Μελέτη αναερόβιας βιοαποδόμησης υγρών αποβλήτων υψηλού COD με ηλεκτρολυτική προεπεξεργασία

Μαρία Πατώνη Γεωπόνος Μ.Sc

Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείο Κρήτης Επιβλέπων: Καθ. Νικόλαος Καλογεράκης

Περίληψη

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκε ο συνδυασμός φυσικοχημικής προεπεξεργασίας και αναερόβιας διεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, από τριφασικό ελαιοτριβείο σε πειράματα που διεξήχθησαν στο εργαστήριο. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ηλεκτρόλυσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων με στόχο την απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων (TPh) οι οποίες θεωρούνται τοξικές για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Διερευνήθηκαν 16 διαφορετικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης με δυο διαφορετικά ηλεκτρολυτικά κελιά (BBD and Ti/Ta/Pt/Ir) και εκτιμήθηκαν τα αποτελέσματα σε ενεργειακή βάση. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των CI και της πυκνότητας ρεύματος σε διαφορετικές τιμές pH, στην απόδοση της ανόδου, στην ενεργειακή κατανάλωση, στην ειδική ενεργειακή κατανάλωση, στην απομάκρυνση του COD, στην απομάκρυνση των TPh και των στερεών. Τα CI προέρχονται από το NaCl ή το HCl που χρησιμοποιήθηκαν ωε ηλεκτρολύτες. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης COD, TPh, ολικών στερεών (TS) και ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στην αποδοτικότητα της μεθόδου ως προεπεξεργασία του υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείων (YAE) για την απομάκρυνση των TPh με τη μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση. Η πυκνότητα ρεύματος καθώς και η συγκέντρωση των χλωροϊόντων αποδείχθηκαν σημαντικές παράμετροι για την απομάκρυνση των φαινολών και για την ενεργειακή κατανάλωση. Η απομάκρυνση των φαινολών επηρεάζεται από τις συνθήκες του πειράματος και τα γαρακτηριστικά του αποβλήτου. Η μέγιστη απομάκρυνση TPh (ίση με 1150 mg/L) για 3 ώρες ηλεκτρόλυσης μη αραιωμένου YAE με το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir, επιτεύχθηκε συνθήκες 0,342 M Cl⁻, 1,034 A/cm² πυκνότητα ρεύματος σε pH 7, ενώ η χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση (ίση με 8,98 kWh/kgCODr) για 3 ώρες ηλεκτρόλυση με μη αραιωμένο YAE επιτεύχθηκε σε συνθήκες 0,342 M Cl⁻ και 1,034 A/cm² πυκνότητα ρεύματος σε pH 1,1 (με 844 mg/L απομάκρυνση TPh). Όσον αφορά το ηλεκτρόδιο BDD, ο παράγοντας πυκνότητα ρεύματος μελετήθηκε σε γαμηλότερα επίπεδα, διότι δεν επιτρέπεται κατασκευαστικά μεγαλύτερη ένταση ρεύματος. Έτσι, η μέγιστη απομάκρυνση TPh (ίση με 469 mg/L) για 3 ώρες ηλεκτρόλυσης μη αραιωμένου YAE με το ηλεκτρόδιο BDD επιτεύγθηκε σε συνθήκες 0.684 M Cl⁻ και 0.428 A/cm² πυκνότητα ρεύματος σε όξινο pH ίσο με 0,9, ενώ η χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση (ίση με 10 kWh/kgCODr) για 3 ώρες ηλεκτρόλυση με μη αραιωμένο YAE επιτεύχθηκε σε συνθήκες 0,342 M Cl⁻ και 0.214 A/cm² πυκνότητα ρεύματος και pH 6.2 (με 163 mg/L απομάκρυνση TPh).

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν αναερόβια πειράματα διαλείποντος έργου για τη διερεύνηση συνθηκών εγκλιματισμού της βιομάζας με στόχο τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της αναερόβιας επεξεργασίας ΥΑΕ, με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου. Κάποια πειράματα οργανώθηκαν για τον έλεγχο των παραμέτρων που επηρεάζουν την αύξηση της βιομάζας και ενισχύουν την παραγωγή βιοαερίου, όπως η σύσταση του θρεπτικού υποστρώματος, η παρουσία του παράγοντα HS - CoM, το μίγμα λιπαρών οξέων και η θερμοκρασία. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση του παράγοντα F/M (mg COD θρεπτικού

υποστρώματος /mg TSS βιομάζας) στην παραγωγή του βιοαερίου και την απόδοση της διεργασίας ως κύρια τεχνολογία απορρύπανσης του ΥΑΕ. Δύο πειραματικά σύνολα οργανώθηκαν για τη μελέτη της επίδοσης της βιομάζας στην αποδόμηση διαλύματος ΥΑΕ με αραίωση αποβλήτου 1/150 και 1/25 με τιμές F/M 0,27 - 2,94 και 4,68 - 19,6 αντίστοιχα.

Η επίδραση του παράγοντα F/M στην επίδοση της βιομάζας εκτιμήθηκε με τον υπολογισμό δεικτών βιοαποδόμησης όπως η παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα βιομάζας (mL/mg TSS), η παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα COD που απομακρύνεται (mL/mg CODr) και η δραστικότητα βιομάζας σε COD που απομακρύνεται ανά μονάδα βιομάζας (mg CODr/ mg TSS).

Η μεταχείριση που έδωσε την υψηλότερη δραστικότητα εμβολίου επωάστηκε με διηθημένο YAE, με συγκέντρωση 60 mg/L TPh και μίγμα λιπαρών οξέων. Επιπλέον είχε αναλογία F/M 19,6 και 0,547 g/L TSS συγκέντρωση βιομάζας. Έπειτα από 20 ημέρες η δραστικότητα εμβολίου ήταν ίση με 4,09 mL/g TSS βιομάζας και στο τέλος, τη 54η ημέρα, απομακρύνθηκε 9860 mg/L COD με τελική συγκέντρωση COD ίση με 760 mg/L. Από τις μεταχειρίσεις που επωάστηκαν με ηλεκτρολυμένο YAE η μεγαλύτερη δραστικότητα βιομάζας επιτεύχθηκε όταν επωάστηκα με ηλεκτρολυμένο YAE η μεγαλύτερη δραστικότητα βιομάζας επιτεύχθηκε όταν επωάστηκε παρουσία μίγματος λιπαρών οξέων με αναλογία F/M 11 και 0,876 g/L TSS συγκέντρωση βιομάζας. Το ηλεκτρολυμένο YAE περιείχε 44 mg/L TPh και 0,629 g/L Na⁺ επιπλέον σε σχέση με το ανεπεξέργαστο. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκε χρόνος εγκλιματισμού ίσος με 25 ημέρες, ενώ στο τέλος των 54 ημερών απομακρύνθηκαν 8533 mg/L COD με την τελική συγκέντρωση COD να είναι ίση με 867 mg/L και τη δραστικότητα εμβολίου ίση με 2,09 mL/g TSS βιομάζας.

Επιπλέον μελετήθηκε η στρατηγική εγκλιματισμού της βιομάζας τόσο παρουσία διηθημένου ΥΑΕ όσο και προεπεξεργασμένου με ηλεκτρόλυση ΥΑΕ, η οποία περιλαμβάνει

ανακαλλιέργεια της βιομάζας με σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του αποβλήτου και των τοξικών ουσιών που περιέχει.

Τέλος, οργανώθηκαν πειράματα για τη σύγκριση βιομάζας που εγκλιματίστηκε στο εργαστήριο με βιομάζα που προήλθε από τις εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων στα Χανιά, για την επίδοσή τους στην απορρύπανση προ-επεξεργασμένου ΥΑΕ. Μελετήθηκε η επίδοση της εγκλιματισμένης βιομάζας, της μη εγκλιματισμένης βιομάζας καθώς και μίγματος εγκλιματισμένης με μη εγκλιματισμένη βιομάζα σε αναλογία 12/33,7 και εφαρμόστηκε η στρατηγική εγκλιματισμού που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο. Το πείραμα αυτό είχε διάρκεια 216 ημέρες και στο τέλος του πειράματος η εγκλιματισμένη βιομάζα στο εργαστήριο είχε δραστικότητα εμβολίου ίση με 9,2 mL/g*TSS*day κατά μέσο όρο παρουσία ιόντων νατρίου σε συγκέντρωση 1,585 g/L Na⁺ και 7 g/L TSS βιομάζα. Η μη εγκλιματισμένη βιομάζα είχε δραστικότητα εμβολίου ίση με 2,1 mL/g*TSS*day κατά μέσο όρο παρουσία ιόντων νατρίου σε συγκέντρωση 0,789 g/L Na⁺ και 7,3 g/L TSS βιομάζα. Συνεπώς κατάλληλα εγκλιματισμένη βιομάζα μπορεί να αποδομήσει με επιτυχία ηλεκτρολυτικά προ-επεξεργασμένο ΥΑΕ

Τα αποτελέσματα των εργασιών ήταν ενθαρρυντικά από την εφαρμογή του συνδυασμού των δυο τεχνικών. Η ηλεκτρόλυση των ΥΑΕ με ηλεκτρολύτη NaCl δίνει επεξεργασμένο απόβλητο με χαμηλά επίπεδα φαινολών και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Το επεξεργασμένο απόβλητο χρήζει περαιτέρω επεξεργασίας, διότι εξακολουθεί να έχει υψηλό οργανικό φορτίο ενώ έχει επιπλέον υψηλά επίπεδα νατρίου, εξαιτίας της παρουσίας ηλεκτρολύτη. Η εγκλιματισμένη βιομάζα στο εργαστήριο αναπτύχθηκε με σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του αποβλήτου στο θρεπτικό υπόστρωμα. Η εγκλιματισμένη βιομάζα

ηλεκτρολυμένο με NaCl YAE, με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου ακόμη και σε υψηλή συγκέντρωση ιόντων νατρίου.

Study of anaerobic biodegradation of high COD wastewater with electrolytic pretreatment

Patoni Maria

Agronomist M.Sc

Laboratory of Biochemical Engineering and Environmental Biotechnology Department of Environmental Engineering Technical University of Crete Supervisor: Prof. Nikolaos Kalogerakis

Abstract

This work studied the combination of physicochemical pretreatment and anaerobic digestion of olive mill wastewaters (OMW) of a three phase centrifuge system in experiments that were carried out in the laboratory. Electrolytic experiments with undiluted olive mill wastewaters were carried out with two different electrolytic devices aiming at the removal of the phenolic fraction that is considered toxic for the anaerobic microorganisms. Different conditions of electrolysis were investigated with two electrolytic cells (BBD and Ti/Ta/Pt/Ir) and the results were evaluated in energy consumption base. It was found that the removal of the phenolic fraction (TPh) is affected by the experimental conditions and the characteristics of the waste.

In specific, it was studied the effect of Cl⁻ concentration and current density at different pH on energy consumption, specific energy consumption, CODr, TPhr and TSSr. The Cl⁻ derive either from NaCl or HCl which were used as electrolytes. In addition, it was studied the effect of initial COD, TPh, TS and TSS on the efficiency of the method in order to evaluate it as a pretreatment step of OMW for the removal of TPh at the least energy expense. Current density as well as Cl⁻ concentration greatly affected the removal of phenols and energy consumption. Phenols' removal is affected by the experimental conditions and the characteristics of the waste.

The greatest TPh removal (equal to 1150 mg/L) after three hours electrolysis of undiluted OMW with Ti/Ta/Pt/Ir anode, was achieved when CI⁻ concentration was 0,342 M at1,034 A/cm² current density and neutral pH. The lowest energy consumption (equal to 8,98 kWh/kgCODr) was achieved at the end of three hours of electrolysis with undiluted OMW and Ti/Ta/Pt/Ir anode when CI⁻ concentration was 0,342 M at1,034 A/cm² current density and acidic pH (equal to 1,1), with 844 TPh removal. As for BDD electrode, the factor current density was studied at lower levels comparing to the Ti/Ta/Pt/Ir electrode, due to manufacturing constraints. The greatest TPh removal (equal to 469 mg/L) after three hours 0,684 M at 0,428 A/cm² current density and acidic pH (equal to 10 kWh/kgCODr) was achieved at the end of three hours of electrolysis with undiluted OMW with BDD anode, was achieved at the end of three hours of electrolysis with undiluted OMW and BDD anode when CI⁻ concentration was 0,342 M at 0,214 A/cm² current density and pH equal to 6,2 with 163 mg/L TPh removal.

Furthermore, batch anaerobic experiments were organized in order to investigate different conditions of biomass acclimatization. The aim of the anaerobic experiments was the optimization of anaerobic treatment of OMW, with simultaneous production of biogas. Experiments were set up to investigate the parameters that control biomass growth and enhance biogas production, such as culture medium, the presence of HS – CoM, fatty acid mixture and temperature. Moreover, it was explored the influence of the factor F/M (Food/Microorganism - mg COD culture medium /mg TSS biomass) in biogas production and efficiency of anaerobic digestion as the main degradation technology of OMW.

Thus two experimental sets were organized to study the biomass degrading efficiency of diluted OMW with water at two areas of F/M. One set of experiments had 1/150 dilution of waste with initial F/M in the range of 0,27 - 2,94 and the other set was run at 1/25 dilution of waste with initial F/M in the range of 4,68 - 19,6.

Thus biodegradation indexes such as biogas production per unit of biomass (mL/mg TSS), biogas production per unit of COD removed (mL/mg CODr) and COD removed per unit of biomass (mg CODr/ mg TSS) were estimated in order to evaluate the influence of F/M ratio.

The greatest seed degradability was given by the treatment that was incubated with filtered OMW at 60 mg/L initial TPh concentration and fatty acids mixture, with 19,6 F/M and 0,547 g/L TSS biomass concentration thus after 54 days it was achieved 9860 mg/L COD destruction with final concentration of COD equal to 760 mg/L while during the first 20 days of incubation seed biodegradability reached 4,09 mL/g TSS. On the other hand, the treatments that where incubated with electrolyzed OMW, with 44 mg/L initial TPh concentration and 0,629 g/L additional concentration of Na⁺ ions comparing to the filtered reached the greatest biomass degradability. The cultures were incubated in the presence of fatty acids mixture with 11 F/M ratio and 0,876 g/L TSS biomass concentration. In this case the lag phase was apparent and equal to 25 days, while in the end of 54 days there were degraded 8533 mg/L COD with 867 mg/L final COD concentration and 2,09 mL biogas production per gram (TSS) of biomass.

Additionally the acclimatization strategy of biomass was studied both in the presence of filtered and electrolyzed OMW, which includes recultivation of biomass with gradual increase of the waste and its toxic substances in the growth medium.

Finally there were organized experiments for the comparison between the biomass that was acclimatized in the laboratory and the biomass that emanated from the installations of biological treatment of urban sewages in Chania. They were evaluated in performance at several combinations of stress factors in the presence of electrolyzed olive mill wastewaters. It was studied the performance of the non acclimatized biomass s well as the mixture's biomass which was comprised of acclimatized and non acclimatized biomass, with 12/33,7 volume ratio. It was applied the same acclimatization strategy that was developed in the laboratory. This experiment lasted 216 days and at the end the acclimatized biomass exhibited 9,2 mL/g*TSS*day biomass degradability in the presence of 1,585 g/L Na⁺ concentration and 7 g/L (TSS) biomass concentration. The non acclimatized biomass produced 2,1 mL biogas per g*TSS*day (biomass degradability) in the presence of 0,789 g/L Na⁺ concentration and 7,3 g/L (TSS) biomass concentration. In conclusion, suitably acclimatized biomass is capable of degrading successfully electrolyzed OMW even at elevated concentrations of sodium ions.

The results from the application of these two techniques were encouraging for the exploitation of olive mill wastewater, which is toxic for the environment, for the production of energy in the form of biogas. OMW electrolysis with the aid of NaCl produces a treated wastewater which can be anaerobically degraded from acclimatized biomass, by gradual increase of the waste's concentration in the growth medium.

ΠΑΤΩΝΗ ΜΑΡΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ		14
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ		15
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ		19
ΠΙΝΑ		
<u>1 E</u>	ΙΣΑΓΩΓΗ	23
1.1	ΥΓΡΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ - ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ	24
1.1.1	Ηλεκτροχημική επεξεργασια	34
1.1.2	Αναεροβία αποδομήση ΥΑΕ	38
1.1.3	Βισενεργεία - Βισκαύσιμα	56
1.2	Σκοπος	58
1.2.1	Ηλεκτρολυτική προεπεξεργασιά	58
1.2.2	Αναεροβία αποδομήση	58
1.3	Καινοτομία διδακτορικής διατριβής	59
2 Y	ΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	61
2.1	ΥΓΡΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ	61
2.2	BIOMAZA	61
2.3	ΟΡΕΠΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ	62
2.4	Εργαστηριακός Εξοπλισμός	64
2.4.1	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	64
2.4.2	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ	65
2.4.3	Αναεροβίες φιάλες - Θαλαμός επωάσμα	67
2.4.4	Метрнхн рН	68
2.4.5	Μετρήση Μαζας	69
2.5	Πειραματικός Σχεδιάσμος	69
2.5.1	Ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία	70
2.5.2	Αναεροβία Επεξεργασία	70
2.5.2.1 Παράγοντες εγκλιματισμού - 1 ^{°ς} και 2 ^{°ς} Πειραματικός σχεδιασμός		70
2.5.2	.2 Στρατηγική εγκλιματισμού - 3°ς και 4°ς Πειραματικός σχεδιασμός	71
2.5.2	.3 Εφαρμογή στρατηγικής εγκλιματισμού - 5°ς Πειραματικός σχεδιασμός	75
2.6	Αναλυτικές Μεθοδοί	79
2.6.1	ΧΗΜΙΚΩΣ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD)	79
2.6.2	Ολικές Φαινολές (ΤΡΗ)	80
2.6.3	Ολικά Στέρεα (TS), Ολικά Αιωρούμενα Στέρεα (TSS)	81
2.6.4	Χρωμα	81
2.6.5	Огкометрікн Метрнън Віоаеріоу	81
2.7	Στατιστική Επεξεργασια	82
2.8	Δεικτες ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑΣ – ΑΠΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ	84
2.8.1	Ειδική Ενεργειακή Καταναλώση (ΕΕΚ - SEC)	84
2.8.2	Ενεργειακή Καταναλώση	84

$\Delta I \Delta A KTOPIKH \, \Delta I A TPIBH$

2.8.3	Απόδοση ανόδολ	85
2.8.4	Βιοαποδομησιμοτητά	85
2.8.4.1	Δείκτης δραστικότητας βιομάζας (αποδόμησης υποστρώματος)	85
2.8.4.2	Δείκτης δραστικότητας βιομάζας (παραγωγής βιοαερίου)	85
2.8.4.3	Δείκτης παραγωγής βιοαερίου mL/mgCOD απομάκρυνσης	86

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

<u>87</u>

3.1 Διήθηση ΥΑΕ	87
3.2 Ηλεκτροχημική Οξείδωση	87
3.2.1 Συγκρίση των δύο ηλεκτροχημικών σύστηματών	93
3.2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ YAE ME TI/TA/PT/IR ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ	94
3.2.2.1 Επίδραση πυκνότητας ρεύματος	97
3.2.2.2 Επίδραση συγκέντρωσης χλωροϊόντων	97
3.2.2.3 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης COD και TPh	_ 100
3.2.2.4 Επίδραση pH	_ 101
3.2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ YAE ME BDD ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ	_ 101
3.2.3.1 Επίδραση πυκνότητας ρεύματος	_ 103
3.2.3.2 Επίδραση συγκέντρωσης χλωροϊόντων	_ 104
3.2.3.3 Επίδραση pH	_ 107
3.2.3.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης TS	_ 109
3.2.4 ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	_ 109
3.2.5 ΜΟΝΤΕΛΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	_ 111
3.3 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	_ 126
3.3.1 1° ΣΕΤ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΣΧΕΔΙΟΥ – ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΓΚΛΙΜΑΤΙΣΜΟΥ Ι	_ 126
3.3.1.1 Επίδραση θερμοκρασίας επώασης στο χρόνο εγκλιματισμού	_ 126
3.3.1.2 Επίδραση θερμοκρασίας στον αθροιστικό όγκο παραγόμενου βιοαερίου	_ 126
3.3.1.3 Επίδραση ποσότητας βιομάζας/εμβολίου στον αθροιστικό όγκο παραγόμενου βιοαερ	νίου
και στο χρόνο εγκλιματισμού	_ 126
3.3.1.4 Επίδραση αρχικού COD στην ποσοστιαία απομάκρυνση COD	_ 129
3.3.1.5 Επίδραση θρεπτικού παράγοντα HS-Co-M στον αθροιστικό όγκο παραγόμενου βιοαε	ວໂດບ,
στην ποσοστιαία απομάκρυνση COD και στην παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα απομάκρυνση	١S
COD 129	
3.3.1.6 Επίδραση ΥΑΕ στον αθροιστικό όγκο παραγόμενου βιοαερίου	_ 131
3.3.1.7 Επίδραση ηλεκτρολυτικής προ-επεξεργασίας ΥΑΕ	_ 131
3.3.2 2° σετ πειραματικού σχεδιού – Διερεύνηση σύνθηκών εγκλιματισμού ΙΙ	_ 132
3.3.2.1 Επίδραση λιπαρών οξέων στον αθροιστικό όγκο παραγόμενου βιοαερίου	_ 134
3.3.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης COD στην ποσοστιαία απομάκρυνση COD και στην	
αθροιστική παραγωγή βιοαερίου	_ 134
3.3.2.3 Επίδραση ηλεκτροχημικής προ-επεξεργασίας ΥΑΕ στην αναερόβια επεξεργασία	_ 136
3.3.3 3° ΣΕΤ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ – ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ ΕΓΚΛΙΜΑΤΙΣΜΟΥ	_ 138
3.3.3.1 Επίδραση εγκλιματισμού βιομάζας με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα	_ 141
3.3.3.2 Επίδραση εγκλιματισμού βιομάζας απουσία ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα	_ 145

3.3.3 Επίδραση της αναλογίας F/M στη δραστικότητα της βιομάζας 1		
3.3.4 4° ΣΕΤ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ – ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ ΕΓΚΛΙΜΑΤΙΣΜΟΥ	152	
3.3.4.1 Επίδραση εγκλιματισμού βιομάζας με διηθημένο ΥΑΕ παρουσία λιπα	αρών οξέων 153	
3.3.4.2 Επίδραση εγκλιματισμού βιομάζας με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ παρουσία	α λιπαρών οξέων_ 157	
3.3.4.3 Επίδραση F/M στους δείκτες βιοαποδόμησης	160	
3.3.5 5° ΣΕΤ ΑΝΑΕΡΟΒΙΩΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ - ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΜΙΞ	Η ΕΜΒΟΛΙΩΝ ΑΠΟ	
ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΧΑΝΙΩΝ – ΕΓΚΛΙΜΑΤΙΣΜΕΝΗ ΛΑΣΠΗ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ	163	
3.3.5.1 Επίδραση παράγοντα καταπόνησης - ήπια χαμηλή θερμοκρασία	164	
3.3.5.2 Επίδραση συνδυασμένης καταπόνησης :πολύ χαμηλή θερμοκρασία-υψηλή αλατότητα 1		
4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	173	
4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	173	
<u>4</u> <u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u> 4.1 Διήθηση	<u>173</u> 173	
 <u>4</u> ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 4.1 Διήθηση 4.2 Ηλεκτρολυτική προ-επεξεργασια 	173 173 173	
<u>4</u> ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 4.1 Διήθηση 4.2 Ηλεκτρολυτική προ-επεξεργασια 4.3 Αναεροβία Επεξεργασια	173 173 173 175	
<u>4</u> ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 4.1 Διήθηση 4.2 Ηλεκτρολυτική προ-επεξεργασία 4.3 Αναεροβία Επεξεργασία 4.4 Προοπτικές και ερευνητικές προτάσεις	173 173 173 173 175 176	
<u>4</u> ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 4.1 ΔΙΗΘΗΣΗ 4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΠΡΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ 4.3 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ 4.4 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	173 173 173 173 175 176	

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1-1 Διάγραμμα ροής C και ηλεκτρονίων διαμέσου των διαφόρων τροφικών ομάδων μικροοργανισμ εμπλέκονται στην αναερόβια αποδόμηση πολύπλοκων οργανικών υποστρωμάτων (προσαρμογή από Schink	ιών που :, 1997) 41
Εικόνα 1-2 Βιοχημικό μονοπάτι παραγωγής μεθανίου, με το Η ₂ ως ηλεκτρονιοδέκτη και πηγή άνθρακα το με πηγή άνθρακα το οζικό οζύ: →, με πηγή άνθρακα C1 μεθυλιωμένες ενώσεις: – →[Reeve, 1997, Baptes al., 2005]	$CO_2: \rightarrow$, ste et
Εικόνα 1-3 Προτεινόμενος τρόπος σύνδεσης των εμπλεκόμενων συνενζύμων στο μηχανισμό δράσης της με	θυλο -
CoM αναγωγάσης στο τελευταίο βήμα παραγωγής μεθανίου [Ermler et al., 1997, Ferry, 1999]	46
Εικόνα 2-1 Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού με άνοδο Τi/Ta/Pt/Ir	66
Εικόνα 2-2 Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού με άνοδο BDD	66
Εικόνα 2-3 Σχηματική διάταξη της ηλεκτρολυτικής συσκευής με άνοδο Τi/Ta/Pt/Ir	67
Εικόνα 2-4 Σχηματική διάταξη της ηλεκτρολυτικής συσκευής με άνοδο BDD	67
Εικόνα 2-5 Πολυκαρβονικές φιάλες με κατάλληλο βιδωτό καπάκι και σέπτα	68
Εικόνα 2-6 Μέτρηση όγκου βιοαερίου	82

