

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

<u>ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΣΙΓΑΡΟΥ ΑΠΟ ΤΡΙΦΑΣΙΚΑ</u> <u>ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΑ ΝΕΑΣ ΓΕΝΙΑΣ</u>



ΠΑΣΣΑΔΗΣ ΤΗΛΕΜΑΧΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΝΙΚΟΣ ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ

XANIA 2009

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική εργασία με τίτλο <<προεπεξεργασία κατσίγαρου από τριφασικά ελαιουργεία νέας γενιάς>>, εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2008-2009 στο εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νίκο Καλογεράκη, για την υπόδειξη του θέματος, την επίβλεψη και την άριστη συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Επίσης τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής: κυρίους Ν. Ξεκουκουλωτάκη, Ν.Καλογεράκη και Δ. Ματζαβίνο, καθώς και τις κ. Αριάδνη Παντίδου και Ροίκα Σαρίκα για την παραχώρηση υλικού εξοπλισμού και χώρου για την πραγματοποίηση αναλυτικών μετρήσεων.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την υποψήφια διδάκτωρ κ. Μαριάννα Πατώνη για την πολύτιμη βοήθεια της, με την οποία συνέβαλλε στην ολοκλήρωση της εργασίας.

Χανιά 2009

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μεγάλο πρόβλημα στη διάθεση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου αποτελούν οι φαινόλες και το υψηλό οργανικό φορτίο που περιέχεται σε αυτά. Όλες οι μέθοδοι που έχουν προταθεί και εφαρμοστεί, ώστε να μειώσουν τις παραπάνω παραμέτρους δεν φαίνεται να είναι τελείως αποτελεσματικές. Η συνεργασία όμως διαφόρων μεθόδων μπορεί να επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η επίτευξη της μέγιστης απομάκρυνσης φαινολών και οργανικού φορτίου σε μη αραιωμένα υγρά απόβλητα τριφασικών ελαιοτριβείων με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Για να συμβεί αυτό συγκρίναμε διάφορους παράγοντες που επέδρασαν στη διαδικασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, όπως η αλατότητα, τα ηλεκτρολυτικά κελιά, η κατανάλωση ενέργειας, το είδος του ηλεκτρολύτη και η πυκνότητα ρεύματος D, όπου D ο λόγος I/A (όπου I η ένταση του ρεύματος και A το εμβαδόν της ανόδου όπου ερχόταν σε επαφή ο ηλεκτρολύτης).

Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης είναι αποδοτική, όσον αφορά την απομάκρυνση ολικών φαινολών, τη μείωση του COD και την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Ωστόσο, δεν υπήρξε ολική απομάκρυνση ολικών φαινολών και ολικών στερεών μέσα στη χρονική διάρκεια των 3 hr που ηλεκτρολύθηκε ο κατσίγαρος. Φαίνεται όμως, ότι λειτουργεί αρκετά βοηθητικά ως προς άλλες διεργασίες (κυρίως βιολογικές) για περαιτέρω επεξεργασία του αποβλήτου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ
ПЕРІЛНΨН
ПЕРІЕХОМЕNA4
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΦΑΛΜΑ! ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕΛΙΔΟΔΕΙΚΤΗΣ.
1.1 Παραγωγή ελαιολάδου7
1.2 Χαρακτηριστικά αποβλήτου10
1.3 Σύσταση αποβλήτου11
1.4 Γήρανση αποβλήτου12
1.5 Νομοθεσία13
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
2.1 Ιζηματοποίηση14
2.2 Διήθηση14
2.3 Φυγοκέντριση15
2.4 Επίπλευση15
2.5 Διαχωρισμός με μεμβράνες15
2.6 Συσσωμάτωση-κατακρήμνιση15
2.7 Εξουδετέρωση15
2.8 Προσρόφηση16
2.9 Οξείδωση με όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου16
2.10 Φωτοκατάλυση16
2.11 Υγρή οξείδωση16
2.12 Ιοντοεναλλαγή

2.13 Αεροβία αποικοσομηση	17
2.14 Αναερόβια αποικοδόμηση	17
2.15 Κομποστοποίηση	17
2.16 Βιολιπασματοποίηση	17
2.17 Εφαρμογές στο έδαφος	17
2.18 Καύση- Πυρόληση	18
2.19 Εξάτμιση και απόσταξη	18
2.20 Λίμνες εξάτμισης	18
3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ	19
3.1 Άμεση ανοδική οξείδωση	20
3.2 Έμμεση οξείδωση	21
4 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	21
4.1 Απόβλητο	22
4.1 Απόβλητο	22 22
 4.1 Απόβλητο 4.2 Προετοιμασία αποβλήτου 4.2.1 Κοσκίνισμα 	22 22 .22
 4.1 Απόβλητο 4.2 Προετοιμασία αποβλήτου 4.2.1 Κοσκίνισμα 4.2.2 Φυγοκέντριση 	22 22 .22
 4.1 Απόβλητο 4.2 Προετοιμασία αποβλήτου	22 22 22 22
 4.1 Απόβλητο 4.2 Προετοιμασία αποβλήτου 4.2.1 Κοσκίνισμα 4.2.2 Φυγοκέντριση 4.2.3 Διήθηση 4.3 Ηλεκτροχημική επεξεργασία 	 22 22 22 22 22 23
 4.1 Απόβλητο 4.2 Προετοιμασία αποβλήτου 4.2.1 Κοσκίνισμα 4.2.2 Φυγοκέντριση 4.2.3 Διήθηση 4.3 Ηλεκτροχημική επεξεργασία 4.3.1 Πειραματική διάταξη 	 22 22 22 22 22 23
 4.1 Απόβλητο 4.2 Προετοιμασία αποβλήτου 4.2.1 Κοσκίνισμα 4.2.2 Φυγοκέντριση 4.2.3 Διήθηση 4.3.1 Πειραματική διάταξη 4.3.1.1 Ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir 	 22 22 22 22 22 23 23 23
 4.1 Απόβλητο 4.2 Προετοιμασία αποβλήτου 4.2.1 Κοσκίνισμα 4.2.2 Φυγοκέντριση 4.2.3 Διήθηση 4.3.1 Πειραματική διάταξη 4.3.1.1 Ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir 4.3.1.2 Ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο διαμαντιού 	22 .22 .22 .22 .22 23 .23 .23 .23
 4.1 Απόβλητο 4.2 Προετοιμασία αποβλήτου 4.2.1 Κοσκίνισμα 4.2.2 Φυγοκέντριση 4.2.3 Διήθηση 4.3 Ηλεκτροχημική επεξεργασία 4.3.1 Πειραματική διάταξη 4.3.1.1 Ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο Τi/Ta/Pt/Ir 4.3.1.2 Ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο διαμαντιού 4.4 Συνθήκες πειραμάτων 	 22 22 22 22 23 23 23 24 26
 4.1 Απόβλητο	 22 22 22 22 23 23 23 24 26 27
 4.1 Απόβλητο 4.2 Προετοιμασία αποβλήτου	22 22 22 22 23 23 23 23 23 23 24 26 27 27
 4.1 Απόβλητο 4.2 Προετοιμασία αποβλήτου	22 22 22 22 23 23 23 23 23 23 23 24 26 27 27 27
 4.1 Απόβλητο 4.2 Προετοιμασία αποβλήτου 4.2.1 Κοσκίνισμα 4.2.2 Φυγοκέντριση 4.2.3 Διήθηση. 4.3 Ηλεκτροχημική επεξεργασία 4.3.1 Πειραματική διάταξη 4.3.1.1 Ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο Τi/Ta/Pt/Ir 4.3.1.2 Ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο διαμαντιού 4.4 Συνθήκες πειραμάτων 4.5 Μέθοδοι ανάλυσης 4.5.1 COD 4.5.2 Μέτρηση pH 4.5.3 Μέτρηση φαινολών 	 22 22 22 22 23 24 25 27 27 27 27 27 27 27
 4.1 Απόβλητο	22 .22 .22 .22 .23 .23 .23 .23 .23 .23
 4.1 Απόβλητο 4.2 Προετοιμασία αποβλήτου 4.2.1 Κοσκίνισμα 4.2.2 Φυγοκέντριση 4.2.3 Διήθηση 4.3 Ηλεκτροχημική επεξεργασία 4.3.1 Πειραματική διάταξη 4.3.1.1 Ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο Τi/Ta/Pt/Ir 4.3.1.2 Ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο διαμαντιού 4.4 Συνθήκες πειραμάτων 4.5 Μέθοδοι ανάλυσης 4.5.1 COD 4.5.2 Μέτρηση pH 4.5.3 Μέτρηση φαινολών 4.5.4 Μέτρηση Ολικών Στερεών και Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TS, TSS) 4.5.5 Μέτρηση χρώματος 	22 .22 .22 .22 .23 .23 .23 .23 .23 .23

5.1 Προετοιμασία αποβλήτου	
5.2 Ηλεκτροχημική επεξεργασία	
5.2.1 Κελί με άνοδο Τi/Ta/Pt/Ir	
5.2.2 Κελί με άνοδο διαμαντιού (BDD)	
5.2.3 Σύγκριση ηλεκτρολυτικών κελιών	
5.2.4 Κατανάλωση ενέργειας	45
5.3 Συμπεράσματα – Προτάσεις	47
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μεγαλύτερη επανάσταση στην παραγωγή ελαιολάδου ήρθε τον 20° αιώνα. Οι παραδοσιακές τεχνικές αντικαταστάθηκαν με νέες, αν και σε πολλές περιπτώσεις οι τελευταίες άργησαν να ενσωματωθούν. Το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής αρκετούς αιώνες τώρα προέρχεται από τις χώρες που περιβάλλουν τη μεσόγειο. Συγκεκριμένα, οι χώρες αυτές υπολογίζεται ότι παράγουν πάνω από 2.000.000 τόνους ετησίως, ποσοστό που αντιστοιχεί στα τρία τέταρτα της παγκόσμιας παραγωγής (Γκότση Μ. 2004).

Η Ελλάδα καταλαμβάνει την Τρίτη θέση παγκοσμίως ανάμεσα στις ελαιοπαραγωγικές χώρες, ενώ βρίσκεται στη δεύτερη θέση στην παραγωγή επιτραπέζιων ελιών, γεγονός που οξύνει ακόμη περισσότερο το πρόβλημα της ρύπανσης των αδιάθετων αποβλήτων ελαιοτριβείων. Χαρακτηριστικό στοιχείο είναι ότι κάθε χρόνο η παραγωγή ελαιολάδου αυξάνεται, καθώς η ζήτηση είναι παραδοσιακά υψηλή, αφού το ελαιόλαδο αποτελεί σημαντικό κομμάτι της μεσογειακής διατροφής. Όπως γίνεται κατανοητό, διογκώνεται η παραγωγή αποβλήτων με το πρόβλημα να εντοπίζεται στη διάθεση τους.

Στη χώρα δραστηριοποιούνται κυρίως αγροτικοί συνεταιρισμοί ή οικογενειακές επιχειρήσεις, ενώ η παραγωγή και τα χαρακτηριστικά της ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο ελαιοτριβείου που χρησιμοποιείται. (www.mymethana.gr)

	παραγι	υγή (tn)					
	2007 2008						
Ελλαδα	307.000	370.000					
Ιταλία	470.000	560.000					
Πορτογαλία	34.900	50.000					
Ισπανία	1.221.800	1.150.000					

Πίνακας 1.1 παραγωγή 4 χωρών για 2 έτη (πηγή: IOOC)

1.1 Παραγωγή ελαιολάδου

Υπάρχουν 7 βήματα παραγωγής ελαιολάδου:

1. Παραλαβή του καρπού

Οι ελιές που περισυλλέγονται πρέπει να μεταφερθούν για επεξεργασία σε σύντομο χρονικό διάστημα και θα πρέπει να διατηρούνται σε χώρους με επαρκή αερισμό (www.nea.gr/popular/docs1/tessera.pdf).

2. Πλύσιμο

Στη συνέχεια, αφού κρατούνται σε ειδικές χοάνες, καθαρίζονται από ανεπιθύμητα υλικά στο αποφυλλωτήριο όπου οδηγούνται με μεταφορική ταινία (www.nea.gr/popular/docs1/tessera.pdf).

3. Άλεση ελαιοκάρπου

Η άλεση γίνεται με σπαστήρες με οδοντωτούς τροχούς, ή μεταλλικούς μύλους (www.nea.gr/popular/docs1/tessera.pdf).

4. Μάλαξη

Σε αυτήν τη διαδικασία η ελαιοζύμη αναμιγνύεται με ζεστό νερό. Χρησιμεύει στην μετατροπή των ελαιοσταγονιδίων σε μεγαλύτερες σταγόνες λαδιού(www.nea.gr/popular/docs1/tessera.pdf).

