγκέντρωση του καταλύτη (Bekkouche et al., 2004; Shiraishi et al., 2005; Serrano et al., 2007). Η προσρόφηση υπολογίζεται ως το ποσό της μάζας της ένωσης που προσροφήθηκε πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα μάζας του καταλύτη και περιγράφεται από εξίσωση (2.1):

$$Q = \frac{C_0 - C}{m} \qquad (2.1)$$

όπου Q: η ποσότητα της προσροφημένης ένωσης σε χρόνο t από τη μάζα του καταλύτη (π.χ. TiO_2) (mg/g TiO_2),

C_0: η αρχική συγκέντρωση της ένωσης στο διάλυμα (mg/L),

C: η συγκέντρωση της ένωσης στο διάλυμα σε χρόνο t (mg/L),

m: η συγκέντρωση του καταλύτη (g/L).

Διεργασίες UV/H_2O_2

Η διεργασία UV/H_2O_2 στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων σχετίζεται με την ακτινοβόληση του αποβλήτου, σε μήκη κύματος στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας, παρουσία H_2O_2. Από αυτή τη διεργασία παράγονται ρίζες $HO^\bullet$, που αποτελούν το κύριο οξειδωτικό σώμα στην απορρύπανση των αποβλήτων (Parsons, 2004).

Η αντίδραση (2.9) περιγράφει την φωτόλυση του H_2O_2 σε δύο ρίζες $HO^\bullet$, οι οποίες σχηματίζονται ανά φωτόνιο που απορροφείται στα 254 nm.

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow HO^\bullet + HO^\bullet \qquad (2.9)$$

Προκειμένου να παραχθεί ικανός αριθμός ριζών υδροξυλίου, που θα οξειδώσουν τους οργανικούς ρύπους του αποβλήτου, το H_2O_2 πρέπει να βρίσκεται σε περίσσεια. Ωστόσο, στις περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι πολύ υψηλή, μειώνεται σημαντικά η απόδοση της διεργασίας ως προς τη διάσπαση των οργανικών ρύπων. Αυτό οφείλεται σε δύο κυρίως λόγους, που είναι οι εξής (Rodriguez et al., 2002; Parsons, 2004):

- Η αυτοδιάσπαση του μορίου του H_2O_2

  $$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (2.10)$$

- Η δέσμευση των ριζών υδροξυλίου από την περίσσεια του υπεροξειδίου του υδρογόνου

  $$HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O \qquad (2.11)$$

Διεργασίες UV/H_2O_2/Fe^{3+} (αντίδραση φωτο-Fenton)

Όταν ο Fe^{3+} ακτινοβολείται με φως κατάλληλου μήκους κύματος (180 – 400 nm), που αντιστοιχεί κυρίως στην υπεριώδη περιοχή αλλά και σε μέρος της ορατής ακτινοβολίας, τότε αυτός μπορεί να δράσει καταλυτικά στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου, σύμφωνα με την αντίδραση (2.12):

$$Fe^{3+} + h\nu + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet} + H^{+} \quad (2.12)$$

Η προαναφερόμενη είναι γνωστή ως αντίδραση φωτο-Fenton και ακολουθείται από την αντίδραση (2.13), η οποία αποτελεί την αντίδραση Fenton. Με αυτόν τον τρόπο ο αριθμός οξείδωσης του σίδηρου μεταβάλλεται από III σε II, και αντίστροφα, μέσα στο υδατικό διάλυμα αποβλήτου.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-} + HO^{\bullet} \quad (2.13)$$

Η παραγωγή ριζών υδροξυλίου και Fe^{2+} καθορίζεται από τη διαθεσιμότητα φωτός, κατάλληλου μήκους κύματος, και H_2O_2. Θεωρητικά, από την στοιχειομετρία των αντιδράσεων (2.12) και (2.13) απαιτείται ένα μόριο H_2O_2 για την παραγωγή δύο ριζών υδροξυλίου. Επιπρόσθετα, παρουσία Fe^{3+} και H_2O_2 σε υδατικό διάλυμα, λαμβάνουν χώρα και οι ακόλουθες αντιδράσεις (Rodriguez et al., 2002; Parsons, 2004):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+} \quad (2.14)$$

$$Fe^{2+} + OH^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \quad (2.15)$$

2.2.1.2. Πρόσφατες έρευνες

Όσον αφορά στην επεξεργασία αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία επιτραπέζιας ελιάς έχει παρατηρηθεί ότι συνδυάζοντας τις τεχνικές της φωτόλυσης UV και του οζονισμού (παρουσία ή απουσία H_2O_2) βελτιώνεται σημαντικά η βιοαποδομησιμότητα αυτών των αποβλήτων (Beltran et al., 1999; Benitez et al., 2001b; Benitez et al., 2002). Αυτή η βελτίωση οφείλεται στην αύξηση του ρυθμού αντίδρασης παραγωγής ριζών υδροξυλίου. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ο συνδυασμός του οζονισμού με τις αντιδράσεις Fenton (Rivas et al., 2003) και φωτο-Fenton (Benitez et al., 2001a) και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκε ότι τα απόβλητα που είχαν υποστεί επεξεργασία ήταν πιο βιοαποδομήσιμα από ό,τι τα αρχικά, μη επεξεργασμένα απόβλητα.

Σε πρόσφατη έρευνα (Hajjouji et al., 2008a) διερευνήθηκε η επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης UV/TiO_2. Από την εν λόγω έρευνα προέκυψε ότι η φωτοκαταλυτική επεξεργασία των αποβλήτων για 24 h στα 415 W, είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση κατά 94, 22 και 57% των ολικών φαινολών (TPh), του COD και του χρώματος, αντίστοιχα. Ακόμη, προέκυψε ότι η μικρή μείωση του COD, μόλις 22%, οφείλεται κυρίως στις πηκτίνες που εμπεριέχονται στα απόβλητα ελαιοτριβείων. Σε άλλη έρευνα (Silva et al., 2007a), μελετήθηκε η επεξεργασία UV/H_2O_2/TiO_2 συνθετικού αποβλήτου, το οποίο αποτελείται από 13 οργανικές ενώσεις που συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου. Σε αυτή την εργασία διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων, που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας, όσον αφορά στην απομάκρυνση των οργανικών ρύπων. Ακόμη, διερευνήθηκε η ομογενής (αντίδραση φωτο-Fenton) και η ετερογενής (UV/TiO_2, ZrO_2) φωτοκατάλυση, όπου παρατηρήθηκε ότι κατά την ομογενή επιτυγχάνονται υψηλότεροι ρυθμοί απομάκρυνσης οργανικών ρύπων από ό,τι στην ετερογενή στις ίδιες πειραματικές συνθήκες λειτουργίας (Badawy et al., 2009). Αξίζει επίσης να σημειωθεί, και η επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου συνδυάζοντας την UV ακτινοβολία με άλλες τεχνικές αντιρύπανσης, όπως η υπερδιήθηση και ο οζονισμός (Drouiche et al., 2004; Kestioglu et al., 2005). Τέλος, πολλές δημοσιεύσεις έχουν μελετήσει τη φωτοκατάλυση με χρήση ηλιακού φωτός τόσο ως μεμονωμένη διεργασία όσο και σε συνδυασμό με την αντίδραση φωτο-Fenton (Marques et al., 1997; Gernjak et al., 2004; Andreozzi et al., 2008).

2.2.2. Υγρή Οξείδωση

2.2.2.1. Βασικές Αρχές

Τα τελευταία χρόνια η υγρή οξείδωση αποτελεί μία ελκυστική μέθοδο επεξεργασίας αποβλήτων, των οποίων η βιοαποδομησιμότητα είναι πολύ χαμηλή ώστε να εισέλθουν σε συμβατικές εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων. Σήμερα λειτουργούν περίπου 100 μονάδες υγρής οξείδωσης αποβλήτων σε βιομηχανική κλίμακα. Αυτά τα απόβλητα προέρχονται κυρίως από πετροχημικές, χημικές και φαρμακευτικές βιομηχανίες καθώς και υπολείμματα ενεργού ιλύος από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων με συμβατικές βιολογικές μεθόδους (Parsons, 2004; Bhargava et al., 2006).

Η υγρή οξείδωση (WAO, wet air oxidation) ορίζεται ως η οξείδωση οργανικών και ανόργανων ουσιών σε υδατικά διαλύματα ή αιωρήματα παρουσία οξυγόνου ή αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Η υγρή οξείδωση είναι μια διεργασία που λαμβάνει χώρα σε υδατική φάση, όπου το νερό είναι ένα αναπόσπαστο μέρος της αντίδρασης (Parsons, 2004).

Οι τυπικές συνθήκες λειτουργίας για την υγρή οξείδωση κυμαίνονται από 100 έως 372 ^{o}C σε υψηλές πιέσεις, ώστε να διατηρείται το νερό στην υγρή φάση εξασφαλίζοντας έτσι το γεγονός ότι οι αντιδράσεις οξείδωσης λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση. Οι χρόνοι αντίδρασης μπορεί να κυμαίνονται από 15 έως 120 min, και μια τυπική τιμή απομάκρυνσης COD είναι περίπου στα 75 – 90%. Οι οργανικές ενώσεις που δε διαλύονται μετατρέπονται σε απλούστερες διαλυτές οργανικές ενώσεις, οι οποίες με τη σειρά τους οξειδώνονται και τελικά μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, χωρίς εκπομπές NO_x, SO_2, HCl, διοξινών, φουρανίων, ιπτάμενης τέφρας, κ.α.

Ανάλογα με τη θερμοκρασία που χρησιμοποιείται η υγρή οξείδωση διακρίνεται σε (α) χαμηλής (100 – 200 ^oC), (β) μέσης (200 – 260 ^oC) και (γ) υψηλής (260 – 320 ^oC) θερμοκρασίας λειτουργία. Συστήματα υψηλότερων θερμοκρασιών (320 – 372 ^oC) μπορούν να σχεδιαστούν αλλά χρησιμοποιούνται σπανίως εξαιτίας του υψηλού λειτουργικού κόστους τους. Εξαιτίας της ανάγκης των συστημάτων αυτών να διατηρείται το νερό στην υγρή φάση, η πίεση του συστήματος επιλέγεται έτσι ώστε να είναι υψηλότερη από την τάση ατμών του συστήματος.

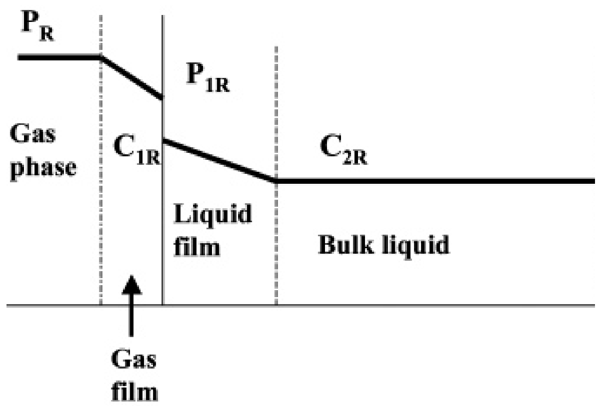
Η πλήρης ανοργανοποίηση των υγρών αποβλήτων είναι δύσκολα επιτεύξιμη με την υγρή οξείδωση, καθώς μερικές οξειδωμένες ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους κυρίως (όπως το οξικό, το προπιονικό οξύ και η μεθανόλη) οξειδώνονται πολύ δύσκολα. Για παράδειγμα η διάσπαση του οξικού οξέος είναι συνήθως μηδαμινή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 260 ^oC. Οι οργανικές ενώσεις του αζώτου μετασχηματίζονται εύκολα σε NH_3, που είναι επίσης μία πολύ σταθερή ένωση υπό συνθήκες υγρής οξείδωσης. Στόχος των μονάδων υγρής οξείδωσης είναι είτε η πλήρης οξείδωση και αποσύνθεση οργανικών ρύπων είτε η μερική οξείδωση σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, οι οποίες μπορούν στη συνέχεια να υποστούν περαιτέρω βιολογική επεξεργασία με συμβατικές μεθόδους (Parsons, 2004). Τέλος, η χρήση άλλων οξειδωτικών μέσων, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου, καθώς και η προσθήκη καταλύτη επιτρέπει την εφαρμογή της υγρής οξείδωσης σε ηπιότερες συνθήκες, επιτυγχάνοντας υψηλούς βαθμούς απόδοσης (Kolaczkowski et al., 1999).

Από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι:

- Τα παραπροϊόντα παραμένουν στην υγρή φάση, χωρίς να προκαλείται αέρια ρύπανση, καθώς η αέρια φάση αποτελείται κυρίως από την περίσσεια οξυγόνου και διοξείδιο του άνθρακα.
- Η μέθοδος γίνεται ενεργειακά αυτοσυντηρούμενη για απόβλητα με οργανικό φορτίο μεγαλύτερο των 15 g/L COD.
- Οι συνθήκες λειτουργίας μπορούν εύκολα να ρυθμιστούν έτσι ώστε η μέθοδος να εφαρμοσθεί για πλήρη ή μερική οξείδωση των αποβλήτων.

Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό πάγιο και λειτουργικό της κόστος, που οφείλεται τόσο στις ενεργειακές απαιτήσεις της μεθόδου, όσο και στα υλικά κατασκευής που πρέπει να αντέχουν τους υψηλούς ρυθμούς διάβρωσης (Κατσώνη & Μαντζαβίνος, 2007).

Η υγρή οξείδωση μιας οργανικής ένωσης αποτελείται από δύο κυρίως στάδια (Debellefontaine et al., 1995; Bhargava et al., 2006). Πρώτον, από το φυσικό στάδιο που αφορά στη μεταφορά του αερίου οξυγόνου διαμέσου της υγρής φάσης του αποβλήτου. Οι αντιστάσεις που συναντά το αέριο οξυγόνο κατά τη μεταφορά του στο εσωτερικό του υγρού αποβλήτου φαίνονται στο Σχήμα 2.3. Παρατηρείται ότι κατά την αντίδραση δύο φάσεων λαμβάνει χώρα (α) μεταφορά μάζας του αέριου αντιδραστηρίου από την αέρια φάση στη διεπιφάνεια αερίου/υγρού, (β) μεταφορά μάζας του αέριου αντιδραστηρίου από τη διεπιφάνεια αερίου/υγρού στην υγρή φάση, και (γ) μεταφορά μάζας του αέριου αντιδραστηρίου στο εσωτερικό της υγρής φάσης. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας του αερίου οξυγόνου έχει σημαντική επίδραση στον συνολικό ρυθμό αντίδρασης της διεργασίας. Αυτή η επίδραση περιορίζεται σημαντικά με την εφαρμογή ενός κατάλληλου και αποδοτικού συστήματος ανάδευσης. Με αυτό τον τρόπο δεν περιορίζεται ή επιβαρύνεται η κινητική των χημικών αντιδράσεων υγρής οξείδωσης.



Σχήμα 2.3. Αντιστάσεις που απαντώνται για ένα αέριο αντιδραστήριο R, μέσα σε έναν αντιδραστήρα υγρού διαλύματος, κατά την πραγματοποίηση αντίδρασης δύο φάσεων (Bhargava et al., 2006).

Δεύτερον, από το χημικό στάδιο, που αφορά στην αντίδραση μεταξύ του μεταφερθέντος οξυγόνου (ή ενός δραστικού ιόντος που σχηματίζεται από το οξυγόνο) και της οργανικής ένωσης. Πολλοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν το ρυθμό της χημικής αντίδρασης κατά την υγρή οξείδωση μιας οργανικής ένωσης. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι η θερμοκρασία, η μερική πίεση οξυγόνου (διαλυμένη συγκέντρωση οξυγόνου), η γεωμετρία και το υλικό κατασκευής των αντιδραστήρων, το pH του διαλύματος και η φύση της οργανικής ένωσης και των ενδιάμεσων προϊόντων που σχηματίζονται.

Η υγρή οξείδωση οργανικού μορίου RH πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο μέσω ενός μηχανισμού ελευθέρων ριζών. Η αλληλουχία των σημαντικότερων αντιδράσεων είναι (Mantzavinos et al., 1996; Bhargava et al., 2006):

Έναρξη

$$RH + O_2 \rightarrow R^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \tag{2.16}$$

$$2RH + O_2 \rightarrow 2R^{\bullet} + H_2O_2 \tag{2.17}$$

$$RH + \theta\varepsilon\rho\mu\acute{o}\tau\eta\tau\alpha \rightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet} \quad (2.18)$$

Διάδοση

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \quad (2.19)$$

$$ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet} \quad (2.20)$$

Τερματισμός

$$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \rightarrow ROOR + O_2 \quad (2.21)$$

$$ROO^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow ROOR \quad (2.22)$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow \Pi\rho o\ddot{\iota}\acute{o}\nu\tau\alpha \quad (2.23)$$

Διάσπαση

$$ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + HO^{\bullet} \quad (2.24)$$

$$H_2O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet} \quad (2.25)$$

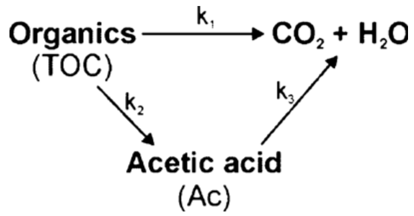
$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (2.26)$$

$$RO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + ROH \quad (2.27)$$

$ROOH \rightarrow$ αλκοόλες, κετόνες, οξέα (2.28)

Το στάδιο της έναρξης σχετίζεται με τη διάσπαση του οργανικού μορίου και τον σχηματισμό ριζών αλκυλίων εξαιτίας της προσβολής του RH από μόρια O_2 και των υψηλών θερμοκρασιών (Αντιδράσεις 2.16 – 2.18). Στη συνέχεια οι ρίζες αλκυλίων αντιδρούν με το αρχικό μόριο οδηγώντας στο σχηματισμό αλκυλιο-περοξο-ριζών (Αντιδράσεις 2.19). Αυτές οι ρίζες αποσπώντας ένα υδρογόνο από το οργανικό μόριο RH σχηματίζουν ένα υδροπεροξείδιο και μία καινούρια ρίζα αλκυλίου μέσω της αντίδρασης (2.20), που συνήθως αποτελεί και τον κύριο μηχανισμό διάδοσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο μηχανισμός ελευθέρων ριζών τερματίζεται με την αντίδραση μεταξύ δύο αλκυλιο-περοξο-ριζών (Αντίδραση 2.21). Ωστόσο, όταν χρησιμοποιείται χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου, ή όταν οι ρίζες αλκυλίων είναι πολύ σταθερές ως προς το οξυγόνο, οι αντιδράσεις (2.22) και (2.23) είναι επίσης σημαντικές. Εκτός από τις αντιδράσεις ελευθέρων ριζών που αποτελούν το κύριο μέρος των αντιδράσεων υγρής οξείδωσης, μπορούν να λάβουν χώρα και αντιδράσεις διάσπασης (Αντιδράσεις 2.24 – 2.28) από τις οποίες είναι δυνατός ο σχηματισμός αλκοολών, κετονών και τελικώς οξέων.

Γενικότερα, προτείνονται πολύπλοκα κινητικά μοντέλα (Σχήμα 2.4) που βασίζονται συνήθως στην ύπαρξη δύο τύπου ενδιάμεσων ενώσεων: (α) στις ενώσεις και ενδιάμεσες ενώσεις που υπόκεινται σχετικά γρήγορη οξείδωση (k_1) προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό, και (β) προς σταθερά τελικά προϊόντα (k_2), όπως το οξικό οξύ. Αυτά τα τελικά προϊόντα οξειδώνονται αργά (k_3) σε CO_2. Και οι δύο ομάδες συστατικών οξειδώνονται τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα (Levec & Pintar, 2007).



Σχήμα 2.4. Γενικευμένη αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την υγρή οξείδωση οργανικών ενώσεων (Levec & Pintar, 2007).

Οι υψηλές δαπάνες, που σχετίζονται με την ασφάλεια των μονάδων υγρής οξείδωσης, είναι ένα εμπόδιο στην έγκριση μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεων υγρής οξείδωσης (Debellefontaine et al., 1995). Οι υψηλές θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τη φύση των αποβλήτων (όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον, υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων) αυξάνουν τους ρυθμούς διάβρωσης, γεγονός που επιβάλλει τη χρήση ειδικών κραμάτων για το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, αυξάνοντας έτσι το κόστος του εξοπλισμού.

Ένα άλλο θέμα που επηρεάζει το κόστος της εγκατάστασης είναι η επιλογή του κατάλληλου οξειδωτικού μέσου. Συχνά η χρήση του οξυγόνου αντί του αέρα οδηγεί σε μικρότερο κόστος. Ένα παράδειγμα αποτελεί η σύγκριση ενός συστήματος με αέρα και ενός με οξυγόνο ως οξειδωτικά μέσα, σε δυο διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων οργανικής ένωσης στο απόβλητο, 4 και 70 g/L αντίστοιχα, που έδειξε ότι τα συστήματα με οξυγόνο απαιτούν μικρότερες δαπάνες σε σύγκριση με τα συστήματα που λειτουργούσαν με αέρα. Αυτό αρχικά οφείλεται στην μικρότερη ροή οξυγόνου συγκριτικά με τη ροή του αέρα και επιπλέον στις λιγότερες απώλειες ενέργειας (Kolaczkowski et al., 1999; Bhargava et al., 2006).

Εν τούτοις, σχετικά με το λειτουργικό κόστος της μονάδας έχει παρατηρηθεί ότι η διεργασία της υγρής οξείδωσης γίνεται ενεργειακά αυτόνομη, για απόβλητα με αρχικές συγκεντρώσεις COD της τάξης των 12 έως 15 g/L, λόγω της έκλυσης επαρκούς ποσότητας θερμότητας, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις COD_0 μπορεί να οδηγήσει ακόμη και σε ανάκτηση ενέργειας (Bhargava et al., 2006).

2.2.2.2. Πρόσφατες έρευνες

Πλήθος δημοσιευμένων εργασιών έχουν διερευνήσει τη χρήση της υγρής οξείδωσης ως μέθοδο απορρύπανσης διαφόρων αποβλήτων (Bhargava et al., 2006; Levec and Pintar, 2007). Ειδικότερα, η υγρή οξείδωση, παρουσία H_2O_2 χρησιμοποιήθηκε στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία επιτραπέζιας ελιάς (Rivas et al., 2001b; Katsoni et al., 2008).

Όσον αφορά στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, η υγρή οξείδωση αυτών με χρήση Pt/C ως καταλύτη, στους 200 ^oC και με μερική πίεση οξυγόνου 0.69 MPa, είχε ως αποτέλεσμα την ανοργανοποίηση και τον πλήρη αποχρωματισμό αποβλήτου με αρχικό COD ίσο με 6.05 g/L (Gomes et al., 2007). Καταλύτες εμποτισμένοι με χαλκό και σίδηρο παρουσίασαν την ίδια περίπου απόδοση κατά την υγρή οξείδωση με H_2O_2 αποβλήτων ελαιοτριβείου στους 70 ^oC (Caudo et al., 2007). Αναλυτικότερα, μετά από 4 h επεξεργασίας αποβλήτου με αρχικές συγκεντρώσεις TOC και TPh των 14 g/L και 390 mg/L, αντίστοιχα, σημειώθηκε 20 και 45% μείωση των TOC και TPh, αντίστοιχα. Σε άλλη μελέτη (Rivas et al., 2001a), απόβλητο αρχικού COD ίσου με 14.65 g/L υπέστη υγρή οξείδωση και παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου αλλά και καταλυτών όπως οι Pt/Al_2O_3 και CuO/C ενίσχυσαν την απόδοση της διεργασίας ως προς την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων. Επίσης, πειράματα καταλυτικής υγρής οξείδωσης (με χρήση καταλύτη τιτανίου ή ζιρκονίου πάνω σε μεταλλικά υποστηρίγματα πλατίνας και ρουθινίου), τα οποία πραγματοποιήθηκαν στους 190 ^oC και 7 MPa ολική πίεση, είχαν ως αποτέλεσμα την αποδοτική μείωση των TOC και TPh σε αραιωμένα απόβλητα ελαιοτριβείου (Minh et al., 2008).

2.2.3. Ηλεκτρόλυση

2.2.3.1.Βασικές Αρχές

Τα πρότυπα για το πόσιμο νερό και οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί, σχετικά με τη διάθεση των αποβλήτων γίνονται ολοένα και πιο αυστηροί. Έτσι, οι τεχνολογίες ηλεκτροχημικής επεξεργασίας έχουν συγκεντρώσει, τις δύο τελευταίες δεκαετίες, το παγκόσμιο ενδιαφέρον. Τα πλεονεκτήματα των τεχνολογιών αυτών είναι (Jüttner et al., 2000):

- Καταλληλότητα για πλήθος εφαρμογών (οξείδωση, διαχωρισμός φάσεων, συγκέντρωση ή διάλυση, απολύμανση) και σε ποικιλία μέσων (αέρια, υγρά, στερεά) ανεξαρτήτως του όγκου επεξεργασίας.
- 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 τάσεις και παράπλευρες αντιδράσεις.
- Δυνατότητα αυτοματοποίησης της διεργασίας, μέσω του εύκολου ελέγχου των μεταβλητών (δυναμικό ηλεκτροδίου και ένταση ρεύματος, παροχή, κ.λπ.).

- Το κόστος είναι σχετικά χαμηλό δεδομένου ότι η κατασκευή των ηλεκτρολυτικών κελιών είναι αρκετά απλή και με σωστό σχεδιασμό μπορεί να είναι οικονομική.
- Δεν απαιτείται η προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων χημικών στο απόβλητο.

Ειδικότερα, οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων καθώς η βιομηχανική χρήση ηλεκτροδίων τύπου DSA (dimensionally stable anodes) έχει επιφέρει μείωση στο λειτουργικό και πάγιο κόστος των μονάδων ηλεκτρόλυσης (Trasatti, 2000). Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου παρασκευάζονται από την απόθεση ενός ηλεκτροχημικά ενεργού οξειδίου πάνω σε υπόστρωμα κατάλληλου μετάλλου. Η επικάλυψη οξειδίου του μετάλλου μπορεί να είναι IrO_2, $RuO_2 - SnO_2$, Ta_2O_5, SnO_2, PtO_x, κ.α., τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή καταλυτική δραστικότητα και ηλεκτροχημική σταθερότητα. Επιπρόσθετα, το υπόστρωμα μετάλλου χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα διασποράς και συγκράτησης του καταλύτη πάνω στην επιφάνεια του καθώς και υψηλή αντιδιαβρωτική ικανότητα (Comninellis & Vercesi, 1991).

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια η ηλεκτροχημική οξείδωση με χρήση ηλεκτροδίων διαμαντιού εμπλουτισμένο με βόριο (boron-doped diamond, BDD) φαίνεται να είναι μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Το ηλεκτρόδιο αυτό θεωρείται ιδανική άνοδος για τη οξείδωση οργανικών ρύπων καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή δραστικότητα ως προς τη οξείδωση των ενώσεων αυτών, και υψηλή απόδοση της χρησιμοποιούμενης ηλεκτρικής ενέργειας (Comninellis et al., 2008).

Με τον όρο ηλεκτρόλυση εννοείται ένα σύστημα κατάλληλου ηλεκτρολυτικού κελιού, όπου βρίσκεται το διάλυμα αποβλήτου και δύο ηλεκτροδίων εμβαπτισμένων μέσα σε αυτό. Το σύστημα τροφοδοτείται με συνεχές ρεύμα από έναν ανορθωτή, τα άκρα του οποίου συνδέονται με τα ηλεκτρόδια του συστήματος, (το θετικό άκρο του λειτουργεί ως άνοδος και το αρνητικό ως κάθοδος), οπότε πραγματοποιούνται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και στα δύο ηλεκτρόδια.

Η ηλεκτροχημική οξείδωση των αποβλήτων ουσιαστικά πραγματοποιείται με δύο τρόπους, οι οποίοι περιγράφονται παρακάτω (Israilides et al., 1997; Foti et al., 1997; Gotsi et al., 2005; Chatzisymeon et al., 2006):

- Άμεση οξείδωση, η οποία λαμβάνει χώρα πάνω στο ηλεκτρόδιο ανόδου.
- Έμμεση οξείδωση των ρύπων από κατάλληλα οξειδωτικά μέσα που προϋπάρχουν στο διάλυμα ή σχηματίζονται κατά τη διάρκεια οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στον κύριο όγκο του διαλύματος.

Η **άμεση** ηλεκτροχημική οξείδωση των ρύπων πραγματοποιείται πάνω στην άνοδο, και ένας γενικευμένος μηχανισμός των αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται πάνω στην επιφάνεια της ανόδου (MO_x) κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη έκλυση οξυγόνου, φαίνεται στο Σχήμα 2.5.

Από αυτό φαίνεται ότι αρχικά λαμβάνει χώρα η διάσπαση του μορίου του H_2O πάνω στην επιφάνεια του οξειδίου του μετάλλου (MO_x), οπότε παράγονται προσροφημένες ρίζες υδροξυλίου $HO^{\bullet}$, σύμφωνα με την αντίδραση (Comninellis, 1994; Foti et al., 1997):

$$H_2O + MO_X \rightarrow MO_X\left(HO^{\bullet}\right) + H^+ + e^- \qquad (2.29)$$

Εν συνεχεία, λαμβάνει χώρα η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου, η οποία πραγματοποιείται σε δυναμικό ≥1.23 V/SHE (SHE-standard hydrogen electrode: πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου) και με δύο τρόπους, ανάλογα με το υλικό της ανόδου:

- Μέσω της φυσιορόφησης των ριζών υδροξυλίου πάνω στην επιφάνεια της ανόδου. Αυτές οι ρίζες οξειδώνονται ηλεκτροχημικά προς οξυγόνο, όπως περιγράφεται από την αντίδραση (2.30):

  $$MO_X(HO^{\bullet}) \rightarrow MO_X + \frac{1}{2}O_2 + H^+ + e^- \qquad (2.30)$$

  Η έκλυση οξυγόνου με αυτό τον τρόπο δεν επηρεάζεται πολύ από τη χημική φύση της επιφάνειας της ανόδου. Το ηλεκτρόδιο ανόδου δεν λαμβάνει μέρος στην αντίδραση αλλά παρέχει την απαραίτητη αδρανή επιφάνεια ώστε να γίνει η φυσική προσρόφηση των $MO_X(HO^{\bullet})$ που προήλθαν από τη διάσπαση του νερού. Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου ονομάζονται **μη ενεργά**, και στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από PbO_2, SnO_2, BDD, κ.α.

- Μέσω της χημειορόφησης των ριζών υδροξυλίου πάνω στην επιφάνεια της ανόδου. Οι ρίζες υδροξυλίου χημειοροφούνται πάνω στα ενεργά σημεία της ανόδου και η ηλεκτροχημική τους οξείδωση έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός υψηλότερου οξειδίου του μετάλλου (MO_{X+1}):

  $$MO_X(HO^{\bullet}) \rightarrow MO_{X+1} + H^+ + e^- \qquad (2.31)$$

  Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται στο αντιστρεπτό δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους MO_X / MO_{X+1}. Ακολούθως το τελικό στάδιο της έκλυσης οξυγόνου αποτελείται από τη διάσπαση του υψηλότερου οξειδίου της επιφάνειας της ανόδου προς τη χαμηλότερη κατάσταση οξείδωσης και οξυγόνο:

  $$MO_{X+1} \rightarrow MO_X + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2.32)$$

  Προφανώς σε αυτή την περίπτωση η έκλυση οξυγόνου εξαρτάται από το υλικό κατασκευής της ανόδου εξαιτίας της άμεσης συμμετοχής της στην αντίδραση. Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου ονομάζονται **ενεργά**, και στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια οξειδίων, όπως IrO_2, RuO_2, κ.α.

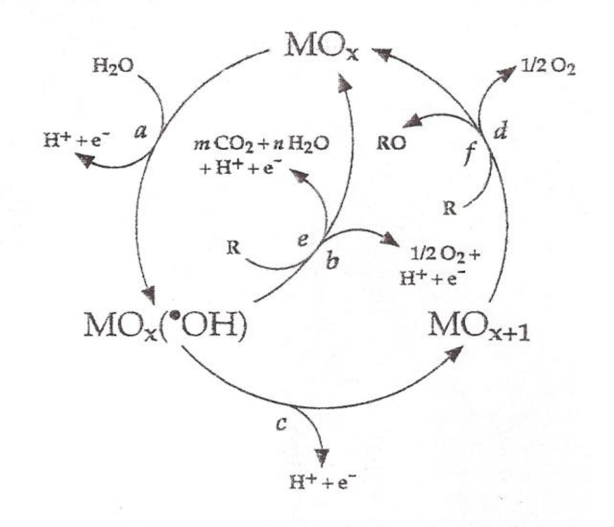
Τέλος, στα μη ενεργά ηλεκτρόδια ανόδων, οι φυσιοροφημένες ρίζες υδροξυλίου είτε οξειδώνονται προς οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση (2.30) είτε, παρουσία οργανικών ενώσεων, συμβάλλουν στην μη επιλεκτική οξείδωση αυτών προς διοξείδιο του άνθρακα:

$$MO_X(HO^\bullet) + R \rightarrow MO_X + mCO_2 + nH_2O + H^+ + e^- \qquad (2.33)$$

όπου R είναι το κλάσμα της οργανικής ένωσης, το οποίο δεν περιέχει ετεροάτομα και χρειάζεται ακόμη ένα άτομο οξυγόνου για να λάβει την πλήρως οξειδωμένη μορφή του. Τα m και n εξαρτώνται από τη φύση της οργανικής ένωσης R.

Όσον αφορά στα ενεργά ηλεκτρόδια ανόδων τα ηλεκτροενεργά χημειοροφημενα κέντρα MO_{X+1} είτε διασπώνται μέσω της αντίδρασης (2.32) προς οξυγόνο είτε, παρουσία οργανικών ενώσεων, συμμετέχουν στην επιλεκτική οξείδωση αυτών σύμφωνα με την αντίδραση (2.34):

$$MO_{X+1} + R \rightarrow MO_X + RO \qquad (2.34)$$



Σχήμα 2.5. Γενικευμένο σχήμα άμεσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη έκλυση οξυγόνου, σε όξινο περιβάλλον: (a) Αντίδραση (2.29), (b) Αντίδραση (2.30), (c) Αντίδραση (2.31), (d) Αντίδραση (2.32), (e) Αντίδραση (2.33) και (f) Αντίδραση (2.34) (Foti et al., 1997).

Πρακτικά, όλα τα ηλεκτρόδια οξειδίων των μετάλλων παρουσιάζουν μία ανάμικτη συμπεριφορά καθώς και οι δύο τρόποι έκλυσης οξυγόνου λαμβάνουν χώρα. Δεν υπάρχει ένα τέλειο μη ενεργό ηλεκτρόδιο ανόδου εξαιτίας κατασκευαστικών ελαττωμάτων στο πλέγμα του. Από την άλλη πλευρά, η έκλυση οξυγόνου μέσω της χημειορόφησης δεν μπορεί να αποκλειστεί ακόμη και στις υψηλά ενεργές ανόδους που εκλύουν οξυγόνο.

Η **έμμεση** οξείδωση των ρύπων λαμβάνει χώρα στον κυρίως όγκο του διαλύματος του αποβλήτου, όπου μεταφέρονται τα διάφορα οξειδωτικά σώματα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας, όπως το οξυγόνο, το χλώριο και οι υποχλωρίτες καταλήγοντας σε περαιτέρω μείωση του οργανικού φορτίου.

Επομένως, παρουσία NaCl, το οποίο είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό σώμα ή ηλεκτρολύτης κατά την ηλεκτρόλυση αποβλήτων με χρήση ανόδου τύπου DSA, σχηματίζονται χλωρο-υδροξυ ρίζες πάνω στην επιφάνεια της ανόδου και στη συνέχεια οξειδώνουν το οργανικό φορτίο (Israilides et al., 1997), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$H_2O + M + Cl^- \rightarrow M\left(ClOH^\bullet\right) + H^+ + 2e^- \qquad (2.35)$$

$$R + M\left(ClOH^\bullet\right) \rightarrow M + R + H^+ + Cl^- \qquad (2.36)$$

Αντιδράσεις ανάμεσα στο νερό και αυτές τις ρίζες κοντά στην άνοδο μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό ελεύθερου χλωρίου:

$$H_2O + M\left(ClOH^\bullet\right) + Cl^- \rightarrow M + O_2 + Cl_2 + 3H^+ + 4e^- \qquad (2.37)$$

Επιπρόσθετα, υποχλωρίτες μπορούν να σχηματιστούν ως εξής:

$$H_2O + Cl^- \rightarrow HOCl + H^+ + 2e^- \qquad (2.38)$$

Γενικά, σε όξινα διαλύματα, το χλώριο είναι ο κύριος οξειδωτικός παράγοντας για την οξείδωση της οργανικής ύλης. Σε αλκαλικά διαλύματα ένας κύκλος χλωριόντων-χλωρίου λαμβάνει χώρα, από τον οποίο προκύπτουν OCl^-, ClO_3^- και ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου. Αυτές οι ρίζες είναι ισχυρά οξειδωτικά και έχουν κυρίαρχη δράση στα αλκαλικά διαλύματα. Οξειδωτικά δρουν επίσης το οξυγόνο και μικρές ποσότητες από όζον εν τω γεννάσθαι. Όσο αυξάνει το pH παρατηρείται αύξηση της συνολικής ποσότητας των οξειδωτικών παραγόντων (Israilides et al., 1997).

Όλα αυτά τα οξειδωτικά είναι αρκετά σταθερά και μεταφέρονται στο κυρίως διάλυμα, όπου οξειδώνουν το οργανικό φορτίο. Γενικά, η χρήση του χλωρίου και του υποχλωρίτη μπορεί να οδηγήσει σε αποδοτική οξείδωση πολλών ανόργανων και οργανικών ρύπων, σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου, τυπικά μεγαλύτερες από 3 g/L (Γκότση & Καλογεράκης, 2004). Εν τούτοις, έχει αναφερθεί αύξηση της τοξικότητας των αποβλήτων, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό οργανο-χλωριωμένων ενώσεων (Gotsi et al., 2005; Chatzisymeon et al., 2006), παρεμποδίζοντας έτσι την ευρεία εφαρμογή της.

Από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων είναι το υλικό κατασκευής της ανόδου. Είναι γνωστό ότι η αντίδραση των οργανικών ενώσεων με ηλεκτροπαραγόμενες ρίζες υδροξυλίου (Αντίδραση 2.33) είναι ανταγωνιστική με την παράπλευρη αντίδραση έκλυσης O_2 (Αντίδραση 2.30). Αναλυτικότερα, η δραστικότητα (ρυθμός αντιδράσεων 2.33 και 2.30) αυτών των ριζών υδροξυλίου είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την αλληλεπίδραση τους με το υλικό κατασκευής της ανόδου (M). Γενικά, ισχύει ότι όσο μικρότερη είναι αυτή η αλληλεπίδραση (μη ενεργή άνοδος), τόσο χαμηλότερη είναι η ηλεκτροχημική δραστικότητα (μικρός ρυθμός αντίδρασης 2.30) ως προς την έκλυση O_2 (άνοδος υψηλής υπέρτασης οξυγόνου) και τόσο υψηλότερη είναι η ηλεκτροχημική δραστικότητα ως προς την οξείδωση των οργανικών ενώσεων (Kapalka et al., 2008b).

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι ως υπέρταση οξυγόνου (oxygen overpotential) ορίζεται το επιπλέον δυναμικό, πέρα από αυτό που απαιτεί η θερμοδυναμική του συστήματος, που απαιτείται προκειμένου να επιτευχθεί ο επιθυμητός ρυθμός μίας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (Bard & Faulkner, 2001).

Σύμφωνα με την παραπάνω προσέγγιση που αφορά στην οξειδωτική ικανότητα σε όξινο περιβάλλον των διαφόρων ανόδων, είναι δυνατή η κατάταξή τους όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3. Οξειδωτική ικανότητα ανόδων κατασκευασμένων από διάφορα υλικά, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων σε όξινο περιβάλλον (Kapalka et al., 2008b).

Υλικό Ανόδου	**Δυναμικό οξείδωσης, V**	**Υπέρταση οξυγόνου, V**	**Ενθαλπία προσρόφησης των M-OH**	**Οξειδωτική ικανότητα ανόδου**
RuO_2-TiO_2 (DSA-Cl_2)	1.4 – 1.7	0.18	Χημειορόφηση ριζών υδροξυλίου	
IrO_2-Ta_2O_5 (DSA-O_2)	1.5 – 1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7 – 1.9	0.3		
Ti/PbO_2	1.8 – 2	0.5		
Ti/SnO_2-Sb_2O_5	1.9 – 2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2 – 2.6	1.3	Φυσιορόφηση ριζών υδροξυλίου	

Στον Πίνακα 2.3 φαίνεται ότι το δυναμικό οξείδωσης της ανόδου (που αντιστοιχεί στο δυναμικό εκκίνησης της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου) σχετίζεται άμεσα με την υπέρταση της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου και την ενθαλπία προσρόφησης των ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια της ανόδου. Με άλλα λόγια, για ένα συγκεκριμένο υλικό ανόδου όσο υψηλότερη είναι η υπέρταση του οξυγόνου τόσο υψηλότερη είναι η οξειδωτική του ικανότητα.

Η χαμηλή οξειδωτική ικανότητα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ισχυρή αλληλεπίδραση του ηλεκτροδίου με τις ρίζες υδροξυλίου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή ηλεκτροχημική δραστικότητα ως προς την πραγματοποίηση της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου (χαμηλή υπέρταση ανόδου) και χαμηλή χημική δραστικότητα ως προς την οξείδωση των οργανικών ενώσεων (χαμηλή αποδοτικότητα ρεύματος για την οξείδωση των οργανικών). Μία τυπική άνοδος χαμηλής οξειδωτικής ικανότητας είναι αυτή του IrO_2. Σε πρόσφατη έρευνα (Fierro et al., 2007) αποδείχτηκε ότι η αλληλεπίδραση ανάμεσα στο IrO_2 και τις ρίζες υδροξυλίου είναι τόσο ισχυρή ώστε σχηματίζεται το IrO_3, υψηλότερης οξειδωτικής κατάστασης. Αυτό το οξείδιο δρά ως ενδιάμεσο οξειδωτικό σώμα τόσο για την οξείδωση των οργανικών ενώσεων όσο και την έκλυση οξυγόνου.

Από την άλλη πλευρά, η υψηλή οξειδωτική ικανότητα μίας ανόδου χαρακτηρίζεται από την ασθενή αλληλεπίδραση του ηλεκτροδίου με τις ρίζες υδροξυλίου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη χαμηλή ηλεκτροχημική δραστικότητα ως προς την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (υψηλή υπέρταση ανόδου) και την υψηλή χημική δραστικότητα ως προς την οξείδωση των οργανικών ενώσεων (υψηλή αποδοτικότητα ρεύματος για την οξείδωση των οργανικών). Το ηλεκτρόδιο BDD ανήκει στις ανόδους υψηλής οξειδωτικής ικανότητας καθώς έχει υψηλό δυναμικό οξείδωσης. Επίσης, ηλεκτρόδια υψηλής υπέρτασης είναι τα PbO_2, SnO_2, TiO_2, τα οποία είναι σχετικά φθηνά και εύκολα στην κατασκευή τους, εν τούτοις παρουσιάζουν μικρή ηλεκτροχημική σταθερότητα. Επομένως, τα ηλεκτρόδια BDD αποτελούν τις καλύτερες ανόδους, με υψηλή αποδοτικότητα ρεύματος (Fujishima et al., 2005; Kapalka et al., 2008b).

Μία σημαντική παράμετρος, που καθορίζει την αποτελεσματικότητα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης των αποβλήτων, είναι η αποδοτικότητα ρεύματος (current efficiency). Για τον προσδιορισμό της λαμβάνονται υπόψη οι αντιδράσεις (2.33) (κύρια αντίδραση) και (2.30) (δευτερεύουσα αντίδραση), οι οποίες πραγματοποιούνται παράλληλα. Η αποδοτικότητα του πρεύματος ορίζεται ως το ποσοστό του ρεύματος που καταναλώνεται για την καταστροφή των ρύπων επί του συνολικά διερχόμενου ρεύματος. Η παράμετρος αυτή εξαρτάται, εκτός από τη σύσταση του διαλύματος και την υδροδυναμική (σχεδιασμός, συνθήκες ροής) του ηλεκτρολυτικού κελιού, και από την επιλογή του υλικού του ηλεκτροδίου ανόδου ώστε να καταλύει εκλεκτικά την καταστροφή του ρύπου και να παρεμποδίζει τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις (Gotsi et al., 2005; Chatzisymeon et al., 2006; Kapalka et al., 2008b).

Η στιγμιαία απόδοση του ρεύματος (instantaneous current efficiency-ICE) μπορεί να υπολογισθεί από τις τιμές του COD που μετρώνται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, ως εξής:

$$ICE = \frac{COD_0 - COD_t}{8I\Delta t} FV \qquad (2.2)$$

όπου COD_0: η αρχική τιμή του COD (g O_2/L),

COD_t: η τιμή του COD (g O_2/L), σε χρόνο t (s),

I: η ένταση του ρεύματος (A),

F: η σταθερά του Faraday (96487 C/mol),

V: ο όγκος του ηλεκτρολύτη (L),

και το 8 ένας αριθμός για τη συνέπεια των μονάδων μέτρησης (32 g O_2 mol^{-1} O_2/ 4 mol e^{-1} mol^{-1} O_2).

2.2.3.2. Πρόσφατες έρευνες

Μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων έχει ασχοληθεί με τη μελέτη της ηλεκτροχημικής οξείδωσης πρότυπων υδατικών διαλυμάτων οργανικών ενώσεων, που συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου, με χρήση ανόδων που έχουν ως βάση το τιτάνιο με διάφορες επικαλύψεις οξειδίων των μετάλλων όπως τα IrO_2, RuO_2, SnO_2 (Comninellis & Pulgarin, 1991; Comninellis & Pulgarin, 1993; Comninellis & Nerini, 1995; Longhi et al., 2001; Saracco et al., 2001; Trabelsi et al., 2004; Khoufi et al., 2004). Από την άλλη πλευρά, είναι πολύ μικρότερος ο αριθμός των εργασιών που έχουν δημοσιευτεί και αφορούν στην ηλεκτροχημική οξείδωση πραγματικών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση ηλεκτροδίων κατασκευασμένα από οξείδια των μετάλλων. Αναλυτικότερα, έχει διερευνηθεί η ηλεκτρόλυση πραγματικών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ηλεκτρόδιο Ti/$TiRuO_2$ (Panizza & Cerisola, 2006). Παρατηρήθηκε ότι ηλεκτρόλυση για 30 h σε ένταση ρεύματος 5 A, παρουσία 5 g/L NaCl απέφερε πλήρη απομάκρυνση του COD, των αρωματικών και του χρώματος. Επίσης, παρατηρήθηκε σχεδόν πλήρης απομάκρυνση των COD, TPh, της θολότητας και των λιπιδίων μετά από 8 h επεξεργασίας σε ηλεκτρόδιο Ti/RuO_2, στα 135 mA/cm^2, παρουσία 2 M NaCl, στους 20 ^oC. Επιπρόσθετα, άλλα συμβατικά ηλεκτρόδια έχουν χρησιμοποιηθεί ως άνοδοι για την ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση τέτοιων αποβλήτων σε άνοδο Ti/Pt (Israilides et al., 1997), οπότε σημειώθηκε 93, 80 και 99% απομάκρυνση των COD, TOC και TPh, αντίστοιχα, μετά από ηλεκτρόλυση 10 h, παρουσία 4% (w/v) NaCl και 0.26 A/cm^2. Όσον αφορά την άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir έχει αναφερθεί μείωση COD κατά 71% μετά από 8 h ηλεκτρόλυσης, παρουσία 3% (w/v) NaCl και 16 V τάση ρεύματος (Giannis et al., 2007). Ωστόσο, σε άλλη έρευνα (Gotsi et al., 2005), παρόλο που επιτεύχθηκε πλήρης αποχρωματισμός και απομάκρυνση των ολικών πολυφαινολικών ενώσεων στην πρώτη ώρα της επεξεργασίας, η απομάκρυνση του COD δεν ξεπερνούσε ποτέ το 40% ακόμη και μετά από 4 h ηλεκτρόλυσης. Τέλος, η ηλεκτρο-κροκκίδωση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, με χρήση ανόδων κατασκευασμένων από σίδηρο ή αλουμίνιο, έχει εκτενώς μελετηθεί (Inan et al., 2004; Adhoum & Monser, 2004; Un et al., 2006; Khoufi et al., 2007; Un et al., 2008). Παρατηρήθηκε ότι η μέθοδος αυτή είναι αποδοτική όσον αφορά στην μείωση του οργανικού φορτίου και τον αποχρωματισμό του αποβλήτου.

Πρόσφατες έρευνες αναφέρουν τη χρήση ηλεκτροδίων BDD στην επεξεργασία πρότυπων υδατικών διαλυμάτων φαινόλης (Iniesta et al., 2001; Polcaro et al., 2003) και άλλων οργανικών ενώσεων που συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων (Canizares et al., 2005; Canizares et al., 2006a). Παρόλο που έχουν δημοσιευτεί αρκετές εργασίες που αναφέρονται στην ηλεκτροχημική οξείδωση πρότυπων διαλυμάτων πολυφαινολικών ενώσεων που συνήθως απαντώνται στα απόβλητα ελαιοτριβείου, οι δημοσιεύσεις που αφορούν στην επεξεργασία πραγματικών αποβλήτων είναι ελάχιστες. Έως τώρα, έχει μελετηθεί η ηλεκτροοξείδωση, σε BDD, αποβλήτων ελαιοτριβείου τα οποία έχουν υποστεί φυσικοχημική επεξεργασία (Canizares et al., 2006b). Αναλυτικότερα, τα απόβλητα αυτά προέρχονταν από μία εγκατάσταση επεξεργασίας, η οποία αποτελούνταν από ένα στάδιο οξείδωσης σύμφωνα με την αντίδραση Fenton και ένα δεύτερο στάδιο καθίζησης και διήθησης του αποβλήτου μέσα από αμμόφιλτρα.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί και πρόσφατη έρευνα που αφορά στην ηλεκτροχημική οξείδωση, με χρήση BDD, υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία επιτραπέζιας ελιάς, όπου μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων συνθηκών λειτουργίας που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας ως προς την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων (Deligiorgis et al., 2008).

2.3. Αερόβιες βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας

2.3.1. Βασικές Αρχές

Όσον αφορά στις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας αυτές διακρίνονται στις αερόβιες και τις αναερόβιες διεργασίες. Και οι δύο έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς (McNamara et al., 2008). Οι αερόβιες διεργασίες είναι αυτές οι οποίες στηρίζονται σε μικροοργανισμούς (μ/ο) που δρουν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου και θρεπτικών συστατικών ενώ οι αναερόβιες διεργασίες στηρίζονται σε μ/ο που αναπτύσσονται απουσία οξυγόνου.

Η αερόβια επεξεργασία αποβλήτων απαιτεί σχετικά απλές και φθηνές εγκαταστάσεις, των οποίων ο έλεγχος κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους είναι πολύ απλός. Επίσης, ο χρόνος εγκλιματισμού των αερόβιων μικροοργανισμών καθώς και ο χρόνος παραμονής των αποβλήτων στον αντιδραστήρα είναι πολύ χαμηλότερος από ό,τι αυτός που απαιτείται στις αναερόβιες διεργασίες. Ωστόσο, οι αερόβιες διεργασίες απαιτούν υψηλές ποσότητες αέρα ή οξυγόνου για τη λειτουργία τους ενώ συγχρόνως σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες ιλύος, της οποίας η επεξεργασία και ασφαλής διάθεση στο περιβάλλον είναι δύσκολη. Επιπλέον, η απόδοση του συστήματος είναι χαμηλή για ρύπους όπως οι πολυφαινόλες, ενώ το χρώμα των αποβλήτων δεν απομακρύνεται, δεδομένου ότι η κινητική απομάκρυνσης του αδρανούς κλάσματος είναι πολύ αργή (Rozzi & Malpei, 1996).

Η τεχνική της αερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων με χρήση ενεργού ιλύος στηρίζεται στην δημιουργία και συντήρηση ενός πληθυσμού αερόβιων μ/ο παρέχοντας θρεπτικές ενώσεις και υψηλές ποσότητες διαλυμένου οξυγόνου σε αυτούς. Αυτοί οι μ/ο οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις και χρησιμοποιούν ένα μέρος τους για την παραγωγή βιομάζας (νέων κυττάρων), η οποία πρέπει να απομακρυνθεί από το επεξεργασμένο απόβλητο (Niaounakis & Halvadakis, 2004).

Τα σημαντικότερα είδη μ/ο που υπάρχουν σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος είναι τα *Acinetobacter, Arthrobacter, Achromobacter, Alkaligenes, Bacillus, Citromonas, Chromobacterium, Flavobacterium, Flexibacter, Micrococcus, Pseudomonas, Zooglea,* και τα νιτροποιητικά βακτηρίδια *Nitrosomonas* και *Nitrobacter*. Άλλα είδη βακτηριδίων που συναντώνται λιγότερο συχνά είναι τα θειοβακτηρίδια *Beggiatoa* και *Thiotrix* και τα νηματοειδή *Sphaerotillus, Haliscomenobacter, Microthrix* και *Nostocoida* (που δημιουργούν προβλήματα στη λειτουργία του συστήματος ενεργού ιλύος, όπως δύσκολη καθίζηση της βιομάζας στη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης και τη δημιουργία αφρών στην επιφάνεια των δεξαμενών καθίζησης).

Στην ενεργή βιομάζα υπάρχουν και άλλα είδη μ/ο, όπως άλγη, μύκητες και πρωτόζωα. Πολλά πρωτόζωα που υπάρχουν στη βιομάζα (σε ποσοστό μέχρι 5%) τρέφονται με βακτηρίδια και άλλους μ/ο βοηθώντας στην επεξεργασία και ειδικότερα στη δημιουργία εύκολα καθιζήσιμης, στη δεξαμενή καθίζησης, βιομάζας.

Θεωρητικά, από χημικής άποψης η βιομάζα αποτελείται από κύτταρα που μπορεί να παρασταθούν με τον τύπο $C_5H_7NO_2$, σύμφωνα με τον οποίο τα κύτταρα αποτελούνται από 60/113=53,1% άνθρακα, 7/113=6,2% υδρογόνο, 14/113=12,4% άζωτο και 32/113=28,3% οξυγόνο. Από πρακτικής άποψης το ξηρό μέρος του αιωρήματος της βιομάζας αποτελείται τυπικά από 70-90% οργανικά στερεά (CHONP) και 10-30% ανόργανα στερεά όπως K, Να, Mg, S, Ca, Fe και άλλα ιχνοστοιχεία.

Το είδος των μ/ο που θα αναπτυχθούν περισσότερο από τους υπόλοιπους και θα επικρατήσουν στο βιολογικό αντιδραστήρα εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων, τις συνθήκες που επικρατούν στον αντιδραστήρα (π.χ. αερόβιες, ανοξικές ή αναερόβιες), τις παραμέτρους σχεδιασμού και τα χαρακτηριστικά του συστήματος ενεργού ιλύος.

Για την ανάπτυξή τους οι μ/ο χρειάζονται (Στάμου, 1995):

- Πηγή άνθρακα, όπως οι οργανικές ενώσεις (ετεροτροφικοί μ/ο) ή το διοξείδιο του άνθρακα (αυτοτροφικοί μ/ο), για τη σύνθεση νέων κυττάρων.

- Πηγή ενέργειας για τη σύνθεση νέων κυττάρων. Αυτή μπορεί να προέρχεται από μια χημική αντίδραση οξείδωσης (χημικοτροφικοί μ/ο) ή και το φως (φωτοτροφικοί μ/ο).
- Θρεπτικά συστατικά για τη σύνθεση των κυττάρων τους, που βρίσκονται στη βιομάζα τους σε σχετικά μεγάλες ποσότητες (όπως C, O, H, N, P, S) ή σε μικρές ποσότητες (όπως Fe, Ca, Mg, K, Mo, Zu, Co).
- Πηγή οξυγόνου, ως αποδέκτη ηλεκτρονίων και ως θρεπτικό συστατικό.

Οι αερόβιοι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται στη δεξαμενή αερισμού σε συνθήκες επάρκειας πηγής άνθρακα και θρεπτικών συστατικών, χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα τις οργανικές ενώσεις των αποβλήτων (COHNS) για να συνθέσουν νέα κύτταρα ($C_5H_7NO_2$) και λαμβάνοντας ενέργεια από την οξείδωση των οργανικών ενώσεων του άνθρακα, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Στάμου, 1995):

$$COHNS + O_2 + \theta\rho\varepsilon\pi\tau\iota\kappa\acute{\alpha} + (\mu/o) \rightarrow C_5H_7NO_2 + CO_2 + NH_3 + H_2O + \acute{\alpha}\lambda\lambda\alpha \qquad (2.39)$$

Σε περιόδους ανεπάρκειας διαθέσιμων οργανικών ενώσεων τα βακτηρίδια οξειδώνουν τα κύτταρά τους (ενδογενής μεταβολισμός) για να εξασφαλίσουν την απαραίτητη ενέργεια για να επιζήσουν, σύμφωνα με την αντίδραση

$$C_5H_7NO_2 + 5O_2 + (\mu/o) \rightarrow 5CO_2 + NH_3 + 2H_2O + \acute{\alpha}\lambda\lambda\alpha \qquad (2.40)$$

Ένα σύστημα ενεργού ιλύος συνεχούς ροής αποτελείται από δύο δεξαμενές σε σειρά, τη δεξαμενή αερισμού και τη δεξαμενή καθίζησης. Στη δεξαμενή αερισμού, τα εισερχόμενα λύματα έρχονται σε επαφή με αιωρούμενα συσσωματώματα μ/ο (βιοκροκίδες), υπό αερόβιες συνθήκες και υπό πλήρη ανάμειξη. Μέρος του οργανικού φορτίου οξειδώνεται σε απλά τελικά προϊόντα (CO_2, H_2O, NO_3^-), ενώ το υπόλοιπο μετατρέπεται σε νέα κυτταρική ύλη. Στη συνέχεια, το μίγμα αποβλήτων και βιομάζας (μικτό υγρό) οδηγείται στη δεξαμενή καθίζησης, όπου υπό συνθήκες ηρεμίας οι βιοκροκίδες διαχωρίζονται με καθίζηση (ιλύς). Μέρος της ιλύος ανακυκλοφορεί στη δεξαμενή αερισμού για τη διατήρηση επαρκούς συγκέντρωσης βιομάζας για την αποδόμηση των λυμάτων, ενώ το υπερκείμενο υγρό οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία ή καταλήγει στον τελικό αποδέκτη (Tchobanoglous et al., 2004).

Τα στερεά σε ένα σύστημα επεξεργασίας με χρήση ενεργού ιλύος τείνουν να αυξάνονται εξαιτίας της συσσωμάτωσης αδρανών υλικών και της αύξησης των μικροοργανισμών. Προκειμένου να ελεγχθεί η ποσότητα των στερεών κατά τη διάρκεια του αερισμού σε ένα τέτοιο σύστημα, η περίσσεια ιλύος αποβάλλεται. Τυπικά, τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου αναμιγνύονται με περίπου 20-30% κατ’ όγκο ενεργού ιλύος μέσα στη δεξαμενή αερισμού.

Ταυτόχρονα, το ίδιο ποσοστό ενεργού ιλύος, το οποίο εισέρχεται στο σύστημα, πρέπει να απομακρύνεται από αυτό ανά τακτά χρονικά διαστήματα (Niaounakis & Halvadakis, 2004).

2.3.2. Πρόσφατες έρευνες

Η βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία επιτραπέζιας ελιάς έχει διερευνηθεί τόσο υπό αερόβιες (Beltran-Heredia et al., 2000b; Beltran-Heredia et al., 2000c; Brenes et al., 2000; Aggelis et al., 2001; Kyriacou et al., 2005) όσο και υπό αναερόβιες (Aggelis et al., 2001) συνθήκες λειτουργίας. Ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες λειτουργίας, η αερόβια επεξεργασία είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων, κατά ένα ποσοστό που κυμαίνεται από 70 έως 90%, η οποία συνοδευόταν από χαμηλή έως μέτρια αποδόμηση των φαινολών και άλλων αρωματικών ενώσεων. Από την άλλη πλευρά, μετά την ολοκλήρωση αναερόβιας επεξεργασίας επιτεύχθηκε μερική απομάκρυνση του COD, περίπου 50%, και 12% απομάκρυνση των ολικών πολυφαινολικών ενώσεων του αποβλήτου.

Σε πρόσφατη έρευνα (McNamara et al., 2008) πραγματοποιήθηκε ανασκόπηση των βιολογικών μεθόδων (αερόβιες, αναερόβιες και συνδυασμός τους) που έχουν εφαρμοστεί σε πειραματικό κυρίως στάδιο για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Παρατηρήθηκε ότι επιτυγχάνεται σημαντική απομάκρυνση της τοξικότητας, των πολυφαινολικών ενώσεων και του COD, ανάλογα με το είδος των μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται και τις συνθήκες λειτουργίας σε κάθε περίπτωση. Σε επόμενη μελέτη διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων στην απόδοση της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (Hajjouji et al., 2008a). Επίσης, έχουν δημοσιευτεί αρκετές μελέτες που αφορούν στην αερόβια βιολογική επεξεργασία αποβλήτων αυτού του είδους όπως και στην αναερόβια επεξεργασία τους με χρήση διαφόρων ειδών βακτηριδίων (Hajjouji et al., 2008b; El-Gohary et al., 2009).