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1 Παραγωγή των 9 πιο σημαντικών αγροτικών εμπορεύσιμων προϊόντων – τροφών σε τόνους για την	
Ελλάδα το 2008 (FAOSTAT, 2008)	24
Σχήμα 1-2 Παραγωγή ελαιοκάρπου και ελαιολάδου σε τόνους για κάθε μια από τις πρώτες 9 χώρες παγκοσμίως	
για το 2008 (FAOSTAT, 2008)	25
Σχήμα 1-3 Τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται από τα ευρωπαϊκά ελαιοτριβεία (IMPEL, 2003)	26
Σχήμα 3-1 Ποσοστιαία απομάκρυνση COD και TPh με το χρόνο σε προκαταρτικό ηλεκτρολυτικό πείραμα	
διάρκειας 6 ωρών με 6% NaCl, μη αραιωμένο YAE, με το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir	89
Σχήμα 3-2 Καμπύλες ποσοστιαίας απομάκρυνσης του COD κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης για κάθε πείραμα	χ
που έγινε με άνοδο Τi/Ta/Pt/Ir και ρυθμό επανακυκλοφορίας 15,36 L/min	95
Σχήμα 3-3 Επίδραση αλατότητας στη % COD απομάκρυνση για σταθερή πυκνότητα ρεύματος 0,518 A/cm ² στο	
ηλεκτρόδιο Τi/Ta/Pt/Ir σε ουδέτερο pH	99
Σχήμα 3-4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης COD και Ολικών Φαινολών (TPh) στην ενεργειακή κατανάλωσ	τη
για πυκνότητα ρεύματος 0,518 A/cm ² στο ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir σε ουδέτερο pH	00
Σχήμα 3-5 Καμπύλες της αθροιστικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης του COD κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης	
για κάθε πείραμα που έγινε με άνοδο BDD και ρυθμό επανακυκλοφορίας 10 L/min	02
Σχήμα 3-6 Επίδραση αλατότητας στην ενεργειακή κατανάλωση, την % COD απομάκρυνση και την % TS	
απομάκρυνση για πυκνότητα ρεύματος 0,214 A/cm ² στο ηλεκτρόδιο BDD σε ουδέτερο pH	07
Σχήμα 3-7 Επίδραση pH στην απομάκρυνση % TS στο ηλεκτρόδιο BDD σε συγκέντρωση Cl 0,342 Μ 10	08
Σχήμα 3-8 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Ολικών Στερεών (TS) στην ενεργειακή κατανάλωση, την % COL	D
απομάκρυνση και την απομάκρυνση % TS για πυκνότητα ρεύματος 0,214 A/cm ² στο ηλεκτρόδιο BDD σε ουδέτερ	0
ρη	50
$2\chi\eta\mu\alpha$ 5-9 1 pawiki aneikovion ektipopevių kai neipapatikių anobolių avoboli yla to intertipolio 11/1 μ /F μ /F	11
	14
2χ ημα 5-10 Γραφική απεικονιοή εκτιμωμένης και πειραματικής απομακρύνοης 155 για το ηλεκτροοιο T_{2} (T_{α}/D_{1} / T_{α}	16
1/10/Γ//Γ	10
2χ ημα 5-11 Γραφική απεικονισή εκτιμωμένης και πειραματικής ποσοστιαίας απομακρυνσής ΓΡ΄ η για το r^{1} ουποόδιο Τέ/Τα/Dt/In	17
	17
2χημα 3-12 Γραφική απεικονίση εκτιμωμένης και πειραματικής ενεργειακής καταναλώσης για το ηλεκτροδίο	10
	18
2χ ημα 3-13 Γραφική απεικονιση εκτιμωμένης και πειραματικής αποδοσής ανόδου για το ηλεκτροδίο BDD Γ	19
Σχημα 3-14 Γραφική απεικονιση εκτιμωμένης και πειραματικής απομακρύνσης TS για το ηλεκτροδιο BDD 12	21
2χ ημα 3-15 Γραφική απεικονιση εκτιμωμένης και πειραματικής απομακρύνσης TSS για το ηλεκτροδιο BDD. Γ	22
Σχήμα 3-16 Γραφική απεικόνιση εκτιμώμενης και πειραματικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης TPh για το	
ηλεκτρόδιο BDD	23
Σχήμα 3-17 Γραφική απεικόνιση εκτιμώμενης και πειραματικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD για το	
ηλεκτρόδιο BDD	25
Σχήμα 3-18 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών α, ζ του 1 ^{ου} σετ με το χρόνο επώασης 12	27
Σχήμα 3-19 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών β, γ του 1 ^{ου} σετ με το χρόνο επώασης 12	27
Σχήμα 3-20 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών του 1 ^{ου} σετ με το χρόνο επώασης 12	27
Σχήμα 3-21 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης COD (mg/L) στην απομάκρυνση COD για το 1° σετ αναερόβιων	
πειραμάτων	28
Σχήμα 3-22 Ποσοστιαία απομάκρυνση COD και παραγωγή βιοαερίου / COD που απομακρύνεται για το 1^o σετ	
αναερόβιων πειραμάτων	30
Σχήμα 3-23 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών του 2^{ov} σετ με το χρόνο επώασης 13	35
Σχήμα 3-24 Ποσοστιαία απομάκρυνση COD, αρχική συγκέντρωση COD και παραγωγή βιοαερίου / COD που	
απομακρύνεται για το 2° σετ αναερόβιων πειραμάτων13	35
Σχήμα 3-25 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης COD (mg/L) στην απομάκρυνση COD για το 2° σετ αναερόβιων	
πειραμάτων1	36

Σχήμα 3-26 Επίδραση του COD που απομακρύνεται στην παραγωγή Βιοαερίου (2° σετ αναερόβιων πειραμάτων)	27
Σ γήμα 3-27 Αθροιστική παραγωνή βιοαερίου (mL/L) των καλλιερνειών Β και Η του 3 ^{ου} σετ με το γρόνο επώασης	
με βιομάζα που έγει ενκλιματιστεί με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ γωρίς λιπαρά οζέα	42
Σ γήμα 3-28 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιερνειών Α και Ζ του 3 ^{ου} σετ με το γρόνο επώασης	
-κηνού	14
μο ρισμαζα κου όχοι στική παραγωνή βιοαερίου (mL/L) των καλλιερνειών C και Ο του 3 ^{ου} σετ με το χρόνο επώασης	-
	, 45
Σγήμα 3-30 Αθροιστική παραγωνή βιοαερίου (mL/L) των καλλιερνειών Ε και M του 3° σετ με το γρόνο επώασης	-
	46
Σ γήμα 3-31 Αθροιστική παραγοινή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών x. Τ. f και Y του 3 ^{ου} σετ με το γρόνο	
$=\chi/\mu$ or σ = 1 = 1 = 1 = 0 = 0 = 0 = 0 = 0 = 0 = 0	48
Σχήμα 3-32 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου και δραστικότητα εμβολίου μb (mL/g) για το 3° σετ 14	19
Σχήμα 3-33 Παραγωνή βιοαερίου ανά μονάδα COD που απομακρίνεται και προσστιαία απομάκρυνση COD νια	
- 2 μαι ο σο παραγαγή ριοασμού από μοτάδα σου που αποματροτοίας και ποσουτάτα αποματροτοί σου για όλες τις καλλιέρνειες του 3 ^{ου} σετ	19
Σ χήμα 3-34 COD που απομακούνεται ανά μονάδα βιομάζας και συνκέντουση βιομάζας νια όλες τις καλλιέονειες	-
$= \sum_{n=1}^{2^{0}} \sigma_{n} \sigma_{n}$	50
Σχήμα 3-35 Επίδοαση του λόγου F/M στο δείκτη CODr/TSS 14	51
$\Sigma_{\chi \eta \mu \alpha} 3.36$ Επιδραση του λόγου F/M στο δείκτη μ mL/mgTSS 14	51
Σχήμα 3-37 Επίδραση του λόγου F/M στο συνολική παραγωνή βιοαερίου 1^4	52
Σχήμα 3-38 4θοριστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεωνειών W S και K του 4^{00} σετ με το χρόγο	. 2
επώασης με βιομάζα που έχει ενκλιματιστεί με διηθημένο YAE παρουσία λιπαρών οζέων	54
Σ χήμα 3-39 Αθροιστική παραγωνή βιοαερίου (mL/L) των καλλιερνειών R και D του 4^{00} σετ με το χρόνο επώασης	-
$2 \chi \eta \mu \alpha 5-55$ Ποροιοτική καραγωγή ρισαρμου (πΕΕΕ) των κωσιτργείων Κ και Ε του 4^{-1} υτι με το χρονο εκωασής	56
με ρισμάζα κου έχει εγκληματοτεί με στησημένο 1111 παρουστά ππαρών οξεών	
	58
το ρισμαζα κου όχοι στική παραγωγή βιραερίου (mL/L) των καλλιεονειών C. L και U του 4 ^{ου} σετ με το γρόνο	.0
επώασης με βιομάζα που έχει ενκλιματιστεί με ηλεκτορλυμένο ΥΑΕ παρουσία λιπαρών οζέων	59
Σχήμα 3-42. Συσχέτιση δείκτη δοαστικότητας βιομάζας (mg CODr/mg TSS) με το δείκτη F/M (mg	.,
$CODaoviko/mg TSS) wa to 40 \sigma et$	51
Σ γήμα 3-43 Σραγέτιση δείκτη δοαστικότητας βιομάζας μb (mL/mg TSS) για την 54 ^η ημέρα με το δείκτη F/M (my	ο 2
COD govikó/mg TSS) vig to 4° get	, 51
Σ γήμα 3-44 4θοοιστική παραγωγή βιοαερίου, και δραστικότητα εμβολίου μb (mL/a) για το 4 ^o σετ στο τέλος των	/1
$2\chi_{\eta\mu\alpha}$ 5^{-44} hopototiki kapajasi pioacpioo kai opaotikotita cupostos μ o (m2g) jia to 4 oct oto tesas test 38 nusoán via tic kaldiénvelec: P I R S V K II W kai ato téloc 54 nusoán via tic kaldiénvelec: C D 10	52
Σ γήμα 3-45 Παραγωνή βιραερίου ανά μονάδα CODr (mL/mg) και ποσρστιαία απομάκουνση COD νια το 4° σετ	,2
Z_{χ} T_{χ} T_{χ	~•
C D	,. 53
ς, D Σ νήμα 3-46 Δραστικότητα suβολίου (CODr/TSS – ma/a) και Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS - Riouáča ma/L)	,5
2χ ημα 5-40 Δραστικοτητά εμρολίου (CODI/155 – mg/g) και Ολικά αιωροσμένα στέρεα (155 - Διομάζα mg/L)	53
για το -7 σει στο τέλος -7 ημερών για όλες τις καλλιοργείες	,5
2χ ημα 5-47 Αυροιοτική παραγωγή ρισαερίου με το χρονο επωασής και COD των καλλιεργειών του 5 $-$ σει στην ποώτη αάση (0.42 ημέρος)	51
Σ τήμα 3-48 Παραγωνή βιοαςρίου με το γρόνο επώασης και COD των κα λ ιςονειών του 5 ⁰⁰ σετ στη φάση B C L) ,)
Σ_{χ} μ μ J -40 map μ	, 56
Ε, Γ (0-1/4 ημορος)	10
- Ατομακούνεται - ημερήσιος ρυσμός παραγωγής - ρισαερίου ανα μονάσα ρισμάζας και COD με το γρόνο για την	
απομακρονείαι, ημερησίος ρουμός απομακρονόης COD ανα μονάσα ρισμάζας και COD με το χρονό για την sinchaga structure (0.266 μμέρος)	57
εγκλιματισμένη καλλιέργεια στην ψαση D, C, D, E, F (0-00 ημερες)	,,
- Δημα 5-50 τιμερησιος ρυσμος παραγωγης ρισαερισο ανα μονάδα βιομάζας και COD με το κρόνο για τη μη	
απομακρονεται, ημορησιος ρυσμος απομακρονοής COD ανα μονασα ρισμαζας και COD με το χρονο για τη μη $c_{\rm cov}$ ενκλιματισμένη καλλέους (βιομάζα βιολουικού) στη αάση $R = F(0.86$ ημέρος).	50
σγιναματισμονή καναιοργοία (ρισμαζά ρίσκογικου) στη ψάση Β, Ε, Γ (σ-00 ημοροζ)	11

Σχήμα 3-51 Ημερήσιος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα βιομάζας, ανά μονάδα COD που
απομακρύνεται και ημερήσιος ρυθμός απομάκρυνσης COD ανά μονάδα βιομάζας για τη μικτή καλλιέργεια 2 στη
φάση B, E, F (0-86 ημέρες)
Σχήμα 3-52 Ημερήσιος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα COD που απομακρύνεται και ημερήσιος
ρυθμός απομάκρυνσης COD ανά μονάδα βιομάζας για τη μικτή καλλιέργεια 1 στη φάση στη φάση Β, Ε, F (0-86
ημέρες)
Σχήμα 3-53 Ημερήσιος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα βιομάζας και COD με το χρόνο για τη μικτή
καλλιέργεια 1 στη φάση B, E, F (0-86 ημέρες)

ΠΑΤΩΝΗ ΜΑΡΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1-1 Θερμοκρασιακό εύρος βακτηριακής αύζησης (Moat et al., 2002) 48
Πίνακας 1-2 Σχέση τοζικότητας - πολικότητας στην παρεμπόδιση παραγωγής βιοαερίου [Hernandez and Edvean,
2008] 52
Πίνακας 2-1 Σύσταση και τελική συγκέντρωση θρεπτικών στοιχείων θρεπτικών διαλυμάτων αναερόβιων
καλλιεργειών62
Πίνακας 2-2 Σύσταση και τελική συγκέντρωση ιγνοστοιγείων θρεπτικών διαλυμάτων αναερόβιων καλλιεργειών 63
Πίνακας 2-3 Σύσταση και τελική συγκέντρωση βιταμινών που γρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή θρεπτικών
διαλυμάτων αναερόβιων καλλιεργειών 63
Πίνακας 2-4 Σύσταση και συνκέντρωση λιπαρών οζέων που γρησιμοποιήθηκαν νια την παρασκευή θρεπτικών
διαλυμάτων αναερόβιων καλλιεργειών 64
Πίνακας 2-5 Πειραματικός σγεδιασμός ηλεκτρολυτικών πειραμάτων με μη αραιωμένο ΥΑΕ νια κάθε ανεζάρτητη
μεταβλητή χ 69
Πίνακας 2-6 1 ^{ος} Πειραματικός σγεδιασμός αναερόβιων πειραμάτων – Παράμετροι ελένγου για βέλτιστες συνθήκες
ενκλιματισμού του αργικού εμβολίου: HS-Co-M. Θερμοκρασία. ΥΑΕ διηθημένο και επεζερνασμένο 71
Πίνακας 2-7 2 ^{°ς} Πειραματικός σχεδιασμός αναερόβιων πειραμάτων – Παράμετροι ελένχου για βέλτιστες συνθήκες
ενκλιματισμού της αρχικής βιομάζας. Μίνμα λιπαρών οζέων ΥΑΕ επεξερνασμένο και ανεπεζέρναστο 71
Πίνακας 2-8 3 ^{ος} Πειραματικός σχεδιασμός αναερόβιων πειραμάτων - Πειραματικές συνθήκες του δεύτερου
σταδίου εγκλιματισμού με 1/150 αραίωση Y4F 73
Πίνακας 2-9 4 ^{0ς} Πειοαματικός σχεδιασμός αναερόβιων πειοαμάτων - Πειοαματικές συνθήκες του δεύτερου
π ταδίου ενκλιματισμού με 0.04 αραίωση VAF 74
σταυτου ε/κλιματισμού με 0,04 αρατωσή ΤΑΕ
Πινακάς 2-10 5 Πειραματικός υχευτορος αναεροριών πειραματών – πρχικές πειραματικές συνοήκες μικτής Βιομάζας 1 75
ρισμαζας 1
2^{-11} στη 2^{-11} σ πειραματικός υχευταύμος αναεροριών πειραματών – πρχικές πειραματικές υυνόηκες
εγκλιματισμένης ρισμαζώς
πινακάς 2-12 5 πειραματικός υζευιαυμός αναεροριών πειραματών – Αρχικές πειραματικές υυνόηκες μη
εγκλιματισμένης ρισμαζώς
πινακάς 2-155 Πειραματικός υχευιασμός αναεροριών πειραματών – Αρχικές πειραματικές υυνόηκες μικτής
ρισμαζάς 2
Πινακάς 3-1 Λαρακτηριοτικά ανεπεζεργαστου ΤΑΕ και οτησημενου ΤΑΕ
S_{10} ματος μο ηλομπορλότη το NaCl
οιαλύματος με ηλεκτρολοτή το ΝαCi
Πινακάς 3-5 20γκεντρωτική παρουσιασή αποτελεοματών από τα πειραματά ηλεκτρολύσης ανά παραμετρό 1 91
Πινακάς 5-4 Μεοοί Οροί, Ιυπικές Αποκλιοείς των επίπεοων κάθε παράγοντα χ για κάθε μεταρλήτη 1, και επίπεοο
σημαντικοτητας του F κριτηρίου από εφαρμογή one way ANOVA για όλα τα πειραματά συμφωνα με το σχεοίο του
II V α καξ 2-5 για καθε μεταρλητη Υ92
Πινακάς 3-5 Αρχική συγκεντρωσή COD, 15, 155, 1Pn και pH των 1AE που υπορληθήκαν σε ηλεκτρολυτική
προεπεζεργασία με ηλεκτροοίο 11/1 α/Pt/Ir 94
Πινακάς 3-6 Πειραματικός σχεδιασμός ηλεκτρολυτικών πειραματών με μη αραιώμενο ΥΑΕ κάθε ανεζαρτητής
μεταβλητης x για το Τι/Τα/Pt/Ir ηλεκτροδιο 96
Πινακας 3-/ Μεσοι οροι, τυπικες αποκλισεις των επιπεδων καθε παραγοντα x για καθε μεταβλητη Y, και επιπεδο
σημαντικοτητας του F κριτηριου απο εφαρμογη one way ANOVA συμφωνα με το σχεδιο του Πινακα 3-6 για καθε
μεταβλητή Υγια το Τί/Τα/Pt/Ir ηλεκτρόδιο 98
Πίνακας 3-8 Αρχική συγκέντρωση COD, TS, TSS, TPh και pH του ΥΑΕ που υποβλήθηκε σε ηλεκτρολυτική
επεξεργασία με ηλεκτρόδιο BDD 102
Πίνακας 3-9 Πειραματικός σχεδιασμός ηλεκτρολυτικών πειραμάτων με μη αραιωμένο ΥΑΕ κάθε ανεξάρτητης
μεταβλητής x για το BDD ηλεκτρόδιο103
Πίνακας 3-10 Μέσοι Όροι, Τυπικές Αποκλίσεις των επιπέδων κάθε παράγοντα x για κάθε μεταβλητή Y, και
επίπεδο σημαντικότητας του F κριτηρίου από εφαρμογή one way ANOVA σύμφωνα με το σχέδιο του Πίνακα 3-9
για κάθε μεταβλητή Υ (Πίνακας 3-3) για το BDD ηλεκτρόδιο106

$\Pi AT \Omega NH MAPIA$

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Πίνακας 3-11 Τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών των πειραμάτων που έγιναν το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir και
χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή μαθηματικών μοντέλων για τις εζαρτημένες μεταβλητές: ενεργειακή
κατανάλωση (kWh/kgCODr), απόδοση ανόδου (kg CODr/(h*m ² *A)), απομάκρυνση TSS (g/L), ποσοστιαία
απομάκρυνση COD, και ποσοστιαία απομάκρυνση TPh113
Πίνακας 3-12 Τιμές των ανεζάρτητων μεταβλητών των πειραμάτων που ένιναν με το ηλεκτρόδιο BDD και
γοησιμοποιήθηκαν για την παραγωνή μαθηματικών μοντέλων για τις εξαρτημένες μεταβλητές: ενερνειακή
$\kappa a \tau a v ά λωση (kWh/kgCODr), απόδοση ανόδου (kg CODr/h*m2*A), απομάκουνση TS (g/L), απομάκουνση TSS$
(γ/L) ποσοστιαία απομάκουνση COD και ποσοστιαία απομάκουνση TPh
Πίνακας 3-13 Πληροφορίες Μοντέλου Lue εζαρτημένη μεταβλητή την απόδρση ανόδου (kg CODr/(h*m ² *A)) για
το ηλεκτοόδιο Τί/Ta/Pt/Ir
Πίνακας 3-14 Πληροφορίες Μουτέλου III με εξαρτημένη μεταβλητή την απομάκουνση TSS (a/I) για το ηλεκτρόδιο
Ti/Ta/Pt/Ir
Πύταντας 3.15 Πληροφορίες Μουτέλου. Η με εξαρτημέρη μεταβλητή την ποσοστισία απομάκουνση TPh για το
$Πνακας 5-15 Πληροφοριες Μοντελού Π΄ με εςαρτημένη μεταρλητή την πουουτιατα απομακρόνοη Τ΄ η για το n_{1}^{2} (παγραμβαία) (παγραμ$
Πίνανας 3.16 Π) ποραρρίες Μουτέλου. W με εξαρτημέρη μεταβλητή την ευρουειακή καταγάλοτη (kWh/kaCODr)
Πινακάς 5-10 Πληροφοριες Μοντελού IV με εςαρτημένη μεταρλητή την ενεργετακή καταναλώση (κιντι/kgCODI)
Π $Π$ $Π$ $Π$ $Π$ $Π$ $Π$ $Π$ $Π$ $Π$
Πνακας 5-17 Πληροφοριες Μοντελου ν με εςαρτημενή μεταρλήτη την αποσοσή ανόσου (kg COD//π*m *A) για το
$η_{AEKtpoolo}$ BDD
Πινακάς 5-18 Πληροφορίες Μοντελού VI με εξαρτημένη μεταρλητή την απομακρύνση 15 (g/L) για το ηλεκτροοίο 120
$\frac{1}{20}$
Πινακάς 5-19 Πληροφοριες Μοντελου VII με εξαρτημενή μεταρλήτη την απομακρυνση 155 (g/L) για το ηλεκτροοιο
BDD = 220 H mm + 220 H mm + 121 H mm + 5 mm + 121 H mm + 5 mm + 121 H m + 121 H mm + 121
Πινακάς 5-20 Πληροφοριες Μοντελού VIII με εςαρτημενή μεταρλητή την ποσοστιαία απομακρύνση IPn (mg/L)
για το ηλεκτροοίο BDD122
Πινακάς 3-21 Πληροφοριες Μοντελου ΙΧ με εξαρτημενή μεταβλητή την ποσοστιαία απομακρυνση COD για το
ηλεκτροδιο BDD (συμμετεχουν τα πειραματα 9-16)124
Πνακας 3-22 Χαρακτηριστικα του Γοο σετ αναεροβιων καλλιεργείων132
Πίνακας 3-23 Χαρακτηριστικά του 2°° σετ αναερόβιων καλλιεργειών133
Πίνακας 3-24 Συγκεντρώσεις COD και TPh διηθημένου ΥΑΕ και ηλεκτροχημικά επεξεργασμένο ΥΑΕ138
Πίνακας 3-25 Χαρακτηριστικά του 300 σετ αναερόβιων καλλιεργειών με 1/150 αραιωμένο ΥΑΕ139
Πίνακας 3-26 Παρατηρούμενες αποκρίσεις (μέσοι όροι κάθε μεταχείρισης) για τα αναερόβια πειράματα του 300
σετ140
Πίνακας 3-27 Πειραματικός σχεδιασμός ανάλυσης διασποράς (ANOVA)141
Πίνακας 3-28 Χαρακτηριστικά του 4 ^{ου} σετ αναερόβιων καλλιεργειών με 0,04 αραιωμένο ΥΑΕ, διηθημένο και
ηλεκτρολυμένο152
Πίνακας 3-29 Παρατηρούμενες αποκρίσεις (μέσοι όροι κάθε μεταχείρισης) για τα αναερόβια πειράματα του 4^{ov}
σετ153

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ & ΣΥΜΒΟΛΩΝ

Συντομογραφία/Σύμβολο	Εξήγηση
ABR	Anaerobic Baffled Reactor
AHR	Anaerobic Hybrid Reactor
AMBR	Anaerobic Migrating Blanket Reactor
ASBR	Anaerobic Sequencing Batch Reactor
BDD	Boron Doped Diamond
СНР	Combined Heat and Power
CODa (CODr)	Chemical Oxygen Demand removed mg/L (Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο απομακρυνόμενο)
CSTR	Continuously Stirred Tanks Reactor
CV	Συντελεστής διακύμανσης, Coefficient of Variation
DNA	Deoxyribonucleic acid (δε(σ)οξυριβο(ζο)νουκλεϊ(νι)κό οξύ)
EC	Electric Conductivity
EGSB	Expanded Granular Sludge Bed
F/M	Food/Microorganism
GWP	Global Warming Potential
HS-Co-M	(2-mercaptoethanesulfonic acid)
LCFA	Long Chain Fatty Acids
Log Pb	Λογάριθμος του συντελεστή κατανομής οκτανόλης / νερού
NGV	Natural Gas Vehicles
OMW	Olive Mill Wastewater
OMSW	Olive Mill Solid Waste
PBBR	Anaerobic Packed-Bed Biofilm Reactors
sd	Standard deviation (Τυπική απόκλιση)
Ti/Ta/Pt/Ir	Τιτάνιο/Ταντάλιο/Λευκόχρυσος/Ιρίδιο
TPh	Total Phenols (Ολικές Φαινόλες)

ΠΑΤΩΝΗ ΜΑΡΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Συντομογραφία/Σύμβολο	Εξήγηση
TS	Total Solids (Ολικά Στερεά)
TSS	Total Suspended Solids (Ολικά Αιωρούμενα Στερεά)
UAFR	Upflow Anaerobic Filter reactor (Αντιδραστήρας αναερόβιου φίλτρου ανοδικής ροής)
UASB(R)	Upflow Anaerobic Sludge Bed (R)eactor (Αντιδραστήρας αναερόβιου στρώματος ιλύος ανοδικής ροής)
VSS	Volatile Suspended Solids (Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά)
EEK (SEC)	Ειδική Ενεργειακή Κατανάλωση kWh/m ³ (Specific Energy Consumption)
ПОМА (AOP)	Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αποδόμησης (Advanced Oxidation Processes)
YAE (OMW)	Υγρό Απόβλητο Ελαιοτριβείου (Olive Mill Wastewater)
XAO (COD)	Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1 Εισαγωγή

Η ενεργειακή κρίση των τελευταίων δεκαετιών έχει στρέψει το ενδιαφέρον επιστημόνων και αγορών στην υιοθέτηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [Demirbas et al., 2009, Midilli et al., 2005]. Η κρίση αυτή οφείλεται στις εκτιμήσεις εξαφάνισης των συμβατικών καυσίμων τα οποία προέρχονται από το αργό πετρέλαιο, μια μη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας [Demirbas, 2008]. Επιπλέον, η ανάπτυξη που έχει συντελεστεί βασισμένη στην ενέργεια που προέρχεται από παράγωγα πετρελαίου έχει οδηγήσει στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος μέσω της παραγωγής αέριων ρύπων, στην παγκόσμια κλιματική αλλαγή και στην παγκόσμια ειρήνη [Midilli et al., 2005]. Τεράστιο ενδιαφέρον όλων των προηγμένων κρατών είναι η υιοθέτηση πρακτικών και νομοθετημάτων για τη μείωση των αέριων ρύπων αλλά και την αύξηση του ποσοστού παραγωγής/κατανάλωσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές [Murphy and McCarthy, 2005].

Η παραγωγή καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελούν τη βάση για το μοντέλο της αειφόρου ανάπτυξης. Η βιομάζα θεωρείται από τις πιο πολλά υποσχόμενες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [Demirbas, 2008, Demirbas et al., 2009]. Η βιομάζα που προέρχεται από τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα μπορεί να μετατραπεί σε ενέργεια, την ονομαζόμενη βιοενέργεια, μέσω θερμοχημικών και βιοχημικών διεργασιών [Tsai et al., 2004]. Η αξιοποίηση αποβλήτων παραγόμενων από αγροτοβιομηχανική δραστηριότητα είναι επίσης πολύ σημαντική. Οι εκπομπές αερίων από αγροτικά απόβλητα όπως το μεθάνιο, με δυναμικό παγκόσμιας θέρμανσης (GWP) 20 φορές μεγαλύτερο από αυτό του διοξειδίου του άνθρακα, μπορούν να μειωθούν μέσω της αξιοποίησης των οργανικών αυτών αποβλήτων για παραγωγή βιοαερίου [Stoate et al., 2009]. Υπάρχει τεράστια ανάγκη για ταχύτατη εδραίωση εφαρμοσμένων τεχνικών σε ποικίλα περιβαλλοντικά προβλήματα και μεταφορά του προβλήματος διαχείρισης από «απορρύπανση αποβλήτων» σε «αξιοποίηση αποβλήτων».