5. Παραλαβή του ελαιόλαδου

Διακρίνονται τρεις διαφορετικές μέθοδοι παραγωγής ελαιολάδου. Αρχικά έχουμε την παραδοσιακή διαδικασία κατά την οποία το ελαιόλαδο εξάγεται με πίεση σε υδραυλικό πιεστήριο. Στη συνέχεια αυτή η μέθοδος αντικαταστάθηκε από τα τριφασικά ελαιοτριβεία, όπου το ελαιόλαδο διαχωρίζεται από τα απόβλητα με φυγοκεντρική διαδικασία. Τα τελευταία χρόνια έκανε την εμφάνιση του το διφασικό σύστημα, το χαρακτηριστικό του οποίου είναι ότι ο όγκος του αποβλήτου είναι λιγότερος, αλλά έχει υψηλότερο οργανικό φορτίο. Αναλυτικότερα, παρουσιάζουμε την κάθε μέθοδο ξεχωριστά:

• Παραδοσιακά πιεστήρια

Η τεχνική αυτή είναι μία ασυνεχής διαδικασία η οποία χωρίζεται σε δύο φάσεις, όπου η υγρή φάση (μίγμα νερού και λαδιού) επεξεργάζεται και παράγει το ελαιόλαδο. Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός, ότι έχουμε μικρότερη κατανάλωση νερού, άρα και μικρότερη παραγωγή αποβλήτων, αλλά είναι ασυνεχής διαδικασία, γεγονός που μειώνει δραστικά την βιομηχανική παραγωγή.

• Τριφασικό σύστημα

Είναι μια συνεχής διαδικασία, όπου το ελαιόλαδο, ο ελαιοπυρήνας και τα υγρά απόβλητα διαχωρίζονται με φυγόκεντρο δύναμη. Το τριφασικό σύστημα ξεκίνησε τη δεκαετία του 1970, και εν συνεχεία εξελίχθηκε. Η παραγωγή ελαιολάδου αυξήθηκε και αυτή τη στιγμή χρησιμοποιείται ευρέως σε όλο τον κόσμο. Σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι οι απαιτήσεις σε νερό, που αυξάνουν σημαντικά τον όγκο των αποβλήτων.

• Διφασικό σύστημα

Τα τελευταία χρόνια εμφανίστηκε το διφασικό σύστημα, το χαρακτηριστικό του οποίου είναι το γεγονός ότι παράγεται μόνο ελαιόλαδο και ελαιοπυρήνας μαζί με τα απόνερα. Η κατανάλωση νερού είναι πολύ μειωμένη σε σχέση με τα άλλα δύο συστήματα, και ο όγκος των αποβλήτων είναι σαφώς λιγότερος. Σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι το ιδιαιτέρως αυξημένο οργανικό φορτίο που παράγεται στον ελαιοπυρήνα, καθώς και η πολύ αργή ξήρανση του.

Τέλος, παρουσιάζονται οι διατάξεις των διφασικών και τριφασικών συστημάτων, καθώς και ένας πίνακας σύγκρισης και των τριών μεθόδων:



Εικόνα 1.1: διάταξη τριφασικού συστήματος



Εικόνα 1.2 διάταξη διφασικού συστήματος

	ελαιόλαδο	Ελα	ιιοπυρήνας	υγρά απόβλητα
	περιεκτικότητα (%)	υγρασία (%)	περιεκτικότητα (%)	περιεκτικότητα (%)
παραδοσιακά πιεστήρια	17	25	47	36
τριφασικά συστήματα	18	50	43	39
διφασικά συστήματα	18	>50	75	4,5

Πίνακας 1.2 σύγκριση προϊόντων που παράγονται στα διάφορα συστήματα

Πηγή: http://www.nea.gr/popular/docs1/tessera.pdf

6. Καθαρισμός του ελαιολάδου

Σε αυτή την διαδικασία, χρησιμοποιούνται παλινδρομικά κινούμενα κόσκινα για την απομάκρυνση των στερεών που βρίσκονται στην υγρή φάση. Υπολογίζεται ότι αποτελούν σε βάρος το 0,5-1 % της υγρής φάσης (www.nea.gr/popular/docs1/tessera.pdf).

7. Τελικός διαχωρισμός

Μέσω φυγοκεντρικών διαχωριστήρων αποσπάται το ελαιόλαδο από τα φυτικά υγρά (www.nea.gr/popular/docs1/tessera.pdf)

1.2 Χαρακτηριστικά αποβλήτου

Το πρόβλημα της ρύπανσης των αποβλήτων ελαιοτριβείων αποτελεί θέμα ζωτικής σημασίας, καθώς η ετήσια παγκόσμια παραγωγή στερεών και υγρών αποβλήτων φτάνει τους 30.000.000 m³. Περιέχουν ιδιαίτερα υψηλό οργανικό φορτίο, ενώ αποτελούνται από πολύπλοκες φαινολικές ενώσεις που καθιστούν αναγκαία την επεξεργασία τους πριν από την τελική διάθεση.

Τα απόβλητα εμφανίζουν ιδιαίτερη ποικιλομορφία η οποία οφείλεται σε αρκετούς λόγους, όπως η περίοδος συγκομιδής της ελιάς, ο τύπος του καρπού, το έδαφος, οι καιρικές συνθήκες, τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται, καθώς και ο τρόπος συγκομιδής και αποθήκευσης του ελαιοκάρπου. Όλοι αυτοί οι λόγοι συμβάλλουν στην αυξομείωση του οργανικού φορτίου από απόβλητο σε απόβλητο, καθώς και στις συνθήκες επεξεργασίας του. Προκαλεί ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων και έντονη δυσοσμία. Τέλος, ο κατσίγαρος παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα ολικών στερεών, γεγονός που επιβάλλει το φιλτράρισμα του για την περαιτέρω επεξεργασία.(Γκότση Μ. 2004)

Ο κατσίγαρος χαρακτηρίζεται από τα εξής:

• Έντονη οσμή

- pH: όξινο
- Σκούρο καφέ ή μαύρο χρώμα
- Υψηλό οργανικό φορτίο
- Υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες
- Υψηλή περιεκτικότητα στερεών

1.3 Σύσταση αποβλήτου

Συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται κάποιες ενδεικτικές τιμές των συστατικών που τον αποτελούν:

Παράμετρος	Τιμή (g/L)
рН	3-6
COD	40-206
BOD₅	23-100
Ολικό άζωτο	0,3-1,2
Ολικά στερεά (TS)	1-102,5
Οργανικά ολικά στερεά	16,7-81,6
Λίπη	1-23
Πολυφαινόλες	0,002-80
Πτητικά οργανικά οξέα	0,78-10
Elevente EAUD 2000	

Πίνακας 1.3	χαρακτηριστικά	δεικτών και	ενώσεων τα	ου κατσίγαρου
-------------	----------------	-------------	------------	---------------

Πηγή: FAIR 2000

Ο κατσίγαρος περιέχει, εκτός από φαινολικές ενώσεις , σάκχαρα, πρωτεΐνες, λιπίδια, οργανικά οξέα και αλκοόλες. Μία αναλυτικότερη κατανομή των χημικών χαρακτηριστικών του αποβλήτου παρουσιάζεται στον πίνακα 1.4, όπου αναφέρονται ενδεικτικές τιμές των χαρακτηριστικών του αποβλήτου από διάφορα πειράματα και έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί έως τώρα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το pH, το οποίο όπως φαίνεται στον πίνακα είναι όξινο. Το pH αυξάνεται με το φιλτράρισμα ως μέθοδος προετοιμασίας και γίνεται ουδέτερο προς βασικό. Η διήθηση είναι όντως μία διεργασία που άλλαξε αρκετά τις αρχικές τιμές διαφόρων παραμέτρων του αποβλήτου μας, όπως φαινόλες, οργανικά στερεά και COD.

Παράμετρος	Τιμή
ολικά στερεά (TS) (g/l)	39,1 – 87,9
ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) (g/l)	0,6 – 5
ολικά πτητικά στερεά (TVS) (g/l)	35,41 – 79,33
τέφρα (g/l)	3,69 – 8,57
ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) (g/L)	33,35 – 46,29
рН	3 – 6
BOD₅ (g/l)	37,3 – 53,2
COD (g/l)	75 – 110
ειδικό βάρος (g/cm³)	1,015 – 1,081
αγωγιμότητα (mmhos/cm)	8 – 16
ολικά σάκχαρα (g/l)	10,14 – 21,98
λίπη και έλαια (g/l)	1 – 2,28
πολυαλκοόλες (g/l)	1,97 – 4,41
ολικές πρωτεΐνες (g/l)	11,03 – 24,79
οργανικά οξέα (g/l)	1,98 – 4,44
ολικές φαινόλες (g/l)	6,57 – 14,73
τανίνες (g/l)	2,47 – 5,55
πηκτίνες (g/l)	1,39 – 2,91
ολικό θειο (mg/l)	51 – 75
ολικό χλώριο (mg/l)	121 – 147

Πίνακας 1.4 τιμές χαρακτηριστικών του αποβλήτου

Πηγή: Vlyssides et al. 2003

Υπάρχουν εκτός από οργανικές και ανόργανες ενώσεις στο απόβλητο, οι οποίες περιέχονται σε ποσοστό 0,4-2,5%, κυρίως υπό τη μορφή ανόργανων αλάτων, όπως φωσφορικά άλατα, Κάλιο, Νάτριο και ανθρακικά οξέα.

1.4 Γήρανση αποβλήτου

Σαν γήρανση αποβλήτου καλείται η διαδικασία αποθήκευσης του αποβλήτου σε δεξαμενές για κάποιο χρονικό διάστημα. Η επίδραση του γεγονότος αυτού έχει επιπτώσεις, οι οποίες, σύμφωνα με μελέτη (Adhoum & Monser, 2004) αυξάνουν λίγο το pH και τα συνολικά στερεά, ενώ έχουμε μεγαλύτερη αύξηση του COD. Ενδιαφέρον προκαλεί επίσης το γεγονός ότι δεν υπάρχει καμία διαφορά στη διαδικασία της ηλεκτροσυσσωμάτωσης όπως επίσης και καμία αυξομείωση στη συγκέντρωση των πολυφαινολών.

1.5 Νομοθεσία

Πάνω από 30 χρόνια έχουν περάσει από τότε που άρχισαν οι προσπάθειες της ευρωπαϊκής ένωσης για νομοθετική προστασία του περιβάλλοντος από τα υγρά απόβλητα. Το γεγονός αυτό ενισχύθηκε από την τεράστια ετήσια παραγωγή τους (περίπου 2.000.000.000 τόνοι από τους οποίους οι 40.000.000 θεωρούνται επικίνδυνοι). Με μία καθυστέρηση κάποιων ετών, η Ελλάδα άρχισε της προσπάθειες εναρμόνισης με τις διατάξεις της ευρωπαϊκής ένωσης ως όφειλε. Όμως, η απουσία εγκαταστάσεων και υποδομών, έκανε αδύνατη τη σωστή διαχείριση των αποβλήτων επί σειρά ετών και την τελική διάθεση τους σε μη ενδεδειγμένους χώρους (ποτάμια, λίμνες, χωματερές). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την άμεση επέμβαση για ορθότερο έλεγχο. Παρακάτω παρουσιάζονται οι βασικότερες διατάξεις που αφορούν τα υγρά επικίνδυνα απόβλητα από την Ελλάδα και την ΕΕ.

Πράξη Υπουργικού Συμβουλίου 144/2/11/1987 (ΦΕΚ 197Α/1987)

"προστασία υδάτινου περιβάλλοντος από τη ρύπανση που προκαλείται από επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον"

83/513/ΕΟΚ (L291 της 24/10/1983)

"Για τις οριακές τιμές και τους ποιοτικούς στόχους για τις απορρίψεις καδμίου"

82/176/EOK (L81 της 27/3/1982)

"Για τις οριακές τιμές και τους ποιοτικούς στόχους για τις απορρίψεις υδραργύρου από τον βιομηχανικό τομέα της ηλεκτρόλυσης των χλωριούχων αλάτων αλκαλίων"

76/464/ΕΟΚ (L123 της 18/5/1976)

"Περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας"

80/68/ΕΟΚ (L20 της 26/1/1980)

"Περί προστασίας των υπογείων υδάτων από τη ρύπανση που προέρχεται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες"

Υπουργική Απόφαση 26857/553/88 (ΦΕΚ 196Β/1988)

"Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία των υπόγειων νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών"

Υπουργική Απόφαση 19744/454/1988 (ΦΕΚ 166Β/1988)

"Επιτήρηση και έλεγχος των διασυνοριακών μεταφορών επικίνδυνων αποβλήτων"

86/121/ΕΟΚ(L100της16/4/1986)

"για την προσαρμογή, λόγω της προσχώρησης της Ισπανίας και της Πορτογαλίας,

της οδηγίας 84/631/EOK για την επιτήρηση και τον έλεγχο εντός της ΕΟΚ των διασυνοριακών μεταφορών επικινδύνων αποβλήτων"

ΠράξηΥπουργικούΣυμβουλίου73/1990(ΦΕΚ90Α/1990)

"Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών ...κ.λ.π."