2.4. Συνδυασμός ΠΟΜΑ με άλλες μεθόδους επεξεργασίας

Γενικά, η επιλογή της κατάλληλης επεξεργασίας για την απορρύπανση υγρών αποβλήτων γίνεται με βάση τα όρια τιμών των ρύπων, που έχουν τεθεί από εθνικούς και διεθνείς κανονισμούς, για την ασφαλή διάθεσή τους στο περιβάλλον καθώς και με βάση το οικονομικό κόστος της επεξεργασίας. Επίσης, βασικό κριτήριο στην επιλογή της μεθόδου είναι ο τύπος του αποβλήτου, δηλαδή η σύστασή του, η συγκέντρωση των ρύπων, η βιοαποδομησιμότητα και η τοξικότητά του. Ειδικότερα, στην περίπτωση που το απόβλητο είναι βιοαποδομήσιμο επιλέγεται μία βιολογική μέθοδος επεξεργασίας εκτός και αν ήδη πληρούνται τα όρια, όσον αφορά στο οργανικό φορτίο, την τοξικότητα και άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους, για την ασφαλή διάθεσή του στο περιβάλλον. Οι κλασικές βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι προς το παρόν οι πιο φθηνές και περιβαλλοντικά φιλικές σε σχέση με όλες τις άλλες. Στην περίπτωση που το απόβλητο δεν είναι βιοαποδομήσιμο, τότε, ανάλογα με τη σύσταση και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου ενδείκνυται η εφαρμογή μίας κατάλληλης ΠΟΜΑ είτε σε συνδυασμό με βιολογική επεξεργασία είτε όχι (Comninellis et al., 2008).

Τα τελευταία χρόνια το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στον συνδυασμό ΠΟΜΑ με βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τα οποία είναι πολύ τοξικά ώστε να υποστούν μόνο βιολογική επεξεργασία. Η βασική αρχή της σύζευξης αυτών των διεργασιών είναι το ότι ένα χημικό στάδιο προ-επεξεργασίας έχει τη δυνατότητα να μετατρέψει το μεγαλύτερο μέρος των μη βιοαποδομήσιμων ρύπων, που συνήθως απαντώνται στα βιομηχανικά απόβλητα, σε βιοαποδομήσιμα ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία με τη σειρά τους μετατρέπονται σε βιομάζα, βιοαέριο και νερό αφού υποστούν βιολογική επεξεργασία. Ωστόσο, σε μερικές περιπτώσεις, έχει παρατηρηθεί το αντίθετο καθώς το χημικό στάδιο επεξεργασίας οδηγεί στον σχηματισμό ενδιαμέσων προϊόντων, τα οποία είναι περισσότερο μη βιοαποδομήσιμα ή τοξικά από ό,τι το αρχικό απόβλητο. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται διαφορετική σειρά σύζευξης των διεργασιών, κατά την οποία ένα στάδιο βιολογικής προ-επεξεργασίας ακολουθείται από περαιτέρω χημική επεξεργασία (Mantzavinos et al., 2004).

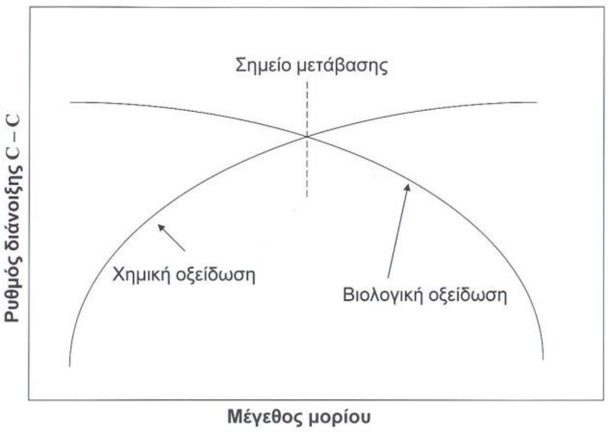
Γενικά, η απόδοση των ΠΟΜΑ όσον αφορά στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων εξαρτάται από (α) τη σύσταση και την συγκέντρωση του φορτίου του αποβλήτου και (β) από τις προδιαγραφόμενες τιμές του τελικού αποβλήτου, ως προς τους εμπεριεχόμενους ρύπους, μετά το πέρας της επεξεργασίας του. Στην πραγματικότητα, όσο υψηλότερο είναι το οργανικό φορτίο και ο απαιτούμενος βαθμός απορρύπανσης, τόσο πιο έντονες είναι οι συνθήκες λειτουργίας που απαιτούνται κατά την επεξεργασία του αποβλήτου. Από αυτή την άποψη, η απόδοση της επεξεργασίας μπορεί να αυξηθεί μέσω του συνδυασμού διαφόρων διεργασιών ως ακολούθως (Comninellis et al., 2008):

- Ταυτόχρονη εφαρμογή διαφορετικών ΠΟΜΑ ώστε να αυξηθεί ο ρυθμός οξείδωσης των οργανικών ενώσεων. Τυπικά παραδείγματα είναι οι περιπτώσεις συνδυασμού των UV/H_2O_2, UV/O_3, O_3/H_2O_2, $UV/O_3/H_2O_2$, $UV/TiO_2/H_2O_2$, US/Fenton, WAO/H_2O_2, ηλεκτρόλυση/Fenton και πολλές άλλες, που στοχεύουν κυρίως στην αύξηση της ταχύτητας σχηματισμού των οξειδωτικών μέσων, σε σχέση με τις αντίστοιχες ταχύτητες που σημειώνονται για την κάθε μία διεργασία χωριστά. Επίσης, είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι ένας τέτοιου τύπου συνδυασμός μπορεί να οδηγήσει σε αποδόσεις, οι οποίες είναι πολύ υψηλότερες από ό,τι το άθροισμα των επιμέρους αποδόσεων που επιτυγχάνονται κατά την εφαρμογή της κάθε μίας διεργασίας χωριστά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας αποτελεί ο συνδυασμός της ακτινοβολίας υπερήχων (US) με την TiO_2 – φωτοκατάλυση. Σε αυτή την περίπτωση η συνεργιστική δράση της ακτινοβολίας US σχετίζεται με την αύξηση της παραγωγής ριζών υδροξυλίου διαμέσω της σονόλυσης του νερού καθώς και της αύξησης της επιφάνειας του καταλύτη. Επιπρόσθετα, οι υπέρηχοι επιταχύνουν τη μεταφορά μάζας των αντιδραστηρίων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη TiO_2 ενώ παράλληλα απομακρύνουν τυχόν ακαθαρσίες από αυτή. Και οι δύο παραπάνω δράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αύξησης της ταχύτητας αποδόμησης των οργανικών ρύπων.

- Διαδοχική εφαρμογή διαφόρων ΠΟΜΑ ώστε να ενισχυθεί η εκλεκτικότητα της διεργασίας. Αυτός ο τρόπος επεξεργασίας μπορεί να είναι κατάλληλος για υγρά απόβλητα που εμπεριέχουν πολλά κλάσματα οργανικών ενώσεων, τα οποία παρουσιάζουν διαφορετικά επίπεδα οξειδωσιμότητας από διάφορα οξειδωτικά μέσα. Τυπικό παράδειγμα τέτοιας επεξεργασίας αποτελεί μία πρόσφατη έρευνα (Canizares et al., 2006b), όπου υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου υπέστησαν αρχικά οξείδωση Fenton και ακολούθως, ως δεύτερο στάδιο επεξεργασίας, ηλεκτρολυτική επεξεργασία με χρήση ηλεκτροδίου ανόδου BDD.
- Εφαρμογή μίας μεθόδου, η οποία να προηγείται της επεξεργασίας με ΠΟΜΑ και να μεταφέρει τους ρύπους από την υγρή σε μία άλλη φάση καθιστώντας έτσι πιο εύκολη την επεξεργασία τους. Για παράδειγμα, απόβλητα που εμπεριέχουν πτητικά οργανικά ή στερεά είναι δυνατόν προηγουμένως να υποστούν επεξεργασίες όπως κροκίδωση, συσσωμάτωση, καθίζηση και διήθηση ώστε να απομακρυνθούν όλες οι προαναφερόμενες ενώσεις. Ακόμη, είναι δυνατόν να εφαρμοστεί διαχωρισμός με μεμβράνες ή τεχνικές προσρόφησης έτσι ώστε να απομακρυνθούν όλοι οι διαλυμένοι οργανικοί ρύποι, των οποίων η επεξεργασία πρέπει να γίνεται ξεχωριστά ή να ανακτώνται από το απόβλητο ως πιθανά πολύτιμα παραπροϊόντα.
- Εφαρμογή των ΠΟΜΑ ως στάδιο προεπεξεργασίας προκειμένου να αυξηθεί η βιοαποδομησιμότητα και να μειωθεί η τοξικότητα των αποβλήτων, για να ακολουθήσει ένα βιολογικό στάδιο επεξεργασίας. Αυτή η πρακτική εφαρμόστηκε πολύ τα τελευταία χρόνια κυρίως επειδή: (α) η βιολογική επεξεργασία είναι πιθανώς πιο οικονομικά συμφέρουσα και περιβαλλοντικά φιλική από οποιαδήποτε άλλη μέθοδο και (β) η πλήρης ανοργανοποίηση των ρύπων του αποβλήτου με χρήση μόνο των ΠΟΜΑ έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη αύξηση του κόστους, καθιστώντας αυτές τις μεθόδους μη εφαρμόσιμες, καθώς τα υψηλά οξειδωμένα τελικά προϊόντα, που σχηματίζονται από την

χημική οξείδωση, έχουν την τάση να ανοργανοποιούνται δύσκολα από χημικά οξειδωτικά μέσα. Ωστόσο, αυτά τα τελικά προϊόντα, τα οποία είναι συνήθως μικρά καρβοξυλικά οξέα, βιοαποδομούνται εύκολα βιολογικά. Λαμβάνοντας υπόψη τις δύο παραπάνω παρατηρήσεις όπως και τον ρυθμό διάσπασης του δεσμού C – C από χημικά και βιολογικά μέσα, η ιδέα μίας συνδυασμένης χημικής και βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μπορεί να παρασταθεί γραφικά από το Σχήμα 2.6. Όπως φαίνεται υπάρχει ένα σημείο μετάβασης όσον αφορά στο μέγεθος των μορίων των ρύπων, πέρα από το οποίο οι χημικές διεργασίες γίνονται πιο ελκυστικές από ό,τι οι βιολογικές ως προς την ταχύτητα διάσπασης του δεσμού C – C. Αυτό συμβαίνει γιατί ο ρυθμός διάνοιξης του δεσμού άνθρακα-άνθρακα είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους του μορίου για τις βιολογικές διεργασίες, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για τις χημικές διεργασίες. Είναι προφανές από το Σχήμα 2.6 ότι υπάρχει κάποιο σημείο στην οξείδωση, όπου οι ταχύτητες διάσπασης με βιολογικές και χημικές διεργασίες είναι περίπου ίσες και στο σημείο αυτό θα έπρεπε να γίνει η μετάβαση από τη χημική στη βιολογική επεξεργασία. Για το σωστό προσδιορισμό του «σημείου μετάβασης» απαιτείται λεπτομερής γνώση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη χημική προ-επεξεργασία, καθώς και οι επιπτώσεις στην βιοαποδομησιμότητα του αποβλήτου κατά τη διάρκεια αυτής (Comninellis et al., 2008).

- Σύνθετη επεξεργασία που αποτελείται από διάφορες φυσικές, ΠΟΜΑ και βιολογικές διεργασίες. Αυτές συνήθως εφαρμόζονται σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα.



Σχήμα 2.6. Η έννοια της συνδυασμένης χημικής και βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων (Comninellis et al., 2008).

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1. Φωτοκατάλυση Υγρών Αποβλήτων από την Κατεργασία Βρώσιμης ελιάς

3.1.1. Υλικά

Η συλλογή των υγρών αποβλήτων έγινε από την μονάδα κατεργασίας βρώσιμης ελιάς «ΧΑΡΙΣΑΚΗΣ Α.Ε.» της ευρύτερης περιοχής του Ν. Χανίων. Η ακριβής διεργασία παραγωγής επιτραπέζιας ελιάς, από την οποία προέρχονται τα συγκεκριμένα απόβλητα περιγράφεται ως εξής: 130 – 140 kg μαύρης ελιάς, ποικιλίας Καλαμών, αναμιγνύονται με 10 kg NaCl, 0.24 kg $CaCl_2$, και 1 kg γαλακτικού οξέος ($C_3H_6O_3$), τα οποία έχουν προηγουμένως διαλυθεί σε 90 – 100 kg νερού. Μετά από κατάλληλο χρονικό διάστημα οι καρποί ελιάς απομακρύνονται από το παραπάνω διάλυμα και συσκευάζονται. Το διάλυμα που παραμένει έχει σκούρο καφέ – μαύρο χρώμα, αποτελεί το υγρό απόβλητο από την κατεργασία βρώσιμης ελιάς και τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία βρώσιμης ελιάς.

Χαρακτηριστικά	Υγρά Απόβλητα από την κατεργασία βρώσιμης ελιάς
COD, g/L	40
Ολικές Φαινόλες (TPh), g/L	3.6
Ολικά Στερεά, g/L	6.9
pH	4.5
Αγωγιμότητα, mS/cm	111.5

Για τα πειράματα ετερογενούς φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικά είδη καταλύτη TiO_2, τα οποία διατίθενται στο εμπόριο. Επίσης, παρασκευάστηκε και ένας συνθετικός καταλύτης Synthetic-TiO_2 ή S-TiO_2, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται λεπτομερώς από τον Li et al. (2005). Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του κάθε καταλύτη φαίνονται στον Πίνακα 3.2 που ακολουθεί. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα H_2O_2 (35% (w/w), Merck) ως οξειδωτικό μέσο κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Τέλος, για τα πειράματα ελέγχου της αερόβιας βιοαποδομησιμότητας των υγρών αποβλήτων χρησιμοποιήθηκε μη εγκλιματισμένη ενεργός ιλύς, της οποίας η συλλογή έγινε από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) του Δ. Χανίων.

3.1.2. Πειράματα φωτοκατάλυσης

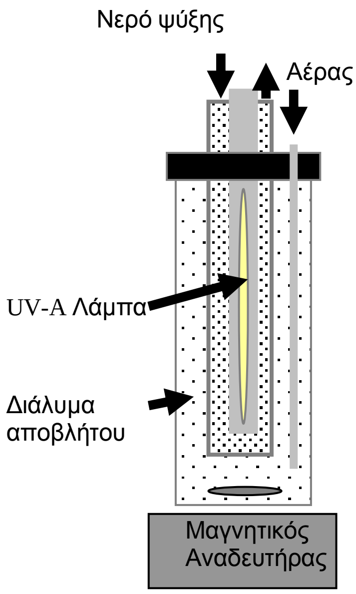
Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε έναν φωτο-αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, εργαστηριακής κλίμακας, του οποίου η προμήθεια έγινε από την Ace Glass (Vineland, NJ, USA) και η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Πρόκειται για έναν αντιδραστήρα που αποτελείται από ένα εσωτερικό διπλό, γυάλινο τοίχωμα, όπου εσωκλείεται η λάμπα ακτινοβολίας και ένα εξωτερικό κυλινδρικό δοχείο στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση φωτοκατάλυσης. Αυτά τα δύο τμήματα ενώνονται στο πάνω μέρος με εσωτερικό σπειρωτό βίδωμα με τη βοήθεια ενός νάιλον κυλινδρικού συνδέσμου. Το αντιδρών μίγμα τοποθετείται στο εξωτερικό κυλινδρικό τμήμα του αντιδραστήρα ενώ το εσωτερικό γυαλί διπλού τοιχώματος βυθίζεται μέσα στο αντιδρών μίγμα. Η λάμπα τοποθετείται μέσα στο εσωτερικό γυάλινο δοχείο και ψύχεται από νερό βρύσης, το οποίο κυκλοφορεί στο εσωτερικό του διπλού γυαλιού. Κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 32±2 ^{o}C. Το τοίχωμα του εξωτερικού δοχείου καλύπτεται από αλουμινόχαρτο πάνω στο οποίο ανακλάται η ακτινοβολία, η οποία εξέρχεται του αντιδραστήρα. Αυτή η γεωμετρία του αντιδραστήρα είναι ιδανική για την πλήρη εκμετάλλευση της UV-A ακτινοβολίας, που εκπέμπει η λάμπα.

Πίνακας 3.2. Καταλύτες TiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία και τα χαρακτηριστικά τους.

Καταλύτες TiO_2	**Μορφή**	**Μέγεθος σωματιδίου (nm)**	**Ειδική επιφάνεια (m^2/g)**	**Προμηθευτής**
Degussa P-25	80:20 ανατάση:ρουτίλιο	20	50	Degussa
Millenium	ανατάση	5 - 10	287	Millenium inorganic chemicals
Tronox AK1	ανατάση	20	90	Kerr McGee chemicals
Tronox TR	ρουτίλιο	300	5.5	Kerr McGee chemicals
Hombicat UV100	ανατάση	5	>250	Sachtleben
S-TiO_2	ανατάση	7.7	73.5	Made in the laboratory

Η παροχή ακτινοβολίας UV-A γίνεται μέσω μιας λάμπας υδραργύρου υψηλής πίεσης (400 W, Osram). Το φάσμα εκπομπής της λάμπας αποτελείται από διάφορες φασματικές γραμμές στην υπεριώδη UV-A και την ορατή περιοχή, από τις οποίες η κύρια γραμμή φάσματος εμφανίζεται στα 366 nm (Oppenlander, 2003) (Osram, HQL, MBF – U). Εκπομπές ακτινοβολίας κάτω από 300 nm παρεμποδίζονται εξαιτίας του υλικού κατασκευής του φωτο-αντιδραστήρα. Η ροή φωτονίων που εκπέμπει η λάμπα προσδιορίστηκε ακτινομετρικά στα 1.12×10^{-5} einstein/s.

Σε ένα τυπικό πείραμα φωτοκατάλυσης, 350 mL αραιωμένων υγρών αποβλήτων οδηγούνται προς επεξεργασία στον αντιδραστήρα. Σε όλες τις περιπτώσεις το αρχικό απόβλητο αραιώνεται με απεσταγμένο νερό, έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή αρχικού COD του αποβλήτου (COD_0=1 – 8 g/L). Στη συνέχεια, το διάλυμα αποβλήτου αναμιγνύεται με την κατάλληλη ποσότητα καταλύτη και αναδεύεται μαγνητικά για 30 min στο σκοτάδι ώστε να επέλθει η πλήρης ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης των οργανικών ενώσεων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη TiO_2, όπως προέκυψε από τη μελέτη προσρόφησης των οργανικών ενώσεων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη (βλ. § 4.2.1). Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, ανάβει η λάμπα UV, οπότε λαμβάνεται ο χρόνος εκκίνησης της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των αποβλήτων. Όλα τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν στο φυσικό pH του διαλύματος αποβλήτου, το οποίο ισούται με 4.5 περίπου και το οποίο παρέμενε πρακτικά σταθερό κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Επίσης, η παροχή του αέρα ήταν συνεχής στα 3 L/min καθώς και η μαγνητική ανάδευση του διαλύματος αποβλήτου. Δείγματα των 5 mL λαμβάνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα από τον αντιδραστήρα, διηθούνται (φίλτρα διαμέτρου 0.45 μm, μιας χρήσης), προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν εναπομείναντα στερεά, και ακολουθούν αναλυτικές μετρήσεις όσον αφορά στο υπολειμματικό τους οργανικό φορτίο καθώς και στην αερόβια βιοαποδομησιμότητα τους.



Σχήμα 3.1. Απεικόνιση φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας.

3.2. Φωτοκατάλυση Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείου

3.2.1. Υλικά

Η συλλογή των υγρών αποβλήτων έγινε από το τριφασικό ελαιουργείο «ΦΡΑΝΤΖΕΣΚΑΚΗΣ Ι. & ΣΙΑ Ο.Ε.» της ευρύτερης περιοχής του Ν. Χανίων. Τα υγρά απόβλητα υποβλήθηκαν σε διήθηση (φίλτρα με διάμετρο πόρων 190 μm), προτού λάβει χώρα οποιαδήποτε περαιτέρω επεξεργασία τους, ώστε να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος των ολικών τους στερεών. Τα απόβλητα είχαν έντονη μυρωδιά λαδιού, σκούρο καφέ – μαύρο χρώμα και τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους πριν και μετά τη διήθηση, φαίνονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου πριν και μετά τη διήθησή τους.

Χαρακτηριστικά	Υγρά Απόβλητα ελαιουργείου πριν τη διήθηση	Υγρά Απόβλητα ελαιουργείου μετά τη διήθηση
COD, g/L	47	40
Ολικές φαινόλες (TPh), g/L	8.1	3.5
Ολικά Στερεά, g/L	50.3	0.6
TOC, g/L	16.9	14
pH	4.6	4.4
Αγωγιμότητα, mS/cm	17	18

Ο καταλύτης TiO_2, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα σειρά πειραμάτων ήταν τύπου Degussa P25, του οποίου τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά φαίνονται στον Πίνακα 3.2.
Ακόμη, στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου, υπολογίστηκε η κατάλληλη ποσότητα διαλύματος H_2O_2 (35% w/w, Merck) έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση των 500 mg/L στο διάλυμα των αποβλήτων.

3.2.2. Πειράματα φωτοκατάλυσης

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε, η παροχή UV-A ακτινοβολίας καθώς και η διαδικασία εκτέλεσης καθενός από τα πειράματα φωτοκατάλυσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου πραγματοποιήθηκε με τον τρόπο που περιγράφεται αναλυτικά στην § 3.1.2. Επιπλέον, όπου χρειάστηκε ρύθμιση του αρχικού pH του διαλύματος στην τιμή 7, έλαβε χώρα προσθήκη μερικών σταγόνων πυκνού διαλύματος NaOH. Πρέπει να σημειωθεί ότι το pH του διαλύματος παρέμενε αρρύθμιστο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Ωστόσο, γινόταν συνεχώς έλεγχος του pH κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και παρατηρήθηκε ότι παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητο έως το πέρας της διεργασίας. Τέλος, όλα τα πειράματα φωτοκατάλυσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία 28±2 ^oC.

3.3. Υγρή Οξείδωση Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείου

3.3.1. Υλικά

Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου που μελετήθηκαν είναι τα ίδια με αυτά που περιγράφονται στην § 3.2.1 και των οποίων τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά φαίνονται στον Πίνακα 3.3.

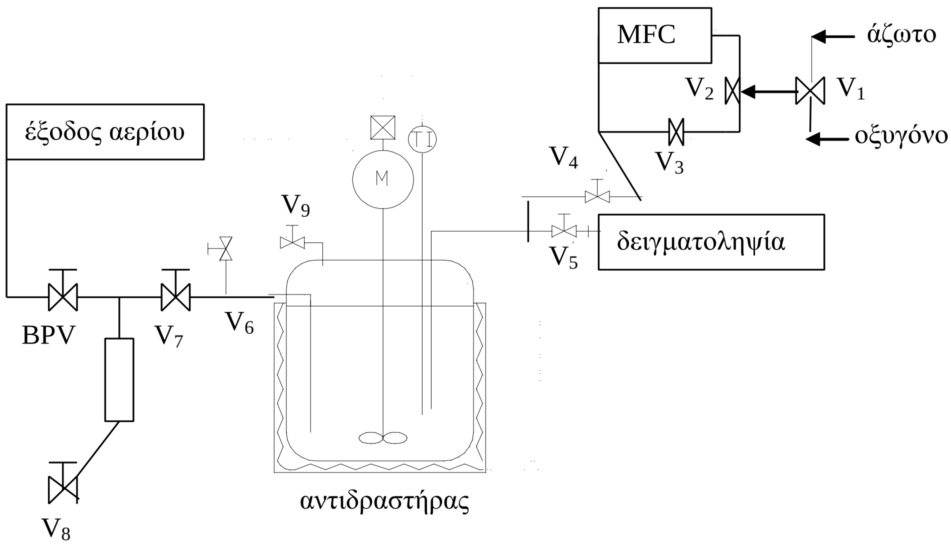
Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου, υπολογίστηκε η κατάλληλη ποσότητα διαλύματος H_2O_2 (35% w/w, Merck), έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση των 500 mg/L στο διάλυμα του αποβλήτου.

3.3.2. Πειράματα Υγρής Οξείδωσης

Τα πειράματα υγρής οξείδωσης πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών, του οποίου η προμήθεια έγινε από την Parr Instruments, USA, και το υλικό κατασκευής είναι κράμα μετάλλου C-276. Ο αντιδραστήρας μπορεί να λειτουργεί σε πιέσεις έως 21 MPa και θερμοκρασίες έως 350 ^oC. Η λειτουργία του αντιδραστήρα είναι διαλείποντος έργου ως προς την υγρή φάση ενώ είναι συνεχής ως προς την αέρια φάση. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Τα κύρια στοιχεία της λειτουργικής μονάδας επεξεργασίας είναι μια φιάλη οξυγόνου, μια φιάλη αζώτου, ένας αντιδραστήρας χωρητικότητας 600 mL και μία θερμαντική φωλιά. Επίσης, η διάταξη περιέχει μια βαλβίδα εκτόνωσης, βαλβίδες ελέγχου της ροής του O_2 και του N_2 μέσα στις σωληνώσεις και ένα ροόμετρο που ρυθμίζει τη ροή του O_2 που διοχετεύεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η μέγιστη παροχή του οξυγόνου που μπορεί να περάσει από το ροόμετρο είναι 1500 mL/min. Ακόμη, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2. στο εσωτερικό του αντιδραστήρα καταλήγουν τρία διαφορετικά σωληνάκια. Το πρώτο χρησιμοποιείται για τη δειγματοληψία από την υγρή φάση του εσωτερικού του αντιδραστήρα. Το άλλο είναι θερμοστοιχείο (TI) που συνδέεται με μια ηλεκτρονική συσκευή και το τρίτο καταλήγει στο μανόμετρο (Rupture Disk) μέγιστης πίεσης στα 138 bar. Στο σωλήνα της παροχής του αερίου βρίσκεται ένας αναδευτήρας που βοηθά τη μεταφορά μάζας μεταξύ του αερίου οξυγόνου και του υγρού αποβλήτου και έχει μέγιστη ταχύτητα περιστροφής 2.000 rpm. Επιπρόσθετα, υπάρχει μια βαλβίδα εκτόνωσης του αερίου (BPV, Back Pressure Valve) ώστε να διατηρείται σταθερή η πίεση λειτουργίας. Έτσι, όταν η πίεση του συστήματος τείνει να αυξηθεί εκτονώνεται κάποια ποσότητα αερίου για να αποφευχθεί η μεταβολή της πίεσης.

Σε ένα τυπικό πείραμα υγρής οξείδωσης 350 mL υγρών αποβλήτων οδηγούνται προς επεξεργασία στον αντιδραστήρα, ο οποίος στη συνέχεια θερμαίνεται έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας, υπό συνεχή παροχή αερίου αζώτου. Αυτό γίνεται έτσι ώστε να αποφευχθεί ανεπιθύμητη οξείδωση των οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του αντιδραστήρα. Τη στιγμή που η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα φτάσει στα επιθυμητά επίπεδα, αρχίζει η διοχέτευση αερίου οξυγόνου μέσα στον αντιδραστήρα, γυρίζοντας τη βαλβίδα (V_2) που ρυθμίζει τη ροή του αερίου προς τη φιάλη του οξυγόνου, οπότε και αρχίζει η υγρή οξείδωση του αποβλήτου. Η παροχή του O_2 είναι συνεχής (1000 mL/min) ώστε να αρχίσει η αντίδραση οξείδωσης και να διατηρείται η μερική πίεση του οξυγόνου σταθερή στα 2.5 MPa, στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, όπου η οξείδωση δεν περιορίζεται από το ποσό του διαλυμένου οξυγόνου (Katsoni et al., 2008). Το διάλυμα αποβλήτων αναδεύεται συνεχώς με τη βοήθεια ενός μηχανικού αναδευτήρα, ο οποίος περιστρέφεται με 800 rpm, ώστε να επιτευχθεί καλή μεταφορά μάζας από την αέρια στην υγρή φάση. Στην πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα υπάρχει μια βαλβίδα εκτόνωσης αερίων για περίπτωση υπερπίεσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Σε όλες τις περιπτώσεις τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου αραιώνονται με απιονισμένο νερό έως ότου αποκτήσουν την επιθυμητή αρχική συγκέντρωση COD και στη συνέχεια διοχετεύονται στον αντιδραστήρα. Δείγματα διαλύματος αποβλήτου των 10 mL, περίπου, λαμβάνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα διαμέσου ενός λεπτού μεταλλικού σωλήνα από το εσωτερικό του αντιδραστήρα, αφού πρώτα κλείσει η βαλβίδα V_4 και ανοίξει η βαλβίδα V_5.



Σχήμα 3.2. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης του αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών για την πραγματοποίηση των πειραμάτων υγρής οξείδωσης.

3.4. Ηλεκτρόλυση Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείου σε Άνοδο Ti/IrO_2

3.4.1. Υλικά

Στην παρούσα σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες ενώσεις που τυπικά απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων, όπως π-κουμαρικό οξύ ($C_9H_8O_3$≥98%, Sigma-Aldrich), καφεϊκό οξύ ($C_9H_8O_4$≥97%, Sigma-Aldrich), κιναμικό οξύ ($C_9H_8O_2$≈99%, Sigma-Aldrich) και φαινόλη (C_6H_6O≥99%, Fluka). Αυτές οι τέσσερεις χημικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή πρότυπων υδατικών διαλυμάτων, των οποίων το αρχικό COD ήταν περίπου 1300 (±5%) mg/L, οπότε και είχαν το ίδιο αρχικό COD με τα αραιωμένα απόβλητα ελαιοτριβείου που μελετήθηκαν. Όλες οι παραπάνω ενώσεις διαλύθηκαν σε διάλυμα ηλεκτρολύτη 1 M $HClO_4$. Πρέπει να σημειωθεί ότι το κιναμικό οξύ (από το οποίο προέρχονται το π-κουμαρικό και καφεϊκό οξύ) είναι μια αρωματική και όχι φαινολική ένωση. Παρόλα αυτά, όλες οι παραπάνω ενώσεις στην παρούσα εργασία θα αναφέρονται ως φαινολικές. Ακόμη, κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι πρόσθετοι ηλεκτρολύτες, όπως το χλωριούχο νάτριο (NaCl puriss, Riedel) και θειϊκό νάτριο (Na_2SO_4 puriss, Riedel).

Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα ίδια με αυτά που αναφέρονται στην § 3.2.1 και των οποίων τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά φαίνονται στον Πίνακα 3.3.

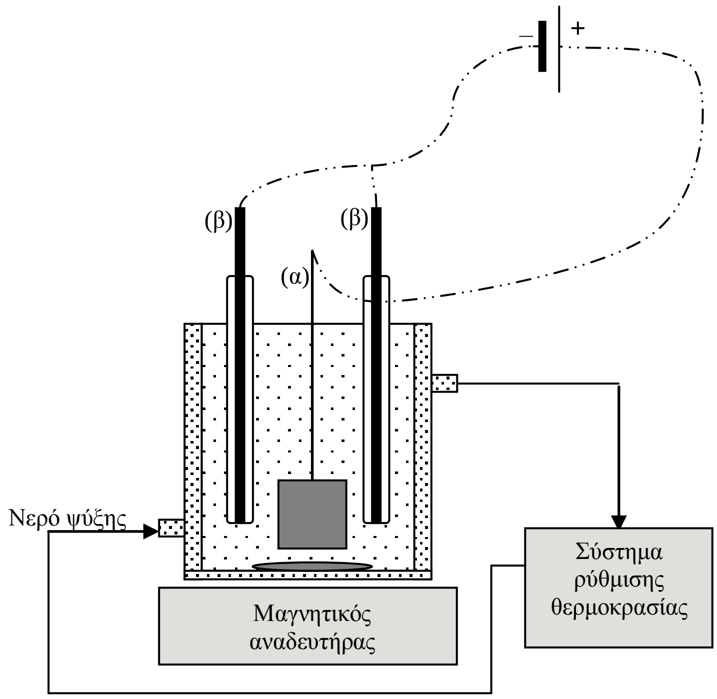
Το ηλεκτρόδιο εργασίας Ti/IrO_2 παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της θερμικής αποσύνθεσης κατάλληλης μεταλλικής πρόδρομης ένωσης 250 mM H_2IrCl_6 (Acros Organics, 40%), διαλυμένης σε ισοπροπανόλη (Fluka, 99.5%), πάνω σε μεταλλικό υπόστρωμα τιτανίου. Το υπόστρωμα τιτανίου υπέστη προηγουμένως αμμοβολή ώστε να εξασφαλιστεί η καλή επίστρωση της H_2IrCl_6 πάνω στην επιφάνειά του. Ακολούθως, το υπόστρωμα τιτανίου υπέστη επεξεργασία με διάλυμα 1 M οξαλικού οξέος προκειμένου να καθαριστεί η επιφάνειά του από τα υπολείμματα άμμου. Στη συνέχεια οδηγήθηκε προς ξήρανση στον φούρνο στους 70 ^oC και ζυγίστηκε. Το διάλυμα H_2IrCl_6 απλώθηκε με πινέλο πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος τιτανίου σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα κάλυψης του ηλεκτροδίου. Ακολούθησε κατεργασία του ηλεκτροδίου σε φούρνο στους 70 ^oC για 10 min ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης ισοπροπανόλης ενώ στη συνέχεια οδηγήθηκε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών για τη θερμική αποσύνθεση του πρόδρομου διαλύματος H_2IrCl_6 στους 500 ^oC για 10 min. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται πέντε φορές, και μετά το τελευταίο στρώμα H_2IrCl_6, το ηλεκτρόδιο παραμένει στους 500 ^oC για 1 h. Η τελική συγκέντρωση του IrO_2 πάνω στο ηλεκτρόδιο τιτανίου ζυγίστηκε ίση με 0.4 mg/cm^2.

3.4.2. Πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας σε άνοδο Ti/IrO_2

Τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε ένα συμβατικό κελί τριών ηλεκτροδίων με τη βοήθεια ενός ελεγχόμενου από ηλεκτρονικό υπολογιστή ποτενσιοστάτη (AMEL 2053) και μίας γεννήτριας λειτουργίας (AMEL 7800). Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο του Ti/IrO_2, ως αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Hg/Hg_2SO_4.K_2SO_4$ (sat) και ως βοηθητικό ένα ηλεκτρόδιο Pt. Σε κάθε βολταμμετρική μέτρηση, λαμβάνονται αρκετές σαρώσεις και μελετούνται κυρίως δύο περιοχές δυναμικών. Η πρώτη κυμαίνεται μεταξύ 0 – 1.23 V vs SHE (πριν από την περιοχή έκλυσης οξυγόνου) και η δεύτερη στα 1.4 – 1.54 V vs SHE (περιοχή έκλυσης οξυγόνου). Ο ηλεκτρολύτης είναι πάντοτε διάλυμα 1 M $HClO_4$. Τα διαλύματα αναδεύονται μαγνητικά για 20 min πριν από κάθε μέτρηση, ώστε να διασφαλιστεί η πλήρης ανάμιξη των στερεών χημικών ενώσεων με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη.

3.4.3. Πειράματα ηλεκτρόλυσης σε άνοδο Ti/IrO_2

Τα πειράματα ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, εργαστηριακής κλίμακας (Σχήμα 3.3) και του οποίου η προμήθεια έγινε από την εταιρεία Metrohm. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από μια άνοδο Ti/IrO_2 με ενεργό επιφάνεια ίση με 12.5 cm^2 και μια κάθοδο από ζιρκονία, η οποία εσωκλείεται σε ένα πορώδες, πορσελάνινο δοχείο. Αυτό δεν επιτρέπει τη διέλευση του αέριου H_2 στον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου σχηματίζεται αέριο O_2. Το διάλυμα των αποβλήτων βρίσκεται υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή με τη βοήθεια ενός συστήματος ελέγχου της θερμοκρασίας. Ακόμη, χρησιμοποιείται συμπυκνωτής ώστε να αποφευχθεί η εξάτμιση υγρού στις υψηλές θερμοκρασίες. Ο όγκος του διαλύματος αποβλήτου είναι 110 mL. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε όξινες συνθήκες χρησιμοποιώντας 1 M $HClO_4$ ως τον κύριο ηλεκτρολύτη. Κατά τη διάρκεια του κάθε πειράματος λαμβάνονται δείγματα των 3 mL από το εσωτερικό του αντιδραστήρα ανά τακτά χρονικά διαστήματα, τα οποία διηθούνται, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν στερεά και αναλύονται όσον αφορά στο υπολειμματικό τους COD, TPh, TOC και χρώμα. Αντιπροσωπευτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν τρεις φορές υπό τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας ώστε να εκτιμηθεί η επαναληπτικότητα της μεθόδου, η οποία παρατηρήθηκε ότι είναι αρκετά καλή και μέσα στα όρια σφάλματος του ±5%.



Σχήμα 3.3. Απεικόνιση ηλεκτρολυτικού κελιού εργαστηριακής κλίμακας, όπου (α) ηλεκτρόδιο ανόδου Ti/IrO_2 και (β) ηλεκτρόδια καθόδου κατασκευασμένα από ζιρκονία.

3.5. Ηλεκτρόλυση Υγρών Αποβλήτων σε Άνοδο *BDD*

3.5.1. Υλικά

Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου που μελετήθηκαν είναι τα ίδια με αυτά που αναφέρονται στην § 3.2.1 και των οποίων τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά φαίνονται στον Πίνακα 3.3.

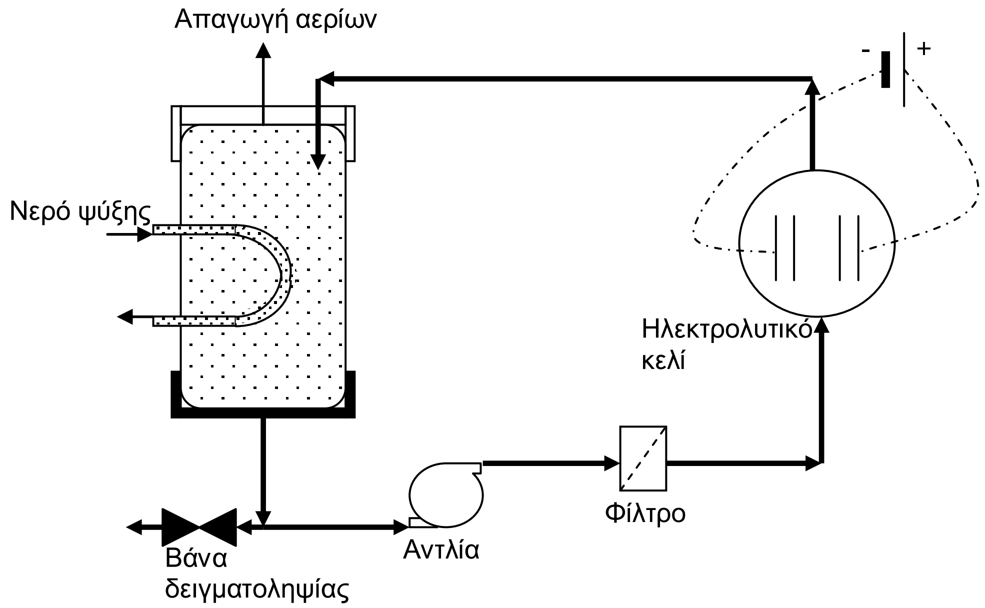
Ακόμη, στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου, υπολογίστηκε η κατάλληλη ποσότητα διαλύματος H_2O_2 (35% w/w, Merck), έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση των 500 mg/L στο διάλυμα του αποβλήτου.

3.5.2. Πειράματα ηλεκτρόλυσης σε άνοδο BDD

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ένα DiaCell® (τύπου 100) ηλεκτρολυτικό κελί, το οποίο κατασκευάστηκε από την Adamant Technologies (Ελβετία) και η πειραματική διάταξη του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Δύο κυκλικά ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από BDD πάνω σε σιλικόνη χρησιμοποιήθηκαν ως άνοδος και κάθοδος, η επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου ήταν 70 cm^2.

Σε ένα τυπικό πείραμα ηλεκτρόλυσης, το υγρό απόβλητο αραιώνεται με νερό βρύσης έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή αρχική συγκέντρωση COD των αποβλήτων και οδηγείται προς επεξεργασία στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα. Στη συνέχεια προστίθεται ηλεκτρολύτης 1% w/v Na_2SO_4 αυξάνοτας την αγωγιμότητα του διαλύματος στα 25 mS/cm.

Σε όλες τις περιπτώσεις, ο όγκος του διαλύματος αποβλήτου είναι 10 L, τα οποία ανακυκλώνονται συνεχώς στο ηλεκτρολυτικό κελί μέσω μίας περισταλτικής αντλίας με παροχή λειτουργίας 600 L/h. Ένας σπειροειδής μεταλλικός αγωγός βυθισμένος στο διάλυμα των αποβλήτων και ο οποίος διαρρέεται από νερό βρύσης χρησιμοποιείται για να απομακρύνει τη θερμότητα που ελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Συνεπώς, όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία ίση με 30±2 °C. Πρέπει να σημειωθεί ότι αποδοτικός έλεγχος της θερμοκρασίας δε μπορούσε εύκολα να επιτευχθεί για ένταση ρεύματος υψηλότερη των 20 A, καθώς σε αυτές τις τιμές ρεύματος, η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται σημαντικά ξεπερνώντας τη μέγιστη επιτρεπτή θερμοκρασία των 35 °C, η οποία συνιστάται από τον κατασκευαστή του ηλεκτροδίου. Για τα πειράματα όπου το φυσικό pH των αραιωμένων αποβλήτων (το οποίο ήταν ίσο με 6 για $COD_0 \leq 5000$ mg/L) ρυθμίστηκε σε όξινες συνθήκες, προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα διαλύματος 98% w/w H_2SO_4.



Σχήμα 3.4. Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού με άνοδο BDD, πιλοτικής κλίμακας.

3.6. Αερόβια Βιολογική Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείου

3.6.1. Υλικά

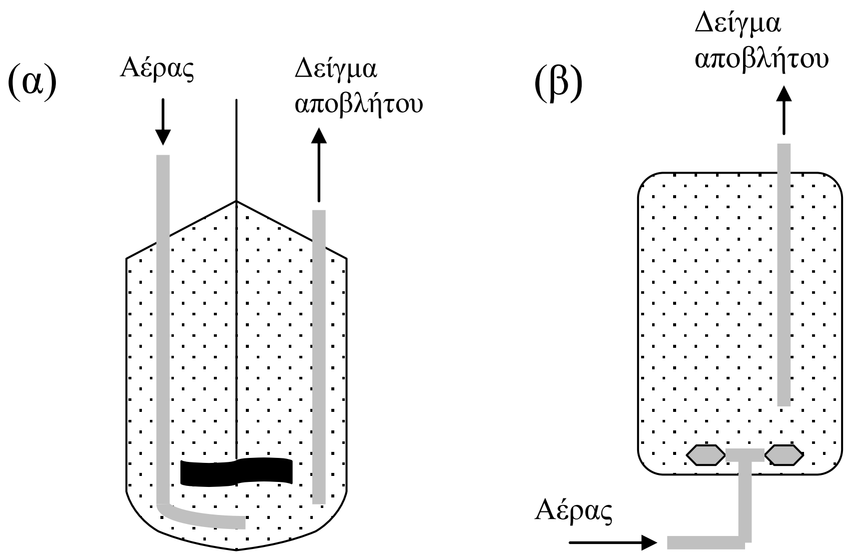
Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου που μελετήθηκαν είναι τα ίδια με αυτά που αναφέρονται στην § 3.2.1 και των οποίων τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά περιγράφονται στον Πίνακα 3.3.

Τα πειράματα αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκαν με χρήση ενεργού ιλύος, η συλλογή της οποίας έγινε από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) του

Δ. Χανίων και η οποία χρησιμοποιήθηκε στη αρχική της μορφή χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

3.6.2. Πειράματα αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας

Τα πειράματα αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικούς αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, υπό συνεχή ανάδευση και αερισμό. Στον πρώτο βιοαντιδραστήρα τύπου BIOFLO 110 της εταιρίας BRUNSWICK (Σχήμα 3.5.α), ο όγκος των υπό επεξεργασία αποβλήτων ήταν 2 L, η παροχή αέρα 1.5 L/min και η ανάδευση γίνεται μηχανικά με μεταλλικό αναδευτήρα, ο οποίος βρίσκεται 5 cm πάνω από τον πυθμένα του αντιδραστήρα και σε συνεχή περιστροφική κίνηση με ταχύτητα 300 rpm. Η εισαγωγή του αέρα στον αντιδραστήρα γίνεται από ένα ακροφύσιο, το οποίο βρίσκεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Ο δεύτερος είναι επίσης ένας βιοαντιδραστήρας ενεργού ιλύος, διαλείποντος έργου και ο όγκος των υπό επεξεργασία αποβλήτων είναι 6 L (Σχήμα 3.5.β). Η παροχή του αέρα λαμβάνει χώρα διαμέσου τεσσάρων διαχυτήρων, οι οποίοι είναι στερεωμένοι στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Η παροχή του αέρα είναι συνεχής και ίση με 4.5 L/min. Και στις δύο περιπτώσεις η ενεργός ιλύς βρίσκεται υπό μορφή αιωρήματος μέσα στον αντιδραστήρα.



Σχήμα 3.5. Πειραματική διάταξη (α) βιοαντιδραστήρα τύπου BIOFLO 110, χωρητικότητας 2 L και (β) βιοαντιδραστήρα ενεργού ιλύος, χωρητικότητας 6 L.

Σε κάθε πείραμα αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας ο απαραίτητος όγκος αποβλήτου μαζί με την επιθυμητή συγκέντρωση μη εγκλιματισμένων μικροοργανισμών, οδηγείται προς επεξεργασία στον αντιδραστήρα, όπου και παραμένει υπό συνεχή ανάδευση και αερισμό για τουλάχιστον 12 ημέρες. Δείγματα των 3.5 mL λαμβάνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα, διηθούνται (φίλτρα με διάμετρο πόρων 0.45 μm) και αναλύονται ως προς το υπολειμματικό COD, TPh και TOC των αποβλήτων.

3.7. Πρωτόκολα και Αναλυτικές Τεχνικές

3.7.1. Παραγοντικός Σχεδιασμός Πειραμάτων

Υπάρχουν δύο τρόποι με τους οποίους μπορεί να μελετηθεί η επίδραση μεγάλου αριθμού μεταβλητών. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι αυτή κατά την οποία μεταβάλλεται ένας παράγοντας ενώ όλοι οι άλλοι διατηρούνται σταθεροί, ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση αυτού του παράγοντα. Έπειτα, το ίδιο πείραμα επαναλαμβάνεται κάθε φορά κρατώντας σταθερούς όλους τους άλλους παράγοντες, εκτός από αυτόν που μελετάται. Αντιθέτως, με τη μέθοδο του παραγοντικού σχεδιασμού, αντί να μεταβάλλεται μόνο ένας παράγοντας κάθε φορά, μεταβάλλονται ταυτόχρονα διάφοροι παράγοντες κατευθείαν με ένα προκαθορισμένο υπόδειγμα, για να ληφθούν περισσότερες πληροφορίες με όσο το δυνατόν λιγότερα πειράματα. Η μέθοδος αυτή δίνει μια εκτίμηση του μεγέθους της μεταβλητότητας του σφάλματος στα δεδομένα και παράλληλα επιτρέπει την εκτίμηση των πιθανών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε παράγοντες, με τον ελάχιστο δυνατό αριθμό πειραμάτων εξοικονομώντας έτσι χρόνο και επιτυγχάνοντας μείωση του κόστους (Peters & Timmerhaus, 2002). Οι αλληλεπιδράσεις είναι η κατευθυντήρια δύναμη σε πολλές διαδικασίες. Στις περιπτώσεις όπου δεν εφαρμόζεται ο παραγοντικός σχεδιασμός των πειραμάτων είναι πιθανόν οι σημαντικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στους παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία να μην ανιχνευθούν καν, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει σωστή κατανόηση και επεξήγηση των φαινόμενων που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Σε έναν πλήρη παραγοντικό σχεδιασμό δύο επιπέδων (2^n), κάθε παράγοντας λαμβάνει δύο τιμές μία χαμηλή (-) και μία υψηλή (+). Ο αριθμός n αναφέρεται στο πλήθος των παραγόντων, που μελετούνται κάθε φορά και οι οποίοι θα μπορούσαν να επηρεάσουν την απόδοση της διεργασίας. Ένας πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός απαιτεί την πραγματοποίηση 2^n πειραμάτων. Η σειρά εκτέλεσης του κάθε πειράματος είναι τυχαία. Παρόλο που οι παραγοντικοί σχεδιασμοί δύο επιπέδων δεν μπορούν να μελετήσουν πλήρως μία ευρεία περιοχή τιμών των παραγόντων, παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για την επίδραση και τις αλληλεπιδράσεις κάθε παράγοντα στη διεργασία. Οι αποκρίσεις των πειραμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού υπόκεινται σε στατιστική επεξεργασία και με τη βοήθεια διαγραμμάτων φαίνεται η συμβολή του κάθε παράγοντα στην διαδικασία που μελετάται. Ο πίνακας σχεδιασμού των πειραμάτων και η στατιστική ανάλυση αυτών πραγματοποιείται με χρήση του υπολογιστικού πακέτου MINITAB14.

Η στατιστική επεξεργασία των εξαρτημένων μεταβλητών (αποκρίσεων) σύμφωνα με τη μέθοδο του παραγοντικού σχεδιασμού περιλαμβάνει την εκτίμηση της μέσης επίδρασης, των κύριων επιδράσεων του καθενός ανεξάρτητου παράγοντα καθώς και των δύο και μεγαλυτέρων τάξεων αλληλεπιδράσεων (Daniel, 1976; Box et al., 1978). Η μέση επίδραση είναι η μέση τιμή της κάθε εξαρτημένης μεταβλητής, ενώ η κύρια επίδραση και οι αλληλεπιδράσεις είναι οι διαφορές ανάμεσα στους δύο μέσους: κύρια επίδραση=$\overline{Y_+}-\overline{Y_-}$, όπου $\overline{Y_+}$ και $\overline{Y_-}$ είναι η μέση εξαρτημένη μεταβλητή στο υψηλό και χαμηλό επίπεδο, αντίστοιχα, των ανεξάρτητων μεταβλητών ή των αλληλεπιδράσεών τους.

Ένα βασικό πλεονέκτημα του παραγοντικού σχεδιασμού είναι ο προσδιορισμός των σημαντικών επιδράσεων και η ποσοτικοποίηση αυτών. Για την εκτίμηση της σημαντικότητας των επιδράσεων των κύριων μεταβλητών και των αλληλεπιδράσεών τους, όπου δεν υπάρχουν επαναληπτικά πειράματα, χρησιμοποιείται η μέθοδος του Lenth (Lenth, 1989). Κατά τη μέθοδο Lenth, αν θεωρηθεί ότι έχουμε m ανεξάρτητες επιδράσεις και ότι όλες έχουν την ίδια διακύμανση, υπολογίζεται το ψευδο-τυπικό σφάλμα (Pseudo-Standard Error, PSE) της διεργασίας. Αρχικά υπολογίζεται το μέσο ($median$) των απολύτων τιμών των επιδράσεων και στη συνέχεια το

$$s_0 = 1.5 \times median \qquad (3.1)$$

Ακολούθως κάθε επίδραση, η οποία υπερβαίνει την τιμή του $2.5\times s_0$ αποκλείεται και επαναπροσδιορίζονται το νέο μέσο και το PSE, ως PSE=1.5 × median, όπου median<$2.5\times s_0$.

Αφού προσδιοριστεί το PSE, πολλαπλασιάζεται με κατάλληλο συντελεστή $t_{0.95,d}$, ο οποίος προκύπτει από κατάλληλους πίνακες t-κατανομών για διάστημα εμπιστοσύνης 95% και βαθμούς ελευθερίας ίσους με $m/3$, οπότε και υπολογίζεται το περιθώριο λάθους (Margin of Error, ME).

Ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι ότι κάποια συμπεράσματα σχετικά με τη σημαντικότητα κάποιων επιδράσεων μπορεί στιγμιαία να εξαχθούν εσφαλμένα. Για μεγάλο αριθμό επιδράσεων m αναμένεται ότι μία ή και περισσότερες εκτιμήσεις μη σημαντικών επιδράσεων θα υπερβούν το όριο του σφάλματος ME, οδηγώντας σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Προκειμένου να συνυπολογιστεί αυτή η πιθανότητα στη μέθοδο, προσδιορίζεται το στιγμιαίο περιθώριο σφάλματος (Simultaneous Margin of Error, SME), σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί:

$$SME = t_{\gamma,d} \times PSE \qquad (3.2)$$

όπου ο συντελεστής $t_{\gamma,d}$ προκύπτει από κατάλληλους πίνακες t-κατανομών για διάστημα εμπιστοσύνης 95% και $\gamma = (1+0.95^{1/m})/2$.

Όλες οι επιδράσεις, των οποίων οι απόλυτες τιμές είναι μεγαλύτερες από το ME μπορούν να θεωρηθούν σημαντικές. Από την άλλη πλευρά, όλες οι άλλες επιδράσεις με τιμές χαμηλότερες από την τιμή του ME αποδίδονται σε τυχαίο στατιστικό λάθος. Επιπρόσθετα, μία επίδραση της οποίας η απόλυτη τιμή είναι υψηλότερη από το ME αλλά όχι από το SME πρέπει να κριθεί με προσοχή καθώς μπορεί να μην είναι σημαντική για τη διεργασία (Lenth, 2006).

Μία πολύ χρήσιμη γραφική απεικόνιση των επιδράσεων και της σημαντικότητάς τους μπορεί να αποδοθεί χρησιμοποιώντας τα διαγράμματα Pareto των επιδράσεων. Το διάγραμμα Pareto απεικονίζει τις απόλυτες τιμές των επιδράσεων στον άξονα των συνιστωσών καθώς και τις γραμμές αναφοράς, οι οποίες χαράσσονται στα όρια σφάλματος ME και SME.

Ακολούθως, είναι δυνατή η ανάπτυξη ενός εμπειρικού μοντέλου που περιγράφει την εξέλιξη της εξαρτημένης μεταβλητής (απόκριση, Y) ως συνάρτηση των ανεξάρτητων στατιστικά σημαντικών επιδράσεων (X_i) ή και αλληλεπιδράσεων τους, βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την κατασκευή του διαγράμματος Pareto. Με τον όρο X_i εννοούνται οι μετασχηματισμένες μορφές των ανεξάρτητων μεταβλητών σύμφωνα με την εξίσωση:

$$X_i = \frac{Z_i - \left(\frac{Z_{high} + Z_{low}}{2} \right)}{\left(\frac{Z_{high} - Z_{low}}{2} \right)} \tag{3.3}$$

και Z_i είναι οι μη μετασχηματισμένες τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών.

3.7.2. Κυκλική Βολταμμετρία

Η τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας είναι ουσιαστικά μία από τις πολλές τροποποιημένες μεθόδους της κλασικής πολαρογραφίας. Με την πολαρογραφία είναι δυνατή η ταυτοποίηση και ο προσδιορισμός ανόργανων και οργανικών ηλεκτρενεργών ουσιών, δηλαδή μορίων ή ιόντων που μπορούν να αναχθούν ή να οξειδωθούν στα ηλεκτρόδια. Ειδικότερα, η κυκλική βολταμμετρία χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη του μηχανισμού οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και το χαρακτηρισμό των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων των διαφόρων ενώσεων. Στην κυκλική βολταμμετρία εφαρμόζεται επί του ηλεκτροδίου εργασίας τριγωνικό κύμα δυναμικού, πρώτα προς μία διεύθυνση και ύστερα συμμετρικά στην αντίθετη διεύθυνση, που επαναλαμβάνεται ταχέως. Το πολαρογράφημα (καμπύλη έντασης – τάσης ρεύματος) που καταγράφεται αποτελείται από ένα καθοδικό και ένα ανοδικό κύμα. Στις αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις, οι κορυφές του καθοδικού και ανοδικού ρεύματος είναι ίσες και η διαφορά των δυναμικών της ανοδικής ($E_α$) και καθοδικής ($E_κ$) κορυφής δίνεται από την εξίσωση:

$$E_{\alpha} - \mathrm{E}_{\kappa} = \frac{2.22 \times R \times T}{n \times F} = \frac{57}{n} \text{ (mV) στους 25 }^{o}\text{C} \tag{3.4}$$

όπου n είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων της ημιαντίδρασης. Το $E_{1/2}$ βρίσκεται στο μέσο της απόστασης μεταξύ E_{α} και E_{κ} και αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά για κάθε ηλεκτρενεργό ουσία (σε συνδυασμό με το είδος του φέροντος ηλεκτρολύτη και του διαλύτη) και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίησή της (Χατζηϊωάννου & Κουππάρης, 1990).

3.7.3. Προσδιορισμός του συντελεστή μεταφοράς μάζας σε ηλεκτρολυτικό κελί

Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί που λειτουργεί υπό σταθερή παροχή 600 L/h, μπορεί να εκτιμηθεί σύμφωνα με τη μέθοδο προσδιορισμού του οριακού ρεύματος διάχυσης (Wragg et al., 1980) και με βάση την ανοδική οξειδωτική αντίδραση του Fe^{2+} σε Fe^{3+}. Παρασκευάστηκε διάλυμα $K_4(Fe(CN)_6).3H_2O$ και $K_3(Fe(CN)_6)$, με λόγο 2:1, σε υδατικό διάλυμα 0.5 M NaOH σε διάφορες συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 6 έως 36 mM. Έτσι, εξήχθησαν πολαρογραφήμματα έντασης-τάσης ρεύματος από τα οποία προσδιορίστηκε η τιμή του I_{lim} και ακολούθως υπολογίστηκε ο συντελεστής μεταφοράς μάζας ως εξής:

$$k_m = \frac{I_{\lim}}{nFAC_b} \tag{3.5}$$

όπου k_m: συντελεστής μεταφοράς μάζας (m/s),

I_{lim}: οριακό ρεύμα (A),

A: επιφάνεια του ηλεκτροδίου (m^2),

F: σταθερά του Faraday (96487 C/mol),

C_b: συγκέντρωση του Fe^{2+} στο υγρό διάλυμα (mol/m^3)

n: αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση οξείδωσης, για παράδειγμα n=1 για το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Fe^{2+}/Fe^{3+}.

3.7.4. Ακτινομετρική μέθοδος προσδιορισμού της ροής φωτονίων

Ο προσδιορισμός της ροής φωτονίων κατά την ακτινοβόληση διαλύματος πραγματοποιήθηκε με την ακτινομετρική μέθοδο με χρήση σιδηρο-οξαλικού καλίου (Murov, 1993; Kuhn et al., 2004). Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ακτινοβόληση ενός πρότυπου διαλύματος σιδηρο-οξαλικού καλίου, οπότε λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση:

$$2Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \xrightarrow{h\nu} 2Fe^{2+} + 2CO_2 \tag{3.1}$$

Η παραγόμενη ποσότητα του Fe^{2+} μετράται φασματοφωτομετρικά στα 510 nm, μέσω του προσδιορισμού συμπλόκου του που σχηματίζει με την 1,10 – φαινανθρολίνη. Το Fe^{3+} σχηματίζει μόνο ένα αδύναμο σύμπλοκο με την 1,10 – φαινανθρολίνη, το οποίο ανιχνεύεται στα 510 nm.

3.7.5. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand – COD) περιλαμβάνει την προσθήκη ενός οξειδωτικού ($Cr_2O_7^{2-}$), ενός καταλύτη (συνήθως άλας Ag) και θειϊκού οξέος σε ένα υδατικό διάλυμα του αποβλήτου. Κατόπιν, το δείγμα θερμαίνεται για 2 ώρες στους 150 ^oC και τέλος μέσω της μέτρησης της απορρόφησής του προσδιορίζεται η συγκέντρωση του COD. Κατά τον πειραματικό προσδιορισμό του COD, λαμβάνονται 2 ml κατάλληλα αραιωμένου διαλύματος, τα οποία προστίθενται σε φιαλίδιο (0 – 1500 mg/L), εμπορικά διαθέσιμο από την εταιρεία HACH-LANGE, που περιέχει το αντιδραστήριο χώνευσης (86% θειϊκό οξύ, θειϊκό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου) και αφού το μίγμα αναδευτεί καλά αφήνεται να θερμανθεί στους 150 ^oC για 2 ώρες. Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση σε φασματοφωτόμετρο (Portable Data logging spectrophotometer της εταιρίας HACH, DR/2010), σε μήκος κύματος 620 nm. Η αρχική αραίωση του διαλύματος πρέπει να είναι τέτοια ώστε η ένδειξη του COD να βρίσκεται στην περιοχή μέτρησης του εμπορικού φιαλιδίου που χρησιμοποιείται, δηλαδή 0-1500 mg/L (APHA, 1989).

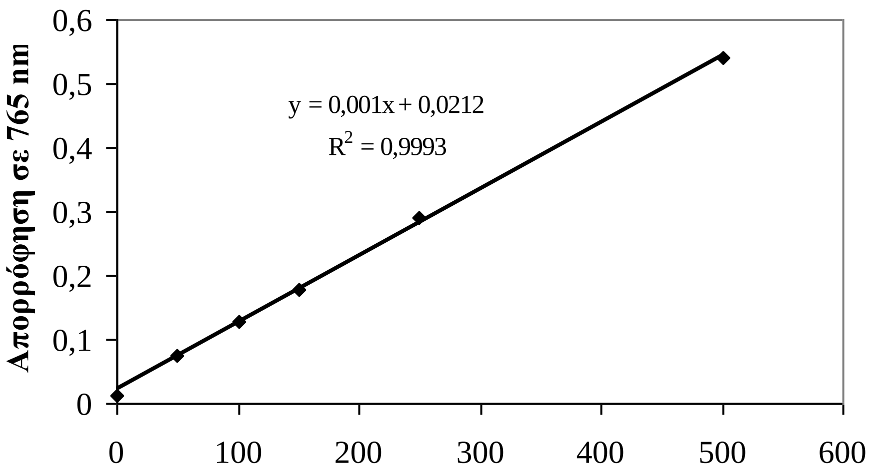
3.7.6. Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) των αποβλήτων μετράται με τη μέθοδο της καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια ενός TOC αναλυτή 5050A της εταιρείας SHIMADZU. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο το δείγμα ομογενοποιείται και αραιώνεται καταλλήλως ενώ μία μικροποσότητα αυτού εισάγεται στον αντιδραστήρα υψηλών θερμοκρασιών, στο εσωτερικό του οποίου βρίσκεται κατάλληλος καταλύτης οξείδωσης. Το νερό ατμοποιείται και ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται προς CO_2 και H_2O. Το CO_2 από την οξείδωση του οργανικού και ανόργανου άνθρακα μεταφέρεται μέσω ενός αερίου ρεύματος προς μέτρηση σε έναν ανιχνευτή υπερύθρου (non-dispersive infrared analyzer) (APHA, 1989).