1.1 Υγρό Απόβλητο Ελαιοτριβείων - το πρόβλημα, μέθοδοι αντιμετώπισης και προκλήσεις

Η παραγωγή ελαιοκάρπου αποτελεί ένα από τα βασικά αγροτικά προϊόντα του αγροτικού τομέα στη χώρα μας και μια σημαντική γεωργική δραστηριότητα (Σχήμα 1-1) [FAOSTAT, 2008]. Η Ελλάδα είναι μια από τις χώρες που παράγουν το περισσότερο ελαιόλαδο παγκοσμίως (Σχήμα 1-2) [FAOSTAT, 2008]. Η αναγνωρισιμότητα του ελαιολάδου παγκοσμίως ως βασικό συστατικό της μεσογειακής και κρητικής διατροφής οφείλεται στη συσχέτιση της μεσογειακής και κρητικής διατροφής με χαμηλότερη εμφάνιση καρδιαγγειακών νοσημάτων [Martinez-Gonzalez et al., 2003, Dontas et al., 2007] και κάποιων μορφών καρκίνου [De Lorgeril M. et al., 1994, Servili et al., 2009].



Σχήμα 1-1 Παραγωγή των 9 πιο σημαντικών αγροτικών εμπορεύσιμων προϊόντων – τροφών σε τόνους για την Ελλάδα το 2008 (FAOSTAT, 2008)

Το ελαιόλαδο είναι πλούσιο σε φαινόλες που του προσδίδουν αντιοξειδωτική δράση και οι οποίες θεωρούνται ότι προσφέρουν προστατευτική δράση σε πολλές ασθένειες που οφείλονται σε «οξειδωτική καταπόνηση» (oxidative stress) και εμφανίζονται σε προχωρημένη ηλικία [Servili et al., 2009]. Η μεσογειακή διατροφή, προϊόν παράδοσης στις μεσογειακές χώρες, αποτελεί σύμμαχο υγείας για τους πληθυσμούς που την υιοθετούν βάσει ιατρικών μελετών [Trichopoulou and Lagiou, 1997]. Η ζήτηση και η παραγωγή ελαιολάδου πιθανόν να αυξηθεί εξαιτίας της συσχέτισής του με τη θωράκιση της υγείας, με αποτέλεσμα να συνεχιστεί η παραγωγή αποβλήτων ελαιοτριβείου και πιθανώς η αύξηση του παραγόμενου όγκου με την υπάρχουσα τεχνολογία.



Σχήμα 1-2 Παραγωγή ελαιοκάρπου και ελαιολάδου σε τόνους για κάθε μια από τις πρώτες 9 χώρες παγκοσμίως για το 2008 (FAOSTAT, 2008)

Το υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου (YAE), ένα από τα παραπροϊόντα της παραγωγής ελαιολάδου, αποτελεί επίσης μια πλούσια πηγή βιοφαινολών με βακτηριοκτόνο, αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδη και αντικαρκινική δράση [Obied et al., 2005]. Η υψηλή

περιεκτικότητα βιοφαινολών καθιστά το ελαιόλαδο ευεργετική τροφή, ενώ το ΥΑΕ δύσκολα βιοαποδομήσιμο.

Τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων από την παραγωγή ελαιολάδου ποικίλουν ανάλογα με το σύστημα εξαγωγής που χρησιμοποιείται [Morillo et al., 2009]. Υπάρχουν τρία συστήματα παραγωγής ελαιολάδου, τα παραδοσιακά πιεστήρια, τα διφασικά και τα τριφασικά ελαιοτριβεία. Τα ελαιοτριβεία τριών φάσεων παράγουν εκτός από το λάδι, υγρό απόβλητο (YAE) και ένα στερεό υπόλειμμα. Συγκρίνοντας τα απόβλητα των ελαιοτριβείων δύο και τριών φάσεων, τα δεύτερα είναι πιο επιβαρυμένα με φαινολικές ενώσεις [Lesage-Meessen et al., 2001]. Στην Ελλάδα το μεγαλύτερο ποσοστό των ελαιοτριβείων είναι τριών φάσεων (Σχήμα 1-3).



Σχήμα 1-3 Τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται από τα ευρωπαϊκά ελαιοτριβεία (IMPEL, 2003)

Το Υγρό Απόβλητο Ελαιοτριβείου (ΥΑΕ) χαρακτηρίζεται από υψηλό οργανικό φορτίο ως και 220 g/L COD, όξινο pH, σκούρο χρώμα, συγκέντρωση φαινολικών ουσιών ως και 24 g/L και έντονη χαρακτηριστική οσμή [Niaounakis and Halvadakis, 2004, Paraskeva and

Diamadopoulos, 2006]. Επιπλέον περιέχει υψηλή συγκέντρωση υπολειμμάτων λαδιού και στερεών (ως και 20g/L), παράγεται σε περιορισμένη γεωγραφική περιοχή και σε περιορισμένη χρονική διάρκεια. Τα χαρακτηριστικά του αυτά δεν επιτρέπουν τη μεταφορά και διαχείρισή του σε βιολογικό καθαρισμό αστικών λυμάτων διότι δεν πληροί τις προϋποθέσεις για διάθεση χωρίς επεξεργασία. Επιπλέον η τοξικότητα που προκαλεί το απόβλητο σε οργανισμούς υδάτινων αποδεκτών και φυτά [Paraskeva and Diamadopoulos, 2006] δεν επιτρέπουν να διατεθεί ανεπεξέργαστο στο περιβάλλον. Σύμφωνα με τη νομοθεσία για τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων επιβάλλεται η διαχείρισή τους πριν την ασφαλή διάθεσή τους στο περιβάλλον.

Η συνήθης πρακτική διαχείρισης του ΥΑΕ στην Ελλάδα και στην Κρήτη είναι η απόθεσή του σε κατασκευασμένες εξατμισοδεξαμενές κατά τους θερινούς μήνες, με στόχο την εξάτμισή του. Παρόλα αυτά η απευθείας διάθεσή του στο έδαφος ή η απόρριψή του στους υδάτινους αποδέκτες είναι πιθανή και δεν μπορεί να αποφευχθεί [Paraskeva and Diamadopoulos, 2006]. Τα προβλήματα που προκύπτουν από την παραπάνω πρακτική είναι πολλαπλά και καθιστούν αυτή την εφαρμογή περιβαλλοντικά επικίνδυνη [Jarboui et al., 2008]. Δημιουργούνται περιβαλλοντικά και κοινωνικοοικονομικά προβλήματα. Για παράδειγμα παρατηρήθηκε ρύπανση από φαινολικές ενώσεις σε αλλουβιακό έδαφος, όπου είχε κατασκευαστεί εξατμισοδεξαμενή και δεχόταν ΥΑΕ για δέκα χρόνια, ακόμη και έπειτα από απομάκρυνση του αποβλήτου για δυο χρόνια [Sierra et al., 2001]. Ένα άλλο παράδειγμα αφορά τη διαπίστωση ρύπανσης με φαινολικές ενώσεις σε υπόγεια ύδατα καθώς και σε οριζόντια απόσταση 50 μέτρων από εξατμισοδεξαμενή απόθεσης ΥΑΕ [S'habou et al., 2009]. Επιπλέον δημιουργούνται κοινωνικοοικονομικά προβλήματα, όταν τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων κατά την εξάτμισή τους, στις εξατμισοδεξαμενές, προκαλούν φαινόμενα όχλησης λόγω οσμών σε γειτονικούς οικισμούς με αποτέλεσμα την υποβάθμιση του βιοτικού επιπέδου και έμμεσα της τουριστικής ποιότητας καθώς οι εξατμισοδεξαμενές και τα ελαιοτριβεία είναι διάσπαρτα και πλησίον τουριστικών περιοχών.

Η απόθεση ΥΑΕ στο έδαφος επιδρά στις ιδιότητες του εδάφους. Προκαλεί αύξηση της διαπερατότητας αργιλικών (clay) εδαφών με αποτέλεσμα την αυξημένη πιθανότητα διαφυγής φαινολικών ενώσεων στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα [Jarboui et al., 2008] ή και άλλων ρύπων [Mahmoud et al. 2010]. Επίσης, προκαλεί αύξηση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) του εδάφους [Jarboui et al., 2008]. Η μακρόχρονη απόθεση ΥΑΕ στο έδαφος και η άρδευση καλλιεργειών με ΥΑΕ επίσης προκαλεί αλλαγές στις ιδιότητες των εδαφών με θετικές και αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Οι θετικές αλλαγές αφορούν την αύξηση της οργανικής ουσίας και αύξηση των συγκεντρώσεων σε φώσφορο, άζωτο και κάλλιο επομένως ενίσχυση της γονιμότητας των εδαφών [Sierra et al., 2007]. Οι αρνητικές επιπτώσεις αφορούν την αύξηση της υδροφοβικότητας στο επιφανειακό στρώμα εδάφους (water repellency), τη μείωση της υδραυλικής αγωγιμότητας του εδάφους και του ρυθμού διήθησης, που οφείλεται στη μείωση του πορώδους. Η αύξηση της υδροφοβικότητας ενισχύει τη επιφανειακή απορροή του νερού με φαινόμενα διάβρωσης, ενώ σε συνδυασμό με τη μείωση της υδραυλικής αγωγιμότητας δημιουργούνται εύκολες διαδρομές κάθετης ροής με αύξηση του κινδύνου ρύπανσης υπόγειων υδάτων [Mahmoud et al., 2010]. Επιπρόσθετα, η απόθεση ΥΑΕ σε έδαφος και η άρδευση καλλιεργούμενων εκτάσεων με αραιωμένο ΥΑΕ προκαλεί αλλαγές στη μικροβιακή ποικιλότητα του εδάφους. Συγκεκριμένα, σε αρδευόμενο με αραιωμένο ΥΑΕ ελαιώνα παρατηρείται ενίσχυση της μικροβιακής αύξησης και δραστηριότητας (activity) αυτόχθονων μικροοργανισμών του εδάφους [Jarboui et al., 2008] εξαιτίας της αυξημένης διαθεσιμότητας θρεπτικών στοιχείων. Σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση σε πληθυσμούς αερόβιων βακτηρίων σε σχέση με τους μύκητες [Jarboui et al., 2008], ενώ σε άλλες περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της αναλογίας μυκήτων σε σύγκριση με τα βακτήρια [Mechri et al., 2008, Mechri et al., 2010]. Επιπλέον η άρδευση με ΥΑΕ επιδρά στη σύσταση του πληθυσμού ακτινομυκήτων και AOB (ammonium oxidizing bacteria) βακτηρίων του εδάφους [Karpouzas et al., 2010]. Οι αλλαγές των κοινοτήτων AOB είναι ανεξάρτητες του τύπου εδάφους, ενώ οι κοινότητες των ακτινομυκήτων εξαρτώνται από τον τύπο του εδάφους. Οι αλλαγές αποδίδονται στην ακινητοποίηση του αζώτου, στην αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών και τη διαθεσιμότητα εύκολα αποδομήσιμου οργανικού άνθρακα [Karpouzas et al., 2010]. Έχει παρατηρηθεί μέτρια φυτοτοξικότητα έπειτα από ένα χρόνο παύσης απόθεσης αποβλήτου εξαιτίας κλάσματος πολυφαινολών που σχηματίστηκε σε έδαφος που δεχόταν για 7 χρόνια ΥΑΕ [Mekki et al., 2007]. Γι' αυτό πρακτικές που προτείνονται είναι η ελεγχόμενη απευθείας εναπόθεση σε καλλιέργειες [Chartzoulakis et al, 2008], εξαιτίας φυτοτοξικότητας από υψηλού μοριακού βάρους πολυφαινόλες [Ginos et al., 2006, Mekki et al., 2007] ή η ελεγχόμενη απόθεσή του στο έδαφος λόγω αύξησης της αλατότητας και της συγκέντρωσης των φαινολών [Sierra et al., 2007].

Το ΥΑΕ εκτός από παραπροϊόν της παραγωγής ελαιολάδου, το οποίο πρέπει να διαχειριστεί για να απορρυπανθεί, μπορεί να θεωρηθεί ως μια πηγή πρώτης ύλης για την παραγωγή ή εξαγωγή πολύτιμων ουσιών. Όπως προαναφέρθηκε, το ΥΑΕ είναι πλούσιο σε φαινόλες με αντιοξειδωτική και βακτηριοκτόνο δράση [Busca et al., 2008, Morillo et al., 2008], οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή στη φαρμακευτική βιομηχανία και τη βιομηχανία καλλυντικών. Κάποια εμπορεύσιμα συστατικά είναι η υδροξυτυροσόλη (hydroxytyrosol), η τυροσόλη (tyrosol) και η ελαιοευρωπεΐνη (eleuropein) [Roig et al., 2006], τα βιοπολυμερή όπως τα πολυύδροξυαλκάνια (polyhydroxyalcanoates - PHAs), τα οποία είναι βιοαποδομήσιμα πλαστικά [Ntaikou al., 2009], πολυσακχαρίτες et όπως οι εξωπολυσακχαρίτες (EPS), ένζυμα όπως οι λιπάσες, οι λακκάσες, οι υπεροξειδάσες του μαγγανίου, και οι πεκτινάσες [Morillio et al., 2009, Federici, 2009]. Οι τεχνολογίες αυτές

βρίσκουν εφαρμογή σε εργαστηριακή κλίμακα και δεν αποτελούν ακόμη βιώσιμη οικονομική επιλογή για την αξιοποίηση του ΥΑΕ [Morillio et al., 2009]. Μεγάλο ενδιαφέρον έχει συγκεντρωθεί στη βιομετατροπή των ΥΑΕ σε βιοκαύσιμα, εξαιτίας της αύξησης των απαιτήσεων σε ενέργεια και του κόστους της ενέργειας. Τα βιοκαύσιμα που μπορούν να παραχθούν από τη χρήση του ΥΑΕ ως πηγή ενέργειας είναι το βιοαέριο, το βιοϋδρογόνο και η βιοαιθανόλη [Morillo et al., 2009]. Η παραγωγή βιοϋδρογόνου δεν μπορεί ακόμη να βρει ευρεία εφαρμογή καθώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα με την υπάρχουσα τεχνολογία, σε αντίθεση με τη βιοαιθανόλη και το βιοαέριο.

Πολλές μέθοδοι έχουν προταθεί για τη διαχείριση των υδάτινων αποβλήτων ελαιοτριβείων (YAE) καθώς και συνθετικών αποβλήτων με φαινολικές ενώσεις και έχουν περιγραφεί εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία [Mantzavinos and Kalogerakis, 2005, Roig et al., 2006, Paraskeva and Diamadopoulos, 2006, McNamara et al., 2008, Morillo et al., 2009]. Αυτές διαχωρίζονται σε φυσικές, θερμικές, φυσικοχημικές, ΠΟΜΑ και βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας.

Στις φυσικές μεθόδους επεξεργασίας ανήκουν η εξάτμιση, η καταβύθιση/καθίζηση, η διήθηση (όπως διήθηση από φίλτρα άμμου [Achak et al., 2009] ή διήθηση από μεμβράνες [Park et al., 2006], η φυγοκέντρηση και η προσρόφηση. Η εξάτμιση είναι η κύρια διεργασία που λαμβάνει χώρα στις εξατμισοδεξαμενές, τη μέθοδο που είναι ευρέως εφαρμοζόμενη για τη διαχείριση του YAE. Για τις υπόλοιπες μεθόδους ισχύει ότι δεν είναι αποτελεσματικές στην απορρύπανση του YAE όταν εφαρμόζονται μόνες ενώ σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους δίνουν θετικά αποτελέσματα. Στις θερμικές μεθόδους ανήκουν η καύση η συν - καύση (co - combustion) και η πυρόλυση. Οι μέθοδοι αυτές απαιτούν ακριβό εξοπλισμό για να εφαρμοστούν και πιθανόν να απελευθερώνουν τοξικά αέρια στην ατμόσφαιρα. Στις φυσικοχημικές μεθόδους συμπεριλαμβάνεται η κροκίδωση (coagulation) με καταβύθιση/

κατακρήμνιση στερεών και χρήση κροκιδωτικών όπως CaO) [Lolos et al., 1994], AlCl₃ FeCl₃. Ca(OH)₂ και Al₂(SO₄)₃, η συσσωμάτωση (flocculation) με τη χρήση πολύηλεκτρολυτών, η ηλεκτροκροκίδωση με ηλεκτρόδιο Al ή Fe [Roig et al., 2006, Paraskeva and Diamadopoulos, 2006]. Στις ΠΟΜΑ συμπεριλαμβάνονται η οζονόλυση (ozonation), υπεριώδης ακτινοβολία (UV irradiation), η φωτοκατάλυση, η αντίδραση Fenton, η υγρή οξείδωση και η ηλεκτροοξείδωση. Οι παραπάνω τεχνικές δεν είναι ικανές να πετύχουν πλήρη αποδόμηση του οργανικού φορτίου του ΥΑΕ ακόμη και έπειτα από παρατεταμένους χρόνους επεξεργασίας. Ωστόσο η βοηθούμενη με NaCl, ως ηλεκτρολύτη, ηλεκτροοξείδωση του YAE ξεχωρίζει στην επεξεργασία του ΥΑΕ ως οικονομικά αποδεκτή, εξαιτίας του συνδυασμού έμμεσης και άμεσης ανοδικής οξείδωσης [Mantzavinos and Kalogerakis, 2005]. Στις βιολογικές μεθόδους ανήκουν η αερόβια επεξεργασία και η αναερόβια επεξεργασία. Η αερόβια επεξεργασία περιλαμβάνει αποδόμηση του ΥΑΕ α) με τη χρήση μεμονωμένων βακτηρίων (Pseudomonas putida, Ralstonia sp., Azotobacter vinelandii, Baccilus pulmilus, Arthrobacter sp., Lactobacillus plantarum [Landete et al., 2008]) ή με μικροβιακές κοινότητες (consortia) (συγκεκριμένοι συνδυασμοί μικροοργανισμών ή ενεργός ιλύς) σε αντιδραστήρες, β) με τη χρήση μυκήτων που ανήκουν σε τρεις τύπους, οι οποίοι είναι: άσπροι σαπροφυτικοί μύκητες (white rot fungi - Pleurotus ostreatus [Fountoulakis et. al., 2002], Phanerochaete chrysosporium [Sayadi et al., 2000], Lentinula edobes), το γένος Aspergillus sp. και οι ζύμες (Trichosposon cutaneum, Saccharomyces sp., Geotrichum candidum) και γ) με την κομποστοποίηση [Zenjari et al., 2006]. Τα αποτελέσματα πειραμάτων από μεμονωμένα βακτήρια παρουσιάζουν μια εξειδίκευση φαινολικής ένωσης και είδους βακτηρίου, καθιστώντας τη διεργασία μη αποδοτική. Για παράδειγμα το Baccilus pulmilus διασπά το πρωτοκατεχοϊκό οξύ και το καφεϊκό οξύ χωρίς καμιά επίδραση στην τυροσόλη ενώ το Arthrobacter sp. μετατρέπει την τυροσόλη σε 4 υδροξυ φαινυλοξικό οξύ [McNamara et al., 2008]. Οι μικροβιακές κοινότητες (consortia) παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα. Οι μύκητες έχουν καλύτερη απόδοση στην αποδόμηση φαινολικών ενώσεων, αλλά 31

ΠΑΤΩΝΗ ΜΑΡΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

παρουσιάζουν προβλήματα κατά την εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα. Η αναερόβια διεργασία χρησιμοποιεί consortia από βακτήρια και αρχαιοβακτήρια (Archaea). Η διεργασία αυτή έχει μεγάλη εφαρμογή στην απορρύπανση ΥΑΕ και πλεονεκτεί της αερόβιας διεργασίας διότι: α) είναι λιγότερο απαιτητική σε ενέργεια και θρεπτικά στοιχεία, β) έχει μεγάλη απόδοση στην απομάκρυνση του COD, γ) παράγει λιγότερη βιομάζα και δ) παράγει βιοαέριο. Ωστόσο υπάρχουν προβλήματα που σχετίζονται με το χρόνο εγκλιματισμού της βιομάζας στο απόβλητο και την τοξικότητα κάποιων ομάδων μικροοργανισμών στις φαινολικές ενώσεις του ΥΑΕ.

Επιπλέον οι Gianfreda et al. [2006] περιγράφουν βιοτικούς και αβιοτικούς οξειδωτικούς καταλύτες που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για το μετασχηματισμό φαινολικών ενώσεων από απόβλητα που τις περιέχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

Οι βιολογικές μέθοδοι και πιο συγκεκριμένα η αναερόβια επεξεργασία αποτελεί την πιο βιώσιμη λύση επεξεργασίας των ΥΑΕ εφόσον παράγει και επιπλέον χρήσιμα προϊόντα όπως το βιοαέριο [Federici et al, 2009] και επεξεργασμένο ΥΑΕ ως εδαφοβελτιωτικό [McNamara et al., 2008]. Επιπλέον τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων μπορούν να αξιοποιηθούν ως μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας για παραγωγή υδρογόνου από την αναερόβια επεξεργασία ή από το βιοαέριο. Το υδρογόνο μπορεί να προκύψει από το βιοαέριο, μέσω μιας διεργασίας γνωστή ως αναμόρφωση ατμών. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα αξιοποίησης της βιοενέργειας του αποβλήτου για την παραγωγή δυο ειδών βιοκαυσίμων, του βιοαερίου και του βιοϋδρογόνου.

Η υψηλή συγκέντρωση σε χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και φαινόλες των ΥΑΕ παρεμποδίζει και δυσχεραίνει την απευθείας εφαρμογή αναερόβιας επεξεργασίας. Η προεπεξεργασία των ΥΑΕ είναι προαπαιτούμενο για την αναερόβια επεξεργασία τους.

Επιπλέον η περιεκτικότητα του αποβλήτου σε λιπαρά οξέα είναι ένα σημείο αστοχίας της αναερόβιας αποδόμησης [Chen et al., 2008].

Τα φαινολικά συστατικά του αποβλήτου παρεμποδίζουν την παραγωγή βιοαερίου [Hernadez et al., 2008]. Γι αυτό το λόγο πολλοί ερευνητές αναγνωρίζουν την εφαρμογή μεθόδων προεπεξεργασίας ως απαραίτητη για επιτυχή διαχείριση αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων όπως το YAE. Έτσι προτείνονται φυσικοχημικές [Zouari and Ellouz, 1996, Zouari, 1998, Sabbah et al., 2005, Mantzavinos and Kalogerakis, 2005, Kestioglu et al., 2005, Eroglu et al., 2006, Eroglu et al., 2009, Afify et al., 2009], οξειδωτικές [Mantzavinos and Psillakis, 2004, Lafi et al., 2009] και βιολογικές μέθοδοι ως στάδιο προεπεξεργασίας για την ενίσχυση της βιοαποδομησιμότητας ΥΑΕ. Κάποιες πρακτικές προεπεξεργασίας που έχουν προταθεί για την απομάκρυνση των φαινολών πριν την αναερόβια επεξεργασία είναι: βιολογική επεξεργασία με αερόβια βακτήρια [Hamdi, 1995, Di Gioia et al., 2001], βιολογική επεξεργασία με καλλιέργεια μυκήτων [Hamdi et al., 1991, Borja et al., 1992, Hamdi, 1995, Robles et al., 2000, Fountoulakis et al., 2002], ηλεκτρο - οξείδωση και ηλεκτρο - επίπλευση (flotation) [Hamdi, 1995, Sarika et al., 2005, Murugananthan et al., 2005], διήθηση μέσω άμμου και προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα [Sabbah et al., 2004], αντιδραστήριο Fenton [Khoufi et al., 2006, El-Gohary et al., 2009, Mert et al., 2010], τεχνικές βιο - προσρόφησης [Ahmaruzzaman 2008], τεχνικές προσρόφησης σε ανόργανα υποστρώματα [Santi et al., 2008].

Η συν - χώνευση (co - digestion) ΥΑΕ με άλλα απόβλητα είναι μια λύση που προτείνεται συχνά για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της αναερόβιας αποδόμησης και της ενίσχυσης του παραγόμενου βιοαερίου. Έτσι έχει δοκιμαστεί η συν-χώνευση ΥΑΕ με απόβλητα τυροκομείου (cheese whay) ή απόβλητα ορνιθοτροφείου (laying hen litter) [Azbar, 2008], ΥΑΕ με κοπριά από ορνιθοτροφείο [Gelegenis et al., 2007], ΥΑΕ με υγρή κοπριά αγελάδων [Dareioti et al., 2010], ΥΑΕ με απόβλητα χοιροστασίων [Marques, 2001], ΥΑΕ με απόβλητα

σφαγείων και οινοποιείων [Fountoulakis et. al., 2008], ΥΑΕ με στερεό υπόλειμμα τριφασικού ελαιοτριβείου (OMSW) [Fezzani and Cheikh, 2008].

Ο συνδυασμός της ηλεκτρολυτικής μεθόδου ως σταδίου προεπεξεργασίας για την απομάκρυνση των φαινολών και της αναερόβιας αποδόμησης υγρών αποβλήτων τριφασικού ελαιοτριβείου αποτελεί καινοτομία. Ο συνδυασμός των δυο μεθόδων, της ηλεκτρολυτικής και της αναερόβιας, για την επεξεργασία των ΥΑΕ προτείνεται στα πλαίσια της ολοκληρωμένης αξιοποίησης των ΥΑΕ για την παραγωγή βιοαερίου. Το βιοαέριο μπορεί περαιτέρω να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και H₂ μέσω κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου [Παπαδάμ, 2009].

1.1.1 Ηλεκτροχημική επεξεργασία

Η ηλεκτροχημική οξείδωση είναι μια ενεργοβόρα διεργασία για την πλήρη ανοργανοποίηση των ΥΑΕ [Kotta et al., 2007]. Πρόκειται για μια διεργασία που λαμβάνει χώρα σ' ένα ηλεκτρολυτικό κελί. Το ρεύμα, που παρέχεται από εξωτερική πηγή, διέρχεται μέσω ηλεκτροδίων τα οποία έρχονται σε επαφή με το απόβλητο και προκαλεί την καταστροφή των οργανικών ρύπων μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Η ηλεκτροχημική οξείδωση παρόλο που πρόκειται για μια δαπανηρή διεργασία σε χρήμα και ενέργεια εντούτοις μπορεί να είναι αποδοτική ως βήμα προεπεξεργασίας YAE [Israilides et al, 1997, Mantzavinos and Kalogerakis, 2005, Kotta et al, 2007], πριν από την κύρια διεργασία επεξεργασίας, όταν συνδυάζεται με μια βιολογική διεργασία. Η ηλεκτροχημική οξείδωση οδηγεί στην οξείδωση των YAE στοχεύοντας στο φαινολικό κλάσμα, το οποίο καθιστά τα απόβλητα δυσδιάσπαστα για τους μικροοργανισμούς. Πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η ειδική ενεργειακή κατανάλωση για την πλήρη απομάκρυνση των αρωματικών

ενώσεων είναι χαμηλότερη από αυτή για την απομάκρυνση του COD (0,18kWh/L και 0,8kWh/L αντίστοιχα, έπειτα από 15 ώρες ηλεκτρόλυσης με άνοδο TiRuO₂) [Panizza and Cerisola, 2006] καθιστώντας την ακόμη πιο ανταγωνιστική όταν χρησιμεύει μόνο στην αποδόμηση των φαινολών.