88/347/ΕΟΚ(L158της25/6/1988)

"Τροποποίηση του παραρτήματος ΙΙ της οδηγίας 86/280/ΕΟΚ Σχετικά με τις οριακές τιμές και τους ποιοτικούς στόχους για τις απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο Ι του παραρτήματος της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ"

ΥπουργικήΑπόφαση55648/2210/1991(ΦΕΚ323Β/1991)

"Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβ/ντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών και επικινδύνων ουσιών στα υγρά απόβλητα"

ΥπουργικήΑπόφαση90461/2193(ΦΕΚ843B/1994)

"Συμπλήρωση του παραρτήματος του άρθρου 12 της υπ' αριθ. 55648/2210/1991 ΚΥΑ ""Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβ/ντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών και επικινδύνων ουσιών στα υγρά απόβλητα"

(Γιδαράκος Ε. 2006)

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι επεξεργασίας του κατσίγαρου, όμως ο συνδυασμός της μέγιστης απόδοσης με χαμηλό κόστος και μικρή κατανάλωση ενέργειας δεν έχει επιτευχθεί ακόμη.

2.1 Ιζηματοποίηση

Η ιζηματοποίηση είναι μια φυσική διαδικασία, η οποία διαχωρίζει το βαρύ κλάσμα του κατσίγαρου από το ελαφρύ. Αυτό οδηγεί σε ένα μέρος του αποβλήτου με πολύ χαμηλό οργανικό φορτίο, το οποίο βρίσκεται στην επιφάνεια ως ελαφρύτερο και σε ένα κλάσμα βαρύτερο με αυξημένο οργανικό φορτίο. Στη διεργασία αυτή, σημαντικό ρόλο παίζει η χρονική διάρκεια που συμβαίνει (Γκότση Μ. 2004).

2.2 Διήθηση

Η διήθηση είναι μια διαδικασία που απομακρύνει κολλοειδή και αιωρούμενα σωματίδια. Όπως είναι προφανές, είναι μία ευαίσθητη διαδικασία πού χρειάζεται περαιτέρω προετοιμασία, όσον αφορά τον κατσίγαρο, διότι δεν είναι δυνατή η

επίτευξη της με τόσο υψηλό οργανικό φορτίο. Σε αυτήν τη διεργασία σημαντικό ρόλο παίζουν οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται (Γκότση Μ. 2004).

2.3 Φυγοκέντριση

Με αυτή τη διαδικασία το απόβλητο χωρίζεται σε τρείς φάσεις, σε ένα στρώμα ελαίου, σε μια υδατική στοιβάδα και στο ίζημα. Στο ίζημα υπάρχουν κολλοειδή και αιωρούμενα σωματίδια τα οποία διαχωρίζονται από το υπόλοιπο μίγμα. Έχουμε δηλαδή μια ποσοτική απομάκρυνση των βαρέων σωματιδίων του αποβλήτου (Γκότση Μ. 2004).

2.4 Επίπλευση

Η επίπλευση είναι μια διαδικασία η οποία βασίζεται σε κάποιο αέριο. Οι φυσαλίδες του αερίου προσκολλώνται στα σωματίδια του αποβλήτου, μειώνοντας το ειδικό τους βάρος σε σχέση με την υδατική φάση, κάνοντας ευκολότερο το διαχωρισμό. Με την διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται η απομάκρυνση στερεών η υγρών σωματιδίων. Πλεονέκτημα της μεθόδου έναντι της ιζηματοποίησης είναι η γρήγορη απομάκρυνση των πολύ μικρών και ελαφρών σωματιδίων και σε μεγάλο ποσοστό (Γκότση Μ. 2004).

2.5 Διαχωρισμός με μεμβράνες

Η τεχνολογία αυτή στοχεύει στο διαχωρισμό διαφορετικών μεγεθών σωματιδίων που βρίσκονται στην ίδια φάση. Υπάρχουν 3 μέθοδοι επίτευξης αυτού του αποτελέσματος: η μικροδιήθηση, η νανοδιήθηση και η αντίστροφη όσμωση. Προκύπτουν 2 φάσεις και από τις 3 αυτές μεθόδους, το διήθημα και το συγκρατημένο υλικό. Το διήθημα συνήθως υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία, ενώ το συγκρατημένο υλικό απορρίπτεται (Γκότση Μ. 2004).

2.6 Συσσωμάτωση-κατακρήμνιση

Η συσσωμάτωση προκαλείται από έναν χημικό παράγοντα ο οποίος αναγκάζει τα σωματίδια να συνενωθούν σχηματίζοντας μεγαλύτερα. Η κατακρήμνιση αντίστοιχα προκαλείται και εκείνη από έναν χημικό παράγοντα, ο οποίος μετατρέπει τα διαλυμένα στερεά σε αδιάλυτη μορφή προκαλώντας την κατακρήμνιση τους (Γκότση Μ. 2004).

2.7 Εξουδετέρωση

Η διαδικασία αυτή βασίζεται στην αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας ανάμεσα στα υδρογονοκατιόντα (H⁺) και στα υδροξυλιόντα (OH⁻). Ένα μέρος του κατσίγαρου είναι φορτισμένα υδρόφιλα κολλοειδή. Για την εξουδετέρωση τους απαιτείται μείωση του pH με την προσθήκη οξέος ή προσθήκη βάσης για την αύξηση του pH. Αυτή η διαδικασία λοιπόν οδηγεί στην εξουδετέρωση των κολλοειδών σωματιδίων και στην καθίζηση τους (Γκότση M. 2004).

2.8 Προσρόφηση

Κατά τη μέθοδο αυτή, διαλυμένα μόρια του αποβλήτου προσκολλώνται στην επιφάνεια ενός προσροφητή και με αυτόν τον τρόπο διαχωρίζονται από το υπόλοιπο απόβλητο. Υπάρχουν 2 στάδια σε αυτή τη διαδικασία. Το ένα είναι η μεταφορά των μορίων προς τον προσροφητή. Το 2° στάδιο είναι η σύνδεση τους. Γνωστότερος και ευρέως χρησιμοποιούμενος προσροφητής είναι ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος έχει μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και αυξημένη προσροφητική ικανότητα (Γκότση Μ. 2004).

2.9 Οξείδωση με όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου

Το όζον είναι επιλεκτικό απέναντι στους διπλούς δεσμούς και έτσι μπορεί να οξειδώσει φαινόλες και ακόρεστα λιπαρά οξέα. Αντίθετα, το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις που δε μας ενδιαφέρει η εκλεκτικότητα της οξειδωτικής διεργασίας. Το υπεροξείδιο μειονεκτεί στο γεγονός ότι αποικοδομείται γρήγορα, ενώ το όζον αφήνει ανέγγιχτα τα βιοδιασπάσιμα μόρια, ενώ παράλληλα μειώνει τη συγκέντρωση των τοξικών για τους μικροοργανισμούς ενώσεων (Γκότση Μ. 2004).

2.10 Φωτοκατάλυση

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη δημιουργία ΟΗ• από έναν ημιαγωγό που απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία όταν βρίσκεται στο νερό. Με τον τρόπο αυτό τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη στοιβάδα σθένους του ημιαγωγού διεγείρονται και μεταφέρονται στη στοιβάδα αγωγιμότητας. Οι θέσεις λοιπόν των κενών ηλεκτρονίων μπορούν να οξειδώσουν οποιοδήποτε ρύπο. Η ενέργεια του ήλιου μεταφέρεται σε απλούς ηλιακούς συγκεντρωτικούς συλλέκτες. Η οξείδωση των ρύπων είναι πολύ αποτελεσματική με αυτή την τεχνική (Γκότση Μ. 2004).

2.11 Υγρή οξείδωση

Με τη μέθοδο αυτή οξειδώνονται ανόργανα και οργανικά συστατικά, μέσω υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, χρησιμοποιώντας μια αέρια πηγή οξυγόνου. Οι αυξημένες θερμοκρασίες απαιτούνται για την αύξηση του ρυθμού οξείδωσης και διαλυτότητας του οξυγόνου στην υδατική φάση, ενώ οι υψηλές πιέσεις για τη διατήρηση του νερού σε υγρή φάση. Η μέθοδος αυτή είναι ικανοποιητική για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων (Γκότση Μ. 2004).

2.12 Ιοντοεναλλαγή

Διεργασία κατά την οποία ιόντα ενός συγκεκριμένου στοιχείου εκτοπίζονται από ένα αδιάλυτο υλικό ανταλλαγής, από διαφορετικά ιόντα που βρίσκονται σε διάλυση. Στα απόβλητα ελαιουργείου η μέθοδος χρησιμοποιείται για την καταστροφή φαινολών και πολυφαινολών με τη χρήση ενός ημιόξινου ανιονικού υλικού για την ανταλλαγή ιόντων (Γκότση Μ. 2004).

2.13 Αερόβια αποικοδόμηση

Οι αερόβιοι μικροοργανισμοί ζουν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου και θρεπτικών συστατικών. Οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις και χρησιμοποιούν ένα μέρος αυτών για την παραγωγή βιομάζας. Η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση κολλοειδών συστατικών σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Σημαντικό πρόβλημα είναι η μεγάλη ποσότητα ιλύος που παράγεται από τους μικροοργανισμούς και που πρέπει να επεξεργαστεί περαιτέρω (Γκότση Μ. 2004).

2.14 Αναερόβια αποικοδόμηση

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί σημαντική διαδικασία οξείδωσης, κυρίως για απόβλητα με υψηλό οργανικό φορτίο. Περιλαμβάνει 3 φάσεις, όπου οι οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Οι 3 αυτές φάσεις είναι η υδρόλυση, η οξυγένεση και η μεθανογένεση. Συνήθως, πριν εφαρμοστεί αυτή η διεργασία προηγείται άλλη μέθοδος που απομακρύνει τις φαινόλες, καθώς τα μεθανογενή βακτήρια επηρεάζονται αρνητικά από φαινολικά μόρια και λιπίδια, με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση τους. Οι πιο συνήθεις προεπεξεργασίες που εφαρμόζονται είναι η διάλυση, η διαφορική απόσταξη, η αερόβια χώνευση και η προκαλλιέργεια με ζύμες (Γκότση Μ. 2004).

2.15 Κομποστοποίηση

Η διεργασία της κομποστοποίησης στοχεύει στη μετατροπή των υγρών αποβλήτων σε χρήσιμο λίπασμα. Αυτό εφαρμόζεται τοποθετώντας υγρά και στερεά απόβλητα ελαιουργείου σε σωρούς πάνω από υπόστρωμα άχυρου. Το μίγμα αυτό ομογενοποιείται και αερίζεται. Το 50 % της διαδικασίας επιτελείται μέσα στις πρώτες 5 βδομάδες, ενώ η τελική ωρίμανση επιτυγχάνεται πάνω στους 6 μήνες(Γκότση Μ. 2004).

2.16 Βιολιπασματοποίηση

Η μέθοδος αυτή βασίζεται σε αζωτοδεσμευτικά βακτήρια, τα οποία περιέχονται σε έναν αντιδραστήρα με αερόβιες συνθήκες. Τα απόβλητα πριν εισαχθούν εκεί υφίστανται μία κατεργασία όπου ανυψώνει το pH τους. Το τελικό προϊόν που παράγεται χαρακτηρίζεται ως οργανικό υγρό εδαφοβελτιωτικό (Γκότση Μ. 2004).

2.17 Εφαρμογές στο έδαφος

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη βιοαποικοδομητική ικανότητα του χώματος. Η επεξεργασία των αποβλήτων και η ανακύκλωση των συστατικών μέσω του εδάφους είναι οι 2 παράλληλοι στόχοι που επιτυγχάνονται. Τα απόβλητα διασπώνται στο έδαφος από τους υπάρχοντες μικροοργανισμούς, ενώ σε μικρές δόσεις δεν προκαλείται φυτοτοξικότητα και δημιουργούνται με τη βοήθεια βροχοπτώσεων αναερόβιες συνθήκες (Γκότση Μ. 2004).

2.18 Καύση- Πυρόληση

Είναι 2 τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μείωση του όγκου αποβλήτων και στην καταστροφή τοξικών ενώσεων. Η αποτέφρωση είναι δύσκολο να βρει εφαρμογή στον κατσίγαρο, για το λόγο ότι περιέχει 80 % νερό, με αποτέλεσμα να χρειάζεται περαιτέρω ξήρανση. Μεγάλα μειονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν τα αέρια που παράγονται κατά τη διάρκεια της καύσης, καθώς και η μεγάλη ενέργεια που απαιτείται για την απόδοση της διαδικασίας. Το υπόλειμμα της καύσης έχει μεγάλη θερμαντική αξία. Η πυρόληση είναι η θερμική αποικοδόμηση ενός οργανικού υλικού απουσία οξυγόνου. Στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, χρησιμοποιείται για το στερεό υπόλειμμα και για συμπυκνωμένα υγρά. Το κύριο αέριο που παράγεται από την καύση και την πυρόληση είναι το CO₂ (Γκότση Μ. 2004).