3.7.7. Ολικές φαινόλες (TPh)

Οι ολικές φαινόλες (Total Phenols, TPh) του αποβλήτου μετρούνται με τη μέθοδο Folin-Ciocalteau (Singleton et al., 1999). Ο προσδιορισμός τους βασίζεται στην διαφορετική απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φαινολών (η οποία προσδιορίζεται ως ισοδύναμα mg/L γαλλικού οξέος) κατά την ανάμιξή τους με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteau. Η διαφορετική συγκέντρωση των φαινολών έχει ως αποτέλεσμα τα διαλύματα να διακρίνονται κάθε φορά από διαφορετικό χρώμα, οπότε και διαφορετική απορρόφηση. Έτσι κατασκευάζοντας την καμπύλη βαθμονόμησης (απορρόφηση στα 765 nm συναρτήσει της ισοδύναμης συγκέντρωσης γαλλικού οξέος σε mg/L, Σχήμα 3.5), επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός των TPh σε ένα άγνωστο διάλυμα μέσω της μέτρησης της απορρόφησής του.

Αναλυτικότερα, σε πλαστικές κυψελίδες των 2 mL προστίθενται 20 μL δείγματος, 1,58 mL απεσταγμένου νερού, 100 mL αντιδραστηρίου Folin αφήνονται για 2-3 min και στη συνέχεια προστίθενται 300 mL Na_2CO_3. Τα δείγματα αφήνονται στο σκοτάδι για δύο ώρες και στην συνέχεια μετρούνται ως προς την απορρόφησή τους στα 765 nm, σε φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu. Η μετρούμενη τιμή απορρόφησης μετατρέπεται σε ισοδύναμα mg/L γαλλικού οξέος βάσει της καμπύλης βαθμονόμησης, οπότε και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των TPh, ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος.



Σχήμα 3.5. Καμπύλη βαθμονόμησης της συγκέντρωσης TPh, ως ισοδύναμα mg/L γαλλικού οξέος, σε υδατικό διάλυμα.

3.7.8. Μετρήσεις τοξικότητας

Οι βιοδοκιμές πραγματοποιούνται σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ISO 11348-2 σε LumiStox LPG321 LUMIStherm LTG053. Αυτές, βασίζονται στη διακοπή της ακτινοβολίας που εκπέμπουν τα θαλάσσια βακτηρία *Vibrio fischeri* ή *Photobacterium phosphoreum*. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως τιμές EC_{50} και EC_{20}. Η τιμή EC εκφράζει τη συγκέντρωση του δείγματος που προκαλεί 20% (EC_{20}) ή 50% (EC_{50}) παρεμπόδιση του φθορισμού των *Vibrio fischeri*. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του EC_{50} τόσο υψηλότερη είναι η τοξικότητα του δείγματος.

3.7.9. Μετρήσεις βιοαποδομησιμότητας

3.7.9.1. Μέθοδος Zahn – Wellens

Ο σκοπός της μεθόδου είναι η αξιολόγηση της πιθανής μέγιστης βιοαποδόμησης υδατοδιαλυτών και μη πτητικών οργανικών ενώσεων, όταν εκτίθενται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις μικροοργανισμών σε στατική δοκιμή σύμφωνα με το πρωτόκολλο Zahn-Wellens (OECD, 1996). Η ενδεχόμενη προσρόφηση των οργανικών ενώσεων πάνω στα αιωρούμενα στερεά της ενεργού ιλύος λαμβάνεται υπόψη κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Σύμφωνα με το πρωτόκολλο Zahn-Wellens, τα διαλύματα υγρών αποβλήτων που μελετήθηκαν αραιώθηκαν έως ότου αποκτήσουν αρχική συγκέντρωση COD ίση με 1000 mg/L. Το ποσοστό βιοαποδόμησης κατά Zahn-Wellens των διαλυμάτων υπολογίζεται από την εξίσωση (3.6) ως εξής:

$$D_t = \left[\frac{1-(C_T - C_B)}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \qquad (3.6)$$

όπου D_t: ποσοστό βιοαποδόμησης σε χρόνο t διάρκειας της δοκιμής, %

C_A: τιμή COD, 3 h μετά από την έναρξη της δοκιμής, mg/L

C_T: τιμή COD σε χρόνο t διάρκειας της δοκιμής, mg/L

C_B: τιμή COD τυφλού διαλύματος σε χρόνο t διάρκειας της δοκιμής, mg/L

C_{BA}: τιμή COD τυφλού διαλύματος, 3 h μετά από την έναρξη της δοκιμής, mg/L

Η χρονική διάρκεια της δοκιμής Zahn – Wellens ήταν 28 ημέρες. Χρησιμοποιήθηκε ενεργός ιλύς, της οποίας η συλλογή έγινε από την ΕΕΛ του Δ. Χανίων. Η περιεκτικότητα της λάσπης είναι 1 g επί ξηρού/L αποβλήτου.

Για την παρασκευή του νερού, που απαιτείται στην προετοιμασία των δειγμάτων κατά τη δοκιμή Zahn-Wellens, χρησιμοποιήθηκε εμφιαλωμένο νερό του εμπορίου (εταιρίας Σαμαριά Α.Ε.)
Κατά τη διάρκεια της δοκιμής λαμβάνονται δείγματα του αποβλήτου καθημερινά, τα οποία διηθούνται (φίλτρα με διάμετρο πόρων 0.45 μm) και στη συνέχεια μετράται το COD τους ώστε να γίνει εκτίμηση του ποσοστού βιοαποδόμησής τους. Τα αποτελέσματα αναπαριστώνται γραφικά ως προς τον χρόνο οπότε προκύπτει η καμπύλη βιοαποδόμησης.

3.7.9.2. Τεχνική των ανακινούμενων φιαλών (Shake flasks)

Πειράματα σε ανακινούμενες φιάλες πραγματοποιήθηκαν ώστε να μελετηθεί η αερόβια βιοαποδόμηση των υγρών αποβλήτων πριν και αφού είχαν υποστεί επεξεργασία. Η κάθε φιάλη περιείχε 100 mL αποβλήτου και 4 mL ενεργού ιλύος, η οποία συλλέχθηκε από την ΕΕΛ του Δ. Χανίων. Η θερμοκρασία της δοκιμής ήταν σταθερή στους 20 ^oC και οι φιάλες βρίσκονταν υπό συνεχή ανάδευση στις 150 rpm. Δείγματα από τις φιάλες λαμβανόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα, διηθούνταν με φίλτρα 0.45 μm μιας χρήσης και αναλύονταν όσον αφορά στο COD τους. Ένα επαναληπτικό πείραμα πραγματοποιήθηκε για κάθε δείγμα που μελετήθηκε και οι μέσες τιμές λαμβάνονταν ως το τελικό αποτέλεσμα. Επίσης, η δοκιμή πραγματοποιήθηκε για δείγματα, που περιείχαν 100 mg/L νατραζίδιο (NaN_3, 99.99%, Sigma-Aldrich), το οποίο είναι παρεμποδιστής της βιολογικής δράσης σκοτώνοντας τους μικροοργανισμούς. Αυτό το δείγμα χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης ώστε να ελεγχθεί πιθανή απομάκρυνση οργανικού φορτίου, που να οφείλεται στην προσρόφηση αυτού πάνω στη βιομάζα παρά στη βιοδιάσπασή του από μικροοργανισμούς.

3.7.10. Βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (BOD_5)

Το βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) ορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για να οξειδώσουν αερόβια τα οργανικά απόβλητα. Το BOD_5 προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μανομετρική μέθοδο (respirometric method) (APHA, 1989), κατά την οποία μετράται η κατανάλωση οξυγόνου μέσω της μείωσης της μερικής πίεσης του οξυγόνου στο εσωτερικό του σφραγισμένου χώρου της μέτρησης κατά τη διάρκεια των 5 ημερών που διαρκεί η μέτρηση. Στην περίπτωση που τα απόβλητα προς μέτρηση είναι ισχυρά τοξικά, προστίθεται 1% v/v ενεργού ιλύος έτσι ώστε να ενισχυθεί η βιολογική δράση των υφιστάμενων μ/ο του αποβλήτου.

3.7.11. Μετρήσεις σε υγρό χρωματογράφο υψήλης απόδοσης (HPLC)

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography-HPLC) επιτρέπει αποδοτικούς διαχωρισμούς και μετρήσεις σε λίγα λεπτά. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση λεπτότατα διαμερισμένου πληρωτικού υλικού στηλών και απαιτεί την εφαρμογή υψηλών πιέσεων και ειδικών συσκευών (Χατζηϊωάννου & Κουππάρης, 1990). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη HPLC της σειράς 6 από την εταιρία SHIMADZU, με χρήση στήλης Nucleisil C_{18}, ανιχνευτή υπεριώδους – ορατού και ως κινητή φάση διάλυμα μίγματος 45% ακετονιτριλίου – 55% οξικού οξέος με ταχύτητα ροής ίση με 0.8 cm^3/min.

3.7.12. Μέτρηση pH, αγωγιμότητας, χρώματος, αρωματικών ενώσεων, ολικών στερεών και υπεροξειδίου του υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα

Όλες οι παρακάτω μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με πρότυπες τεχνικές και διαδικασίες (APHA, 1989).

Μετρήσεις του pH των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν με χρήση ενός ψηφιακού πεχάμετρου, pH Meter 225, της εταιρείας Mettler – Toledo instruments.

Η αγωγιμότητα των υγρών διαλυμάτων μετρήθηκε σε ένα ψηφιακό αγωγιμόμετρο της εταιρείας Mettler – Toledo instruments.

Στα δείγματα που λαμβάνονται, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, μετράται και καταγράφεται το φάσμα της απορρόφησης του διαλύματος στο ορατό μήκος κύματος (400-800 nm), σε φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu, έναντι τυφλού δείγματος με απεσταγμένο νερό. Ο αποχρωματισμός του διαλύματος ορίζεται ως η ποσοστιαία ελάττωση της μετρούμενης απορρόφησης του διαλύματος.

Η απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων των αποβλήτων ορίζεται ως η ποσοστιαία ελάττωση της απορρόφησης στα 254 nm, όπου και ανιχνεύονται οι αρωματικές ενώσεις. Οι μετρήσεις απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν επίσης σε φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu, έναντι τυφλού δείγματος με απεσταγμένο νερό.

Η μέτρηση των ολικών στερεών πραγματοποιήθηκε μετά από διήθηση συγκεκριμένου όγκου του υγρού διαλύματος και ξήρανση του στερεού υπολείμματος στους 100 ^oC για 60 min. Η ποσότητα των στερεών που παρέμειναν στο φίλτρο υποδηλώνει και την περιεκτικότητα του διαλύματος σε ολικά αιωρούμενα στερεά.

Η συγκέντρωση του H_2O_2 μετρήθηκε με ειδικές ταινίες της εταιρίας Merck, (peroxide test strips) στην περιοχή των 0 – 25 και 0 – 100 mg/L.

4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΒΡΩΣΙΜΗΣ ΕΛΙΑΣ

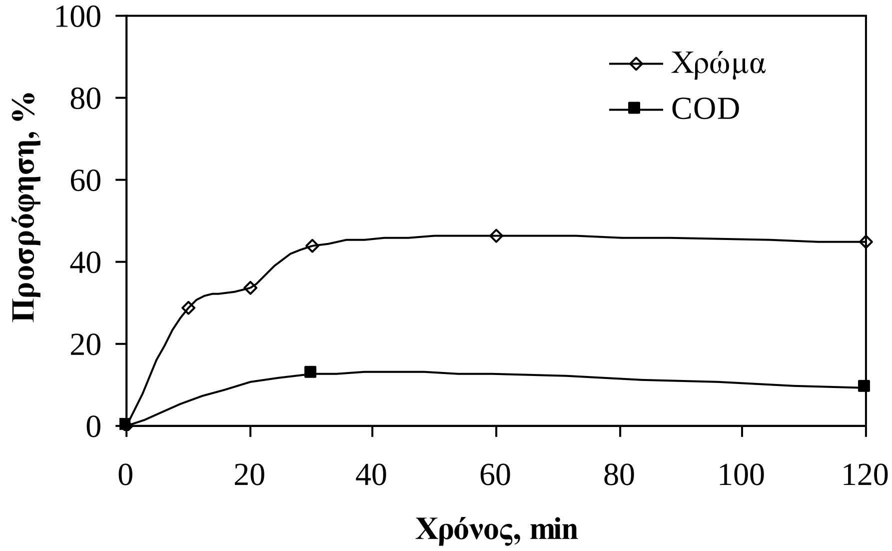
4.1. Συζήτηση-Αποτελέσματα

4.1.1. Μελέτη Προσρόφησης

Αρχικά, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του καταλύτη S-TiO_2, κατά την επεξεργασία αγροβιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε προσθήκη 1 g/L συνθετικού εργαστηριακού καταλύτη (S-TiO_2) σε διάλυμα αποβλήτων (COD_0=1000 mg/L) που προέρχονται από την επεξεργασία βρώσιμης ελιάς, υπό συνεχή ανάδευση και αερισμό. Το σύστημα παρέμεινε στο σκοτάδι (απουσία ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας) για 2 h.

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν (Σχήμα 4.1) φαίνεται ότι η προσροφητική ικανότητα του S-TiO_2 όσον αφορά στους οργανικούς ρύπους είναι μόλις 10% μετά από περίπου 30 min καταλυτικής επεξεργασίας των αποβλήτων. Με άλλα λόγια, εφαρμόζοντας την εξίσωση (2.1) το οργανικό φορτίο, COD, που προσροφάται πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη ισούται με 88 mg/g TiO_2, μετά από 30 min επεξεργασίας. Όσον αφορά στην προσρόφηση του χρώματος, αυτή είναι αρκετά πιο υψηλή στο 44% μετά από 30 min επεξεργασίας. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι μετά τα πρώτα 30 min επεξεργασίας δεν υπήρξε κάποια σημαντική μεταβολή στο βαθμό προσρόφησης των συγκεκριμένων ρύπων. Συνεπώς, η ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης των οργανικών ενώσεων του αποβλήτου πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη TiO_2 επιτυγχάνεται στα πρώτα 30 min της διεργασίας.

Έτσι, σε όλα τα επόμενα πειράματα φωτοκατάλυσης αγροβιομηχανικών αποβλήτων της παρούσας διατριβής, το διάλυμα αποβλήτου μαζί με τον καταλύτη αφήνονται υπό συνεχή ανάδευση και αερισμό στο σκοτάδι για 30 min, ώστε να επιτευχθεί πλήρης ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης των οργανικών ενώσεων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη και στη συνέχεια ακτινοβολούνται από κατάλληλη πηγή οπότε και λαμβάνεται ο χρόνος εκκίνησης της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του αποβλήτου.



Σχήμα 4.1. Ποσοστό προσρόφησης οργανικού φορτίου και χρώματος (απορρόφηση στα 450 nm) πάνω στην επιφάνεια 1 g/L S-TiO_2 κατά την ανάμιξή του με υγρό απόβλητο αρχικού COD_0=1000 mg/L, υπό συνεχή ανάδευση και αερισμό στο σκοτάδι.

4.1.2. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας

4.1.2.1. Τύπος καταλύτη TiO_2

Πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της καταλυτικής δραστικότητας διαφόρων τύπων καταλυτών TiO_2. Η συγκέντρωση του καταλύτη καθώς και η αρχική συγκέντρωση COD του αποβλήτου παρέμεναν σταθερές σε κάθε περίπτωση. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.1, φαίνεται ότι οι καταλύτες Hombicat UV100, Degussa P-25 και S-TiO_2 είναι πιο αποδοτικοί από τους υπόλοιπους όσον αφορά στην απομάκρυνση των COD, TPh και χρώματος. Επιπλέον, καταλύτες TiO_2 με μορφή ανατάσης φαίνονται να είναι πιο αποδοτικοί από ό,τι αυτοί που απαντώνται σε μορφή ρουτιλίου, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων βρώσιμης ελιάς (βλέπε Tronox AK1 και Tronox TR). Το γεγονός αυτό ισχύει γενικότερα καθώς η καλύτερη συμπεριφορά της ανατάσης σε σχέση με το ρουτίλιο αποδίδεται στη διαφορετική θέση της ζώνης αγωγιμότητας (πιο θετική για το ρουτίλιο), στην υψηλότερη ταχύτητα επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών, όταν ο καταλύτης βρίσκεται σε μορφή ρουτιλίου, και στην υψηλότερη ικανότητα της ανατάσης να προσροφεί οξυγόνο εξαιτίας της υψηλότερης πυκνότητας των επιφανειακών ριζών υδροξυλίου (Sclafani & Herrmann, 1996). Έχει αποδειχθεί ότι στις περιπτώσεις όπου ο ρυθμός αντίδρασης των ηλεκτρονίων και των οπών της ζώνης σθένους με τις διάφορες οργανικές ενώσεις είναι πιο γρήγορος από την ταχύτητα επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων με τις οπές, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αυξάνει με αύξηση του εμβαδού της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη (Kaneko & Okura, 2003). Αν ίσχυε αυτό, η αποδόμηση με TiO_2 υπό μορφή ανατάση θα αναμενόταν ταχύτερη από ό,τι υπό μορφή ρουτιλίου καθώς η ανατάση έχει σημαντικά υψηλότερη επιφάνεια από ό,τι το ρουτίλιο. Σε αυτό το σημείο κάποιος μπορεί να υποστηρίξει ότι ο Hombicat UV100 μπορεί πραγματικά να είναι λιγότερο ενεργός από ό,τι η Degussa-P25 και ο S-TiO_2 καθώς έχουν ειδική επιφάνεια, η οποία είναι τουλάχιστον 3-4 φορές χαμηλότερη από αυτή του Hombicat UV100.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, όλα τα επόμενα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τον καταλύτη S-TiO_2 καθώς δόθηκε έμφαση στην απομάκρυνση των TPh.

Πίνακας 4.1. Καταλυτική δραστικότητα διαφόρων καταλυτών TiO_2 (συγκέντρωσης 1 g/L) μετά από 180 min επεξεργασίας αποβλήτου στο φυσικό του pH και με COD_0=2000 mg/L.

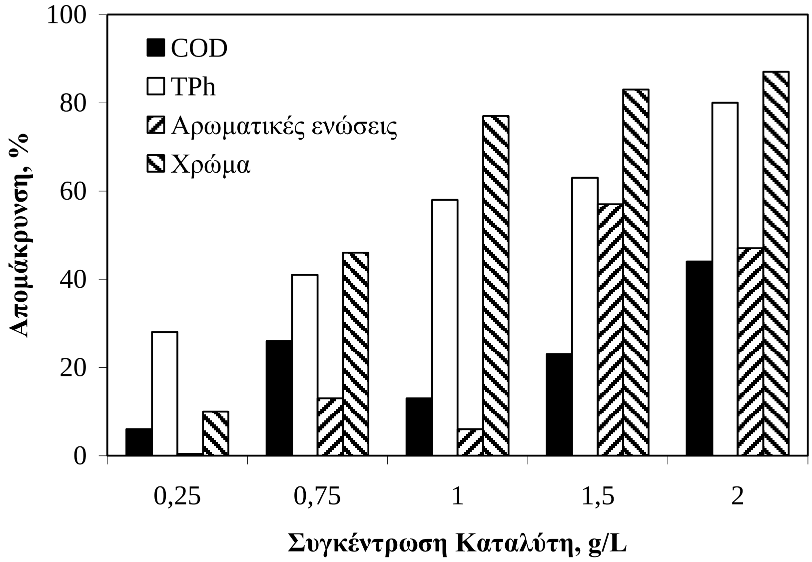
Καταλύτες TiO_2	**COD_0 (g/L)**	**Απομάκρυνση COD (%)**	**Απομάκρυνση TPh (%)**	**Αποχρωματισμός (%)**
Degussa P-25	2	21	33	80
Millenium	2	38	11	12
Tronox AK1	2	11	32	64
Tronox TR	2	3	10	33
Hombicat UV100	2	21	46	83
S-TiO_2	2	13	58	77

4.1.2.2. Παρουσία στερεών

Η περιεκτικότητα των στερεών των υγρών αποβλήτων είναι πιθανό να επηρεάσει την απόδοση της φωτοκατάλυσης, καθώς τα στερεά παρεμποδίζουν τη διάχυση της ακτινοβολίας σε όλο τον όγκο του διαλύματος. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των στερεών, υγρά απόβλητα βρώσιμης ελιάς με COD_0=2000 mg/L, το οποίο αντιστοιχεί σε συγκέντρωση ολικών στερεών ίση με 0.35 g/L, υποβλήθηκε σε διήθηση (διάμετρος φίλτρου 0.45 μm) ώστε να απομακρυνθούν τα εμπεριεχόμενα στερεά και στη συνέχεια υπέστη φωτοκαταλυτική επεξεργασία για 180 min, υπό την προσθήκη 1 g/L S-TiO_2. Σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες η περιεκτικότητα των στερεών του αποβλήτου δεν είχε καμία επίδραση στη μείωση των COD και του χρώματος, η οποία ήταν περίπου 23 και 83%, αντίστοιχα, μετά από 180 min ανεξάρτητα της παρουσίας ή απουσίας στερεών στο απόβλητο. Επιπρόσθετα, η αποδόμηση των TPh και των αρωματικών επηρεάζεται ελάχιστα από τα στερεά του αποβλήτου καθώς οι αντίστοιχες τιμές είναι 61 και 57% παρουσία και 68 και 43% απουσία των ολικών στερεών.

4.1.2.3. Συγκέντρωση του καταλύτη TiO_2

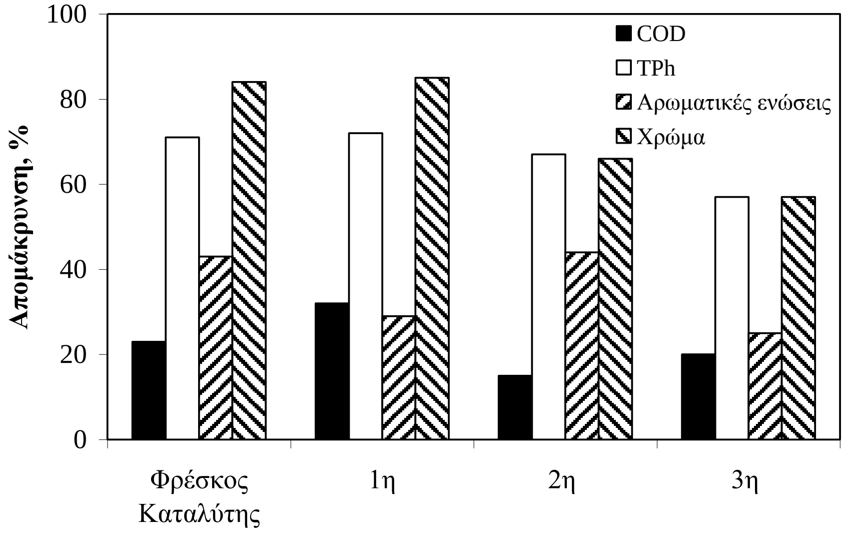
Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρησιμοποιώντας καταλύτη S-TiO_2 σε συγκεντρώσεις 0.25, 0.75, 1, 1.5 και 2 g/L. Τα ποσοστά της απομάκρυνσης όσον αφορά στο COD, TPh, χρώμα και αρωματικά μετά από 180 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτου με pH ίσο με 4.5 φαίνονται στο Σχήμα 4.2. Η αποδόμηση των ολικών φαινολών καθώς και ο αποχρωματισμός του αποβλήτου αυξάνονται σταθερά με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη. Ενδεικτικά, τα ποσοστά απομάκρυνσης των TPh και του χρώματος είναι 28 και 10%, αντίστοιχα, όταν η συγκέντρωση S-TiO_2 είναι ίση με 0.25 g/L, ενώ αυξάνονται στα 80 και 87% παρουσία 2 g/L καταλύτη. Ομοίως, τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD και των αρωματικών ενώσεων αυξάνονται με αύξηση της συγκέντρωσης καταλύτη. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η απομάκρυνση τόσο του COD όσο και των αρωματικών ενώσεων είναι πάντα χαμηλότερη από αυτή των TPh και του χρώματος. Για την υψηλότερη συγκέντρωση καταλύτη που μελετήθηκε (2 g/L TiO_2), η απομάκρυνση του COD και των αρωματικών ήταν 44 και 47% αντίστοιχα, μετά από 180 min επεξεργασίας. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη έως ότου ανέλθει σε μια τιμή, πάνω από την οποία η διάσπαση των οργανικών ενώσεων παραμένει πρακτικά αμετάβλητη (Hermann, 2005). Αυτό το κρίσιμο σημείο εμφανίζεται για συγκέντρωση καταλύτη S-TiO_2 μεγαλύτερη των 2 g/L, και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η γεωμετρία του αντιδραστήρα, οι συνθήκες λειτουργίας, το μήκος κύματος και η ένταση του φωτός και αντιστοιχεί στο σημείο εκείνο όπου ολόκληρη η καταλυτική επιφάνεια είναι πλήρως ακτινοβολημένη.



Σχήμα 4.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του S-TiO_2 στη μείωση των COD, TPh, αρωματικών και του χρώματος μετά από 180 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτου με COD_0=2000 mg/L στο φυσικό του pH.

4.1.2.4. Επαναχρησιμοποίηση καταλύτη TiO_2

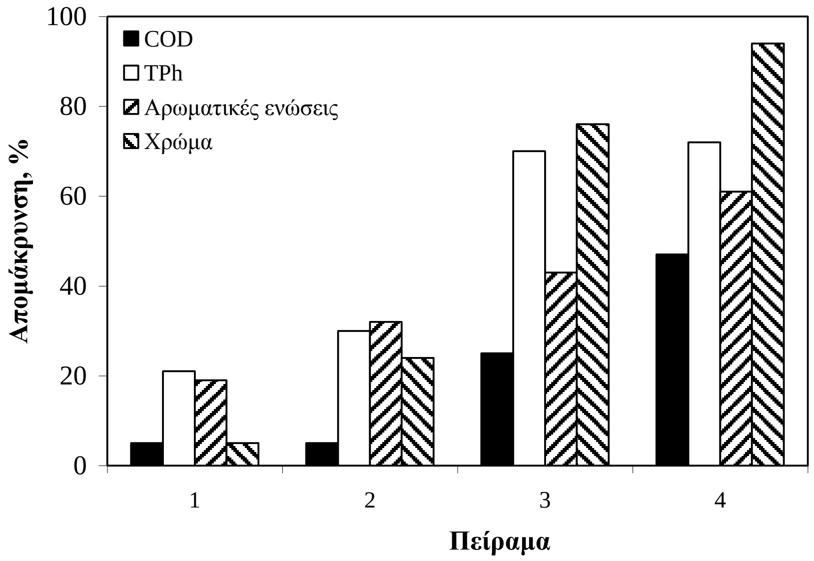
Η πιθανότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη στην ετερογενή φωτοκατάλυση είναι σημαντική καθώς μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στη μείωση του λειτουργικού κόστους της διεργασίας, καθιστώντας τη φωτοκατάλυση μία ελκυστική μέθοδο για την επεξεργασία αγροβιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Αναλυτικότερα, ο ίδιος καταλύτης 1.5 g/L S-TiO_2 χρησιμοποιήθηκε σε τέσσερα διαδοχικά πειράματα φωτοκατάλυσης προκειμένου να μελετηθεί η δραστικότητά του κατά την επαναχρησιμοποίησή του. Συγκεκριμένα, στο τέλος του πρώτου πειράματος, όπου χρησιμοποιήθηκε φρέσκος καταλύτης, το διάλυμα του αποβλήτου υπέστη φυγοκέντρηση στις 3000 rpm για 20 min και το υπερκείμενο υγρό απομακρύνθηκε προσεχτικά. Νέο διάλυμα αποβλήτου, το οποίο είχε προηγουμένως διηθηθεί ώστε να απομακρυνθούν τα εμπεριεχόμενα στερεά (αυτό έγινε ώστε να αποφευχθεί τυχόν συσσώρευση στερεών στο αντιδρών διάλυμα οπότε και πρόσμιξή αυτών στον ανακτημένο καταλύτη), προστέθηκε στον αντιδραστήρα μαζί με τον φυγοκεντρισμένο στερεό καταλύτη S-TiO_2. Όλα τα επόμενα διαδοχικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν με την ίδια διαδικασία. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3, η απόδοση του καταλύτη S-TiO_2 μειώθηκε καθώς ο καταλύτης έχασε περίπου το 15, 20 και 30% της φωτοκαταλυτικής του δραστικότητας από την πρώτη έως την τελευταία επαναχρησιμοποιήσή του όσον αφορά στην απομάκρυνση των TPh, αρωματικών και χρώματος, αντίστοιχα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τα ενεργά κέντρα του φρέσκου καταλύτη προοδευτικά καταλαμβάνονται από μη αντιδρώντα μόρια που παραμένουν στο διάλυμα αποβλήτου και παραπροϊόντα των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των ενεργών κέντρων του καταλύτη που είναι διαθέσιμα για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Επιπρόσθετα, η απενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να οφείλεται, έως ένα σημείο τουλάχιστον, στο γεγονός ότι κατά την ακτινοβολία η ανατάση του S-TiO_2 μετασχηματίζεται μερικώς σε ρουτίλιο (Dominguez et al., 1998). Ακόμη, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι στις παρούσες πειραματικές συνθήκες λειτουργίας το ρουτίλιο είναι λιγότερο ενεργό από ό,τι η ανατάση, μπορεί εύκολα να εξηγηθεί η μειωμένη φωτοκαταλυτική δραστικότητα του S-TiO_2 κατά την επαναχρησιμοποίησή του.



Σχήμα 4.3. Επίδραση της 1ης, 2ης και 3ης επαναχρησιμοποίησης 1.5 g/L S-TiO_2 φρέσκου καταλύτη, στην απομάκρυνση των COD, TPh, αρωματικών και χρώματος μετά από 180 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτου με COD_0=2000 mg/L, στο φυσικό του pH.

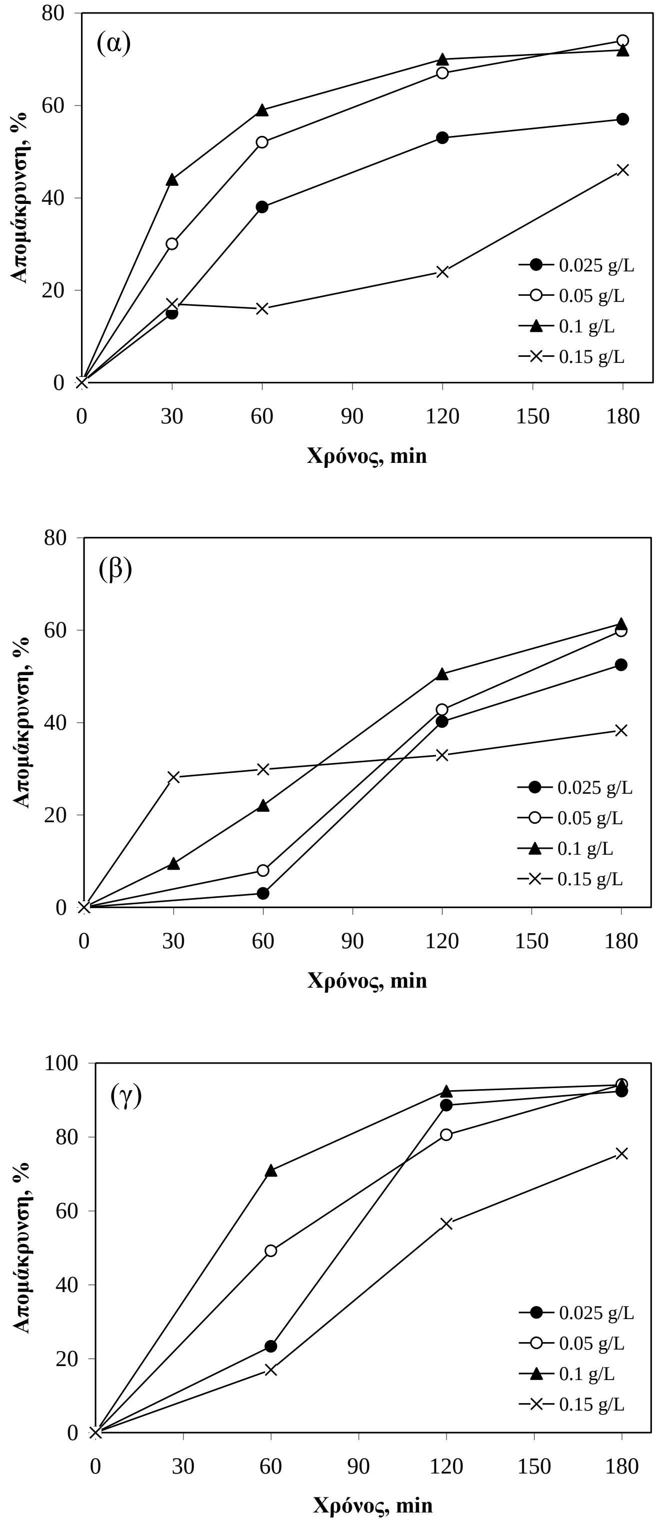
4.1.2.5. Προσθήκη H_2O_2

Εν συνεχεία, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην επεξεργασία υγρών απόβλητων. Στο Σχήμα 4.4 φαίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των COD, TPh, αρωματικών και χρώματος μετά από 180 min επεξεργασίας και για διάφορες συνθήκες λειτουργίας. Παρατηρείται ότι η προσθήκη H_2O_2 στο σκοτάδι είχε ως αποτέλεσμα τη σχεδόν μηδενική απομάκρυνση του COD και του χρώματος ενώ σημειώθηκε περίπου 20% μείωση των TPh και των αρωματικών ενώσεων. Από την άλλη πλευρά, όταν το διάλυμα αποβλήτου ακτινοβολείται παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου και απουσία καταλύτη, περίπου 30% των TPh και αρωματικών ενώσεων διασπάται και σημειώνεται περίπου 25% αποχρωματισμός του αποβλήτου ενώ η απομάκρυνση του COD παραμένει πρακτικά σταθερή, μετά από 180 min επεξεργασίας. Αυτή η βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι διάφορες αρωματικές ενώσεις που απαντώνται στα αγροβιομηχανικά υγρά απόβλητα είναι δυνατόν να υποστούν απευθείας φωτοδιάσπαση από UV-A ακτινοβολία καθώς απορροφούν, σε ορισμένο βαθμό, σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 300 nm (Silva et al., 2007b). Πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι φωτοχημική διάσπαση του H_2O_2 σε ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες θα μπορούσαν να αυξήσουν την απόδοση της χημικής οξείδωσης των αποβλήτων είναι απίθανο να λάβει χώρα σε σημαντικό βαθμό καθώς το υπεροξείδιο του υδρογόνου δεν απορροφά σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 290 nm. Τελικά, η φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την επεξεργασία βρώσιμης ελιάς, υπό την παρουσία 0.1 g/L H_2O_2, είχε ως αποτέλεσμα την σημαντική απομάκρυνση των COD, TPh και αρωματικών ενώσεων (> 50 % για όλες τις περιπτώσεις) καθώς και τον σχεδόν πλήρη αποχρωματισμό του αποβλήτου μετά από 180 min επεξεργασίας, βελτιώνοντας έτσι την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.



Σχήμα 4.4. Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην απομάκρυνση των COD, TPh, αρωματικών ενώσεων και χρώματος μετά από 180 min επεξεργασίας αποβλήτου με COD_0=1000 mg/L και στο φυσικό του pH. Πείραμα 1: [H_2O_2]=0.1 g/L, [S-TiO_2]=0 g/L, στο σκοτάδι, Πείραμα 2: [H_2O_2]=0.1 g/L, [S-TiO_2]=0 g/L, υπό UV-A ακτινοβολία, Πείραμα 3: [H_2O_2]=0 mg/L, [S-TiO_2]=1 g/L, υπό UV-A ακτινοβολία, Πείραμα 4: [H_2O_2]=0.1 g/L, [S-TiO_2]=1 g/L, υπό UV-A ακτινοβολία.

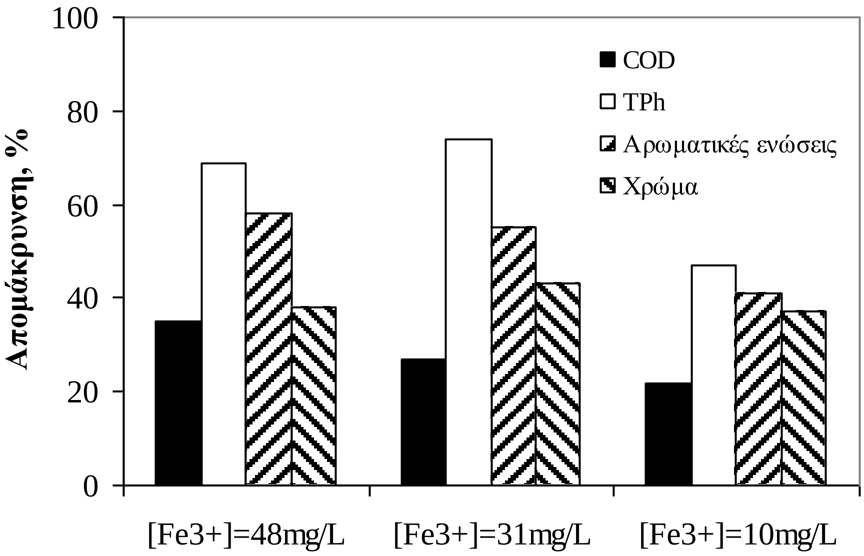
Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου στην περιοχή των 0.025 – 0.15 g/L (Σχήμα 4.5). Παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου μέχρι τα 0.1 g/L, αυξάνεται και η απόδοση της διεργασίας όσον αφορά στην απομάκρυνση των TPh, αρωματικών ενώσεων και του χρώματος. Παρόλα αυτά, περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου (από 0.1 σε 0.15 g/L), επηρεάζει αρνητικά την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μειώνοντας τα ποσοστά μείωσης όλων των δεικτών ρύπανσης. Για παράδειγμα, η τελική απομάκρυνση COD του αποβλήτου (μετά από 180 min επεξεργασίας) ήταν 18, 34 και 47% κατά την προσθήκη 0.025, 0.05 και 0.1 g/L H_2O_2 αντίστοιχα, ενώ μειώθηκε στο 10% παρουσία 0.15 g/L H_2O_2 στο απόβλητο. Γενικά, το υπεροξείδιο του υδρογόνου ενισχύει την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων καθώς μπορεί να αντιδράσει με τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους και τα ανιόντα ριζών υπεροξειδίου παράγοντας ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (Parsons, 2004). Παρόλα αυτά το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί (α) να οξειδωθεί απευθείας από τις οπές της ζώνης σθένους προς οξυγόνο και πρωτόνια και (β) να αντιδράσει με ρίζες υδροξυλίου (Parsons, 2004). Και στις δύο περιπτώσεις το υπεροξείδιο του υδρογόνου δεσμεύει τις φωτο-παραγόμενες οξειδωτικές ενώσεις (οπές της ζώνης σθένους, ρίζες υδροξυλίου), οι οποίες θα μπορούσαν σε άλλη περίπτωση να οξειδώσουν τους οργανικούς ρύπους. Αυτό το φαινόμενο είναι πιθανό να συμβεί σε σημαντικό βαθμό για υψηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 οπότε και να εξηγηθεί η μειωμένη δραστικότητα που παρατηρήθηκε κατά την προσθήκη 0.15 g/L H_2O_2.



Σχήμα 4.5. Μείωση των (α) TPh, (β) αρωματικών ενώσεων και (γ) χρώματος συναρτήσει του χρόνου, κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτου με COD_0=1000 mg/L, παρουσίας 1 g/L S-TiO_2, στο φυσικό του pH και για διάφορες συγκεντρώσεις H_2O_2.

4.1.2.6. Προσθήκη [Fe^{3+}]

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων προκειμένου να μελετηθεί η χρήση τρισθενούς σιδήρου, υπό τη μορφή εξαένυδρου τριχλωριούχου σιδήρου ($FeCl_3.6H_2O$) ως καταλύτη στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αγροβιομηχανικών αποβλήτων. Έτσι, διάλυμα αποβλήτου COD_0=1000 mg/L αναμίχθηκε με 10, 31 και 48 mg/L [Fe^{3+}]. Στο Σχήμα 4.6 φαίνεται ότι η απόδοση της διεργασίας αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του Fe^{3+} στα απόβλητα όσον αφορά στην απομάκρυνση COD και αρωματικών ενώσεων. Από την άλλη πλευρά, παρατηρείται μια ελαφρά μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης των TPh και του χρώματος των αποβλήτων για συγκεντρώσεις [Fe^{3+}]>31 mg/L.



Σχήμα 4.6. Επίδραση της συγκέντρωσης του [Fe^{3+}] στη μείωση των COD, TPh, αρωματικών ενώσεων και του χρώματος μετά από 180 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτου με COD_0=1000 mg/L, στο φυσικό του pH.

Είναι γνωστό ότι η φωτοκαταλυτική επεξεργασία, με χρήση τρισθενούς σιδήρου ως καταλύτη μπορεί να συνδυαστεί με την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου κάνοντας χρήση των πλεονεκτημάτων της αντίδρασης φωτο-Fenton. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ετερογενούς φωτοκατάλυσης η βέλτιστη συγκέντρωση H_2O_2 εκτιμήθηκε στα 100 mg/L, πραγματοποιήθηκε ένα τελευταίο πείραμα ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου κατά την ομογενή φωτοκαταλυτική επεξεργασία των αποβλήτων με χρήση τρισθενούς σιδήρου. Ωστόσο, δεν χρησιμοποιήθηκε η βέλτιστη συγκέντρωση των 48 mg/L Fe^{3+}, αλλά η ελάχιστη (10 mg/L Fe^{3+}). Αυτό βασίστηκε στο γεγονός ότι αν η ποσότητα του σιδήρου είναι μεγάλη στο αντιδρών διάλυμα τότε είναι απαραίτητη η δημιουργία ενός σταδίου διαχωρισμού του σιδήρου από τα υγρά απόβλητα μετά το πέρας της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας και πριν την απόρριψη αυτών στο περιβάλλον (Malato et al., 2003). Συνήθως οι ενδεδειγμένες συγκεντρώσεις σιδήρου δεν είναι πολύ υψηλότερες από τα όρια που θέτει η νομοθεσία για απευθείας διάθεση υγρών αποβλήτων που εμπεριέχουν ενώσεις σιδήρου σε έναν αστικό βιολογικό καθαρισμό. Αυτές είναι της τάξης των 0.1 mg/L και διαφέρουν ανάλογα με τη νομοθεσία κάθε χώρας (Gernjak et al., 2003). Επομένως, επιλέχθηκε η χαμηλότερη συγκέντρωση σιδήρου με τέτοιο τρόπο ώστε να παρέχει ικανοποιητικούς ρυθμούς αντίδρασης (όχι τους υψηλότερους) ώστε να εκτιμηθεί η απόδοση της διεργασίας υπό την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου. Παρατηρήθηκε ότι κατά την προσθήκη 100 mg/L H_2O_2 σε απόβλητα (COD_0=1000 mg/L) που περιέχουν 10 mg/L Fe^{3+}, τα ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων αυξάνονται σημαντικά από 47% ($UV/FeCl_3$) σε 80% ($UV/FeCl_3/H_2O_2$) για τις TPh, από 41% σε 56% για τις αρωματικές ενώσεις και από 37% σε 73% για το χρώμα. Η απομάκρυνση του COD παραμένει πρακτικά σταθερή στο 20% περίπου ανεξάρτητα της παρουσίας ή όχι του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Συμπερασματικά, στον Πίνακα 4.2 φαίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης όσον αφορά στο COD, TPh, χρώμα και αρωματικές ενώσεις για όλες τις παραπάνω φωτοκαταλυτικές διεργασίες που μελετήθηκαν. Είναι λοιπόν προφανές ότι η επεξεργασία $UV/TiO_2/H_2O_2$ υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την επεξεργασία βρώσιμης ελιάς σημείωσε την υψηλότερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση COD, TPh, χρώματος και αρωματικών ενώσεων σε σχέση με τις υπόλοιπες φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Πίνακας 4.2. Σύγκριση φωτοκαταλυτικών διεργασιών, όσον αφορά στην απομάκρυνση COD, TPh, χρώματος και αρωματικών ενώσεων, μετά το πέρας 180 min επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από βρώσιμη ελιά (COD_0=1000 mg/L).

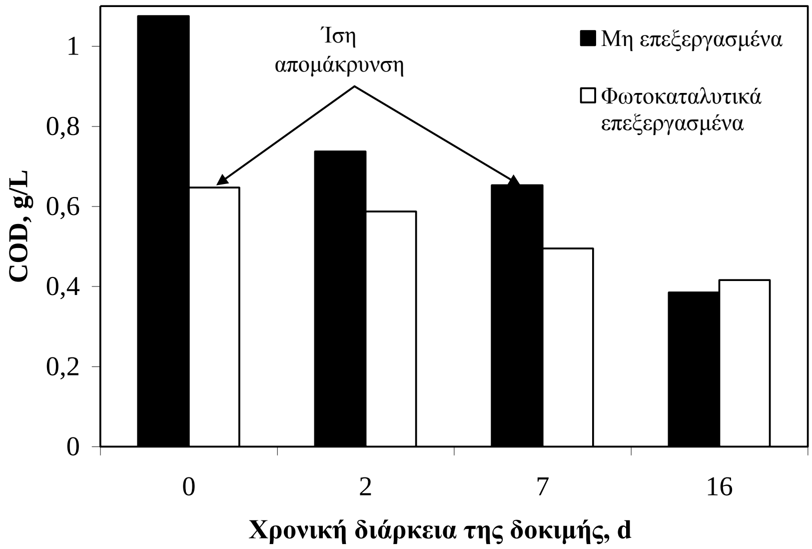
Φωτοκαταλυτική διεργασία	Απομάκρυνση COD, %	Απομάκρυνση TPh, %	Απομάκρυνση αρωματικών, %	Απομάκρυνση χρώματος, %
Fe^{3+}/UV	23	47	41	37
$Fe^{3+}/UV/H_2O_2$	20	80	56	73
$TiO_2/UV/H_2O_2$	47	72	61	94
TiO_2/UV	25	70	43	76

4.2.3. Μελέτη βιοαποδομησιμότητας

Ο συνδυασμός των ΠΟΜΑ με άλλες μεθόδους επεξεργασίας ώστε να επιτευχθεί μία ολοκληρωμένη διαχείριση αγροβιομηχανικών υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς γίνεται ολοένα και επιτακτικότερος. Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας, οι βιολογικές είναι οι πιο πιθανές να παίξουν έναν σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Για αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκαν μελέτες βιοαποδομησιμότητας και τοξικότητας ώστε να εκτιμηθεί η δυνατότητα βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, πριν και μετά το πέρας των χημικών μεθόδων αντιρύπανσης που μελετήθηκαν. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε ανακινούμενες φιάλες ώστε να μελετηθεί η αερόβια βιοαποδόμηση των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την επεξεργασία βρώσιμης ελιάς, αρχικού COD_0=1000 mg/L, πριν και μετά από 180 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας, παρουσία 1 g/L S-TiO_2, σε φυσικό pH, και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4.7.

Όπως είναι φανερό, τα μη επεξεργασμένα απόβλητα είναι μερικώς βιοαποδομήσιμα αερόβια. Μετά από 16 ημέρες διάρκειας της δοκιμής η μείωση του COD ήταν 65%. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η προσρόφηση οργανικών ενώσεων πάνω στη βιομάζα είναι σε κάθε περίπτωση χαμηλότερη από 20%. Συνεπώς, η μείωση COD που παρατηρείται για τα δείγματα αποβλήτου, μετά από 16 ημέρες επώασης αποδίδεται κυρίως στη βιοαποδόμηση του οργανικού περιεχομένου των υγρών αποβλήτων από τη μη εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ. Σχετικές επιστημονικές μελέτες (Beltran-Heredia et al., 2000a) αναφέρουν ότι τα απόβλητα βρώσιμης ελιάς με αρχικό COD στην κλίμακα 1.6 – 5.6 g/L αποδομήθηκαν από εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ επιτυγχάνοντας 73 – 81% μείωση COD μετά από 5 – 6 ημέρες υδραυλικού χρόνου παραμονής σε έναν αναδευόμενο επωαστήρα. Από την άλλη πλευρά, (Borja et al., 1994) επιτεύχθηκε >90% ανοργανοποίηση σε μια διεργασία ενεργού ιλύος (χρησιμοποιώντας εγκλιματισμένους μικροοργανισμούς) κατά την επεξεργασία αποβλήτων βρώσιμης ελιάς με αρχικό COD εύρους τιμών 0.7 – 2.2 g/L και 0.4 ημέρες χρόνου παραμονής. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν κατά την αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων πράσινης, βρώσιμης ελιάς (Aggelis et al., 2001).

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι 180 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας έχουν ως αποτέλεσμα την κατά 35% απομάκρυνση του COD, το οποίο μπορεί να επιτευχθεί μετά από 7 ημέρες αερόβιας βιοαποδόμησης. Ωστόσο, τα φωτοκαταλυτικά επεξεργασμένα απόβλητα φαίνεται να είναι λιγότερο αερόβια βιοαποδομήσιμα από ότι τα μη επεξεργασμένα καθώς μόνο περίπου 35% του οργανικού φορτίου μειώνεται μετά από 16 ημέρες διάρκειας της δοκιμής. Τόσο ο συνδυασμός (180 min φωτοκατάλυσης και στη συνέχεια αερόβια επεξεργασία) όσο και η άμεση αερόβια επεξεργασία έδωσαν συγκριτικά μία μείωση του COD της τάξης του 60-65%. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το οργανικό φορτίο που παραμένει στα υγρά απόβλητα μετά από τη φωτοκαταλυτική του επεξεργασία περιέχει χαμηλότερη μεταβολική αξία για τους μικροοργανισμούς από ό,τι τα μη επεξεργασμένα απόβλητα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η φωτοκατάλυση, η οποία είναι μία μη επιλεκτική οξειδωτική διεργασία, μπορεί να επιφέρει ανεπιθύμητα αποτελέσματα καταστρέφοντας τις περισσότερες από τις βιοαποδομήσιμες ενώσεις που αρχικά απαντώνται στα απόβλητα. Επίσης, μία άλλη εξήγηση μπορεί να δοθεί βάσει του γεγονότος ότι είναι πιθανή η παραγωγή πολλών τοξικών και λιγότερο βιοαποδομήσιμων παραπροϊόντων κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων οξείδωσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα μη επεξεργασμένα απόβλητα εμπεριέχουν περίπου 2.5 g/L NaCl. Τα ιόντα χλωρίου που υπάρχουν στο διάλυμα μπορούν φωτοκαταλυτικά να οξειδωθούν από τις οπές της ζώνης σθένους προς ελεύθερες ρίζες χλωρίου, οι οποίες είναι υψηλά ενεργές οδηγώντας στο σχηματισμό χλωριούχων ριζών όπως $Cl_2^{\bullet-}$ και $ClHO^{\bullet-}$, καθώς και στον σχηματισμό χλωριούχων οργανικών ενώσεων (Abdullah, 1990; Kiwi et al., 2000). Αυτές οι χημικές ενώσεις είναι γνωστές για την τοξικότητά τους προς τους μικροοργανισμούς της ενεργού ιλύος (Tchobanoglous et al., 2004).



Σχήμα 4.7. Μεταβολή του COD με τον χρόνο κατά τη διάρκεια πειραμάτων σε ανακινούμενες φιάλες για τα μη επεξεργασμένα και τα φωτοκαταλυτικά επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, που προέρχονται από την κατεργασία βρώσιμης ελιάς.

4.2. Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία βρώσιμης ελιάς. Παρατηρήθηκε ότι η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από το είδος του καταλύτη. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε ένας νέος καταλύτης S-TiO_2, ο οποίος επέδειξε υψηλότερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση των TPh από ό,τι οι υπόλοιποι εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες TiO_2, που μελετήθηκαν. Επίσης, η φωτοκαταλυτική απόδοση εξαρτάται από την συγκέντρωση και την προσθήκη οξειδωτικού μέσου όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου ή ο τρισθενής σίδηρος. Τελικά, η βέλτιστη απόδοση της διεργασίας όσον αφορά στην απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων παρατηρήθηκε κατά τη φωτοκατάλυση υγρών αποβλήτων με COD_0=1000 mg/L, παρουσία [S-TiO_2]=1 g/L και [H_2O_2]=0.1 g/L, οπότε επιτεύχθηκε 47, 72, 94 και 61% απομάκρυνση των COD, TPh, χρώματος και αρωματικών ενώσεων, αντίστοιχα.

Γενικά, και ανεξάρτητα από τις πειραματικές συνθήκες λειτουργίας, η ευκολία απομάκρυνσης των δεικτών ρύπανσης που απαντώνται στα εν λόγω απόβλητα, κατά φθίνουσα σειρά είναι: αποχρωματισμός ≥ απομάκρυνση TPh > απομάκρυνση αρωματικών > απομάκρυνση COD. Ο αποχρωματισμός του αποβλήτου μπορεί να επιτευχθεί σχετικά εύκολα και αυτό συνοδεύεται από αρκετά υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των φαινολικών ενώσεων. Πρέπει να σημειωθεί ότι το χρώμα των υγρών αποβλήτων βρώσιμης ελιάς και παρόμοιων αγροβιομηχανικών αποβλήτων συνδέεται, σε ένα μεγάλο βαθμό, με το πολυφαινολικό κλάσμα που εμπεριέχεται σε αυτά τα απόβλητα.

Από την άλλη πλευρά, πλήρης ανοργανοποίηση δεν μπορεί να επιτευχθεί υποδηλώνοντας ότι το απόβλητο περιλαμβάνει διάφορες τάξεις ενώσεων, οι οποίες δεν υφίστανται εύκολα ολική οξείδωση.

Τόσο τα μη επεξεργασμένα απόβλητα όσο και τα φωτοκαταλυτικά επεξεργασμένα βιοαποδομούνται αερόβια από μη εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ. Παρόλα αυτά, η βιοαποδόμηση των μη επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων είναι τρεις φορές πιο γρήγορη από ό,τι αυτή των επεξεργασμένων, υποδηλώνοντας ότι η χημική προ-επεξεργασία μπορεί να διασπά κυρίως τα πιο βιοαποδομήσιμα συστατικά των αποβλήτων ή και να παράγει λιγότερο βιοαποδομήσιμες ενδιάμεσες ενώσεις. Υπό αυτά τα δεδομένα, ένα σχέδιο επεξεργασίας το οποίο περιλαμβάνει φωτοκατάλυση ακολουθούμενη από βιολογικό στάδιο οξείδωσης μπορεί να μην είναι κατάλληλο για αυτό τον τύπο αποβλήτου.

Από την άλλη πλευρά, η φωτοκαταλυτική οξείδωση είναι τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους πιο γρήγορη από τη βιολογική οξείδωση προκειμένου να επιτευχθούν συγκρίσιμα επίπεδα αποδόμησης με τα μη επεξεργασμένα υγρά απόβλητα.

5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

5.1. Συζήτηση-Αποτελέσματα

5.1.1. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην απομάκρυνση του COD

Στην παρούσα εργασία, εφαρμόστηκε ένας παραγοντικός σχεδιασμός των πειραμάτων με τη βοήθεια του οποίου μελετήθηκαν πέντε ανεξάρτητες μεταβλητές, οι οποίες θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Αυτές ήταν η αρχική συγκέντρωση COD των αποβλήτων, η συγκέντρωση του καταλύτη TiO_2, το αρχικό pH διαλύματος, ο χρόνος επεξεργασίας και η παρουσία του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Οι τιμές που επιλέχθηκαν για τις ανεξάρτητες μεταβλητές και τα αποτελέσματα που προέκυψαν όσον αφορά στις δύο εξαρτημένες μεταβλητές της συγκέντρωσης του COD που απομακρύνεται σε mg/L (εξαρτημένη μεταβλητή Y_1) και της συγκέντρωσης των TPh που απομακρύνονται σε mg/L (εξαρτημένη μεταβλητή Y_2) φαίνονται στον Πίνακα 5.1. Ο Πίνακας 5.1 επίσης δείχνει τα ποσοστά απομάκρυνσης των COD, TPh και χρώματος από το απόβλητο.

Η στατιστική επεξεργασία των εξαρτημένων μεταβλητών Y_1 και Y_2 σύμφωνα με τη μέθοδο του παραγοντικού σχεδιασμού περιλαμβάνει την εκτίμηση της μέσης επίδρασης, των κύριων επιδράσεων της κάθε μιας ανεξάρτητης παραμέτρου καθώς και των δύο ή μεγαλύτερων τάξεων αλληλεπιδράσεων, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 5.2.

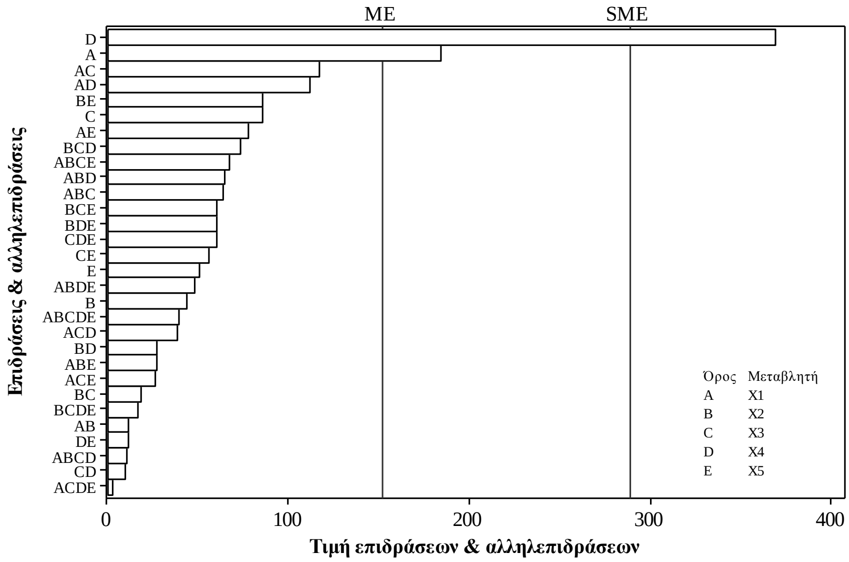
Πίνακας 5.1. Πειράματα πλήρους 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού. Συντελεστές απόκρισης Y_1: mg/L COD που απομακρύνονται, Y_2: mg/L των TPh που απομακρύνονται και ποσοστά απομάκρυνσης των COD, TPh και χρώματος.

Αριθμός πειράματος	X_1 $[COD]_0$, mg/L	X_2 $[TiO_2]$, g/L	X_3 pH	X_4 Χρόνος επεξεργασίας, h	X_5 $[H_2O_2]$, mg/L	Y_1 Μείωση COD, mg/L	Y_2 Μείωση TPh, mg/L	% Απομάκρυνση COD	% Απομάκρυνση TPh	% Απομάκρυνση χρώματος
1	1000	2	7	1	500	286	72	29	77	95
2	1000	2	7	4	500	906	102	92	99	99
3	5100	0.5	7	1	0	790	49	15	11	9
4	1000	0.5	4.8	1	500	382	67	37	73	89
5	5100	0.5	7	1	500	400	144	8	27	38
6	5100	2	4.8	4	500	950	73	18	20	61
7	5100	0.5	7	4	0	860	155	17	34	28
8	5100	2	4.8	1	500	730	78	15	22	46
9	5100	2	7	1	0	370	66	7	12	18
10	5100	0.5	7	4	500	550	282	11	53	50
11	5100	2	7	1	500	390	78	8	19	63
12	5100	2	7	4	500	810	169	17	42	74
13	1000	2	4.8	4	0	412	75	42	85	93
14	1000	0.5	7	4	0	758	101	74	99	95
15	5100	0.5	4.8	4	500	950	205	19	43	58
16	1000	0.5	7	1	0	256	57	25	61	77
17	5100	2	4.8	1	0	630	125	12	24	39
18	5100	2	4.8	4	0	970	322	18	63	66
19	1000	2	7	1	0	254	67	25	55	76
20	1000	0.5	7	1	500	288	67	32	73	96
21	1000	0.5	7	4	500	820	109	91	99	99
22	1000	2	4.8	4	500	752	101	81	99	94
23	1000	0.5	4.8	4	500	798	104	78	99	93
24	1000	0.5	4.8	1	0	78	72	7	60	70
25	1000	2	4.8	1	500	360	70	39	71	82
26	1000	0.5	4.8	4	0	918	113	92	95	96
27	5100	0.5	4.8	1	500	660	126	13	27	47
28	5100	2	7	4	0	570	216	11	41	43
29	1000	2	4.8	1	0	252	43	26	49	64
30	5100	0.5	4.8	1	0	550	89	11	18	45
31	1000	2	7	4	0	636	102	62	85	97
32	5100	0.5	4.8	4	0	920	134	18	27	52

Πίνακας 5.2. Μέση και κύριες επιδράσεις των ανεξάρτητων μεταβλητών και οι δύο και μεγαλύτερης τάξης αλληλεπιδράσεις τους για τις εξαρτημένες μεταβλητές Y_1 και Y_2 του πλήρους 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού.