Η βοηθούμενη ηλεκτροοξείδωση, με NaCl ως ηλεκτρολύτη, αποτελεί μια ακόμη πιο οικονομική και πιο αποδοτική εφαρμογή για την αποδόμηση μη βιοαποδομήσιμων ενώσεων [Szpyrkowicz et al., 2005]. Για παράδειγμα η ηλεκτροοξείδωση YAE με την άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir είχε τα βέλτιστα αποτελέσματα όταν χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης το NaCl, σε σύγκριση με το Na₂SO₄ ή το FeCl₃ [Giannis et al., 2007]. Έπειτα από τρεις ώρες, όπου η αλατότητα ήταν 3% και η πυκνότητα ρεύματος 0,35 A/cm², το COD μειώθηκε κατά 70,8% ενώ η ειδική ενεργειακή κατανάλωση αυξήθηκε με το χρόνο αντίδρασης. Αυτό αποδίδεται στην οξείδωση των ρύπων που προκαλείται από το ζεύγος Cl₂/CΓ. Τα χλωροϊόντα οξειδώνονται σε ελεύθερο χλώριο, το χλώριο παράγει ClO⁻ το οποίο προωθεί την οξείδωση των ρύπων βαστικού χλωρίου» εξαρτάται από το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή της ανόδου στο ηλεκτρολυτικό σύστημα [Szpyrkowicz et al., 2005]. Από αυτή τη διεργασία όμως παράγονται και τοξικά παραπροϊόντα, οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες [Fino et al., 2005].

Τα υλικά των ηλεκτροδίων μπορούν να διαχωριστούν σε δυο κατηγορίες ανάλογα με το ρυθμό έκλυσης οξυγόνου: στις ενεργές ανόδους και στις μη ενεργές ανόδους. Οι ενεργές άνοδοι έχουν χαμηλή υπέρταση (overpotential) έκλυσης οξυγόνου και είναι καλοί ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή οξυγόνου και ευνοούν τη μερική και επιλεκτική οξείδωση ρύπων. Σε αυτή την κατηγορία συμπεριλαμβάνονται υλικά όπως ο άνθρακας και ο γραφίτης, άνοδοι με βάση την πλατίνα, άνοδοι με βάση το οξείδιο του ιριδίου και του ρουθηνίου. Οι μη ενεργές άνοδοι έχουν υψηλή υπέρταση (overpotential) έκλυσης οξυγόνου και είναι φτωχοί ηλεκτροκαταλύτες για την αντίδραση παραγωγής του οξυγόνου, αλλά

επιτρέπουν την μη επιλεκτική και πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων σε διοξείδιο του άνθρακα μέσω των ηλεκτροπαραγώμενων ριζών υδροξυλίου. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν το διοξείδιο του κασσίτερου εμπλουτισμένο με αντιμόνιο (antimony-doped tin dioxide), το διοξείδιο του μολύβδου και ο αδάμαντας εμπλουτισμένος με βόριο (BDD) [Panizza et al., 2008]. Η ηλεκτροχημική οξείδωση, με άνοδο BDD (επικαλυπτόμενου αδάμαντα με βόριο), μπορεί επιτυχώς να επεξεργαστεί υδατικά απόβλητα φαινολικών συστατικών με χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις για πλήρη ανοργανοποίηση σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες [Canizares et al, 2006].

Έχουν δημοσιευθεί αρκετές εργασίες κάνοντας χρήση της ηλεκτροοξείδωσης και δοκιμάζουν συνδυασμούς συνθηκών όπως η ένταση ρεύματος, η αραίωση και διήθηση του αποβλήτου, προσθήκη διαφορετικών ηλεκτρολυτών σε ποικίλες συγκεντρώσεις, όπως NaCl [Israilides et al., 1997, Fino et al., 2005, Kotta et al., 2007], Na₂SO₄ [Fino et al., 2005], FeCl₃ [Giannis et al., 2007], διάφορα υλικά ηλεκτροδίων, όπως Pt [Fino et al., 2005], Ti/IrO₂/Ta₂O₅ [Fino et al., 2005], Ti επικαλυμμένο με τριπλό οξείδιο TaO₂/RuO₂/IrO₂ [Murugananthan et al., 2005], Ti/Pt [Israilides et al., 1997, Kotta et al., 2007], Ti/Pt-Ir και Ti/PdO-Co₃O₄ [Szpyrkowicz et al., 2005], TiO₂, SnO₂, Ti/IrO₂ [Chatzisymeon et al., 2010], RuO₂ με επικάλυψη Ti [Un et al., 2008], Ti/TiRuO₂[Panizza et al., 2006], Ti/Ta/Pt/Ir [Gotsi et al., 2005, Giannis et al., 2007] και BDD [Panizza et al., 2001, Fino et al., 2005, Canizares et al., 2005, Murugananthan et al., 2005, Szpyrkowicz et al., 2005, Canizares et al., 2005, Canizares et al., 2007, Deligiorgis et al, 2008, Chatzisymeon et al., 2009].

Οι περισσότερες από τις εργασίες αυτές μελετούν την απόδοση ηλεκτρολυτικών συστημάτων σε υδατικά διαλύματα με πρότυπες ενώσεις που απαντώνται συχνά σε ΥΑΕ [Canizares et al., 2005, Murugananthan et al., 2005, Szpyrkowicz et al., 2005, Fino et al.,
2005, Canizares et al., 2006, Belaid et al., 2006, Chatzisymeon et al., 2010] ή που μελετούν τις επιδόσεις των ηλεκτρολυτικών συστημάτων σε πραγματικό απόβλητο. Στην τελευταία περίπτωση το απόβλητο συχνά υπόκειται σε αραίωση [Gotsi et al., 2005, Kotta et al., 2007, Giannis et al., 2007, Chatzisymeon et al., 2009]. Παρόλο που υπάρχουν δεδομένα που υποδεικνύουν πως η ηλεκτροοξείδωση είναι πιο αποδοτική, από πλευράς ενεργειακής κατανάλωσης, σε υψηλές συγκεντρώσεις COD και TPh [Gotsi et al., 2005] εντούτοις πειραματικά αποτελέσματα με μη αραιωμένο απόβλητο είναι πολύ περιορισμένα [Israilides et al., 1997, Kotta et al., 2007, Un et al., 2008, Chatzisymeon et al., 2009].

Η ενεργειακή κατανάλωση αναφέρεται στην ενέργεια που καταναλώνεται για την αποδόμηση οργανικού φορτίου. Πρόκειται για μια σημαντική παράμετρο που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά το σχεδιασμό και την επιλογή μεθόδων επεξεργασίας και απορρύπανσης αποβλήτων καθώς καθορίζει το κόστος λειτουργίας των ηλεκτρολυτικών συστημάτων. Οι συνθήκες που επηρεάζουν την ενεργειακή κατανάλωση είναι η αρχική συγκέντρωση COD, δηλαδή όσο πιο μεγάλη η συγκέντρωση τόσο πιο αποδοτική είναι η διεργασία σε kWh/kg CODr [Gotsi et al., 2005]. Επιπλέον, η ενεργειακή κατανάλωση επηρεάζεται από το ρυθμό επανακυκλοφορίας και τη θερμοκρασία [Gotsi et al., 2005, Un et al., 2008].

Η αποδοτικότητα της ηλεκτροοξείδωσης εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού συστήματος. Από αυτές σημαντικό ρόλο παίζει η πυκνότητα ρεύματος, το είδος και η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και ο χρόνος ηλεκτρόλυσης [Kotta et al., 2007, Giannis et al., 2007]. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι σε χαμηλές αλατότητες (NaCl) μειώνεται η ενεργειακή κατανάλωση [Gotsi et al., 2005]. Κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία σε άνοδο Τιτανίου/Λευκόχρυσου (Ti/Pt) και υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις φαινολών παρουσιάζεται αύξηση της διάσπασής τους όσο αυξάνει η αλατότητα και η ένταση ρεύματος [Kotta et al, 2007]. Επιπλέον, η αποδοτικότητα της ηλεκτροοξείδωσης εξαρτάται

από τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου όπως η συγκέντρωση TS, COD και TPh. Η υψηλή αρχική συγκέντρωση TS επηρεάζει την απομάκρυνση COD, καθώς το διαλυτό COD αυξάνεται εξαιτίας της διαλυτοποίησης των στερεών [Kotta et al., 2007]. Η διεργασία είναι πιο αποδοτική σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις COD [Gotsi et al, 2005, Chatzisymeon et al, 2009] και χαμηλότερες αλατότητες [Gotsi et al, 2005] καθώς η ενεργειακή κατανάλωση ανά μονάδα οργανικού φορτίου που απομακρύνεται είναι χαμηλότερη.

Η ηλεκτρόλυση σε άνοδο αδάμαντα (BDD) αναραίωτου ΥΑΕ με αρχική συγκέντρωση COD 40 g/L καταναλώνει 96 kWh/kg CODr (με συνθήκες επεξεργασίας 20 A για 15 ώρες και με αποτέλεσμα 19% CODr και 36% TPhr) [Chatzisymeon et al, 2009]. Η ηλεκτροχημική επεξεργασία σε άνοδο Τιτανίου/Λευκόχρυσου (Ti/Pt) αναραίωτου ΥΑΕ με αρχική συγκέντρωση COD 178,2 g/L απομακρύνει 4,73 g-COD/(h*m²*A) και καταναλώνει 12,3 kWh/kg CODr (με συνθήκες επεξεργασίας 0,26 A/cm² πυκνότητα ρεύματος για 10 ώρες και με αποτέλεσμα 93% CODr και σχεδόν πλήρη ποσοστιαία TPhr) [Israilides et al., 1997].

Ωστόσο πειραματικά αποτελέσματα αναφέρουν την παραγωγή οργανοχλωριδίων (organochlorides) κατά την ηλεκτρολυτική επεξεργασία ΥΑΕ με ηλεκτρολύτη NaCl με την άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir [Gotsi et al., 2005] και την άνοδο Ti [Fino et al., 2005]. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς, ωστόσο ο εγκλιματισμός της βιομάζας μπορεί να οδηγήσει σε αποδόμηση τόσο χλωροφαινολών όσο και αλειφατικών αλογονομένων παραγώγων [Chen et al., 2008].

1.1.2 Αναερόβια αποδόμηση ΥΑΕ

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας ΥΑΕ και ιδιαίτερα η αναερόβια χώνευση θεωρούνται περιβαλλοντικά φιλικές ειδικά όταν το ένα υποπροϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω,

το βιοαέριο [Appels et al., 2008, Tabatabaei et al., 2010, Vertes et al., 2010]. Για παράδειγμα οι Erguder et al. [2000] δημοσιεύουν ότι 1 L YAE αποδίδει με αναερόβια χώνευση 57,1 L μεθάνιο.

Ο βιολογικός σχηματισμός του μεθανίου είναι μια σημαντική πορεία που συμβαίνει σε όλα τα αναερόβια περιβάλλοντα στα οποία υπάρχει αποσύνθεση οργανικών υλικών, όπως σε υγρά εδάφη, σε ιζήματα των λιμνών και στην πεπτική κοιλότητα των ζώων [Κολιάης, 2001]. Η αναερόβια αποδόμηση περιλαμβάνει τη συντονισμένη δράση πολλών μικροοργανισμών που ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες μικροοργανισμών, όπου το τελικό προϊόν του ενός είναι το θρεπτικό υπόστρωμα του επόμενου (Εικόνα 1-1). Οι κυριότερες ομάδες των μικροοργανισμών που δραστηριοποιούνται σε αυτή τη διεργασία είναι: υδρολυτικά βακτήρια (1, Εικόνα 1-1), οξεογόνα βακτήρια (2, Εικόνα 1-1), οξικογόνα βακτήρια (3, Εικόνα 1-1) και τα μεθανιογόνα αρχαία (*Archaea*) (4 και 5, Εικόνα 1-1) [Bapteste et al., 2005]. Το τελευταίο σύνολο παίζει τον πιο σημαντικό ρόλο στην αναερόβια διεργασία καθώς περιλαμβάνει την παραγωγή μεθανίου.

Η μετατροπή πολύπλοκων οργανικών υποστρωμάτων σε CO₂ σε φυσικά περιβάλλοντα μπορεί να διαχωριστεί σε 3 στάδια. Ο βαθμός αλληλεξάρτησης ποικίλλει μεταξύ των μικροβιακών ομάδων καθώς τα τελευταία μέλη της τροφικής αλυσίδας πάντα εξαρτώνται από τα πρώτα για το θρεπτικό υπόστρωμα, τα οποία όμως μπορεί με τη σειρά τους να παρουσιάζουν μια σημαντική επίδραση στα πρώτα μέλη της τροφικής αλυσίδας μέσω της απομάκρυνσης των μεταβολικών τους προϊόντων. Έτσι στο πρώτο στάδιο (Εικόνα 1-1) οι πολύπλοκες οργανικές ενώσεις, τα πολυμερή όπως οι πολυσακχαρίτες, οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα και τα λιπίδια μετατρέπονται σε ολιγομερή και μονομερή όπως σάκχαρα, αμινοξέα, πουρίνες, πυριμιδίνες λιπαρά οξέα και γλυκερόλη, μέσω της δράσης εξωκυτταρικών υδρολυτικών ενζύμων, τα οποία παράγονται από ζυμωτικά βακτήρια. Στο ίδιο στάδιο (Ι) τα ζυμωτικά/ οξεογόνα βακτήρια ζυμώνουν τα ολιγομερή σε λιπαρά οξέα, σε αλκοόλες, σε ηλεκτρικό οξύ (succinate), σε 2 - υδροξυπροπανικό οξύ (lactate).

Στο δεύτερο στάδιο ακολουθεί η αποδόμηση των ζυμωτικών προϊόντων. Για την αποδόμηση των λιπαρών οξέων με περισσότερα από δύο άτομα C, των αλκοολών με περισσότερα από ένα άτομα C, των διακλαδισμένων λιπαρών οξέων και των αρωματικών λιπαρών οξέων απαιτείται μια επιπλέον ομάδα ζυμωτικών βακτηρίων. Τα βακτήρια αυτά λέγονται οξικογόνα καθώς μετατρέπουν τα υποστρώματα σε οξικό οξύ, H₂, CO₂ και φορμικό οξύ. Στο τρίτο στάδιο τα προϊόντα της ζύμωσης των δυο προηγούμενων σταδίων, δηλαδή το οξικό οξύ, το H₂, το CO₂ και τα άλλα προϊόντα C1 (με ένα άτομο C) μπορούν απευθείας να μετατραπούν σε CO₂ και CH₄ μέσω της δράσης των μεθανιογόνων (στάδιο III).

Σε περιπτώσεις όπου στο αναερόβιο περιβάλλον υπάρχει περίσσεια θειικών (SO₄⁻², sulfate) η πορεία αποδόμησης πολύπλοκων οργανικών ενώσεων διαφέρει στο δεύτερο στάδιο κατά το οποίο τα θειικοαναγωγικά βακτήρια μπορούν και χρησιμοποιούν όλα τα προϊόντα μεταβολισμού του πρώτου σταδίου οξειδώνοντας τα σε CO₂ με ταυτόχρονη παραγωγή HS⁻. Σε μεθανιογόνα περιβάλλοντα όπου υπάρχουν και θειικά ανιόντα παρουσιάζεται μια διαφοροποίηση κατά το δεύτερο στάδιο, καθώς τα οξεογόνα βακτήρια του πρώτου σταδίου αξιοποιούν ται δεύτερο στάδιο, καθώς τα οξεογόνα βακτήρια του πρώτου σταδίου αξιοποιούν τη δράση των συντροφικών μικροοργανισμών που καταναλώνουν H₂. Έτσι όταν η μερική πίεση του H₂ είναι χαμηλή (<10 Pa) ευνοούνται περισσότερο οι μετατροπές σε οξικό οξύ, CO₂ και H₂ και λιγότερο οι μετατροπές σε βουτυρικό οξύ ή αιθανόλη. Όταν όμως η μερική πίεση του H₂ αυξηθεί (εξαιτίας αφθονίας υποστρώματος, συγκέντρωσης παρεμποδιστών των μεθανιογόνων αρχαίων που το καταναλώνουν, πτώση του pH <6), τότε συμβαίνει αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων που οδηγεί σε πτώση του pH και επιπλέον παρεμπόδιση των μικροοργανισμών που καταναλώνουν H₂ (μεθανιογόνα ή θειικοαναγωγικά) με τελικό αποτέλεσμα την ολοκληρωτική παίση των διεργασιών και

καθήλωση του συστήματος. Συνεπώς τα αρχαία που καταναλώνουν H₂ ή φορμικό οξύ είναι ρυθμιστές της διεργασίας μετατροπής πολύπλοκων οργανικών ενώσεων σε μεθάνιο ενώ τα οξικογόνα συντροφικά βακτήρια (ομάδα 3, Εικόνα 1-1) που οξειδώνουν τα λιπαρά οξέα επηρεάζονται δραστικά από την ανεπιτυχή απομάκρυνση H₂ ή φορμικού οξέος (μυρμηγκικό οξύ) από τα μεθανιογόνα αρχαία (ομάδα 4, Εικόνα 1-1).



Εικόνα 1-1 Διάγραμμα ροής C και ηλεκτρονίων διαμέσου των διαφόρων τροφικών ομάδων μικροοργανισμών που εμπλέκονται στην αναερόβια αποδόμηση πολύπλοκων οργανικών υποστρωμάτων (προσαρμογή από Schink, 1997)

Η δράση των ομοοξικογόνων βακτηρίων (homoacetogenic) (ομάδα 6, Εικόνα 1-1) παίζει ρόλο σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα όπως χαμηλό pH ή χαμηλή θερμοκρασία. Υπό συνθήκες χαμηλού pH τα ομοοξικογόνα βακτήρια μπορούν να ανταγωνιστούν τα μεθανιογόνα που καταναλώνουν H₂ οπότε και η παραγωγή μεθανίου προέρχεται από τη δράση των οξικότροφων μεθανιογόνων αρχαίων και την οξικογένεση, με την προϋπόθεση ότι η συγκέντρωση του οξικού οξέος είναι χαμηλή (10μΜ). Ομοίως σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας η διεργασία τελικής παραγωγής CH₄ εξαρτάται κυρίως από τη δράση των οξοκότροφων μεθανιογόνων αρχαίων και την απομάκρυνση H₂ από τα ομοοξικογόνα βακτήρια (Schink, 1997).

Οι αντιδράσεις μεταξύ των ομάδων των μικροοργανισμών επηρεάζονται από τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον όπως το pH, η θερμοκρασία, το είδος του αποβλήτου (θρεπτικού υποστρώματος) [Schink, 1997]. Υπάρχουν αρκετές δημοσιευμένες μελέτες που περιγράφουν τις πολύπλοκες σχέσεις μεταξύ των αναερόβιων μικροοργανισμών και τους παράγοντες που τις επηρεάζουν, όπως ο αυτή του Stams [1994], των Beccari et al. [1996] και των Chen et al. [2008].

Μεθανιογόνα αρχαία

Όπως προαναφέρθηκε οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί είναι υπεύθυνοι για το σχηματισμό του μεθανίου, που είναι το κύριο συστατικό του βιοαερίου. Αυτοί ανήκουν στο βασίλειο των Archaea, στο φύλο Euryarchaeota.

Υπάρχουν 8 κλάσεις (classes) στο φύλο Euryarchaeota, οι οποίες είναι: Methanobacteria, *Methanopyri*, *Methanococci*, *Methanomicrobiota*, Halobacteria, Thermoplasmata, Thermococci και Archaeoglobi [Garrity et al., 2004, Garrity et al., 2005]. Υπάργουν 5 φυλογενετικά ξεχωριστές τάξεις (orders) μεθανιογόνων αργαίων. Αυτές είναι: Methanobacteriales (της κλάσης Methanobacteria), Methanopyrales (της κλάσης Methanopyri), Methanococcales (της κλάσης Methanococci), Methanomicrobiales και Methanosarcinales (της κλάσης Methanomicrobiota) [Bapteste et al., 2005]. Έχουν αναγνωριστεί τρία βιοχημικά μονοπάτια παραγωγής μεθανίου, τα οποία διαφέρουν στην πηγή

άνθρακα που χρησιμοποιούν ως θρεπτικό υπόστρωμα καθώς και στην πηγή αναγωγικού δυναμικού. Έτσι, υπάρχει το μονοπάτι παραγωγής μεθανίου που χρησιμοποιεί υδρογόνο, είναι το πιο διαδεδομένο, απαντάται σε όλες τις τάξεις μεθανιογόνων, αφορά την αναγωγή του CO₂ με δέκτη ηλεκτρονίων το υδρογόνο και απαρτίζεται από επτά βήματα. Από το ίδιο μονοπάτι μετατρέπεται και το φορμικό οξύ σε μεθάνιο και δρα ως πηγή CO2 και ως αναγωγικό δυναμικό. Τα άλλα δυο βιοχημικά μονοπάτια παραγωγής CH4, το οξικότροφο και το μεθυλότροφο, που χρησιμοποιούν το οξικό οξύ και C1 μεθυλιωμένες ενώσεις αντίστοιχα, απαντώνται και τα δυο μόνο στην τάξη Methanosarcinales, εκτός από το μεθυλοτροφικό το οποίο απαντάται και σε ένα γένος της τάξης Methanobacteriales. Στην περίπτωση του οξικοτροφικού μονοπατιού πηγή άνθρακα είναι το οξικό οξύ το οποίο διασπάται σε μια μεθυλομάδα και σε CO. Το CO οξειδώνεται και αποδίδει τα ηλεκτρόνιά του. Η μεθυλομάδα που προέκυψε από τη διάσπαση του οξικού, συνδέεται με τη μεθανοπτερίνη και έπειτα ανάγεται σε CH4 με δυο ενζυμικές αντιδράσεις, αντίστοιχες του προηγούμενου βιοχημικού μονοπατιού. Το μεθυλότροφο μονοπάτι παραγωγής CH₄ έχει ως πηγή άνθρακα τη μεθανόλη μεθυλαμίνες (Εικόνα 1-2), παρατηρείται γένος *Methanosphaera* ή τις στο (Methanobacteriales) και έχει αρκετές εκδοχές [Bapteste et al., 2005]. Η εκδοχή που έχει μελετηθεί περισσότερο είναι αυτή κατά την οποία η C1 ένωση χρησιμεύει ως ηλεκτρονιοδότης και ως ηλεκτρονιοδέκτης. Η ένωση αυτή οξειδώνεται και παρέχει ηλεκτρόνια για την αναγωγή τριών μορίων σε CH4. Ωστόσο παρουσία μεθανόλης H2/ CO2 και κάποιοι μικροοργανισμοί της τάξης Methanosarcinales ανάγουν την ένωση με ένα άτομο C χρησιμοποιώντας μόνο το τελευταίο βήμα του βιοχημικού μονοπατιού της μεθανιογένεσης με δέκτη ηλεκτρονίων το H₂, το οποίο είναι η μετατροπή του συνενζύμου M σε CH₄.

ΠΑΤΩΝΗ ΜΑΡΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



Εικόνα 1-2 Βιοχημικό μονοπάτι παραγωγής μεθανίου, με το H₂ ως ηλεκτρονιοδέκτη και πηγή άνθρακα το CO₂: \rightarrow , με πηγή άνθρακα το οξικό οξύ: \rightarrow , με πηγή άνθρακα C1 μεθυλιωμένες ενώσεις: $-\rightarrow$ [Reeve, 1997, Bapteste et al., 2005]

Τα ένζυμα που καταλύουν και τα 7 βήματα του βιοχημικού μονοπατιού της μεθανιογένεσης με χρήση του H₂ ως δέκτη ηλεκτρονίων παρουσιάζονται στην Εικόνα 1-2. Στο πρώτο βήμα γίνεται σύνθεση του φορμυλο - μεθανοφουράνιου (formyl - MF, formyl - methanofuran) με καταλύτη τη W - φορμυλο - μεθανοφουράνιο αφυδρογονάση Mo - φορμυλο - μεθανοφουράνιο αφυδρογονάση (formyl – MF dehydrogenase, formyl – methanofuran dehydrogenase) ανάλογα αν περιέχει βολφράμιο (W) ή μολυβδαίνιο (Mo). Στο δεύτερο βήμα ακολουθεί ο σχηματισμός της φορμυλο – τετραυδρομεθανοπτερίνης (Tetrahydromethanopterin, THMPT, H4MPT) που καταλύεται από μια φορμυλο τρανφεράση τη φορμυλο – μεθανοφουράνιο: τετραυδρομεθανοπτερίνη (formyl – MF: H4MPT, FTR). Στο επόμενο βήμα, το τρίτο, σχηματίζεται το μεθενυλ - H4MPT. Σε αυτή την αντίδραση συμμετέχει ως καταλύτης η κυκλοϋδρολάση N^5 , N^{10} - μεθενυλ - H₄MPT (N^5 , N^{10} methenyl - H₄MPT cyclohydrogenase, MCH). Στο τέταρτο βήμα σχηματίζεται το N^5 , N^{10} μεθυλένιο - H₄MPT (methylene - H₄MPT) που καταλύεται από την αφυδρογονάση N^5 , N^{10} μεθυλένιο - H₄MPT (N⁵, N¹⁰ - methylene - H₄MPT, MTD) εξαρτώμενη από το συνένζυμο F_{420} και από την αφυδρογονάση N⁵, N¹⁰ - μεθυλένιο - H₄MPT (HMD) που σχηματίζει H₂ οι οποίες ανάγουν το N^5 , N^{10} - μεθενυλ - H_4MPT σε N^5 , N^{10} - μεθυλένιο - H_4MPT χρησιμοποιώντας ως πηγή αναγωγικού το ανηγμένο συνένζυμο F_{420} ή μοριακό H_2 αντίστοιχα. Στο πέμπτο βήμα σχηματίζεται το N^5 , N^{10} - μεθυλο - H₄MPT (methyl - H₄MPT) που καταλύεται από τη ρεδουκτάση (ή αναγωγάση) N^5 , N^{10} - μεθυλένιο - H₄MPT (N^5 , N^{10} methylene - H₄MPT reductase, MER) εξαρτώμενη από το συνένζυμο F_{420} . Στο έκτο και έβδομο βήμα της μεθανιογένεσης, αναγνωρίζεται ο ρόλος του συνενζύμου Μ στη βιοχημεία όλων των μεθανιογόνων αρχαίων [Balch et al, 1979, Ferry, 1999]. Σε αυτή το σημείο, βήμα έκτο, σχηματίζεται το μεθυλο - συνένζυμο M (methyl - CoM) το οποίο καταλύεται από ένα σύμπλεγμα μεθυλτρανσφεράσης N^5 - μεθυλο - H₄MPT και συνενζύμου M (HS – CoM).