2.19 Εξάτμιση και απόσταξη

Η εξάτμιση διαχωρίζει το υγρό μέρος του αποβλήτου, που συμπαρασύρει τα πτητικά και διαλυτά συστατικά. Μειώνει τον όγκο και το ρυπαντικό φορτίο του αποβλήτου, ενώ ο ατμός που παράγεται μπορεί να συμπυκνωθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί . η εξάτμιση και η απόσταξη όμως είναι μέθοδοι που απαιτούν μεγάλη κατανάλωση ενέργειας, υπάρχει πρόβλημα με τη διάθεση του υπολείμματος, ενώ είναι και ρυπογόνες ως προς τα αέρια που παράγουν. Βέβαια τα αέρια αυτά τοσο στην εξάτμιση όσο και στην καύση μπορούν να μειωθούν έως και να εξαλειφθούν με τη χρήση μεθόδων που όμως επιβαρύνουν το κόστος της διαδικασίας και έτσι τελικώς την καθιστούν ασύμφορη (Γκότση Μ. 2004).

2.20 Λίμνες εξάτμισης

Οι λίμνες εξάτμισης είναι μια τεχνική όπου τα υγρά απόβλητα ελαιουργείου μεταφέρονται σε τεχνητές λίμνες. Εκεί, με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας εξατμίζονται με αποτέλεσμα να μειώνεται αισθητά ο όγκος τους, προτού υποστούν περαιτέρω επεξεργασία. Η τεχνική αυτή είναι ενάντια στη νομοθεσία της Ε.Ε, καθώς υπάρχουν ενδείξεις για μόλυνση του υδροφόρου ορίζοντα, χρειάζονται μεγάλες εκτάσεις για να υποδεχτούν τα απόβλητα, είναι ασύμφορη οικονομικά, κυρίως κατά τη μεταφορά των αποβλήτων, ενώ τέλος υπάρχει σοβαρό πρόβλημα έντονης δυσοσμίας (Γκότση Μ. 2004).

Όλες οι παραπάνω διεργασίες χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της καθεμίας. Η οικονομική βιωσιμότητα αυτών των τεχνικών, καθώς και η αποτελεσματικότητα τους διαφέρει από μέθοδο σε μέθοδο. Επίσης πρέπει να επισημανθεί ότι δεν υπάρχει απόλυτη απομάκρυνση όλων των ρύπων των υγρών αποβλήτων από καμία διεργασία. Οι φυσικές διεργασίες διαχωρισμού στηρίζονται στο διαχωρισμό διαφορετικών φάσεων με μηχανικό τρόπο. Στις φυσικές διεργασίες ανήκουν η ιζηματοποίηση, η διήθηση, η επίπλευση, η φυγοκέντριση, ο διαχωρισμός με μεμβράνες και η διάλυση. Είναι ευρέως διαδεδομένες τεχνικές που είναι συνεχώς εξελίξιμες.

Οι φυσικοχημικές διεργασίες στηρίζονται στην προσθήκη χημικών ουσιών κατά την επεξεργασία. Αυτές οι τεχνικές είναι οι εξής: η συσσωμάτωση-κατακρήμνιση, η εξουδετέρωση, η προσρόφηση, η χημική οξείδωση και η ιοντοεναλλαγή.

Στις θερμικές διεργασίες περιλαμβάνονται η εξάτμιση, η απόσταξη, η καύση και η πυρόλυση. Σκοπός των θερμικών επεξεργασιών είναι η μείωση του όγκου των αποβλήτων και η εκμετάλλευση της περιεχόμενης σε αυτά ενέργειας ως θέρμανση, ατμό, ηλεκτρικό ρεύμα και καύσιμο υλικό (Κ.Υ.Α 114218,1997).

Τις βιολογικές διεργασίες αποτελούν η αερόβια και η αναερόβια αποικοδόμηση, η κομποστοποίηση, η βιολιπασματοποίηση και οι εφαρμογές στο έδαφος. Οι βιολογικές επεξεργασίες είναι ελεγχόμενες διεργασίες, στις οποίες χρησιμοποιούνται βιοτικές διαδικασίες για την αποδόμηση. (Γιδαράκος Ε, 2006)

3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Ηλεκτρόλυση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο δυο διαφορετικά μέταλλα έρχονται σε επαφή με το ίδιο υγρό (ηλεκτρολύτης), με αποτέλεσμα να μετακινείται μάζα από το ηλεκτροθετικότερο μέταλλο (άνοδος) προς το λιγότερο ηλεκτροθετικό (κάθοδος). Η ηλεκτρολυτική οξείδωση αποτελεί μια από τις κύριες μεθόδους υγρών αποβλήτων με ικανοποιητικά αποτελέσματα στη προεπεξεργασίας διάσπαση φαινολικών ενώσεων, καθώς και στη μείωση του οργανικού φορτίου. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε δύο διατάξεις ηλεκτρολυτικών κελιών, με σκοπό τη σύγκριση της αποτελεσματικότητας τους σε 2 διαφορετικά απόβλητα υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Η τροφοδοσία του συστήματος γίνεται με συνεχές ρεύμα. Στα άκρα του ανορθωτή υπάρχουν τα δύο ηλεκτρόδια, η άνοδος και η κάθοδος. Στην άνοδο δημιουργούνται οξειδώσεις και στην κάθοδο αναγωγές. Υπάρχουν 2 τρόποι οξείδωσης του αποβλήτου, η άμεση οξείδωση και η έμμεση οξείδωση. Η πρώτη λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (ανόδου) ενώ η δεύτερη μακριά της (με κατάλληλα οξειδωτικά μέσα που σχηματίζονται στην άνοδο). Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα περιελάμβανε την οξείδωση των ρύπων σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου, γεγονός που ενισχύθηκε από τη χρήση χλωριούχου Νατρίου και υδροχλωρίου. Μερικά από τα παράγωγα της ηλεκτρόλυσης (Cl₂, ClO₂, O₃, O, OH, O₂, CO₂, H₂, ClOH, H₂O₂) που προσδιορίζονται δεν δίνουν σαφή στοιχεία για όλη την πορεία δημιουργίας τους. Η απόδοση της διάταξης επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι:

- PH
- θερμοκρασία
- ηλεκτρολύτης (είδος και ποσότητα)
- υλικά των ηλεκτροδίων
- λόγος της έντασης του ρεύματος προς το εμβαδόν της ανόδου
- τάση του ρεύματος
- διάρκεια του πειράματος
- Συγκέντρωση της προς οξείδωση ουσίας

3.1 Άμεση ανοδική οξείδωση

Ο κατσίγαρος περιέχει μεγάλη ποσότητα νερού, το οποίο με την ηλεκτρόλυση παράγει ρίζες υδροξυλίου, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$MO_{\chi} + H_2O \rightarrow MO_{\chi}[\bullet OH] + H^+ + e^- (1)$$

Όπου με τη σειρά τους σχηματίζουν:

$$MO_{\chi}[\bullet OH] \rightarrow MO_{\chi+1} + H^+ + e^-$$
 (2)

Ένα από τα παράγωγα που σχηματίζονται είναι το υποχλωρικό οξύ σε απόβλητα που περιέχουν χλώριο:

$$H_2O + Cl^- \rightarrow HOCl + H^+ + 2e^-$$
 (3)

Η οργανική ύλη οξειδώνεται από τα 3 παραπάνω παράγωγα μέσω των ριζών υδροξυλίου:

$$R + MO_x (\bullet OH)_z \rightarrow CO_2 + zH^+ + ze + MO_x (4)$$

 $R + MO_{x+1} \rightarrow RO + MO_x$ (5)

$$R + HOCl \rightarrow \pi \rho o \iota o \nu + Cl^{-}$$
 (6)

Οι δύο αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε όξινα διαλύματα είναι οι παρακάτω για άνοδο και κάθοδο:

2Cl⁻-2e⁻→Cl₂ (7) (άνοδος)

2H₃O⁺+2e⁻→H₂+2H₂O (8) (κάθοδος)

Οι παραπάνω αντιδράσεις συμβαίνουν στην άμεση ανοδική οξείδωση.

3.2 Έμμεση οξείδωση

Στην έμμεση οξείδωση ο σχηματισμός ενδιάμεσων χλωριωμένων ενώσεων είναι πιθανός, ενώ η παραγωγή τους ποικίλει από το ποσοστό χλωρίου που περιέχει το απόβλητο που επεξεργαζόμαστε (συνήθως χρειάζονται 3 g/l). Αυτό σημαίνει ότι ίδια ποσότητα ηλεκτρολύτη μπορεί να έχει διαφορετική αποτελεσματικότητα από απόβλητο σε απόβλητο. Η διαδικασία αυτή καταναλώνει επίσης αρκετή ενέργεια, γεγονός που ποικίλει φυσικά από τη διάρκεια της διεργασίας. Το pH του παίζει σημαντικό ρόλο για το τι είδους χλωροπαράγωγα θα σχηματιστούν. Ανάλογα δηλαδή με το αν υπάρχουν OH⁻ ή H⁺ έχουμε παραγωγή ClO για τα πρώτα, Cl₂ για τα δεύτερα και HOCl για ουδέτερο PH. Το ηλεκτρικό ρεύμα επίσης παίζει σημαντικό ρόλο στη μετατροπή ιόντων χλωρίου σε υποχλωρίτη και χλώριο, τα οποία θα οξειδώσουν το απόβλητο και θα μετατραπούν ξανά σε ιόντα χλωρίου.(Κόττα Ε. 2005)

Συγκρίνοντας τις 2 μεθόδους, γίνεται εμφανές ότι στην έμμεση οξείδωση μπορούν να σχηματιστούν ενδιάμεσα σύμπλοκα και τελικά προϊόντα, τα οποία κάνουν λιγότερο αποδοτική τη διεργασία. Αντιθέτως, η άμεση ανοδική οξείδωση δεν προκαλεί δευτερογενή ρύπανση, είναι πιο αποδοτική και λιγότερο δαπανηρή.

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν 2 ειδών ηλεκτρολύτες (HCl και NaCl). Στις παρακάτω εξισώσεις περιγράφονται αντιδράσεις που συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια των κελιών:

2Cl→Cl₂+2e⁻ (9) (άνοδος) 2Na+2e⁻→2Na (10) (κάθοδος)

2Cl→Cl₂+2e⁻ (11) (άνοδος)

2H+2e⁻→H₂ (12) (κάθοδος)

Οι εξισώσεις (9),(10) αναφέρονται στο NaCl και οι (11),(12) στο HCl. (electrol.htm)

4 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η επίτευξη της μέγιστης απομάκρυνσης φαινολών και οργανικού φορτίου σε μη αραιωμένα υγρά απόβλητα τριφασικών ελαιοτριβείων με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Για να συμβεί αυτό συγκρίναμε διάφορους παράγοντες που επέδρασαν στη διαδικασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, όπως η αλατότητα, τα ηλεκτρολυτικά κελιά και ο λόγος Ι/Α (όπου Ι η ένταση του ρεύματος και Α το εμβαδόν της ανόδου όπου ερχόταν σε επαφή ο ηλεκτρολύτης).

4.1 Απόβλητο

Μεταφέρθηκαν 2 διαφορετικά απόβλητα για τα πειράματα από τριφασικά ελαιουργεία του νομού Χανίων Κρήτης. Η 1^η παραλαβή έγινε το Γενάρη του 2008 και η 2^η το Σεπτέμβρη του ίδιου έτους. Ο κατσίγαρος της 1^{ης} παραλαβής χρησιμοποιήθηκε για 4 πειράματα και της 2^{ης} για τα υπόλοιπα. Όλη η ποσότητα διατηρήθηκε στο ψυγείο πριν επεξεργαστεί περαιτέρω.

4.2 Προετοιμασία αποβλήτου

4.2.1 Κοσκίνισμα

Αρχικά κοσκινίστηκε το απόβλητο, ώστε να απομακρυνθούν τα ογκώδη στερεά για να διευκολυνθούμε στην περαιτέρω διεργασία. Αυτό έγινε με μεγάλο κόσκινο του εμπορίου. Σε αυτήν τη διαδικασία αφαιρέθηκε σημαντικός όγκος από το αρχικό απόβλητο, ενώ το ιξώδες του μειώθηκε σημαντικά.

4.2.2 Φυγοκέντριση

Η φυγοκέντριση είναι μια διαδικασία που διαχωρίζει το υγρό σε δύο φάσεις. Η επίδραση της βαρύτητας αναγκάζει τα βαρύτερα σωματίδια να κατακάθονται, ενώ τα ελαφρύτερα μένουν στην επιφάνεια. Τοποθετήθηκε το κοσκινισμένο δείγμα σε φιαλίδια, τα οποία μεταφέρθηκαν στη φυγόκεντρο (εικόνα 1).