	Τιμή της επίδρασης	
	Μείωση COD	**Μείωση TPh**
Μέση επίδραση	601.75	113.53
Κύριες επιδράσεις		
x_1	184	61.81
x_2	-43.75	-7.19
x_3	-85.5	2.44
x_4	369	68.31
x_5	50.5	3.81
Αλληλεπιδράσεις δεύτερης ταξης		
$x_1\ x_2$	11.25	0.06
$x_1\ x_3$	-117	-1.56
$x_1\ x_4$	-111.5	31.81
$x_1\ x_5$	-78	-3.94
$x_2\ x_3$	-18.75	-4.31
$x_2\ x_4$	-27.25	1.81
$x_2\ x_5$	85.75	-37.94
$x_3\ x_4$	-9.5	11.19
$x_3\ x_5$	-56	22.44
$x_4\ x_5$	11	-12.94
Αλληλεπιδράσεις τρίτης τάξης		
$x_1\ x_2\ x_3$	-63.75	-13.81
$x_1\ x_2\ x_4$	64.75	6.31
$x_1\ x_2\ x_5$	26.75	-44.69
$x_1\ x_3\ x_4$	-38.00	9.94
$x_1\ x_3\ x_5$	-26.50	24.44
$x_1\ x_4\ x_5$	1.50	-11.44
$x_2\ x_3\ x_4$	73.25	-4.81
$x_2\ x_3\ x_5$	60.25	4.19
$x_2\ x_4\ x_5$	60.30	-20.44
$x_3\ x_4\ x_5$	60.00	8.69
Αλληλεπιδράσεις τετάρτης τάξης		
$x_1\ x_2\ x_3\ x_4$	-10.75	-4.06
$x_1\ x_2\ x_3\ x_5$	67.25	14.19
$x_1\ x_2\ x_4\ x_5$	-47.75	-20.44
$x_1\ x_3\ x_4\ x_5$	2.50	8.94
$x_2\ x_3\ x_4\ x_5$	-16.75	8.69
Αλληλεπιδράσεις πέμπτης τάξης		
$x_1\ x_2\ x_3\ x_4\ x_5$	39.25	9.44
Lenth's PSE	73.69	13.03
ME	152.1	26.89
SME	289.23	51.14

Το διάγραμμα Pareto που αφορά στην απομάκρυνση του COD φαίνεται στο Σχήμα 5.1. Παρατηρείται ότι υπάρχει μόνο μία στατιστικά σημαντική επίδραση και αυτή είναι ο χρόνος επεξεργασίας. Η αρχική συγκέντρωση COD, η παρουσία οξειδωτικού μέσου, η συγκέντρωση του καταλύτη και το αρχικό pH των αποβλήτων καθώς και όλες οι αλληλεπιδράσεις δεύτερης ή και μεγαλύτερης τάξης δεν είναι σημαντικές και μπορούν να εξηγηθούν ως λευκός θόρυβος. Η επίδραση του χρόνου επεξεργασίας είναι θετική (Πίνακας 5.2) υποδηλώνοντας ότι πιθανή αύξηση της τιμής της αυξάνει το ποσό του COD που απομακρύνεται. Η ασθενώς θετική, αλλά μη σημαντική, επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανοργανοποίηση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου μπορεί να οφείλεται στο χαμηλό λόγο των συγκεντρώσεων H_2O_2/COD στο διάλυμα αποβλήτου. Με άλλα λόγια, οι πρόσθετες οξειδωτικές ενώσεις, οι οποίες προκύπτουν από τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου οδηγούν σε υπολογίσιμη αλλά μικρή ενίσχυση της απομάκρυνσης COD από τα απόβλητα.



Σχήμα 5.1. Διάγραμμα Pareto των επιδράσεων για την απομάκρυνση του COD. Γραμμές αναφοράς στα ME και SME.

Ο ρυθμός οξείδωσης των οργανικών ενώσεων γενικά αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης του TiO_2 στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Η αύξηση του ρυθμού οξείδωσης ανέρχεται μέχρι μίας τιμής, πάνω από την οποία περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη έχει πρακτικά μηδαμινή επίδραση στην απομάκρυνση των οργανικών ρύπων. Σε αυτή την τιμή ουσιαστικά όλα τα μόρια του καταλύτη είναι πλήρως ακτινοβολημένα. Στις υψηλότερες συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 τα υπεράριθμα μόρια του, παρεμποδίζουν τη διείσδυση της ακτινοβολίας σε όλο τον όγκο του διαλύματος του αποβλήτου, έχοντας ως αποτέλεσμα την πρακτικά μηδαμινή περαιτέρω απομάκρυνση των οργανικών ρύπων. Επιπρόσθετα, σε υψηλές συγκεντρώσεις καταλύτη η διάσπαση μπορεί να μειωθεί εξαιτίας της αυξημένης ανάκλασης του φωτός (Silva et al., 2007a). Από το διάγραμμα Pareto που αφορά στην απομάκρυνση του COD προκύπτει ότι το εύρος τιμών συγκέντρωσης καταλύτη που διερευνήθηκε στην παρούσα σειρά πειραμάτων βρίσκονται μέσα σε αυτή την περιοχή, όπου δηλαδή η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της συγκέντρωσης καταλύτη. Οπότε και φαίνεται ότι (Πίνακας 5.2) η συγκέντρωση του TiO_2 έχει μία μικρή, αρνητική αλλά όχι στατιστικά σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση του COD. Επίσης, η μεταβολή του pH από 4.8 σε 7 επιφέρει μία σχεδόν μηδενική επίδραση στη διεργασία, γεγονός το οποίο είναι σύμφωνο με αποτελέσματα, τα οποία έχουν δημοσιευτεί σε προηγούμενη εργασία (Silva et al., 2007a), όπου παρατηρήθηκε ότι η απόδοση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας συνθετικών υγρών αποβλήτων ελαιουργείου δεν επηρεάζεται από το αρχικό pH του διαλύματος όταν αυτό κυμαίνεται από 3.5 εώς 8. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι το σημείο μηδενικής φόρτισης για τον καταλύτη TiO_2 της Degussa P-25 είναι σε pH=6.8. Για τις τιμές pH, οι οποίες μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, η κατάσταση ιονισμού του καταλύτη παραμένει σταθερή (θετικά φορτισμένη) και συνεπώς δε θα επηρεάζει το βαθμό προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.

Βάσει των μεταβλητών, οι οποίες είναι στατιστικά σημαντικές, αναπτύχθηκε ένα εμπειρικό μοντέλο που περιγράφει την απομάκρυνση του COD (εξαρτημένη μεταβλητή Y_1), και το οποίο φαίνεται παρακάτω:

$$Y_1 = 601.75 + 184.5X_4 \quad (5.1)$$

όπου Y_1 είναι η μάζα του COD που απομακρύνεται (mg/L), X_i είναι οι μετασχηματισμένες μορφές των ανεξάρτητων μεταβλητών. Οι συντελεστές που εμφανίζονται στην εξίσωση (5.1) είναι το μισό των υπολογισμένων επιδράσεων, καθώς μία αλλαγή από το X=-1 στο X=1 είναι μία διαφορά δύο μονάδων στον άξονα των X. Το μοντέλο προβλέπει μία γραμμική εξάρτηση της μάζας του COD που οξειδώνεται με τις λειτουργικές μεταβλητές της διεργασίας.

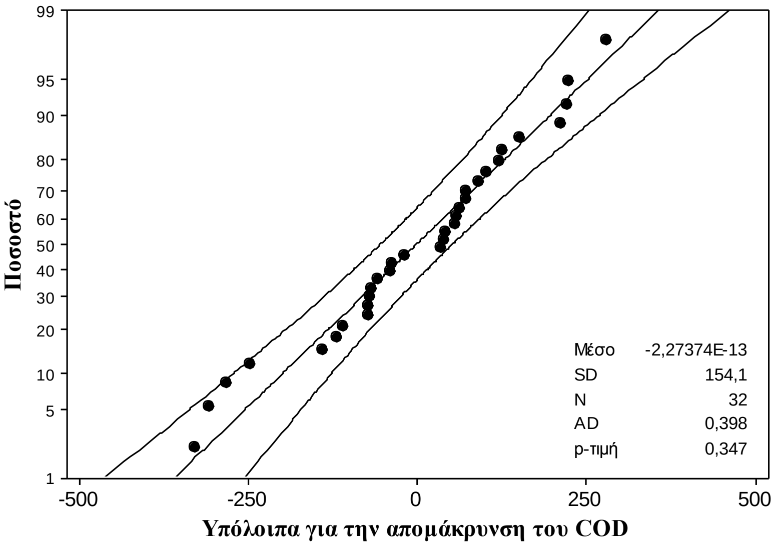
Εφαρμόζοντας τους κατάλληλους μετασχηματισμούς και αντικαθιστώντας την εξίσωση (3.3) στην (5.1) προκύπτει η παρακάτω εμπειρική εξίσωση, η οποία παρέχει την τελική τιμή COD σε mg/L, υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου αρχικού COD_0, μετά από φωτοκαταλυτική τους επεξεργασία για χρόνο t:

$$COD = -294.25 + COD_0 - 123t \quad (5.2)$$

όπου COD_0: COD αποβλήτων σε χρόνο t=0 (mg/L),

t: ο χρόνος επεξεργασίας (h)

Η αξιοπιστία του παραπάνω μαθηματικού μοντέλου βασίστηκε στον υπολογισμό των υπολοίπων, τα οποία εκφράζονται ως τις πειραματικές μείον τις προβλεπόμενες από το μοντέλο τιμές, για τις δύο εξαρτημένες μεταβλητές. Οι τιμές των υπολοίπων αναπαριστώνται γραφικά σε ένα διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.2. Για την περίπτωση της απομάκρυνσης COD όλα τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται κοντά στην ευθεία γραμμή και μέσα στα όρια των γραμμών που ορίζουν το διάστημα εμπιστοσύνης του 95%. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι τα υπόλοιπα ακολουθούν μια κανονική κατανομή με μέσες τιμές κοντά στο μηδέν. Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις, συμπεραίνεται ότι η προσαρμογή των πειραματικών τιμών στο εμπειρικό μοντέλο που αναπτύχθηκε είναι πολύ καλή καθώς οι παρατηρούμενες διαφορές μεταξύ τους (υπόλοιπα) μπορούν να εξηγηθούν ως λευκός θόρυβος για διάστημα εμπιστοσύνης 95%.



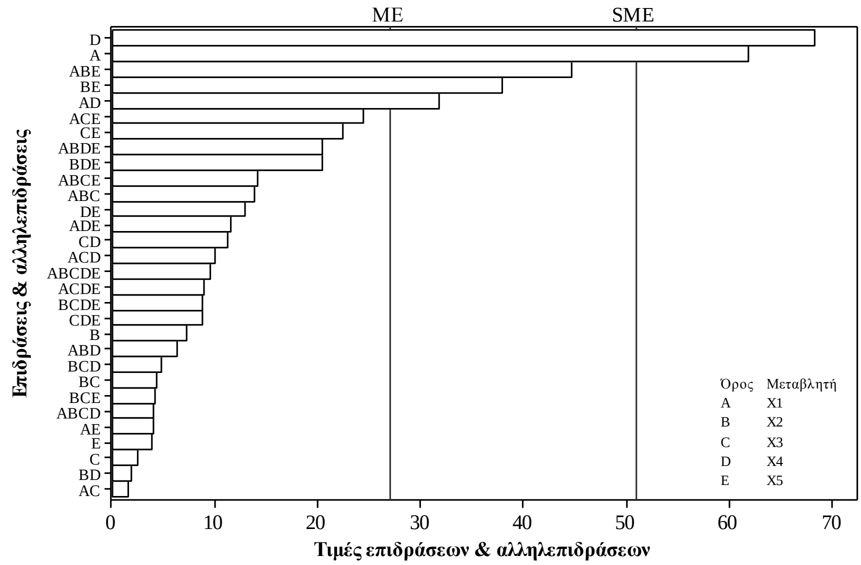
Σχήμα 5.2. Διάγραμμα κανονικής κατανομής των υπολοίπων, για 95% διάστημα εμπιστοσύνης, για τον παράγοντα απόκρισης Y_1.

Παρόλο που η πλήρης κινητική μελέτη των αντιδράσεων ήταν εκτός των σκοπών της παρούσας εργασίας, έγινε μια προσπάθεια εκτίμησης της τάξης της αντίδρασης βάσει των ποσοστών απομάκρυνσης του COD (από τα δεδομένα του Πίνακα 5.1). Έτσι, αν η αντίδραση ήταν πρώτης τάξης, η απομάκρυνση του COD θα παρέμενε σταθερή για όλα τα πειράματα που πραγματοποιούνται στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας αλλά έχουν διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις COD. Αντιθέτως, αν η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης τότε ενδεχόμενη αύξηση του αρχικού COD θα έχει ως αποτέλεσμα την αντιστρόφως ανάλογη μείωση της απομάκρυνσης COD.

Στις περισσότερες των περιπτώσεων (δηλαδή για τα πειράματα 1 και 11, 2 και 12, 5 και 20, 6 και 22, 7 και 14, 9 και 19, 15 και 23, 26 και 32, 28 και 31 του Πίνακα 5.1) αύξηση του COD_0 κατά 5 φορές (δηλαδή από 1000 στα 5100 mg/L) επιφέρει μείωση της απομάκρυνσης COD κατά 4-5 φορές περίπου, υποδηλώνοντας ότι η φαινομενική τάξη της αντίδρασης είναι κοντά στη μηδενική.

5.1.2. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην απομάκρυνση των TPh

Όσον αφορά στην απομάκρυνση των TPh, το διάγραμμα Pareto (Σχήμα 5.3) δείχνει ότι ο χρόνος επεξεργασίας και το αρχικό COD των αποβλήτων έχουν σημαντική θετική επίδραση κατά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.



Σχήμα 5.3. Διάγραμμα Pareto των επιδράσεων για την απομάκρυνση των TPh. Γραμμές αναφοράς στα ME και SME.

Η παρακάτω εμπειρική εξίσωση περιγράφει την απομάκρυνση των πολυφαινολικών ενώσεων σε mg/L (εξαρτημένη μεταβλητή Y_2), συναρτήσει των στατιστικά σημαντικών επιδράσεων:

$$Y_2 = 113.53 + 34.16X_4 + 30.91X_1 \qquad (5.3)$$

όπου Y_2 είναι η μάζα των TPh που απομακρύνονται (mg/L), X_i είναι οι μετασχηματισμένες μορφές των ανεξάρτητων μεταβλητών σύμφωνα με την εξίσωση (3.3).

Εφαρμόζοντας τους κατάλληλους μετασχηματισμούς προκύπτει η παρακάτω εμπειρική εξίσωση, η οποία περιγράφει την τελική τιμή TPh σε mg/L, υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, αρχικού COD_0 και TPh_0, μετά από φωτοκαταλυτική τους επεξεργασία για χρόνο t:

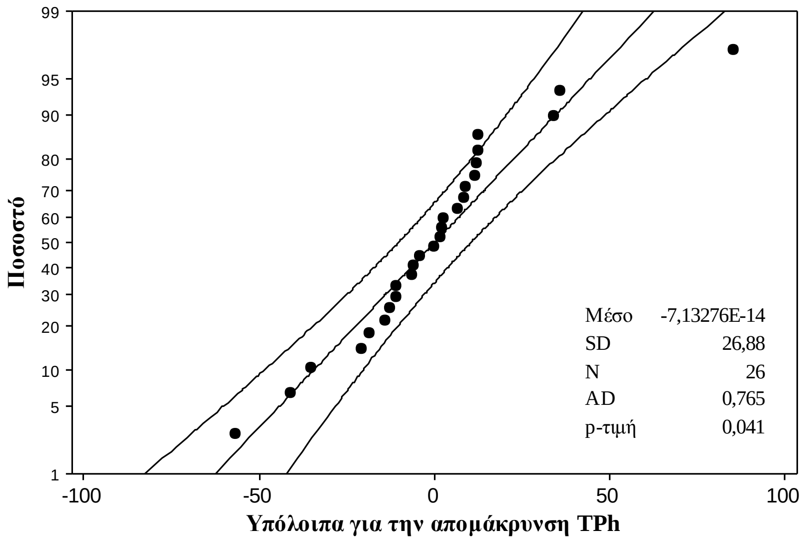
$$TPh = -10.61 + TPh_0 - 0.015COD_0 - 22.77t \qquad (5.4)$$

όπου COD_0: COD αποβλήτων σε χρόνο t=0 (mg/L),

TPh_0: TPh αποβλήτων σε χρόνο t=0 (mg/L),

t: ο χρόνος επεξεργασίας (h)

Η αξιοπιστία του μαθηματικού μοντέλου βασίστηκε στον υπολογισμό των υπολοίπων, οι τιμές των οποίων αναπαριστώνται γραφικά σε ένα διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.4. Για την περίπτωση της απομάκρυνσης των TPh κάποια από τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται εκτός των γραμμών που ορίζουν το διάστημα εμπιστοσύνης του 95%. Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η προσαρμογή των πειραματικών τιμών στο εμπειρικό μοντέλο που αναπτύχθηκε (Εξίσωση 5.4) δεν είναι τόσο καλή για διάστημα εμπιστοσύνης 95%.



Σχήμα 5.4. Διάγραμμα κανονικής κατανομής των υπολοίπων, για 95% διάστημα εμπιστοσύνης, για τον παράγοντα απόκρισης Y_2.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι οι εξισώσεις (5.4) και (5.2) ισχύουν για τις πειραματικές συνθήκες λειτουργίας με τιμές, οι οποίες να κυμαίνονται μέσα στην περιοχή που μελετήθηκε. Για παράδειγμα, αν πραγματοποιηθούν πειράματα με pH να κυμαίνεται από 2 εώς 12 (αντί για 4.8 – 7) και συγκεντρώσεις H_2O_2 εώς 5000 mg/L (αντί για 500 mg/L), θα είχαν εξαχθεί πιθανώς διαφορετικά συμπεράσματα και εμπειρικές εξισώσεις. Δεδομένου λοιπόν του γεγονότος ότι τα εμπειρικά μοντέλα αφορούν αυστηρά τιμές συνθηκών λειτουργίας που κυμαίνονται στην περιοχή που μελετήθηκε, η επιλογή αυτών των τιμών είναι υψίστης σημασίας. Σχετικά με την επιλεγόμενη τιμή pH είναι λογική καθώς τα απόβλητα ελαιουργείου είναι συνήθως όξινα (pH = 4 - 5) και τείνουν να γίνουν ουδέτερα κατά την αραίωση τους (pH = 6 - 7), ανάλογα με το βαθμό αραίωσης που υφίστανται κάθε φορά. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός αυτό η ρύθμιση του pH σε ισχυρά όξινες ή βασικές συνθήκες κρίθηκε μη σκόπιμη και δεν μελετήθηκε. Από την άλλη πλευρά, η επίδραση του H_2O_2 στην απόδοση της διεργασίας και ειδικά στην απομάκρυνση του COD, μπορεί να υποτιμήθηκε καθώς ο λόγος H_2O_2/COD στο απόβλητο είναι πιθανότατα χαμηλός, καλύπτοντας έτσι όποια πιθανή θετική επίδραση. Ωστόσο, δουλεύοντας σε υψηλότερους λόγους H_2O_2/COD, θα προέκυπταν άλλα ζητήματα όπως το επιπλέον κόστος για την αγορά μεγαλύτερης ποσότητας χημικού αντιδραστηρίου H_2O_2, η ανάγκη απομάκρυνσης από τα απόβλητα ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου που πιθανώς δεν αντέδρασε, και η πιθανή παρεμποδιστική δράση της περίσσειας H_2O_2 στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Με βάση το γεγονός ότι οι TPh μετρούνται ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος, η στοιχειομετρία της αντίδρασης οξείδωσής τους προς CO_2 και H_2O υπαγορεύει ότι 100 mg γαλλικού οξέος απαιτούν 102 mg οξυγόνου για την πλήρη οξείδωσή τους. Επομένως, η στήλη των Y_2 στον Πίνακα 5.1 πρακτικά αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του COD που οξειδώνεται εξαιτίας των πολυφαινολικών ενώσεων, οι οποίες εμπεριέχονται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου. Συγκρίνοντας τα Y_1 και Y_2 φαίνεται ότι η διεργασία της ετερογενούς (TiO_2) φωτοκατάλυσης είναι μία μη επιλεκτική διεργασία οξείδωσης που διασπά ταυτόχρονα με τις TPh και άλλες οργανικές ενώσεις.

Όσον αφορά στον αποχρωματισμό του αποβλήτου, αυτός λαμβάνει χώρα κυρίως κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας της επεξεργασίας, για όλες σχεδόν τις πειραματικές συνθήκες. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1, ο αποχρωματισμός του αποβλήτου είναι πάντοτε υψηλότερος του 80% και στις περισσότερες περιπτώσεις ξεπερνά το 95%, για τις χαμηλές συγκεντρώσεις αρχικού COD. Αντίθετα, στις υψηλές συγκεντρώσεις COD_0 (5100 mg/L) η απομάκρυνση του χρώματος κυμαίνεται από 40 εώς 70%. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι ο πλήρης αποχρωματισμός συμπέφτει με υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των TPh, υποδηλώνοντας ότι το σκούρο χρώμα των αποβλήτων ελαιοτριβείου οφείλεται κυρίως στην παρουσία πολυφαινολικών ενώσεων και παραγώγων πολυμερών τους.

5.1.3. Τοξικότητα

Τα μη επεξεργασμένα απόβλητα ελαιοτριβείου βρέθηκαν ισχυρά τοξικά στους μικροργανισμούς *V. fischeri* με EC_{50}=12%. Η μεταβολή της τοξικότητας των δειγμάτων παρατηρήθηκε ότι εξαρτάται ισχυρά από το οργανικό φορτίο που παραμένει στα υγρά απόβλητα μετά το πέρας της επεξεργασίας του. Για παράδειγμα, για τις πειραματικές συνθήκες του πειράματος 23 (από τον Πίνακα 5.1), το διάλυμα αποβλήτου μετά τη φωτοκαταλυτική του επεξεργασία (με εναπομείνουσα συγκέντρωση COD=200 mg/L) προέκυψε μη τοξικό και αυτό μπορεί να αποδοθεί στην πλήρη απομάκρυνση των TPh. Αντιθέτως, όταν το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε για απόβλητα αρχικού COD ίσο με 5100 mg/L (πείραμα 15), η οικοτοξικότητα των τελικών αποβλήτων παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη (EC_{50}=15%) από την αρχική, υποδηλώνοντας ότι το υπολειμματικό COD=4150 mg/L στο επεξεργασμένο διάλυμα αποβλήτου, το οποίο εμπεριέχει περίπου 200 mg/L TPh, αποτελείται από διάφορες τοξικές ενώσεις.

5.2. Συμπεράσματα

Βάσει της στατιστικής προσέγγισης που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, παρατηρήθηκε ότι τόσο η απομάκρυνση του COD όσο και των TPh επηρεάζονται θετικά κυρίως από τον χρόνο επεξεργασίας του αποβλήτου. Επίσης, το αρχικό COD του αποβλήτου έχει θετική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας. Όλες οι άλλες μεταβλητές που μελετήθηκαν δεν είχαν καμία στατιστικά σημαντική επίδραση στις εξαρτημένες μεταβλητές που αφορούσαν στην απομάκρυνση των COD και TPh. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για συνθήκες λειτουργίας που ευνοούν την φωτοκαταλυτική διεργασία, δηλαδή μετά από 4 h επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με COD_0=5100 mg/L, στο φυσικό τους pH, απουσία H_2O_2, υπό την προσθήκη 2 g/L TiO_2, παρατηρήθηκε μείωση των COD, TPh και του χρώματος κατά 18, 63 και 66%.

Επιπρόσθετα, αναπτύχθηκαν απλά εμπειρικά μοντέλα ποσοτικοποιώντας με ικανοποιητική ακρίβεια την απομάκρυνση των COD και TPh συναρτήσει των πιο σημαντικών στατιστικώς επιδράσεων, στην περιοχή τιμών των συνθηκών λειτουργίας που μελετήθηκαν. Αυτά τα μοντέλα μπορούν να αποτελέσουν ένα χρήσιμο εργαλείο για τη μετάβαση της διεργασίας από την εργαστηριακή σε πιλοτική ή ακόμη και βιομηχανική κλίμακα.

Οι μετρήσεις τοξικότητας μετά το πέρας 4 h φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με COD_0=1000 mg/L έδειξαν ότι αυτά ήταν σχεδόν μη τοξικά. Ωστόσο, η τοξικότητα αποβλήτων με COD_0=5100 mg/L μειώθηκε ελάχιστα μετά το πέρας 4 h επεξεργασίας, υποδηλώνοντας ότι το υπολειμματικό COD=4150 mg/L στο επεξεργασμένο διάλυμα αποβλήτου, το οποίο εμπεριέχει περίπου 200 mg/L TPh, αποτελείται από διάφορες τοξικές ενώσεις.

6. ΥΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

6.1. Συζήτηση - Αποτελέσματα

6.1.1. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην απομάκρυνση του COD

Η μελέτη των πειραματικών συνθηκών που επηρεάζουν την υγρή οξείδωση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια μίας στατιστικής προσέγγισης. Αυτή βασίστηκε σε έναν παραγοντικό σχεδιασμό πειραμάτων, ο οποίος επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων για την επίδραση της κάθε μίας μεταβλητής με έναν σχετικά μικρό αριθμό πειραμάτων (Box et al., 2005). Εν προκειμένω, μελετήθηκαν πέντε ανεξάρτητες μεταβλητές, οι οποίες θα μπορούσαν να επηρεάσουν την απόδοση της υγρής οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Αυτές ήταν η αρχική συγκέντρωση COD του αποβλήτου, η θερμοκρασία της αντίδρασης, το αρχικό pH του διαλύματος, ο χρόνος επεξεργασίας και η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Οι τιμές που επιλέχθηκαν για τις ανεξάρτητες μεταβλητές φαίνονται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1. Τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών του πλήρη 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού.

Επίπεδο τιμής	X_1 $[COD]_0$, mg/L	X_2 Θερμοκρασία, ^oC	X_3 pH_0	X_4 $[H_2O_2]$, mg/L	X_5 Χρόνος επεξεργασίας, h
-	1000	140	4.8	0	1
+	4500	180	7	500	4

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν όσον αφορά στις δύο εξαρτημένες μεταβλητές, δηλαδή στη συγκέντρωση του COD που απομακρύνεται σε mg/L (εξαρτημένη μεταβλητή Y_1) και στη συγκέντρωση των TPh που απομακρύνονται σε mg/L (εξαρτημένη μεταβλητή Y_2) φαίνονται στον Πίνακα 6.2. Σε αυτόν φαίνονται επίσης τα ποσοστά απομάκρυνσης των COD, TPh και χρώματος καθώς και το ποσό του υπολειμματικού H_2O_2 μετά το πέρας της επεξεργασίας.

Οι τιμές της μέσης επίδρασης καθώς και των κύριων ή των αλληλεπιδράσεών τους φαίνονται στον Πίνακα 6.3.

Πίνακας 6.2. Πίνακας σχεδιασμού του πλήρους 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού και οι εκτιμώμενες εξαρτημένες μεταβλητές, ποσοστά απομάκρυνσης των COD, TPh, και του χρώματος καθώς και η υπολειμματική συγκέντρωση H_2O_2 στα υγρά απόβλητα μετά το πέρας της επεξεργασίας τους.

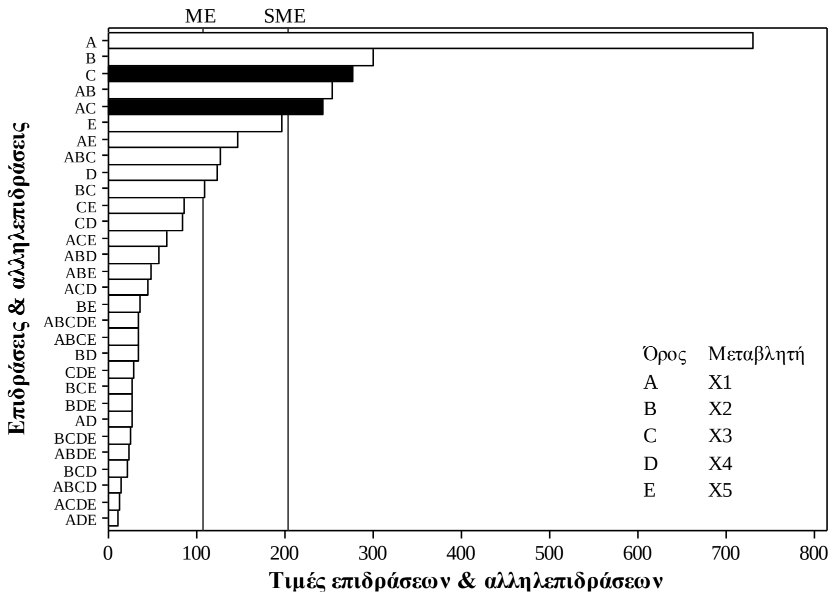
Αριθμός πειράματος	X_1 $[COD]_0$, mg/L	X_2 Θερμοκρασία, °C	X_3 pH_0	X_4 $[H_2O_2]$, mg/L	X_5 Χρόνος επεξεργασίας, h	Y_1 Μείωση COD, mg/L	Y_2 Μείωση TPh, mg/L	% Απομάκρυνση COD	% Απομάκρυνση TPh	% Απομάκρυνση χρώματος	$[H_2O_2]$ Μετά το πέρας της επεξεργασίας, mg/L
1	+	-	+	-	+	550	391	11	94	90	0
2	+	+	+	-	-	770	246	17	88	77	0
3	+	-	+	+	+	720	352	15	97	93	3
4	-	+	+	+	-	288	83	31	99	100	3
5	-	-	-	+	-	260	19	26	83	98	10
6	+	-	-	-	-	370	258	11	68	-311	0
7	-	+	-	+	+	396	105	39	100	100	0
8	-	+	-	-	+	186	55	21	60	100	0
9	+	+	-	-	-	1370	348	35	98	91	0
10	-	-	-	-	+	156	55	18	83	93	0
11	-	+	+	-	+	196	107	21	100	100	0
12	+	-	-	-	+	970	319	29	84	-24	0
13	+	-	+	-	-	410	349	8	84	59	0
14	-	+	-	-	-	88	14	10	89	100	0
15	-	+	+	-	-	140	96	15	98	100	0
16	-	-	-	+	+	332	31	33	100	94	0.5
17	+	-	+	+	-	430	316	9	87	81	10
18	-	-	+	-	+	150	73	15	94	100	0
19	+	-	-	+	+	1290	284	27	85	82	0
20	+	+	-	+	-	1480	434	30	95	63	0
21	+	+	+	-	+	1080	268	23	95	97	0
22	-	-	+	+	-	218	44	21	98	100	50
23	-	+	+	+	+	298	92	32	100	100	0
24	+	-	-	+	-	610	220	13	66	3	0
25	-	-	+	-	-	88	69	9	88	82	0
26	-	+	-	+	-	316	97	31	99	99	1
27	+	+	+	+	-	750	371	16	96	85	10
28	-	-	-	-	-	124	41	14	61	-300	0
29	+	+	-	-	+	1660	350	43	100	100	0
30	+	+	-	+	+	1890	463	38	85	85	0
31	-	-	+	+	+	208	30	20	91	100	1
32	+	+	+	+	+	780	388	17	100	95	5

Πίνακας 6.3. Μέση και κύριες επιδράσεις των ανεξάρτητων μεταβλητών και των δύο ή και υψηλότερης τάξης αλληλεπιδράσεων του πλήρους 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού, όσον αφορά στις εξαρτημένες μεταβλητές Y_1 και Y_2.

	Τιμή της επίδρασης	
	Μείωση COD (Y_1)	**Μείωση TPh (Y_2)**
Μέση επίδραση	580.4	201.9
Κύριες επιδράσεις		
x_1	730.4	267.44
x_2	300.1	45.81
x_3	-276.4	7.19
x_4	122.4	13.94
x_5	196.9	18.19
Αλληλεπιδράσεις 2ης τάξης		
$x_1\ x_2$	253.6	1.56
$x_1\ x_3$	-242.4	-6.56
$x_1\ x_4$	-26.1	23.44
$x_1\ x_5$	146.9	15.94
$x_2\ x_3$	-109.1	-42.44
$x_2\ x_4$	-33.9	46.31
$x_2\ x_5$	-36.4	-9.19
$x_3\ x_4$	-83.9	-4.31
$x_3\ x_5$	-85.9	-2.31
$x_4\ x_5$	-1.6	1.94
Αλληλεπιδράσεις 3ης τάξης		
$X_1\ x_2\ x_3$	-127.1	-38.69
$X_1\ x_2\ x_4$	-57.4	27.31
$X_1\ x_2\ x_5$	-47.4	-7.44
$X_1\ x_3\ x_4$	-44.9	10.19
$X_1\ x_3\ x_5$	-65.4	-2.56
$X_1\ x_4\ x_5$	10.4	0.44
$X_2\ x_3\ x_4$	-22.1	-1.69
$X_2\ x_3\ x_5$	26.9	8.06
$X_2\ x_4\ x_5$	-26.4	4.81
$X_3\ x_4\ x_5$	-29.4	-5.81
Αλληλεπιδράσεις 2ης τάξης		
$x_1\ x_2\ x_3\ x_4$	-14.1	7.31
$x_1\ x_2\ x_3\ x_5$	34.4	-1.19
$x_1\ x_2\ x_4\ x_5$	-22.4	-1.69
$x_1\ x_3\ x_4\ x_5$	-11.9	0.69
$x_2\ x_3\ x_4\ x_5$	-24.1	-2.69
Five-factor Interactions		
$x_1\ x_2\ x_3\ x_4\ x_5$	-34.6	-0.19
Lenth's PSE	51.56	7.22
ME	106.43	14.9
SME	202.38	28.33

Ένα πλεονέκτημα του παραγοντικού σχεδιασμού είναι ο προσδιορισμός των σημαντικών επιδράσεων και η ποσοτικοποίηση αυτών. Για την εκτίμηση της σημαντικότητας των επιδράσεων των κύριων μεταβλητών και των αλληλεπιδράσεών τους, όπου δεν υπάρχουν επαναληπτικά πειράματα, χρησιμοποιείται η μέθοδος του Lenth (Lenth, 1989). Μια πολύ χρήσιμη γραφική απεικόνιση των επιδράσεων και της σημαντικότητάς τους μπορεί να αποδοθεί χρησιμοποιώντας τα διαγράμματα Pareto των επιδράσεων. Το διάγραμμα Pareto απεικονίζει τις απόλυτες τιμές των επιδράσεων στον άξονα των συνιστωσών καθώς και τις γραμμές αναφοράς, οι οποίες χαράσσονται στα όρια σφάλματος ME και SME. Το διάγραμμα

Pareto που αφορά στην απομάκρυνση του COD φαίνεται στο Σχήμα 6.1. Υπάρχουν πέντε μεταβλητές, οι οποίες είναι μεγαλύτερες από το όριο σφάλματος SME, εκ των οποίων οι τρεις είναι θετικές. Αυτό σημαίνει ότι αύξηση της τιμής αυτών των μεταβλητών επιφέρει αύξηση στο ποσό του COD που οξειδώθηκε. Αναμφίβολα, η πιο σημαντική θετική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας είναι το αρχικό COD του αποβλήτου. Επίσης, η θερμοκρασία της αντίδρασης έχει θετική επίδραση υποδηλώνοντας ότι η απομάκρυνση του COD αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Αντιθέτως, η επίδραση του αρχικού pH του αποβλήτου έχει αρνητική επίδραση όσον αφορά την απομάκρυνση του COD, οπότε πιθανή μείωση της τιμής του επιφέρει αύξηση στο ποσό του COD που οξειδώνεται.



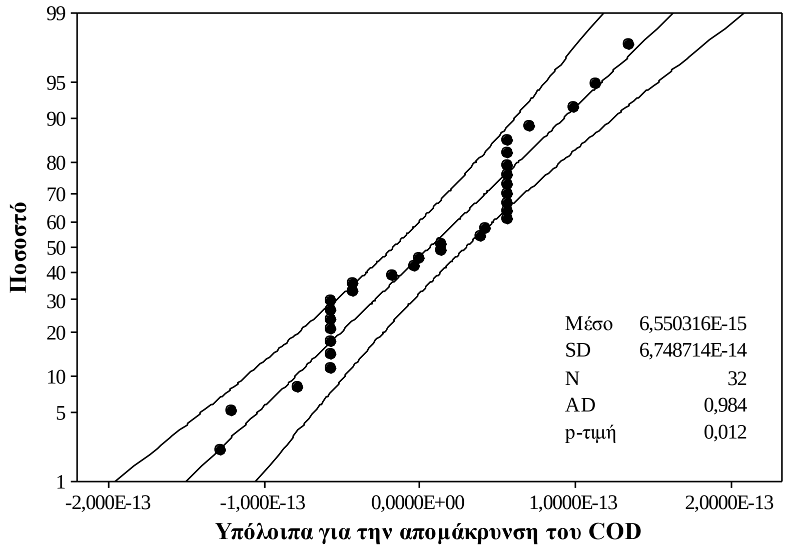
Σχήμα 6.1. Διάγραμμα Pareto των επιδράσεων στην απομάκρυνση του COD για τον πλήρη 2^5 παραγοντικό σχεδιασμό. Μαύρες ράβδοι: σημαντικές αρνητικές επιδράσεις.

Βάσει των μεταβλητών και αλληλεπιδράσεων, οι οποίες είναι στατιστικά σημαντικές, αναπτύχθηκε το παρακάτω μοντέλο το οποίο περιγράφει τη μείωση του COD συναρτήσει των στατιστικά σημαντικών επιδράσεων:

$$Y_1 = 580.4 + 365.2X_1 + 150.1X_2 - 138.2X_3 + 126.8X_1X_2 - 121.2X_1X_3 \quad (6.1)$$

όπου Y_1 είναι η μάζα του COD που οξειδώθηκε (mg/L), X_i είναι οι μετασχηματισμένες τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών.

Η αξιοπιστία του παραπάνω μαθηματικού μοντέλου βασίστηκε στον υπολογισμό των υπολοίπων, τα οποία εκφράζονται ως τις πειραματικές μείον τις προβλεπόμενες από το μοντέλο τιμές, για τις δύο εξαρτημένες μεταβλητές. Οι τιμές των υπολοίπων και για την εξαρτημένη μεταβλητή Y_1 αναπαριστώνται γραφικά σε ένα διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 6.2. Τα περισσότερα από τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται κοντά στην ευθεία γραμμή και μέσα στα όρια των γραμμών που ορίζουν το διάστημα εμπιστοσύνης του 95%. Ωστόσο, κάποια από αυτά βρίσκονται εκτός των γραμμών που ορίζουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης. Γενικά, φαίνεται ότι τα υπόλοιπα ακολουθούν μια κανονική κατανομή με μέσες τιμές κοντά στο μηδέν. Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις, συμπεραίνεται ότι η προσαρμογή των πειραματικών τιμών στο εμπειρικό μοντέλο που αναπτύχθηκε είναι αρκετά καλή καθώς οι παρατηρούμενες διαφορές μεταξύ τους (υπόλοιπα) μπορούν να εξηγηθούν ως λευκός θόρυβος για διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

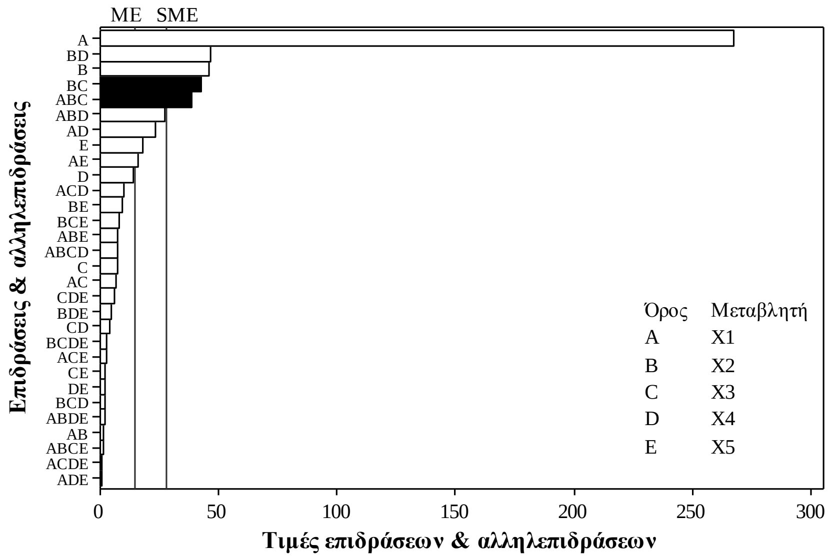


Σχήμα 6.2. Διάγραμμα κανονικής κατανομής των υπολοίπων, για 95% διάστημα εμπιστοσύνης, για τον παράγοντα απόκρισης Y_1.

Η αρχική συγκέντρωση του COD είναι η πιο σημαντική επίδραση που επηρεάζει τη μείωση του COD. Παρόλο που η κινητική μελέτη της διεργασίας δεν αποτελούσε βασικό στόχο της εν λόγω διατριβής, έγινε μια προσπάθεια εκτίμησης της τάξης της αντίδρασης όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD και η οποία βασίστηκε στα πειραματικά δεδομένα του Πίνακα 6.2. Αν η αντίδραση ήταν πρώτης τάξης, η μείωση του COD θα παρέμενε σταθερή για πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες αλλά σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις COD. Αυτό πράγματι, φαίνεται να ισχύει στις περισσότερες περιπτώσεις (μέσα στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος ±5%). Για παράδειγμα, για τα ζεύγη πειραμάτων 7 & 30, 20 & 26 και 21 & 11 (πραγματοποιήθηκαν όλα στους 180 ^{o}C), τα αντίστοιχα ποσοστά μετατροπής είναι 39 & 38, 30 & 31, και 23 & 21%. Ομοίως, για τα ζεύγη των πειραμάτων 1 & 18, 16 & 19 και 25 & 13 (πραγματοποιήθηκαν όλα στους 140 ^{o}C) σημειώθηκε μετατροπή 11 & 15, 33 & 27 και 9 & 8%, αντίστοιχα.

6.1.2. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην απομάκρυνση των TPh

Στο Σχήμα 6.3 φαίνεται το διάγραμμα Pareto που αφορά στην απομάκρυνση των TPh. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με αυτά που προέκυψαν για την απομάκρυνση του COD, επισημαίνοντας ότι το αρχικό COD του αποβλήτου είναι η πιο σημαντική μεταβλητή που επηρεάζει θετικά την απομάκρυνση των TPh. Επιπρόσθετα, η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι σημαντική στην απόδοση της διεργασίας τόσο ως ξεχωριστή μεταβλητή όσο και μέσω της αλληλεπίδρασής της με την συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Ωστόσο, η θερμοκρασία έχει χαμηλότερη αρνητική επίδραση, σε απόλυτη τιμή, στην απόδοση της υγρής οξείδωσης διαμέσου της αλληλεπίδρασής της με το αρχικό pH και COD του αποβλήτου.



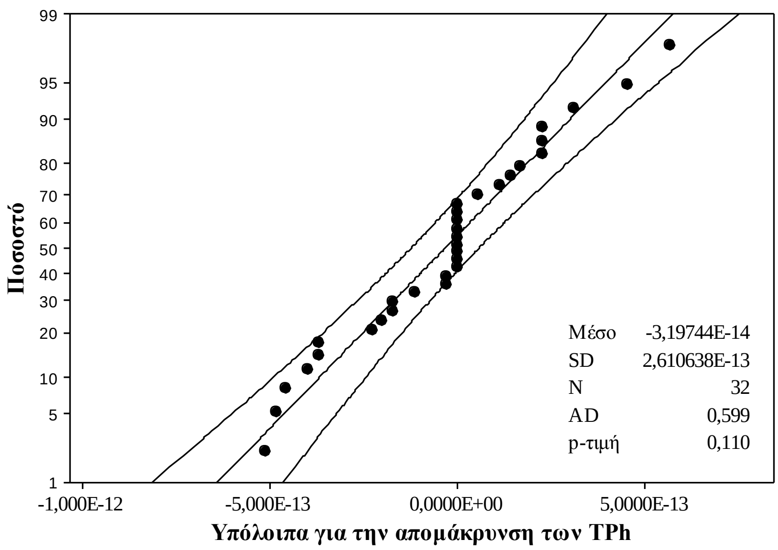
Σχήμα 6.3. Διάγραμμα Pareto των επιδράσεων στην απομάκρυνση του TPh για τον πλήρη 2^5 παραγοντικό σχεδιασμό. Μαύρες ράβδοι: σημαντικές αρνητικές επιδράσεις.

Βάσει των στατιστικά σημαντικών μεταβλητών και αλληλεπιδράσεων, αναπτύχθηκε ένα μοντέλο, το οποίο περιγράφει την απομάκρυνση των TPh, ως ακολούθως:

$$Y_2 = 201.9 + 133.72X_1 + 22.91X_2 - 21.22X_2X_3 + 23.16X_2X_4 - 19.34X_1X_2X_3 \quad (6.3)$$

όπου Y_2 είναι η μάζα των TPh που οξειδώθηκαν (mg/L) και X_i είναι οι μετασχηματισμένες τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών σύμφωνα με την εξίσωση (3.3).

Η αξιοπιστία του μαθηματικού μοντέλου βασίστηκε στον υπολογισμό των υπολοίπων. Οι τιμές τους αναπαριστώνται γραφικά σε ένα διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 6.4. Όλα τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται κοντά στην ευθεία γραμμή και μέσα στα όρια των γραμμών που ορίζουν το διάστημα εμπιστοσύνης του 95%. Γενικά, φαίνεται ότι τα υπόλοιπα ακολουθούν μια κανονική κατανομή με μέσες τιμές κοντά στο μηδέν. Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις, συμπεραίνεται ότι η προσαρμογή των πειραματικών τιμών στο εμπειρικό μοντέλο που περιγράφει την απομάκρυνση των TPh είναι πολύ καλή καθώς οι παρατηρούμενες διαφορές μεταξύ τους (υπόλοιπα) μπορούν να εξηγηθούν ως λευκός θόρυβος για διάστημα εμπιστοσύνης 95%.



Σχήμα 6.4. Διάγραμμα κανονικής κατανομής των υπολοίπων, για 95% διάστημα εμπιστοσύνης, για τον παράγοντα απόκρισης Y_2.

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ο χρόνος επεξεργασίας δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της διεργασίας, όσον αφορά στην απομάκρυνση των TPh (και του COD). Αυτό σημαίνει ότι στις επιλεγόμενες τιμές του χρόνου επεξεργασίας (δηλαδή ανάμεσα στις 1 και 4 h επεξεργασίας) η απομάκρυνση των COD και TPh παραμένει πρακτικά σταθερή, υποδηλώνοντας ότι όλες οι αντιδράσεις οξείδωσης λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας της διεργασίας υγρής οξείδωσης.

Επιπρόσθετα, η αποδοτικότητα της μεθόδου δεν επηρεάζεται, σύμφωνα με την ανάλυση του παραγοντικού σχεδιασμού, από την επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2. Γενικά, η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου κατά τη διάρκεια της υγρής οξείδωσης αυξάνει την απόδοση της μεθόδου εξαιτίας της θερμικής αποσύνθεσης του H_2O_2 που οδηγεί στον σχηματισμό δύο ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, σύμφωνα με την αντίδραση (2.9). Ειδικότερα, παρατηρήθηκε ότι η διεργασία της υγρής οξείδωσης αυξήθηκε σημαντικά από την συνεχή προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου με ρυθμό 0.5 mL/h (Caudo et al., 2007) ή με έγχυση 3400 mg/L H_2O_2 μέσα στον αντιδραστήρα (Rivas et al., 2001a). Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι εξαιτίας της υψηλής τοπικής συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου, τη στιγμή της έγχυσής του στον αντιδραστήρα, είναι πιθανόν να καταναλώνεται ένα μέρος των ελευθέρων ριζών που σχηματίζονται, παρεμποδίζοντας έτσι την οξείδωση άλλων οργανικών ενώσεων (Rivas et al., 1998). Στον Πίνακα 6.2 φαίνεται ότι η εναπομείνασα ποσότητα H_2O_2 στο διάλυμα υγρών αποβλήτων μετά το πέρας της επεξεργασίας είναι μηδαμινή σε όλες σχεδόν τις πειραματικές συνθήκες. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν τη γρήγορη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και ότι η προσθήκη ποσότητας ίσης με 500 mg/L H_2O_2 στο απόβλητο είναι είτε χαμηλή, οπότε μη αρκετή για τη διάσπαση ικανοποιητικής ποσότητας οργανικών είτε υψηλή ώστε να προάγει τη διάσπαση των οργανικών ενώσεων.

6.1.3. Βελτιστοποίηση της μεθόδου

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ένας νέος παραγοντικός σχεδιασμός, ώστε να διερευνηθούν περαιτέρω, οι επιδράσεις των τριών ανεξάρτητων, στατιστικά σημαντικών μεταβλητών. Σε αυτή την περίπτωση ο παραγοντικός σχεδιασμός είναι πλήρης 2^3, ο οποίος απαιτεί την πραγματοποίηση 8 πειραμάτων. Οι τιμές που επιλέχθηκαν για τις ανεξάρτητες μεταβλητές, τα αποτελέσματα που προέκυψαν σε mg/L COD που οξειδώθηκε (εξαρτημένη μεταβλητή Y_1) και mg/L των TPh που οξειδώθηκαν (εξαρτημένη μεταβλητή Y_2) καθώς και τα ποσοστά απομάκρυνσης των COD, TPh και του χρώματος φαίνονται στον Πίνακα 6.4.

Όσον αφορά στις άλλες πειραματικές συνθήκες λειτουργίας, το αρχικό pH του αποβλήτου παρέμεινε ως είχε, περίπου 4.5, καθώς παρατηρήθηκε από τον πρώτο παραγοντικό σχεδιασμό ότι οι όξινες συνθήκες προάγουν την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων. Επιπρόσθετα, κατά τη διάρκεια της υγρής οξείδωσης η πλειοψηφία των οργανικών ρύπων παραμένει στην υγρή φάση σχηματίζοντας ανόργανα άλατα και οξέα (Kolaczkowski et al., 1999). Η παραγωγή οξέων οδηγεί σε μείωση του pH του υγρού αποβλήτου, η οποία ήταν εμφανής στην παρούσα σειρά πειραμάτων. Ειδικότερα, παρατηρήθηκε μείωση μίας και μισής μονάδας περίπου για τους υψηλούς (δηλαδή 4 h) και τους χαμηλούς (1 h) χρόνους επεξεργασίας, αντίστοιχα.

Ο προσδιορισμός της μέσης, των κύριων και των δύο και μεγαλύτερης τάξης επιδράσεων φαίνονται στον Πίνακα 6.5. Ο προσδιορισμός του τυπικού σφάλματος (SE) έγινε πραγματοποιώντας επαναληπτικά πειράματα στο κέντρο του παραγοντικού σχεδιασμού, δηλαδή οι μεταβλητές έλαβαν μέσες τιμές ανάμεσα στην υψηλή και τη χαμηλή τους τιμή.

Όταν έχουν πραγματοποιηθεί επαναληπτικά πειράματα, οι σημαντικές επιδράσεις εκτιμώνται από τις αντίστοιχες p-τιμές τους. Αν η p-τιμή μίας επίδρασης είναι ≥ 0.05, τότε αυτή δεν είναι στατιστικά σημαντική σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης. Συνεπώς, είναι φανερό από τον Πίνακα 6.5 ότι καμία από τις ανεξάρτητες μεταβλητές δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της διεργασίας, καθώς οι p-τιμές όλων των μεταβλητών ή των αλληλεπιδράσεών τους είναι πάντα μεγαλύτερες από 0.05.

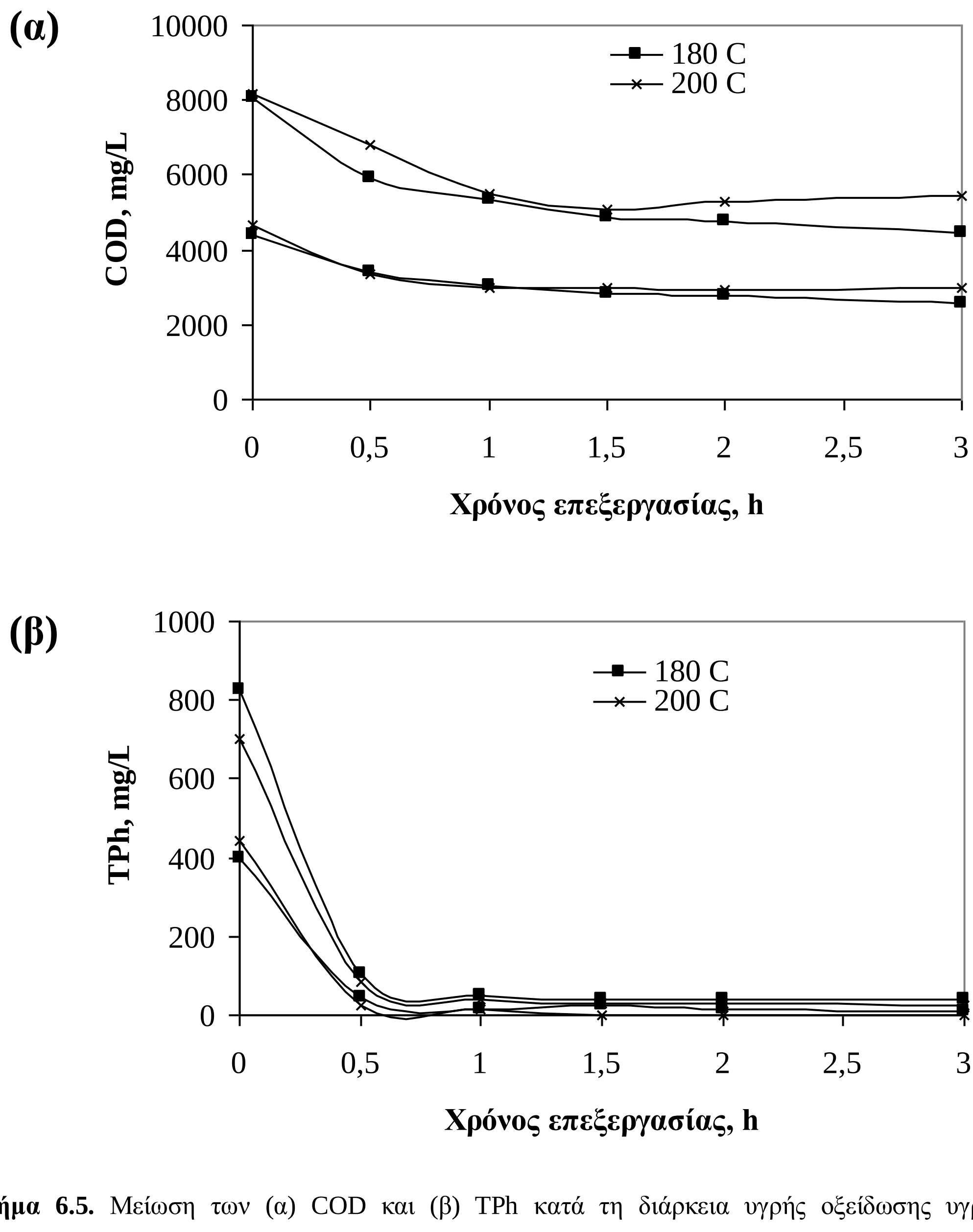
Πίνακας 6.4. Πίνακας σχεδιασμού του πλήρους 2^3 παραγοντικού σχεδιασμού, πειραματικές τιμές των εξαρτημένων μεταβλητών και ποσοστά απομάκρυνσης των COD, TPh και χρώματος. Άλλες πειραματικές συνθήκες λειτουργίας: pH_0=4.5, απουσία H_2O_2.

Αριθμός πειράματος	X_1 $[COD]_0$, mg/L	X_2 Θερμοκρασία, ^oC	X_5 Χρόνος επεξεργασίας, h	Y_1 Μείωση COD, mg/L	Y_2 Μείωση TPh, mg/L	% Απομάκρυνση COD	% Απομάκρυνση TPh	% Απομάκρυνση χρώματος
1	8100	200	1	2640	786	32	95	80
2	8100	180	1	2740	776	34	94	74
3	6300	190	1.5	1428	501	35	93	83
4	4500	180	2	1600	383	31	96	79
5	4500	200	2	1680	823	36	100	85
6	6300	190	1.5	1464	533	36	98	85
7	8100	200	2	2860	796	35	96	88
8	8100	180	2	3320	783	41	95	86
9	6300	190	1.5	1488	433	36	97	81
10	4500	200	1	1630	808	35	97	89
11	4500	180	1	1340	381	31	96	78

Πίνακας 6.5. Μέσες και κύριες επιδράσεις των ανεξάρτητων μεταβλητών, των αλληλεπιδράσεων δεύτερης τάξης και των αντίστοιχων p-τιμών των εξαρτημένων μεταβλητών Y_1 και Y_2 του πλήρους 2^3 παραγοντικού σχεδιασμού.

	Μείωση COD (Y_1)		**Μείωση TPh (Y_2)**	
	Επίδραση	**p-τιμή**	**Επίδραση**	**p-τιμή**
Μέση επίδραση	2119.09	0.003	636.6	0.001
Κύριες επιδράσεις				
X_1	1607.5	0.061	186.5	0.235
X_2	232.5	0.699	222.5	0.175
X_5	247.5	0.682	8.5	0.95
Αλληλεπιδράσεις 2ης τάξης				
$X_1 X_2$	47.5	0.936	-211	0.192
$X_1 X_5$	92.5	0.876	-0	1
$X_2 X_5$	-172.5	0.773	4	0.977
Αλληλεπιδράσεις 3ης τάξης				
$X_1 X_2 X_5$	-67.5	0.91	-2.5	0.985
SE	273.4		62.96	

Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα που φαίνονται στο Σχήμα 6.5, όπου φαίνεται η απομάκρυνση των COD και TPh συναρτήσει του χρόνου για απόβλητο αρχικού COD των 4500 ή 8100 mg/L. Είναι φανερό ότι μετά από την πρώτη ώρα επεξεργασίας, η απομάκρυνση των COD και TPh παραμένει πρακτικά σταθερή σε όλες τις συνθήκες λειτουργίας που μελετήθηκαν. Επομένως, όλες οι αντιδράσεις οξείδωσης λαμβάνουν χώρα κυρίως κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας της υγρής οξείδωσης, πέρα από την οποία ο βαθμός μετατροπής παραμένει σταθερός. Έχει εκτενώς αναφερθεί (Rivas et al., 1999; Azabou et al., 2007) ότι η διάσπαση των οργανικών ενώσεων, κατά τη διάρκεια της υγρής οξείδωσης, πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο ο ρυθμός των αντιδράσεων οξείδωσης είναι γρήγορος και αυξάνει σημαντικά με το χρόνο, ενώ ακολουθεί ένα δεύτερο στάδιο, όπου η διάσπαση των οργανικών παραμένει πρακτικά σταθερή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι οργανικές ενώσεις δεν είναι δυνατόν να ανοργανοποιηθούν περαιτέρω από την υγρή οξείδωση. Τα μεγαλύτερα μόρια διασπώνται σε μικρότερα τα οποία είναι δύσκολο να αποδομηθούν. Η εμφάνιση ενός σημείου όπου επέρχεται χημική ισορροπία στις αντιδράσεις οξείδωσης των οργανικών, εξαιτίας της παρουσίας μη διασπάσιμων οργανικών ενώσεων στο απόβλητο, όπως τα καρβοξυλικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους, τα οποία δεν οξειδώνονται περαιτέρω ακόμη και αφού υποστούν μη καταλυτική υγρή οξείδωση για εκτεταμένα χρονικά διαστήματα έχει αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες (Debellefontaine et al., 1995; Mantzavinos et al., 1996; Gomes et al., 2007).



Σχήμα 6.5. Μείωση των (α) COD και (β) TPh κατά τη διάρκεια υγρής οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με αρχικό COD ίσο με 4500 mg/L ή 8100 mg/L.

Επιπρόσθετα, η θερμοκρασία δεν έχει καμία επίδραση στην αποδοτικότητα της διεργασίας. Είναι γνωστό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει τη διεργασία της υγρής οξείδωσης μέχρι ενός σημείου, πάνω από το οποίο περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πρακτικά δεν έχει καμία επίδραση στην απόδοση των αντιδράσεων οξείδωσης απλών οργανικών ενώσεων (Bhargava et al., 2006).

Επομένως, συμπεραίνεται ότι οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας για την υγρή οξείδωση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου παρατηρούνται στους 180 ^{o}C, όπου η ενεργειακή κατανάλωση θα είναι χαμηλότερη σε σχέση με τους 200 ^{o}C, για 1 h επεξεργασίας αποβλήτων με COD_0=8100 mg/L (οι υψηλές τιμές αρχικού COD ευνοούν την εφαρμογή της διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα). Σε αυτές τις συνθήκες παρατηρείται απομάκρυνση των COD, TPh και του χρώματος ίση με 34, 94 και 74% αντίστοιχα.

Γενικά, φαίνεται από τα ποσοστά απομάκρυνσης των TPh και COD (Πίνακες 6.2 & 6.4), ότι οι TPh οξειδώνονται εύκολα σε όλες τις πειραματικές συνθήκες λειτουργίας που μελετήθηκαν. Από την άλλη πλευρά, άλλες ενώσεις οι οποίες υπήρχαν στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου ή σχηματίστηκαν ως προϊόντα δευτερευουσών αντιδράσεων είναι πιο ανθεκτικές στην υγρή οξείδωση και αυτό συμφωνεί με τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης του COD από αυτά των TPh. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, η αυξημένη απομάκρυνση των TPh συνοδεύεται με υψηλούς βαθμούς αποχρωματισμού. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς το σκούρο χρώμα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι συνυφασμένο, σε μεγάλο βαθμό, με την παρουσία πολυφαινολικών ενώσεων (Gotsi et al., 2005).