Το έβδομο βήμα καταλύεται από τη ρεδουκτάση του μεθυλο - συνενζύμου M (methyl – CoM reductase I/II, MCR I/ MCR II) και ανάγει τη μεθυλομάδα που είναι προσδεμένη στο μεθυλο - συνένζυμο M απελευθερώνοντας CH₄. Στο τελευταίο βήμα μαζί με τη ρεδουκτάση του μεθυλο - συνενζύμου M εμπλέκεται στο μηχανισμό το συνένζυμο B και ο συμπαράγοντας F₄₃₀ (Εικόνα 1-3) [Jones et al., 1987, Thauer, 1998, Ferry, 1999]. Το βήμα αυτό είναι κοινό σε όλα τα μεθανιογόνα αρχαία. Ο δότης ηλεκτρονίων είναι το συνένζυμο B και το ετεροδισουλφίδιο CoM - S - S - CoB καθώς και το CH₄ είναι τα παράγωγα του

ΠΑΤΩΝΗ ΜΑΡΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

βήματος αυτού. Το μεθυλο συνένζυμο Μ δέχεται πυρηνόφιλη επίθεση από το Ni (I) του F₄₃₀ σχηματίζοντας το Ni (III) - CH₃ (1, Εικόνα 1-3).



Εικόνα 1-3 Προτεινόμενος τρόπος σύνδεσης των εμπλεκόμενων συνενζύμων στο μηχανισμό δράσης της μεθυλο - CoM αναγωγάσης στο τελευταίο βήμα παραγωγής μεθανίου [Ermler et al., 1997, Ferry, 1999]

Στη συνέχεια το Ni (III) οξειδώνει το HS – CoM παράγοντας 'S – CoM και ενδιάμεσες ενώσεις Ni (II) - CH₃ (2, Εικόνα 1-3). Έπειτα ακολουθεί η απελευθέρωση του CH₄, η συνένωση του 'S – CoM με το 'S – CoB σχηματίζοντας το δισουλφίδιο CoM - S - S - CoB και τα επιπλέον ηλεκτρόνια επιστρέφουν στο Ni παράγοντας το Ni (I) (3 και 4, Εικόνα 1-3) [Thauer, 1998, Ferry, 1999].

Καλλιέργεια αναερόβιων μικροοργανισμών - Αναερόβιοι αντιδραστήρες

Αρχικά η αναερόβια καλλιέργεια εκτός από τα φυσικά περιβάλλοντα επιτεύχθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα με την τεχνική Hungate [1969]. Από τότε η έρευνα έχει προχωρήσει αρκετά ώστε πλέον η αναερόβια αποδόμηση συντελείται σε εξελιγμένους αναερόβιους αντιδραστήρες. Υπάρχουν σε πειραματική και κανονική λειτουργία εγκαταστάσεις αναερόβιας επεξεργασίας ποικίλων πηγών οργανικών αποβλήτων με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου. Αυτές μπορεί να είναι του τύπου CSTR [Angelidaki et al., 2005] με ακινητοποιημένη βιομάζα σε μπεντονίτη [Raposo et al., 2003], αντιδραστήρας στρώματος ιλύος ανοδικής ροής (UASB) [Hussain et al., 2008] ή UASBR [Lettinga, 1995, Lyberatos and Skiadas, 1999, Angenent et al., 2004], EGSB [Lettinga, 1995, Lyberatos and Skiadas, 1999], ABR [Lyberatos and Skiadas, 1999]. Άλλοι αντιδραστήρες που μπορεί να χρησιμοποιηθούν είναι AMBR [Angenent et al., 2004] και ASBR [Angenent et al., 2007], AHR [Hamdi, 1995, Raposo et al., 2005, Azbar et al., 2009], αντιδραστήρας αναερόβιου φίλτρου ανοδικής ροής (UAFR) [Marques, 2001, Mechichi and Sayadi, 2005], PBBR με GAC (granular activated carbon) ή SB (''Manville'' silica beads) [Bertin et al., 2004].

Η αύξηση και η επικράτηση ενός μικροοργανισμού επηρεάζεται και εξαρτάται, όπως προαναφέρθηκε, από τις συνθήκες του περιβάλλοντος όπως η θερμοκρασία, το θρεπτικό υπόστρωμα, το pH. Κάθε οργανισμός έχει διαφορετικές θρεπτικές απαιτήσεις και διαφορετικό βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος. Ανάλογα με τις θερμοκρασιακές απαιτήσεις για αύξηση οι μικροοργανισμοί διακρίνονται σε ψυχρόφιλους, μεσόφιλους και θερμόφιλους (Πίνακας 1-1) και για κάθε ένα είδος η βέλτιστη θερμοκρασία μπορεί επίσης να ποικίλει. Στην αναερόβια αποδόμηση οργανικών αποβλήτων και ΥΑΕ, οι θερμοκρασιακές συνθήκες που είναι πιο διαδεδομένες είναι η μεσόφιλη και η θερμόφιλη με θερμοκρασιακό εύρος 35 °C - 37 °C και 55 °C αντίστοιχα.

		Θερμοκρασία αύξησης	(°C)
 Τύπος μικροοργανισμού	Ελάχιστο	Βέλτιστο	Μέγιστο
Ψυχρόφιλα	-5 - 0	5 - 15	15 - 20
Μεσόφιλα	10 - 20	20 - 40	40 - 45
Θερμόφιλα	25 - 45	45 - 60	>80

Πίνακας 1-1 Θερμοκρασιακό εύρος βακτηριακής αύξησης (Moat et al., 2002)

Επιπλέον, εκτός από τις θρεπτικές απαιτήσεις και τις απαραίτητες συνθήκες αύξησης, οι οποίες περιγράφονται εκτενώς για κάθε ένα από τους μικροοργανισμούς που απομονώνονται, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την αύξηση καθενός από τους μικροοργανισμούς που απαρτίζουν μια μικροβιακή κοινότητα (consortium) διαφορετικά. Αυτοί οι παράγοντες αφορούν την ύπαρξη είτε ουσιών σε κρίσιμες συγκεντρώσεις είτε περιβαλλοντικές συνθήκες είτε συνδυασμό των δυο παραπάνω. Έτσι εμφανίζονται τοξικά φαινόμενα, δηλαδή φαινόμενα παρεμπόδισης της μικροβιακής αύξησης, και συνεπώς παρεμπόδισης αποδόμησης του θρεπτικού υποστρώματος αύξησης.

Φαινόμενα παρεμπόδισης

Tα φαινόμενα παρεμπόδισης της αναερόβιας αποδόμησης οργανικών αποβλήτων οφείλονται τόσο σε οργανικές ενώσεις όσο και σε ανόργανες ενώσεις και στοιχεία. Στις ανόργανες ενώσεις ανήκουν: 1) η αμμωνία σε συγκεντρώσεις άνω των 200 mg/L, 2) τα σουλφίδια σε συγκεντρώσεις άνω των 100 – 800 mg/L για διαλυμένα σουλφίδια και 50 - 400 mg/L για υδρόθειο, 3) το Na⁺ σε συγκεντρώσεις άνω των 400 mg/L,ενώ έχουν αναφερθεί περιπτώσεις αντοχής σε συγκεντρώσεις 8000 mg/L 4) το Ca⁺ σε συγκεντρώσεις άνω των 200 mg/L, 5) το Mg⁺ σε συγκεντρώσεις άνω των 400 mg/L, 6) το Al⁺³ σε συγκεντρώσεις άνω των 400 mg/L, 7) το K⁺ σε συγκεντρώσεις άνω των 400 mg/L, 8) τα βαρέα μέταλλα [Chen et al., 2008]. Στις ανόργανες ενώσεις που έχουν αναφερθεί ότι προκαλούν παρεμποδιστικά **48** φαινόμενα ανήκουν: 1) φαινόλη και αλκυλοφαινόλες, 2) αλογονωμένες φαινόλες, 3) αλκοόλες, 4) χλωροφαινόλες, 5) νιτροαρωματικές ενώσεις, 6) αλογονωμένες αλειφατικές ενώσεις, 7) λιπαρά οξέα μακριάς αλυσίδας (LCFA – long chain fatty acids), 8) λιγνίνες και παράγωγα, 9) αλκάνια, 10) αιθέρες, 11) κετόνες [Chen et al., 2008].

Η τοξικότητα που προκαλεί το ΥΑΕ στους αναερόβιους μικροοργανισμούς αποδίδεται στην υψηλή συγκέντρωση COD, φαινολικών ουσιών και λιπαρών οξέων μακριάς αλυσίδας (LCFA), όπως ήδη αναφέρθηκε [Niaounakis and Halvadakis, 2004].

Η αραίωση του αποβλήτου είναι η συνήθης πρακτική για τη λύση του προβλήματος της υψηλής συγκέντρωσης COD. Η αύξηση του οργανικού φορτίου επηρεάζει του αναερόβιους πληθυσμούς. Για παράδειγμα η καλύτερη επίδοση αντιδραστήρα, σε ποσοστό απομάκρυνσης COD, που τροφοδοτείται με αραιωμένο ΥΑΕ, παρατηρείται σε ημερήσια παροχή οργανικού φορτίου (VOL – volumetric organic load) ίση με 10 gCOD/(L*day). Ωστόσο όσο αυξάνει η παροχή υποστρώματος (από 2,7 ως 15,2 gCOD/(L*day)) τόσο μειώνεται το ποσοστό του μεθανίου στη σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου (από 0,33 ως 0,16 % CH₄). Σε περαιτέρω αύξηση του VOL 20 gCOD/(L*day) παρουσιάστηκαν ενδείξεις σημαντικής αστάθειας του συστήματος. Η αλλαγή στην απομάκρυνση του COD και τη σύσταση του βιοαερίου συνοδεύτηκε με αλλαγή στους μεθανιογόνους πληθυσμούς. Έτσι η αύξηση του VOL από 5 σε 10 gCOD/(L*day) οδήγησε σε αύξηση του αριθμού των Methanomicrobiaceae και των Methanosaeta - like ενώ οδήγησε σε μείωση του αριθμού των Methanobacteriaceae εξαιτίας της ανθεκτικότητας αυτών των μικροοργανισμών στα αυξημένα επίπεδα φαινολών στον αντιδραστήρα [Rizzi et al., 2006]. Σε αναερόβιο αντιδραστήρα που απομακρύνει φαινόλη (σε συγκέντρωση 1260 mg/L), το μεγαλύτερο ποσοστό των μεθανιογόνων ανήκει σε οξικότροφους μικροοργανισμούς της οικογένειας Methanosetaceae [Zhang et al., 2005].

Οι φαινολικές ενώσεις που συναντώνται στα ΥΑΕ διακρίνονται σε τρεις μεγάλες οικογένειες: α) κιναμικό οξύ (cinnamic acid) και παράγωγα (κουμαρικό οξύ, καφεϊκό οξύ,

φερουλικό οξύ), β) βενζοϊκό οξύ (benzoic acid) και παράγωγα (βανιλικό οξύ, γαλλικό οξύ, βερατρικό οξύ, συριγκικό οξύ, πρωτοκατεχοϊκό οξύ, υδροξυβενζοϊκό οξύ), γ) τυροσόλη και συγγενικές ενώσεις (υδροξυτυροσόλη, υδροξυ φαινυλοξικό οξύ) [Mantzavinos and Kalogerakis, 2005]. Οι σημαντικότερες φαινολικές ενώσεις που απαντώνται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα YAE είναι υδροξυτυροσόλη και π - τυροσόλη (p - tyrosol) ενώ εμφανίζονται επίσης οι ενώσεις π - κουμαρικό οξύ, καφεϊκό οξύ, φερουλικό οξύ and βανιλικό οξύ (vanillic acid) [Lesage-Meessen et al., 2001].

Υπάρχουν μελέτες που αναφέρουν ότι η παρουσία φαινολικών ενώσεων στο απόβλητο περιορίζουν ή και καταστέλλουν την παραγωγή βιοαερίου [Hernandez and Edyvean, 2008]. Οι αρωματικές ενώσεις (Πίνακας 1-2) διακόπτουν την αναερόβια αποδόμηση της οργανικής ύλης μέσω της επίδρασης στα στάδια που προηγούνται της παραγωγής βιοαερίου, δηλαδή στην υδρόλυση και στην οξικογένεση, ενώ η μεθανιογένεση παρεμποδίζεται σε μικρότερο βαθμό [Hernandez and Edyvean, 2008]. Οι φαινολικές ενώσεις παρεμποδίζουν τη διαμεμβρανική μεταφορά πρωτονίων με αποτέλεσμα την ελάττωση τόσο της μεταφοράς των ηλεκτρονίων όσο και την παραγωγή ενέργειας [Hernandez and Edyvean, 2008]. Αναφέρεται ισχυρή συσχέτιση του βαθμού παρεμπόδισης στους αναερόβιους μικροοργανισμούς με το μοριακό βάρος των φαινολικών ενώσεων [Field et al., 1989, Sayadi et al., 2000], τη μοριακής δομή [Borja et al., 1996], το είδους υποκατάστασης του φαινολικού δακτυλίου [O'Connor and Young, 1989, Sierra - Alvarez and Lettinga, 1991] και τη λιποφιλικότητα (εκφρασμένη με το συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού - logP) [Hernandez and Edyvean, 2008]. Ωστόσο, το είδος των υποκαταστατών είναι πιο σημαντικός παράγοντας στην τοξικότητα των φαινολικών ενώσεων απ' ότι είναι το μοριακό βάρος ή η λιποφιλικότητα. Η τοξικότητα της φαινόλης μειώνεται με την προσθήκη υποκαταστατών με την ακόλουθη σειρά: COOH>OH>CH₂-CH₂-OH (Πίνακας 1-2) [Hernandez and Edyvean, 2008]. Η ύπαρξη χλωριωμένων υποκαταστατών ενισχύει περισσότερο την τοξικότητα των φαινολικών. Μικρής διάρκειας έκθεση σε αέρα μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό άλλων τοξικών ενώσεων, των πολυφαινολών μέσω αυτοοξείδωσης. Αυτό εξαρτάται από την ύπαρξη ελεύθερων καρβοξυλικών ομάδων στις φαινολικές ενώσεις [Field and Lettinga, 1989]. Η παρεμπόδιση της αύξησης των μεθανιογόνων μικροοργανισμών εξαιτίας συμπυκνωμένων τανινών οφείλεται σε προσρόφηση στις μεμβράνες των μικροοργανισμών με μη αντιστρεπτό τρόπο [Zouari και Ellouz, 1996]. Οι πολυφαινόλες απομακρύνονται μόνο μερικώς σε μεθανιογόνα περιβάλλοντα αλλά όχι σε οξεογόνα [Beccari et al., 1996]. Η διήθηση του αποβλήτου πριν την εισαγωγή στην αναερόβια επεξεργασία παρατηρείται να βελτιώνει την παραγωγή βιοαερίου εξαιτίας της απομάκρυνσης των ενώσεων αυτών [Zouari και Ellouz, 1996].

Η συγκέντρωση καθενός των σημαντικότερων φαινολικών συστατικών ΥΑΕ έχει διαφορετικές επιπτώσεις στη μεθανιογένεση σε αναερόβια πειράματα [Borja et al., 1996a, Borja et al., 1996b, Hernandez and Edyvean, 2008]. Ερευνητικά αποτελέσματα [Wu et al., 2006] δείχνουν ότι τα θειικοαναγωγικά βακτήρια παρεμποδίζονται σε συγκεντρώσεις φαινολών πάνω από 1 με 2 mM, ενώ τα οξεογόνα και τα μεθανιογόνα παρεμποδίζονται σε συγκεντρώσεις συγκεντρώσεις φαινολών άνω των 10 mM.

Η φαινόλη (phenol) (Πίνακας 1-2) έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας διότι απαντάται σε αρκετά υδατικά απόβλητα και έχει τοξική δράση όταν τα απόβλητα απορρίπτονται στο περιβάλλον χωρίς επεξεργασία [Busca et al., 2008]. Οι επιτρεπτές συγκεντρώσεις φαινόλης για απόβλητα που δέχεται ένα εργοστάσιο λυμάτων είναι 1 mg/L ενώ για απόρριψη στο περιβάλλον το όριο αυτό είναι 0,5 mg/L. Για υγρά απόβλητα έχουν προταθεί αρκετές τεχνικές για την απομάκρυνση και την καταστροφή της φαινόλης. Αυτές διακρίνονται σε μεθόδους διαχωρισμού και καταστροφής όπως η οξείδωση με αέρα και οξυγόνο, υγρή οξείδωση, ηλεκτροχημική οξείδωση, βιοχημική απομάκρυνση, καθώς και σε συνδυασμούς διαφόρων μεθόδων [Busca et al., 2008]. Επιπλέον, η αποδόμηση της φαινόλης σε αναερόβια διεργασία

με συνθετικό απόβλητο επηρεάζεται από την αναλογία θρεπτικών N και P [Houssain et al.,

2008].

Πίνακας 1-2 Σχέση τοξικότητας - πολικότητας στην παρεμπόδιση παραγωγής βιοαερίου [Hernandez and Edyvean, 2008]

(Trucom (MR)	Log Ph	EC mg é	EC mg ένωσης /(g VSS βιομάζας)			
	Log I U	20%	50%	80%		
OH OH Phenol (94)	1.482 ± 0.185	24.64±2.21	120,63±7,03	309.21 ± 5.03		
OH OH Catechol (138)	0.880 ± 0.205	64.88±34.99	327.56 ± 14.08	768.15±101.01		
CH ₂ CH ₂ OH OH Turnsol (138)	0.623 ± 0.203	60.15 <u>-</u> 3 0.04	411.90±13.13	1040.81±105.5		
HO-CH=CH-C-OH HO Caffeic acid (180)	1.424 ± 0.350	48.36±5.32	206.06±6.97	388.58±5.76		
O C-OH OH 4-Hydroxybenzoic	1.419 ± 0.221	123.15±27.61	271.03 ± 19.74	432.88±12.22		
acid (138) O C-OH OH Protocatechuic acid (154)	1,157 ± 0,238	205.64±4.13	594.01±55.40	1085.67 ± 147.55		
O C-OH HO OH Gallic acid (170)	0.911 ± 0.327	N/A	₩A	NA		

Η φαινόλη δεν παρουσιάζει φαινόμενα σημαντικής μείωσης παραγωγής βιοαερίου σε συγκεντρώσεις μέχρι 300 mg/L [O'Connor and Young, 1989]. Η τυροσόλη (tyrosol) και το π - υδροξυβενζοϊκό οξύ (p - hydroxybenzoic acid) αποδομούνται αναερόβια και ενισχύουν ακόμη και την παραγωγή μεθανίου όταν η συγκέντρωση είναι μέχρι 600 mg/L και 300 mg/L αντίστοιχα ενώ σε συγκεντρώσεις 3000 mg/L και 2000 mg/L παρατηρήθηκε πλήρη παρεμπόδιση της παραγωγής μεθανίου [Oι Borja et al., 1996b]. Όσο χαμηλότερη η συγκέντρωση της τυροσόλης και του π - υδροξυβενζοϊκού οξέος τόσο συντομότερη είναι η περίοδος εγκλιματισμού των καλλιεργειών.

Το πρωτοκατεχοϊκό οξύ και το καφεϊκό οξύ παρόλο που δεν αποδομούνται δεν παρεμποδίζουν την παραγωγή βιοαερίου σε συγκεντρώσεις μέχρι και 500 mg/L ενώ σε συγκεντρώσεις 1000 mg/L προκαλούν μείωση στην παραγωγή βιοαερίου [Oι Borja et al., 1996b]. Το γαλλικό οξύ παρατηρείται να αποδομείται με αναερόβια επεξεργασία ακόμη και σε συγκεντρώσεις 1000 mg/L με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου [Kouroutzidou et al., 2006].

Ο εγκλιματισμός του αρχικού εμβολίου θεωρείται απαραίτητος για επιτυχή αναερόβια αποδόμηση [Chen et al., 2008] YAE [Paraskeva and Diamadopoulos, 2006, Goncalves et al., 2010]. Και υπάρχουν πειραματικά αποτελέσματα όπου παρατηρείται αποδόμηση αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις αρωματικών και φαινολικών ενώσεων. Ο εγκλιματισμός αναερόβιας καλλιέργειας εμφανίζεται να έχει θετικά αποτελέσματα στην αποδόμηση 11 αρωματικών ενώσεων (βανιλικό οξύ, βανιλλίνη, βενζοϊκό οξύ, φερουλικό οξύ, κατεχόλη, κιναμικό οξύ, συριγκαλδεΰδη, πρωτοκατεχοϊκό οξύ, συριγκικό οξύ, υδροξυβενζοϊκό οξύ και φαινόλη) με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου σε μια μελέτη με πρότυπες ενώσεις [Healy and Young 1979]. Επίσης, σε μια άλλη μελέτη, ο εγκλιματισμός αναερόβιας βιομάζας παρατηρήθηκε να ευνοεί τόσο την ταχύτερη αποδόμηση 3 φαινολικών ενώσεων (φαινόλη, φλωρογλουκινόλη, υδροκινόνη) όσο και την αύξηση της παραγωγής μεθανίου, ενώ δεν είχε

καμιά θετική επίδραση στην αποδόμηση της π - κρεσόλης (p - cresol) [Young and Rivera, 1985].

Η περιεκτικότητα του ΥΑΕ σε λιπαρά οξέα μακριάς αλυσίδας μπορεί να προκαλέσει φαινόμενα τοξικότητας στην αναερόβια βιομάζα. Ενώσεις όπως το ελαϊκό οξύ (LCFA) παρεμποδίζουν την αναερόβια αποδόμηση ΥΑΕ και οι μηχανισμοί απομάκρυνσης αυτών των ενώσεων από το απόβλητο είναι: προσρόφηση στη βιομάζα, καθίζηση με δισθενή κατιόντα και εγκλεισμός στα βακτηριακά συσσωματώματα της βιομάζας. Ωστόσο η τοξικότητα που προκαλείται είναι αντιστρεπτή [Pareira et al., 2005].

Η αναερόβια αποδόμηση οργανικών αποβλήτων παρουσιάζει φαινόμενα παρεμπόδισης σε υψηλά επίπεδα Να. Οι μικρές συγκεντρώσεις νατρίου είναι απαραίτητες για την μεθανιογένεση, ενώ φαινόμενα παρεμπόδισης παρουσιάζονται από συγκεντρώσεις 3500 mg/L και άνω. Ωστόσο έχουν αναφερθεί περιπτώσεις αντοχής της μεθανιογένεσης που οφείλονται στο χρόνο εγκλιματισμού της βιομάζας, στην ύπαρξη άλλων κατιόντων όπως Κ ή ενώσεων όπως βεταΐνη της γλυκίνης (glycine betaine) που εξισορροπούν την όσμωση [Chen et al., 2008]. Επιπλέον, ο εγκλιματισμός αναερόβιας βιομάζας σε υψηλή συγκέντρωση Να (35 g NaCl/L) είχε θετική επίδραση στην παραγωγή μεθανίου και στο σχηματισμό εζωκυτταρικών πολυσακχαριτών (EPS - extracellular polysacharides) με αποτέλεσμα την ευκολότερη συγκόλληση των κυττάρων και το σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων (flocks). Στην ίδια εργασία η χρήση της βεταΐνης της γλυκίνης είχε πιο άμεσα αποτελέσματα στην ανθεκτικότητα των καλλιεργειών και στην παραγωγή μεθανίου εξαιτίας του ότι η παραγωγή ενώσεων που ρυθμίζουν την όσμωση είναι ενεργοβόρα και συνεπώς ευνοείται η πρόσληψή τους από το περιβάλλον [Vyrides and Stuckey, 2009]. Ο εγκλιματισμός της αναερόβιας βιομάζας σε υψηλές αλατότητες ή η προσθήκη αλατόφιλου (halophilic) μικροοργανισμού μπορεί να οδηγήσει σε αποδόμηση οργανικού φορτίου αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις NaCl [Feijoo et al., 1995, Lefebvre και Moletta, 2006].

Οι προτεινόμενοι μηχανισμοί προσαρμογής (εγκλιματισμού) είναι τέσσερις: 1) η ενίσχυση με μικροοργανισμούς οι οποίοι μπορούν να αποδομήσουν την τοξική ένωση (βιοενίσχυση), 2) η ενεργοποίηση εξειδικευμένων ενζύμων για την αποδόμηση της τοξικής ένωσης, 3) η γενετική μηχανική, 4) εξάντληση προτιμώμενων υποστρωμάτων πριν την μετάβαση στην τοξική ένωση [Chen et al., 2008].

Αρκετές έρευνες ασχολούνται με τη βελτιστοποίηση της αναερόβιας διεργασίας και έχει γίνει εκτενής ανασκόπηση των μεθόδων που έχουν εξεταστεί [Ward et al., 2008] μέσω της μεγιστοποίησης της παραγωγής βιοαερίου. Έτσι, έχουν δοκιμαστεί τεχνικές βιοενίσχυσης με κατάλληλο είδος μικροοργανισμού [Bagi et al., 2007]. Επιπλέον, ερευνητικά αποτελέσματα διαπιστώνουν την προστατευτική δράση της γλυκόζης από παρεμποδιστικά φαινόμενα στην αναερόβια διεργασία συνθετικών αποβλήτων με γαλλικό οξύ [Mousa and Foster, 1999], και την αύξηση της παραγωγής μεθανίου σε αναερόβια διεργασία αποδόμησης ΥΑΕ εξαιτίας της προσθήκης γλυκερόλης [Fountoulakis and Manios, 2009].

Συνοψίζοντας, ο εγκλιματισμός των αναερόβιων μικροοργανισμών, που αποδομούν ΥΑΕ, σε αρκετές από τις ενώσεις που προκαλούν τοξικότητα μπορεί να ξεπεράσει τα φαινόμενα παρεμπόδισης που περιγράφηκαν παραπάνω. Η επιλογή του εγκλιματισμού της βιομάζας ως τεχνική βελτιστοποίησης της αναερόβιας αποδόμησης ΥΑΕ, προϋποθέτει την ύπαρξη όλων των εμπλεκόμενων μικροοργανισμών έστω και σε μικρούς αριθμούς. Επιπλέον η επιλογή των κατάλληλων μεθόδων προεπεξεργασίας του αποβλήτου, για τη μείωση της συγκέντρωσης των τοξικών ενώσεων, σε συνδυασμό με την αναερόβια αποδόμηση δίνει τη δυνατότητα για επιτυχημένη απορρύπανση του ΥΑΕ με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου.