Εικόνα 4.1 LABOFUGE 400 HERAUS

Τα περισσότερα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για 20 λεπτά, ενώ άλλα για λιγότερο χρονικό διάστημα, γιατί το ιξώδες τους ήταν χαμηλό.

4.2.3 Διήθηση

Η διαδικασία της διήθησης έπεται της φυγοκέντρησης. Το απόβλητο που έχει υποστεί την προηγούμενη προεπεξεργασία διηθείται μέσω μιας αντλίας κενού. Το δείγμα περνάει από φίλτρα εμπορίου και τοποθετείται σε πλαστικά μπιτόνια σε χαμηλή θερμοκρασία. Για τις ανάγκες των πειραμάτων διηθήθηκαν περίπου 120 λίτρα κατσίγαρου.

4.3 Ηλεκτροχημική επεξεργασία

4.3.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε 2 ηλεκτρολυτικά κελιά με ανακυκλοφορία. Το 1° κελί έχει άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir και το 2° άνοδο διαμαντιού. Στη συνέχεια περιγράφεται η διάταξη του κάθε κελιού ξεχωριστά.

4.3.1.1 Ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir

Ένα μέρος των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί που περιλαμβάνει άνοδο Τιτανίου (Grade II/VII) η οποία καλύπτεται από ένα λεπτό στρώμα Τανταλίου, Πλατίνας και Ιριδίου. Η άνοδος είναι τοποθετημένη μέσα σε κάθοδο ανοξείδωτου Χάλυβα (stainless steel 316 L)(εικόνα 4). Η άνοδος έχει διάμετρο 2,96 cm και ύψος 7,5 cm. Η κάθοδος έχει συνολικό εμβαδόν 58 cm². Το τροφοδοτικό μηχάνημα (Mersan MR-12) μπορεί να εφαρμόσει ένταση ρεύματος έως 70 A και τάση 20 V.Σε κάθε πείραμα το απόβλητο τοποθετούνταν σε ένα δοχείο χωρητικότητας 20 L) (Kotta E. et al 2007). Μέσα στο δοχείο τοποθετήθηκε επίσης ένας κυλινδρικός σπειροειδής σχηματισμός, μέσα από τον οποίο διερχόταν νερό βρύσης και λειτουργούσε ως σύστημα ψύξης. Το σύστημα αυτό ήταν αναγκαίο για να μειώσει τη θερμοκρασία που αναπτύχθηκε στο απόβλητο λόγω της έλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος. Η θερμοκρασία ελεγχόταν από θερμόμετρο, τοποθετημένο μέσα στο δοχείο. Η ανακυκλοφορία σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων έγινε με συγκεκριμένη παροχή (15,36 L/min



Εικόνα 4.2 ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir (προσαρμογή Apostolos G. et al 2007)



Εικόνα 4.3 τροφοδοτικό



Εικόνα 4.4 διάταξη

4.3.1.2 Ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο διαμαντιού

είναι φυσικό, τα υπόλοιπα πειράματα διενεργήθηκαν σε διαφορετικό Όπως ηλεκτρολυτικό κελί. Αυτό λοιπόν αποτελείται από ένα κελί ροής DiaCell (type 100) κατασκευασμένο στην Ελβετία (Adamant technologies) και ένα εξαρτημένο τροφοδοτικό μηχάνημα. Το απόβλητο εισάγεται σε πλαστικό μπιτόνι χωρητικότητας 20 L. Το σύστημα περιλαμβάνει επίσης ροόμετρο, μία περισταλτική αντλία, ένα φίλτρο 50 μm, το οποίο εμποδίζει ογκώδη στερεά να εισέρχονται στα ηλεκτρόδια. Αυτό όταν συμβαίνει γίνεται κατανοητό καθώς σταματάει η ανακυκλοφορία. Τα 2 ηλεκτρόδια αποτελούνται από ένα λεπτό στρώμα διαμαντιού το οποίο υποστηρίζεται από σιλικόνη. Έχουν κυλινδρικό σχήμα και εμβαδόν ίσο με 70 cm². η παροχή ήταν σταθερή σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και ίση με 10 L/min. Μέσα στο κελί σε κάθε πείραμα εισέρχονταν 7 L αποβλήτου. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή και ελεγχόταν συνεχώς από θερμόμετρο, το οποίο ήταν τοποθετημένο μέσα στο απόβλητο. Το σύστημα ψύξης ήταν ίδιο με το προηγούμενο κελί. Να σημειωθεί ότι το συγκεκριμένο κελί έχει ένα ανώτατο επιτρεπτό όριο θερμοκρασίας στην οποία μπορεί να έρθει το απόβλητο (32-33 °C). Αν υπερβληθεί αυτό το όριο σταματάει αμέσως η ανακυκλοφορία. (Xekoukoulotakis N. et al). Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η διάταξη του κελιού.



Εικόνα 4.5 ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο διαμαντιού (Xekoukoulotakis N. et al).



Εικόνα 4.6 διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού

Το κάθε κελί έχει αρκετά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Το 1° κελί (άνοδος Ti/Ta/Pt/Ir) παρέχει αρκετό ρεύμα (70 A), γεγονός που σημαίνει ότι η οξείδωση ενισχύεται. Παρατηρήθηκε επίσης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ότι η θερμοκρασία ανέβηκε έως και τους 40 βαθμούς, χωρίς να επηρεάσει όπως φάνηκε τη διαδικασία. Στα αρνητικά του κελιού καταχωρείται ο αρκετά μεγάλος χώρος που πιάνει, καθώς και η υπερβολικά μεγάλη παροχή, η οποία δεν υποστηρίζεται από το δοχείο που βρίσκεται το απόβλητο (μικρός όγκος δοχείου). Σημαντικό μειονέκτημα επίσης είναι η έξοδος της αντλίας προς το δοχείο κατά την ανακυκλοφορία, όπου το απόβλητο δεν αποτίθεται στο κέντρο του κελιού, με αποτέλεσμα να μην ανακατεύεται σωστά. Τέλος, η μικρή επιφάνεια ηλεκτροδίων περιορίζει τη μέγιστη διέλευση ρεύματος που βοηθάει στην περαιτέρω οξείδωση των ρύπων του αποβλήτου. Για το κελί με άνοδο διαμαντιού τα πράγματα είναι διαφορετικά. Η μεγάλη επιφάνεια των ηλεκτροδίων επιτρέπει μεγαλύτερη διέλευση ρεύματος. Η θερμοκρασία δε μπορεί να υπερβεί τους 32-33 °C, ενώ το κελί καταλαμβάνει μικρότερο χώρο. Στα μείον συμπεριλαμβάνεται το ανώτατο όριο έντασης ρεύματος (περίπου 30 A), το οποίο όμως αποκαθίσταται από τη σχετικά μεγάλη τάση που εμφανίστηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

4.4 Συνθήκες πειραμάτων

Σε κάθε κελί διενεργήθηκαν 8 πειράματα. Η χρονική διάρκεια του καθενός ήταν 3 hr, ενώ η συνθήκες του κάθε πειράματος παρουσιάζονται στον πίνακα 5. Στην 1^η στήλη παρουσιάζονται η συγκέντρωση ηλεκτρολύτη που τοποθετήθηκε σε κάθε πείραμα, η ηλεκτρική διαπερατότητα του κάθε κελιού ξεχωριστά, δηλαδή το ποσό του ρεύματος που περνούσε ανά συγκεκριμένη επιφάνεια ηλεκτροδίων, καθώς και το είδος ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα, αφού ως γνωστόν εκτός από NaCl χρησιμοποιήθηκε και HCl.

Πείραμα										
	1	2	3	4	5	6	7	8		
συγκέντρωση ηλεκτρολύτη										
[Cl ⁻]mol/lt	0,689	1,034	0,689	0,689	0,344	0,344	0,344	0,172		
Πυκνότητα ρεύματος										
A/58*	0,518	0,518	1,034	1,034	1,034	1,034	0,518	0,518		
Πυκνότητα ρεύματος										
A/70**	0,214	0,214	0,428	0,428	0,428	0,428	0,214	0,214		
ειους ηλεκιρολυτη	NaCl	NaCl	NaCl	HCI	HCI	NaCl	NaCl	HCI		

Πίνανας	. Л 1	συνΟάνο	- -	S. C. V.C. O. V.	6 O miro			ATO D		Jurixá	vc) ú
πνακαί	. 4.1	ουνοτικε	ι που α	ιναзνзιс	ισικά	ίνια πε	ιραματα	οια π	λεκιρυ	λυτικά	κελια
	,										

*:κελί με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir **:κελί με άνοδο διαμαντιού (BDD)

Όπως γίνεται φανερό NaCl χρησιμοποιήθηκε σαν ηλεκτρολύτης σε 5 από τα 8 πειράματα κάθε κελιού, ενώ σε 3 χρησιμοποιήθηκε HCl παρομοίως. Στο 1° πείραμα του 1^{ου} κελιού (Ti/Ta/Pt/Ir), τοποθετήσαμε 8 L αποβλήτου, στο 3° του ίδιου κελιού 7,5 L, ενώ στα υπόλοιπα πειράματα και στα 2 κελιά τοποθετήθηκαν 7 L σε κάθε πείραμα.

Αρχικά καθαριζόταν το ηλεκτρολυτικό κελί πριν από κάθε πείραμα, ενώ στη συνέχεια τοποθετούνταν ο όγκος του αποβλήτου που είχε προγραμματιστεί. Ακολουθούσε η είσοδος του εκάστοτε ηλεκτρολύτη και η αραίωση του με το απόβλητο. Αυτό επετεύχθη με την ανακυκλοφορία του αποβλήτου για 20 με 30 λεπτά (ανάλογα την ποσότητα ηλεκτρολύτη), χωρίς διέλευση ρεύματος. Ο χρόνος δειγματοληψίας ξεκινούσε από τη στιγμή που φτάναμε στην επιθυμητή ένταση ρεύματος. Τα δείγματα λαμβάνονταν από το ίδιο σημείο κάθε φορά.

Εκτός από το αρχικό δείγμα τα υπόλοιπα λαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα που είναι τα εξής:10 min, 20 min,30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min. Κατά τη διάρκεια ελεγχόταν η θερμοκρασία, ενώ καταγραφόταν και η τάση ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

4.5 Μέθοδοι ανάλυσης

4.5.1 COD

To COD (χημικά απαιτούμενο οξυγόνο) μετρήθηκε με τη χρωματογραφική μέθοδο. Αρχικά, έγιναν κατάλληλες αραιώσεις στα δείγματα αφού πέρασαν από φίλτρα 0,45 μm, ώστε να μπορεί να διαβαστεί μία τιμή συγκέντρωσης μεταξύ 0-1500 mg/L. Όλα τα δείγματα υπέστησαν αραίωση 1:50, αφού αποδείχτηκε η καταλληλότερη. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκαν από κάθε αραιωμένο δείγμα 2 ml σε φιαλίδια της εταιρίας HACH, τα οποία περιέχουν θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου. Έπειτα, μεταφέρονται στον αντιδραστήρα COD (COD REACTOR HACH, Model 45600)(εικόνα 9α), όπου θερμαίνονται στους 150 °C για 2 ώρες. Κατόπιν, ψύχονται και επανέρχονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μέτρηση γίνεται στο φασματοφωτόμετρο (HACH DR/2010) (εικόνα 9β) σε μήκος κύματος 620 nm.





Εικόνα 4.7 α) αντιδραστήρας COD

β) φασματοφωτόμετρο DR/2010

4.5.2 Μέτρηση pH

Το pH όλων των δειγμάτων μετρήθηκε με το όργανο PHMETER GLP 21 CRISON

4.5.3 Μέτρηση φαινολών

Η διαδικασία που εφαρμόστηκε για τη μέτρηση των συνολικών φαινολών που υπήρχαν σε κάθε δείγμα είναι η εξής:

- 1. Προετοιμασία stock διαλυμάτων
 - Gallic Acid Stock Solution

Sigma G 7384

Σε 10 ml αιθανόλης διαλύονται 0,5 gr ξηρού γαλλικού οξέος και συμπληρώνεται απιονισμένο νερό μέχρι τα 100 ml. Το διάλυμα αυτό διατηρείται στους 4 °C για 2 εβδομάδες.

• Sodium Carbonate Solution

Riedel de Haan 31432

Ζυγίζονται 200 gr NaCO₃ και διαλύονται σε 800 ml απιονεσμένου νερού μέχρι να βράσει. Αφού κρυώσει προστίθενται 1-2 κρύσταλλοι άνυδρου ανθρακικού νατρίου, αφήνεται σε ηρεμία για 24 hr, φιλτράρεται ενώ στη συνέχεια προστίθεται νερό μέχρι το 1 L.

ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ

- 2. Προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων
 - Προστίθενται από το Gallic Acid Stock Solution σε τελικό όγκο διαλύματος 100 ml (με απιονισμένο νερό) σε 6 ογκομετρικές φιάλες:
 - 0 ml, 1 ml, 2 ml 3 ml, 5 ml, 10 ml, οπότε έχω πρότυπα διαλύματα:
 - 0 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L οξέος αντίστοιχα.
- 3. Προετοιμασία κυψελίδων
 - Προσθέτονται 20 μL από το κάθε πρότυπο διάλυμα σε 6 διαφορετικές κυψελίδες
 - Προσθέτονται 1,58 ml απιονισμένο νερό
 - Προσθέτονται 100 μL από τον παράγοντα Folin-Ciocalteu
 - Αναμιγνύονται καλά και περιμένω 30 sec- 8 min
 - Προσθέτονται 300 μL Sodium Carbonate Solution
- Αφήνονται σε ηρεμία στους 25 °C για 2 hr
- 4. Σχεδιασμός πρότυπης καμπύλης
 - Μετράται η απορρόφηση των προτύπων διαλυμάτων στα 725 nm σε σχέση με το κενό.
 - Σχεδιάζεται η καμπύλη απορρόφησης έναντι συγκέντρωσης
- 5. Υπολογισμός συγκέντρωσης Φαινολών δείγματος

Μετράται η απορρόφηση των δειγμάτων (σε κατάλληλες αραιώσεις). Έπειτα, τοποθετούνται οι μετρούμενες απορροφήσεις στη καμπύλη βαθμονόμησης και λαμβάνονται οι αντίστοιχες τιμές συγκέντρωσης για τις αντίστοιχες αραιώσεις.

Τέλος γίνεται αναγωγή στις αρχικές συγκεντρώσεις των δειγμάτων διαιρώντας την τιμή της υπολογιζόμενης συγκέντρωσης με την αραίωση που υπέστη το δείγμα.



Εικόνα 4.8 φασματοφωτόμετρο UV mini spectrophotometer Shimadzu

4.5.4 Μέτρηση Ολικών Στερεών και Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TS, TSS)

Τα ολικά στερεά μετρήθηκαν μόνο για το αρχικό και το τελικό δείγμα του κάθε πειράματος. Αρχικά αφαιρείται η υγρασία από τα δισκία στα οποία θα τοποθετηθεί ο συγκεκριμένος όγκος (10 ml) από κάθε δείγμα. Αυτό συμβαίνει τοποθετώντας τα δισκία σε φούρνο στους 105 °C για περίπου 24 hr. Στη συνέχεια ζυγίζεται το δισκίο και η τιμή καταγράφεται. Εισάγεται ο προκαθορισμένος όγκος του εκάστοτε δείγματος στο δισκίο και στη συνέχεια επανατοποθετείται στο φούρνο στους 105 °C για περίπου 24 hr, με σκοπό να αφαιρεθεί όλη η υγρασία από το δείγμα. Τέλος, μετράται το δισκίο με τα ολικά στερεά και η τιμή καταγράφεται. Επισημαίνεται, ότι πριν ζυγιστούν τα δείγματα, εισάγονται στον αφυγραντήρα (decanter) για περίπου 1 με 2 λεπτά. Η σχέση που υπολογίζει τη συγκέντρωση των ολικών στερεών που περιέχονται σε κάθε δείγμα είναι η εξής:

$$TS = \frac{\mu \varepsilon_{ik\tau} \circ \beta \circ \rho \circ (gr) - \beta \circ \rho \circ \sigma \circ \delta \circ \chi \varepsilon \circ (gr)}{\circ \gamma \kappa \circ \varsigma} \quad (13)$$

Για τον υπολογισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS), η διαδικασία είναι η εξής:

Αρχικά, τοποθετείται το δισκίο μαζί με το φίλτρο πάχους 0,45 μm που χρησιμοποιήθηκε (WHATMAN 0,45 μm membrane filters) στο φούρνο στους 105 °C και ξηραίνονται για περίπου 24 hr. Στη συνέχεια, τοποθετούνται στο decanter, και ζυγίζονται μαζί. Έπειτα, ζυγίζεται ξεχωριστά το δισκίο και οι τιμές καταγράφονται. Διηθούνται 5 ml δείγματος, μέσω αντλίας κενού με το φίλτρο που έχει ξεραθεί. Τοποθετείται το φίλτρο (από το οποίο έχει περάσει η ποσότητα του δείγματος) ξανά στο δισκίο και τοποθετούνται στο φούρνο για 24 hr. Στη συνέχεια, τοποθετούνται για 1-2 min στο decanter και ζυγίζονται μαζί και ξεχωριστά. Οι τιμές που προκύπτουν καταγράφονται. Τα TSS υπολογίζονται από τη σχέση:

```
TSS = \frac{\mu \varepsilon_{i\kappa\tau} \circ \beta \circ \rho_{oc} \mu \varepsilon_{\tau} \circ \tau_{\eta} \circ \eta \circ \eta}{\circ \gamma \kappa_{oc} \sigma_{ov} \circ \eta \circ \eta} (gr) - \mu \varepsilon_{i\kappa\tau} \circ \beta \circ \rho_{oc} \sigma_{\rho_{i}v} \tau_{\eta} \circ \eta \circ \eta \circ \eta \circ \eta} (gr)
```

4.5.5 Μέτρηση χρώματος

Αρχικά αραιώθηκαν τα δείγματα (αραίωση 1:5), μεταφέρθηκαν σε κυψελίδες και μετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο (εικόνα 4.8).

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Προετοιμασία αποβλήτου

Πριν την ηλεκτρόλυση του κατσίγαρου, πραγματοποιήθηκαν κάποια στάδια προεπεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένων του κοσκινίσματος και της διήθησης. Παρακάτω παρουσιάζονται σε πίνακα τιμές των ολικών φαινολών, του COD και των στερεών πριν τις διεργασίες αυτές και μετά.

	TCOD (mg/L)	TS (g/L)	COD (mg/L)	TP (mg/L)
αρχικό απόβλητο	88300	76	52300	2400
απόβλητο μετά τη διήθηση	41860	50,97	41860	1586

Πίνακας 5.1 τιμές δεικτών πριν και μετά τη διήθηση του αποβλήτου

Το TCOD αναφέρεται σε μέτρηση του COD του αποβλήτου πριν από το κοσκίνισμα. Οι τιμές του αρχικού αποβλήτου λαμβάνονται ως μέσος όρος και των 2 αποβλήτων που προεπεξεργάστηκαν. Είναι φανερό ότι έχουμε μία μεγάλη μείωση της τάξης του **52,59** % του TCOD, **32,93** % για τα ολικά στερεά, **19,96** % μείωση COD και **33,91** % για τις ολικές φαινόλες. Είναι σαφές ότι με 2 διαδικασίες πριν την ηλεκτρόλυση (κοσκίνισμα, διήθηση) επιτυγχάνεται αξιοσημείωτη μείωση πολλών βασικών τιμών που μελετώνται.

5.2 Ηλεκτροχημική επεξεργασία

5.2.1 Κελί με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir

Παρακάτω παραθέτονται τα αποτελέσματα για την άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir (πίνακας 5.2). Στο συγκεκριμένο κελί χρησιμοποιήθηκαν 2 απόβλητα. Τα πρώτα τέσσερα πειράματα διενεργήθηκαν με διαφορετικό απόβλητο από τα υπόλοιπα. Το στοιχείο αυτό έχει σημασία για την κατανόηση των αποτελεσμάτων.

πείραμα	απομάκρυνση COD %	COD αρχικό (mg/l)	απομάκρυνση TS %	αρχικό TS (g/l)	αρχικό TSS (g/l)	απομάκρυνση TSS %	pΗ Μέσος όρος	χρώμα μείωση απορρόφησης %	ΤΡ αρχικό (mg/L)	ΤΡ μείωση %
							7,17-			
1	15,6	28150	47,4	51	3,6	27,77	11,78	67,02	982	46,63
							7,17-			
2	12,3	36850	1,61	54	4,8	16,66	11,79	81,33	1099,5	62,71
3	16,64	45050	0,54	53,2	3,6	66,66	7,23	84,49	1498,5	25,99
4	18	45050	4,61	41,2	7,6	60,52	0,328	98,86	1496	32,08
5	62,85	49000	81,99	62,2	2,2	72,72	1,065	93,06	1665,5	50,7
6	66,51	44650	9,97	43,1	4,4	72,72	6,35	60,19	1811	63,52
7	16,47	43700	36,11	61,2	4,6	13,04	6,065	30,77	1981,5	30,73
8	23,32	39450	15,64	39	1	60	3,861	83,96	2128	30,59

5.2.1.1 Επίδραση πυκνότητας ρεύματος D

Η πυκνότητα ρεύματος D επηρεάζει περισσότερο από κάθε άλλο παράγοντα την απόδοση ενός ηλεκτρολυτικού κελιού. Αναλυτικά, οι μειώσεις συγκεντρώσεων COD και ολικών φαινολών για το κάθε πείραμα που μελετάται υπό την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στην άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3

Πίνακας 5.3 σύγκριση ποσοστιαίας μείωσης COD και ολικών φαινολών για πειράματα με ίδια συγκέντρωση [Cl⁻].

		Αλατότητα Ο	Αλατότητα 0,344 mol/L		Αλατότητα 0,689 mol/L	
	ηλεκτρολύτης		μείωση TP			
		μείωση COD %	%	μείωση COD %	μείωση ΤΡ %	
πυκνότητα ρεύματος 0,518	HCl	-	-	-	-	
A/cm²	NaCl	16,47	30,73	4	46,63	
πυκνότητα	HCl	62,85	50,7	18	32,08	
ρεύματος 1,034						
A/cm²	NaCl	66,51	63,52	16,64	25,99	



Διάγραμμα 5.1 μείωση συγκέντρωσης COD συναρτήσει του χρόνου με σταθερή συγκέντρωση [Cl⁻] 0,344

Από το διάγραμμα 5.1 γίνεται εμφανές ότι το πείραμα με τη μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος έχει πολύ μεγαλύτερη μείωση COD. Το αποτέλεσμα αυτό είναι λογικό γιατί γνωρίζουμε ότι η μεγαλύτερη διέλευση ρεύματος έχει καλύτερη απόδοση στη μείωση του COD. Παρατηρείται επίσης η μηδαμινή επίδραση του είδους του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται.



Διάγραμμα 5.2 μείωση συγκέντρωσης ολικών φαινολών συναρτήσει του χρόνου με σταθερή συγκέντρωση [Cl⁻] 0,344

Παρόμοια συμπεράσματα εξάγονται και για τις ολικές φαινόλες, καθώς στο διάγραμμα 5.2 η μικρότερη πυκνότητα ρεύματος συνεπάγεται μικρότερη μείωση συγκέντρωσης για αυτές, γεγονός που δείχνει τη σημασία στην απόδοση του πειράματος αυτού του παράγοντα. Παρατηρούμε τέλος, ότι υπάρχει διαφορά στο

είδος του ηλεκτρολύτη, καθώς το NaCl αποδεικνύεται αποτελεσματικότερο (πίνακας 5.3).



Διάγραμμα 5.3 μείωση συγκέντρωσης COD συναρτήσει του χρόνου με σταθερή συγκέντρωση [Cl⁻] 0,689

Στο διάγραμμα 5.3, συγκρίνονται πειράματα που διενεργήθηκαν με μεγαλύτερη συγκέντρωση [Cl⁻], αλλά και με διαφορετικό απόβλητο. Συγκρίνοντας τη μείωση του COD, παρατηρούμε ότι η απόδοση είναι μικρότερη στο πείραμα που διεξήχθη με μικρότερη πυκνότητα ρεύματος από τα άλλα 2. Το είδος του ηλεκτρολύτη επίσης, δεν επηρεάζει τη μείωση του COD σε αυτήν την περίπτωση.





Για τα ίδια πειράματα μετρήθηκαν και οι ολικές φαινόλες (διάγραμμα 5.4). Το ενδιαφέρον στοιχείο είναι ότι η μεγαλύτερη μείωση ολικών φαινολών παρατηρείται στο πείραμα με τη μικρότερη πυκνότητα ρεύματος. Η εξήγηση που μπορεί να δοθεί για αυτό το δεδομένο είναι η πολύ μικρή αρχική συγκέντρωση ολικών φαινολών για το εν λόγω πείραμα (982 mg/L), γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη πολύ μεγαλύτερη ικανότητα διάσπασης τους, μέσω της μεθόδου της ηλεκτρόλυσης.

5.2.1.2 Επίδραση συγκέντρωσης [Cl⁻]

Εκτός από την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος, στη μείωση COD και ολικών φαινολών παίζει σημαντικό ρόλο και η συγκέντρωση [Cl⁻]. Στον πίνακα 5.4 καταγράφονται οι συγκριτικές μειώσεις COD και ολικών φαινολών των πειραμάτων που μελετάται η επίδραση [Cl⁻] στην άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir. Υπενθυμίζεται ότι δεν έγιναν όλα τα πειράματα με το ίδιο απόβλητο.