6.1.4. Τοξικότητα

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις τοξικότητας για δείγματα υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου πριν και μετά το πέρας της επεξεργασίας τους. Ειδικότερα, τα μη επεξεργασμένα απόβλητα (αρχικού COD=8100 mg/L) είναι ισχυρά τοξικά για τους μικροοργανισμούς *V. fischeri* με δείκτη EC_{50} ίσο με 4.3%. Κατά τη διάρκεια της υγρής οξείδωσης η τοξικότητα των αποβλήτων παραμένει πρακτικά σταθερή (δηλαδή το EC_{50} ήταν 3.6 και 3.5% μετά από 0.5 και 1 h επεξεργασίας αντίστοιχα), ενώ παρατηρήθηκε μικρή μείωση της τοξικότητας τους μετά από 2 h οξείδωσης, οπότε και το EC_{50}=10.5%. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η υπολειμματική συγκέντρωση των TPh στο υγρό απόβλητο μετά από 0.5, 1 και 2 h επεξεργασίας ήταν 104, 48 και 41 mg/L, αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι το υπολειμματικό COD μετά το πέρας της αντίδρασης υγρής οξείδωσης, για κάθε πείραμα που πραγματοποιήθηκε, εμπεριέχει διάφορα τοξικά είδη, εκτός από πολυφαινολικές ενώσεις, που παρεμποδίζουν την περαιτέρω μείωση της τοξικότητας των αποβλήτων. Επιπρόσθετα, παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με COD_0=4500 mg/L. Η μείωση της τοξικότητας ήταν περίπου η ίδια με τιμές EC_{50} ίσες με 6.4 και 13.9% μετά από 0.5 και 2 h υγρής οξείδωσης. Συμπερασματικά, από τις μετρήσεις τοξικότητας φαίνεται ότι η διεργασία της υγρής οξείδωσης μειώνει ελάχιστα την τοξικότητα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Έχει αναφερθεί σε πρόσφατη έρευνα (Minh et al., 2008) ότι η υψηλή τοξικότητα του μη επεξεργασμένου αποβλήτου (αρχικού TOC=4 – 5 g/L) στους μικροοργανισμούς *V. fischeri* απομακρύνθηκε μερικώς μετά από πολλές (>20) ώρες καταλυτικής υγρής οξείδωσης στους 190 °C, παρόλο που το απόβλητο μετά το πέρας της επεξεργασίας του δεν εμπεριείχε TPh. Και σε αυτή την περίπτωση η τοξικότητα του αποβλήτου αποδόθηκε στον σχηματισμό μη βιοδιασπάσιμων, τοξικών παρα-προϊόντων.

6.2. Συμπεράσματα

Βάσει της στατιστικής προσέγγισης που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της υγρής οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, παρατηρήθηκε ότι τόσο η απομάκρυνση του COD όσο και των TPh επηρεάζεται θετικά κυρίως από το αρχικό COD του αποβλήτου. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο χρόνος επεξεργασίας δεν επηρεάζει καθόλου την απόδοση της υγρής οξείδωσης στην περιοχή τιμών των συνθηκών λειτουργίας που μελετήθηκαν.

Η βελτιστοποίηση της μεθόδου υγρής οξείδωσης για την πειραματική διάταξη, εργαστηριακής κλίμακας, που χρησιμοποιήθηκε επέφερε 34, 94 και 74% απομάκρυνση των COD, TPh και του χρώματος, αντίστοιχα. Οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας παρατηρούνται στους 180 ^{o}C, για 1 h επεξεργασίας αποβλήτων με COD_0=8100 mg/L, απουσία πρόσθετου οξειδωτικού μέσου.

Επιπρόσθετα, αναπτύχθηκαν απλά εμπειρικά μοντέλα ποσοτικοποιώντας, με ικανοποιητική ακρίβεια, την απομάκρυνση των COD και TPh, συναρτήσει των πιο σημαντικών στατιστικώς επιδράσεων, σε περιοχή τιμών διαφορετική από αυτές των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας.

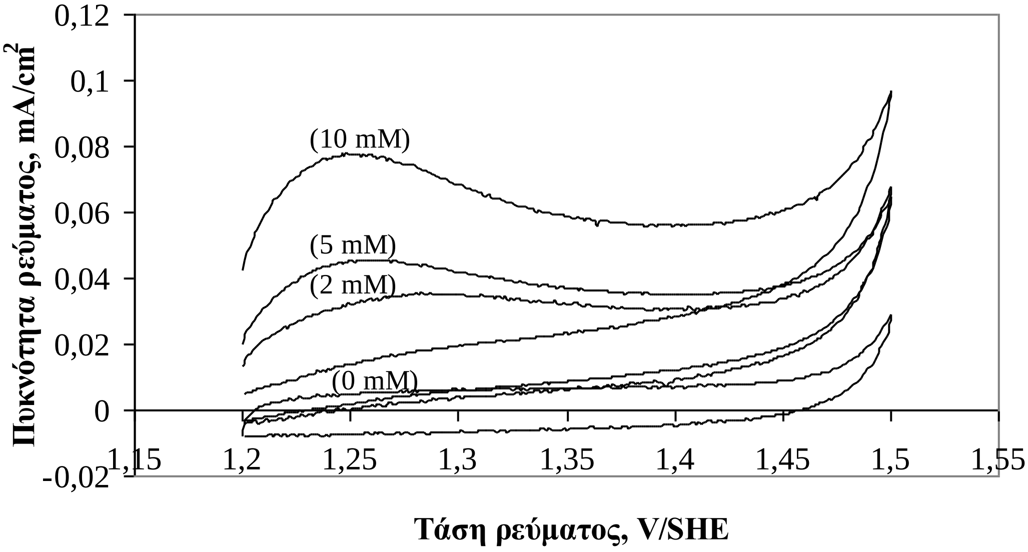
Από τις μετρήσεις τοξικότητας παρατηρήθηκε ότι η διεργασία της υγρής οξείδωσης μειώνει ελάχιστα την υψηλή τοξικότητα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.

7. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ ΣΕ ΑΝΟΔΟ Ti/IrO_2

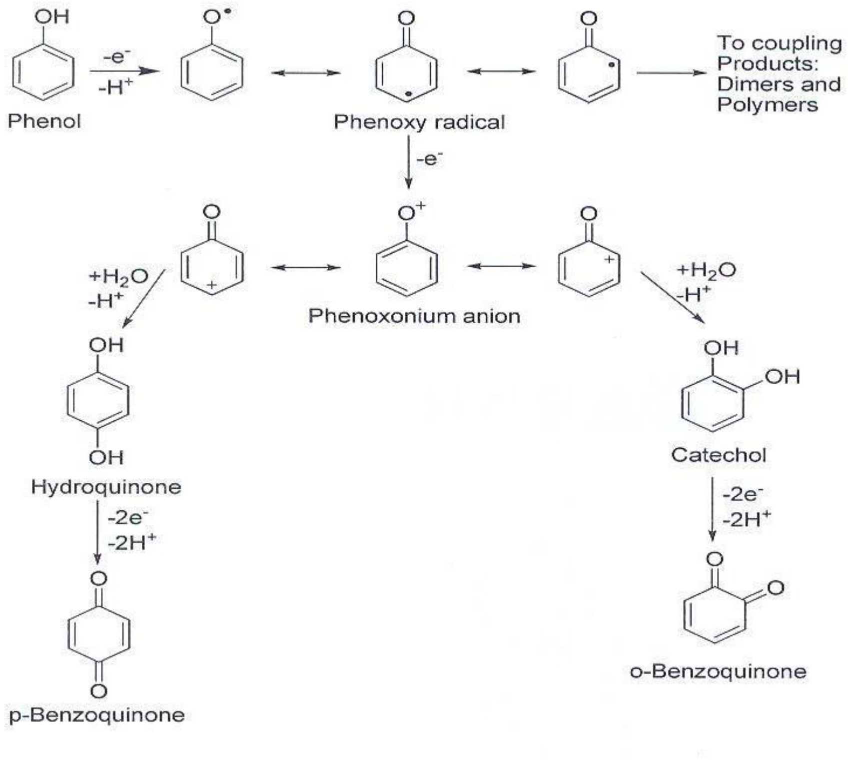
7.1. Συζήτηση-Αποτελέσματα

7.1.1. Έλεγχος ηλεκτροχημικής δραστικότητας ηλεκτροδίου Ti/IrO_2 με την μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας

Μελετήθηκε η ηλεκτροχημική δραστικότητα του ηλεκτροδίου Ti/IrO_2 χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη υδατικό διάλυμα 1 M $HClO_4$. Μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικές περιοχές δυναμικών. Η πρώτη κυμαίνεται στα 0 – 1.23 V/SHE, ενώ η δεύτερη κυμαίνεται στα 1.4 – 1.54 V/SHE. Στο Σχήμα 7.1 φαίνονται τυπικές καμπύλες βολταμμετρίας (πρώτο κυκλικό βολταμμογράφημα) για διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος φαινόλης σε 1 M $HClO_4$ και για ταχύτητα σάρωσης ίση με 10 mV/s. Οι κορυφές οξείδωσης (ή πυκνότητα ρεύματος) αυξάνονται με αύξηση της συγκέντρωσης της φαινόλης, για τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Μια κορυφή οξείδωσης παρατηρείται στα 1.25 V/SHE περίπου. Αυτή η κορυφή αντιστοιχεί στον σχηματισμό φαινοξυ-ριζών ως ενδιάμεσων προϊόντων κατά την οξείδωση της φαινόλης σύμφωνα με την αντίδραση που φαίνεται στο Σχήμα 7.2. Οι φαινοξυ-ρίζες είναι υπεύθυνες για τις αντιδράσεις πολυμερισμού κατά την οξείδωση της φαινόλης, οπότε και ο ρυθμός σχηματισμού παραπροϊόντων που παρεμποδίζουν την ανοργανοποίηση της φαινόλης, θα εξαρτάται από την συγκέντρωση αυτών των ριζών και τον χρόνο ζωής τους. Ακόμη, από το διάγραμμα του Σχήματος 7.1 επιβεβαιώνεται ότι η συγκέντρωση των ριζών μπορεί να περιοριστεί μειώνοντας τη συγκέντρωση φαινόλης και ελαχιστοποιώντας την πυκνότητα ρεύματος (Gattrell & Kirk, 1990).

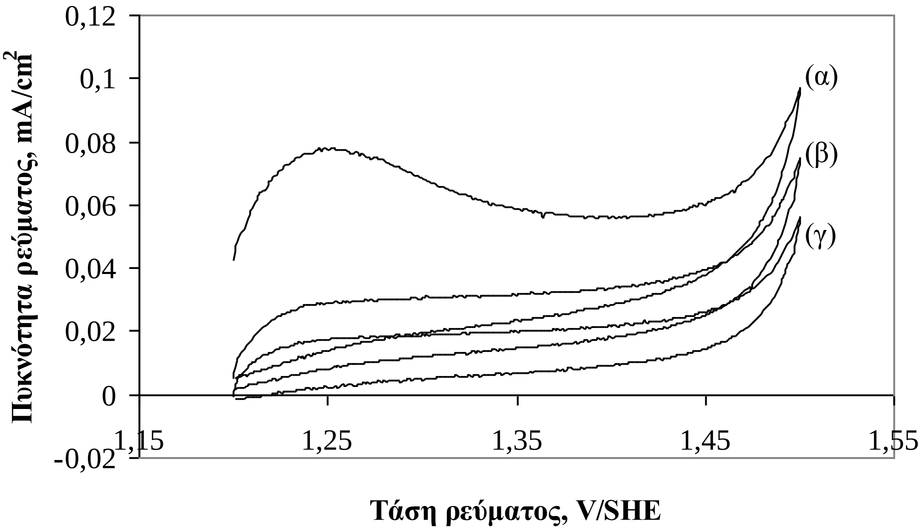


Σχήμα 7.1. Κυκλικά βολταμμογραφήματα (πρώτη κυκλική σάρωση) κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση 0, 2, 5, και 10 mM διαλύματος φαινόλης σε 1 M HClO$_4$, πάνω σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO$_2$. Ταχύτητα σάρωσης: 10 mV/s, T = 25 ^oC.



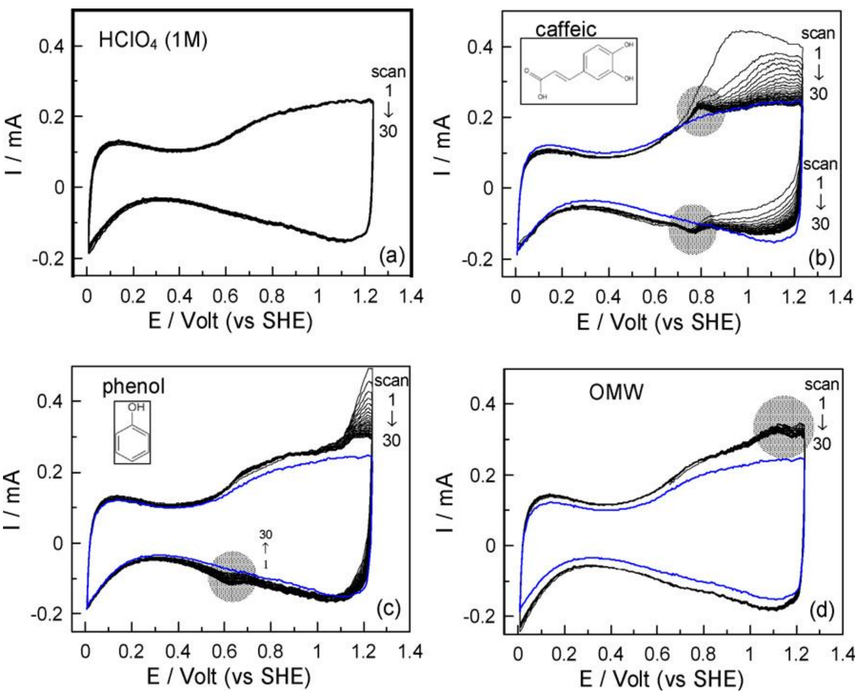
Σχήμα 7.2. Μονοπάτια οξείδωσης της φαινόλης (Gattrell & Kirk, 1990).

Στο Σχήμα 7.3 φαίνονται διαδοχικά κυκλικά βολταμμογραφήματα πάνω σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO$_2$, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση διαλύματος 10 mM φαινόλης σε 1 M HClO$_4$. Παρατηρείται ότι καθώς ο αριθμός των κυκλικών σαρώσεων αυξάνει, οι κορυφές ανοδικού ρεύματος μειώνονται έως ότου επιτευχθεί η κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή μετά από πέντε διαδοχικά κυκλικά βολταμμογραφήματα. Αυτή η μείωση της δραστικότητας του ηλεκτροδίου φαίνεται να προέρχεται από την απόθεση κολλοειδών πολυμερικών παραπροϊόντων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 7.3. Κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση διαλύματος 10 mM φαινόλης σε 1 M $HClO_4$, σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2. (α) πρώτη κυκλική σάρωση, (β) δεύτερη κυκλική σάρωση, (γ) μετά από πέντε κυκλικές σαρώσεις. Ταχύτητα σάρωσης: 10 mV/s, T = 25 ^oC.

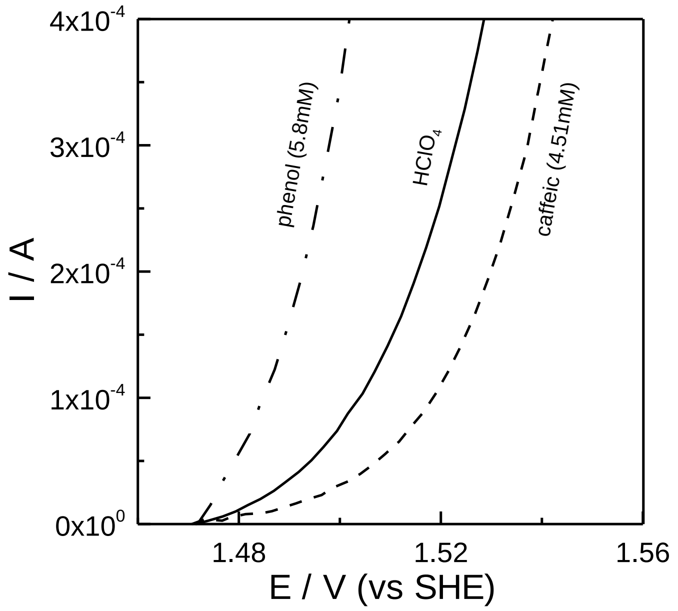
Επιπρόσθετα, η μέθοδος της κυκλικής βολταμμετρίας χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της ηλεκτροχημικής οξείδωσης υδατικών διαλυμάτων καφεϊκού οξέος καθώς και υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, πάνω σε άνοδο Ti/IrO_2. Η αρχική συγκέντρωση της κάθε μίας οργανικής ένωσης στο υδατικό της διάλυμα επιλέχθηκε έτσι ώστε το αρχικό COD του κάθε διαλύματος να είναι το ίδιο με αυτό των πραγματικών αραιωμένων υγρών αποβλήτων, το οποίο ισούται με 1300 mg/L. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν διαλύματα 4.51 mM καφεϊκού οξέος και 5.8 mM φαινόλης. Στο Σχήμα 7.4.a παρατηρείται η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του κύριου ηλεκτρολύτη 1 M $HClO_4$, απουσία οργανικών ενώσεων κατά τη λήψη κυκλικών βολταμμογραφημάτων στην περιοχή 0 – 1.23 V/SHE. Παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχει έκλυση οξυγόνου (όπως ήταν αναμενόμενο), σε αυτή την περιοχή, είναι αξιοσημείωτη η σταθερότητα του ηλεκτροδίου. Το κυκλικό βολταμμογράφημα δε μεταβάλλεται, απο τη μία σάρωση στην επόμενη, ενώ καταγράφεται ένα γνωστό ζεύγος ανοδικών και καθοδικών κορυφών στα 1.1 V/SHE, το οποίο οφείλεται στην οξείδωση του IrO_2 σε IrO_3 και στην αναγωγή του IrO_3 σε IrO_2, αντιστοίχως. Στο Σχήμα 7.4.b φαίνονται διαδοχικά κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά τη διάρκεια της οξείδωσης διαλύματος καφεϊκού οξέος. Το ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2 παρουσιάζει μια σημαντική και γρήγορα εναλασσσόμενη καταλυτική δραστικότητα. Παρατηρούνται διάφορες κορυφές οξείδωσης και αναγωγής και ανάμεσα σε αυτές μία υψηλή κορυφή οξείδωσης περίπου στα 0.79 V/SHE (εξαιτίας της οξείδωσης του καφεϊκού οξέος), η οποία μειώνεται δραματικά μετά το δεύτερο κυκλικό βολταμμογράφημα, οπότε και ένα ζεύγος ανοδικής και καθοδικής κορυφής παραμένει περίπου στα 0.8 V/SHE και 1.1 V/SHE μετά από την σταθεροποίηση του συστήματος. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι για θεωρητικά άπειρο αριθμό κυκλικών βολταμμογραφημάτων το σύστημα θα αποκτήσει την ίδια ηλεκτροχημική συμπεριφορά με την περίπτωση διαλύματος όπου δεν έχει γίνει προσθήκη οργανικής ένωσης (μπλε γραμμή, αναφέρεται σε 1 M $HClO_4$). Λαμβάνοντας υπόψη πρόσφατες μελέτες (Fierro et al., 2007; Kapalka et al., 2008a), που αφορούν στη μελέτη σταθερότητας ηλεκτροδίων τύπου DSA, αυτή η γρήγορη μείωση της καταλυτικής δραστικότητας των ηλεκτροδίων συσχετίζεται κυρίως με την απόθεση πολυμερικών παραπροϊόντων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και λιγότερο με τη μείωση της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων στη μικροπεριοχή κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Ο παραπάνω ισχυρισμός ενισχύεται από το γεγονός ότι το τελευταίο κυκλικό βολταμμογράφημα του Σχήματος 7.4.b είναι πολύ καλά επαναλήψιμο ακόμα και όταν μετά το πείραμα επαναλάβουμε μια μέτρηση κυκλικής βολταμμετρίας με νέο διάλυμα καφεϊκού οξέος χωρίς να προηγηθεί καθαρισμός του ηλεκτροδίου με απιονισμένο νερό. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες τα ηλεκτρόδια Ti/IrO_2 μπορεί να είναι τυπικά παραδείγματα ενεργών ηλεκτροδίων (το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους IrO_2/IrO_3 είναι κοντά στο πρότυπο δυναμικό της έκλυσης οξυγόνου 1.23 V/SHE) και επομένως κατάλληλο για ηλεκτροσύνθεση και μερική οξείδωση οργανικών ενώσεων. Όπως θα φανεί στις επόμενες παραγράφους, το καφεϊκό οξύ είναι πολύ δύσκολο να οξειδωθεί κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με την υπόθεση ότι κατά την ηλεκτρόλυση σχηματίζονται πολυμερικές ενώσεις που αποτίθενται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, έχοντας ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του καταλύτη (φαινόμενο fouling). Από την άλλη πλευρά, ο ρυθμός απενεργοποίησης της ανόδου φαίνεται να είναι πιο αργός στην περίπτωση της οξείδωσης της φαινόλης. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 7.4.c το σύστημα σταθεροποιείται μετά από 10 διαδοχικά κυκλικά βολταμμογραφήματα και αυτή η συμπεριφορά συμφωνεί με το γεγονός ότι, η ηλεκτρόλυση της φαινόλης είναι σχετικά εύκολη όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD (αποδεικνύεται στην § 7.1.2). Ακόμη, η εμφάνιση δύο ζευγών ανοδικών και καθοδικών κορυφών περίπου στα 0.8 και 1.1 V/SHE για το καφεϊκό οξύ και στα 0.6 V/SHE για την φαινόλη, είναι μια αδιάσειστη απόδειξη σχηματισμού ενδιάμεσων παραπροϊόντων (τα οποία μπορεί να είναι για παράδειγμα φαίνοξυ ρίζες ή ενώσεις με δομή κινίνων για την περίπτωση της φαινόλης) κατά τη διάρκεια της οξείδωσης. Η συμπεριφορά του συστήματος κατά την οξείδωση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου φαίνεται στο Σχήμα 7.4.d και είναι συγκρίσιμη με την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του διαλύματος ηλεκτρολύτη 1 M $HClO_4$, απουσία οργανικών ενώσεων (μπλε γραμμή στο Σχήμα 7.4.d). Ειδικότερα, παρατηρείται ότι ενώ κάποιος θα περίμενε στην περίπτωση των πραγματικών υγρών αποβλήτων την ύπαρξη πολλών κορυφών οξείδωσης και αναγωγής, κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει. Ο λόγος για αυτή τη συμπεριφορά μπορεί να είναι είτε η υπό μελέτη περιοχή δυναμικού που επιλέχθηκε, όπου εξαιτίας της μη έκλυσης οξυγόνου οι αντιδράσεις οξείδωσης πραγματοποιούνται με πολύ αργούς ρυθμούς, είτε η πολύ γρήγορη απενεργοποίηση της ανόδου εξαιτίας των υψηλών ποσοτήτων πολυμερικών παραπροϊόντων οξείδωσης που αποτίθενται πάνω στην επιφάνεια της ανόδου.



Σχήμα 7.4. Κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση διαφόρων ενώσεων πάνω σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2, χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη 1 M $HClO_4$ και (a) απουσία οργανικών ενώσεων, (b) παρουσία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (COD_0=1300 mg/L), (c) παρουσία 4.51 mM καφεϊκού οξέος και (d) παρουσία 5.8 mM φαινόλης. Κυκλικά βολταμμογραφήματα με διαδοχικές σαρώσεις (scan 1$\rightarrow$30), ταχύτητα σάρωσης 20 mV/s, T=30 ^{o}C.

Πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας πραγματοποιήθηκαν και στην περιοχή έκλυσης οξυγόνου των 1.4 – 1.54 V/SHE, καθώς κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων εφαρμόζονται συνήθως υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Τα αποτελέσματα που αφορούν στην οξείδωση του καφεϊκού οξέος και της φαινόλης φαίνονται στο Σχήμα 7.5. Είναι φανερό ότι στην περίπτωση της φαινόλης το σημείο εκκίνησης έκλυσης οξυγόνου μετατοπίζεται σε χαμηλότερα δυναμικά, γεγονός το οποίο αποτελεί ένδειξη ότι η φαινόλη μπορεί εύκολα να οξειδωθεί σε αυτές τις συνθήκες. Αυτή είναι μία εντελώς διαφορετική συμπεριφορά συγκρίνοντάς τη με την περίπτωση οξείδωσης διαλύματος φαινόλης σε ηλεκτρόδιο Pt που έχει προηγούμενα μελετηθεί (Comninellis & Pulgarin, 1991). Από την άλλη πλευρά, κατά την οξείδωση διαλύματος καφεϊκού οξέος το σημείο εκκίνησης έκλυσης οξυγόνου μετατοπίζεται σε υψηλότερα δυναμικά, υποδηλώνοντας ότι το καφεϊκό οξύ δεν οξειδώνεται τόσο εύκολα ηλεκτρολυτικά όσο η φαινόλη. Και στις δύο περιπτώσεις η επίδραση του τύπου της οργανικής ένωσης στο σημείο εκκίνησης έκλυσης οξυγόνου αποδεικνύει το γεγονός ότι οι πυκνότητες ρεύματος, οι οποίες είναι ικανές να προκαλέσουν έκλυση οξυγόνου, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τον ρυθμό των οξειδωτικών αντιδράσεων.

Ακόμη, μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας πραγματοποιήθηκαν για διαλύματα κιναμικού και π-κουμαρικού οξέος. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του κιναμικού ήταν παρόμοια με αυτή του καφεϊκού οξέος (γρήγορη απενεργοποίηση της ανόδου για διαδοχικά κυκλικά βολταμμογραφήματα), ενώ το π-κουμαρικό οξύ σημείωσε παρόμοια συμπεριφορά με την φαινόλη (αργή απενεργοποίηση της ανόδου για διαδοχικά κυκλικά βολταμμογραφήματα).



Σχήμα 7.5. Κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση διαφόρων οργανικών ενώσεων όπως 5.8 mM φαινόλης (phenol) και 4.51 mM καφεϊκού οξέος (caffeic acid) σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2. Ηλεκτρολύτης: 1 M $HClO_4$, T=30 ^oC.

7.1.2. Έλεγχος ηλεκτροχημικής δραστικότητας ηλεκτροδίου Ti/IrO_2 με την μέθοδο της ηλεκτρόλυσης

7.1.2.1. Επίδραση της θερμοκρασίας

Πρότυπες οργανικές ενώσεις

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ηλεκτρόλυσης διαλύματος 11 mM φαινόλης στις θερμοκρασίες των 30 ^oC, 60 ^oC και 80 ^oC. Από τα αποτελέσματα (Πίνακας 7.1) φαίνεται ότι ο βαθμός οξείδωσης της φαινόλης είναι υψηλότερος στις υψηλές θερμοκρασίες όσον αφορά στην απομάκρυνση των COD και TOC. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση του COD ήταν 61 και 8% στους 80 και 30 ^{o}C, αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι αντιδράσεις οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης είναι εξώθερμες, η εφαρμογή της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ευνοείται και συνιστάται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Πίνακας 7.1. Επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση των COD, TOC και της συγκέντρωσης φαινόλης, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος 11 mM φαινόλης, μετά από 48 Ah/L διερχόμενου φορτίου. j=50 mA/cm^2.

Θερμοκρασία ^{o}C	Απομάκρυνση COD %	Απομάκρυνση TOC %	Απομάκρυνση φαινόλης %
30	8	8	42
60	39	22	72
80	61	60	72

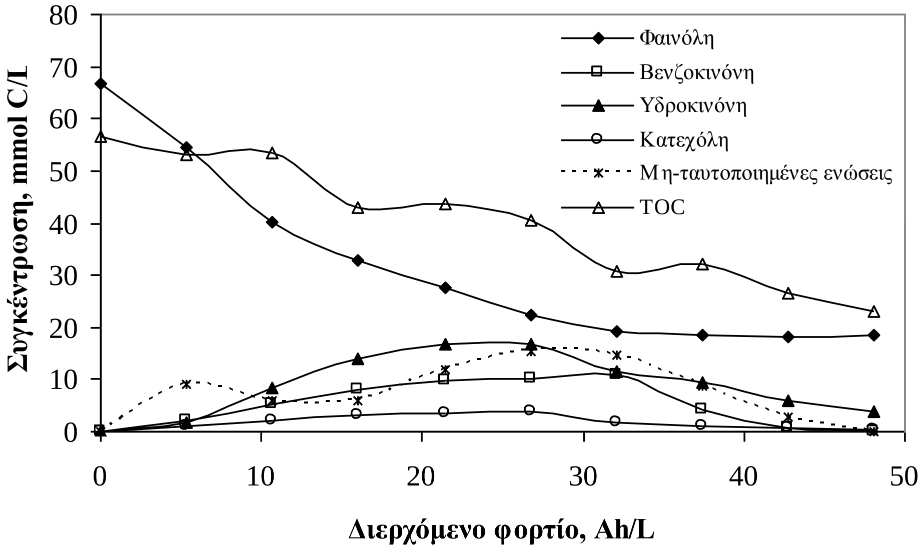
Από τις μετρήσεις των COD και TOC κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος 11 mM φαινόλης στους 80 ^{o}C προκύπτουν χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά στο μηχανισμό οξείδωσης της οργανικής ένωσης πάνω σε άνοδο τύπου Ti/IrO_2. Στο Σχήμα 7.6 φαίνεται ότι καθώς μειώνεται η συγκέντρωση της φαινόλης, σχηματίζονται νέες ενδιάμεσες οργανικές ενώσεις όπως η υδροκινόνη, η βενζοκινόνη και η κατεχόλη, τα οποία είναι τα κύρια ενδιάμεσα παραπροϊόντα κατά την οξείδωση της φαινόλης (Gattrell & Kirk, 1990). Επιπρόσθετα, η τιμή του TOC δηλώνει το συνολικό ποσό του οργανικού άνθρακα που παραμένει στο υγρό διάλυμα του αποβλήτου. Επομένως, εύκολα υπολογίζεται η ποσότητα του CO_2 που παράχθηκε κατά την οξείδωση, ως η διαφορά των:

$$[CO_2]_t = [TOC]_0 - [TOC]_t \qquad (7.1)$$

Παρατηρείται ότι το 60% περίπου της αρχικής συγκέντρωσης του αποβλήτου σε οργανικές ενώσεις (TOC) έχει μετατραπεί σε CO_2 μετά από 48 Ah/L ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας.

Επιπρόσθετα, είναι δυνατός ο προσδιορισμός των υπολοίπων οργανικών ενώσεων, οι οποίες δεν έχουν ταυτοποιηθεί και μετρηθεί. Η συγκέντρωση αυτών των μη ταυτοποιημένων ενδιάμεσων οργανικών ενώσεων εκτιμήθηκε από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\begin{aligned}[\mathrm{M}\eta - \tau\alpha\upsilon\tau o\pi o\iota\eta\mu\acute{\varepsilon}\nu\varepsilon\varsigma]_t &= [\varphi\alpha\iota\nu\acute{o}\lambda\eta]_0 - [\varphi\alpha\iota\nu\acute{o}\lambda\eta]_t - \\ &[\upsilon\delta\rho o\kappa\iota\nu\acute{o}\nu\eta]_t - [\beta\varepsilon\nu\zeta o\kappa\iota\nu\acute{o}\nu\eta]_t - [\kappa\alpha\tau\varepsilon\chi\acute{o}\lambda\eta]_t \end{aligned} \qquad (7.2)$$

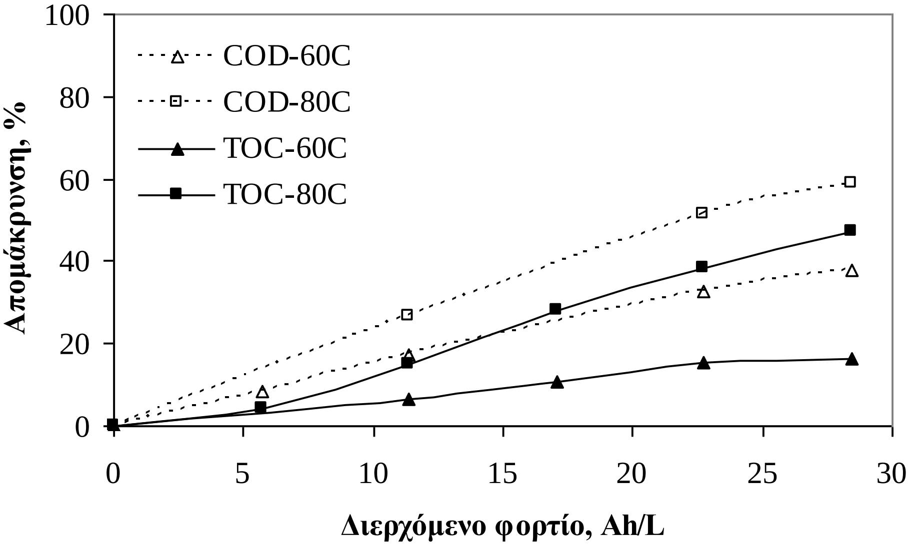


Σχήμα 7.6. Συγκέντρωση των φαινόλης, βενζοκινόνης, υδροκινόνης, κατεχόλης, μη ταυτοποιημένων ενδιάμεσων προϊόντων και TOC, συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου, κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης διαλύματος 11 mM φαινόλης σε 1 M $HClO_4$ πάνω σε άνοδο Ti/IrO_2, T=80 ^oC. j =50 mA/cm^2.

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η συγκέντρωση της φαινόλης μειώνεται μέχρι της τιμής των 20 mmol C/L. Πέρα από αυτή την τιμή η συγκέντρωση της φαινόλης παραμένει πρακτικά σταθερή συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον σχηματισμό ενός πολύ λεπτού στρώματος πολυμερικών ενώσεων και την απόθεσή του πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ανόδου, το οποίο παρεμποδίζει την περαιτέρω οξείδωση της φαινόλης. Ωστόσο, σχεδόν όλες οι υπόλοιπες ενδιάμεσες οργανικές ενώσεις οξειδώνονται πλήρως στο τέλος της επεξεργασίας από ηλεκτρο-παραγόμενες ρίζες $OH^{\bullet}$ στο κυρίως διάλυμα του ηλεκτρολύτη.

Ακόμη, η σταθερότητα του υλικού της ανόδου είναι πάντα ένας σημαντικός παράγοντας κατά την ηλεκτρόλυση οργανικών ενώσεων. Επομένως, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης παρατηρήθηκε ότι το δυναμικό του κελιού κυμαίνεται ανάμεσα στα 3.5 και 4.5 V υποδηλώνοντας ότι δεν υπάρχει σημαντική φθορά του υλικού κατασκευής της ανόδου. Η απόδοση του ρεύματος (Εξίσωση 2.2) κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση 11 mM διαλύματος φαινόλης, πάνω σε Ti/IrO_2, παραμένει σταθερή στα 0.08 κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Αυτό το γεγονός υποδηλώνει ότι το COD μειώνεται με σταθερό ρυθμό, ο οποίος είναι ανεξάρτητος από το διερχόμενο φορτίο.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας και για διαλύματα υψηλότερων συγκεντρώσεων σε οργανική ένωση (φαινόλη). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.7, όπου φαίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των COD και TOC συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση διαλύματος 5.8 mM φαινόλης στους 60 και 80 ^oC. Παρατηρείται ότι η οξείδωση ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς τόσο η απομάκρυνση του COD όσο και του TOC είναι υψηλότερη στη θερμοκρασία των 80 ^oC (38 και 59%, αντίστοιχα) από ό,τι στους 60 ^oC.



Σχήμα 7.7. Απομάκρυνση των COD και TOC κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος 5.8 mM φαινόλης, μετά από 28 Ah/L διερχόμενου φορτίου. j=50 mA/cm^2.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο το COD όσο και το TOC μειώνονται σχεδόν γραμμικά με το διερχόμενο φορτίο (ή τον χρόνο), υποδεικνύοντας μια αντίδραση μηδενικής τάξης όσον αφορά στο οργανικό φορτίο. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν για το π-κουμαρικό και το κιναμικό οξύ (δεδομένα δεν παρουσιάζονται). Με άλλα λόγια, η ηλεκτροχημική τους οξείδωση πραγματοποιείται μέσω μερικών και ολικών αντιδράσεων ενώ σχηματίζονται παράλληλα ενδιάμεσες αρωματικές ενώσεις (Comninellis & Pulgarin, 1991; Miranda et. al., 2001) και διοξείδιο του άνθρακα. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με το γενικό μηχανισμό ηλεκτροχημικής οξείδωσης, ο οποίος προτάθηκε από τους Comninelis et al. (1994) και φαίνεται στο Σχήμα 2.5.

Γενικότερα, είναι γνωστό ότι η μέτρηση του COD εμπεριέχει τόσο τη φαινόλη όσο και κάθε ένωση που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια οξείδωσής της και η οποία μπορεί να οξειδωθεί από το διχρωμικό κάλιο. Το TOC είναι ανεξάρτητο από το βαθμό οξείδωσης του οργανικού φορτίου και στη μέτρηση του δεν συμπεριλαμβάνονται άλλες οργανικά δεσμευμένες ενώσεις, οι οποίες όμως είναι πιθανόν να συνεισφέρουν στη μέτρηση του COD. Χρησιμοποιώντας τους δείκτες ρύπανσης των COD και TOC καθώς και τη μεταξύ τους σχέση μπορεί να προσδιοριστεί το κατά πόσον η οξείδωση μιας οργανικής ένωσης είναι ολική ή μερική καθώς και η μεταβολή του βαθμού οξείδωσης αυτής της ένωσης (Zhang et.

al., 2005). Υπάρχουν δύο εξισώσεις, οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση οξείδωσης υδατικών διαλυμάτων οργανικών ενώσεων. Η πρώτη, αφορά στον μέσο βαθμό οξείδωσης (Average Oxidation State of Carbon) AOSC, που σχετίζεται με τον βαθμό μετατροπής της δομής των οργανικών ενώσεων μετά από την οξείδωσή τους και ορίζεται ως παρακάτω (Stumm and Morgan, 1996):

$$AOSC = 4 \times \left[1 - \frac{COD}{TOC}\right], \qquad -4 < \mathrm{AOSC} < 4 \qquad (7.3)$$

όπου το COD εκφράζεται σε moles O_2\L και το TOC σε moles C\L.

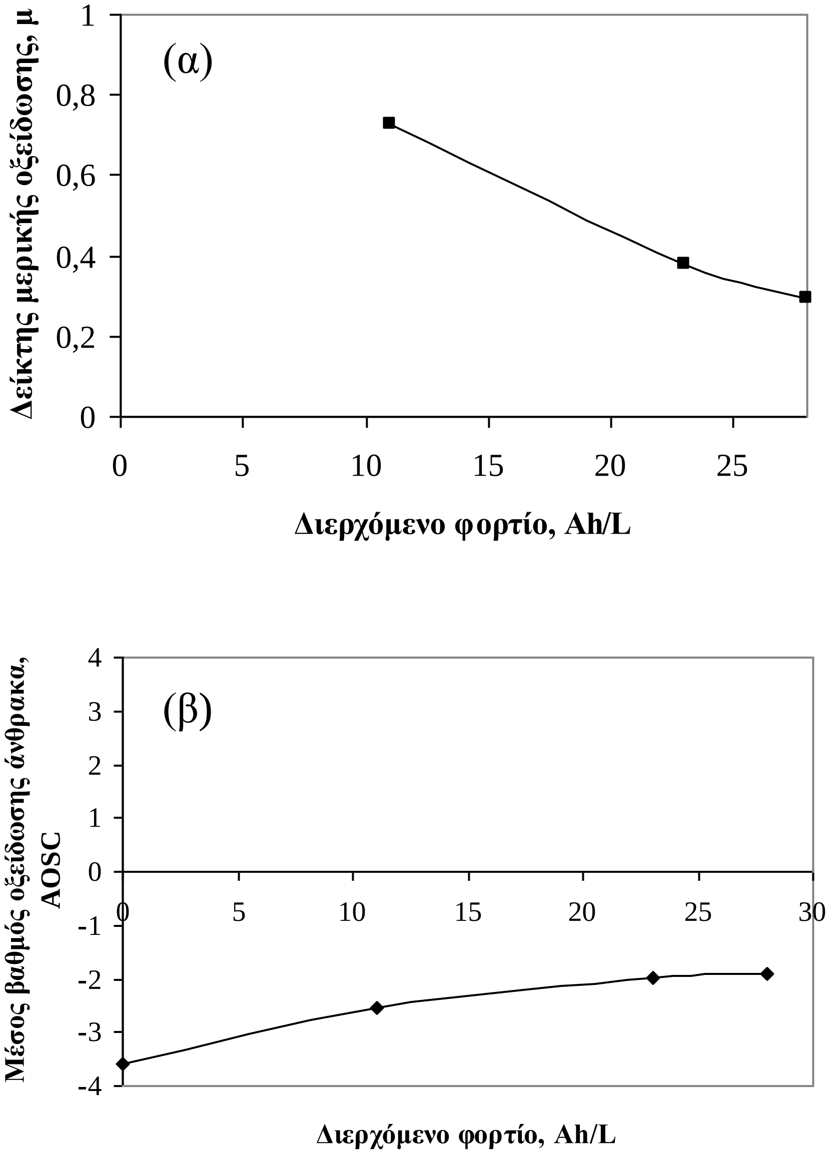
Η δεύτερη εξίσωση αφορά στον δείκτη μερικής οξείδωσης (Partial Oxidation Index) μ, ο οποίος δείχνει το κατά πόσον η οξείδωση μιας οργανικής ένωσης είναι μερική (μ=1) ή ολική (μ=0) και υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (Rivas et al., 2001a):

$$\mu = \frac{COD_{partox}}{\left(COD_0 - COD\right)}, \qquad 0 < \mu < 1 \qquad (7.4)$$

όπου

$$COD_{partox} = \left[\left(\frac{COD_0}{TOC_0}\right) - \left(\frac{COD}{TOC}\right)\right] TOC \qquad (7.5)$$

Από τη γραφική παράσταση των δεικτών AOSC και μ (Σχήμα 7.8) παρατηρείται ότι στα πρώτα στάδια της διεργασίας πραγματοποιούνται κυρίως αντιδράσεις μερικής οξείδωσης καθώς το μ=0.7 (Σχήμα 7.8.α). Ωστόσο, στα τελευταία στάδια της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας η τιμή του μ μειώθηκε στα 0.3, γεγονός που δηλώνει ότι η οξείδωση των οργανικών ενώσεων λαμβάνει χώρα μέσω αντιδράσεων ολικής κυρίως οξείδωσης. Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με αυτά που λαμβάνονται κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος 11 mM φαινόλης (Σχήμα 7.6) καθώς η φαινόλη μετατρέπεται σε ενδιάμεσα προϊόντα (αντιδράσεις μερικής οξείδωσης), τα οποία τελικά ανοργανοποιούνται προς CO_2 και H_2O (αντιδράσεις ολικής οξείδωσης). Επιπλέον, παρατηρείται ότι ο AOSC δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή από την αρχή έως το πέρας της επεξεργασίας (Σχήμα 7.8.β). Με άλλα λόγια, δεν πραγματοποιείται σημαντική αλλαγή στη δομή των ενδιάμεσων οργανικών ενώσεων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης πρότυπου διαλύματος φαινόλης. Η αύξηση του AOSC είναι μεγαλύτερη στα πρώτα 20 Ah/L της διεργασίας, καθώς πραγματοποιούνται περισσότερες αντιδράσεις μερικής οξείδωσης σχηματίζοντας έτσι ενδιάμεσα προϊόντα υψηλότερου βαθμού οξείδωσης. Στη συνέχεια και για διερχόμενο φορτίο>20 Ah/L, ο AOSC πρακτικά παραμένει σταθερός καθώς το πλήθος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είναι ολικές, οι οποίες δεν επηρεάζουν ουσιαστικά την τιμή του AOSC.



Σχήμα 7.8. Τιμές του (α) μ και (β) AOSC, συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης διαλύματος 5.8 mM φαινόλης σε 1 M $HClO_4$ πάνω σε άνοδο Ti/IrO_2. T=80 ^{o}C. j =50 mA/cm^2.

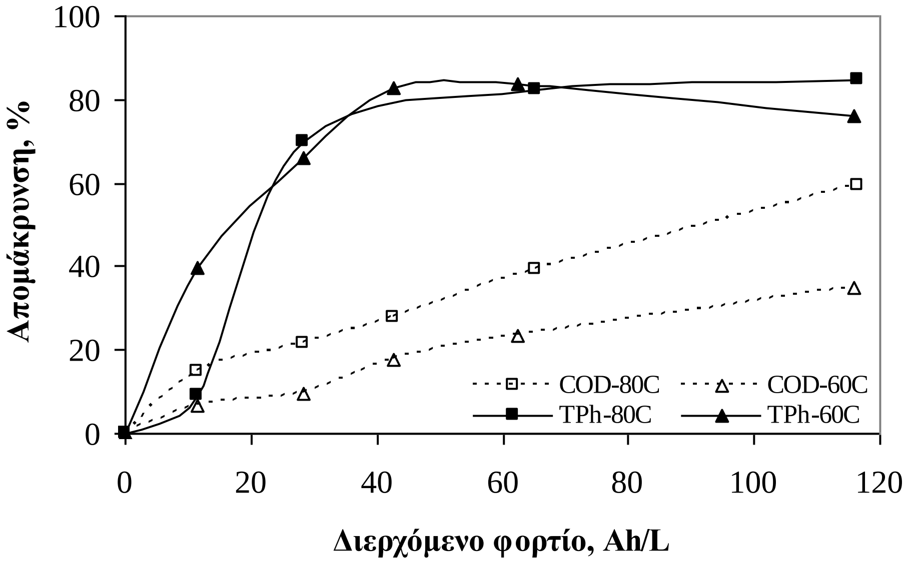
Επομένως, και βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, λαμβάνονται ενδιαφέρουσες πληροφορίες που αφορούν στον μηχανισμό της ηλεκτροχημικής οξείδωσης πάνω σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2. Ειδικότερα, κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης διαλύματος φαινόλης πάνω σε άνοδο Ti/IrO_2 λαμβάνουν χώρα τόσο αντιδράσεις ολικής όσο και μερικής οξείδωσης. Ωστόσο, οι αντιδράσεις ολικής οξείδωσης υπερτερούν μετά τη διέλευση 20 Ah/L περίπου από το διάλυμα. Συνεπώς, ένα μέρος του αρχικού οργανικού άνθρακα μετατρέπεται σε CO_2 από τα πρώτα στάδια της οξείδωσης της φαινόλης και αυτό μπορεί επίσης να επιβεβαιωθεί από τον σταθερό ρυθμό απομάκρυνσης του TOC συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου. Αυτή η άμεση διάσπαση της φαινόλης σε CO_2 ή και των αρωματικών της ενδιάμεσων (υδροκινόνη, κατεχόλη, βενζοκινόνη) έχει επίσης αναφερθεί σε προηγούμενες εργασίες (Comninellis & Pulgarin, 1991) για την περίπτωση οξείδωσης της φαινόλης σε ηλεκτρόδιο Pt.

Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου

Μελετήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (60 και 80 ^oC) και τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 7.9. Τα υγρά απόβλητα αραιώθηκαν σε διάλυμα 1 M $HClO_4$ έως ότου αποκτήσουν την επιθυμητή αρχική συγκέντρωση οργανικού φορτίου (COD_0=1300 mg/L). Παρατηρήθηκε ότι η οξείδωση των αποβλήτων είναι πιο αποδοτική στις υψηλότερες θερμοκρασίες επιτυγχάνοντας ποσοστά απομάκρυνσης ίσα με 85 και 60% για τις TPh και το COD, αντίστοιχα, μετά από 116 Ah/L διερχόμενου φορτίου στους 80 ^oC. Οι αντίστοιχες τιμές για ηλεκτρόλυση που πραγματοποιήθηκε υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες αλλά στους 60 ^oC ήταν 75 και 35%. Γενικότερα, η μείωση του COD φαίνεται να μεταβάλλεται γραμμικά με τον χρόνο, υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση είναι ψευτο-μηδενικής τάξης όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD:

$$\frac{-dCOD}{dt} = k \Leftrightarrow COD_0 - COD_t = kt \qquad (7.6)$$

όπου k είναι η φαινομενική σταθερά αντίδρασης.



Σχήμα 7.9. Επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση των COD και TPh κατά τη διάρκεια ηλεκτροχημικής οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (COD_0=1300 mg/L). j=50 mA/cm^2.

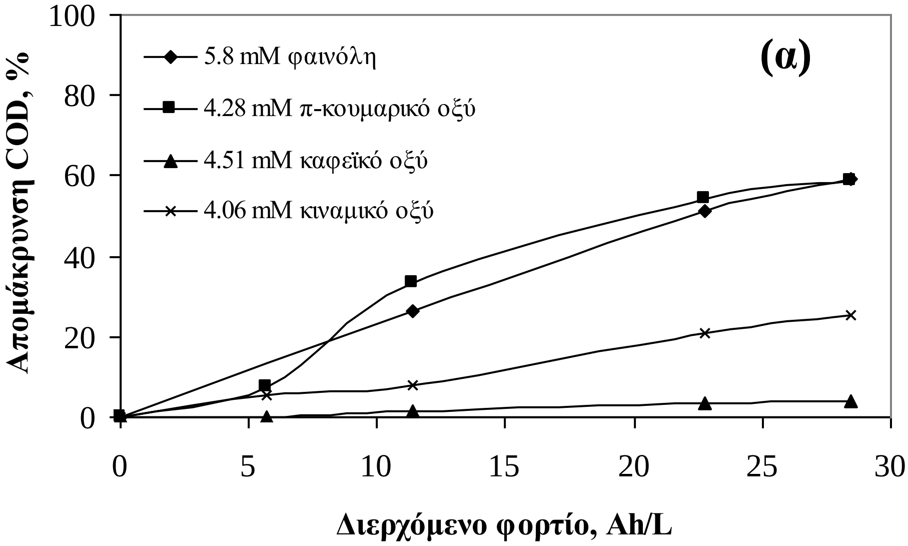
Αν τα δεδομένα του Σχήματος 7.9 παρασταθούν γραφικά βάσει της εξίσωσης (7.6), προκύπτουν ευθείες γραμμές (δεδομένα δεν παρουσιάζονται), που περνάνε από την αρχή των αξόνων και προσαρμόζονται καλά στα πειραματικά δεδομένα (ο συντελεστής της γραμμικής παλινδρόμησης, r, είναι ίσος με 0.96) και από τις κλίσεις των ευθειών γραμμών υπολογίζονται οι τιμές του k στα 52 και 26 mg/(Lh) για ηλεκτρόλυση στους 80 και 60 ^oC, αντίστοιχα. Επομένως, παρατηρείται ότι για υγρά απόβλητα με αρχική συγκέντρωση COD της τάξης των 1300 mg/L, ο ρυθμός των αντιδράσεων οξείδωσης των οργανικών ρύπων ελέγχεται από τη συγκέντρωση των οργανικών μορίων που παράγονται ηλεκτροχημικά μέσα στο αντιδρών μίγμα αποβλήτων και δεν εξαρτάται από το COD_0 τους.

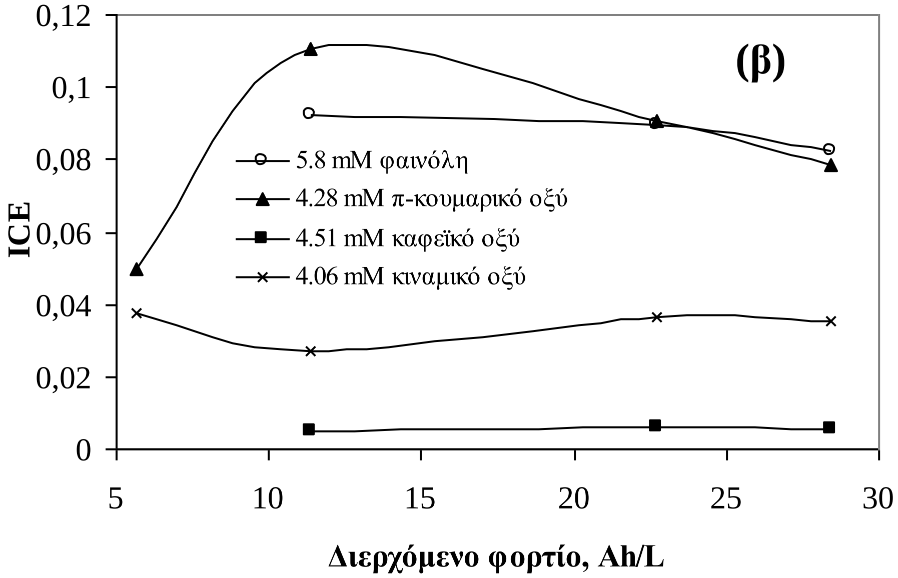
7.1.2.2. Επίδραση του είδους της οργανικής ένωσης-ρύπου

Πρότυπες οργανικές ενώσεις

Ακολούθως, διερευνήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση πρότυπων διαλυμάτων πολυφαινολικών ενώσεων που συνήθως απαντώνται σε απόβλητα ελαιοτριβείων, όπως το καφεϊκό, κιναμικό και το π-κουμαρικό οξύ. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό σταθερή πυκνότητα ρεύματος (50 mA/cm^2) στους 80 ^oC. Αυτή η πυκνότητα ρεύματος επιλέχθηκε ώστε να βρισκόμαστε στην περιοχή έκλυσης οξυγόνου.

Στο Σχήμα 7.10.α φαίνεται η μείωση του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου και παρατηρείται ότι η φαινόλη και το π-κουμαρικό οξύ οξειδώνονται σχετικά εύκολα επιτυγχάνοντας περίπου 60% απομάκρυνση του COD μετά από 28 Ah/L διερχόμενου φορτίου. Όσον αφορά στα ποσοστά απομάκρυνσης των TPh, αυτά είναι 93 και 87% για τη φαινόλη και το π-κουμαρικό οξύ, αντίστοιχα (τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται). Κατά την ηλεκτρόλυση του κιναμικού και του καφεϊκού οξέος τα ποσοστά απομάκρυνσης COD ήταν μόλις ίσα με 25 και 5% αντίστοιχα, μετά από 28 Ah/L. Παρατηρείται λοιπόν ότι το καφεϊκό οξύ δεν οξειδώνεται εύκολα (οι TPh απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 60% μετά από 28 Ah/L). Αυτό το γεγονός μπορεί να οφείλεται σε πιθανή απόθεση πολυμερικών ενώσεων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπως προαναφέρθηκε στην § 7.1.1. Από την άλλη πλευρά, η ευκολία οξείδωσης της φαινόλης συμφωνεί με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας στην περιοχή έκλυσης οξυγόνου (Σχήμα 7.5). Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν επίσης με τις τιμές της στιγμιαίας απόδοσης ρεύματος (ICE) της ηλεκτροχημικής οξείδωσης, όπως υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο των πειραματικών τιμών COD και την εξίσωση (2.2). Στο Σχήμα 7.10.β παρατηρείται ότι η φαινόλη και το π-κουμαρικό οξύ έχουν υψηλότερη απόδοση ρεύματος από ό,τι το καφεϊκό και κιναμικό οξύ, τα οποία είναι πιο δύσκολο να οξειδωθούν. Οι τιμές της στιγμιαίας απόδοσης ρεύματος (περίπου 0.1 για τη φαινόλη και το π-κουμαρικό οξύ) είναι σε συμφωνία με τις τιμές που έχουν παρατηρηθεί σε άλλες μελέτες (Comninellis & Pulgarin, 1991), για παρόμοιες οργανικές ενώσεις και ηλεκτρόδια ανόδου.





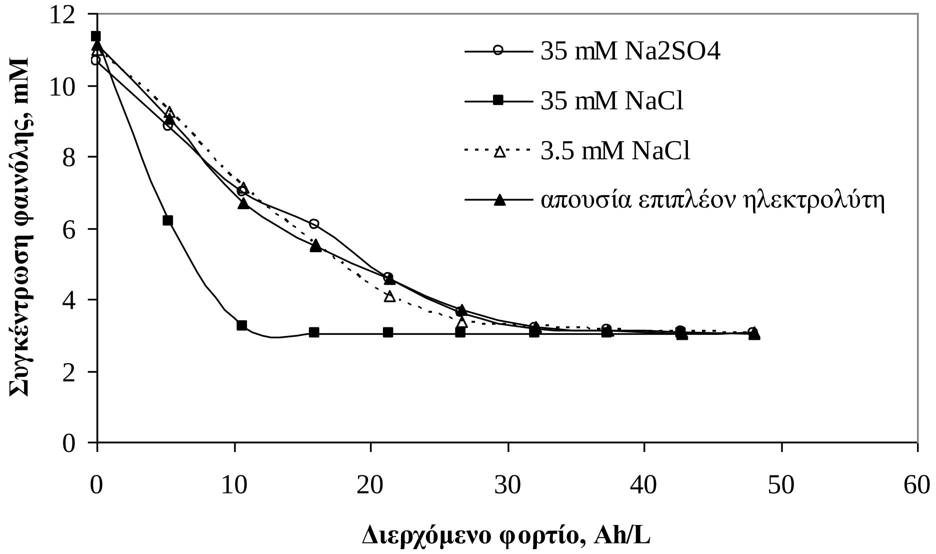
Σχήμα 7.10. Ηλεκτροχημική οξείδωση πρότυπων οργανικών διαλυμάτων, που συνήθως απαντώνται σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου. T=80 ^{o}C, j=50 mA/cm^2. (α) Απομάκρυνση COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου, και (β) τιμές ICE συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου.

Αν γίνει επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων του Σχήματος 7.10.α με βάση την εξίσωση (7.6), υπολογίζονται οι αντίστοιχες κινητικές σταθερές (όπως αυτές για υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων της § 7.1.2.1) για την οξείδωση των πρότυπων πολυφαινολικών ενώσεων ως εξής: 146 (0.99), 95 (0.99), 144 (0.98), 60 (0.99) και 10 mg/(Lh) (0.99) για τη φαινόλη στους 80 ^{o}C, φαινόλη στους 60 ^{o}C, π-κουμαρικό οξύ στους 80 ^{o}C, κιναμικό οξύ στους 80 ^oC και καφεϊκό οξύ στους 80 ^oC, αντίστοιχα, με τα νούμερα στις παρενθέσεις να αναφέρονται στους συντελεστές γραμμικής παλινδρόμησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων και τα πρότυπα διαλύματα πολυφαινολικών ενώσεων έχουν ένα κοινό αρχικό COD, οι τάξεις είναι σημαντικά διαφορετικές υποδηλώνοντας ότι η πολύπλοκη σύσταση των πραγματικών αποβλήτων πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη.

7.1.2.3. Επίδραση της προσθήκης άλατος

<u>*Πρότυπες οργανικές ενώσεις*</u>

Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της διεργασίας διερευνήθηκε η προσθήκη ενός επιπλέον οξειδωτικού μέσου κατά την ηλεκτρόλυση διαλυμάτων οργανικών ενώσεων, που συνήθως απαντώνται σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων. Έτσι πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων χρησιμοποιώντας διάφορους ηλεκτρολύτες, όπως τα NaCl και Na_2SO_4 στη συγκέντρωση των 35 mM (ή 0.002 και 0.005% w/v για το NaCl και Na_2SO_4 αντίστοιχα), σε διάλυμα 11 mM φαινόλης, σε όξινο περιβάλλον (1 M $HClO_4$), στους 80 ^oC. Στο Σχήμα 7.11 φαίνεται η μείωση της συγκέντρωσης φαινόλης παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών.



Σχήμα 7.11. Συγκέντρωση της φαινόλης συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης διαλύματος 11 mM φαινόλης σε 1 M $HClO_4$, σε άνοδο Ti/IrO_2, παρουσία 35 mM Na_2SO_4, παρουσία 35 mM NaCl, παρουσία 3.5 mM NaCl και απουσία επιπλέον ηλεκτρολύτη. T=80 ^oC. j=50 mA/cm^2.

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι παρουσία Na_2SO_4 δεν παρατηρείται σημαντική ενίσχυση της ηλεκτρολυτικής απόδοσης. Από την άλλη πλευρά, παρουσία χλωριούχου νατρίου ο ρυθμός απομάκρυνσης της φαινόλης είναι υψηλότερος, μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο της ηλεκτρόλυσης. Είναι γνωστό ότι παρουσία NaCl, χλωρο-ύδροξυ ρίζες, ελεύθερο χλώριο και υποχλωρίτες σχηματίζονται πάνω στην επιφάνεια της ανόδου και στη συνέχεια μεταφέρονται στο κυρίως διάλυμα, όπου οξειδώνουν το οργανικό φορτίο (Israilides et al., 1997).

Η παρουσία του NaCl στο διάλυμα φαινόλης μείωσε τον χρόνο ηλεκτρόλυσης, υποδηλώνοντας έτσι ότι η διάσπαση της φαινόλης πραγματοποιείται και στο κυρίως διάλυμα από ενώσεις υποχλωριτών και ελεύθερο χλώριο. Ο σχηματισμός ελεύθερου χλωρίου είναι εμφανής κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης από τη χαρακτηριστική του έντονη οσμή. Επομένως, συνιστάται η προσθήκη NaCl για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων αν και έχει αναφερθεί αύξηση της τοξικότητας των αποβλήτων, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό οργανο-χλωριωμένων ενώσεων (Gotsi et al., 2005; Chatzisymeon et al., 2006).

7.1.2.4. Επίδραση της συγκέντρωσης του άλατος

Πρότυπες οργανικές ενώσεις

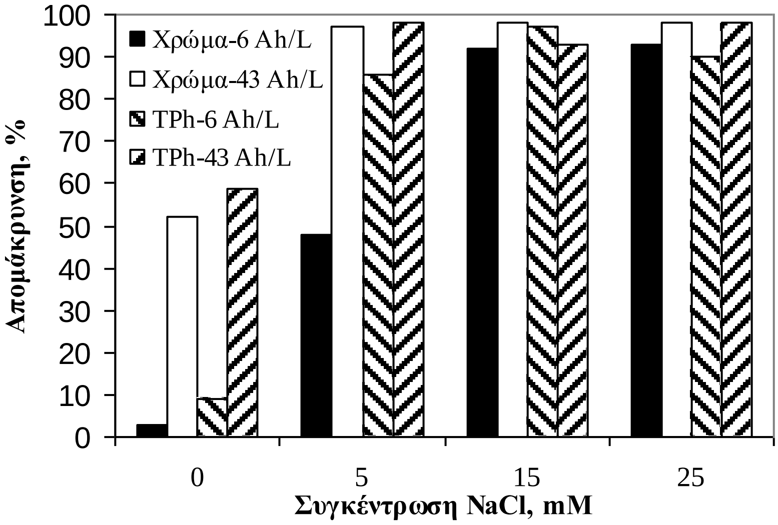
Έτσι, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα παρουσία 3.5 mM (ή 0.0002% w/v) NaCl στο διάλυμα φαινόλης υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Στο Σχήμα 7.11 φαίνεται ότι η ηλεκτρολυτική απόδοση δεν αυξάνει όσον αφορά στη μείωση της συγκέντρωσης φαινόλης. Αυτό οφείλεται πιθανώς στην παρουσία μικρών ποσοτήτων NaCl, οπότε και η παραγωγή των υποχλωριτών και του ελεύθερου χλωρίου να γίνεται σε χαμηλές ποσότητες. Οι Israilides et al. (1997) ανέφεραν ότι, σε όξινες συνθήκες, το ελεύθερο χλώριο είναι το κυρίαρχο οξειδωτικό μέσο στο κυρίως διάλυμα. Επομένως, δεν ενισχύεται η έμμεση οξείδωση στο κυρίως διάλυμα από ηλεκτρο-παραγόμενα οξειδωτικά μέσα.

Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου

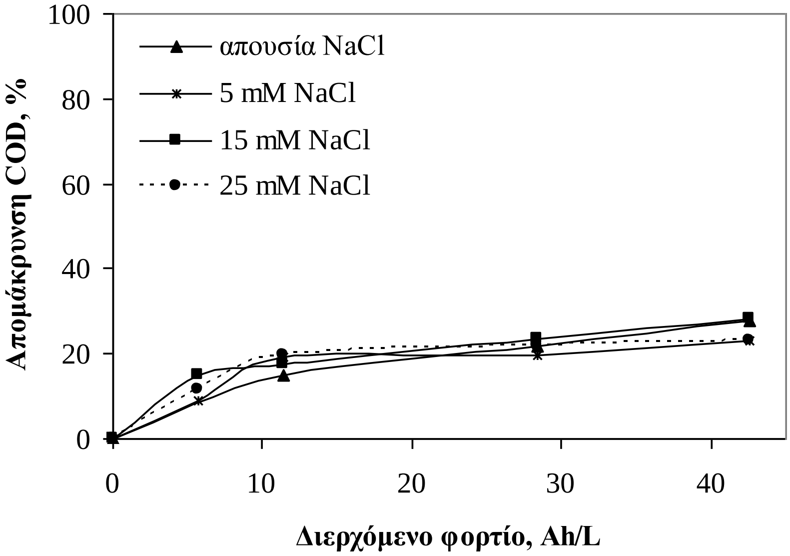
Πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων παρουσία NaCl στις συγκεντρώσεις των 5, 15 και 25 mM (ή 0.0003, 0.0009, και 0.0015% w/v, αντίστοιχα) στο διάλυμα υγρών αποβλήτων, ώστε να μελετηθεί η ηλεκτρολυτική απόδοση της διεργασίας. Στο Σχήμα 7.12.α φαίνεται ότι σημειώθηκε πλήρης απομάκρυνση των TPh από τα πρώτα 6 Ah/L διερχόμενου φορτίου ακόμη και για μικρές συγκεντρώσεις NaCl. Αυτή συνοδεύεται από πολύ υψηλά ποσοστά αποχρωματισμού, υποδηλώνοντας ότι ορισμένες ενώσεις φαινολών είναι υπεύθυνες σε μεγάλο βαθμό για το σκούρο χρώμα των υγρών αποβλήτων (Gotsi et al., 2005). Από την άλλη πλευρά, το ποσοστό αποχρωματισμού παραμένει στα 50% μετά από 43 Ah/L διερχόμενου φορτίου, απουσία NaCl. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι κάποιες ενώσεις φαινολών διασπώνται μόνο από ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, όπως είναι το ελεύθερο χλώριο, καθώς στις όξινες συνθήκες είναι το κυρίαρχο οξειδωτικό μέσο που εκλύεται κατά την ηλεκτρόλυση του χλωριούχου νατρίου (Israilides et al., 1997).

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η προσθήκη NaCl δεν επηρέασε την ολική απόδοση της μεθόδου όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD (Σχήμα 7.12.β), η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή στο 30% περίπου. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στις παρακάτω αιτίες: (α) στη μέτρηση του COD εμπεριέχονται και διάφορες άλλες οργανικές ενώσεις εκτός των φαινολών, οι οποίες μπορεί να μην οξειδώνονται εύκολα, και (β) το ελεύθερο χλώριο πιθανόν δεν σχηματίζεται σε ικανοποιητικές ποσότητες ώστε να ενισχύεται η έμμεση οξείδωση των οργανικών ρύπων των αποβλήτων στον κυρίως όγκο του διαλύματος ηλεκτρολύτη.

(α)



(β)



Σχήμα 7.12. Ποσοστό απομάκρυνσης (α) TPh, χρώματος και (β) COD, κατά την ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου για διάφορες συγκεντρώσεις NaCl. T =80 ^oC. j =50 mA/cm^2.

7.1.3. Τοξικότητα

Τα μη επεξεργασμένα υγρά απόβλητα μετρήθηκαν ισχυρά οικοτοξικά και μη βιοαποδομήσιμα με δείκτη EC_{50} και λόγο BOD_5/COD ίσα με 9 και 2%, αντίστοιχα. Ωστόσο, μετά από ηλεκτρολυτική επεξεργασία και 43 Ah/L διερχόμενου φορτίου, είτε παρουσία είτε απουσία 5 mM NaCl, παρατηρήθηκε πλήρης αποτοξικοποίηση των αποβλήτων, καθώς σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες το μεγαλύτερο μέρος του εμπεριεχομένων φαινολικών ενώσεων των αποβλήτων έχει διασπαστεί (Σχήμα 7.12.α). Συνεπώς, η τοξικότητα φαίνεται να είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το ποσό των εμπεριεχόμενων φαινολικών ενώσεων των αποβλήτων. Αντιθέτως, η αερόβια βιοαποδομησιμότητα παρέμεινε σταθερή και η τιμή του λόγου BOD_5/COD πρακτικά ίση με αυτή των μη επεξεργασμένων αποβλήτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι μετά από ηλεκτρόλυση παρουσία 25 mM NaCl, για 43 Ah/L, το τελικό διάλυμα αποβλήτου προέκυψε σχεδόν το ίδιο τοξικό όσο και το αρχικό, μη επεξεργασμένο απόβλητο, αν και σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες, η μείωση των TPh ήταν επίσης πλήρης. Επομένως, η αύξηση της τοξικότητας σε αυτή την περίπτωση πιθανότατα οφείλεται: (α) στο σχηματισμό τοξικών οργανο-χλωριωμένων παραπροϊόντων (Gotsi et al., 2005) και (β) σε φαινόμενα ώσμωσης, τα οποία ευθύνονται για τη διάσπαση της μεμβράνης των μορίων. Η εμφάνιση των δύο παραπάνω φαινομένων ευννοείται σε συνθήκες αυξημένης αλατότητας.

7.2. Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, μελετήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση φαινόλης, καφεϊκού, κιναμικού και π-κουμαρικού οξέος, καθώς και υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ηλεκτρόδιο ανόδου Ti/IrO_2 με τις τεχνικές της κυκλικής βολταμμετρίας και της ηλεκτρόλυσης.

Μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας επιβεβαίωσαν τη χημική σταθερότητα του ηλεκτροδίου. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η δραστικότητα του ηλεκτροδίου Ti/IrO_2 εξαρτάται από το κατά πόσον εφαρμόζονται ικανοποιητικές πυκνότητες ρεύματος για την πραγματοποίηση της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου, καθώς και από το είδος της οργανικής ένωσης που οξειδώνεται. Για παράδειγμα, καθώς οι πολυφαινολικές ενώσεις υφίστανται οξειδωτικό πολυμερισμό, οι αποθέσεις πολυμερών πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να το απενεργοποιήσουν.

Παρατηρήθηκε ότι η ηλεκτρόλυση των πρότυπων διαλυμάτων αρωματικών ενώσεων διαλυμάτων και των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου πραγματοποιείται κυρίως μέσω αντιδράσεων ολικής οξείδωσης. Ακόμη, κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης διαλύματος φαινόλης πάνω σε άνοδο Ti/IrO_2, άλλα ενδιάμεσα προϊόντα σχηματίζονται όπως η υδροκινόνη, η βενζοκινόνη και η κατεχόλη. Ωστόσο, ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης πάνω σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2 βασίζεται κυρίως σε ολικές οξειδώσεις της φαινόλης και των ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης προς CO_2, νερό και άλλα ανόργανα. Τέλος, η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων φαίνεται να ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης.

Επιπρόσθετα, η ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ευννοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Ειδικότερα, η μείωση των COD και TPh ανέρχεται στα 60 και 85%, αντίστοιχα, μετά από ηλεκτρόλυση στους 80 ^oC για 116 Ah/L διερχόμενου φορτίου.

Επιπρόσθετα, η προσθήκη NaCl στα υγρά απόβλητα είχε ως αποτέλεσμα την σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του χρώματος και των TPh υποδεικνύοντας ότι μαζί με την άμεση, λαμβάνει χώρα και έμμεση οξείδωση των αποβλήτων στο κυρίως διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Όσον αφορά στη μείωση του COD η προσθήκη χλωριούχου νατρίου δεν επέφερε καμία σημαντική αλλαγή στην απόδοση της διεργασίας.

Στις πειραματικές συνθήκες λειτουργίας, που διερευνήθηκαν, επιτεύχθηκε πλήρης απομάκρυνση της τοξικότητας των υγρών αποβλήτων, τα οποία είναι ισχυρά τοξικά αρχικά. Ωστόσο, παρουσία 25 mM (ή 0.0015%) NaCl η τοξικότητα των αποβλήτων παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη μετά το πέρας της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας του.

8. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ ΣΕ ΑΝΟΔΟ BDD

8.1. Συζήτηση-Αποτελέσματα

8.1.1. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην απομάκρυνση του COD

Η μελέτη των συνθηκών λειτουργίας, που επηρεάζουν την ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια στατιστικής προσέγγισης. Αυτή βασίστηκε σε έναν παραγοντικό σχεδιασμό πειραμάτων, που επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων για την επίδραση της κάθε μίας μεταβλητής με έναν σχετικά μικρό αριθμό πειραμάτων. Διερευνήθηκαν πέντε ανεξάρτητες μεταβλητές, οι οποίες επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Αυτές ήταν η αρχική συγκέντρωση COD των αποβλήτων, η ένταση του ρεύματος, το αρχικό pH διαλύματος, ο χρόνος επεξεργασίας και η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου, οι τιμές των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1. Ανεξάρτητες μεταβλητές του πλήρη 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού.

Επίπεδο τιμής	X_1 $[COD]_0$, mg/L	X_2 Ένταση ρεύματος, A	X_3 $[H_2O_2]$, mg/L	X_4 pH_0	X_5 Χρόνος επεξεργασίας, h
-	1000	10 (ή j=143 mA/cm^2)	0	4	1
+	5000	20 (ή j=286 mA/cm^2)	500	6	4

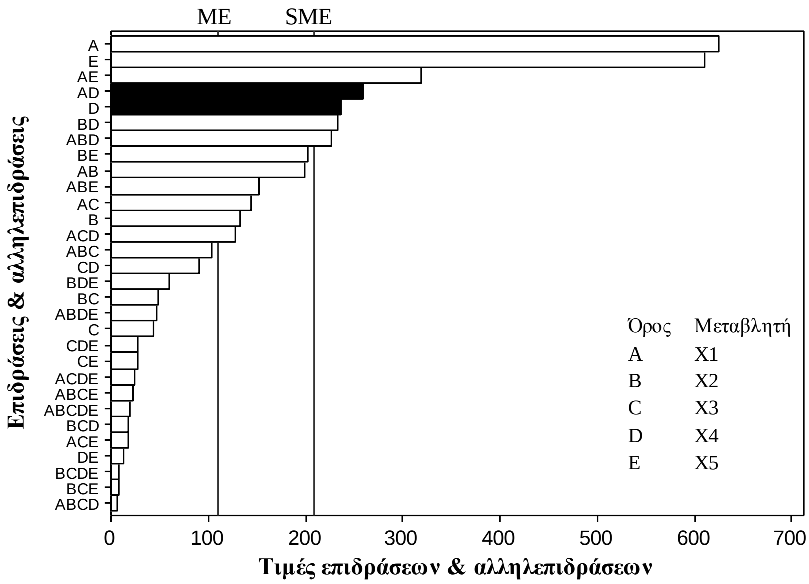
Οι μεταβλητές του αρχικού COD, pH και του χρόνου επεξεργασίας μελετήθηκαν καθώς κατέχουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση της ηλεκτρολυτικής μεθόδου όσον αφορά στους ρυθμούς αντίδρασης και το κόστος της διεργασίας κατά την βιομηχανική επεξεργασία υγρών αποβλήτων με προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρύπανσης. Επίσης, η ένταση ρεύματος που εφαρμόζεται είναι καθοριστικός παράγοντας για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Χρόνος επεξεργασίας από 1 έως 4 ώρες είναι ένας συνήθης χρόνος για τις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρύπανσης καθώς επιλέχθηκε η εφαρμογή 10 – 20 A έντασης ρεύματος ώστε να διασφαλιστεί η αποδοτικότητα της διεργασίας (η ηλεκτροχημική απόδοση μειώνεται σημαντικά σε χαμηλές εντάσεις ρεύματος). Επιλέχθηκαν όξινες και ουδέτερες συνθήκες πραγματοποίησης των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης καθώς αντιστοιχούν στο φυσικό pH των αναραίωτων και των αραιωμένων υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, αντίστοιχα. Τέλος, προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου προκειμένου να διερευνηθεί η οξειδωτική του δράση, η οποία είναι συνυφασμένη με τη δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου και άλλων οξειδωτικών μέσων που προέρχονται από τη διάσπαση του H_2O_2. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν όσον αφορά στις δύο εξαρτημένες μεταβλητές, δηλαδή στη συγκέντρωση του COD που απομακρύνεται σε mg/L και στη συγκέντρωση των TPh που απομακρύνονται σε mg/L φαίνονται στον Πίνακα 8.2.

Γενικά, παρατηρείται ότι υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των TPh και του χρώματος επιτυγχάνονται σε σχετικά έντονες πειραματικές συνθήκες, δηλαδή μεγάλους χρόνους επεξεργασίας ή και υψηλές εντάσεις ρεύματος. Επίσης, ο βαθμός απομάκρυνσης του COD και των αρωματικών ενώσεων είναι χαμηλότερος υποδηλώνοντας την παρουσία ενώσεων, οι οποίες είναι δύσκολο να οξειδωθούν. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των COD, TPh και αρωματικών, καθώς και του χρώματος, οπότε και αρνητικά ποσοστά μείωσης των αντίστοιχων δεικτών ρύπανσης. Αυτό το φαινόμενο λαμβάνει χώρα στα πρώτα στάδια της αντίδρασης οξείδωσης (1 h) και μπορεί να οφείλεται σε διάφορες αιτίες όπως: (α) ο οξειδωτικός πολυμερισμός διαφόρων συστατικών των αποβλήτων όπως των φαινολών και των ταννινών, τα οποία θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε αύξηση του χρώματος και του COD του αποβλήτου (Gotsi et al., 2005; Khoufi et al., 2006), (β) διάλυση των στερεών που έχουν παραμείνει στο απόβλητο, κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης, οπότε και αποδέσμευση οργανικού φορτίου στην υγρή φάση όπως έχει ήδη αναφερθεί από τους Kotta et al. (2007). Παρόλα αυτά, η διάλυση των στερεών δεν αναμένεται να συνεισφέρει σημαντικά στην αύξηση του οργανικού φορτίου, καθώς το μεγαλύτερο μέρος των ολικών στερεών των αποβλήτων έχει ήδη απομακρυνθεί από αυτό, και (γ) συνεισφορά του υπολειμματικού, μη αντιδρώντος H_2O_2 στη μέτρηση του COD, καθώς αυτή έχει ήδη αποδειχθεί από τους Talinli and Anderson (1992). Προκειμένου να εκτιμηθεί το μέγεθος της συνεισφοράς, παρασκευάστηκαν διαλύματα H_2O_2 σε διάφορες συγκεντρώσεις έως και 250 mg/L (αυτό αντιστοιχεί στη μέγιστη συγκέντρωση υπολειμματικού υπεροξειδίου του υδρογόνου στο τέλος της διεργασίας όπως φαίνεται και στον Πίνακα 8.2), τα οποία μετρήθηκαν ως προς το περιεχόμενο COD τους. Σε όλες τις περιπτώσεις, η συνεισφορά εξαιτίας της παρουσίας H_2O_2 δεν ξεπερνούσε τα 80 mg/L. Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί αύξηση των δεικτών ρύπανσης στα πρώτα στάδια της διεργασίας παρατηρήθηκε και σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν απουσία H_2O_2.

Πίνακας 8.2. Πίνακας σχεδιασμού του πλήρους 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού και οι εκτιμώμενες εξαρτημένες μεταβλητές, ποσοστά απομάκρυνσης των COD, TPh, του χρώματος και των αρωματικών καθώς και η υπολειμματική συγκέντρωση H_2O_2 στα υγρά απόβλητα μετά το πέρας της ηλεκτρολυτικής διεργασίας.

Αριθμός πειράματος	X_1 $[COD]_0$, mg/L	X_2 Ένταση ρεύματος, A	X_3 $[H_2O_2]$, mg/L	X_4 pH_0	X_5 Χρόνος επεξεργασίας, h	Y_1 Μείωση COD, mg/L	Y_2 Μείωση TPh, mg/L	% Απομάκρυνση COD	% Απομάκρυνση TPh	% Απομάκρυνση χρώματος	% Απομάκρυνση αρωματικών	$[H_2O_2]$ Μετά το πέρας, mg/L	Μείωση COD εξαιτίας TPh, mg/L
1	-	+	+	+	+	288	82	29	100	93	26	150	90
2	-	+	+	-	+	302	78	30	97	94	26	50	88
3	+	+	-	-	+	1260	79	23	23	62	11	0	89
4	-	-	+	-	-	-118	18	-18	31	82	-2	150	20
5	+	-	-	-	+	1570	152	25	32	67	38	0	172
6	-	-	+	+	-	-132	12	-21	23	74	-4	150	14
7	+	-	-	-	-	1030	15	16	3	65	33	0	17
8	+	+	+	-	+	1090	258	21	51	57	2	25	291
9	-	+	-	+	-	22	33	2	37	38	-2	0	37
10	+	-	+	+	-	460	17	8	5	12	-1	150	19
11	+	+	+	-	-	-140	102	-3	20	18	-13	100	115
12	+	+	-	-	-	110	-167	2	-49	55	-6	0	-188
13	+	-	+	+	+	910	71	16	21	24	9	50	80
14	+	-	+	-	+	1870	187	29	41	63	30	50	210
15	-	+	-	+	+	350	83	33	93	91	30	0	94
16	+	-	-	+	+	380	23	7	7	20	7	0	26
17	-	-	+	-	+	136	54	21	92	90	20	100	60
18	-	-	-	-	-	-26	-9	-3	-13	59	-11	0	-10
19	-	+	+	+	-	-62	46	-6	58	54	-6	150	52
20	+	-	-	+	-	-80	-106	-1	-32	-2	-4	0	-120
21	+	+	+	+	-	0	183	0	37	19	-5	150	207
22	+	-	+	-	-	1020	128	16	28	28	15	150	143
23	-	-	-	+	+	286	37	27	72	71	28	0	43
24	+	+	+	+	+	1370	258	25	52	39	17	50	291
25	-	-	-	-	+	256	33	25	45	72	10	0	37
26	-	+	-	-	-	-20	-13	-2	-26	72	-7	0	-15
27	-	+	-	-	+	286	19	33	37	89	20	0	21
28	+	+	-	+	-	-290	-126	-6	-39	-6	-10	0	-143
29	+	+	-	+	+	1100	25	21	8	24	12	0	27
30	-	-	-	+	-	74	-7	7	-15	30	15	0	-8
31	-	+	+	-	-	-80	45	-8	56	82	-1	250	51
32	-	-	+	+	+	84	51	13	97	89	25	150	58

Τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασία των αποτελεσμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού φαίνονται στον Πίνακα 8.3. Το διάγραμμα Pareto που αφορά στην απομάκρυνση του COD φαίνεται στο Σχήμα 8.1. Υπάρχουν εφτά μεταβλητές, οι οποίες είναι μεγαλύτερες από το όριο σφάλματος SME. Ανάμεσα σε αυτές οι δύο πιο σημαντικές είναι το αρχικό COD του αποβλήτου και ο χρόνος επεξεργασίας, αποκαλύπτοντας μια θετική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας. Αυτό σημαίνει ότι αύξηση της τιμής αυτών των μεταβλητών επιφέρει αύξηση στο ποσό του COD που οξειδώθηκε. Παρατηρείται επίσης ότι οι τιμές των επιδράσεών τους είναι περίπου ίδιες σε απόλυτες τιμές. Επιπρόσθετα, η αλληλεπίδραση μεταξύ των COD και χρόνου επεξεργασίας έχει μία θετική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας. Παρόλα αυτά, το pH_0 του αποβλήτου έχει αρνητική επίδραση όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD τόσο ως μεμονωμένη μεταβλητή όσο και μέσω της αλληλεπίδρασής του με το αρχικό COD του αποβλήτου, υποδηλώνοντας ότι μείωση στην τιμή τους επιφέρει αύξηση στο ποσό του COD που οξειδώνεται. Με άλλα λόγια, η απόδοση της διεργασίας όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD φαίνεται να ευνοείται σε όξινες συνθήκες. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι υπάρχουν δύο άλλες σημαντικές αλληλεπιδράσεις που επιδρούν θετικά στην ηλεκτρολυτική επεξεργασία και αυτές είναι οι $(COD_0)\times$(ένταση ρεύματος)$\times(pH_0)$ και $(COD_0)\times(pH_0)$.



Σχήμα 8.1. Διάγραμμα Pareto των επιδράσεων στην απομάκρυνση του COD για τον πλήρη 2^5 παραγοντικό σχεδιασμό. Μαύρες ράβδοι: σημαντικές αρνητικές επιδράσεις.

Πίνακας 8.3. Μέση και κύριες επιδράσεις των ανεξάρτητων μεταβλητών και των δύο και υψηλότερης τάξης αλληλεπιδράσεων του πλήρους 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού στις εξαρτημένες μεταβλητές Y_1 και Y_2.

	Τιμή των επιδράσεων	
	Μείωση COD (Y_1)	**Μείωση TPh (Y_2)**
Μέση επίδραση	415.8	51.91
Κύριες επιδράσεις		
x_1	625.9	33.56
x_2	-133.4	19.31
x_3	43.1	94.94
x_4	-236.6	-18.56
x_5	610.6	82.44
Αλληλεπιδράσεις δεύτερης τάξης		
$x_1\ x_2$	-199.1	-3.69
$x_1\ x_3$	144.4	68.69
$x_1\ x_4$	-258.4	-32.56
$x_1\ x_5$	319.4	43.44
$x_2\ x_3$	-49.4	44.94
$x_2\ x_4$	232.9	41.44
$x_2\ x_5$	202.6	14.94
$x_3\ x_4$	91.4	-0.19
$x_3\ x_5$	27.1	-21.44
$x_4\ x_5$	-13.6	-10.19
Αλληλεπιδράσεις τρίτης τάξης		
$x_1\ x_2\ x_3$	-103.1	38.94
$x_1\ x_2\ x_4$	227.1	26.69
$x_1\ x_2\ x_5$	128.6	14.81
$x_1\ x_3\ x_4$	152.4	16.19
$x_1\ x_3\ x_5$	17.9	-18.44
$x_1\ x_4\ x_5$	1.1	-13.44
$x_2\ x_3\ x_4$	18.4	-1.19
$x_2\ x_3\ x_5$	-7.4	-0.94
$x_2\ x_4\ x_5$	59.9	-9.19
$x_3\ x_4\ x_5$	-27.6	0.19
Αλληλεπιδράσεις τετάρτης τάξης		
$x_1\ x_2\ x_3\ x_4$	6.6	10.06
$x_1\ x_2\ x_3\ x_5$	-22.6	-0.69
$x_1\ x_2\ x_4\ x_5$	47.6	-11.19
$x_1\ x_3\ x_4\ x_5$	-24.9	1.94
$x_2\ x_3\ x_4\ x_5$	8.4	-0.31
Αλληλεπιδράσεις πέμπτης τάξης		
$x_1\ x_2\ x_3\ x_4\ x_5$	19.1	-1.69
Lenth's PSE	53.1	21.2
ME	109.5	43.7
SME	208.3	83.2

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ένας νέος πλήρης 2^2 παραγοντικός σχεδιασμός, ο οποίος απαιτούσε 4 πειράματα, ώστε να διερευνηθεί περαιτέρω η επίδραση των δύο σημαντικότερων μεταβλητών, δηλαδή του αρχικού COD του αποβλήτου και του χρόνου επεξεργασίας. Οι τιμές της κάθε μεταβλητής και τα αποτελέσματα όσον αφορά στην απομάκρυνση των COD και TPh, καθώς και τα ποσοστά απομάκρυνσης των COD, TPh και του χρώματος, φαίνονται στον Πίνακα 8.4. Για αυτή τη σειρά πειραμάτων ($COD_0 \geq 5000$ mg/L), το αρχικό pH του αποβλήτου ήταν περίπου 4.5 και παρέμεινε σε αυτή την τιμή καθώς οι όξινες συνθήκες φάνηκε να ευνοούν την ηλεκτρολυτική επεξεργασία. Επιπρόσθετα, εφαρμόστηκε ρεύμα ίσο με 20 A ώστε να διασφαλιστεί υψηλό δυναμικό στο ηλεκτρολυτικό κελί και παράλληλα να τηρούνται τα όρια ασφαλείας που έχουν τεθεί από τον κατασκευαστή του κελιού (T<35 ^oC). Δεν προστίθεται υπεροξείδιο του υδρογόνου καθώς από τον πρώτο παραγοντικό σχεδιασμό φάνηκε ότι δεν είχε καμία σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση του COD.

Πίνακας 8.4. Πίνακας σχεδιασμού του πλήρους 2^2 παραγοντικού σχεδιασμού, πειραματικές τιμές των εξαρτημένων μεταβλητών και ποσοστά απομάκρυνσης των COD, TPh και χρώματος. Άλλες πειραματικές συνθήκες: pH_0=4.5, ένταση ρεύματος στα 20 A, απουσία H_2O_2.

Αριθμός πειράματος	X_1 $[COD]_0$, mg/L	X_5 Χρόνος επεξεργασίας, h	Y_1 Μείωση COD, mg/L	Y_2 Μείωση TPh, mg/L	% Απομάκρυνση COD	% Απομάκρυνση TPh	% Απομάκρυνση χρώματος
1	7500	5.5	2115	208	29	40	46
2	5000	4	1220	125	26	37	4
3	7500	5.5	2055	172	29	35	49
4	10000	4	1750	167	19	25	21
5	10000	7	3400	343	28	40	33
6	7500	5.5	2295	98	32	24	46
7	5000	7	2240	217	38	50	68

Οι τιμές της μέσης, των κύριων και των δύο και μεγαλύτερης τάξης επιδράσεων φαίνονται στον Πίνακα 8.5. Ο προσδιορισμός του τυπικού σφάλματος έγινε πραγματοποιώντας επαναληπτικά πειράματα στο κέντρο του παραγοντικού σχεδιασμού, δηλαδή οι μεταβλητές έλαβαν μέσες τιμές ανάμεσα στην υψηλή και τη χαμηλή τους τιμή.

Πίνακας 8.5. Μέσες και κύριες επιδράσεις των ανεξάρτητων μεταβλητών, των αλληλεπιδράσεων δεύτερης τάξης και των αντίστοιχων p-τιμών των εξαρτημένων μεταβλητών Y_1 και Y_2 του πλήρους 2^2 παραγοντικού σχεδιασμού.

	Μείωση COD (Y_1)		**Μείωση TPh (Y_2)**	
	Επίδραση	**p-τιμή**	**Επίδραση**	**p-τιμή**
Μέση επίδραση	2153.6	0	190	0.004
Κύριες επιδράσεις				
X_1	845	0.004	84	0. 26
X_5	1335	0.001	134	0. 12
Αλληλεπιδράσεις 2ης τάξης				
X_1 X_5	315	0.054	42	0.54
SE	51		30.6	

Όταν έχουν πραγματοποιηθεί επαναληπτικά πειράματα, οι σημαντικές επιδράσεις εκτιμώνται από τις αντίστοιχες p-τιμές τους. Αν η p-τιμή μιας επίδρασης είναι ≥0.05, τότε αυτή δεν είναι στατιστικά σημαντική σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης. Συνεπώς, είναι φανερό από τον Πίνακα 8.5 ότι τόσο ο χρόνος επεξεργασίας όσο και το αρχικό COD επηρεάζουν θετικά την απόδοση της ηλεκτρόλυσης, υποδεικνύοντας ότι αύξηση της τιμής τους επιφέρει αύξηση στο ποσό του COD που απομακρύνεται. Ο χρόνος επεξεργασίας είναι η πιο σημαντική παράμετρος, καθώς η επίδρασή της είναι υψηλότερη από την επίδραση που αντιστοιχεί στο αρχικό COD του αποβλήτου. Βάσει των μεταβλητών και των επιδράσεών τους που είναι στατιστικά σημαντικές, αναπτύσσεται το παρακάτω μοντέλο που περιγράφει το ποσό του COD που απομακρύνεται ως ακολούθως:

$$Y_1 = 2153.6 + \frac{845}{2} X_1 + \frac{1335}{2} X_5 \tag{8.1}$$

όπου Y_1 είναι η μάζα του COD που οξειδώνεται (mg/L), X_i είναι οι μετασχηματισμένες τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών, σύμφωνα με την εξίσωση (3.3). Το μοντέλο προβλέπει μια γραμμική εξάρτηση της μάζας του COD που οξειδώθηκε συναρτήσει των μεταβλητών λειτουργίας. Συνεπώς, η εξίσωση (8.1) μετασχηματίζεται και προκύπτει η παρακάτω εμπειρική εξίσωση, η οποία παρέχει την τελική τιμή COD σε mg/L, υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου αρχικού COD_0, μετά από ηλεκτρολυτική τους επεξεργασία σε ηλεκτρόδιο BDD, ως εξής:

$$COD = 1561.4 + 0.831 COD_0 - 445t \tag{8.2}$$

όπου COD_0: COD υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε χρόνο t=0 (mg/L),

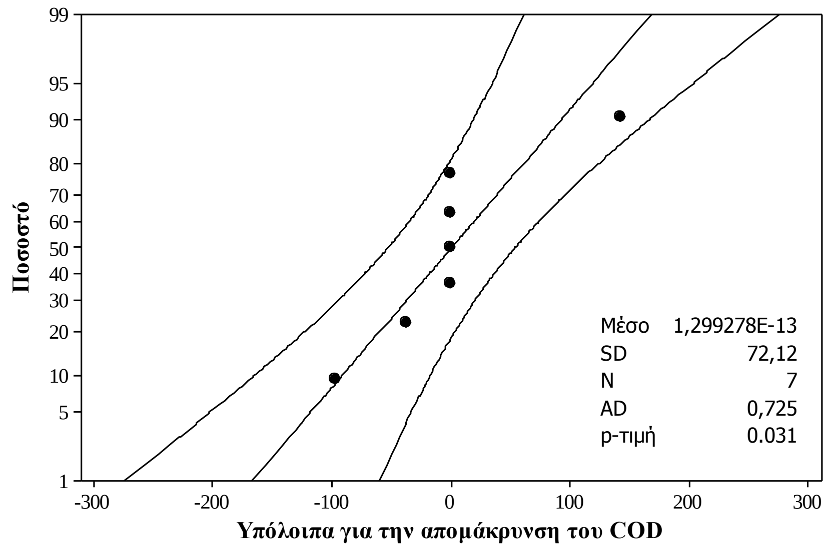
t: ο χρόνος επεξεργασίας (h)

Συνεπώς, όσον αφορά στους δύο παραγοντικούς σχεδιασμούς για την απομάκρυνση του COD, παρατηρείται ότι για απόβλητα με αρχικό COD<5000 mg/L, τόσο ο χρόνος επεξργασίας όσο και το αρχικό COD επηρεάζουν θετικά και ισοδύναμα την απόδοση της διεργασίας (επιδράσεις X_1 και X_5 στον Πίνακα 8.5). Από την άλλη πλευρά, για COD_0>5000mg/L, η απομάκρυνση επηρεάζεται κυρίως από τον χρόνο επεξεργασίας και σε πολύ χαμηλότερο βαθμό από το αρχικό COD των αποβλήτων.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η αποδοτικότητα του ρεύματος (ICE) ήταν αρκετά υψηλή καθόλη τη διάρκεια της διεργασίας. Για παράδειγμα για συνθήκες λειτουργίας, όπως αυτές περιγράφονται από το πείραμα 5 (Πίνακας 8.4) η ICE υπολογίστηκε, εφαρμόζοντας την εξίσωση (2.2), στην τιμή 0.8 στην αρχή της διεργασίας και σημείωσε μία μικρή μείωση σε 0.7 μετά το πέρας της διεργασίας.

8.1.2. Έλεγχος προσαρμογής του εμπειρικού μοντέλου και σύγκρισή του με άλλα μοντέλα

Η αξιοπιστία του μαθηματικού μοντέλου (Εξίσωση 8.2), που αναπτύχθηκε από την ανάλυση των δεδομένων του πλήρους 2^2 παραγοντικού σχεδιασμού, βασίστηκε στον υπολογισμό των υπολοίπων, τα οποία εκφράζονται ως τις πειραματικές μείον τις προβλεπόμενες από το μοντέλο τιμές, για την εξαρτημένη μεταβλητή Y_1. Οι τιμές των υπολοίπων για αυτή τη μεταβλητή αναπαριστώνται γραφικά σε ένα διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 8.3. Είναι φανερό ότι όλα τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται κοντά στην ευθεία γραμμή και μέσα στα όρια των γραμμών που ορίζουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης και ότι τα υπόλοιπα ακολουθούν μία κανονική κατανομή με μέσες τιμές κοντά στο μηδέν. Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις, συμπεραίνεται ότι η προσαρμογή των πειραματικών τιμών στο εμπειρικό μοντέλο που αναπτύχθηκε είναι πολύ καλή και ότι όλες οι διαφορές, δηλαδή τα υπόλοιπα, που παρατηρούνται μπορούν να εξηγηθούν ως λευκός θόρυβος. Η καλή προσαρμογή του μοντέλου φαίνεται και από το Σχήμα 8.4 όπου τα πειραματικά δεδομένα του πειράματος 5 του Πίνακα 8.4 συγκρίνονται με τις αντίστοιχες τιμές COD που προκύπτουν από την εφαρμογή της εξίσωσης (8.2). Τα δύο γραφήματα, όπως είναι αναμενόμενο, συμφωνούν σχεδόν απόλυτα μεταξύ τους.



Σχήμα 8.3. Διάγραμμα κανονικής κατανομής των υπολοίπων για το εμπειρικό μοντέλο απομάκρυνσης COD για τον πλήρη 2^2 παραγοντικό σχεδιασμό.

Έχει αναπτυχθεί ένα μαθηματικό μοντέλο που προβλέπει την απομάκρυνση του COD κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης πάνω σε άνοδο BDD (Panizza et al., 2001; Fujishima et al., 2005). Συγκεκριμένα, όταν η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται υπό συνθήκες όπου η διεργασία ελέγχεται από την ηλεκτροκινητική της αντίδρασης (current control regime) (δηλαδή $j<j_{lim}$), εφαρμόζεται η παρακάτω εξίσωση:

$$COD = COD_0\left(1-\frac{jAk_m}{j_{\lim}^0 V_R}t\right) \tag{8.3}$$

όπου COD_0: το αρχικό COD του διαλύματος αποβλήτων σε t=0 (mg/L),

A: η επιφάνεια της ανόδου (m^2),

F: σταθερά του Faraday (96487 C/mol),

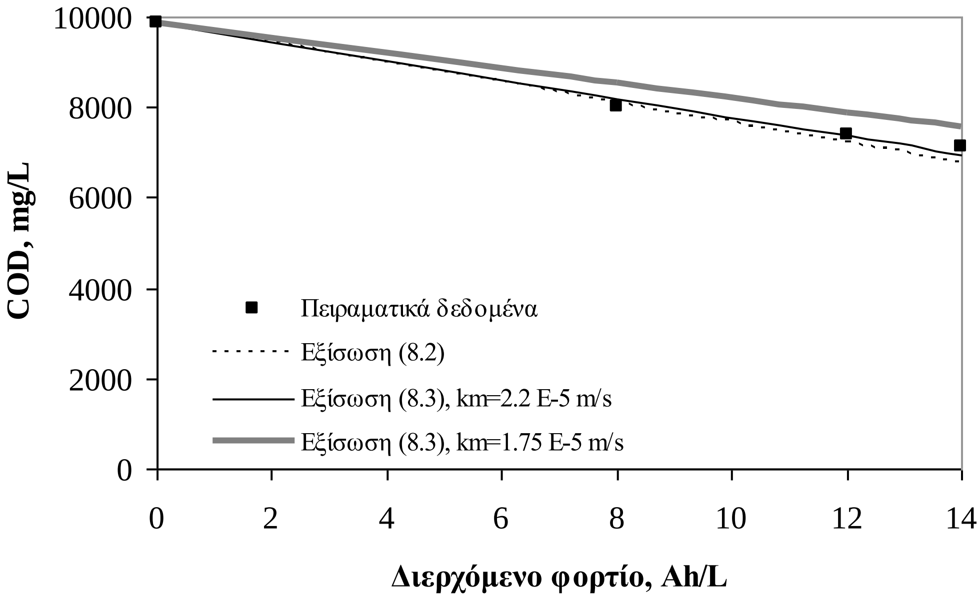
V_R: ο όγκος του υγρού (m^3),

k_m: συντελεστής μεταφοράς μάζας (m/s),

$j_{\lim}^{0} = 4Fk_m COD_0$: αρχική οριακή πυκνότητα ρεύματος (A/m^2),

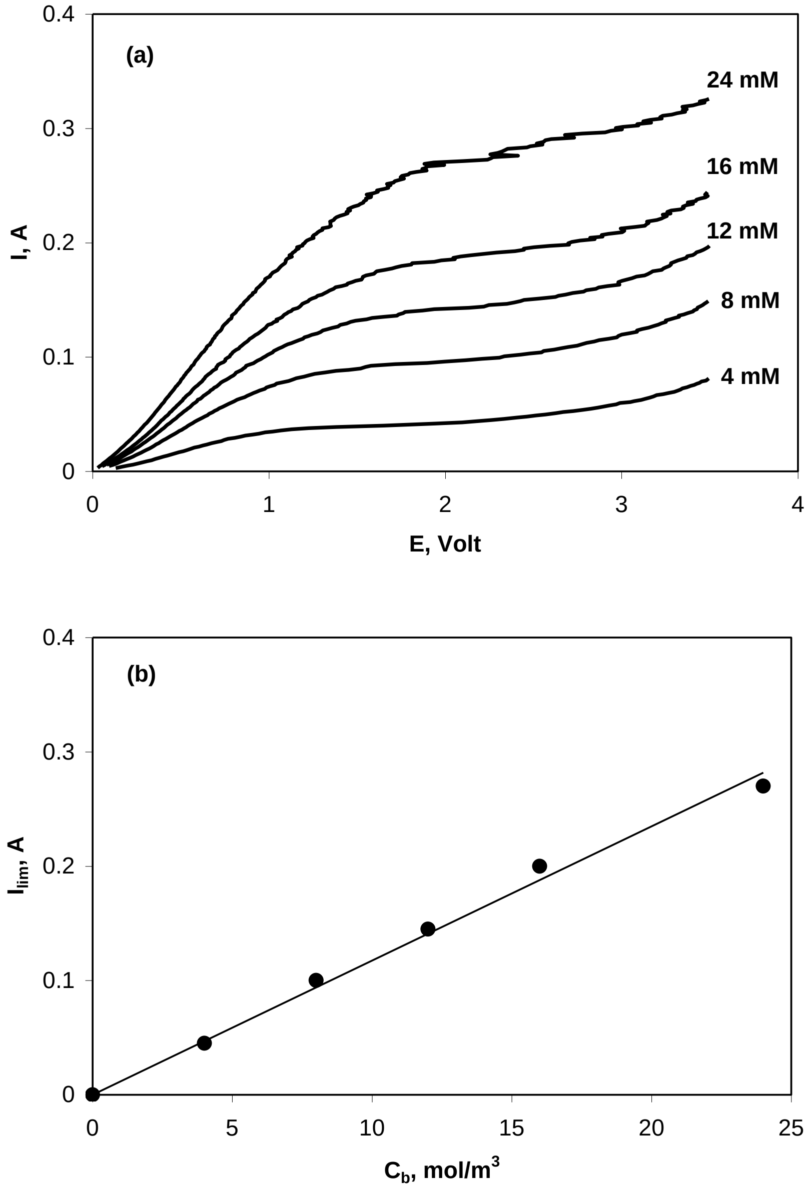
j: εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος (A/m^2).

Για τις συνθήκες λειτουργίας του πειράματος 5 από τον Πίνακα 8.4, η διεργασία ελέγχεται από την ηλεκτροκινητική της αντίδρασης οπότε και μπορεί να εφαρμοστεί η εξίσωση (8.3). Η γραμμική παλινδρόμηση των δεδομένων του πειράματος 5 δίνει μια τιμή του k_m ίση με 2.2×10^{-5} m/s και η αντίστοιχη ευθεία φαίνεται στο Σχήμα 8.4. Η ερευνητική ομάδα που ανέπτυξε το παραπάνω μοντέλο ανέφερε τιμή k_m ίση με 1.5×10^{-5} m/s για έναν παρόμοιο, ηλεκτρολυτικό αντιδραστήρα, ο οποίος λειτουργεί με ανακυκλοφορία στα 200 L/h (Gherardini et al., 2001; Bellagamba et al., 2002; Montilla et al., 2002).



Σχήμα 8.4. Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών τιμών COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου. Συνθήκες λειτουργίας όπως στο πείραμα 5 του Πίνακα 8.4.

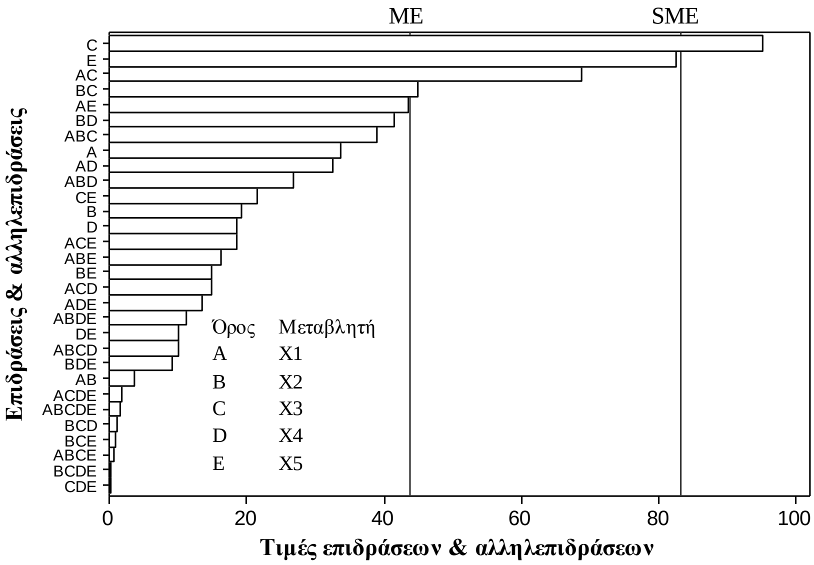
Στο Σχήμα 8.5.a φαίνονται τα πολαρογραφήματα του Fe^{+2}/Fe^{+3} οξειδοαναγωγικού ζεύγους για διάφορες συγκεντρώσεις Fe^{+2}. Από αυτά τα δεδομένα και με τη βοήθεια της εξίσωσης (3.5) υπολογίζονται οι αντίστοιχες τιμές του οριακού ρεύματος. Τελικά, εκτιμάται η μέση τιμή του οριακού ρεύματος του ηλεκτρολυτικού κελιού υπό σταθερές συνθήκες ανάδευσης από την κλίση της ευθείας του Σχήματος 8.5.b στα 1.75×10^{-5} m/s. Στη συνέχεια αυτή η τιμή χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη μείωση του COD των αποβλήτων (Σχήμα 8.4) βάσει της εξίσωσης (8.3). Η ασυμφωνία ανάμεσα στις πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές και αυτές που εκτιμώνται με τη βοήθεια της εξίσωσης (8.3) για $k_m = 1.75\times10^{-5}$ m/s μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το πρότυπο διάλυμα Fe^{+2}/Fe^{+3} που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του συντελεστή μεταφοράς μάζας είναι σαφώς διαφορετικό από το διάλυμα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.



Σχήμα 8.5. Πειραματικός προσδιορισμός του συντελεστή μεταφοράς μάζας, k_m. (a) Πολαρογραφήμματα για διάφορες συγκεντρώσεις $(Fe(CN)_6)^{4+}$ και (b) καμπύλη της εξίσωσης (3.5) βάσει των πειραματικών δεδομένων.

8.1.3. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην απομάκρυνση των TPh

Στο Σχήμα 8.6 φαίνεται το διάγραμμα Pareto του πλήρους 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού, που αφορά στην απομάκρυνση των TPh. Παρατηρείται ότι υπάρχει μόνο μία σημαντική επίδραση, η οποία είναι μεγαλύτερη από το όριο σφάλματος SME και αυτή είναι η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου που ευνοεί την απόδοση της μεθόδου. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να επισημανθεί ότι η συγκέντρωση του H_2O_2 μετριέται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και παρατηρήθηκε ότι αυτό καταναλώνεται πολύ γρήγορα, δηλαδή περίπου το 60% της αρχικής του ποσότητας, από τα πρώτα 30 min της διεργασίας. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η οξείδωση στο κυρίως διάλυμα (έμμεση οξείδωση) παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου έχει σημαντικό ρόλο στην αποδόμηση των πολυφαινολικών ενώσεων.



Σχήμα 8.6. Διάγραμμα Pareto των επιδράσεων στην απομάκρυνση των TPh για τον πλήρη 2^5 παραγοντικό σχεδιασμό. Μαύρες ράβδοι: σημαντικές αρνητικές επιδράσεις.

Επιπρόσθετα, από τον δεύτερο πλήρη 2^2 παραγοντικό σχεδιασμό (Πίνακας 8.5) προέκυψε ότι ούτε ο χρόνος επεξεργασίας αλλά ούτε και το αρχικό COD των αποβλήτων ή η αλληλεπίδραση τους έχουν σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση των TPh, καθώς καμία από τις p-τιμές τους δεν είναι χαμηλότερη από 0.05. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η προσθήκη H_2O_2, που ήταν η κύρια σημαντική μεταβλητή στον πρώτο 2^5 παραγοντικό σχεδιασμό, δεν συμπεριλήφθηκε στον δεύτερο πλήρη 2^2 παραγοντικό σχεδιασμό.

Θεωρώντας ότι οι TPh αντιπροσωπεύονται από το γαλλικό οξύ, η στοιχιομετρία της αντίδρασης οξείδωσής του, προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό, υποδεικνύει ότι 100 mg γαλλικού οξεός απαιτούν 102 mg οξυγόνου για την πλήρη οξείδωσή τους. Συνεπώς, η τελευταία στήλη του Πίνακα 8.2 αντιστοιχεί στην ποσότητα του COD που οξειδώθηκε εξαιτίας των πολυφαινολικών ενώσεων που υπάρχουν στα απόβλητα. Είναι φανερό ότι η απομάκρυνση των TPh αντιπροσωπεύει μόνο ένα μικρό μέρος του ολικού COD που απομακρύνεται (όσον αφορά στη μάζα του COD που οξειδώνεται), υποδηλώνοντας ότι οι αντιδράσεις ηλεκτροχημικής οξείδωσης είναι μη εκλεκτικές οξειδώνοντας διάφορα συστατικά, τα οποία συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου ή σχηματίζονται ως δευτερεύοντα παραπροϊόντα της αντίδρασης.

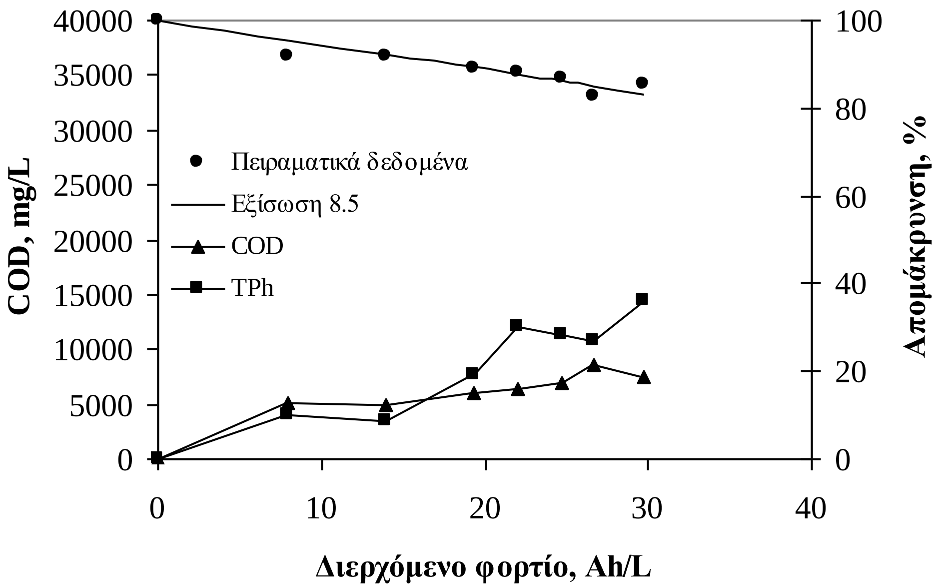
Η ανάλυση των αποτελεσμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού έδειξε ακόμη ότι (δεδομένα δεν παρουσιάζονται) ο χρόνος επεξεργασίας είναι η μοναδική σημαντική μεταβλητή που επηρεάζει την απομάκρυνση του χρώματος και των αρωματικών ενώσεων. Αυτό φαίνεται καθαρά και στον Πίνακα 8.4 όπου τα ποσοστά απομάκρυνσης του χρώματος και των αρωματικών είναι υψηλότερα για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε υψηλούς χρόνους επεξεργασίας.

Στη συνέχεια έλαβε χώρα ένα τελικό πείραμα χρησιμοποιώντας μη αραιωμένα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (COD_0=40000 mg/L) ώστε να εκτιμηθεί η πιθανότητα χρησιμοποίησης της ηλεκτρολυτικής μεθόδου στην επεξεργασία τους, απευθείας μετά την έξοδο τους από την παραγωγική διαδικασία του ελαιοτριβείου. Από το Σχήμα 8.7 φαίνεται ότι επιτυγχάνεται 19% και 36% απομάκρυνση των COD και TPh αντίστοιχα, μετά από 15 h επεξεργασίας τους υπό την εφαρμογή 20 A έντασης ρεύματος.

Ακόμη στο Σχήμα 8.7 περιγράφεται και πραγματοποιείται σύγκριση της απομάκρυνσης COD από τα απόβλητα με βάση τα πειραματικά δεδομένα και με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

$$COD = COD_0 - 445t \tag{8.5}$$

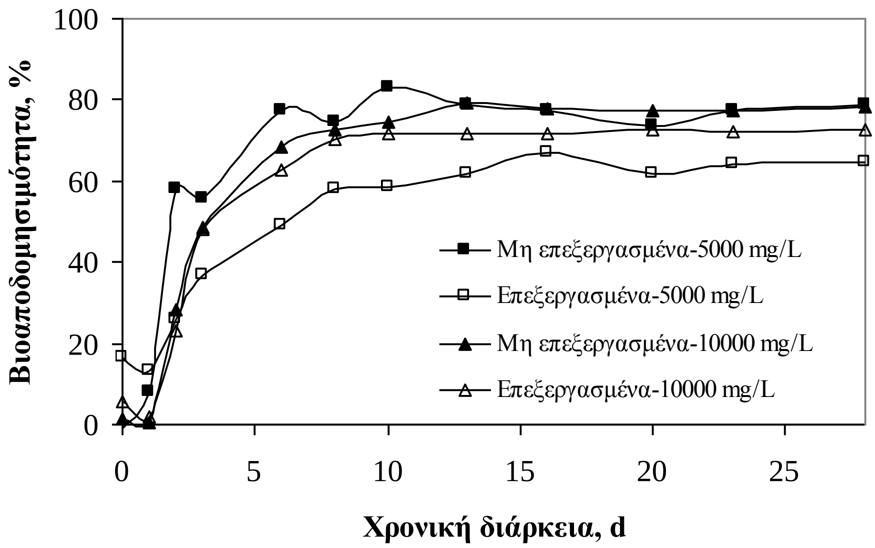
Όπως η εξίσωση (8.2) έτσι και η (8.5) προβλέπει τη γραμμική μείωση του COD με τον χρόνο επεξεργασίας. Η μόνη διαφορά ανάμεσα στις δύο εξισώσεις είναι ο σταθερός όρος, ο οποίος για την εξίσωση (8.2) προσδιορίστηκε για υγρά απόβλητα αρχικού $5000<COD_0<10000$ mg/L. Για τιμές υγρών αποβλήτων με υψηλότερη αρχική συγκέντρωση οργανικού φορτίου (δηλαδή COD_0=40000 mg/L), χρησιμοποιείται η εξίσωση (8.5) υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης όσον αφορά στη συγκέντρωση του COD.



Σχήμα 8.7. Απομάκρυνση COD και TPh συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου κατά την ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου COD_0=40000 mg/L, στα 20 A, μετά από 15 h επεξεργασίας.

8.1.4. Μελέτη βιοαποδομησιμότητας και μετρήσεις τοξικότητας

Η αερόβια βιοαποδομησιμότητα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου πριν και μετά το πέρας της ηλεκτρολυτικής τους επεξεργασίας για 7 h στα 20 A διερευνήθηκε με την εφαρμογή της δοκιμής Zahn-Wellens και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 8.8. Είναι φανερό ότι τα μη επεξεργασμένα απόβλητα με αρχικό COD 5000 ή 10000 mg/L βιοαποδομούνται αερόβια κατά Zahn-Wellens σε ποσοστό 80%, το οποίο παραμένει πρακτικά σταθερό μετά από 10-13 ημέρες διάρκειας της δοκιμής. Αυτό οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά σε βιοχημικές διεργασίες καθώς μετρήσεις του COD κατά τη διάρκεια των πρώτων ωρών πραγματοποίησης της δοκιμής έδειξαν ότι η προσρόφηση των οργανικών ενώσεων πάνω στη βιομάζα είναι μηδαμινή. Παρόλα αυτά, τα μη επεξεργασμένα απόβλητα συνεχίζουν να εμπεριέχουν έναν σημαντικό αριθμό οργανικών ενώσεων, οι οποίες δεν βιοαποδομούνται αερόβια. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η βιοαποδομησιμότητα των ηλεκτρολυμένων αποβλήτων μειώνεται στο 60-70% περίπου υποδηλώνοντας τον σχηματισμό παραπροϊόντων, κατά τις αντιδράσεις οξείδωσης, τα οποία είναι λιγότερο αερόβια βιοαποδομήσιμα από ό,τι τα αρχικά, μη επεξεργασμένα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου. Όλα τα παραπάνω δείγματα βρέθηκαν ισχυρά τοξικά στους *V. fischeri* μικροοργανισμούς με τιμές EC_{50} που δεν ξεπερνάν το 5%. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην επίδραση τόσο της αυξημένης συγκέντρωσης των οργανικών όσο και στην παρουσία τοξικών ενώσεων στα υγρά απόβλητα.



Σχήμα 8.8. Βιοαποδομησιμότητα κατά Zahn-Wellens για δείγματα υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου πριν και μετά από ηλεκτρολυτική επεξεργασία 7 h στα 20 A.

8.2. Συμπεράσματα

Βάσει της στατιστικής προσέγγισης που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της ηλεκτρόλυσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με $COD_0 \leq 5000$ mg/L, σε ηλεκτρόδιο BDD, παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση του COD επηρεάζεται θετικά κυρίως από το αρχικό COD και τον χρόνο επεξεργασίας των αποβλήτων. Επίσης, η προσθήκη H_2O_2 παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση της διεργασίας επηρεάζοντας θετικά την απομάκρυνση των TPh. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για συνθήκες λειτουργίας που ευνοούν την ηλεκτρολυτική διεργασία, δηλαδή μετά από 4 h επεξεργασίας στα 20 A, υγρών αποβλήτων με COD_0=5000 mg/L, σε όξινο περιβάλλον, παρουσία H_2O_2, παρατηρήθηκε μείωση των COD, TPh, χρώματος και των αρωματικών ενώσεων κατά 21, 51, 57 και 2%.

Ακόμη, από την εφαρμογή ενός νέου παραγοντικού σχεδιασμού στην ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με 5000 mg/L $\leq COD_0 \leq$ 10000 mg/L, προέκυψε ότι η απομάκρυνση του COD επηρεάζεται θετικά μόνο από το αρχικό COD του αποβλήτου. Συγκεκριμένα, σημειώθηκε 28, 40 και 33% απομάκρυνση των COD, TPh και του χρώματος μετά από 7 h επεξεργασίας αποβλήτου με COD_0=10000 mg/L. Επιπρόσθετα, αναπτύχθηκε ένα απλό μοντέλο που περιγράφει την απομάκρυνση του COD, προσαρμόστηκε στα πειραματικά δεδομένα και έγινε σύγκριση αυτού με ένα μοντέλο ηλεκτροχημικής κινητικής. Παρατηρήθηκε ότι η αξιοπιστία του είναι πολύ υψηλή τόσο ως προς τα πειραματικά δεδομένα όσο και ως προς το θεωρητικό μοντέλο κινητικής.

Παρόλο που η αποδόμηση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι δύσκολη ακόμη και σε έντονες συνθήκες λειτουργίας, άλλοι οργανικοί ρύποι όπως οι φαινόλες και το χρώμα μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μελέτες βιοαποδομησιμότητας και τοξικότητας ώστε να εκτιμηθεί η δυνατότητα αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας του αποβλήτου. Στις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν, η ηλεκτροχημική οξείδωση πάνω σε ηλεκτρόδιο BDD δε φαίνεται να βελτιώνει την αερόβια βιοαποδομησιμότητα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, όπως αυτή ορίζεται από τη μέθοδο Zahn-Wellens. Επίσης, η τοξικότητα των αποβλήτων δε μειώνεται μετά το πέρας της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας, καταλήγοντας στα ίδια συμπεράσματα που αφορούν στη βιοαποδομησιμότητα των αποβλήτων.

9. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΟΜΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

9.1. Μείωση δεικτών ρύπανσης

Στον Πίνακα 9.1 φαίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των COD, TPh και χρώματος κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου για τις ΠΟΜΑ που διερευνήθηκαν. Άμεσα συμπεράσματα όσον αφορά στη σύγκριση των τεχνολογιών οξείδωσης δεν είναι εύκολο να εξαχθούν από τα δεδομένα του προαναφερόμενου πίνακα, καθώς δεν υπάρχει κοινή βάση σύγκρισης για τις εν λόγω διεργασίες.

Εντούτοις, είναι εμφανές ότι η ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση ηλεκτροδίου BDD είναι πιο αποδοτική από ό,τι η ηλεκτρόλυση σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2. Ειδικότερα, φαίνεται ότι για υγρά απόβλητα με αρχικό COD της τάξης των 1000 mg/L, το ποσοστό απομάκρυνσης του COD είναι 33% μετά από 8 Ah/L διερχόμενου φορτίου από το ηλεκτρόδιο BDD, ενώ μειώνεται περίπου στο μισό, δηλαδή 15%, μετά από 11 Ah/L διερχόμενου φορτίου από το ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για την απομάκρυνση των TPh. Συνεπώς, η ηλεκτρόλυση σε BDD υπερτερεί σημαντικά, όσον αφορά στην απομάκρυνση των COD και TPh, σε σχέση με την ηλεκτρόλυση σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2.

Πίνακας 9.1. Συγκεντρωτικός πίνακας των ποσοστών απομάκρυνσης COD, TPh και χρώματος ανά διεργασία οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου και για αντιπροσωπευτικές συνθήκες λειτουργίας. Όλα τα πειράματα του πίνακα πραγματοποιήθηκαν σε όξινες συνθήκες (pH≈4.5), απουσία πρόσθετου οξειδωτικού μέσου H_2O_2 (Έντονα γράμματα: τιμές που αναφέρονται αναλυτικά στο κείμενο § 9.1).

COD_0, mg/L	Χρόνος επεξεργασίας, h	Απομάκρυνση COD, %				Απομάκρυνση TPh, %				Απομάκρυνση Χρώματος, %			
		Α	Β	Γ	Δ	Α	Β	Γ	Δ	Α	Β	Γ	Δ
1000	1	26	14	-	-2 (2 Ah/L)	49	61	-	-26 (2 Ah/L)	64	-	-	72 (2 Ah/L)
1000	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000	4	42	18	-	**33** (8 Ah/L)	85	83	-	37 (8 Ah/L)	93	93	-	89 (8 Ah/L)
1300	2	-	-	**15** (11 Ah/L)	-	-	-	9 (11 Ah/L)	-	-	-	-	-
1300	5	-	-	22 (28 Ah/L)	-	-	-	70 (28 Ah/L)	-	-	-	-	-
1300	20.5	-	-	59 (116 Ah/L)	-	-	-	85 (116 Ah/L)	-	-	-	-	-
4500	1	-	11	-	-	-	68	-	-	-	-	-	-
4500	4	-	29	-	-	-	84	-	-	-	-	-	-
5000	1	-	-	-	2 (2 Ah/L)	-	-	-	-49 (2 Ah/L)	-	-	-	55 (2 Ah/L)
5000	4	-	-	-	23 (8 Ah/L)	-	-	-	23 (8 Ah/L)	-	-	-	62 (8 Ah/L)
5000	7	-	-	-	38 (14 Ah/L)	-	-	-	50 (14 Ah/L)	-	-	-	68 (14 Ah/L)
5100	1	12	-	-	-	24	-	-	-	39	-	-	-
5100	4	18	-	-	-	63	-	-	-	66	-	-	-
8100	1	-	34	-	-	-	94	-	-	-	74	-	-
8100	2	-	41	-	-	-	95	-	-	-	86	-	-
10000	4	-	-	-	19 (8 Ah/L)	-	-	-	25 (8 Ah/L)	-	-	-	21 (8 Ah/L)
10000	7	-	-	-	28 (14 Ah/L)	-	-	-	40 (14 Ah/L)	-	-	-	33 (14 Ah/L)
40000	4	-	-	-	13 (8 Ah/L)	-	-	-	10 (8 Ah/L)	-	-	-	-
40000	7	-	-	-	13 (14 Ah/L)	-	-	-	9 (14 Ah/L)	-	-	-	-
40000	15	-	-	-	19 (30 Ah/L)	-	-	-	36 (30 Ah/L)	-	-	-	-

Α: Φωτοκατάλυση (UV-A, 400W & 2 g/L TiO_2)

Β: Υγρή οξείδωση (180 ^oC & 2.5 MPa)

Γ: Ηλεκτρόλυση (50 mA/cm^2 & ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2)

Δ: Ηλεκτρόλυση (286 mA/cm^2 & ηλεκτρόδιο BDD)

9.2. Ειδική κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας

9.2.1. Φωτοκατάλυση

Οι προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρύπανσης, όπως η φωτοκατάλυση, που στηρίζονται στην ακτινοβολία τεχνητού φωτός, συνδέονται με υψηλό λειτουργικό κόστος, ένα μεγάλο μέρος του οποίου αφορά στην κατανάλωση ενέργειας. Οι Bolton et al. (2001) εισήγαγαν την έννοια της Ειδικής Κατανάλωσης Ενέργειας (ΕΚΕ) ανά μονάδα μάζας του ρύπου (όπως το COD) που απομακρύνεται:

$$EKE = \frac{Pt}{V\left(COD_0 - COD\right)} \tag{9.1}$$

όπου V: είναι ο όγκος του αποβλήτου (L),

t: ο χρόνος επεξεργασίας (h),

P: η ισχύς της λάμπας (kW),

COD_0, COD: η συγκέντρωση COD πριν και μετά το πέρας t χρόνου επεξεργασίας, αντίστοιχα (g/L).