1.1.3 Βιοενέργεια - Βιοκαύσιμα

Ως βιοκαύσιμο ορίζουμε το υγρό ή αέριο καύσιμο για τις μεταφορές το οποίο παράγεται από βιομάζα [Άρθρο 2, 2003/30/EK, Demirbas, 2008], ενώ ως βιοενέργεια εννοούμε την ενέργεια που προέρχεται από τη βιομάζα και μπορεί να έχει περισσότερες από μια εφαρμογές [Claasen et al., 1999]. Στα βιοκαύσιμα περιλαμβάνονται: α) «βιοαιθανόλη», β) «ντίζελ βιολογικής προέλευσης» (βιοντίζελ), γ) «βιοαέριο», δ) «βιομεθανόλη», ε) «βιοδιμεθυλαιθέρας», στ) «βιο-ΕΤΒΕ (αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας)», ζ) «βιο-ΜΤΒΕ» (μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας), η) «συνθετικά βιοκαύσιμα», θ) «βιοϋδρογόνο», και ι) «καθαρά φυτικά έλαια».

Η δυνατότητα αξιοποίησης του βιοαερίου ως πηγή ενέργειας έχει αναγνωριστεί και έχουν αναφερθεί περιπτώσεις εφαρμογής από το 1859 στη Βομβάη της Ινδίας [Demirbas, 2008] και το 1920, η περίπτωση του Guorui Luo στην Κίνα [Editorial, Waste Management, 2010].

Το βιοαέριο είναι ένα καθαρό και περιβαλλοντικά φιλικό καύσιμο. Αποτελείται από 55 – 65 % μεθάνιο (CH₄), 30 – 40 % διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρατμούς, ίχνη υδρόθειου και υδρογόνου και πιθανόν να υπάρχουν και άλλες προσμίξεις [Appels et al., 2008]. Η μεγάλη αναλογία σε CO₂ περιορίζει τη θερμογόνο δύναμη ή θερμιδική αξία του, την ταχύτητα φλόγας και το εύρος ευφλεκτότητας σε σύγκριση με το φυσικό αέριο [Porpatham et al., 2008]. Γι' αυτό συνήθως απαιτείται βελτίωση της ποιότητάς του με την απομάκρυνση του CO₂ και του υδρόθειου (H₂S) το οποίο προκαλεί διάβρωση των μεταλλικών τμημάτων [Porpatham et al., 2008].

Το βιοαέριο μπορεί να αξιοποιηθεί με ποικίλους τρόπους αν και οι παραδοσιακοί είναι ως βιοκαύσιμο, για παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας, CHP [Angenent et al., 2004, Appels et al., 2008, Weiland, 2010]. Άλλοι τρόποι αξιοποίησης είναι ως καύσιμο σε οχήματα NGV, εφόσον μετατραπεί σε ποιότητα φυσικού αερίου [Appels et al., 2008], ως πρώτη ύλη 56 για την παραγωγή μεθανόλης για χρήση στην παραγωγή βιοντίζελ, παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα υδρογόνου και μονοξείδιο άνθρακα, syngas) [Angenent et al., 2004], διοχέτευση του βιοαερίου στο δίκτυο φυσικού αερίου των πόλεων έπειτα από βελτίωση της ποιότητάς του [Weiland, 2010] ή και απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με κυψελίδες καυσίμου [Weiland, 2010] εσωτερικής αναμόρφωσης μεθανίου με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου [Yentekakis et al., 2006, Yentekakis et al., 2008, Παπαδάμ, 2009]. Οι κυψελίδες καυσίμου εκτιμάται ότι θα αποτελέσουν εργοστάσια ενέργειας του μέλλοντος σε μικρή κλίμακα, λόγω υψηλών αποδόσεων και χαμηλών εκπομπών [Appels et al., 2008]. Ο Αppels και οι συνεργάτες περιγράφουν τις τεχνολογίες βελτίωσης της ποιότητας του βιοαερίου ώστε να μπορεί να αξιοποιηθεί σε όλες τις εφαρμογές που κάνουν χρήση αερίων (μηχανές, καυστήρες, κυψελίδες καυσίμου, οχήματα) [Appels et al., 2008].

Το υδρογόνο έχει αναγνωριστεί ως καθαρή μορφή ενέργειας (καθαρό ενεργειακό καύσιμο), έχει υψηλή ειδική ενέργεια ανά μονάδα μάζας και θερμογόνο ικανότητα (121 MJ/Kg), ενώ το μεθάνιο έχει 50,2 MJ/Kg θερμογόνο ικανότητα [Morillo et al., 2009], και μπορεί να παραχθεί από ποικίλες πηγές μεταξύ των οποίων είναι και βιομάζα από αγροτικά απόβλητα [Midilli et al, 2005].

Το βιοϋδρογόνο επίσης αποτελεί ιδανική περίπτωση καθαρού καυσίμου, καθώς δεν παράγει CO₂. Παράγεται από ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, τη βιομάζα, μέσω απευθείας μικροβιακής αναερόβιας αποδόμησης από οξεογόνα βακτήρια [Guo et al., 2010, Antoni et al., 2007, Angenent et al., 2004], από φύκη και κυανοβακτήρια μέσω βιο-φωτόλυσης του νερού, ή από φωτοσυνθετικά βακτήρια μέσω φωτο-ζύμωσης οργανικής ύλης [Guo et al., 2010, Antoni et al., 2007]. Ωστόσο δεν είναι ακόμη αναπτυγμένη η τεχνολογία ώστε να είναι οικονομικά βιώσιμη [Antoni et al., 2007] η απευθείας παραγωγή βιοϋδρογόνου. Η παραγωγή υδρογόνου όμως από βιοαέριο είναι καλά αναπτυγμένη και αξιόπιστη [Angenent et al., 2004], καθιστώντας την τεχνολογία παραγωγής βιοαερίου να υπερέχει της παραγωγής

βιοϋδρογόνου, προς το παρόν. Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κυψελίδες καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για την κίνηση των μέσων μεταφοράς. Η BMW θεωρεί ότι η τεχνολογία χρήσης υδρογόνου σε μηχανές εσωτερικής καύσης είναι ώριμη, ενώ άλλες αυτοκινητοβιομηχανίες εστιάζονται στη χρήση κυψελίδων καυσίμων [Antoni et al., 2007].

1.2 Σκοπός

1.2.1 Ηλεκτρολυτική προεπεξεργασία

Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιείται μη αραιωμένο ΥΑΕ ώστε να διερευνηθούν οι παράμετροι της ηλεκτρόλυσης που καθιστούν αυτή την τεχνική καταλληλότερη για την απομάκρυνση ολικών φαινολών από απόβλητο ελαιοτριβείου. Εξετάζεται η αποδοτικότητα δυο ηλεκτρολυτικών κελιών. Ο σκοπός της εργασίας είναι η ελάττωση μέσω ηλεκτρόλυσης του φαινολικού κλάσματος στο ΥΑΕ το οποίο προκαλεί καταπόνηση στους αναερόβιους μικροοργανισμούς και ιδιαίτερα τους μεθανιογόνους. Οι παράμετροι που εκτιμούνται για την αποτελεσματικότητα της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας είναι η ενεργειακή κατανάλωση, η απομάκρυνση στερεών. Ένα τέτοιο στάδιο προεπεξεργασίας του αποβλήτου συστήνεται για ενίσχυση της παραγωγής του βιοαερίου όταν το ΥΑΕ υπόκειται σε αναερόβια επεξεργασία.

1.2.2 Αναερόβια αποδόμηση

Ο σκοπός αυτού του τμήματος της μελέτης είναι πρωταρχικά να διερευνήσει τις συνθήκες εγκλιματισμού του εμβολίου που ενισχύουν την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση COD με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου. Επιπλέον στόχος της μελέτης είναι να διερευνήσει κατά πόσο η ηλεκτροχημική προεπεξεργασία ενισχύει την παραγωγή βιοαερίου των αναερόβιων 58

καλλιεργειών σε σύγκριση με το διηθημένο ΥΑΕ ή προκαλεί επιπλέον τοξικότητα, να παρουσιάσει πειραματικά αποτελέσματα για την ικανότητα αναερόβιας αποδόμησης υγρών αποβλήτων ΥΑΕ με υψηλή αλατότητα, να συγκρίνει την επίδοση μη εγκλιματισμένης λάσπης με την εγκλιματισμένη σε πειράματα ημιδιαλείποντος έργου για την αναερόβια αποδόμηση ΥΑΕ και ταυτόχρονη επίδραση καταπόνησης (θερμοκρασίας, υψηλής αλατότητας). Τελικά, επιπλέον στόχος είναι να διαπιστώσει την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων για τις μεταχειρίσεις που δίνουν μέγιστη παραγωγή βιοαερίου.

1.3 Καινοτομία διδακτορικής διατριβής

Στόχος κάθε διατριβής έτσι και της παρούσης είναι η καινοτομία και η προώθηση της επιστημονικής γνώσης.

- Αυτή η διατριβή προτείνει ως μέθοδο διαχείρισης των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων το συνδυασμό της αναερόβιας αποδόμησης έπειτα από ηλεκτρολυτική επεξεργασία.
- Προτείνει την ηλεκτρόλυση ως βήμα προεπεξεργασίας με στόχο την αποδόμηση ολικών φαινολών των ΥΑΕ, διερευνώντας δυο ηλεκτρολυτικά συστήματα και μελετά τους παράγοντες εκείνους που θα δώσουν το πιο αποδοτικό αποτέλεσμα όσον αφορά την εξοικονόμηση της ενέργειας.
- Προτείνει τη χρήση μη αραιωμένου απόβλητου κατά τη φάση της προεπεξεργασίας, για τη μέγιστη εξοικονόμηση της ενέργειας που καταναλώνεται στην απομάκρυνση του φαινολικού κλάσματος.
- Εμβαθύνει στο τμήμα της αναερόβιας επεξεργασίας που θεωρείται ότι επιδέχεται αρκετής διερεύνησης. Συγκεκριμένα, εμβαθύνει στον εγκλιματισμό της βιομάζας

και δίνει πειραματικά αποτελέσματα χρήσιμα για τη διαχείριση αυτών των αποβλήτων. Διερευνώνται οι συνθήκες αύξησης των αναερόβιων πληθυσμών που επιφέρουν το επιθυμητό αποτέλεσμα. Συστήνει πώς ο κατάλληλος εγκλιματισμός της βιομάζας μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του οργανικού φορτίου χωρίς παρεμπόδιση.

- Ενισχύει πειραματικά αποτελέσματα επιστημονικών εργασιών και προτείνει μεθόδους διαχείρισης της βιομάζας με δυο βλέψεις, αφενός την απορρύπανση του ΥΑΕ και αφετέρου τη μέγιστη παραγωγή βιοαερίου, ως ενεργειακού προϊόντος προς αξιοποίηση.
- Προτείνει μια τροποποιημένη μέθοδο μελέτης αναερόβιας διεργασίας σε πειράματα διαλείποντος έργου, για την εκτίμηση της βιοαποδομησιμότητας αποβλήτου διαλυτού COD.
- Προτείνει ένα θρεπτικό διάλυμα εγκλιματισμού που περιέχει όλα τα θρεπτικά συστατικά που είναι απαραίτητα για την αύξηση των αναερόβιων καλλιεργειών.
- Παρουσιάζει μαθηματικά μοντέλα για τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραματικών αποτελεσμάτων της ηλεκτρόλυσης.

2 Υλικά και Μέθοδοι

2.1 Υγρό Απόβλητο Ελαιοτριβείων

Το υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου προέρχεται από ένα τριφασικό ελαιοτριβείο στην περιοχή των Χανίων Κρήτης το 2008. Έγιναν δυο δειγματοληψίες, μια κατά την περίοδο μέγιστης παραγωγής ελαιολάδου, τον Ιανουάριο του 2008, και μια προς το τέλος της ίδιας περιόδου, τον Μάιο. Το σημείο δειγματοληψίας αφορά το σημείο εξαγωγής του αποβλήτου μέσα στο ελαιοτριβείο. Το απόβλητο τοποθετήθηκε σε μπιτόνια των 35 λίτρων και μεταφέρθηκε στο εργαστήριο.

2.2 Βιομάζα

Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε στα δυο πρώτα σετ αναερόβιων πειραμάτων προέρχεται από αντιδραστήρα UASB που λειτουργούσε με απόβλητα ελαιοτριβείου. Το εμβόλιο που χρησιμοποιήθηκε στο τρίτο και τέταρτο σετ αναερόβιων πειραμάτων προέρχεται από επιλεγμένες καλλιέργειες του δεύτερου σετ και αναφέρεται σε κάθε πειραματικό σχεδιασμό. Τα εμβόλια που χρησιμοποιήθηκαν στο πέμπτο σετ αναερόβιων πειραμάτων προέρχονται από την ανάμιξη όλων των παραπάνω με βιομάζα που πάρθηκε από τις εγκαταστάσεις αναερόβιας επεξεργασίας του βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων των Χανίων.

2.3 Θρεπτικά στοιχεία καλλιέργειας

Η συγκέντρωση των θρεπτικών στο θρεπτικό διάλυμα παρουσιάζεται στον Πίνακα 2-1, αφορά το θρεπτικό διάλυμα 119 *Methanobacterium* Medium [DSMZ] με κάποιες τροποποιήσεις, όπως προσθήκη 1mL/L από διάλυμα Ιχνοστοιχείων στο βασικό θρεπτικό διάλυμα.

Πίνακας 2-1 Σύσταση και τελική συγκέντρωση θρεπτικών στοιχείων θρεπτικών διαλυμάτων αναερόβιων καλλιεργειών

Θρεπτικά στοιχεία	Τελική συγκέντρωση	
Na ₂ S x 9 H ₂ O	0,5g/L	ACS reagent Sigma-aldrich (208043)
Cysteine-HCl x H ₂ O	0,5g/L	USP grade Research Organics
Resazurine	0,001g/L	Sigma-Aldrich
NaHCO ₃	4g/L	Fluka
Na-formate	2g/L	ACS reagent Sigma-Aldrich
Na-acetate trihydrate	1g/L	Fluka
Yeast extract	1g/L	Fluka
FeSO ₄ x 7 H ₂ O	0,002g/L	ACS reagent Research Organics (10490)
$CaCl_2 \ge 2 H_2O$	0,050g/L	USP grade Research Organics (1005C)
NH ₄ Cl	0,4g/L	USP grade Research Organics
NaCl	0,4g/L	USP grade Research Organics
MgSO ₄ x 7 H ₂ O	0,4g/L	ACS reagent Research
KH ₂ PO ₄	0,5g/L	99% Sigma-Aldrich

Το διάλυμα Ιχνοστοιχείων παρουσιάζεται στον Πίνακα 2-2 και πρόκειται για το SL 10 διάλυμα ιχνοστοιχείων του θρεπτικού υποστρώματος 320 *Clostridium cellulovorans* Medium [DSMZ]. Η συγκέντρωση των βιταμινών στο θρεπτικό μέσο παρουσιάζεται στον Πίνακα 2-3 και πρόκειται για το διάλυμα βιταμινών του θρεπτικού υποστρώματος 141 *Methanogenium* 62 Medium. Η συγκέντρωση των θρεπτικών στοιχείων στο δεύτερο πειραματικό σχεδιασμό διαφέρει από το αρχικό καθώς προκύπτει με αραίωσή του κατά 1/5 με νερό (ή 4/5 του αρχικού).

Ιχνοστοιχεία (συγκέντρωση αποθέματος)	Τελική συγκέντρωση (= 1mL/L από απόθεμα)	
HCl, (2,5g/L)	2,5mg/L	37% Fluka
NiCl ₂ x 6 H ₂ O (0,024g/L)	0,024mg/L	Fluka
Na ₂ MoO ₄ x 2 H ₂ O (0,036g/L)	0,036mg/L	Fluka
H ₃ BO ₃ (0,006g/L),	0,006mg/L	Fluka
CuCl ₂ x 2 H ₂ O (0,002g/L)	0,002mg/L	Fluka
ZnCl ₂ (0,07g/L)	0,07mg/L	Fluka
CoCl ₂ x 6H ₂ O (0,19g/L)	0,19mg/L	ACS reagent Research Organics (10375)
FeCl ₃ x 6 H ₂ O (2,037g/L)	2,037mg/L	Fluka
MnCl ₂ x 4 H ₂ O (0,1g/L)	0,1mg/L	Fluka 65543 (32213)

Πίνακας 2-2 Σύσταση και τελική συγκέντρωση ιχνοστοιχείων θρεπτικών διαλυμάτων αναερόβιων καλλιεργειών

Πίνακας 2-3 Σύσταση και τελική συγκέντρωση βιταμινών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή θρεπτικών διαλυμάτων αναερόβιων καλλιεργειών

Βιταμίνες (συγκέντρωση αποθέματος)	Τελική συγκέντρωση (= 10mL/L από απόθεμα)	
Biotin (0,002g/L)	0,02mg/L	USP grade Research Organics
Folic acid (0,002g/L)	0,02mg/L	USP grade Research Organics
Pyridoxine-HCl (0,01g/L)	0,1mg/L	USP grade Research Organics
Thiamine-HCl x 2 $H_2O(0,005g/L)$	0,05mg/L	USP grade Research Organics
Riboflavin (0,005g/L)	0,05mg/L	USP grade Research Organics
Nicotinic acid (0,005g/L)	0,05mg/L	USP grade Research Organics
D-Ca-pantothenate (0,005g/L)	0,05mg/L	USP grade Research Organics
Vitamin B ₁₂ (0,0001g/L)	0,001mg/L	USP grade Research Organics
p - Aminobenzoic acid (0,005g/L)	0,05mg/L	USP grade Research Organics
Lipoic acid (0,005g/L)	0,05mg/L	Sigma-Aldrich

Το συνένζυμο HS-Co-M προστέθηκε σε τελική συγκέντρωση 1 mM και 0,8 mM για το πρώτο και το δεύτερο πειραματικό σχεδιασμό αντίστοιχα [387 Methanothrix (thermophilic) Medium, DSMZ]. Το *Methanobacterium ruminantium* βρέθηκε να χρειάζεται ως θρεπτικό παράγοντα το συνένζυμο HS-Co-M [Taylor et al., 1974, Balch and Wolfe, 1976].

Το μίγμα των λιπαρών οξέων που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στον Πίνακα 2-4 και αφορά το θρεπτικό διάλυμα 119 *Methanobacterium* Medium [DSMZ].

Πίνακας 2-4 Σύσταση	και συγκέντρωση λιπαρών	ν οξέων που χρησιμοποιι	ίθηκαν για την παρασκευή
	θρεπτικών διαλυμάτων (αναερόβιων καλλιεργεια	ΰν

Λιπαρά Οξέα	Τελική συγκέντρωση	
Valeric acid	0,4g/L	Research Organics
Isovaleric acid	0,4g/L	Research Organics
2-Methylbutyric acid	0,4g/L	Research Organics
Isobutyric acid	0,4g/L	Research Organics

2.4 Εργαστηριακός Εξοπλισμός

2.4.1 Προετοιμασία αποβλήτου

Η προετοιμασία του αποβλήτου περιλαμβάνει: α) φυγοκέντρηση για 10 - 30 λεπτά με τη φυγόκεντρο Heraeus Labofuge 400 σε μέγιστη ταχύτητα 3500rpm, β) διήθηση υπό κενό του αποβλήτου αποφεύγοντας το επιφανειακό στρώμα λαδιού και το κατώτατο τμήμα στερεών. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 160L περίπου υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείου και στο τέλος αυτής της διεργασίας πήραμε πάνω από 120L διηθημένου ΥΑΕ για τη διεξαγωγή των ηλεκτρολυτικών πειραμάτων και της αναερόβιας επεξεργασίας. Η προετοιμασία του

αποβλήτου στο εργαστήριο έγινε τμηματικά, καθώς δεν διαθέτουμε δεξαμενή τέτοιου όγκου, πράγμα το οποίο είναι ένας παράγοντας ανομοιογένειας στη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Για την αναερόβια επεξεργασία προηγήθηκε επιπλέον διήθηση της προσθήκης αποβλήτου επεξεργασμένου ή ανεπεξέργαστου με φίλτρα 0,2 μm διάμετρο πόρων (Whatman membrane cellulose acetate filters sterile 25/21 ST, Whatman syringe filters cellulose acetate sterile –FP 30/0,2 CA-S). Ο στόχος ήταν πολλαπλός. Αφενός προστέθηκε αποστειρωμένο απόβλητο στις καλλιέργειες και αφετέρου παρείχε τη διευκόλυνση των αναλύσεων προσδιορισμού της βιομάζας, εφόσον ότι περιέχεται στις αναερόβιες καλλιέργειες άνω των 0,2 μm οφείλεται στη βιομάζα.

Μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται για την αναερόβια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων αφορά το διαλυτό τμήμα του COD και όχι το ολικό COD, χωρίς να υπολογίζονται τα αιωρούμενα στερεά.

2.4.2 Ηλεκτρολυτικές συσκευές

Τα ηλεκτροχημικά πειράματα έγιναν με τη χρήση δυο διαφορετικών ανόδων. Η πρώτη είναι ένα κράμα Τιτανίου (Grade II/VII)/Ταντάλιου/Λευκόχρυσου/Ιριδίου (Ti/Ta/Pt/Ir) (WATERSAFE S.A., GR). Η άνοδος έχει διάμετρο 2,96 cm και ύψος 7,5 cm. Η επιφάνεια της ανόδου είναι 58 cm². Η σχηματική περιγραφή της πειραματικής διάταξης παρουσιάζεται με λεπτομέρεια στο σχήμα της Εικόνα 2-3 και στη φωτογραφία της Εικόνα 2-1 παρουσιάζεται η πειραματική συσκευή. Η δεύτερη ηλεκτροχημική συσκευή απαρτίζεται από ένα μονόχωρο ηλεκτρολυτικό κελί DiaCell (τύπου 100) (Adamant Technologies, Switzerland) (Εικόνα 2-2, Εικόνα 2-4). Αποτελείται από δυο ηλεκτρόδια σιλικόνης με επικάλυψη Αδάμαντα εμπλουτισμένο με βόριο, το καθένα με επιφάνεια 70 cm² και μεταξύ τους απόσταση ίση με 1cm, τα οποία εναλλάσσονται μεταξύ τους περιοδικά στο ρόλο της ανόδου και καθόδου.



Εικόνα 2-1 Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir



Εικόνα 2-2 Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού με άνοδο BDD

Οι δυο πειραματικές διατάξεις περιλαμβάνουν τροφοδοσία ρεύματος, το ηλεκτρολυτικό κελί με την άνοδο και κάθοδο, το δοχείο όπου δέχεται το απόβλητο, αντλία επανακυκλοφορίας του αποβλήτου, βάνες, και ένα σύστημα δροσισμού που αποτελείται από ψυκτική σπείρα εμβαπτισμένη στο δοχείο του αποβλήτου, συνδεδεμένη με λάστιχο το οποίο συνδέεται με τη σειρά του στην παροχή της βρύσης και καταλήγει στο νιπτήρα, απ' όπου διέρχεται νερό βρύσης και επιτυγχάνει δροσισμό του αποβλήτου. Όλα τα υλικά συνδεσμολογίας είναι κατάλληλα επιλεγμένα ώστε να μην αντιδρούν με το απόβλητο και τα οξειδωτικά σώματα (Εικόνα 2-3, Εικόνα 2-4). Επιπλέον αυτών το κελί με την άνοδο αδάμαντα περιλαμβάνει φίλτρο 50μm. Ένα θερμόμετρο ήταν προσαρτημένο μόνιμα στις δυο διατάξεις για τον έλεγχο της θερμοκρασίας. Ο όγκος του αποβλήτου από το κελί ήταν 15,36 L/min για το πρώτο και 10 L/min για το δεύτερο.



Εικόνα 2-3 Σχηματική διάταξη της ηλεκτρολυτικής συσκευής με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir 1: κάθοδος; 2: άνοδος; 3:δοχείου αποβλήτου; 4: περισταλτική αντλία; 5: ψυκτική σπείρα απ' όπου διέρχεται νερό βρύσης ; 6: βάνα ελέγχου ροής επανακυκλοφορίας, 7: βάνα δειγματοληψίας (το σχήμα ελήφθη από Kotta E. et al, 2007)



Εικόνα 2-4 Σχηματική διάταξη της ηλεκτρολυτικής συσκευής με άνοδο BDD

2.4.3 Αναερόβιες φιάλες - Θάλαμος επώασης

Τα αναερόβια πειράματα διαλείποντος έργου βασίστηκαν στην τεχνική Hungate [Bryant, 1972, Miller and Wolin, 1974, Owen et al., 1979, Shelton D. R. and Tiedje, 1984,

Soto M. et al., 1993], η οποία τροποποιήθηκε για να εξυπηρετήσει τους σκοπούς αυτής της εργασίας.





Εικόνα 2-5 Πολυκαρβονικές φιάλες με κατάλληλο βιδωτό καπάκι και σέπτα

Οι αναερόβιες καλλιέργειες έγιναν σε πολυκαρβονικές φιάλες των 250 mL με κατάλληλα βιδωτά πώματα από σέπτα (VWR, κατασκευή από Triforest Labware (Εικόνα 2-5) και σε γυάλινες φιάλες 1L και βιδωτά καπάκια με τρύπα και πώμα μαύρο butyl rubber. Η προετοιμασία των θρεπτικών διαλυμάτων, η δειγματοληψία και ο εμβολιασμός έγιναν σε κατάλληλο αναερόβιο θάλαμο (ITECO engineering), όπου η αναερόβια ατμόσφαιρα που επικρατούσε αποτελείται από μίγμα αερίου N₂/CO₂ με σύσταση 80/20 (99,999% καθαρότητας). Η παραπάνω ατμόσφαιρα ήταν επίσης η αρχική σύσταση του υπερκείμενου αέριου χώρου των φιαλών μετά τον εμβολιασμό. Οι καλλιέργειες επωάστηκαν σε σκοτεινό επωαστικό θάλαμο.

2.4.4 Μέτρηση pH

Οι μετρήσεις του pH έγιναν με το πεχάμετρο CRISON pH METER.

2.4.5 Μέτρηση Μάζας

Σε όλες τις περιπτώσεις που χρειάστηκε μέτρηση μάζας χρησιμοποιήθηκε ο ζυγός ακριβείας SCALTEC SBC 21.