		πυκν. ρεύματος	0,518 A/cm ²	πυκν. ρεύματος 1,034 A/cm²		
συγκέντρωση [Cl⁻]	ηλεκτρολύτης		μείωση ΤΡ			
		μείωση COD %	%	μείωση COD %	μείωση ΤΡ %	
0,172	HCl	23,32	30,59			
	NaCl					
0 244	HCl			62,85	50,7	
0,544	NaCl	16,47	30,73	66,51	63,52	
0.690	HCl			18	32,08	
0,089	NaCl	4	46,63	16,64	25,99	
1,034	HCI					
	NaCl	12,3	62,71			

Πίνακας 5.4 σύγκριση ποσοστιαίας μείωσης COD και ολικών φαινολών για πειράματα με ίδια πυκνότητα ρεύματος

Στο διάγραμμα 5.5 εμφανίζεται ένας διαχωρισμός 4 πειραμάτων, όπου τα μισά από αυτά γίνονται με διαφορετικό απόβλητο. Έτσι, διαχωρίζονται τα πειράματα με συγκεντρώσεις 0,689 mol/L και 1,034 mol/L που διενεργήθηκαν με το ένα από τα δύο απόβλητα, από τα πειράματα με συγκεντρώσεις 0,344 mol/L και 0,172 mol/L. Στα 2 πρώτα πειράματα η μείωση του COD είναι μεγαλύτερη στο πείραμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση [Cl⁻] (1,034 mol/L), γεγονός που συνεπάγεται στη βοήθεια που προσφέρει η μεγαλύτερη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη στην απόδοση ενός κελιού (πίνακας 5.4). Όσον αφορά τις ολικές φαινόλες (διάγραμμα 5.6), η μεγαλύτερη αλατότητα επηρεάζει και εδώ τη συνολική μείωση, ενώ το συγκεκριμένο απόβλητο με το οποίο διενεργούνται τα εν λόγω πειράματα φαίνεται ευκολότερο στη διάσπαση ολικών φαινολών σε σύγκριση με το έτερο απόβλητο.

Στη σύγκριση των άλλων 2 πειραμάτων παρατηρείται μία μεγαλύτερη επίδραση της ηλεκτρόλυσης στο συγκεκριμένο απόβλητο όσον αφορά το COD. Το HCl επηρεάζει περισσότερο από το NaCl το COD, ενώ όσον αφορά τις φαινόλες δεν παρατηρούνται αξιόλογες διαφορές ανάμεσα στα 2 πειράματα στην τελική μείωση.



Διάγραμμα 5.5 μείωση συγκέντρωσης COD συναρτήσει του χρόνου με σταθερή πυκνότητα ρεύματος 0,518 A/cm²



Διάγραμμα 5.6 μείωση συγκέντρωσης ολικών φαινολών συναρτήσει του χρόνου με σταθερή πυκνότητα ρεύματος 0,518 A/cm²

Η σύγκριση της αλατότητας συνεχίζεται για άλλη μια ομάδα πειραμάτων. Τα πειράματα αυτά διενεργήθηκαν με αυξημένη πυκνότητα ρεύματος.



Διάγραμμα 5.7 μείωση συγκέντρωσης COD συναρτήσει του χρόνου με σταθερή πυκνότητα ρεύματος 1,034 A/cm²

Στο διάγραμμα 5.7 το COD ακολουθεί 2 διαφορετικές πορείες μείωσης, ανάμεσα στα πειράματα που διενεργήθηκαν με διαφορετικό απόβλητο. Ο ηλεκτρολύτης είναι εμφανές ότι δεν παίζει κάποιον ιδιαίτερο ρόλο, ενώ τα πειράματα με τη μεγαλύτερη αλατότητα παρουσιάζουν τη μικρότερη μείωση του COD. Άρα, συμπεραίνεται η διαφορετική σύσταση των 2 αποβλήτων. Στο αντίστοιχο διάγραμμα των ολικών φαινολών τα αποτελέσματα είναι αντίστοιχα με αυτά του COD (Διάγραμμα 5.8).



Διάγραμμα 5.8 μείωση συγκέντρωσης ολικών φαινολών συναρτήσει του χρόνου με σταθερή πυκνότητα ρεύματος 1,034 A/cm²

Οι τελικές μειώσεις των ολικών φαινολών για τα πειράματα που εμφανίζονται στο διάγραμμα 5.8 δίνονται στον πίνακα 5.4.

5.2.2 Κελί με άνοδο διαμαντιού (BDD)

Στον παρακάτω πίνακα παραθέτονται τα χαρακτηριστικά του επεξεργασμένου αποβλήτου για τα 8 πειράματα που διενεργήθηκαν στο συγκεκριμένο κελί (pH, χρώμα, TS, TSS, COD, ολικές φαινόλες). Την άνοδο διαμαντιού διαπέρασε ρεύμα έντασης 15Α και 30Α. Όλα τα πειράματα σε αυτό το κελί διενεργήθηκαν με το ίδιο απόβλητο.

Πίνακας 5.3 συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειραμάτων που διενεργήθηκαν στην άνοδο διαμαντιού

πείραμα	απομάκρυνση COD %	COD αρχικό (mg/l)	Απομάκρυνση TS %	αρχικό TS (g/l)	αρχικό TSS (g/l)	απομάκρυνση TSS %	ρΗ Μέσος όρος	χρώμα μείωση απορρόφησης %	TΡ αρχ (mg/L)	ΤΡ μείωση %
1	6,98	54450	50,48	62,1	2,8	0	6,633	6,59	1800	2,3
2	2,46	40500	60,54	51,5	2,6	76,92	6,944	15,28	1424	13,2
3	13,02	40300	48,51	60,7	2,4	58,33	6,393	24,22	1674,5	26,03
4	17,43	38150	23,94	47,6	1,4	57,14	0,881	88,71	1700,5	27,58
5	13,93	40550	13,8	41,3	0,8	25	1,364	91,56	1613,5	20,04
6	5,28	38800	40,44	53,4	1,4	14,28	6,961	33,67	1379	22,4
7	6,94	42450	30,24	53,9	1,8	44,44	6,189	47,33	1467	11,11
8	12,54	42650	13,23	42,3	2	50	3,603	44,34	1644,5	27,39

Στα πειράματα αυτά οι συνθήκες είναι ίδιες με τις αντίστοιχες συνθήκες του 1^{ου} κελιού εκτός από την πυκνότητα ρεύματος που έχει χαμηλώσει αισθητά.

5.2.2.1 Επίδραση πυκνότητας ρεύματος

Η πυκνότητα D επιδρά διαφορετικά σε κάθε πείραμα και σε αυτό το κελί. Στον πίνακα 5.4 παρουσιάζεται η ολική μείωση του COD και των ολικών φαινολών.

Πίνακας 5.4 σύγκριση ποσοστιαίας μείωσης COD και ολικών φαινολών με σταθερή συγκέντρωση [Cl⁻]

πυγγάτρτα		Αλατότητα 0,	.344 mol/L	Αλατότητα 0,689 mol/L		
οεύματος Δ/cm ²	ηλεκτρολύτης		μείωση ΤΡ			
peopatos A em		μείωση COD %	%	μείωση COD %	μείωση ΤΡ %	
0,214	HCl	HCI 9,8		6,94	1,2	
	NaCl					
0,428	HCl	13,93	20,04	17,43	27,58	
	NaCl	5,28	22,4	13,02	26,03	



Διάγραμμα 5.9 μείωση συγκέντρωσης COD συναρτήσει του χρόνου με σταθερή συγκέντρωση [Cl⁻] 0,344

Στο διάγραμμα 5.9 είναι εμφανής η διαφορά ηλεκτρολύτη. Συγκεκριμένα σε 2 πειράματα με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες αλλά με διαφορετικό ηλεκτρολύτη, το HCl αποδείχτηκε πιο αποτελεσματικό. Στο διάγραμμα των ολικών φαινολών (διάγραμμα 5.10) αντίθετα, υπάρχει μια διαφορά αποτελεσματικότητας στα πειράματα με μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος. Γεγονός πάντως είναι ότι η πυκνότητα ρεύματος σε μερικά πειράματα είναι αρκετά χαμηλή, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η απομάκρυνση ολικών φαινολών από το απόβλητο.



Διάγραμμα 5.10 μείωση συγκέντρωσης ολικών φαινολών συναρτήσει του χρόνου με σταθερή συγκέντρωση [Cl⁻] 0,344



Διάγραμμα 5.11 μείωση συγκέντρωσης COD συναρτήσει του χρόνου με σταθερή συγκέντρωση [Cl⁻] 0,689

Παρατηρείται η αναμενόμενη μείωση και στα 3 πειράματα που παραθέτονται στο διάγραμμα 5.11 με τον ηλεκτρολύτη να μην επιδρά πολύ στη μείωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου. Επαληθεύεται επίσης, η υποτονική επίδραση της μικρής πυκνότητας ρεύματος στη μείωση του COD. Στο διάγραμμα 5.12 παρατηρούνται τα ίδια για τις ολικές φαινόλες, με μηδαμινή μείωση τους στο πείραμα με τη μικρότερη πυκνότητα ρεύματος στις 3 ώρες.



Διάγραμμα 5.12 μείωση συγκέντρωσης ολικών φαινολών συναρτήσει του χρόνου με σταθερή συγκέντρωση [Cl⁻] 0,689

5.2.2.2 Επίδραση συγκέντρωσης [Cl⁻]

Στον πίνακα 5.5 παρουσιάζεται η ολική μείωση του COD και των ολικών φαινολών των πειραμάτων που συγκρίνονται.

συνκέντοωση [C[-]		πυκν. ρεύματος	; 0,214 A/cm²	πυκν. ρεύματος 0,428 A/cm²		
(mol/L)	ηλεκτρολύτης		μείωση ΤΡ			
(1101/2)		μείωση COD %	%	μείωση COD %	μείωση ΤΡ %	
0,172	HCl	12,54	27,39			
	NaCl					
0.244	HCl			13,93	20,04	
0,544	NaCl	9,8	11,11	5,28	22,4	
0 680	HCl			17,43	27,58	
0,089	NaCl	6,94	1,2	13,02	26,03	
1,034	HCl					
	NaCl	2,46	13,2			

Πίνακας Ε Ε σύνκοιση	ποσοστισίας	uciuanc	alucion	φαινολών	με σταθεοή	πυγνότητα	OCÚLIOTOC
	πουσοτιαίας	μειωσης	UNIKUV	ψαινολων	με στασερη	ποκνοτητά	ρευμαιός



Διάγραμμα 5.13 μείωση συγκέντρωσης COD συναρτήσει του χρόνου με σταθερή πυκνότητα ρεύματος 0,214 A/cm²

Το διάγραμμα 5.13 εμφανίζει την πολύ μικρή μείωση COD που συντελείται με τη μικρότερη πυκνότητα ρεύματος. Ο ηλεκτρολύτης παίζει σπουδαίο ρόλο καθώς το HCl φαίνεται να βοηθά περισσότερο την ηλεκτρόλυση, αν και εμφανίζεται στο πείραμα με τη μικρότερη συγκέντρωση [Cl⁻]. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και στο διάγραμμα 5.14, με τη διαφορά ότι οι ολικές φαινόλες εμφανίζουν μεγαλύτερη ολική μείωση συγκριτικά με το COD.



Διάγραμμα 5.14 μείωση συγκέντρωσης ολικών φαινολών συναρτήσει του χρόνου με σταθερή πυκνότητα ρεύματος 0,214 A/cm²

Στο διάγραμμα 5.15 παρατηρείται μία μεγαλύτερη μείωση του COD συγκριτικά με το διάγραμμα 5.12, στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκε NaCl ως ηλεκτρολύτης. Αυτό ίσως συμβαίνει λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας ρεύματος, όπου έχει καλύτερη επίδραση στην απόδοση. Το παραπάνω στοιχείο γίνεται περισσότερο εμφανές στο διάγραμμα 5.16 για τις ολικές φαινόλες, όπου παρατηρείται μία πολύ μεγαλύτερη μείωση στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκε NaCl ως ηλεκτρολύτης. Η συγκέντρωση [Cl⁻] σαφώς και έχει μικρότερη επίδραση από την πυκνότητα ρεύματος στους δείκτες που μελετώνται.



Διάγραμμα 5.15 μείωση συγκέντρωσης COD συναρτήσει του χρόνου με σταθερή πυκνότητα ρεύματος 0,428 A/cm²



Διάγραμμα 5.16 μείωση συγκέντρωσης ολικών φαινολών συναρτήσει του χρόνου με σταθερή πυκνότητα ρεύματος 0,428 A/cm²

5.2.3 Σύγκριση ηλεκτρολυτικών κελιών

Για να συγκρίνουμε τα ηλεκτρολυτικά κελιά στα οποία διενεργήθηκαν τα πειράματα, απαιτείται να τα αντιπαραβάλουμε σε παρόμοιες συνθήκες. Για το λόγο αυτό παραθέτουμε στα ίδια διαγράμματα πειράματα με ίσες συγκεντρώσεις [Cl⁻] και παρόμοιες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Οι πίνακες 5.6 και 5.7 εμφανίζουν τη μείωση COD και ολικών φαινολών των πειραμάτων που συγκρίνονται εδώ.