Η εφαρμογή της εξίσωσης (9.1) στηρίζεται στην παραδοχή ότι η αντίδραση οξείδωσης είναι μηδενικής τάξης όσον αφορά στην απομάκρυνση COD, δηλαδή ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι ανάλογος με τον ρυθμό κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραπάνω εξίσωση λοιπόν εφαρμόζεται κατά την φωτοκατάλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου καθώς η αντίδραση φωτοκαταλυτικής οξείδωσης τους φαίνεται να είναι μηδενικής τάξης, όπως αποδεικνύεται μελετώντας τα ποσοστά απομάκρυνσης COD του Πίνακα 5.1 (βλ. § 5.1.1).

Εφαρμόζοντας λοιπόν την εξίσωση (9.1) παρατηρείται (Πίνακας 9.2) ότι η απόδοση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας είναι υψηλότερη όσον αφορά στην κατανάλωση ενέργειας σε υψηλές τιμές αρχικού COD. Για παράδειγμα, συγκρίνοντας τα πειράματα 29 και 17 η κατανάλωση ενέργειας είναι 4.5 και 1.8 kWh/g COD που απομακρύνεται μετά από 1 h επεξεργασίας για COD_0 των 1000 και 5100 mg/L, αντίστοιχα. Οι παραπάνω τιμές ανέρχονται στα 11 και 5 kWh/g COD που απομακρύνεται μετά από 4 h επεξεργασίας (πειράματα 13 και 18). Αυτό το γεγονός ενισχύει το συμπέρασμα, που προκύπτει από την ανάλυση των αποτελεσμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού, δηλαδή το ότι η φωτοκαταλυτική επεξεργασία είναι πιο αποδοτική για υγρά απόβλητα υψηλής αρχικής συγκέντρωσης COD.

Παρόμοια αποτελέσματα εξάγονται και για την απομάκρυνση των TPh, οπότε και η κατανάλωση ενέργειας είναι 26.5 και 9 kWh/g TPh που απομακρύνεται μετά από 1 h επεξεργασίας και ανέρχεται στα 61 και 14.2 kWh/g TPh που απομακρύνεται μετά από 4 h επεξεργασίας για COD_0 των 1000 και 5100 mg/L, αντίστοιχα (εφαρμόζοντας την εξίσωση 9.1).

9.2.2. Υγρή οξείδωση

Επίσης, η υγρή οξείδωση είναι αναμφίβολα μια διεργασία με υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Η ΕΚΕ της διεργασίας νοείται ως το ποσό της ενέργειας που καταναλώνεται ανά μονάδα μάζας του οργανικού ρύπου, όπως το COD, που απομακρύνεται.

Κατά τη διάρκεια της υγρής οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου καταναλώνεται ενέργεια για τη μηχανική ανάδευση που λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, για τη λειτουργία του συμπιεστή οξυγόνου και αζώτου και για τη θέρμανση του αντιδραστήρα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που απαιτείται, καταναλώνεται για τη θέρμανση του αντιδραστήρα, η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας των υπολοίπων διεργασιών θεωρείται σχεδόν μηδενική. Έτσι, με δεδομένο το γεγονός ότι η ισχύς λειτουργίας της θερμαντικής φωλιάς του αντιδραστήρα είναι 780 W, η ειδική ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια υγρής οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου στις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας (δηλαδή 1 h επεξεργασίας, αποβλήτου με COD_0=8100 mg/L, στους 180 ^oC και 2.5 MPa), ανέρχεται στις 0.8 kWh/g COD που απομακρύνεται. Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκε και η ειδική κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται και σχετίζεται με την απομάκρυνση των TPh. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι στις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας η ΕΚΕ είναι 2.9 kWh/g TPh που απομακρύνεται.

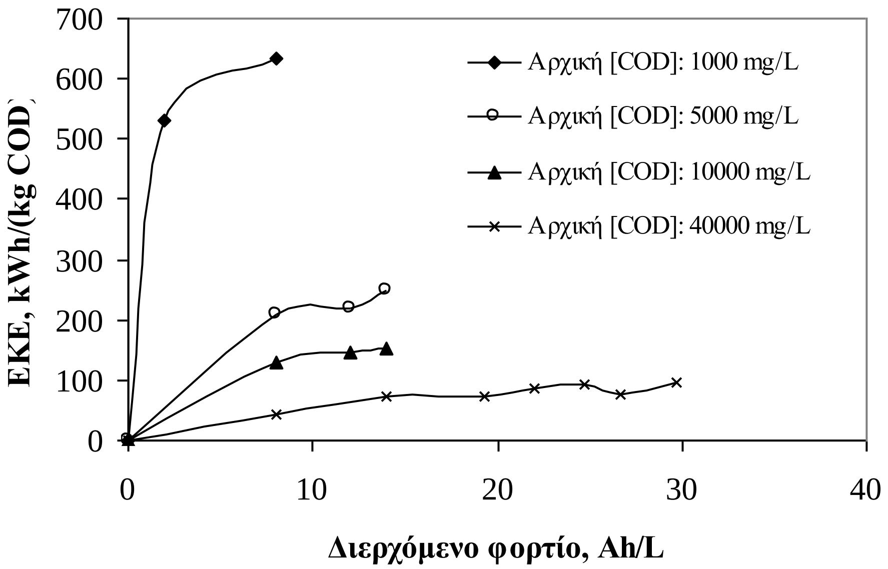
9.2.3. Ηλεκτρόλυση

Η ηλεκτροχημική επεξεργασία είναι επίσης μία ενεργοβόρα διεργασία και η απόδοσή της εκτιμάται βάσει της ΕΚΕ. Αυτή, ορίζεται ως το ποσό της ενέργειας που καταναλώνεται ανά μονάδα μάζας οργανικού ρύπου (όπως το COD) που απομακρύνεται.

Στην περίπτωση που ως άνοδος χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2, η ενεργειακή κατανάλωση της διεργασίας κυμαίνεται στα 0.4, 0.6 και 0.9 kWh/g COD που απομακρύνεται μετά από 2, 5 και 20.5 h ηλεκτρόλυσης, αντίστοιχα, στους 80 ^oC, για υγρά απόβλητα με COD_0=1300 mg/L (Πίνακας 9.2).

Ακόμη, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο BDD ως άνοδος, οι τιμές της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου φαίνονται στο Σχήμα 9.1. Παρατηρείται ότι η κατανάλωση ενέργειας μειώνεται στις υψηλές τιμές αρχικού COD του αποβλήτου και ακόμη δεν αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του διερχόμενου φορτίου, δηλαδή με αύξηση του χρόνου επεξεργασίας. Αυτό ενισχύει τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση του παραγοντικού σχεδιασμού των πειραμάτων (§ 8.1), δηλαδή το ότι η απόδοση της επεξεργασίας αυξάνεται για υψηλές αρχικές τιμές COD των αποβλήτων. Για παράδειγμα, η ειδική κατανάλωση ενέργειας είναι 0.07, 0.15 και 0.25 kWh/g COD που απομακρύνεται μετά από 7 h ηλεκτρόλυσης για υγρά απόβλητα αρχικού COD ίσο με 40000, 10000 και 5000 mg/L, αντίστοιχα.

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίζεται και η ειδική κατανάλωση ενέργειας της διεργασίας όσον αφορά στην απομάκρυνση των TPh. Παρατηρείται ότι μετά από 7 h ηλεκτρόλυσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου αρχικού COD ίσο με 40000, 10000 και 5000 mg/L, καταναλώνονται 1.4, 1.2 και 2.5 kWh/g TPh, αντίστοιχα.



Σχήμα 9.1. Ειδική κατανάλωση ενέργειας (ΕΚΕ) κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης στα 20 A (j=286 mA/cm^2) και για υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου διαφόρων αρχικών τιμών COD.

9.2.4. Συμπεράσματα

Παρακάτω παρατίθεται ο Πίνακας 9.2 όπου φαίνεται η ενεργειακή κατανάλωση για κάθε ΠΟΜΑ που μελετήθηκε και για αντιπροσωπευτικές συνθήκες λειτουργίας. Παρατηρείται ότι η αποδοτικότερη διεργασία οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου όσον αφορά στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας είναι η ηλεκτρόλυση των αποβλήτων πάνω σε άνοδο BDD.

Ειδικότερα, συγκρίνοντας την ειδική κατανάλωση ενέργειας των διεργασιών ανά μονάδα απομάκρυνσης COD κατά την επεξεργασία αποβλήτων με περίπου ίδια τιμή COD$_0$ (δηλαδή ≈1000, 5000, 10000 και 40000 mg/L) προκύπτει ότι η κατανάλωση ενέργειας κατά την ηλεκτρόλυση σε άνοδο BDD είναι στις περισσότερες των περιπτώσεων χαμηλότερη από ό,τι στις υπόλοιπες μεθόδους αντιρύπανσης. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και κατά τον προσδιορισμό της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας βάσει της απομάκρυνσης των TPh από το απόβλητο. Με άλλα λόγια, η ηλεκτρόλυση σε άνοδο BDD έχει τις χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις από όλες τις υπόλοιπες ΠΟΜΑ που διερευνήθηκαν.

Ακόμη, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι όσο αυξάνεται το COD_0 των αποβλήτων τόσο μειώνεται η ειδική κατανάλωση ενέργειας, σε κάθε περίπτωση. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της κάθε μίας μεθόδου επεξεργασίας, δηλαδή το γεγονός ότι η απορρύπανση των αποβλήτων ευνοείται σε υψηλές τιμές COD_0. Επίσης, ενισχύει την πιθανότητα εφαρμογής των ΠΟΜΑ στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου, τα οποία έχουν υψηλό ρυπαντικό φορτίο, καθώς δεν καθίσταται αναγκαία η υψηλή αραίωση των αποβλήτων, η οποία πραγματοποιείται δύσκολα κατά την εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα. Επιπρόσθετα, αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι καθώς αυξάνεται ο χρόνος επεξεργασίας των αποβλήτων δεν αυξάνεται ανάλογα και η κατανάλωση ενέργειας της διεργασίας, αλλά παραμένει πρακτικά σταθερή μετά το πέρας ενός χρονικού διαστήματος επεξεργασίας.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι ο προσδιορισμός της ΕΚΕ για τις διάφορες ΠΟΜΑ πραγματοποιήθηκε με βάση τα δεδομένα του εργαστηριακού πειραματικού εξοπλισμού, που χρησιμοποιήθηκε στην εν λόγω μελέτη. Η εφαρμογή των αντιστοίχων τεχνολογιών σε μεγάλη, ενδεχομένως βιομηχανική, κλίμακα, πιθανώς να διαφοροποιεί την σχετική ΕΚΕ. Για παράδειγμα, σε μεγάλης κλίμακας μονάδες υγρής οξείδωσης το βασικό λειτουργικό κόστος προέρχεται από τη συμπίεση του αερίου και όχι από τη θέρμανση. Σε αυτή την περίπτωση η θέρμανση εξασφαλίζεται μέσω εναλλαγής θερμότητας, λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα των αντιδράσεων οξείδωσης ρευμάτων με υψηλό COD. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης η χρήση ηλιακού φωτός ως πηγή ακτινοβολίας μπορεί να μειώσει εξαιρετικά την ενεργειακή κατανάλωση της διεργασίας.

Πίνακας 9.2. Συγκεντρωτικός πίνακας της ειδικής κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας ανά διεργασία οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου και για αντιπροσωπευτικές συνθήκες λειτουργίας. Όλα τα πειράματα του πίνακα πραγματοποιήθηκαν σε όξινες συνθήκες (pH≈4.5), απουσία πρόσθετου οξειδωτικού μέσου H_2O_2 (Έντονα γράμματα: τιμές που αναφέρονται αναλυτικά στο κείμενο § 9.2).

COD_0, mg/L	Χρόνος επεξεργασίας, h	Ειδική Κατανάλωση Ενέργειας ανά Διεργασία Οξείδωσης, kWh/g COD που απομακρύνεται				Ειδική Κατανάλωση Ενέργειας ανά Διεργασία Οξείδωσης, kWh/g TPh που απομακρύνεται			
		Α	Β	Γ	Δ	Α	Β	Γ	Δ
1000	1	**4.5**	25.3	-	0.5 (2 Ah/L)	**26.5**	27.5	-	1.9 (2 Ah/L)
1000	2	-	-	-	-	-	-	-	-
1000	4	**11**	48	-	0.6 (8 Ah/L)	**61**	15.9	-	3 (8 Ah/L)
1300	2	-	-	**0.4** (11 Ah/L)	-	-	-	-	-
1300	5	-	-	**0.6** (28 Ah/L)	-	-	-	3 (28 Ah/L)	-
1300	20.5	-	-	**0.9** (116 Ah/L)	-	-	-	12 (116 Ah/L)	-
4500	1	-	1.6	-	-	-	6.4	-	-
4500	4	-	5.4	-	-	-	25.5	-	-
5000	1	-	-	-	0.6 (2 Ah/L)	-	-	-	-
5000	4	-	-	-	0.2 (8 Ah/L)	-	-	-	2 (8 Ah/L)
5000	7	-	-	-	**0.25** (14 Ah/L)	-	-	-	**2.5** (14 Ah/L)
5100	1	**1.8**	-	-	-	**9**	-	-	-
5100	4	**5**	-	-	-	**14.2**	-	-	-
8100	1	-	**0.8**	-	-	-	**2.9**	-	-
8100	2	-	1.3	-	-	-	5.7	-	-
10000	4	-	-	-	0.1 (8 Ah/L)	-	-	-	1.1 (8 Ah/L)
10000	7	-	-	-	**0.15** (14 Ah/L)	-	-	-	**1.2** (14 Ah/L)
40000	4	-	-	-	0.04 (8 Ah/L)	-	-	-	0.7 (8 Ah/L)
40000	7	-	-	-	**0.07** (14 Ah/L)	-	-	-	**1.4** (14 Ah/L)
40000	15	-	-	-	0.1 (30 Ah/L)	-	-	-	0.7 (30 Ah/L)

Α: Φωτοκατάλυση (UV-A, 400W & 2 g/L TiO_2)

Β: Υγρή οξείδωση (180 ^oC & 2.5 MPa)

Γ: Ηλεκτρόλυση (50 mA/cm^2 & ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2)

Δ: Ηλεκτρόλυση (286 mA/cm^2 & ηλεκτρόδιο BDD)

9.3. Συνολικό κόστος

Η σύγκριση ανάμεσα στις τεχνολογίες οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου μπορεί να στηρίζεται και σε οικονομικά κριτήρια. Με άλλα λόγια, στον προκαταρκτικό προσδιορισμό της ολικής επένδυσης κεφαλαίου της κάθε διεργασίας για την επεξεργασία ορισμένου όγκου υγρών αποβλήτων.

Για οποιαδήποτε βιομηχανική διεργασία απαιτείται μία επένδυση κεφαλαίου και η προεκτίμηση της απαιτούμενης επένδυσης αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μέρος του σχεδιασμού της μονάδος. Η ολική επένδυση για οποιαδήποτε διεργασία αποτελείται από την επένδυση πάγιου κεφαλαίου για τον φυσικό εξοπλισμό και τις εγκαταστάσεις της μονάδας, συν το κεφάλαιο κίνησης, το οποίο πρέπει να υπάρχει προκειμένου να πληρωθούν οι μισθοί των εργαζομένων, να διατηρηθούν διαθέσιμες οι πρώτες ύλες και τα προϊόντα και να διαχειρισθούν άλλα ειδικά θέματα, τα οποία χρειάζονται άμεση προϋπολογισθείσα δαπάνη μετρητών. Αναλυτικότερα, η επένδυση πάγιου κεφαλαίου παραγωγής (fixed capital investment, I_F) αντιπροσωπεύει το κεφάλαιο που χρειάζεται για τον εγκατεστημένο εξοπλισμό της διεργασίας με όλες τις βοηθητικές εγκαταστάσεις που απαιτούνται για την ολοκληρωμένη λειτουργία της μονάδας. Το κεφάλαιο κίνησης (working capital, I_W) για μία μονάδα είναι αυτό που απαιτείται για την ομαλή λειτουργία της. Το άθροισμα της επένδυσης πάγιου κεφαλαίου και του κεφαλαίου κίνησης είναι γνωστό ως ολική επένδυση κεφαλαίου (total capital investment, I). Γενικότερα, σε μία ανάλυση κόστους για βιομηχανικές διεργασίες πρέπει να ληφθούν υπόψη το κόστος επένδυσης κεφαλαίου, το κόστος παραγωγής και τα γενικά έξοδα συμπεριλαμβανομένων των φόρων εισοδήματος.

Ο υπολογισμός της επένδυσης κεφαλαίου μίας διεργασίας μπορεί να ποικίλει από έναν προσχεδιαστικό υπολογισμό, ο οποίος βασίζεται σε λίγες πληροφορίες εκτός από το μέγεθος του προτεινόμενου έργου, έως έναν λεπτομερή υπολογισμό, ο οποίος βασίζεται σε ολοκληρωμένα σχεδιαγράμματα και προδιαγραφές. Στην παρούσα μελέτη προκειμένου να εκτιμηθεί η επένδυση κεφαλαίου των τεχνολογιών οξείδωσης που μελετήθηκαν, χρησιμοποιείται η μέθοδος του υπολογισμού μελέτης (υπολογισμός παράγοντα), ο οποίος βασίζεται στη γνώση των βασικών συστατικών στοιχείων του εξοπλισμού. Η πιθανή ακρίβεια του υπολογισμού είναι μεγαλύτερη από ±30 % (Peters & Timmerhaus, 2002).

Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι στον προσδιορισμό του πάγιου και λειτουργικού κόστους της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτου με διάφορες ΠΟΜΑ, λήφθηκαν υπόψη οι παρακάτω παραδοχές:

- Ένα τυπικό ελαιοτριβείο λειτουργεί από Νοέμβριο-Δεκέμβριο έως τον Φεβρουάριο-Μάρτιο, που αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα συγκομιδής των ελαιοκάρπων. Επομένως, θεωρείται ότι το ελαιουργείο λειτουργεί 100 ημέρες το χρόνο (Tzagaroulakis et al., 2005). Θεωρούμε δηλαδή ότι ο συντελεστής λειτουργικότητας κυμαίνεται περίπου στο 27%.

- Βάσει στατιστικών δεδομένων, μία μέση παραγωγή υγρών αποβλήτων ανά ελαιοτριβείο, φυγοκεντρικής λειτουργίας, στην περιοχή της Κρήτης ανέρχεται στις 3000 m^3/yr (Tzagaroulakis et al., 2005), μη αραιωμένου αποβλήτου.
- Θεωρείται ως εναρκτήριο έτος λειτουργίας της νέας πρόσθετης μονάδας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του ελαιοτριβείου το 2011.
- Η περίοδος χρήσιμης ζωής της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτου ορίζεται στα 15 χρόνια (Munoz et al., 2008), εκτός από την περίπτωση όπου χρησιμοποιείται η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης σε BDD, όπου ορίζεται ως περίοδος χρήσιμης ζωής τα 10 χρόνια, καθώς η ηλεκτροχημική σταθερότητα του ηλεκτροδίου δεν έχει ελεγχθεί ακόμη σε βιομηχανική κλίμακα.
- Η αξία ανάκτησης του μηχανολογικού εξοπλισμού, μετά την πάροδο της περιόδου χρήσιμης ζωής του, θεωρείται μηδενική.
- Στον υπολογισμό των οικονομικών δεδομένων χρησιμοποιείται ως νομισματική μονάδα το ευρώ (€), ο πληθωρισμός της Ελλάδας, ο οποίος λαμβάνεται σταθερός και ίσος με 3% και το επιτόκιο r=6%.
- Η ισοτιμία €-$ θεωρείται σταθερή και ίση με 1 €=1,3 $ για το έτος 2009.

Η πάγια επένδυση I_F της μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων υπολογίζεται με τη μέθοδο του υπολογισμού κόστους εξοπλισμού με κλιμάκωση μεγέθους. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιείται η λογαριθμική σχέση που είναι γνωστή ως κανόνας συντελεστή έξι δεκάτων, εφόσον το καινούριο τμήμα του εξοπλισμού είναι όμοιο με ένα άλλο διαφορετικής δυναμικότητας για το οποίο υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα. Σύμφωνα με αυτόν τον κανόνα, αν είναι γνωστό το κόστος, I_{FB}, για μία δεδομένη μονάδα με συγκεκριμένη δυναμικότητα, Q_B, το κόστος μίας παρόμοιας μονάδας με δυναμικότητα ίση με X φορές τη δυναμικότητα της πρώτης είναι περίπου $(X)^{0.6}$ φορές το κόστος της αρχικής μονάδας, όπως περιγράφεται και στην παρακάτω εξίσωση:

$$I_F = I_{FB}\left(\frac{Q}{Q_B}\right)^{0.6}\left(\frac{Marshall\ \&\ Swift(2006)}{Marshall\ \&\ Swift(2011)}\right) \tag{9.4}$$

Τα περισσότερα δεδομένα κόστους που είναι διαθέσιμα σε έναν προκαταρκτικό σχεδιασμό βασίζονται σε συνθήκες που αναφέρονται σε κάποιο χρονικό διάστημα στο παρελθόν. Επειδή οι τιμές μπορεί να αλλάξουν αισθητά εξαιτίας αλλαγών σε οικονομικές συνθήκες, πρέπει να χρησιμοποιούνται κάποιες μέθοδοι για την αναθεώρηση των δεδομένων κόστους του παρελθόντος σε τιμές κόστους αντιπροσωπευτικές των συνθηκών του παρόντος. Αυτό μπορεί να γίνει με την χρήση δεικτών κόστους. Ένας δείκτης κόστους είναι απλά ένας δείκτης αξίας για μία συγκεκριμένη χρονική στιγμή και παρουσιάζει το κόστος για αυτή τη χρονική στιγμή αναφορικά με μια συγκεκριμένη χρονική βάση. Αν είναι γνωστό το κόστος για κάποια χρονική στιγμή του παρελθόντος, το ισοδύναμο κόστος για το παρόν μπορεί να υπολογιστεί πολλαπλασιάζοντας το αρχικό κόστος με το λόγο του παρόντος δείκτη αξίας προς το δείκτη αξίας που αντιστοιχεί στο αρχικό κόστος.

Οι συνηθισμένοι δείκτες επιτρέπουν κάπως ακριβείς υπολογισμούς αν η χρονική περίοδος είναι μικρότερη από 10 χρόνια. Οι πιο συνηθισμένοι δείκτες είναι οι δείκτες κόστους εξοπλισμού Marshall & Swift, για όλη τη βιομηχανία. Οι δείκτες αυτοί λαμβάνουν υπόψη τους το κόστος των μηχανών και του βασικού εξοπλισμού καθώς και το κόστος για εγκατάσταση, εξαρτήματα, εργαλεία, έπιπλα γραφείου και λοιπό εξοπλισμό. Συνεπώς, η χρονική αναγωγή του κόστους εξοπλισμού στο εναρκτήριο έτος λειτουργίας της μονάδος φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, το οποίο ορίστηκε το 2011, πραγματοποιήθηκε με βάση τους δείκτες Marshall & Swift για όλη τη βιομηχανία (Anonymous, 2008).

Ο καθορισμός της απαιτούμενης επένδυσης κεφαλαίου αποτελεί μόνο ένα μέρος ενός πλήρους υπολογισμού κόστους. Ένα άλλο ισοδύναμα σημαντικό μέρος είναι ο υπολογισμός του κόστους για τη λειτουργία της μονάδας και την πώληση των προϊόντων. Αυτά εκφράζουν το ολικό κόστος προϊόντος, το οποίο υποδιαιρείται γενικά σε δύο κατηγορίες: (α) στο κόστος παραγωγής και (β) στα γενικά έξοδα. Το κόστος παραγωγής είναι γενικά γνωστό και ως λειτουργικό κόστος, όπως και θα αναφέρεται στην παρούσα μελέτη.

Το λειτουργικό κόστος περιλαμβάνει όλα τα έξοδα που σχετίζονται άμεσα με τη διαδικασία παραγωγής ή τον φυσικό εξοπλισμό μιας μονάδας διεργασίας. Τα έξοδα αυτά διακρίνονται συνήθως σε τρεις κατηγορίες:

- Άμεσο κόστος παραγωγής, περιλαμβάνει έξοδα τα οποία σχετίζονται άμεσα με την παραγωγή (πρώτες ύλες, προσωπικό, επίβλεψη, συντήρηση μονάδας, βοηθητικές παροχές, κ.α.).
- Πάγιες χρεώσεις, αναφέρονται σε έξοδα που παραμένουν σχεδόν σταθερά από χρόνο σε χρόνο και δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές με τις αλλαγές στον ρυθμό παραγωγής (απόσβεση, φόροι ιδιοκτησίας, ασφάλεια, κ.α.).
- Γενικά έξοδα μονάδας, είναι τα έξοδα για νοσοκομειακές και ιατρικές υπηρεσίες, για γενική συντήρηση μονάδας και πάγια για υπηρεσίες ασφαλείας, μισθοδοσίας, κ.α.

Ειδικότερα, για τον υπολογισμό του κόστους των εργατικών εφαρμόζεται η παρακάτω εξίσωση (Peters & Timmerhaus, 2002):

$$\left(\frac{man-hr}{days \times steps}\right) = \alpha \times \left(\frac{Q}{days}\right)^{0.24} \tag{9.5}$$

όπου ο συντελεστής α εξαρτάται από την διεργασία και για τη συγκεκριμένη θεωρείται ότι είναι 11.

Βάσει της δυναμικότητας της εγκατάστασης και θεωρώντας ότι η διεργασία αποτελείται από ένα στάδιο παραγωγής, υπολογίζονται οι συνολικές εργατοώρες (man-hr/yr). Για το έτος 2008 η εργατοώρα ανέρχεται στα 10 €. Με χρονική αναγωγή στο 2011 προκύπτει ότι η εργατοώρα θα κοστίζει 10.9 €/man-hr. Η χρονική αναγωγή πραγματοποιείται με τη βοήθεια της εξίσωσης (9.6), στο εναρκτήριο έτος λειτουργίας της μονάδας (2011), ως εξής:

$$K_{2011} = K_{2008}(1+\pi)^n \tag{9.6}$$

όπου π: πληθωρισμός, %

n: χρονική διαφορά παρούσας και μελλοντικής αξίας, yr

K_{2011}: Μελλοντική αξία (2011), €

K_{2008}: Παρούσα αξία (2008), €

Συνεπώς, εύκολα υπολογίζεται το κόστος των εργατικών σε €/yr. Ωστόσο, η παραπάνω μέθοδος είναι μάλλον συντηρητική, σύμφωνα με τις σημερινές συνθήκες, επειδή βασίζεται σε δεδομένα πριν από το 1952. Από τότε η τεχνολογική πρόοδος (αυτοματοποίηση, τεχνική μόρφωση, βελτίωση των μεθόδων, κ.α.) είναι σημαντική και έχει μειώσει τις απαιτήσεις σε εργατικά έξοδα. Συγκεκριμένα, για την ελληνική αγορά εργασίας έχει δημοσιευτεί μία μέση εκτίμηση του κόστους των εργατικών κατά τη διάρκεια λειτουργίας ενός ελαιοτριβείου, που παράγει 3000 m^3 αποβλήτου ετησίως, η οποία ανέρχεται στις 30000 €/yr (Tzagaroulakis et al., 2005). Επομένως, και με δεδομένο το γεγονός της παλαιωμένης μεθόδου λαμβάνεται ως κόστος εργατικών το 20% του υπολογιζόμενου, από την εξίσωση (9.5), ποσού.

Τέλος, ο υπολογισμός του συνολικού κόστους σε €/m^3, το οποίο περιλαμβάνει το κόστος επένδυσης και λειτουργίας, πραγματοποιείται με τη βοήθεια της παρακάτω εξίσωσης (EEA, 1999; Peters & Timmerhaus, 2002; Munoz et al., 2006):

$$\text{Συνολικό Κόστος} = \frac{I \times \text{Συντελεστής Απόδοσης Επένδυσης}}{Q} + \text{Λειτουργικό Κόστος} \tag{9.7}$$

όπου ο συντελεστής απόδοσης επένδυσης υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Συντελεστής Απόδοσης Επένδυσης} = \frac{r(1+r)^N}{(1+r)^N - 1} \tag{9.8}$$

όπου r: επιτόκιο, %

N: χρόνος χρήσιμης ζωής, yr

9.3.1. Φωτοκατάλυση

Είναι γνωστό ότι το κόστος (I_{FB}) του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα πειραματικής κλίμακας (Σχήμα 3.1), που χρησιμοποιήθηκε στην εν λόγω μελέτη ισούται με 785 $, (τιμή αγοράς το 2006). Επίσης, η δυναμικότητα (Q_B) του φωτο-αντιδραστήρα υπολογίζεται στα 210 L/yr, δεδομένου ότι για τις συνθήκες του πειράματος 18 (Πίνακας 5.1), όπου βελτιστοποιείται η απόδοση της διεργασίας, ο χρόνος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι 4 h.

Συνεπώς, εφαρμόζοντας την εξίσωση (9.4) προκύπτει ότι η επένδυση πάγιου κεφαλαίου παραγωγής I_F ισούται με 707500 €, για δυναμικότητα (Q) παραγόμενων αποβλήτων ίση με 24000 m^3/yr. Οι συνθήκες λειτουργίας (πείραμα 18 από Πίνακα 5.1), που ευνοούν την απόδοση της διεργασίας, απαιτούν απόβλητα με COD_0=5100 mg/L. Επομένως, οι 3000 m^3/yr υγρά απόβλητα με COD_0=40000 mg/L, πρέπει να υποστούν περίπου 8 φορές αραίωση με νερό, ώστε να αποκτήσουν την επιθυμητή τιμή COD_0. Η εκτίμηση του κεφαλαίου κίνησης, της ολικής επένδυσης κεφαλαίου και των εξόδων που συμπεριλαμβάνονται στον προσδιορισμό του λειτουργικού κόστους με βάση το κόστος του πειραματικού εξοπλισμού περιγράφονται αναλυτικά στον Πίνακα 9.3.

Ωστόσο, είναι γνωστό ότι τα οικονομικά δεδομένα αλλάζουν σημαντικά κατά την μετάβαση από την πειραματική στην πιλοτική και ακόμη περισσότερο στη βιομηχανική κλίμακα. Επομένως, κρίθηκε σκόπιμη η εφαρμογή της εξίσωσης (9.4) για τιμές δυναμικότητας αποβλήτων, τα οποία υφίστανται φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε βιομηχανική κλίμακα. Εντούτοις, η φωτοκαταλυτική οξείδωση δεν έχει έως τώρα εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα που έχουν δημοσιευτεί (Munoz et al., 2008) και αφορούν στην εκτίμηση του πάγιου κεφαλαίου παραγωγής για την επεξεργασία 2500 m^3/yr υγρών αποβλήτων με την αντίδραση φωτο-Fenton και χρήση UV ακτινοβολίας. Η εκτίμηση αυτή βασίστηκε σε οικονομικά δεδομένα, τα οποία λήφθηκαν από την εφαρμογή της μεθόδου σε αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας. Το πάγιο κεφάλαιο σε αυτή την περίπτωση εκτιμάται στις 25000 €. Επομένως, εφαρμόζοντας την εξίσωση (9.4), προκύπτει ότι η επένδυση πάγιου κεφαλαίου για την επεξεργασία 24000 m^3/yr υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ανέρχεται σε 707500 €. Στον Πίνακα 9.3 φαίνονται αναλυτικά οι δαπάνες για το λειτουργικό και πάγιο κόστος της επένδυσης.

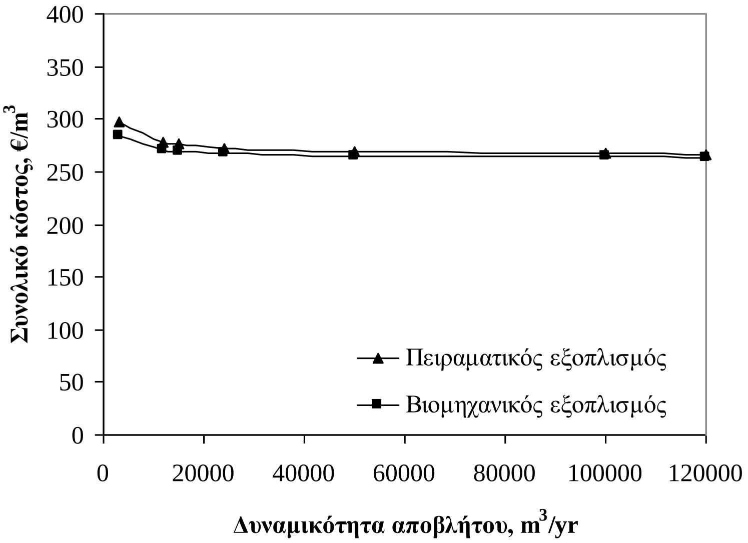
Πίνακας 9.3. Ανάλυση κόστους επένδυσης και λειτουργικού κόστους μονάδας φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, δυναμικότητας Q=24000 m^3/yr.

Είδος Δαπάνης	**Εκτίμηση Δαπάνης**	**Δαπάνη, βάσει του κόστους πειραματικού εξοπλισμού**	**Δαπάνη, βάσει της εκτίμησης του κόστους βιομηχανικού εξοπλισμού**
ΠΑΓΙΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ (I_F), €	*	707 500	105 900
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΚΙΝΗΣΗΣ (I_W), €	15% × I_F	106 100	15 900
ΟΛΙΚΗ ΕΠΕΝΔΥΣΗ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ (I), €	I_F + I_W	814 000	121 800
I. ΕΞΟΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ			
Α. Άμεσα έξοδα			
1. Πρώτες ύλες, €/yr	*	84 000	84 000
2. Εργατικά, €/yr	*	46 900	46 900
3. Επιστασία, €/yr	15% × A_2	7 000	7 000
4. Βοηθητικές παροχές, €/yr	*	6 144 000	6 144 000
5. Συντήρηση & Επισκευές, €/yr	5% × I_F	35 400	5 300
6. Διάφορα υλικά, €/yr	15% × A_5	5 300	800
7. Έξοδα εργαστηρίου, €/yr	15% × A_2	7 000	7 000
Β. Μόνιμες επιβαρύνσεις			
1. Φόροι, €/yr	1% × I_F	7 100	1 100
2.Ασφάλιση, €/yr	1% × I_F	7 100	1 100
Γ. Πρόσθετα έξοδα, €/yr	50% × (A_2 + A_3 + A_5)	44 700	29 600
II. ΓΕΝΙΚΑ ΕΞΟΔΑ			
Έξοδα διοίκησης, €/yr	25% × A_2	11 750	11 750
III. ΔΑΠΑΝΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ, €/yr	I + II	6 400 200	6 335 900
Απρόβλεπτα, €/yr	1% × III	64 000	63 400
ΚΟΣΤΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ, €/yr	III + (Απρόβλεπτα)	6 464 200	6 399 300
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ, €/m^3	*	273	267

* Η εκτίμηση κόστους περιγράφεται αναλυτικά στο κείμενο.

Στο Σχήμα 9.2 απεικονίζεται το συνολικό κόστος της επένδυσης συναρτήσει της δυναμικότητας του αποβλήτου. Παρατηρείται ότι το κόστος της επένδυσης λαμβάνει τη χαμηλότερη τιμή και πρακτικά παραμένει σταθερό για δυναμικότητες αποβλήτου ≥12000 m^3/yr.

Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που το εκτιμώμενο βιομηχανικό κόστος της ολικής επένδυσης κεφαλαίου (I) είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερο από ό,τι αυτό που βασίζεται σε δεδομένα πειραματικής κλίμακας (Πίνακας 9.3), το συνολικό κόστος της επένδυσης και στις δύο περιπτώσεις πρακτικά δε διαφέρει. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η φωτοκατάλυση με UV ακτινοβολία είναι μία ενεργοβόρα διεργασία με τρομακτικές απαιτήσεις σε ενέργεια, στις οποίες και οφείλεται το πολύ υψηλό λειτουργικό της κόστος. Έτσι, το κόστος της ολικής επένδυσης κεφαλαίου είναι πρακτικά αμελητέο σε σχέση με το κόστος των 6144000 €/yr (όπως υπολογίζεται αναλυτικά παρακάτω), που απαιτείται για τις βοηθητικές παροχές. Το κόστος των βοηθητικών παροχών θα μπορούσε να μειωθεί αν χρησιμοποιούνταν λάμπες UV ακτινοβολίας χαμηλότερης ενεργειακής κατανάλωσης. Σε αυτή την περίπτωση όμως απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος επεξεργασίας του αποβλήτου ώστε να επιτευχθεί ισοδύναμη απόδοση της διεργασίας ως προς την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων.



Σχήμα 9.2. Συνολικό κόστος μονάδας φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, συναρτήσει της δυναμικότητας του αποβλήτου, όπως αυτό υπολογίστηκε βάσει του κόστους του πειραματικού και του εκτιμώμενου βιομηχανικού εξοπλισμού.

Εκτίμηση κόστους πρώτων υλών

Η βασική χημική ένωση που απαιτείται κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης είναι ο καταλύτης TiO_2. Στις συνθήκες λειτουργίας, όπου ευνοείται η φωτοκατάλυση απαιτούνται 2 g/L TiO_2. Επομένως, για την επεξεργασία 24000 m^3/yr υγρών αποβλήτων απαιτούνται 48 tn/yr καταλύτη TiO_2. Η τιμή του TiO_2 καταλύτη τύπου Degussa P-25 είναι 1600 €/tn (τιμή πώλησης 2008). Επομένως, υπολογίζεται ότι το κόστος της απαιτούμενης ποσότητας καταλύτη TiO_2 ισούται με 84000 €/yr.

Εκτίμηση κόστους βοηθητικών παροχών

Ως βοηθητική παροχή για την προτεινόμενη εγκατάσταση εννοείται η ηλεκτρική ενέργεια, που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια λειτουργίας της. Από τα τιμολόγια της Δ.Ε.Η. για το 2007 φαίνεται ότι το βιομηχανικό ρεύμα κοστίζει περίπου 0,05 €/KWh. Με αναγωγή στο εναρκτήριο έτος λειτουργίας η τιμή της KWh ισούται με 0,056 €/KWh. Επιπλέον, οι απαιτήσεις της μονάδας σε ηλεκτρική ενέργεια ανέρχονται σε 4.57 KWh/L αποβλήτου.

Συνεπώς, το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίζεται στα 6144000 €/yr, για τιμή 0,056 €/KWh και δυναμικότητα 24000 m^3/yr υγρών αποβλήτων.

9.3.2. Υγρή οξείδωση

Πραγματοποιείται η εκτίμηση του κόστους επένδυσης με δεδομένο το ότι είναι γνωστό το κόστος (I_{FB}) του αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών πειραματικής κλίμακας (Σχήμα 3.2), που χρησιμοποιήθηκε στην εν λόγω μελέτη και το οποίο ισούται με 40000 € (τιμή αγοράς το 2005). Η δυναμικότητα (Q_B) του αντιδραστήρα υγρής οξείδωσης υπολογίζεται στα 840 L/yr, δεδομένου ότι στις συνθήκες του πειράματος 2 (Πίνακας 6.4), όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση της διεργασίας, ο χρόνος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι 1 h.

Επομένως, εφαρμόζοντας την εξίσωση (9.4) προκύπτει ότι η επένδυση πάγιου κεφαλαίου παραγωγής I_F ισούται με 15520000 € για δυναμικότητα (Q) παραγόμενων αποβλήτων ίση με 15000 m^3/yr. Οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας (πείραμα 2 από Πίνακα 6.4), που βελτιστοποιούν την απόδοση της διεργασίας, απαιτούν απόβλητα με COD_0=8100 mg/L. Επομένως, οι 3000 m^3/yr υγρά απόβλητα με COD_0=40000 mg/L, πρέπει να υποστούν περίπου 5 φορές αραίωση με νερό, ώστε να αποκτήσουν την επιθυμητή τιμή COD_0. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση του κόστους επένδυσης και του λειτουργικού κόστους φαίνονται στον Πίνακα 9.4.

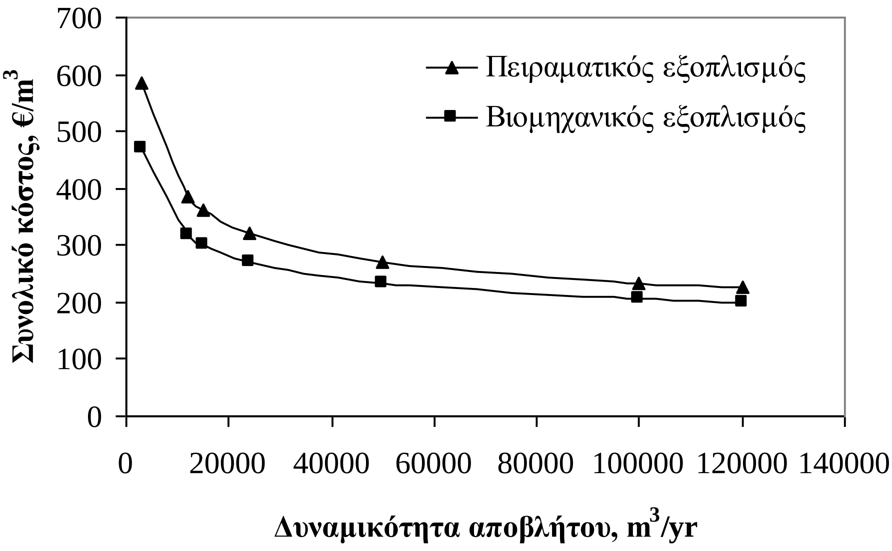
Εντούτοις, τα οικονομικά δεδομένα μπορεί να αλλάξουν σημαντικά κατά την μετάβαση από την πειραματική στην πιλοτική και ακόμη περισσότερο στη βιομηχανική κλίμακα. Επομένως, κρίθηκε σκόπιμη η εφαρμογή της εξίσωσης (9.4) για την περίπτωση βιομηχανικής επεξεργασίας αποβλήτων με τη μέθοδο της υγρής οξείδωσης. Έτσι, η επεξεργασία 12160 m^3/yr υγρών αποβλήτων απαιτεί κόστος επένδυσης 9231000 € (Wang et al., 1980). Εφαρμόζοντας λοιπόν την εξίσωση (9.4), προκύπτει ότι η επένδυση πάγιου κεφαλαίου για την επεξεργασία 24000 m^3/yr υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ανέρχεται σε 11420200 €. Στον Πίνακα 9.3 φαίνονται αναλυτικά οι δαπάνες για το λειτουργικό και συνολικό κόστος της επένδυσης.

Πίνακας 9.4. Ανάλυση κόστους επένδυσης και λειτουργικού κόστους μονάδας υγρής οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, δυναμικότητας Q=15000 m^3/yr.

Είδος Δαπάνης	**Εκτίμηση Δαπάνης**	**Δαπάνη, βάσει του κόστους πειραματικού εξοπλισμού**	**Δαπάνη, βάσει του κόστους βιομηχανικού εξοπλισμού**
ΠΑΓΙΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ (I_F), €	*	15 520 000	11 420 200
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΚΙΝΗΣΗΣ (I_W), €	15% × I_F	2 328 000	1 713 000
ΟΛΙΚΗ ΕΠΕΝΔΥΣΗ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ (I), €	I_F + I_W	17 850 000	13 133 200
Ι. ΕΞΟΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ			
Α. Άμεσα έξοδα			
1. Πρώτες ύλες, €/yr	*	1000	1000
2. Εργατικά, €/yr	*	41 900	41 900
3. Επιστασία, €/yr	15% × A_2	6 300	6 300
4. Βοηθητικές παροχές, €/yr	*	1 872 000	1 872 000
5. Συντήρηση & Επισκευές, €/yr	5% × I_F	776 000	571 000
6. Διάφορα υλικά, €/yr	15% × A_5	116 400	85 700
7. Έξοδα εργαστηρίου, €/yr	15% × A_2	6 300	6 300
Β. Μόνιμες επιβαρύνσεις			
1. Φόροι, €/yr	1% × I_F	155 200	114 200
2.Ασφάλιση, €/yr	1% × I_F	155 200	114 200
Γ. Πρόσθετα έξοδα, €/yr	50% × (A_2 + A_3 + A_5)	412 100	309 600
ΙΙ. ΓΕΝΙΚΑ ΕΞΟΔΑ			
Έξοδα διοίκησης, €/yr	25% × A_2	10 500	10 500
ΙΙΙ. ΔΑΠΑΝΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ, €/yr	Ι + ΙΙ	3 552 900	3 132 700
Απρόβλεπτα, €/yr	1% × ΙΙΙ	35 500	31 300
ΚΟΣΤΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ, €/yr	ΙΙΙ + (Απρόβλεπτα)	3 588 400	3 164 000
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ, €/m^3	*	362	301

* Η εκτίμηση κόστους περιγράφεται αναλυτικά στο κείμενο.

Στο Σχήμα 9.3 απεικονίζεται το συνολικό κόστος της επένδυσης συναρτήσει της δυναμικότητας των αποβλήτων. Παρατηρείται ότι το κόστος της επένδυσης λαμβάνει τη χαμηλότερη τιμή και πρακτικά παραμένει σταθερό για δυναμικότητες αποβλήτου ≥50000 m^3/yr. Επιπρόσθετα, πρέπει να σημειωθεί ότι η υγρή οξείδωση έχει υψηλό κόστος εξοπλισμού καθώς πρόκειται για διεργασία που λαμβάνει χώρα σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, οπότε και απαιτούνται ειδικά υλικά κατασκευής του αντιδραστήρα και άλλων βασικών τμημάτων του μηχανολογικού εξοπλισμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του συνολικού κόστους της επένδυσης καθιστώντας την υγρή οξείδωση μία από τις πιο ακριβές διεργασίες για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, ειδικά όταν η δυναμικότητα αυτών είναι <50000 m^3/yr.



Σχήμα 9.3. Συνολικό κόστος μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με τη μέθοδο της υγρής οξείδωσης, συναρτήσει της δυναμικότητας του αποβλήτου, όπως αυτό υπολογίστηκε βάσει του κόστους του πειραματικού και του βιομηχανικού εξοπλισμού.

Εκτίμηση κόστους πρώτων υλών

Ως πρώτη ύλη στην εν λόγω διεργασία θεωρείται το αέριο οξυγόνο που εισάγεται στον αντιδραστήρα και είναι απαραίτητο για την υγρή οξείδωση των οργανικών ενώσεων. Από τις συνθήκες λειτουργίας των πειραμάτων υγρής οξείδωσης είναι γνωστό ότι το οξυγόνο εισάγεται στον αντιδραστήρα με ροή ίση με 1000 mL/min. Επομένως, για 1 h επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου απαιτούνται 144000 L_{O2}/yr. Επίσης, γνωρίζουμε ότι η τιμή του αερίου O_2 είναι 300 €/50000 L_{O2} (τιμή πώλησης 2008). Οπότε εύκολα υπολογίζεται το κόστος των πρώτων υλών στα 1000 €/yr.

Εκτίμηση κόστους βοηθητικών παροχών

Ως βοηθητικές παροχές για την προτεινόμενη εγκατάσταση εννοείται η ηλεκτρική ενέργεια, που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια λειτουργίας της. Οι απαιτήσεις της μονάδας σε ηλεκτρική ενέργεια ανέρχονται σε 2.23 KWh/L υγρών αποβλήτων. Συνεπώς, το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίζεται στα 1872000 €/yr, για τιμή 0,056 €/KWh και δυναμικότητα 15000 m^3/yr υγρών αποβλήτων.

9.3.3. Ηλεκτρόλυση

9.3.3.1. Ηλεκτρόδιο Ti/IrO$_2$

Ο υπολογισμός του πάγιου και λειτουργικού κόστους της ηλεκτροχημικής οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση ηλεκτροδίου Ti/IrO$_2$ κρίθηκε μη σκόπιμος, όσον αφορά στην εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα για τους παρακάτω λόγους:

- Η μελέτη της ηλεκτρόλυσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO$_2$, πραγματοποιήθηκε σε ισχυρά όξινο περιβάλλον (pH=0.5), καθώς ο κύριος ηλεκτρολύτης της διεργασίας ήταν διάλυμα 1 M $HClO_4$. Σε βιομηχανική κλίμακα η επεξεργασία ενός τόσο ισχυρά όξινου διαλύματος (α) εγκυμονεί μεγάλους κινδύνους για την ασφάλεια των εργαζομένων και (β) απαιτεί μεγάλες ποσότητες χημικών αντιδραστηρίων για την ουδετεροποίησή του ώστε να επιτευχθεί η ασφαλής διάθεσή του στο περιβάλλον, μετά το πέρας της επεξεργασίας του αποβλήτου.
- Η απόδοση της διεργασίας όσον αφορά στην απομάκρυνση COD και TPh είναι πολύ χαμηλότερη από ό,τι αυτή που επιτυγχάνεται κατά την ηλεκτρολυτική επεξεργασία των αποβλήτων ίδιου, περίπου, αρχικού COD με χρήση ηλεκτροδίου BDD (Πίνακας 9.1), έχοντας ως μέτρο σύγκρισης το διερχόμενο, από το διάλυμα αποβλήτων, φορτίο (Ah/L).

9.3.3.2. Ηλεκτρόδιο BDD

Είναι γνωστό το κόστος (I_{FB}) του ηλεκτρολυτικού αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας (Σχήμα 3.4), που χρησιμοποιήθηκε στην εν λόγω μελέτη και το οποίο ισούται με 6500 €, (τιμή αγοράς το 2006). Η δυναμικότητα (Q_B) του ηλεκτρολυτικού κελιού υπολογίζεται στα 3430 L/yr, δεδομένου ότι για τις συνθήκες του πειράματος 5 (Πίνακας 8.4), όπου βελτιστοποιείται η απόδοση της διεργασίας όσον αφορά στη μείωση των δεικτών ρύπανσης, ο χρόνος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι 7 h.

Επομένως, εφαρμόζοντας την εξίσωση (9.4) προκύπτει ότι η επένδυση πάγιου κεφαλαίου παραγωγής I_F ισούται με 940000 € για δυναμικότητα (Q) παραγόμενων αποβλήτων ίση με 12000 m^3/yr. Οι συνθήκες λειτουργίας (πείραμα 5 από Πίνακα 8.4), που ευνοούν την απόδοση της διεργασίας, απαιτούν απόβλητα με COD_0=10000 mg/L. Επομένως, οι 3000 m^3/yr υγρά απόβλητα με COD_0=40000 mg/L, πρέπει να υποστούν περίπου 4 φορές αραίωση με νερό, ώστε να αποκτήσουν την επιθυμητή τιμή COD_0. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση του κόστους επένδυσης και του λειτουργικού κόστους φαίνονται στον Πίνακα 9.5.

Ωστόσο, τα οικονομικά δεδομένα μπορεί να αλλάζουν σημαντικά κατά τη μετάβαση από την πειραματική στην πιλοτική και ακόμη περισσότερο στη βιομηχανική κλίμακα. Επομένως, κρίθηκε σκόπιμη η εκτίμηση του πάγιου κεφαλαίου με βάση οικονομικά δεδομένα που προέρχονται από τη λειτουργία παρόμοιας ηλεκτρολυτικής μονάδας σε πιλοτική ή ακόμη και σε βιομηχανική κλίμακα. Εντούτοις, η ηλεκτρόλυση σε άνοδο BDD δεν έχει έως τώρα εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, καθώς είναι μία σχετικά καινούρια μέθοδος στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, και για αυτό το λόγο δεν ήταν δυνατή η εύρεση πραγματικών οικονομικών δεδομένων. Από την άλλη πλευρά, είναι γνωστό και φαίνεται και στην ανάλυση δαπανών βάσει του πειραματικού εξοπλισμού (Πίνακας 9.5) ότι το κύριο κόστος της διεργασίας οφείλεται στον μηχανολογικό εξοπλισμό εξαιτίας του υψηλού κόστους του διαμαντιού. Επομένως, με βάση την τιμή αγοράς του διαμαντιού (12000 €/m^2 για το 2009) και την εξίσωση 9.9 για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης επιφάνειας του ηλεκτροδίου (Canizares et al., 2009), είναι δυνατή μία προσέγγιση για την εκτίμηση του πάγιου κόστους του απαιτούμενου μηχανολογικού εξοπλισμού για εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα.

$$S = \frac{q \times 1000 \times V}{j \times 24} \tag{9.9}$$

όπου S: η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, m^2

q: το διερχόμενο φορτίο, Ah/L

V: η ταχύτητα ροής του υγρού, m^3/d

j: η πυκνότητα του εφαρμοζόμενου ρεύματος, A/m^2

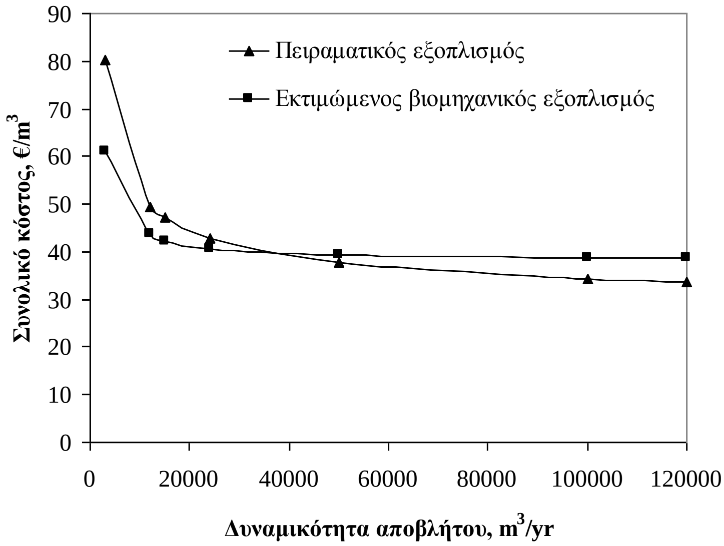
Επιπρόσθετα, υπολογίζεται θεωρητικά το κόστος του ηλεκτρολυτικού αντιδραστήρα από κατάλληλα διαγράμματα, τα οποία δίνουν μία θεωρητική εκτίμηση του κόστους ηλεκτρολυτικού κελιού βάσει της απαιτούμενης επιφάνειας του ηλεκτροδίου (Canizares et al., 2009). Το άθροισμα του κόστους του ηλεκτρολυτικού κελιού και των ηλεκτροδίων BDD αποτελούν το κόστος του πάγιου εξοπλισμού I_F, όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.5.

Στο Σχήμα 9.4 απεικονίζεται το συνολικό κόστος της επένδυσης συναρτήσει της δυναμικότητας των αποβλήτων. Παρατηρείται ότι το κόστος της επένδυσης λαμβάνει τη χαμηλότερη τιμή και πρακτικά παραμένει σταθερό για δυναμικότητες αποβλήτου ≥24000 m^3/yr. Εντούτοις, το συνολικό κόστος είναι το χαμηλότερο από όλες τις προηγούμενες διεργασίες που μελετήθηκαν σε όλο το εύρος των τιμών δυναμικότητας που διερευνήθηκαν.

Πίνακας 9.5. Ανάλυση κόστους επένδυσης και λειτουργικού κόστους μονάδας ηλεκτρόλυσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε άνοδο BDD, δυναμικότητας Q=12000 m^3/yr.

Είδος Δαπάνης	Εκτίμηση Δαπάνης	Δαπάνη, βάσει του κόστους πειραματικού εξοπλισμού	Δαπάνη, βάσει θεωρητικής εκτίμησης του κόστους βιομηχανικού εξοπλισμού
ΠΑΓΙΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ (I_F), €	*	940 000	670 300
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΚΙΝΗΣΗΣ (I_W), €	15% × I_F	141 000	100 500
ΟΛΙΚΗ ΕΠΕΝΔΥΣΗ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ (I), €	I_F + I_W	1 081 000	770 800
I. ΕΞΟΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ			
A. Άμεσα έξοδα			
1. Πρώτες ύλες, €/yr	*	10 800	10 800
2. Εργατικά, €/yr	*	25 900	25 900
3. Επιστασία, €/yr	15% × A_2	3 900	3 900
4. Βοηθητικές παροχές, €/yr	*	282 300	282 300
5. Συντήρηση & Επισκευές, €/yr	5% × I_F	47 000	33 500
6. Διάφορα υλικά, €/yr	15% × A_5	7 100	5 000
7. Έξοδα εργαστηρίου, €/yr	15% × A_2	3 900	3 900
B. Μόνιμες επιβαρύνσεις			
1. Φόροι, €/yr	1% × I_F	9 400	6 700
2.Ασφάλιση, €/yr	1% × I_F	9 400	6 700
Γ. Πρόσθετα έξοδα, €/yr	50% × (A_2 + A_3 + A_5)	38 400	31 600
II. ΓΕΝΙΚΑ ΕΞΟΔΑ			
Έξοδα διοίκησης, €/yr	25% × A_2	6 500	6 500
III. ΔΑΠΑΝΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ, €/yr	I + II	444 600	416 800
Απρόβλεπτα, €/yr	1% × III	4 500	4 100
ΚΟΣΤΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ, €/yr	III + (Απρόβλεπτα)	449 000	420 900
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ, €/m^3	*	50	44

* Η εκτίμηση κόστους περιγράφεται αναλυτικά στο κείμενο.



Σχήμα 9.4: Συνολικό κόστος μονάδας ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σε άνοδο BDD, συναρτήσει της δυναμικότητας του αποβλήτου, όπως αυτό υπολογίστηκε βάσει του κόστους του πειραματικού και του εκτιμώμενου βιομηχανικού εξοπλισμού.

Εκτίμηση κόστους πρώτων υλών

Ως πρώτη ύλη στην εν λόγω διεργασία θεωρείται το Na_2SO_4 που εισάγεται ως ηλεκτρολύτης στον αντιδραστήρα σε συγκέντρωση 1% w/v. Επομένως, απαιτούνται 0.01 kg $NaSO_4$/L αποβλήτου. Επίσης, γνωρίζουμε ότι η τιμή του Na_2SO_4 είναι 90 €/tn (τιμή πώλησης 2009). Οπότε εύκολα υπολογίζεται το κόστος των πρώτων υλών στα 10800 €/yr, για τη δυναμικότητα των 12000 m^3/yr.

Εκτίμηση κόστους βοηθητικών παροχών

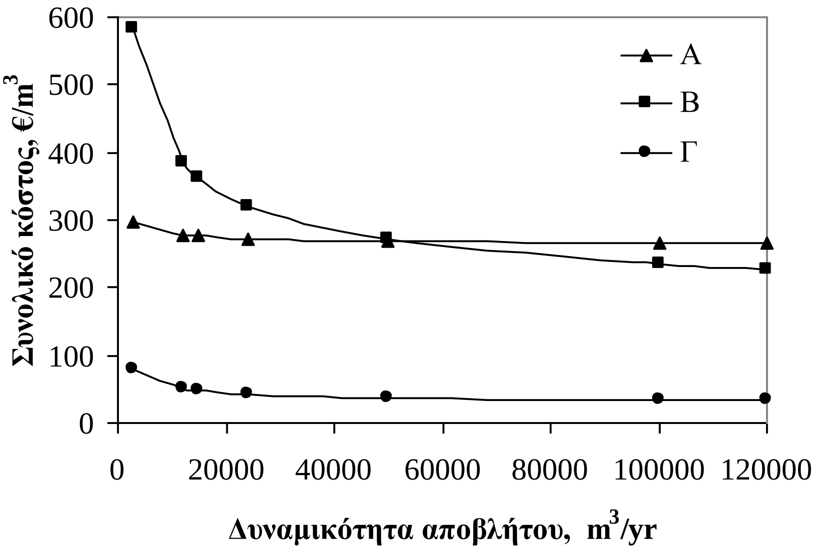
Ως βοηθητικές παροχές για την προτεινόμενη εγκατάσταση εννοείται η ηλεκτρική ενέργεια, που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια λειτουργίας της. Επιπλέον, οι απαιτήσεις της μονάδας σε ηλεκτρική ενέργεια ανέρχονται σε 0.42 KWh/L υγρών αποβλήτων. Συνεπώς, το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίζεται στα 282300 €/yr, για τιμή 0,056 €/KWh και δυναμικότητα 12000 m^3/yr υγρών αποβλήτων.

9.3.4. Συμπεράσματα

Στο Σχήμα 9.5 συγκρίνονται οι τεχνολογίες οξείδωσης, που διερευνήθηκαν, με κοινό μέτρο σύγκρισης το συνολικό κόστος συναρτήσει της δυναμικότητας, όπως αυτό υπολογίστηκε βάσει του πειραματικού εξοπλισμού, που χρησιμοποιήθηκε.

Παρατηρείται ότι η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης με χρήση ηλεκτροδίου BDD έχει το χαμηλότερο συνολικό κόστος, σε όλη την περιοχή τιμών δυναμικότητας που μελετήθηκε, ως προς τις υπόλοιπες διεργασίες οξείδωσης.