2.5 Πειραματικός Σχεδιασμός

	x ₁	X ₂	X3	X4
	Επίπεδο παράγοντα σε κάθε πείραμα			
πείραμα	Ηλεκτρόδιο	D Πυκνότητα Ρεύματος	M CI	рН
1	1	3	3	4
2	1	3	4	4
3	1	4	3	4
4	1	4	3	1
5	1	4	2	2
6	1	4	2	4
7	1	3	2	4
8	1	3	1	3
9	2	1	3	4
10	2	1	4	4
11	2	2	3	4
12	2	2	3	1
13	2	2	2	2
14	2	2	2	4
15	2	1	2	4
16	2	1	1	3

Πίνακας 2-5 Πειραματικός σχεδιασμός ηλεκτρολυτικών πειραμάτων με μη αραιωμένο ΥΑΕ για κάθε ανεξάρτητη μεταβλητή x

x₁, Ηλεκτρόδιο: 1 : Ti/Ta/Pt/Ir, 2 : BDD

x2, D Πυκνότητα Ρεύματος (A/cm²): 1: 0,214, 2: 0,428, 3: 0,518, 4: 1,034

x3, Συγκέντρωση M [Cl]: 1: 0,171, 2: 0,342, 3: 0,684, 4: 1,026

 x_4 , pH : 1: <1, 2: <1,5, 3: 3,7, 4: 7

2.5.1 Ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία

Συνολικά 16 πειράματα έγιναν με τη χρήση δυο διαφορετικών ηλεκτροδίων. Στον Πίνακα 2-5 παρατίθενται όλες οι πειραματικές συνθήκες. Οι μεταβλητές που μελετήθηκαν είναι : α) πυκνότητα ρεύματος 0,214 A/cm² και 0,428 A/cm² για το ηλεκτρόδιο BDD και 0,518 A/cm² και 1,034 A/cm² για το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir, β) συγκέντρωση χλωροϊόντων Cl⁻ (gr-ion/L) 0,171M , 0,342M, 0,684M, και 1,026M, γ) το pH σε ουδέτερο όποτε χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης NaCl και όξινο όποτε χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης HCl.

2.5.2 Αναερόβια Επεξεργασία

2.5.2.1 Παράγοντες εγκλιματισμού - 1°ς και 2°ς Πειραματικός σχεδιασμός

Στον πρώτο πειραματικό σχεδιασμό, το οποίο αποτελείται από 8 πειράματα (Πίνακας 2-6), αξιολογήθηκε: Ι) η επίδραση της θερμοκρασίας επώασης , ΙΙ) η προσθήκη του HS-Co-M, ΙΙΙ) η ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία YAE, στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης όσον αφορά την παραγωγή βιοαερίου και την απομάκρυνση COD. Εξετάστηκε επίσης η επίδραση της αναλογίας του όγκου βιομάζας προς τον όγκο του θρεπτικού μέσου, δεδομένου ότι ήταν 10% ν/ν στις μεταχειρίσεις γ, δ-, ζ και 5% ν/ν στις μεταχειρίσεις α, β, δ+, ε-, ε+. Όλα τα πειράματα περιείχαν τις επαρκείς θρεπτικές ουσίες όπως αναφέρονται στην παράγραφο 2.3.

Στον δεύτερο πειραματικό σχεδιασμό, το οποίο αποτελείται από 12 πειράματα (Πίνακας 2-7), ερευνήθηκε: Ι) η επίδραση της μειωμένης συγκέντρωσης των θρεπτικών ουσιών (αραίωση κατά 4/5 όλων των θρεπτικών ουσιών), ΙΙ) η προσθήκη ενός μίγματος λιπαρών οξέων, ΙΙΙ) η ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία ΥΑΕ, στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης όσον αφορά την παραγωγή βιοαερίου και την απομάκρυνση COD. Η αναλογία του όγκου βιομάζας προς τον όγκο του θρεπτικού μέσου ήταν 10% ν/ν σε όλες τις μεταχειρίσεις.

Πίνακας 2-6 1°ς Πειραματικός σχεδιασμός αναερόβιων πειραμάτων – Παράμετροι ελέγχου για βέλτιστες
συνθήκες εγκλιματισμού του αρχικού εμβολίου: HS-Co-M, Θερμοκρασία, YAE διηθημένο και
επεξεργασμένο

Μεταχειρίσεις	YAE	YAE	Θερμοκρ	ασία Τ ([°] C)	HS-Co-M
	επεζεργασμένο	διηθημένο			
α	-	-	-	55° ^C	+
ζ	-	-	-	55° ^C	-
β	-	-	36°C	-	+
γ	-	-	36°C	-	-
$\delta +$	-	διηθημένο	36°C	-	+
δ-	-	διηθημένο	36°C	-	-
+3	επεξεργασμένο	-	36°C	-	+
-3	επεζεργασμένο	-	36°C	-	-

Πίνακας 2-7 2°⁵ Πειραματικός σχεδιασμός αναερόβιων πειραμάτων – Παράμετροι ελέγχου για βέλτιστες συνθήκες εγκλιματισμού της αρχικής βιομάζας: Μίγμα λιπαρών οξέων, ΥΑΕ επεξεργασμένο και ανεπεξέργαστο

	Υγρό Απόβλητο	Μίνμα λιπαρών		
Μεταχειρίσεις	ΥΑΕ επεζεργασμένο	ΥΑΕ ανεπεζέργαστο	οζέων	
Λ (Μάρτυρας)	-	-	-	
Δ	-	ανεπεξέργαστο	+	
Х	επεζεργασμένο	-	-	
Φ	επεζεργασμένο	-	+	
Αριθμός πειραμάτων *επανάληψη	2*3 επαναλήψεις	1*3 επαναλήψεις	2*3 επαναλήψεις	

2.5.2.2 Στρατηγική εγκλιματισμού - 3°ς και 4°ς Πειραματικός σχεδιασμός

Στα πειραματικά σχέδια 3 και 4 δύο διαφορετικές προσεγγίσεις αναπτύχθηκαν προκειμένου να μελετηθεί η στρατηγική εγκλιματισμού που οδηγεί στον εμπλουτισμό (αύξηση σε αριθμό) με μικροοργανισμούς των καλλιεργειών που αποδομούν αποτελεσματικά το ΥΑΕ, παράγοντας περισσότερο βιοαέριο. Η στρατηγική περιλαμβάνει δύο βήματα.

Περιλαμβάνει ένα βήμα επώασης με το θρεπτικό μέσο και πολύ μικρή ποσότητα αποβλήτων και ένα δεύτερο βήμα ανακαλλιέργειας των παραχθεισών καλλιεργειών σε διαφορετικές συνθήκες. Στο δεύτερο βήμα επώασης η συμβολή των αποβλήτων στο αρχικό COD είναι μεγαλύτερη.

Δύο σύνολα πειραμάτων οργανώθηκαν για να μελετήσουν την επίδραση της στρατηγικής εγκλιματισμού σε δύο στάδια. Στο ένα σύνολο στο πρώτο βήμα εγκλιματισμού επωάζεται το αρχικό εμβόλιο (βιομάζα) ελλείψει λιπαρών οξέων (και προέρχεται από το 2° σετ αναερόβιων πειραμάτων), με διηθημένο ΥΑΕ και ηλεκτροχημικά επεξεργασμένο ΥΑΕ, παράγοντας το εμβόλιο 3 ή Λ και 4 ή Χ (Πίνακας 2-7) αντίστοιχα για το 3° σετ αναερόβιων πειραμάτων), με διηθημένο ΥΑΕ και ηλεκτροχημικά επεξεργασμένο ΥΑΕ, παράγοντας το εμβόλιο 3 ή Λ και 4 ή Χ (Πίνακας 2-7) αντίστοιχα για το 3° σετ αναερόβιων πειραμάτων), με διηθημένο ΥΑΕ και ηλεκτροχημικά επεξεργασμένο ΥΑΕ, παράγοντας το εμβόλιο 3 ή Λ και 4 ή Χ (Πίνακας 2-7) αντίστοιχα για το 3° σετ αναερόβιων πειραμάτων), με διηθημένο ΥΑΕ και ηλεκτροχημικά επεξεργασμένο ΥΑΕ, αράγοντας το εμβόλιο 1 ή Δ και 2 ή Φ (Πίνακας 2-7) αντίστοιχα για το 4° σετ αναερόβιων πειραμάτων.

Στον 3° πειραματικό σχεδιασμό, ο οποίος αποτελείται από 36 πειράματα (Πίνακας 2-8), αξιολογήθηκε: Ι) η προσθήκη λιπαρών οξέων, ΙΙ) η προσθήκη του HS-Co-M, ΙΙΙ) η ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία YAE, στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης όσον αφορά την παραγωγή βιοαερίου και την απομάκρυνση COD, στο αρχικό εμβόλιο. Επιπλέον εξετάστηκε η επίδραση των συνθηκών εγκλιματισμού (2° σετ πειραμάτων), όπως προαναφέρθηκε, μέσω της προέλευσης του εμβολίου, η επίδραση της μειωμένης συγκέντρωσης των θρεπτικών ουσιών (αραίωση κατά 3/5 όλων των θρεπτικών ουσιών).
	Υγρό Απόβλητο	Ελαιοτριβείου	Προέλευση	Μίγμα	-	Θοεπτικό μέσο	
μεταχείριση	ΥΑΕ επεζεργασμένο#	ΥΑΕ διηθημένο	εμβολίου (10%v/v)	 λιπαρών ξέων	HS Co M	/apaίωση (0,6)	
А	επεζεργασμένο	-	4	+	+	+	
В	επεξεργασμένο	-	4	-	+	+	
С	επεζεργασμένο	-	3	+	+	+	
Е	επεζεργασμένο	-	3	-	+	+	
Z	-	διηθημένο	4	+	+	+	
Н	-	διηθημένο	4	-	+	+	
0	-	διηθημένο	3	+	+	+	
М	-	διηθημένο	3	-	+	+	
Т	επεζεργασμένο	-	αρχικό εμβόλιο	-	-	-	
Х	-	-	αρχικό εμβόλιο	-	+	+	
f	-	διηθημένο	αρχικό εμβόλιο	-	+	-	
Y	-	-	αρχικό εμβόλιο	+	-	+	
Μεταχείριση* επανάληψη	5*3	5*3		5*3	10*3	10*3	

Πίνακας 2-8 3°⁵ Πειραματικός σχεδιασμός αναερόβιων πειραμάτων - Πειραματικές συνθήκες του δεύτερου σταδίου εγκλιματισμού με 1/150 αραίωση ΥΑΕ

3 (Λ) : εγκλιματισμένο εμβόλιο χωρίς ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα - Πίνακας 2-7

4 (Χ): εγκλιματισμένο εμβόλιο με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα - Πίνακας 2-7

180 λεπτά, 20g/L NaCl, μη αραιωμένο YAE, 1,034 A/cm²

Όλα τα πειράματα περιείχαν τις επαρκείς θρεπτικές ουσίες όπως αναφέρονται στην παράγραφο 2.3 με τη διαφορά της αραίωσης του θρεπτικού υποστρώματος κατά 0,6, και η αρχική συγκέντρωση COD στην περιοχή (0,29 – 2,95 g/L) και αραίωση αποβλήτου 1/150 στις καλλιέργειες αυξημένο 5 φορές από το 2° σετ αναερόβιων καλλιεργειών.

Τα εμβόλια 1Δ και 2 Φ προέρχονται από το αρχικό εμβόλιο/ βιομάζα που επωάζεται παρουσία των λιπαρών οξέων. Τα εμβόλια που ονομάζονται 3Λ και 4Χ προέρχονται από το αρχικό εμβόλιο/ βιομάζα που επωάζεται χωρίς λιπαρά οξέα. Επιπλέον, η καλλιέργεια 1

επωάστηκε με διηθημένο ΥΑΕ (αραιωμένο κατά 1: 750) και η καλλιέργεια 3 επωάστηκε χωρίς ΥΑΕ, ενώ οι καλλιέργειες 2 και 4 επωάστηκαν με ηλεκτροχημικά επεξεργασμένο ΥΑΕ (αραιωμένο κατά 1: 750). Οι συνθήκες καλλιέργειας των εμβολίων παρουσιάζονται στον 2[°] πειραματικό σχεδιασμό (Πίνακας 2-7).

	Υγρό Απόβλητο Η	Ελαιοτριβείου	Προέλευση	Μίγμα λιπαρών	
μεταχείριση	ΥΑΕ *επεζεργασμένο	ΥΑΕ διηθημένο	- εμβολίου (10%v/v)	οζέων	
Р	-	διηθημένο	1	-	
J	-	διηθημένο	1	+	
S	-	διηθημένο	2	-	
R	-	διηθημένο	2	+	
V	επεξεργασμένο	-	1	-	
С	επεζεργασμένο	-	1	+	
K	επεζεργασμένο	-	2	-	
D	επεξεργασμένο	-	2	+	
W	-	-	αρχική βιομάζα	-	
U	-	-	αρχική βιομάζα	+	
Μεταχείριση * επανάληψη	5*3	5*3		6*3	

Πίνακας 2-9 4°⁵ Πειραματικός σχεδιασμός αναερόβιων πειραμάτων - Πειραματικές συνθήκες του δεύτερου σταδίου εγκλιματισμού με 0,04 αραίωση ΥΑΕ

1(Δ) : εγκλιματισμένο εμβόλιο με ακατέργαστο ΥΑΕ και λιπαρά οξέα - Πίνακας 2-7

2 (Φ) : εγκλιματισμένο εμβόλιο με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ και λιπαρά οξέα - Πίνακας 2-7

* 180 λεπτά, 40g/L NaCl, μη αραιωμένο YAE, 1,034 $\,\rm A/cm^2$

Στον 4° πειραματικό σχεδιασμό, ο οποίος αποτελείται από 24 συν 2 πειράματα (Πίνακας 2-9), ερευνήθηκε: Ι) η επίδραση της μειωμένης συγκέντρωσης των θρεπτικών ουσιών

(αραίωση κατά 3/5 όλων των θρεπτικών ουσιών), ΙΙ) η προσθήκη ενός μίγματος λιπαρών οξέων σε συγκέντρωση, ΙΙΙ) η ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία ΥΑΕ, στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης όσον αφορά την παραγωγή βιοαερίου και την απομάκρυνση COD. Η αναλογία του όγκου βιομάζας προς τον όγκο του θρεπτικού μέσου ήταν 10% v/v σε όλες τις μεταχειρίσεις.

2.5.2.3 Εφαρμογή στρατηγικής εγκλιματισμού - 5°ς Πειραματικός σχεδιασμός

Στον 5° πειραματικό σχεδιασμό, ο οποίος αποτελείται από 4 πειράματα (Πίνακα 2-10, Πίνακα 2-11, Πίνακα 2-12 και Πίνακα 2-13), έγινε σύγκριση της επίδοσης της εγκλιματισμένης λάσπης, που προήλθε από την ανάμιξη όλων των αναερόβιων πειραμάτων (1°, 3° και 4°), με την επίδοση λάσπης που προήλθε από την αναερόβια επεξεργασία στις εγκαταστάσεις του βιολογικού καθαρισμού των Χανίων.

Χρονική περίοδος		-	Μικτή βιομ	ιάζα 1:12% εγ	κλιματισ	μένη και 33,	7% μη ε	εγκλιματιο	<i>σμένη</i>	
		COD mg/L αρχικό	ΥΑΕ αραίωση	θρεπτικό υπόστρωμα	TPh mg/L	Επιπλέον Na g/L	TSS gr/L	F/M_{Na} g/g	F/M g/g	T°C
0-8 ημέρες	A1	7430	0,002*	100%	4,04	0	9,98		0,745	35
8-15 ημέρες	A2									21
15-42 ημέρες	A3									35
0-5 ημέρες	В	10885	0,041**	60%	11,89	0,321	6,63	0,0484	1,634	35
5-9 ημέρες	С	5900				0,321	6,63	0,0484	0,89	35
9-16 ημέρες	D	5335				0,321	6,63	0,0484	0,8	35
16-35 ημέρες	Е					0,321				4
35-125 ημέρες	F	8485	0,059**		17,27	0,789	7,63	0,1034	1,113	35

Πίνακας 2-10 5^{°ς} Πειραματικός σχεδιασμός αναερόβιων πειραμάτων – Αρχικές πειραματικές συνθήκες μικτής βιομάζας 1

*Το απόβλητο που προστέθηκε ήταν ανεπεξέργαστο ΥΑΕ

** Το απόβλητο που προστέθηκε ήταν επεξεργασμένο, με ηλεκτρόλυση για 3 ώρες παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl σε συγκέντρωση 2%

Επιπλέον σε δυο πειράματα χρησιμοποιήθηκε ως εμβόλιο μίγμα από τις παραπάνω πηγές (εγκλιματισμένη λάσπη και μη εγκλιματισμένη λάσπη) με αναλογία όγκων 12/33,7 εγκλιματισμένη λάσπη προς μη εγκλιματισμένη λάσπη αντίστοιχα.

Χρονική περίοδος		Βιομάζα 49,5% εγκλιματισμένη									
		COD mg/L αρχικό	ΥΑΕ αραίωση	θρεπτικό υπόστρωμα	TPh mg/L	Επιπλέον Na g/L	TSS gr/L	F/M_{Na} g/g	F/M g/g	T°C	
0-8 ημέρες	A1	5180	$0,002^{\pm}$	100%	2,24	0,031	12		0,432	35	
8-15 ημέρες	A2									21	
15-42 ημέρες	A3									35	
0-5 ημέρες	В	5935	$0,041^{\pm\pm}$	60%	11,89	0,321	8,5	0,0376	0,698	35	
5-9 ημέρες	С	5645	0,059 ****	-	180,4	0,783	8,5	0,0917	0,661	35	
9-16 ημέρες	D	7315	0,053 ^{±±±}	-	179	1,2	8,5		0,857	35	
16-35 ημέρες	Е	3817				1,2				4	
35-125 ημέρες	F	7425	$0,049^{\pm\pm}$		164,5	1,585	7	0,2219	1,126	35	

Πίνακας 2-11 5^{°ς} Πειραματικός σχεδιασμός αναερόβιων πειραμάτων – Αρχικές πειραματικές συνθήκες εγκλιματισμένης βιομάζας

[±]Το απόβλητο που προστέθηκε ήταν επεξεργασμένο, με ηλεκτρόλυση για 3 ώρες παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl σε συγκέντρωση 4%

^{±±}Το απόβλητο που προστέθηκε ήταν επεξεργασμένο, με ηλεκτρόλυση για 3 ώρες παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl σε συγκέντρωση 2%

^{±±±}Το απόβλητο που προστέθηκε ήταν ανεπεξέργαστο ΥΑΕ και επεξεργασμένο ΥΑΕ, με ηλεκτρόλυση για 3 ώρες παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl σε συγκέντρωση 2%, σε αναλογία όγκων 1/1

Οι συνθήκες πειραματισμού των 4 μεταχειρίσεων περιγράφονται στους Πίνακες 2-10, 2-11, 2-12 και 2-13 για κάθε μια περίπτωση ξεχωριστά. Στην αρχή, φάση A1, επωάζονται σε θερμοκρασία 35 °C για 8 ημέρες, έπειτα μεταφέρονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από τη βέλτιστη, 21 °C, μέχρι τη 15^η ημέρα (φάση A2) και επιστρέφουν στους 35 °C, όπου παραμένουν μέχρι τη 42^η ημέρα (φάση A3). Σε αυτή τη φάση προστίθεται θρεπτικό υπόστρωμα που υποστηρίζει την αναερόβια αύξηση μεσοφιλικών καλλιεργειών και μια ποσότητα ΥΑΕ.

Η σύσταση του θρεπτικού υποστρώματος περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.3. Σε όλες τις καλλιέργειες εκτός από το μίγμα βιομάζας 1, προστέθηκε απόβλητο ελαιοτριβείου το οποίο προηγουμένως είχε υποστεί ηλεκτρόλυση με το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir για 3 ώρες παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl σε συγκέντρωση 4%.Η αραίωση που υπέστη το απόβλητο ήταν μεγάλη ίση με 0,002. Στην καλλιέργεια με το μίγμα βιομάζας 1 προστέθηκε απόβλητο μη επεξεργασμένο επίσης σε μεγάλη αραίωση, ίση με 0,002.

				Βιομάζα	49,5% μ	η εγκλιματ	ισμένη			
Χρονική περίοδος		COD mg/L αρχικό	ΥΑΕ αραίωση	θρεπτικό υπόστρωμα	TPh mg/L	Επιπλέον Na g/L	TSS gr/L	F/M _{Na} g/g	F/M g/g	T°C
0-8 ημέρες	A1	5610	0,002†	100%	2,24	0,031	14,16		0,396	35
8-15 ημέρες	A2									21
15-42 ημέρες	A3									35
0-5 ημέρες	В	7355	0,041††	60%	11,89	0,321	9,87	0,0325	0,745	35
5-9 ημέρες	С	6065				0,321	9,87	0,0325	0,614	35
9-16 ημέρες	D	5550				0,321	9,87	0,0325	0,562	35
16-35 ημέρες	Ε					0,321				4
35-125 ημέρες	F	8885	0,059††		17,27	0,789	7,3	0,1081	1,217	35

Πίνακας 2-12 5°^ς Πειραματικός σχεδιασμός αναερόβιων πειραμάτων – Αρχικές πειραματικές συνθήκες μη εγκλιματισμένης βιομάζας

[†]Το απόβλητο που προστέθηκε ήταν επεξεργασμένο, με ηλεκτρόλυση για 3 ώρες παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl σε συγκέντρωση 4%

††Το απόβλητο που προστέθηκε ήταν επεξεργασμένο, με ηλεκτρόλυση για 3 ώρες παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl σε συγκέντρωση 2%

Στη συνέχεια, φάση Β, απομακρύνθηκε υγρό από τις καλλιέργειες και προστέθηκε θρεπτικό υπόστρωμα και απόβλητο εκ νέου, δηλαδή οι καλλιέργειες σε αυτή τη φάση προετοιμάζονται από την αρχή ξανά. Σε αυτή τη φάση μειώνεται η συγκέντρωση των

θρεπτικών κατά 40% στο τελικό διάλυμα ενώ αυξάνεται η συγκέντρωση του ΥΑΕ και οι συγκεντρώσεις των TPh και ιόντων νατρίου.

Η σύσταση του θρεπτικού υποστρώματος διαφέρει από την προηγούμενη φάση καθώς αραιώνεται, συνεπώς τα θρεπτικά συστατικά έχουν ως τελική συγκέντρωση 0,6 της αρχικής συγκέντρωσης που δίνεται στην παράγραφο 2.3. Το απόβλητο ελαιοτριβείου που προστέθηκε σε όλες τις καλλιέργειες είχε υποστεί ηλεκτρόλυση με το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir για 3 ώρες, παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl σε συγκέντρωση 2%. Το απόβλητο συμμετέχει στο συνολικό αρχικό COD περισσότερο στη φάση Β καθώς προστίθεται σε μικρότερη αραίωση, ίση με 0,041. Στη φάση Β οι καλλιέργειες επωάζονται στους 35 °C. Η φάση Β έχει διάρκεια 5 ημέρες.

Χρονική περίοδος		Μικτή βιομάζα 2: 12% εγκλιματισμένη και 33,7% μη εγκλιματισμένη									
		COD mg/L αρχικό	ΥΑΕ αραίωση	θρεπτικό υπόστρωμα	TPh mg/L	Επιπλέον Na g/L	TSS gr/L	F/M_{Na} g/g	F/M g/g	T°C	
0-8 ημέρες	A1	6000	$0,002^{\text{F}}$	100%	2,41	0,034	10,93		0,549	35	
8-15 ημέρες	A2									21	
15-42 ημέρες	A3									35	
0-5 ημέρες	B	7870	$0,041^{¥¥}$	60%	11,89	0,321	8,46	0,038	0,926	35	
5-9 ημέρες	С	6135				0,321	8,46	0,038	0,725	35	
9-16 ημέρες	D	5050				0,321	8,46	0,038	0,597	35	
16-35 ημέρες	Е					0,321				4	
35-125 ημέρες	F	7840	0,059 ^{¥¥}		17,27	0,789	6,96	0,113	1,126	35	

Πίνακας 2-13 5^{°ς} Πειραματικός σχεδιασμός αναερόβιων πειραμάτων – Αρχικές πειραματικές συνθήκες μικτής βιομάζας 2

[¥]Το απόβλητο που προστέθηκε ήταν επεξεργασμένο, με ηλεκτρόλυση για 3 ώρες παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl σε συγκέντρωση 4%

^{¥¥}Το απόβλητο που προστέθηκε ήταν επεξεργασμένο, με ηλεκτρόλυση για 3 ώρες παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl σε συγκέντρωση 2%

Στη συνέχεια ακολουθεί η φάση C και η D με διάρκεια 4 και 7 ημέρες αντίστοιχα. Για όλες τις καλλιέργειες εκτός από την εγκλιματισμένη βιομάζα η φάση C καθώς και η D αποτελούν συνέχεια της φάσης B, χωρίς αλλαγή στις αρχικές συνθήκες, εκτός από το COD. Όσον αφορά την εγκλιματισμένη καλλιέργεια στη φάση C καθώς και στη φάση D προστίθεται επιπλέον απόβλητο, με αποτέλεσμα να αλλάζουν οι αρχικές συνθήκες και στις δυο περιπτώσεις. Στη φάση C και D το απόβλητο που προστέθηκε ήταν μίγμα ανεπεξέργαστου YAE και επεξεργασμένου YAE, με ηλεκτρόλυση για 3 ώρες παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl σε συγκέντρωση 2%, σε αναλογία όγκων 1/1 (Πίνακας 2-11).

Έπειτα ακολουθεί η φάση Ε, οπότε οι καλλιέργειες μεταφέρονται σε χαμηλή θερμοκρασία ίση με 4 °C για 19 ημέρες, μέχρι τη 35^η ημέρα. Στη συνέχεια έπεται η τελευταία φάση, F, οπότε οι καλλιέργειες επιστρέφουν στους 35 °C και προστίθεται επεξεργασμένο YAE, με ηλεκτρόλυση για 3 ώρες παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl σε συγκέντρωση 2%, σε αυξημένη αναλογία ίση με 0,059.

2.6 Αναλυτικές Μέθοδοι

2.6.1 Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Οι συγκεντρώσεις COD μετρήθηκαν με ένα Hach (DR/2010) φασματοφωτόμετρο χρησιμοποιώντας τη διχρωμικού καλίου, με φιαλίδια εύρους από 0-1500 mg/L. Σε όλες τις περιπτώσεις μετρήθηκε διαλυτό COD. Όλα τα δείγματα που αφορούν την προ-επεξεργασία και ο μάρτυρας, αποσταγμένο νερό (νερό παροχής διερχόμενο από ιοντοανταλλακτική συσκευή αποστάξεως ύδατος "IONEL" AEBE), διηθήθηκαν με ηθμό 0,45μm (Whatman nylon membrane filters OE66ST, Whatman syringe filters nylon membrane) ενώ τα δείγματα που αφορούν την αναερόβια επεξεργασία και ο μάρτυρας διηθήθηκαν με ηθμό 0,2 μm (Whatman membrane cellulose acetate filters sterile 25/21 ST, Whatman syringe filters cellulose acetate sterile - FP 30/0,2 CA - S). Επιπλέον ολικό COD μετρήθηκε, χωρίς διήθηση των δειγμάτων. Σε αυτή την περίπτωση τα δείγματα δεν έχουν διηθηθεί από φίλτρα και η μέτρηση του ολικού COD (TCOD - Total COD) συμπεριλαμβάνει και τα στερεά, σε αντίθεση με το SCOD (Soluble COD) που αφορά μόνο το διαλυτό COD. Όπου αναφέρεται COD αφορά το διαλυτό COD. Κατάλληλα αραιωμένα δείγματα αναμίχτηκαν με το διάλυμα που περιέχει (potassium dichromate, sulfuric acid and mercuric sulfate). Έγινε επώαση για 120 λεπτά στους 150 °C σε έναν COD αντιδραστήρα (HACH). Τα δείγματα φτάνουν σε θερμοκρασία δωματίου και ακολουθεί μέτρηση απορρόφησης σε φασματοφωτόμετρο (HACH, DR/2010) σε μήκος κύματος 620nm. Οι συγκεντρώσεις COD αποδίδονται από το φασματοφωτόμετρο σε mg/L και αφορούν τις αραιώσεις που έχουν γίνει στα δείγματα. Τέλος γίνεται αναγωγή της συγκέντρωσης πολλαπλασιάζοντας με την αραίωση που έχει υποστεί το δείγμα.