πυκνότητα		άνοδος Τί/	'Ta/Pt/Ir	άνοδος διαμαντιού		
οεύματος Δ/cm ²	ηλεκτρολύτης	Αλατότητα	Αλατότητα	Αλατότητα	Αλατότητα	
ρεσματός Αγ επ		0,344 mol/L	0,689 mol/L	0,344 mol/L	0,689 mol/L	
0,428	HCl	-	-	13,93%	17,43%	
	NaCl	-	-	5,28%	13,02%	
0,518	HCI	-	-	-	-	
	NaCl	4%	16,47%	-	-	

Πίνακας 5.6 ολική μείωση COD των πειραμάτων που συγκρίνονται στις 2 ανόδους

Πίνακας 5.7 ολική μείωση ολικών φαινολών των πειραμάτων που συγκρίνονται στις 2 ανόδους

πικνότητα		άνοδος Τί/	'Ta/Pt/Ir	άνοδος διαμαντιού		
	ηλεκτρολύτης	Αλατότητα	Αλατότητα	Αλατότητα	Αλατότητα	
ρεσματός Αγτιπ		0,344 mol/L	0,689 mol/L	0,344 mol/L	0,689 mol/L	
0,428	HCl			20,04%	27,58%	
	NaCl			22,40%	26,03%	
0,518	HCI					
	NaCl	47%	30,73%			



Διάγραμμα 5.17 μείωση συγκέντρωσης COD συναρτήσει του χρόνου για σταθερή συγκέντρωση [Cl⁻] 0,689

Το COD επηρεάζεται από το είδος ηλεκτρολύτη στην άνοδο διαμαντιού, καθώς το HCl εμφανίζεται ικανότερο να μειώσει το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο, όπως φαίνεται στον πίνακα 5.6 και στα διαγράμματα 5.17 και 5.18. Επίσης, τα 3 πειράματα που συγκρίνονται διενεργήθηκαν με το ίδιο απόβλητο. Τα πειράματα που διεξήχθησαν με NaCl μειώνουν ελάχιστα το COD, ενώ η απόδοση και των 2 κελιών δεν είναι μεγάλη. Μεγάλο ρόλο σε αυτό παίζει το γεγονός ότι ο κατσίγαρος ηλεκτρολύθηκε χωρίς αραίωση.



Διάγραμμα 5.18 μείωση συγκέντρωσης COD συναρτήσει του χρόνου για σταθερή συγκέντρωση [Cl⁻] 0,344

Στον πίνακα 5.7 και στα διαγράμματα 5.19 και 5.20 είναι φανερό ότι οι ολικές φαινόλες επηρεάζονται περισσότερο από την πυκνότητα ρεύματος που είναι μεγαλύτερη στην άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir. Στα ίδια διαγράμματα, στο πείραμα που διενεργήθηκε με πυκνότητα ρεύματος 0,518 A/cm², το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε στην άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir είναι διαφορετικό από αυτό που χρησιμοποιήσαμε για τα άλλα 2 πειράματα. Η άνοδος διαμαντιού φαίνεται ότι δεν μπορεί να διασπάσει περισσότερο τις ολικές φαινόλες του αναραίωτου κατσίγαρου. Αυτό ίσως οφείλεται και στο γεγονός ότι δεν είναι δυνατή η αύξηση έντασης ρεύματος πάνω από τα 30 Α. Η διακύμανση της θερμοκρασίας στα 2 κελιά ήταν διαφορετική. Στην άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir είχε εύρος 25-45 °C, ενώ στην άνοδο διαμαντιού 14-30 °C. Στην άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir η τάση κυμάνθηκε μεταξύ 5,5 V και 22 V, όπου έφτασε σε ορισμένα πειράματα. Αντίστοιχα, στην άνοδο διαμαντιού η τάση κυμάνθηκε μεταξύ 14 V και 30 V. Η τάση είναι μία ένδειξη οξείδωσης των ρύπων μέσω της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας.



Διάγραμμα 5.19 μείωση συγκέντρωσης ολικών φαινολών συναρτήσει του χρόνου για σταθερή συγκέντρωση [Cl⁻] 0,344

Ένα συμπέρασμα που βγήκε και πριν, άλλα φαίνεται καθαρά και στα διαγράμματα 5.19 και 5.20, είναι η μεγαλύτερη μείωση των ολικών φαινολών συγκριτικά με το COD. Βέβαια, δεν υπήρξε πλήρης αποδόμιση, κάτι το οποίο θα ήταν πιθανό με μία αραίωση του κατσίγαρου.



Διάγραμμα 5.20 μείωση συγκέντρωσης ολικών φαινολών συναρτήσει του χρόνου για σταθερή συγκέντρωση [Cl⁻] 0,689

5.2.4 Κατανάλωση ενέργειας

Η ενέργεια δίνεται από τη σχέση (15).

Ε=Ρ/t (15), όπου

Ε: ενέργεια (Joule)

P: ισχύς (Watt)

t: χρόνος (sec)

Η ισχύς Ρ ισούται με

P=V*I (16), όπου

V: τάση ρεύματος (V)

Ι: ένταση ρεύματος (Α)

(Παύλος Γεωργιλάκης, Ηλεκτρικά Κυκλώματα, 2005)

Από αυτές τις 2 σχέσεις υπολογίζεται η ενέργεια που δαπανήθηκε για το κάθε πείραμα και παρουσιάζεται στους πίνακες 5.8 και 5.9.

πείραμα	I (A)	V (μέσος όρος)(V)	P (W)	E (joule)
1	30	7,33	219,9	0,020361
2	30	6,76	202,8	0,018778
3	60	9,5	570	0,052778
4	60	5,92	355,2	0,032889
5	60	11,52	691,2	0,064
6	60	15,47	928,2	0,085944
7	30	8,06	241,8	0,022389
8	30	10,23	306,9	0,028417

Πίνακας 5.8 ενέργεια που καταναλώθηκε στα πειράματα που διεξήχθησαν στην άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir

Πίνακας 5.9 ενέργεια που καταναλώθηκε στα πειράματα που διεξήχθησαν στην άνοδο διαμαντιού

		V (μέσος		
πείραμα	I (A)	όρος)(V)	P (W)	E (joule)
1	15	16,48	247,2	0,022889
2	15	15,08	226,2	0,020944
3	30	20,74	622,2	0,057611
4	30	15,81	474,3	0,043917
5	30	21,06	631,8	0,0585
6	30	24,4	732	0,067778
7	15	17,53	262,95	0,024347
8	15	19,8	297	0,0275

Παρατηρούμε από τους πίνακες 5.8 και 5.9 μία ελάχιστη διαφορά στην κατανάλωση ενέργειας. Συγκεκριμένα, τα πειράματα της ανόδου διαμαντιού εμφανίζουν συνολική κατανάλωση ενέργειας 0,3234 Joule, ενώ τα πειράματα της ανόδου Ti/Ta/Pt/Ir δαπάνησαν συνολικά 0,3255 Joule.

Παρακάτω υπολογίζεται η στιγμιαία απόδοση ρεύματος (ICE) για κάθε πείραμα, με την εξής σχέση (electrochemical treatment fundamentals.pdf):

ICE_{COD}=
$$\frac{4FV}{I} \frac{[(COD)_t - (COD)_{t+\Delta t}]}{\Delta t}$$
, όπου

F: 96485 C mol⁻¹

V: όγκος αποβλήτου που ηλεκτρολύεται (m³)

Ι: ένταση ρεύματος (A)

COD: χημικώς απαιτούμενο οξυγόνου (mol $O_2 m^{-3}$)

Δt: χρόνος ηλεκτρόλυσης

πείραμα	CODt	COD _{t+∆t}	V		ICE _{COD}
1	879,68	742,18	0,008	30	1,31
2	1151,56	1009,37	0,007	30	1,18
3	1407,81	1173,43	0,0075	60	1,04
4	1407,81	1153,25	0,007	60	1,06
5	1531,25	568,75	0,007	60	4,01
6	1395,31	467,18	0,007	60	3,86
7	1365,62	1140,62	0,007	30	1,87
8	1232,81	945,31	0,007	30	2,39

Πίνακας 5.10 υπολογισμός στιγμιαίας απόδοσης ρεύματος για την άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir

Πίνακας 5.11 υπολογισμός στιγμιαίας απόδοσης ρεύματος για την άνοδο διαμαντιού

πείραμα	CODt	$\text{COD}_{t+\Delta t}$	V	I	ICE _{COD}
1	1326,56	1234,37	0,007	15	1,53
2	1265,62	1234,37	0,007	15	0,52
3	1259,37	1095,31	0,007	30	1,36
4	1192,18	984,37	0,007	30	1,73
5	1267,18	1090,62	0,007	30	1,47
6	1212,5	1148,43	0,007	30	0,53
7	1701,56	1534,37	0,007	15	2,78
8	1332,81	1165,62	0,007	15	2,78

Παρατηρούμε ότι η άνοδος Ti/Ta/Pt/Ir εμφανίζει συγκριτικά καλύτερη στιγμιαία απόδοση ρεύματος, γεγονός που σημαίνει ότι λειτούργησε καλύτερα στην οξείδωση των ρύπων.

5.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

- Οι διεργασίες πριν την ηλεκτροχημική επεξεργασία (κοσκίνισμα, φυγοκέντριση, διήθηση) μειώνουν αρκετά τις ολικές φαινόλες, το COD και τα ολικά στερεά.
- Οι παραπάνω δείκτες δεν υφίστανται την επιθυμητή μείωση εξαιτίας της έλλειψης αραίωσης του αποβλήτου κατά τη χρονική διάρκεια που διενεργήθηκε η ηλεκτρόλυση (3 hr).
- Το HCl επηρεάζει την ηλεκτρόλυση στην άνοδο διαμαντιού και επιδρά καλύτερα στο COD σε σχέση με τον έτερο ηλεκτρολύτη (NaCl).
- Η πυκνότητα ρεύματος στην άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir είναι εν δυνάμει μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της ανόδου διαμαντιού, με αποτέλεσμα την καλύτερη οξείδωση του αποβλήτου.
- Η διαφορετική σύσταση των 2 αποβλήτων είχε επίδραση στα αποτελέσματα που εξήχθησαν, καθώς οι μειώσεις διαφόρων δεικτών σε πειράματα αντίστοιχων συνθηκών ποικίλουν.
- Η ηλεκτροχημική επεξεργασία σε υγρά απόβλητα ελαιουργείου μειώνει αρκετά τις ολικές φαινόλες και το COD, που είναι οι 2 κύριοι δείκτες που μελετήθηκαν. Με τη συνδρομή και άλλων διεργασιών, κυρίως βιολογικών, μπορεί να γίνει αποτελεσματικότερη η μείωση του ρυπαντικού φορτίου.
- Η στιγμιαία απόδοση της έντασης του ρεύματος είναι μεγαλύτερη στην άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir, κάτι που δείχνει ότι η ηλεκτρόλυση στη συγκεκριμένη άνοδο είναι αποτελεσματικότερη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. <u>www.mymethana.gr</u>
- 2. Κόττα Ευθυμία, 2005, Ηλεκτρολυτική απομάκρυνση φαινολών από υγρά απόβλητα ελαιουργείων: (2-28)
- Γκότση Μαρίνα, 2004, προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτροχημική οξείδωση: (6-21),(31-49), (57-69)
- 4. <u>www.internationaloliveoil.org</u>
- 5. www.nea.gr/popular/docs1/tessera.pdf
- FAIR CT96-1420, Annex A2, Project Improlive, Final report, 2000. Improvements of treatments and validation of the liquid-solid Waste from the two-phase olive oil extraction. <u>http://www.nf-</u> <u>2000.org/publications/f1420fin.pdf</u>
- Vlyssides A. G., Loizides M., Karlis P. K., (2003), «Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by – products», Journal of Cleaner Production, 12
- 8. Adhoum N. & L. Monser, (2004), «Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation», Chemical Engineering and Processing
- Γιδαράκος Ευάγγελος, 2006, Επικίνδυνα απόβλητα, διαχείριση, επεξεργασία, διάθεση, 57-62, 241, 327, 399.
- 10. electrol.htm
- 11. Efi Kotta, Nicolas Kalogerakis, Dionissios Mantzavinos, 2007, the effect of solids on the electrochemical treatment of olive mill effluents, 505-506.
- 12. Apostolos Giannis, Michael kalaitzakis, Evan Diamantopoulos, 2007, electrochemical treatment of olive mill wastewater, 665.
- 13. N.P Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, N. Kalogerakis, electrochemical disinfection of secondary treated municipal wastewater over boron doped diamond electrodes.
- 14. Γεωργιλάκης Παυλος, 2005, Ηλεκτρικά κυκλώματα, 16.
- 15. electrochemical treatment fundamentals.pdf