Επιπλέον, το κόστος τόσο της φωτοκατάλυσης όσο και της ηλεκτρόλυσης μειώνεται για δυναμικότητα αποβλήτου μεγαλύτερη των 12000 m^3/yr, πέρα από την οποία πρακτικά παραμένει σταθερό. Από την άλλη πλευρά, το κόστος της υγρής οξείδωσης φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από τη δυναμικότητα, καθώς η κλίση της καμπύλης κόστους – δυναμικότητας είναι πολύ υψηλότερη από ό,τι στις υπόλοιπες διεργασίες. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι για δυναμικότητες αποβλήτου $\geq$50000 m^3/yr η υγρή οξείδωση γίνεται πιο συμφέρουσα οικονομικά από ό,τι η φωτοκατάλυση με χρήση UV.



Σχήμα 9.5. Συνολικό κόστος μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, συναρτήσει της δυναμικότητας των αποβλήτων, για (Α) φωτοκατάλυση (UV-A, 400W & 2 g/L TiO_2), (Β) υγρή οξείδωση (180 ^oC & 2.5 MPa) και (Γ) ηλεκτρόλυση (286 mA/cm^2 & ηλεκτρόδιο BDD), στις συνθήκες λειτουργίας που ευνοούν την απομάκρυνση οργανικών ρύπων, όπως αυτό υπολογίστηκε βάσει του πειραματικού εξοπλισμού.

Στον Πίνακα 9.6 παρατίθενται αντιπροσωπευτικά οικονομικά μεγέθη για τις διεργασίες που διερευνήθηκαν και στις πειραματικές συνθήκες, όπου ευνοείται η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων.

Πίνακας 9.6. Σύγκριση διεργασιών οξείδωσης με βάση οικονομικά μεγέθη όπως εκτιμήθηκαν για συνθήκες λειτουργίας (βάσει δεδομένων πειραματικής κλίμακας) των τεχνολογιών, όπου ευνοείται η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων.

Διεργασίες οξείδωσης	**Δυναμικότητα, m^3/yr**	**Ολική επένδυση κεφαλαίου (I), €**	**Λειτουργικό κόστος (C), €/yr**	**Συνολικό κόστος, €/m^3**
Α	24000	814 000	6 464 200	273
	3000	233 600	860 000	297
Β	15000	17 850 000	3 588 400	362
	3000	6 795 000	1 041 000	584
Γ	12000	1 081 000	449 000	50
	3000	470 500	177 500	80

Α: Φωτοκατάλυση (UV-A, 400W & 2 g/L TiO_2)

Β: Υγρή οξείδωση (180 ^oC & 2.5 MPa)

Γ: Ηλεκτρόλυση (286 mA/cm^2 & ηλεκτρόδιο BDD)

Παρατηρείται ότι η ηλεκτρολυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση ηλεκτροδίου BDD είναι η πιο συμφέρουσα ως προς το συνολικό της κόστος με σημαντική διαφορά από τις υπόλοιπες. Συγκεκριμένα φαίνεται ότι παρόλο που η ολική επένδυση κεφαλαίου για την ηλεκτρόλυση είναι υψηλότερη από αυτή που απαιτείται για τη φωτοκατάλυση, το λειτουργικό της κόστος είναι κατά πολύ χαμηλότερο από ό,τι αυτό της φωτοκατάλυσης. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και από την εκτίμηση της ΕΚΕ των διεργασιών (§ 9.2), όπου φαίνεται ότι η ηλεκτρόλυση είναι η μέθοδος με τη μικρότερη κατανάλωση ενέργειας.

Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι και στην περίπτωση όπου τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων υφίστανται χημική επεξεργασία χωρίς να προηγηθεί αραίωσή τους, δηλαδή Q=3000 m^3/yr, η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης (286 mA/cm^2 & ηλεκτρόδιο BDD,) παραμένει η πιο συμφέρουσα από άποψη κόστους, σε σχέση με την υγρή οξείδωση (180 ^oC & 2.5 MPa) και τη φωτοκατάλυση (UV-A, 400 W & 2 g/L TiO_2).

Συμπερασματικά, σε κάθε περίπτωση, οι απαιτήσεις για την απόδοση κάθε συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά αυτών, και οι τοπικές συνθήκες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το επικείμενο πάγιο και λειτουργικό κόστος της μονάδας. Ωστόσο, στην εν λόγω μελέτη, πραγματοποιήθηκε προεκτίμηση κόστους για εγκατάσταση μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που προέρχονται από τριφασικό ελαιοτριβείο της ευρύτερης περιοχής του Ν. Χανίων, μέσης δυναμικότητας 3000 m^3/yr. Η προεκτίμηση βασίζεται σε πειραματικές δοκιμές κατά τις οποίες εντοπίστηκαν οι συνθήκες εκείνες που ευνοούν την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων από τα απόβλητα. Επομένως, η εκτίμηση κόστους, που πραγματοποιήθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, μπορεί να αποτελέσει ένα ισχυρό εργαλείο για την εγκατάσταση μονάδων ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων παρόμοιων χαρακτηριστικών με το απόβλητο που μελετήθηκε. Ωστόσο, η απευθείας μετάβαση από την πειραματική στη βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου ενδέχεται να εγκυμονεί σημαντικές υπολογιστικές ανακρίβειες. Για αυτό το λόγο κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή της μεθόδου σε πιλοτικό στάδιο προτού τη βιομηχανική εφαρμογή της.

9.4. Συμπεράσματα

Η εφαρμογή των ΠΟΜΑ και ειδικότερα της φωτοκατάλυσης και της ηλεκτρόλυσης σε άνοδο BDD στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, έχει αναπτυχθεί κυρίως τα τελευταία χρόνια. Για αυτό το λόγο οι μελέτες που αφορούν στη σύγκριση της απόδοσης αυτών των διεργασιών είναι ελάχιστες. Στην εν λόγω έρευνα πραγματοποιήθηκε σύγκριση της φωτοκατάλυσης, υγρής οξείδωσης και ηλεκτρόλυσης σε Ti/IrO_2 και BDD με βάση τη μείωση των δεικτών ρύπανσης του αποβλήτου, την ειδική κατανάλωση ενέργειας (ΕΚΕ) και το συνολικό κόστος των διεργασιών.

Παρατηρήθηκε ότι η σύγκριση όσον αφορά στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων δεν είναι δυνατή καθώς δεν υπάρχει κοινή βάση αναφοράς ανάμεσα στις διεργασίες. Ωστόσο, η ηλεκτρόλυση σε BDD είναι πολύ πιο αποδοτική ως προς την απομάκρυνση των COD και TPh από ό,τι η ηλεκτρόλυση σε Ti/IrO_2, χρησιμοποιώντας ως μέτρο σύγκρισης το διερχόμενο από το διάλυμα φορτίο.

Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η αποδοτικότερη διεργασία οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου όσον αφορά στην ΕΚΕ είναι η ηλεκτρόλυση σε άνοδο BDD. Ειδικότερα, η ΕΚΕ, κατά την ηλεκτρόλυση σε BDD, ανά μονάδα απομάκρυνσης COD ή TPh είναι στις περισσότερες των περιπτώσεων χαμηλότερη από ό,τι στις υπόλοιπες ΠΟΜΑ που διερευνήθηκαν. Ακόμη, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι όσο αυξάνεται το COD_0 του αποβλήτου τόσο μειώνεται η ΕΚΕ, καθώς και το γεγονός ότι αύξηση του χρόνου επεξεργασίας των αποβλήτων δεν επιφέρει ανάλογη αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας της διεργασίας, αλλά αυτή παραμένει πρακτικά σταθερή μετά το πέρας ενός χρονικού διαστήματος επεξεργασίας.

Τέλος, από την προεκτίμηση κόστους που πραγματοποιήθηκε και η οποία βασίστηκε κυρίως στα δεδομένα της εν λόγω, πειραματικής κλίμακας, έρευνας παρατηρείται ότι η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης σε BDD έχει το χαμηλότερο συνολικό κόστος, σε όλο το εύρος τιμών δυναμικότητας που μελετήθηκε, ως προς τις υπόλοιπες διεργασίες οξείδωσης. Ακόμη, αύξηση της δυναμικότητας επιφέρει μείωση του συνολικού κόστους της μονάδας, μέχρι ενός σημείου, πέρα από το οποίο το κόστος παραμένει πρακτικά σταθερό. Αν και η ηλεκτρόλυση αποδείχτηκε ως η πιο συμφέρουσα οικονομικά διεργασία επεξεργασίας αποβλήτων, το συνολικό της κόστος (50 €/m^3) συνεχίζει να παραμένει απαγορευτικά υψηλό για ένα ελαιοτριβείο μέσης δυναμικότητας 3000 m^3/yr.

Σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να εξεταστεί το ενδεχόμενο της μεταφοράς των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων μίας ευρύτερης περιοχής και συλλογής τους σε μία μονάδα, όπου τα απόβλητα θα υπόκεινται σε επεξεργασία. Με αυτό τον τρόπο το κόστος της διεργασίας θα μειωθεί καθώς (α) θα διανεμηθεί ανάλογα στις επιχειρήσεις, αλλά και (β) η δυναμικότητα των προς επεξεργασία αποβλήτων θα είναι μεγαλύτερη. Από την άλλη πλευρά, σε αυτή την περίπτωση οι επιχειρήσεις παραγωγής ελαιολάδου θα επιβαρύνονται με το επιπλέον κόστος της μεταφοράς των αποβλήτων (Tzagaroulakis et al., 2005).

Επιπρόσθετα, τα τελευταία χρόνια ολοένα και κερδίζει έδαφος η επεξεργασία των αποβλήτων ελαιοτριβείων με ταυτόχρονη ανάκτηση των πολυφαινολικών ενώσεων, που απαντώνται σε αυτά. Η ζήτηση αυτών των ενώσεων αυξάνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια, λόγω των ευεργετικών τους ιδιοτήτων για τον ανθρώπινο οργανισμό και την ευρεία πλέον εφαρμογή τους στη βιομηχανία τροφίμων και στη φαρμακευτική (Obied et al., 2005). Σε αυτή την περίπτωση, πιθανώς θα μειωνόταν το συνολικό κόστος της διεργασίας από την πώληση των βιοφαινολών. Από την άλλη πλευρά, απαιτείται η ανάπτυξη μίας μεθόδου ανάκτησης των ενώσεων αυτών, η οποία να μην αυξάνει σημαντικά το πάγιο και λειτουργικό κόστος της διεργασίας.

10. ΑΕΡΟΒΙΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ

10.1. Συζήτηση-αποτελέσματα

10.1.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης COD του αποβλήτου

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μελέτης της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης COD των αποβλήτων στην απόδοση της βιολογικής επεξεργασίας τους. Έτσι, συνολικός όγκος υγρών αποβλήτων 2 L, παρουσία 5% v/v ενεργού ιλύος, παρέμειναν για 15 ημέρες στον βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου υπό συνεχή ανάδευση και αερισμό. Το υγρό απόβλητο αραιώθηκε κατάλληλα με νερό βρύσης έως ότου αποκτήσει την επιθυμητή συγκέντρωση COD_0 των 1000, 10000 και 40000 mg/L. Στον Πίνακα 10.1 φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν όσον αφορά στη μείωση των δεικτών ρύπανσης του αποβλήτου. Ειδικότερα, παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του COD ανέρχεται στα 66, 41 και 57% για COD_0 ίσο με 1000, 10000 και 40000 mg/L, αντίστοιχα. Παρατηρείται λοιπόν ότι ευνοείται η βιολογική επεξεργασία αποβλήτων με COD_0=40000 mg/L, καθώς παρουσιάζουν ικανοποιητική απόδοση ως προς την απομάκρυνση του COD.

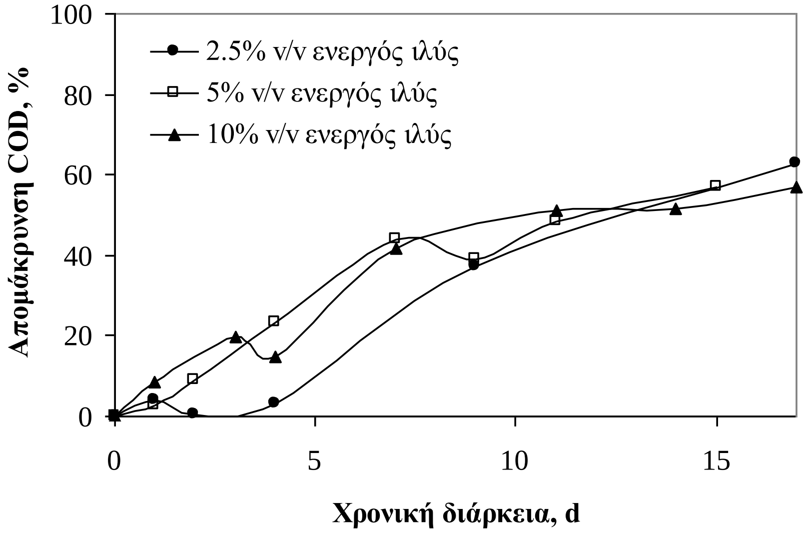
Πίνακας 10.1. Ποσοστά απομάκρυνσης των δεικτών ρύπανσης (COD, TOC, TPh) μετά από 15 ημέρες αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας του αποβλήτου στο φυσικό του pH, παρουσία 5% v/v ενεργού ιλύος.

COD_0 αποβλήτου, mg/L	**Απομάκρυνση COD, %**	**Απομάκρυνση TOC, %**	**Απομάκρυνση TPh, %**
1000	66	69	35
10000	41	39	30
40000	57	45	56

10.1.2. Επίδραση της συγκέντρωσης ενεργού ιλύος

Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η επίδραση της περιεκτικότητας ενεργού ιλύος στην απόδοση της διεργασίας και τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 10.1. Παρατηρείται ότι η απόδοση της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD παραμένει πρακτικά σταθερή, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης ενεργού ιλύος στα υγρά απόβλητα. Ακόμη, παρατηρείται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του COD μειώνεται σημαντικά αφού παρέλθει χρονικό διάστημα περίπου 10 ημερών παραμονής των υγρών αποβλήτων στον αντιδραστήρα. Η περαιτέρω αποδόμηση του αποβλήτου όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD γίνεται με πολύ χαμηλότερο ρυθμό. Επομένως, ο χρόνος εγκλιματισμού της ενεργού ιλύος εκτιμάται περίπου στις 10 ημέρες, οπότε και επιτυγχάνεται περίπου 50% απομάκρυνση οργανικού φορτίου από τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου. Αυτό το ποσοστό βιοαποδόμησης των αποβλήτων είναι ικανοποιητικό λαμβάνοντας υπόψη και το γεγονός ότι πρόκειται για μη αραιωμένα απόβλητα με COD_0=40000 mg/L.

Επίσης, ο ρυθμός αποδόμησης του οργανικού φορτίου μειώνεται σημαντικά μετά από 10 ημέρες παραμονής των υγρών αποβλήτων στον αντιδραστήρα ενώ δεν παρατηρείται περαιτέρω σημαντική απομάκρυνση COD των αποβλήτων. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου υπάρχουν κάποιες ενώσεις, οι οποίες είναι μη βιοδιασπώμενες, οπότε και δεν είναι δυνατή η απομάκρυνσή τους με αερόβια βιολογική επεξεργασία.



Σχήμα 10.1. Απομάκρυνση COD, συναρτήσει του χρόνου, κατά την αερόβια βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με COD_0=40000 mg/L, παρουσία μη εγκλιματισμένης ενεργού ιλύος σε διάφορες συγκεντρώσεις.

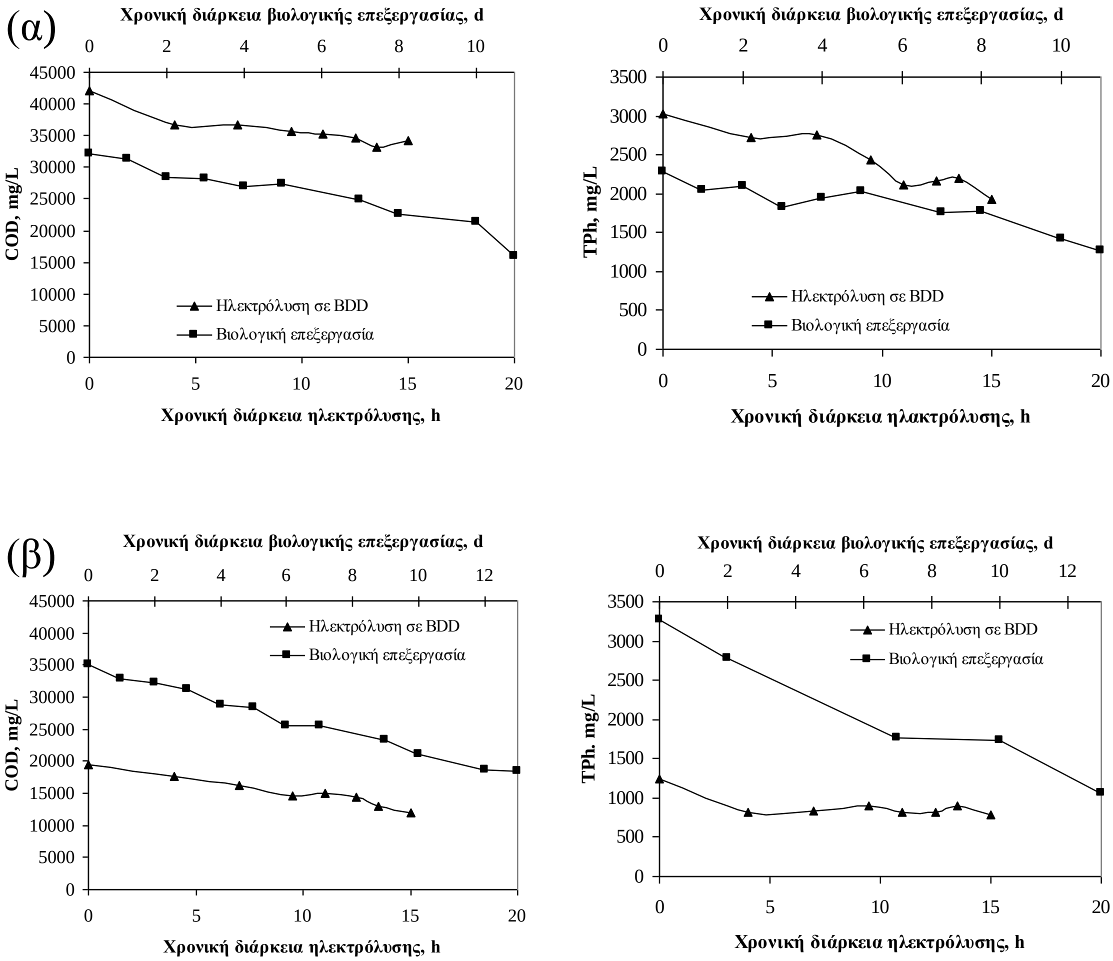
10.1.3. Συνδυασμός αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας με ηλεκτρόλυση σε BDD

Η διαχείριση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου και άλλων παρόμοιων ισχυρά ρυπογόνων αγροβιομηχανικών αποβλήτων, μπορεί να απαιτεί μια σειρά διεργασιών που να περιλαμβάνουν το συνδυασμό φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών ή ακόμη και τη μερική επαναχρησιμοποίηση (π.χ. για άρδευση) τους, ώστε να εξασφαλιστεί η ασφαλής διάθεση των αποβλήτων στο περιβάλλον.

Για αυτό τον λόγο πραγματοποιήθηκαν πειράματα ώστε να εκτιμηθεί το κατά πόσο είναι εφικτή μία διαδοχική βιολογική-ηλεκτροχημική διεργασία για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Στις προηγούμενες παραγράφους παρατηρήθηκε ότι η αερόβια επεξεργασία αποβλήτων με χρήση ενεργού ιλύος, φέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά στην απορρύπανση του αποβλήτου τόσο ως προς την απομάκρυνση του COD όσο και των TPh με τα ποσοστά απομάκρυνσής τους να ανέρχονται σε 57 και 56%, αντίστοιχα, μετά από επεξεργασία αποβλήτου με COD_0=40000 mg/L, παρουσία 5% v/v ενεργού ιλύος και περίπου 10 ημέρες χρόνο παραμονής στη δεξαμενή αερισμού. Επομένως, δεδομένου ότι από τις ΠΟΜΑ που μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν η ηλεκτρόλυση με χρήση ανόδου BDD είναι η αποδοτικότερη, διερευνήθηκε η επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου συνδυάζοντας την αερόβια βιολογική επεξεργασία με χρήση ενεργού ιλύος με την ηλεκτρόλυση σε άνοδο BDD. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν και αφορούν στην απομάκρυνση του COD φαίνονται στο Σχήμα 10.2, όπου δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στη μείωση του COD μεταξύ των δύο περιπτώσεων σύζευξης των δύο διεργασιών. Ωστόσο, στην περίπτωση όπου η βιολογική επεξεργασία εφαρμόζεται πρώτη, η μείωση του COD είναι ελαφρώς υψηλότερη. Αναλυτικότερα, η συνολική μείωση ανέρχεται στα 62 και 66% για την περίπτωση του Σχήματος 10.2.α και 10.2.β, αντίστοιχα.

Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν για την απομάκρυνση των TPh, όπου επίσης παρατηρήθηκε ότι η απόδοση της διεργασίας είναι ελαφρώς υψηλότερη στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται ως προ-επεξεργασία η αερόβια βιολογική μέθοδος. Αναλυτικότερα, η συνολική μείωση ανέρχεται στα 58 και 76% για τις περιπτώσεις ηλεκτρολυτικής προ-επεξεργασίας και αντιστρόφως, αντίστοιχα.

Η χρήση ενός βιολογικού σταδίου προ-επεξεργασίας, το οποίο ακολουθείται από ένα στάδιο ΠΟΜΑ έχει επίσης αναφερθεί (Mantzavinos et al., 2004) για απόβλητα τα οποία περιέχουν υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις βιοαποδομήσιμων ενώσεων (όπως σάκχαρα και πρωτεΐνες) που μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με βιολογική επεξεργασία και επακολούθως να μη δρουν ανταγωνιστικά με τις μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ενώσεις κατά τη διάρκεια της εφαρμογής ΠΟΜΑ.



Σχήμα 10.2. Μείωση των COD και TPh με τον χρόνο κατά την επεξεργασία αποβλήτου με COD_0=40000 mg/L, συνδυάζοντας την ηλεκτρολυτική και αερόβια βιολογική μέθοδο επεξεργασίας ως εξής: (α) ηλεκτρόλυση (άνοδος BDD, 1% Na_2SO_4, I=20 A) → αερόβια βιολογική επεξεργασία (αέρας: 4.5 L/min, $V_{αποβλήτων}$=6 L, 5% v/v ενεργός ιλύς) και (β) αερόβια βιολογική επεξεργασία (αέρας: 4.5 L/min, $V_{αποβλήτων}$=6 L, 5% v/v ενεργός ιλύς) → ηλεκτρόλυση (άνοδος BDD, 1% Na_2SO_4, I=20 A).

10.2. Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, μελετήθηκαν η αερόβια βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου και ο συνδυασμός αυτής με την τεχνική της ηλεκτρόλυση σε άνοδο BDD.

Παρατηρήθηκε ότι η απόδοση της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας με χρήση ενεργού ιλύος δε μεταβάλλεται πρακτικά με μεταβολή της συγκέντρωσης της ιλύος από 2.5 έως 10% v/v. Επίσης, η απόδοση της επεξεργασίας σε μη αραιωμένα απόβλητα είναι ικανοποιητική ως προς την απομάκρυνση των COD, TOC και TPh.

Ακόμη, ο συνδυασμός της αερόβιας βιολογικής προ-επεξεργασίας με ακόλουθη ηλεκτρόλυση σε άνοδο BDD ευνοείται ελαφρώς επιτυγχάνοντας συνολική απομάκρυνση 66 και 76% των COD και TPh, αντιστοίχως, έναντι τη αντίστροφης σειράς διεργασιών, όπου οι αντίστοιχες τιμές απομάκρυνσης είναι 62 και 58%.

11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά, διερευνήθηκε η επεξεργασία υγρών αποβλήτων, που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς (παραγωγή ελαιολάδου και βρώσιμης ελιάς), με διάφορες ΠΟΜΑ (φωτοκατάλυση, υγρή οξείδωση, ηλεκτρόλυση) αλλά και με αερόβια βιολογική μέθοδο με τη χρήση ενεργού ιλύος. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα εξής:

- Κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων, που προέρχονται από την κατεργασία βρώσιμης ελιάς, η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από το είδος του καταλύτη. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε ένας νέος καταλύτης S-TiO_2, ο οποίος επέδειξε υψηλότερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση των TPh από ό,τι οι υπόλοιποι εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες TiO_2, που μελετήθηκαν. Επίσης, η φωτοκαταλυτική απόδοση εξαρτάται από την συγκέντρωση του καταλύτη, και την προσθήκη οξειδωτικού μέσου όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου ή καταλύτη όπως ο τρισθενής σίδηρος. Τελικά, η βέλτιστη απόδοση της διεργασίας όσον αφορά στην απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων παρατηρήθηκε κατά τη φωτοκατάλυση υγρών αποβλήτων με COD_0=1000 mg/L, παρουσία [S-TiO_2]=1 g/L και $[H_2O_2]_0$=0.1 g/L, οπότε επιτεύχθηκε 47, 72, 94 και 61% απομάκρυνση των COD, TPh, χρώματος και αρωματικών ενώσεων, αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι ο αποχρωματισμός του αποβλήτου επιτυγχάνεται σχετικά εύκολα και συνοδεύεται από αρκετά υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των πολυφαινολικών ενώσεων. Επομένως, το χρώμα των υγρών αποβλήτων βρώσιμης ελιάς και παρόμοιων αγροβιομηχανικών αποβλήτων συνδέεται, σε ένα μεγάλο βαθμό, με το πολυφαινολικό κλάσμα αυτών των αποβλήτων. Από την άλλη πλευρά, πλήρης ανοργανοποίηση δεν μπορεί να επιτευχθεί υποδηλώνοντας ότι το απόβλητο περιλαμβάνει διάφορες τάξεις ενώσεων, οι οποίες δεν υφίστανται εύκολα ολική οξείδωση. Τόσο τα μη επεξεργασμένα απόβλητα όσο και τα φωτοκαταλυτικά επεξεργασμένα βιοαποδομούνται αερόβια από μη εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ. Παρόλα αυτά, η βιοαποδόμηση των μη επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων είναι τρεις φορές πιο γρήγορη από ό,τι αυτή των επεξεργασμένων, υποδηλώνοντας ότι η χημική προ-επεξεργασία μπορεί να διασπά κυρίως τα πιο βιοαποδομήσιμα συστατικά των αποβλήτων ή και να παράγει λιγότερο βιοαποδομήσιμες ενδιάμεσες ενώσεις. Αντιθέτως, η φωτοκαταλυτική οξείδωση είναι τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους πιο γρήγορη από τη βιολογική οξείδωση προκειμένου να επιτευχθούν συγκρίσιμα επίπεδα αποδόμησης με τα μη επεξεργασμένα υγρά απόβλητα.
- Κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, παρατηρήθηκε ότι τόσο η απομάκρυνση του COD όσο και των TPh επηρεάζονται θετικά κυρίως από τον

χρόνο επεξεργασίας του αποβλήτου. Επίσης, το αρχικό COD του αποβλήτου έχει θετική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας. Όλες οι άλλες μεταβλητές που μελετήθηκαν δεν είχαν καμία στατιστικά σημαντική επίδραση στις εξαρτημένες μεταβλητές που αφορούσαν στην απομάκρυνση των COD και TPh. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για συνθήκες λειτουργίας που ευνοούν την φωτοκαταλυτική διεργασία, δηλαδή μετά από 4 h επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με COD_0=5100 mg/L, στο φυσικό τους pH, απουσία H_2O_2, υπό την προσθήκη 2 g/L TiO_2, παρατηρήθηκε μείωση των COD, TPh και του χρώματος κατά 18, 63 και 66%. Επιπρόσθετα, αναπτύχθηκαν απλά εμπειρικά μοντέλα ποσοτικοποιώντας με ικανοποιητική ακρίβεια την απομάκρυνση των COD και TPh συναρτήσει των πιο σημαντικών στατιστικώς επιδράσεων, στην περιοχή τιμών των συνθηκών λειτουργίας που μελετήθηκαν. Οι μετρήσεις τοξικότητας μετά το πέρας 4 h φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με COD_0=1000 mg/L έδειξαν ότι αυτά ήταν σχεδόν μη τοξικά. Ωστόσο, η τοξικότητα αποβλήτων με COD_0=5100 mg/L μειώθηκε ελάχιστα μετά το πέρας 4 h, υποδηλώνοντας ότι το υπολειμματικό COD=4150 mg/L στο επεξεργασμένο διάλυμα αποβλήτου, το οποίο εμπεριέχει περίπου 200 mg/L TPh, αποτελείται από διάφορες τοξικές ενώσεις.

- Κατά τη μελέτη της υγρής οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, παρατηρήθηκε ότι τόσο η απομάκρυνση του COD όσο και των TPh επηρεάζεται θετικά κυρίως από το αρχικό COD του αποβλήτου. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο χρόνος επεξεργασίας δεν επηρεάζει καθόλου την απόδοση της υγρής οξείδωσης στην περιοχή τιμών των συνθηκών λειτουργίας που μελετήθηκαν. Η βελτιστοποίηση της μεθόδου υγρής οξείδωσης για την πειραματική διάταξη, εργαστηριακής κλίμακας, που χρησιμοποιήθηκε επέφερε 34, 94 και 74% απομάκρυνση των COD, TPh και του χρώματος, αντίστοιχα. Οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας παρατηρούνται στους 180 ^oC, για 1 h επεξεργασίας αποβλήτου με αρχικό COD_0=8100 mg/L, απουσία πρόσθετου οξειδωτικού μέσου H_2O_2. Επιπρόσθετα, αναπτύχθηκαν απλά εμπειρικά μοντέλα ποσοτικοποιώντας, με ικανοποιητική ακρίβεια, την απομάκρυνση των COD και TPh, συναρτήσει των πιο σημαντικών στατιστικώς επιδράσεων στην περιοχή τιμών για COD_0: 1000 – 4000 mg/L, T: 140 – 180 ^oC, t: 1 – 4 h, [H_2O_2]: 0 – 500 mg/L και pH: 4.8 – 7. Από τις μετρήσεις τοξικότητας παρατηρήθηκε ότι η διεργασία της υγρής οξείδωσης μειώνει ελάχιστα την υψηλή τοξικότητα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου.
- Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση φαινόλης, καφεϊκού, κιναμικού και π-κουμαρικού οξέος, καθώς και υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ηλεκτρόδιο ανόδου Ti/IrO_2, επιβεβαίωσαν τη χημική σταθερότητα της ανόδου. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η δραστικότητα του ηλεκτροδίου Ti/IrO_2 εξαρτάται

από το κατά πόσον εφαρμόζονται ικανοποιητικές πυκνότητες ρεύματος για την πραγματοποίηση της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου, καθώς και από το είδος της οργανικής ένωσης που οξειδώνεται. Για παράδειγμα, καθώς οι πολυφαινολικές ενώσεις υφίστανται οξειδωτικό πολυμερισμό, οι αποθέσεις πολυμερών πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να το απενεργοποιήσουν. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι η διεργασία της ηλεκτρόλυσης ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Ειδικότερα, η μείωση των COD και TPh ανέρχεται στα 60 και 85%, αντίστοιχα, μετά από ηλεκτρόλυση στους 80 ^{o}C για 116 Ah/L διερχόμενου φορτίου. Όσον αφορά στον μηχανισμό της ηλεκτροχημικής οξείδωσης των πρότυπων διαλυμάτων οργανικών ενώσεων και των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, αυτός πραγματοποιείται μέσω αντιδράσεων ολικής αλλά και μερικής οξείδωσης. Κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης διαλύματος φαινόλης σε άνοδο Ti/IrO_2, άλλα ενδιάμεσα προϊόντα σχηματίζονται όπως η υδροκινόνη, η βενζοκινόνη και η κατεχόλη. Ωστόσο, ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης πάνω σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2 βασίζεται κυρίως σε αντιδράσεις ολικής οξείδωσης της φαινόλης και των ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης προς CO_2, νερό και άλλα ανόργανα. Τέλος, η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων φαίνεται να ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης. Επιπρόσθετα, η προσθήκη NaCl στα υγρά απόβλητα είχε ως αποτέλεσμα την σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του χρώματος και των TPh υποδεικνύοντας ότι μαζί με την άμεση, λαμβάνει χώρα και έμμεση οξείδωση των αποβλήτων στο κυρίως διάλυμα του ηλεκτρολύτη καθώς και το ότι το χρώμα του αποβλήτου είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με τις πολυφαινολικές του ενώσεις. Όσον αφορά στη μείωση του COD η προσθήκη χλωριούχου νατρίου δεν επέφερε καμία σημαντική αλλαγή στην απόδοση της διεργασίας. Στις πειραματικές συνθήκες λειτουργίας, που διερευνήθηκαν, επιτεύχθηκε πλήρης απομάκρυνση της τοξικότητας των υγρών αποβλήτων, τα οποία είναι ισχυρά τοξικά αρχικά. Ωστόσο, παρουσία 25 mM NaCl η τοξικότητα των αποβλήτων παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη μετά το πέρας της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας του.

- Κατά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης με χρήση ανόδου BDD στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με $COD_0 \leq 5000$ mg/L, παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση του COD επηρεάζεται θετικά κυρίως από το αρχικό COD και τον χρόνο επεξεργασίας των αποβλήτων. Επίσης, η προσθήκη H_2O_2 παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση της διεργασίας επηρεάζοντας θετικά την απομάκρυνση των TPh. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για συνθήκες λειτουργίας που ευνοούν την ηλεκτρολυτική διεργασία, δηλαδή μετά από 4 h επεξεργασίας στα 20 A, αποβλήτου με COD_0=5000 mg/L, σε όξινο περιβάλλον, παρουσία H_2O_2, παρατηρήθηκε μείωση των COD, TPh, χρώματος και των αρωματικών ενώσεων κατά 21, 51, 57 και 2%. Ακόμη, κατά την εφαρμογή της ίδιας διεργασίας σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου με 5000 mg/L $\leq COD_0 \leq$ 10000 mg/L, προέκυψε ότι η απομάκρυνση του COD επηρεάζεται θετικά μόνο από το αρχικό COD του αποβλήτου. Συγκεκριμένα, σημειώθηκε 28, 40 και 33% απομάκρυνση των COD, TPh και του χρώματος μετά από 7 h επεξεργασίας αποβλήτου με COD_0=10000 mg/L. Επιπρόσθετα, αναπτύχθηκε ένα απλό μοντέλο που περιγράφει την απομάκρυνση του COD, προσαρμόστηκε στα πειραματικά δεδομένα και έγινε σύγκριση αυτού με ένα μοντέλο ηλεκτροχημικής κινητικής. Παρατηρήθηκε ότι η αξιοπιστία του είναι πολύ υψηλή τόσο ως προς τα πειραματικά δεδομένα όσο και ως προς το θεωρητικό μοντέλο κινητικής. Τέλος, από μελέτες βιοαποδομησιμότητας που πραγματοποιήθηκαν παρατηρείται ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση σε ηλεκτρόδιο BDD δε βελτιώνει τη βιοαποδομησιμότητα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, όπως αυτή ορίζεται από τη μέθοδο Zahn-Wellens. Επίσης, η τοξικότητα των αποβλήτων δε μειώνεται μετά το πέρας της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας, καταλήγοντας στα ίδια συμπεράσματα που αφορούν στη βιοαποδομησιμότητα των αποβλήτων.

- Από την συγκριτική αξιολόγηση των ΠΟΜΑ που μελετήθηκαν προέκυψε το συμπέρασμα ότι η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης με χρήση ανόδου Ti/IrO_2 δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα, για τις συνθήκες λειτουργίας που μελετήθηκαν. Επιπρόσθετα, η ηλεκτρόλυση με χρήση ανόδου BDD έχει τη μικρότερη κατανάλωση ενέργειας (0.15 kWh/g COD που απομακρύνεται για 7 h ηλεκτρόλυση, j=286 mA/cm^2) από τις υπόλοιπες ΠΟΜΑ που μελετήθηκαν. Επίσης, η ίδια μέθοδος είναι η πιο συμφέρουσα οικονομικά, σε όλη την περιοχή τιμών δυναμικότητας που μελετήθηκε, ως προς τις υπόλοιπες διεργασίες οξείδωσης. Ειδικότερα, για οικονομικά δεδομένα, που στηρίζονται σε πειραματικές δοκιμές, παρατηρείται ότι η ηλεκτρολυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση ηλεκτροδίου BDD είναι η πιο συμφέρουσα με το συνολικό της κόστος να ανέρχεται στα 50 €/m^3 για δυναμικότητα αποβλήτου των 12000 m^3/yr. Ωστόσο, το κόστος αυτό είναι απαγορευτικά υψηλό για εφαρμογή της τεχνολογίας σε μεγάλη, ενδεχόμενα βιομηχανική, κλίμακα.
- Κατά τη διερεύνηση της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση ενεργού ιλύος, παρατηρήθηκε ότι η απόδοση της διεργασίας δε μεταβάλλεται πρακτικά με μεταβολή της συγκέντρωσης της ιλύος από 2.5 έως 10% v/v. Επίσης, η απόδοση της επεξεργασίας είναι ικανοποιητική ως προς την απομάκρυνση των COD, TOC και TPh από μη αραιωμένα απόβλητα.
- Ακόμη, η μελέτη του συνδυασμού της αερόβιας βιολογικής προ-επεξεργασίας με ακόλουθη ηλεκτρόλυση σε άνοδο BDD, ευνοείται ελαφρώς σε σχέση με την αντίστροφη

σειρά διεργασιών, και έχει ως αποτέλεσμα την συνολική μείωση κατά 66 και 76% των COD και TPh.

Τέλος, στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ο καινοτόμος χαρακτήρας της εν λόγω διατριβής, όσον αφορά στην συνεισφορά της στην επιστήμη και ειδικότερα στον τομέα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς, ο οποίος έγκειται στα παρακάτω:

- Ανάπτυξη απλών πειραματικών μοντέλων που ποσοτικοποιούν με ικανοποιητική ακρίβεια (διάστημα εμπιστοσύνης 95%) την απομάκρυνση των δεικτών ρύπανσης COD και TPh από τα απόβλητα ελαιοτριβείου συναρτήσει των πιο σημαντικών στατιστικώς επιδράσεων, στην περιοχή τιμών των συνθηκών λειτουργίας που μελετήθηκαν. Αυτά τα μοντέλα μπορούν να αποτελέσουν ένα χρήσιμο εργαλείο για τη μετάβαση της διεργασίας από την εργαστηριακή σε πιλοτική ή ακόμη και βιομηχανική κλίμακα, καθώς οι περισσότερες από τις ΠΟΜΑ που μελετήθηκαν έχουν ελάχιστα εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα, ενώ καμία δεν έχει εφαρμοστεί έως τώρα για την επεξεργασία απόβλητων που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς, σε βιομηχανική κλίμακα.
- Ο αριθμός των δημοσιευμένων μελετών σε έγκυρα επιστημονικά περιοδικά (αναφέρονται αναλυτικά στο κείμενο), που αφορούν στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων τέτοιου είδους είναι περιορισμένος. Ειδικότερα, για την τεχνολογία της ηλεκτρόλυσης σε άνοδο BDD δεν έχει αναφερθεί καμία μελέτη που να αφορά στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, όπως αυτά εξέρχονται από τη μονάδα παραγωγής ελαιολάδου.
- Παρασκευή και αποδοτική εφαρμογή ενός νέου καταλύτη S-TiO_2 στη φωτοκατάλυση υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς. Αυτός ο καταλύτης επέδειξε υψηλότερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από ό,τι οι υπόλοιποι εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες TiO_2, που μελετήθηκαν.
- Οικονομική αξιολόγηση και προεκτίμηση κόστους των μελετώμενων ΠΟΜΑ για την εφαρμογή αυτών στην ελληνική βιομηχανία παραγωγής ελαιολάδου. Οι ΠΟΜΑ έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία κυρίως χρόνια για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και δεν υπάρχουν επαρκή βιβλιογραφικά στοιχεία όσον αφορά στην αξιολόγηση και σύγκριση αυτών με βάση οικονομικά στοιχεία.
- Μελέτη της σύζευξης της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας με χρήση ενεργού ιλύος με την ηλεκτρόλυση σε άνοδο BDD για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Έως τώρα δεν έχει διερευνηθεί η σύζευξη των συγκεκριμένων τεχνικών για την επεξεργασία τέτοιου είδους αποβλήτων.

12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

Abdullah, M., Low, G.K.-C., Matthews, R.W., 1990. Effect of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. Journal of Physics & Chemistry 94, 6820–6825.

Adams, L.K., Lyon, D.Y., Alvarez, P.J.J., 2006. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO_2, SiO_2 and ZnO water suspensions. Water Research 40, 3527 – 3532.

Adhoum, N., Monser, L., 2004. Decolorization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. Chemical Engineering & Processing 43, 1281-1287.

Aggelis, G.G., Gavala, H.N., Lyberatos, G., 2001. Combined and separate aerobic and anaerobic biotreatment of green olive debittering wastewater. Journal of Agricultural & Engineering Research 80, 283–292.

Andreozzi, R., Canterino, M., Di Somma, I., Giudice, R.L., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A., 2008. Effect of combined physico-chemical processes on the phytotoxicity of olive mill wastewaters. Water Research 42, 1684 – 1692.

Anonymous, 2008. Marshall & Swift equipment cost index. Economic indicators. Chemical Engineering.

APHA, 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater. 17th ed, American Public Health Association.

Azabou, S., Najjar, W., Gargoubi, A., Ghorbel, A., Sayadi, S., 2007. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants, Part II. Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent. Applied Catalysis B: Environmental 77, 166 – 174.

Badawy, M.I., Gohary, F.El., Ghaly, M.Y., Ali, M.E.M., 2009. Enhancement of olive mill wastewater biodegradation by homogeneous and heterogeneous photocatalytic oxidation. Journal of Hazardous Materials, Article in press.

Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. Electrochemical methods: Fundamentals and applications. 2^{nd} Ed., John Wiley & Sons, USA.

Bekkouche, S., Bouhelassa, M., Salah, N.H., Meghlaoui, F.J., 2004. Study of adsorption of phenol on titanium oxide (TiO_2). Desalination 166, 355 – 362.

Bellagamba, R., Michaud, P.A., Comninellis, C., Vatistas, N., 2002. Electro-combustion of polyacrylates with boron-doped diamond anodes. Electrochemistry Communications 4, 171-176.

Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., Frades, J., Alvarez, P., Gimeno, O., 1999. Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. Water Research 33, 723–732.

Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Garcia, J., 2000a. Aerobic biological treatment of black table olive washing wastewaters: effect of an ozonation stage. Process Biochemistry 35, 1183–1190.

Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Garcia, J., 2000b. Ozonation of black-table-olive industrial wastewaters: effect of an aerobic biological pretreatment. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 75, 561–568.

Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Garcia, J., 2000c. Treatment of black olive wastewaters by ozonation and aerobic biological degradation. Water Research 34, 3515–3522.

Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, T., Garcia, J., 2001. Organic matter removal from wastewaters of the black olive industry by chemical and biological procedures. Process Biochemistry 37, 257–265.

Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, T., Garcia, J., 2001. Ozonation and biodegradation processes in batch reactors treating black table olives washing wastewaters. Industrial & Engineering Chemistry Research 40, 3144–3151.

Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, T., Garcia, J., 2002. The use of ozone, ozone plus UV radiation, and aerobic microorganisms in the purification of some agro-industrial wastewaters. Journal of Environmental Engineering Science Health-Part A: Toxic/Hazardous Substances Environ. Eng. 37, 1307–1325.

Bhargava, S., Tardio, J., Prasad, J., Foger, K., Akolekar, D.B., Grocott, S.C., 2006. Wet oxidation and catalytic wet oxidation. Industrial & Engineering Chemistry Research 45, 1221 – 1258.

Bolton J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A., 2001. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric and solar-driven systems. Pure Applied Chemistry 73, 627 – 637.

Borja, R., Banks, C.J., Garrido, A., 1994. Kinetics of black-olive wastewater treatment by the activated-sludge system. Process Biochemistry 29, 587–593.

Boskou, G., Salta, F.N., Chrysostomou, S., Mylona, A., Chiou, A., Andrikopoulos, N.K., 2006. Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the Greek market. Food Chemistry 94, 558 – 564.

Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., 1978. Statistics for experimenters. John Wiley & Sons, New York.

Box, G.E.P., Hunter, J.S., Hunter, W.G., 2005. Statistics for Experimenters: Design, Innovations, and Discovery. second ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Brenes, M., Garcia, P., Romero, C., Garrido, A., 2000. Treatment of green table olive wastewaters by an activated-sludge process. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 75, 459–463.

Cabrera, F., López, R., Martinez-Bordiú, A., Dupuy de Lome, E., Murillo, J.M., 1996. Land treatment of olive oil mill wastewater. International Biodeterioration & Biodegradation 38, 215-225.

Canizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M.A., Saez, C., 2005. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. Water Research 39, 2687-2703.

Canizares, P., Martinez, L., Paz, R., Saez, C., Lobato, J., Rodrigo, M.A., 2006b. Treatment of Fenton-refractory olive oil mill wastes by electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 81, 1331 – 1337.

Canizares, P., Paz, Saez, C., Rodrigo, M.A., 2009. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. Journal of Environmental Management 90, 410 – 420.

Canizares, P., Saez, C., Lobato, J., Rodrigo, A., 2006a. Detoxification of synthetic industrial wastewaters using electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 81, 352-358.

Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry 32, 33 – 177.

Caudo, S., Centi, G., Genovese, C., Perathoner, S., 2007. Copper- and iron- clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. Applied Catalysis B: Environmental 70, 437 – 446.

Chatzisymeon, E., Xekoukoulotakis, N.P., Coz, A., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., 2006. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. Journal of Hazardous Materials 137, 998 - 1007.

Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poulios, I., Mantzavinos, D., 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 83, 769-776.

Comninellis, C., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. Electrochimica Acta 39, 1857 - 1862.

Comninellis, C., Nerini, A., 1995. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry 25, 23 - 28.

Comninellis, C., Pulgarin, C., 1991. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry 21, 703 - 708.

Comninellis, C., Pulgarin, C., 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes, Journal of Applied Electrochemistry 23, 108 - 112.

Comninellis, C., Vercesi, G.P., 1991. Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition, Journal of Applied Electrochemistry 21, 136 – 142.

Daniel, C., 1976. Applications of statistics to industrial experiments. John Wiley & Sons, New York.

Debellefontaine, H., Chakchouk, M., Foussard, J.N., Tissot, D., Striolo, P., 1995. Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation. Environmental pollution 92, 155 – 164.

Deligiorgis, A., Xekoukoulotakis, N.P., Diamadopoulos, E., Mantzavinos, D., 2008. Electrochemical oxidation of table olive-processing wastewater over boron-doped diamond electrodes: Treatment optimization by factorial design. Water Research 42, 1229 – 1237.

Dominguez, C., Garcia, J., Pedraz, M.A., Torres, A., Galan, M.A., 1998. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. Catalysis Today 40, 85–101.

Drouiche, M., Mignot, V.L., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Pauss, A., Mameri, N., 2004. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining OF and UV/H_2O_2 techniques. Desalination 169, 81 – 88.

El-Gohary, F.A., Badawy, M.I., El-Khateeb, M.A., El-Kalliny, A.S., 2009. Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton’s reaction and anaerobic treatment. Journal of Hazardous Materials 162, 1536 – 1541.

EEA, 1999. Guidelines for defining and documenting data on costs of possible environmental protection measures. Technical report nº 27. Copenhagen, Denmark.

Fierro, S., Nagel, T., Baltruschat, H., Comninellis, C., 2007. Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO_2 electrodes using isotope labeling and on-line mass spectrometry. Electrochemistry Communications 9, 1969 – 1974.

Foti, G., Gandini, D., Comninellis, C., 1997. Anodic Oxidation of Organics on Thermally Prepared Oxide Electrodes. Current Topics in Electrochemistry 5, 71 – 91.

Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2005. Diamond electrochemistry. BKC Inc., Elsevier, Amsterdam.

Gattrell, M., Kirk, D.W., 1990. The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode. Canadian Journal of Chemical Engineering 68, 997 – 1003.

Gaya, U.I., Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9, 1 – 12.

Gernjak, W., Maldonado, M.J., Malato, S., Caceres, J., Krutzler, T., Glaser, A., Bauer, R., 2004. Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO_2 photocatalysis and solar photo-Fenton. Solar Energy 77, 567 – 572.

Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R., Fernandez-Alba, A.R., 2003. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. Chemosphere 50, 71 – 78.

Gherardini, L., Michaud, P.A., Panizza, M., Comninellis, C., Vatistas, N., 2001. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment. Definition of normalized current efficiency (φ). Journal of the Electrochemical Society 148, D78-D82.

Giannis, A., Kalaitzakis, M., Diamadopoulos, E., 2007. Electrochemical treatment of olive mill wastewater. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 82, 663-671.

Gomes, H.T., Fiqueiredo, J.L., Faria, J.L., 2007. Catalytic wet air oxidation of olive mill wastewater. Catalysis today 124, 254 – 259.

Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P., Mantzavinos, D., 2005. Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. Water Research 39, 4177-4187.

Hajjouji, H.El., Barje, F., Pinelli, E., Bailly, J.-R., Richard, C., Winterton, P., Revel, J.-C., Hafidi, M., 2008a. Photochemical UV/TiO_2 treatment of olive mill wastewater (OMW). Bioresource Technology 99, 7264 – 7269.

Hajjouji, H.El., Merlina, G., Pinelli, E., Winterton, P., Revel, J.-C., Hafidi, M., 2008b. 13C NMR study of the effect of aerobic treatment of olive mill wastewater (OMW) on its lipid-free content. Journal of Hazardous Materials 154, 927 – 932.

Herrmann, J.M., 2005. Heterogeneous phototcatalysis: state of the art and present applications. Topics Catalysis 34, 49–65.

Inan, H., Dimoglo, A., Simsek, H., Karpuzcu, M., 2004. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. Separation & Purification Technology 36, 23-31.

Iniesta, J., Michaud, P.A., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., Comninellis, C., 2001. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. Electrochimica Acta 46, 3573-3578.

Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N., Karvouni, G., 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. Bioresource Technology 61, 163 - 170.

Jüttner, K., Galla, U., Schmieder, H., 2000. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. Electrochimica Akta 45, 2575-2594.

Kaneko, M., Okura, I., 2003. Photocatalysis: Science and technology. Springer, Japan.

Kapalka, A., Foti, G., Comninellis, C., 2008a. Determination of the Tafel slope for oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. Electrochemistry Communications 10, 607 - 610.

Kapalka, A., Foti, G., Comninellis, C., 2008b. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for watewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry 38, 7 – 16.

Katsoni, A., Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N.P., Diamadopoulos, E., Mantzavinos, D., 2008. Wet air oxidation of table olive processing wastewater: Determination of key operating parameters by factorial design. Water Research 42, 3591 – 3600.

Kestioglu, K., Yonar, T., Azbar, N., 2005. Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). Process Biochemistry 40, 2409.

Khoufi, S., Aouissaoui, H., Penninckx, M., Sayadi, S., 2004. Application of electro-Fenton oxidation for the detoxification of olive mill wastewater phenolic compounds. Water Science & Technology 49, 97-102.

Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S., 2006. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. Water Research 40, 2007-2016.

Khoufi, S., Feki, F., Sayadi, S., 2007. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. Journal of Hazardous Materials 142, 58-67.

Kiwi, J., Lopez, A., Nadtochenko, V., 2000. Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl^-). Environmental Science Technology 34, 2162–2168.

Kolaczkowski, S.T., Plucinski, P., Beltran, F.J., Rivas, F.J., McLurgh, D.B., 1999. Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design. Chemical Engineering Journal 73, 143 – 160.

Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004. TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. Applied Catalysis B: Environmental 49, 1-14.

Kopsidas, G.C., 1992. Wastewater from the preparation of table olives. Water Research 26 629–631.

Kopsidas, G.C., 1994. Wastewater from the table olive industry. Water Research 28, 201–205.

Kotta, E., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., 2007. The effect of solids on the electrochemical treatment of olive mill effluents. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 82, 504-511.

Kuhn, H.J., Braslavsky, S.E., Schmidt, R., 2004. Chemical Actinometry (IUPAC technical report). Pure Applied Chemistry 76, 2105–2146.

Kyriacou, A., Lasaridi, K.E., Kotsou, M., Balis, C., Pilidis, G., 2005. Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive processing wastewater. Process Biochemistry 40, 1401–1408.

Lenth, R.V., 1989. Quick and easy analysis of unreplicated factorials. Technometrics 31, 469 – 473.

Lenth, R.V., 2006. Lenth’s method for the analysis of unreplicated experiments. Department of Statistics and Actuarial Science, University of Iowa. http://www.wiley.com/legacy/wileychi/eqr/docs/sample_1.pdf (accessed 15 June 2009).

Levec, J., Pintar, A., 2007. Catalytic wet-air oxidation processes: A review. Catalysis Today 124, 172 – 184.

Li, G., Li, L., Boerio-Goates, J., Woodfield, B.F., 2005. High purity anatase TiO_2 nanocrystals: near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry. Journal of American Chemical Society 127, 8659–8666.

Long, T.C., Saleh, N., Tilton, R.D., Lowry, G.V., Veronesi, B., 2006. Titanium dioxide (P25) produces reactive oxygen species in immortalized brain microglia (BV2): implications for nanoparticle neurotoxicity. Environmental Science Technology 40, 4346–4352.

Longhi, P., Vodopivec, B., Fiori, G., 2001. Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater, Annali di Chimica 91, 169 - 174.

Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Alarcon, D., Maldonado, M.I., Caceres, J., Gernjak, W., 2003. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: An overview. Solar Energy 75, 329 – 336.

Mantzavinos, D., Kalogerakis, N., 2005. Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes – an overview. Environment International 31, 289-295.

Mantzavinos, D., Livingston, A.G., Hellenbrand, R., Metcalfe, I.S., 1996. Wet air oxidation of polyethylene glycols; Mechanisms, intermediates and implications for integrated chemical-biological wastewater treatment. Chemical Engineering Science 51, 4219 – 4235.

Marques, P.A.S.S., Rosa, M.F., Mendes, F., Pereira, M.C., Blanco, J., Malato, S., 1997. Wastewater detoxification of organic and inorganic toxic compounds with solar collectors Desalinination 108, 213 – 220.

McNamara, C.J., Anastasiou, C.C., O'Flaherty, V., Mitchell, R., 2008. Bioremediation of olive mill wastewater. International Biodeterioration & Biodegradation 61, 127 – 134.

Minh, D.P., Gallezot, P., Azabou, S., Sayadi, S., Besson, M., 2008. Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents, 4. Treatment and detoxification of real effluents. Applied Catalysis B: Environmental 84, 749 – 757.

Miranda, M.A., Amat, A.M., Arques, A., 2001. Abatement of the major contaminants present in olive oil industry wastewaters by different oxidation methods. Water Science Technology 44, 325 - 330.

Montilla, F., Michaud, P.A., Morallon, E., Vasquez, J.L., Comninellis, C., 2002. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. Electrochimica Acta 47, 3509-3513.

Munoz, I., Domenech, X., Malato, S., 2006. Life cycle assessment as a tool for Green chemistry: application to different advanced oxidation processes for wastewater treatment. Ed. CIEMAT, Madrid.

Munoz, I., Malato, S., Rodriguez, A., Domenech, X., 2008. Integration of environmental and economic performance of processes. Case study on advanced oxidation processes for wastewater treatment. Journal of Advanced Oxidation Technologies 11, 270 – 275.

Murov, S.L., 1993. Handbook of photochemistry. 2nd ed., Marcel Dekker, New York.

Niaounakis, M., Halvadakis, C.P., 2006. Olive-Mill Waste Management. 2nd Ed., Typothito, Athens, Greece.

Obied, H.K., Allen, M.S., Bedgood, D.R., Penzler, P.D., Robards, K., Stockmann, R., 2005. Bioactivity and analysis of biophenols recovered from olive mill waste. Journal of Agricultural & Food Chemistry 53, 823 – 837.

OECD, 1996. Guidelines for testing of chemicals: Test 302B. Vol. 2.

Oppenlander, T., 2003. Photochemical purification of water and air. Wiley–VCH, Weinheim, Germany.

Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G., Comninellis, C., 2001. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry 507, 206-214.

Panizza, M., Cerisola, G., 2006. Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. Water Research 40, 1179-1184.

Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: A review. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 81, 1475–1485.

Parsons, S., 2004. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA Publishing, Cornwall, UK.

Pekakis, P.A., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2006. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO_2 photocatalysis. Water Research 40, 1276 – 1286.

Peters, M.S., Timmerhaus, K.D., 2002. Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκατάστασεων για μηχανικούς. 4η Έκδ., Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

Polcaro, A.M., Vacca, A., Palmas, S., Mascia, M., 2003. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes. Journal of Applied Electrochemistry 33, 885-892.

Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Acedo, B., 2001a. Wet air oxidation of wastewaters from olive oil mills. Chemical Engineering Technology 24, 415 – 421.

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

Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Alvarez, P., 2003. Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines. Journal of Hazardous Materials 96, 277–290.

Rivas, F.J., Kolaczkowski, S.T., Beltran, F.J., McLurgh, D.B., 1998. Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism. Chemical Engineering Science 53, 2575 – 2586.

Rivas, F.J., Kolaczkowski, S.T., Beltran, F.J., McLurgh, D.B., 1999. Hydrogen peroxide promoted wet air oxidation of phenol: influence of operating conditions and homogeneous metal catalysts. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 74, 390 – 398.

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

Rozzi, A., Malpei, F., 1996. Treatment and disposal of olive mill effluents. International Biodeterioration & Biodegradation 38, 135 – 144.

Saracco, G., Solarino, L., Specchia, V., Maja, M., 2001. Electrolytic abatement of biorefractory organics by combining bulk and electrode oxidation processes. Chemical Engineering Science 56, 1571 - 1578.

Sclafani, A., Herrmann, J.M., 1996. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions. Journal of Physics & Chemistry 100, 13655–13661.

Serrano, B., Salaices, M., Ortiz, A., Lasa, H.I., 2007. Quasi-equilibrium and non-equilibrium adsorption in heterogeneous photocatalysis. Chemical Engineering Science 62, 5160 – 5166.

Shiraishi, Y., Saito, N., Hirai, T., 2005. Adsorption-driven photocatalytic activity of mesoporous titanium dioxide. Journal of American Chemical Society 127, 12820 – 12822.

Silva, A.M.T., Nouli, E., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2007. Effect of key operating parameters on phenols degradation during H_2O_2-assisted TiO_2 photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters. Applied Catalysis B-Environment 73, 11–22.

Silva, A.M.T., Nouli, E., Carmo-Apolinario, A.C., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2007b. Sonophotocatalytic/H_2O_2 degradation of phenolic compounds in agro-industrial effluents. Catalysis Today 124, 232 – 239.

Singleton, V.L., Orthofer, R., Lamuela-Raventos, R.M., 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagent. Methods in Enzymology 299, 152 - 178.

Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. Aquatic chemistry. 3rd ed., John Wiley & Sons, New York.

Talinli, I., Anderson, G.K., 1992. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. Water Research 26, 107-110.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2004. Wastewater engineering treatment and reuse. 4th Ed., McGraw Hill, Singapore.

Trabelsi, S.K., Tahar, N.B., Abdelhedi, R., 2004. Electrochemical behaviour of caffeic acid. Electrochimica Acta 49, 1647 - 1654.

Trasatti, S., 2000. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA. Electrochimica Acta 45, 2377 - 2385.

Tzagaroulakis, I., Maria, E., Mantzavinos, D., 2005. Evaluation of technical, economic and legal aspects of the environmental impact of olive mills operation: the case of Crete, Greece. In K.P. Tsagarakis ed., Proceedings of the International Conference on Water Economics, Statistics, and Finance, Rethymno, Greece, 8 – 10 July.

Un, U.T., Ugur, S., Koparal, A.S., Ogutveren, U.B., 2006. Electrocoagulation of olive mill wastewaters. Separation & Purification Technology 52, 136-141.

Un, U.T., Altay, U., Koparal, A.S., Ogutveren, U.B., 2008. Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. Chemical Engineering Journal 139, 445-452.

Wang, L.K., Hung, Y.-T., Shammas, N.K., 1980. Handbook of environmental engineering. Vol. 5, Humana Press Inc., Totowa, NJ.

Wragg, A.A., Tagg, D.J., Patrick, M.A., 1980. Diffusion-controlled current distributions near cell entries and corners. Journal of Applied Electrochemistry 10, 43 – 47.

Xia, T., Kovochich, M., Brant, J., Hotze, M., Sempf, J., Oberley, T., Sioutas, C., Yeh, J.I., Wiesner, M.R., Nel, A.E., 2006. Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm. Nano Letters 6, 1794–1807.

Zhang, H., Choi, H.J., Huang, C.P., 2005. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. Journal of Hazardous Materials 125, 166 – 174.

Ελληνική βιβλιογραφία

Γκότση, Μ., Καλογεράκης, Ν., 2004. Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτροχημική οξείδωση. Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Κατσώνη, Α., Μαντζαβίνος, Δ., 2007. Επεξεργασία αποβλήτου κατεργασίας βρώσιμης ελιάς με υγρή οξείδωση. Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Μιχαλοπούλου, Χ., 2004. Νομοθεσία για το περιβάλλον. Εκδ. ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.

Παπαδάμ, Θ., Μαντζαβίνος, Δ., 2005. Συνεπεξεργασία οργανικών και μετάλλων με φωτοκατάλυση. Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Στάμου, Α.Ι., 1995. Βιολογικός Καθαρισμός Αστικών Αποβλήτων. 2^{η} Έκδ., Παπασωτηρίου, Ελλάδα.

Χατζηϊωάννου, Θ.Π., Κουππάρης, Μ.Α., 1990. Ενόργανη ανάλυση. Εκδ. Μαυρομμάτη, Ελλάδα