2.6.2 Ολικές Φαινόλες (TPh)

Οι Ολικές διαλυτές Φαινόλες εκτιμήθηκαν με το αντιδραστήριο Folin Ciocalteau (Merck UN 3264) και τη μέθοδο Folin Ciocalteau. Τα δείγματα λαμβάνονται περιοδικά κατά τη διάρκεια των ηλεκτρολυτικών πειραμάτων, ώστε παρακολουθηθεί η αποδόμηση των φαινολών, διηθήθηκαν με ηθμούς που έχουν μέγεθος πόρων 0,45 μm (Whatman nylon membrane filters OE66ST, Whatman syringe filters nylon membrane). Επιπλέον, δείγματα ελήφθησαν από ανεπεξέργαστο YAE για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε TPh πριν και μετά τη διεργασία της διήθησης του YAE. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής: Το δείγμα και κάθε ένα πρότυπο διάλυμα γαλλικού οξέος (20μL από Sigma G 7384) αναμιγνύεται με το αντιδραστήριο Folin Ciocalteau reagent (100 μL από Merck UN 3264),

νερό (1580 μL) και ανθρακικό νάτριο (300 μL). Αφήνεται για 2 ώρες σε σκοτεινό χώρο σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα μετράται η απορρόφηση του διαλύματος σε μήκος κύματος 725 nm σε φασματοφωτόμετρο (Shimadzu UV 1240). Η καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευάζεται από τις τιμές των πρότυπων διαλυμάτων γαλλικού οξέως με συγκεντρώσεις 0, 50,100,150,250,500 mg/L. Η συγκέντρωση Ολικών φαινολών (TPh) αποδίδεται σε mg/L ισοδύναμο γαλλικού οξέος (GAE - Gallic Acid Equivalent).

2.6.3 Ολικά Στερεά (TS), Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS)

Τα Ολικά Στερεά (TS) και Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS) υπολογίζονται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους για το νερό και τα υγρά απόβλητα [APHA, 1988].

2.6.4 Χρώμα

Η μείωση του χρώματος εκτιμήθηκε φωτομετρικά, με τη μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων (αραιωμένα κατά 1/5) σε μήκος κύματος 725 nm σε φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV 1240.

2.6.5 Ογκομετρική Μέτρηση Βιοαερίου

Η ογκομετρική εκτίμηση του παραγόμενου βιοαερίου έγινε με τη χρήση βαθμονομημένων συριγγών. Η δειγματοληψία έγινε σε τακτά χρονικά διαστήματα την ίδια περίπου ώρα της ημέρας ώστε να γίνει η εκτίμηση του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: α) μεταφορά των αναερόβιων φιαλών σε σκοτεινό επωαστικό θάλαμο 25 °C για περίπου μια ώρα, μέχρι να πέσει η θερμοκρασία των φιαλών σε θερμοκρασία δωματίου, β) μεταφορά τους στον αναερόβιο θάλαμο όπου η σύσταση της ατμόσφαιρας που επικρατεί είναι 80% N₂ - 20% CO₂, γ) λήψη ενδείξεων όγκου όταν το

έμβολο της σύριγγας ισορροπούσε, δ) λήψη δειγμάτων αέρα 10mL, όποτε υπήρχε παραγωγή. Αν και σε αρκετές περιπτώσεις έγινε λήψη δείγματος της υπερκείμενης ατμόσφαιρας των αναερόβιων καλλιεργειών, παρότι δεν υπήρχε παραγωγή βιοαερίου.

Η απλή και οικονομική αυτή τεχνική προσφέρει την ευχέρεια χειρισμού πολλών πειραμάτων/καλλιεργειών σε σύντομο χρονικό διάστημα με ταυτόχρονη μέτρηση και συλλογή/αποθήκευση δειγμάτων βιοαερίου, για περαιτέρω ανάλυση. Αποτελεί μια τροποποίηση της μεθόδου που περιγράφει ο Owen et al. [1979], καθώς η δειγματοληψία γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C) και όχι στη θερμοκρασία επώασης των καλλιεργειών.



Εικόνα 2-6 Μέτρηση όγκου βιοαερίου

2.7 Στατιστική Επεξεργασία

Η στατιστική ανάλυση της διασποράς (ANalysis Of Variance - ANOVA) έγινε με τη χρήση του στατιστικού προγράμματος SPSS (SPSS.Inc 17.0). Τα αποτελέσματα κάθε παράγοντα επεξεργάστηκαν ξεχωριστά και οι αποκρίσεις των μεταβλητών που εκτιμήθηκαν αναλύθηκαν στατιστικά. Συνεπώς έγινε εφαρμογή one way ANOVA ξεχωριστά για κάθε ανεξάρτητη/εξαρτημένη μεταβλητή σύμφωνα με τα πειραματικά σχέδια.

Οι στατιστικές παράμετροι που υπολογίστηκαν είναι οι παρακάτω:

- Μέσος όρος $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i$
- $\Delta_{iasphi} = \Delta_{iasphi} \Delta_{iasphi} \delta_{iasphi} \sum_{i=1}^{n} (x_i \bar{x})^2 = \frac{1}{n-1} (\sum_{i=1}^{n} x^2 i n\bar{x}^2)$
- Τυπική απόκλιση δείγματος ή εκτιμώμενο τυπικό σφάλμα

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (xi - \bar{x})^2}$$

- $\Sigma v v \tau \varepsilon \lambda \varepsilon \sigma \tau \eta \varsigma \mu \varepsilon \tau \alpha \beta \lambda \eta \tau \delta \tau \eta \tau \alpha \varsigma$ $v = \frac{s}{\bar{x}} * 100\%$
- Μεταβλητότητα εντός των δειγμάτων

$$S^{2} = \frac{(n1-1)s1^{2} + (n2-1)s2^{2} + \dots + (n\kappa-1)s\kappa^{2}}{n1+n2+\dots+n\kappa-\kappa} = \frac{\sum_{i=1}^{n1}(y1i-\overline{y1})^{2} + \sum_{i=1}^{n2}(y2i-\overline{y2})^{2} + \dots + \sum_{i=1}^{n\kappa}(y\kappa i-\overline{y\kappa})^{2}}{n1+n2+\dots+n\kappa-\kappa} = \frac{SSE}{n1+n2+\dots+n\kappa-\kappa}$$

Μεταβλητότητα μεταξύ των δειγμάτων

$$s^{2} = \frac{1}{\kappa - 1} \sum_{i=1}^{\kappa} ni(\bar{y}i - \bar{y})^{2} = \frac{SSA}{\kappa - 1}$$

- $\Sigma vvo\lambda i\kappa \eta M \varepsilon \tau \alpha \beta \lambda \eta \tau \delta \tau \eta \tau \alpha$ $s^2 = \frac{SST}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^{\kappa} \sum_{j=1}^{ni} (yij - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^{\kappa} ni - 1}$
- $K\rho_{i\tau\eta\rho_{i\sigma}}F$ $F = \frac{SSA/(\kappa-1)}{SSE/(n-\kappa)} = \frac{MSA}{MSE} \sim F_{\kappa-1,n-\kappa},$
- Ανάλυση διασποράς ΟΝΕΨΑΥ, είναι το όνομα προγράμματος του στατιστικού πακέτου SPSS, το οποίο κάνει σύγκριση μέσων τιμών πολλών δειγμάτων, δηλαδή ανάλυση διασποράς με έναν παράγοντα. Σε αυτή την ανάλυση, υπολογίζονται όλα τα παραπάνω στατιστικά μεγέθη και, επιπλέον του F κριτηρίου, το F probability ή Significance για όποιο επίπεδο σημαντικότητας επιλέξουμε, συνήθως 0,05. Αυτό υπολογίζεται βάσει του λόγου των F. Αυτή η τιμή δηλώνει την πιθανότητα να μην

ισχύει η αρχική υπόθεση, ότι δηλαδή οι μέσοι όροι διαφέρουν και ότι η επίδραση του παράγοντα είναι σημαντική.

Επιπλέον υπολογίζεται αν χρειάζεται το τεστ LSD (Least Significant Difference), το οποίο καταδεικνύει ποιοι μέσοι όροι διαφέρουν μεταξύ τους. [Κολύβα Μαχαίρα, Μπόρα Σέντα, 1998]

2.8 Δείκτες αποδοτικότητας – αποδομησιμότητας

2.8.1 Ειδική Ενεργειακή Κατανάλωση (ΕΕΚ - SEC)

Ειδική ενεργειακή κατανάλωση ηλεκτρόλυσης (kWh/m³) ονομάζεται το ποσό ενέργειας που καταναλώνεται σε kWh στη μονάδα του όγκου του αποβλήτου που επεξεργάζεται.

Η ΕΕΚ υπολογίζεται με την εξίσωση (1).

$$EEK = (D* S* U * t_f) / v)$$
 (1)

Όπου D είναι η πυκνότητα ρεύματος (A/m²), S είναι η επιφάνεια ηλεκτροδίου (m²), U είναι το δυναμικό του κελιού (V), t_f είναι η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης (h) και ν είναι ο όγκος του ηλεκτρολύτη (m³).

2.8.2 Ενεργειακή Κατανάλωση

Η ενεργειακή κατανάλωση (kWh/CODr) υπολογίζεται διαιρώντας την ΕΕΚ (kWh/m³) με τη συγκέντρωση COD (kg/m³ ή mg/m³) που απομακρύνεται.

Η ενεργειακή κατανάλωση kWh/kg ή kWh/mg εκφράζει το ποσό ενέργειας που καταναλώνουμε σε kWh για την απομάκρυνση μιας μονάδας μέτρησης (kg ή mg) COD ενός

αποβλήτου. Υπολογίζεται με τη διαίρεση της ΕΕΚ με την απομάκρυνση του COD ανά μονάδα όγκου αποβλήτου στο τέλος της διεργασίας.

2.8.3 Απόδοση ανόδου

Η αποτελεσματικότητα της ανόδου εκτιμήθηκε σε g-COD που απομακρύνονται ανά ώρα και m^2 της επιφάνειας της ανόδου και της έντασης ρεύματος που εφαρμόζεται (g-CODr/($h*m^{2*}A$).

2.8.4 Βιοαποδομησιμότητα

2.8.4.1 Δείκτης δραστικότητας βιομάζας (αποδόμησης υποστρώματος)

Πρόκειται για ένα δείκτη εκτίμησης της δυνατότητας βιοαποδόμησης της βιομάζας. Προκύπτει από τη διαίρεση της συγκέντρωσης COD που απομακρύνεται με το χρόνο κατά την αναερόβια καλλιέργεια με τη συγκέντρωση της βιομάζας σε g/L ή mg/L, για το χρονικό διάστημα που διαρκεί η κατανάλωση του υποστρώματος, εφόσον αυτό δεν είναι περιοριστικό. Έτσι προκύπτει η δραστικότητα με μονάδες g COD/ (gVSS*d) [Soto M. et al., 1993] ή g COD/ gVSS για συγκεκριμένη διάρκεια ημερών, για την οποία υπολογίστηκε ο λόγος.

2.8.4.2 Δείκτης δραστικότητας βιομάζας (παραγωγής βιοαερίου)

Αναφέρεται ως δραστικότητα βιομάζας (sludge activity mL/gVSS). Αφορά τον όγκο παραγόμενου μεθανίου σε mL CH₄ που σχηματίζεται ανά μονάδα βιομάζας (g VSS) σε δεδομένη χρονική διάρκεια σε πειράματα διαλείποντος χρόνου [Hussain et al., 2009].

Εδώ γίνεται αναφορά σε όγκο παραγόμενου βιοαερίου mL ανά μονάδα βιομάζας (g TSS) και εκτιμάται η δυνατότητα της βιομάζας να παράγει βιοαέριο. Για τους σκοπούς αυτής της

μελέτης είναι επιθυμητό αυτός ο δείκτης να είναι υψηλός. Σημαίνει ότι μεταξύ των μικροοργανισμών οι μεθανογόνοι είναι περισσότεροι όταν ο δείκτης είναι μεγαλύτερος.

2.8.4.3 Δείκτης παραγωγής βιοαερίου mL/mgCOD απομάκρυνσης

Εκτιμά τη βιομετατροπή σε βιοαέριο (mL) του υποστρώματος που απομακρύνεται σε αναερόβιες συνθήκες. Εκφράζεται σε όγκο βιοαερίου σε mL που παράγεται ανά μονάδα COD αρχικού υποστρώματος που απομακρύνεται έπειτα από δεδομένη χρονική διάρκεια. Αυτή καθορίζεται, όπως και στον προηγούμενο δείκτη, από τη διάρκεια παραγωγής βιοαερίου ανάλογα με τις συνθήκες του πειραματικού σετ.

3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Διήθηση ΥΑΕ

Το απόβλητο πριν την ηλεκτρολυτική του επεξεργασία φυγοκεντρήθηκε και διηθήθηκε ώστε να απομακρυνθεί μέρος των στερεών που διαθέτει. Οι παράμετροι που επηρεάζονται από αυτή τη φυσική προετοιμασία του αποβλήτου με τις τιμές πριν και μετά το τέλος της διήθησης παρατίθενται στον Πίνακα 3-1.

	ΤCOD (Ολικό) (g/L)	Ολικά Στερεά (g/L)	SCOD (διαλυτό) (g/L)	Διαλυτές Ολικές Φαινόλες (g/L)	απομάκρυνση % Διαλυτών Ολικών Φαινολών
ανεπεξέργαστο ΥΑΕ	88,3	76	52,3	2,4	
Διηθημένο ΥΑΕ	-	73-43	46,8-49,1	1,8-1,5	37,5

Πίνακας 3-1 Χαρακτηριστικά ανεπεξέργαστου ΥΑΕ και διηθημένου ΥΑΕ

3.2 Ηλεκτροχημική Οξείδωση

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την οξείδωση του ΥΑΕ κατά την ηλεκτρόλυση με τη χρήση NaCl ως ηλεκτρολύτη είναι η συγκέντρωση του NaCl, η θερμοκρασία, το pH του διαλύματος, ο χρόνο επανακυκλοφορίας, το μέγεθος της ανόδου και η ένταση του ρεύματος. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα δεν είναι πλήρως κατανοητές. Ωστόσο ένας πιθανός μηχανισμός της ηλεκτρόλυσης περιγράφεται από τους Israilides et al. [1997]. Σύμφωνα με αυτόν η ηλεκτροχημική οξείδωση υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν οργανική ύλη επιτελείται σε δυο στάδια σε άνοδο με βάση το τιτάνιο. Κατά το πρώτο στάδιο,

της άμεση ηλεκτροοξείδωσης, λαμβάνει χώρα η ανοδική διάσταση του νερού δημιουργώντας ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες προσροφώνται στα ενεργά σημεία της ηλεκτρολυτικής επιφάνειας (Πίνακας 3-2, αντίδραση 1). Έπειτα οι προσροφημένες ρίζες υδροξυλίου οξειδώνουν την οργανική ύλη (Πίνακας 3-2, αντίδραση 2), όπου R η οργανική ύλη και RO η οξειδωμένη οργανική ύλη. Ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα η ανοδική αντίδραση των χλωριδίων, δημιουργώντας ρίζες ClOH[•] οι οποίες επίσης προσροφώνται στην επιφάνεια της ανόδου (Πίνακας 3-2, αντίδραση 3).

Μια άλλη αντίδραση που λαμβάνει χώρα κοντά στην άνοδο (Πίνακας 3-2, αντίδραση 4) παράγει οξυγόνο. Επιπλέον ιόντα χλωρίου και ελεύθερο χλώριο παράγεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις 5 και 6 αντίστοιχα (Πίνακας 3-2). Ο ρυθμός της άμεσης ηλεκτροοξείδωσης των οργανικών ρύπων εξαρτάται από την καταλυτική ενεργότητα της ανόδου, το ρυθμό διάχυσης των οργανικών συστατικών στα ενεργά σημεία της ανόδου και την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος.

Πίνακας 3-2 Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση οργανικού υδατικό	Ŋΰ
διαλύματος με ηλεκτρολύτη το NaCl	

$H_2O + M[] \rightarrow M[OH^-] + H^+ + e^-$	(αντίδραση 1)
$\mathbf{R} + \mathbf{M}[\mathbf{OH}^{-}] \rightarrow \mathbf{M}[] + \mathbf{RO} + \mathbf{H}^{+} + \mathbf{e}^{-}$	(αντίδραση 2)
$H_2O + M[] + Cl^- \rightarrow M[ClOH^-] + H^+ + 2e^-$	(αντίδραση 3)
$H_2O + M[OH^-] \rightarrow M[] + O_2 + 3H^+ + 3e^-$	(αντίδραση 4)
$\mathbf{R} + \mathbf{M}[\mathbf{CIOH}^{-}] \rightarrow \mathbf{M}[] + \mathbf{RO} + \mathbf{H}^{+} + \mathbf{CI}^{-} + \mathbf{e}^{-}$	(αντίδραση 5)
$H_2O + M[ClOH^-] + Cl^- \rightarrow Cl_2 + M[] + O_2 + 3H^+ + 4e^-$	(αντίδραση 6)
$H_2O + M[ClOH^-] + Cl_2 \rightarrow M[] + ClO_2 + 3H^+ + 2Cl^- + e^-$	(αντίδραση 7)
$O_2 + M[OH^-] \rightarrow M[] + O_3 + H^+ + e^-$	(αντίδραση 8)
$H_2O + M[OH^-] \rightarrow M[] + H_2O_2 + H^+ + e^-$	(αντίδραση 9)

Οι ρίζες ΟΗ' και ClOH' έχουν πολύ μικρή διάρκεια ζωής η οποία οφείλεται στο υψηλό οξειδωτικό δυναμικό τους και είτε οξειδώνονται σε άλλα οξειδωτικά σώματα (Cl₂, ClO₂, O₃,

 H_2O_2 , O_2) είτε οξειδώνουν οργανικά συστατικά (άμεση οξείδωση). Τα πρωταρχικά οξειδωτικά σώματα, Cl_2 και O_2 , και τα δευτερεύοντα οξειδωτικά σώματα, ClO_2 , O_3 και H_2O_2 (Πίνακας 3-2, αντιδράσεις 7, 8 και 9), που παράγονται από την αποδόμηση των ριζών έχουν αρκετά μεγάλη διάρκεια ζωής και διαχέονται μακριά από την περιοχή του ηλεκτροδίου συνεχίζοντας την οξειδωτική διεργασία που καλείται έμμεση οξείδωση και αποτελεί το δεύτερο στάδιο ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Ο ρυθμός της έμμεσης ηλεκτροοξείδωσης εξαρτάται από το ρυθμό διάχυσης των δευτερευόντων οξειδωτικών σωμάτων στο διάλυμα, τη θερμοκρασία και το pH. Η αποτελεσματική αποδόμηση ενός ρύπου βασίζεται στην άμεση ηλεκτροχημική διεργασία επειδή τα δευτερεύοντα οξειδωτικά σώματα δεν μπορούν να μετατρέψουν όλα τα οργανικά σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα [Israilidis et al., 1997].



Σχήμα 3-1 Ποσοστιαία απομάκρυνση COD και TPh με το χρόνο σε προκαταρτικό ηλεκτρολυτικό πείραμα διάρκειας 6 ωρών με 6% NaCl, μη αραιωμένο YAE, με το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir

Ένα προκαταρτικό ηλεκτρολυτικό πείραμα έγινε με την άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir διάρκειας έξι ωρών για τη διερεύνηση της πορείας της συγκέντρωσης του διαλυτού COD και TPh. Βάσει

των αποτελεσμάτων σε αυτό το πείραμα επιλέχθηκε ο χρόνος διάρκειας της ηλεκτρόλυσης για όλα τα υπόλοιπα πειράματα. Οι πειραματικές συνθήκες για το προκαταρτικό πείραμα ηλεκτρόλυσης μη αραιωμένου ΥΑΕ είναι: 0,518 A/cm² πυκνότητα ρεύματος, 0,684 M συγκέντρωση CI⁻, ουδέτερο pH, με αρχική συγκέντρωση COD 31100 mg/L. Στο Σχήμα 3-1 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του COD και των φαινολών με το χρόνο. Συνολικά σε έξι ώρες απομακρύνθηκαν 28% της αρχικής συγκέντρωσης COD και 55% της αρχικής συγκέντρωσης των φαινολών. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3-1 στα πρώτα λεπτά της ηλεκτρολυτικής διεργασίας παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολών στο απόβλητο, ενώ έπειτα από 90 λεπτά παρατηρείται απομάκρυνση. Ο ρυθμός απομάκρυνσης των φαινολών πέφτει έπειτα από τις 3 ώρες. Έτσι επιλέχθηκε η διάρκεια των ηλεκτρολυτικών πειραμάτων να είναι 3 ώρες.

Στο βασικό πειραματικό σχεδιασμό περιλαμβάνονται 16 πειράματα σε δυο ηλεκτρολυτικά κελιά, Ti/Ta/Pt/Ir και BDD. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν κατά την ηλεκτρολυτική επεξεργασία YAE είναι: x_1 το είδος του ηλεκτρολυτικού κελιού (ηλεκτρόδιο), x_2 η πυκνότητα ρεύματος, x_3 η συγκέντρωση CI⁻ και x_4 το pH. Οι εξαρτημένες μεταβλητές είναι: Y₁ η Ειδική Ενεργειακή Κατανάλωση σε kWh/m³ (EEK - SEC specific energy consumption), Y₂ η Ενεργειακή Κατανάλωση σε kWh/KgCODr, Y₃ η Αποδοτικότητα Ανόδου σε gr CODr/(h*m²*A), Y₄ η απομάκρυνση COD και η ποσοστιαία απομάκρυνση TS και η ποσοστιαία απομάκρυνση TS, Y₇ η ποσοστιαία απομάκρυνση TSS και Y₈ η ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος.

Η συνολική διάρκεια της ηλεκτρόλυσης για τα 16 πειράματα είναι 180 λεπτά. Δείγματα ελήφθησαν σε χρόνους: 0 λεπτών, 10 λεπτών, 20 λεπτών, 30 λεπτών, 45 λεπτών, 60 λεπτών, 90 λεπτών, 120 λεπτών, 150 λεπτών, 180 λεπτών για την παρακολούθηση της πορείας της

συγκέντρωσης του COD και των TPh. Οι απομακρύνσεις για τις μεταβλητές «ειδική ενεργειακή κατανάλωση», «ενεργειακή κατανάλωση», «αποδοτικότητα ανόδου», «απομάκρυνση COD και ποσοστιαία απομάκρυνση COD», «απομάκρυνση TPh και ποσοστιαία απομάκρυνση TPh», «απομάκρυνση TS και ποσοστιαία απομάκρυνση TS», «ποσοστιαία απομάκρυνση TSS» και «ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος» υπολογίστηκαν για το συνολικό χρόνο που διήρκησε η ηλεκτρόλυση, δηλαδή στο τέλος των 180 λεπτών.

Πίνακας 3-3 Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων από τα πειράματα ηλεκτρόλυσης ανά παράμετρο Υ

	Y1	Y2	¥3	Y4	¥5	¥6	Y7	Y8
πείραμα	SEC- EEK kWh/m ³	Ενεργειακή κατανάλωση kWh/kgCODr	Αποδοτικότητα Ανόδου gr CODr/(h*m ² *A)	COD g/L απομάκρυνση (CODr %)	TPh mg/L απομάκρυνση (TPhr %)	TS g/L απομάκρυνση (TSr %)	TSSr%	απομάκρυνση χρώματος %
1	87,862	20,008	67,301	4,39 (15,6%)	458 (46,6%)	32 (47,4%)	27,8	67
2	81,319	17,941	60,781	4,53 (12,3%)	690 (62,7 %)	1,5 (1,6%)	16,7	81,3
3	227,894	30,401	53,853	7,5 (16,6%)	390 (26 %)	0,4 (0,5%)	66,7	84,5
4	142,067	17,520	58,254	8,11 (18%)	326 (32,1%)	1,9 (4,6%)	60,5	98,9
5	276,404	8,975	221,239	30,8 (62,9%)	844 (50,7%)	51 (82%)	72,7	93,1
6	371,293	12,503	213,338	29,7 (66,5%)	1150 (63,5%)	4,3 (10%)	72,7	60,2
7	95,607	13,284	103,411	7,2 (16,5%)	609 (30,7 %)	29,1 (36,1%)	13	30,8
8	122,980	13,368	132,180	9,2 (23,3%)	651 (30,6%)	6,1 (15,6%)	60	84
9	105,802	35,913	65,467	3 (6,9%)	40 (2,3%)	36,4 (50,5%)	0	6,6
10	96,814	97,173	22,140	1 (2,5%)	188 (13,2%)	55,4 (60,5%)	76,9	15,3
11	266,302	50,753	58,301	5,3 (13%)	436 (26%)	34,3 (48,5%)	58,3	24,2
12	203,000	30,528	73,884	6,7 (17,4%)	469 (27,6 %)	11,4 (23,9 %)	57,1	88,7
13	270,410	47,872	62,762	5,7 (13,9%)	323 (20%)	5,7 (13,8%)	25	91,6
14	313,296	152,929	22,763	2,1 (5,3%)	309 (22,4%)	21,6 (40,4%)	14,3	33,7
15	112,543	10,004	249,986	11,3 (20,7%)	163 (11,1%)	16,3 (30,2%)	44,4	47,3
16	140,341	26,240	118,851	5,4 (12,5%)	450 (27,4%)	5,6 (13,2%)	95	44,3

Πίνακας 3-4 Μέσοι Όροι, Τυπικές Αποκλίσεις των επιπέδων κάθε παράγοντα x για κάθε μεταβλητή Y, και επίπεδο σημαντικότητας του F κριτηρίου από εφαρμογή one way ANOVA για όλα τα πειράματα σύμφωνα με το σχέδιο του Πίνακας 2-5 για κάθε μεταβλητή Y

	Y1	Y2	¥3	Y4	¥5	Y6
	SEC-EEK kWh/m ³	Ενεργειακή κατανάλωση kWh/kgCODr	Αποδοτικότητα Ανόδου gr CODr/(h*m ² *A)	COD % απομάκρυνση	TPh % απομάκρυνση	TS % απομάκρυνση
Ηλεκτρόδιο						
Ti/Ta/Pt/Ir						
M.O. \pm sd	175,7±105,6	16,8±6,6	113,8±69	29±22,3	42,9±15,1	24,7±28,7
BDD						
M.O. \pm sd	188,6±86,1	56,4±46,7	84,3±73,6	11,5±6,2	18,8±9,1	35,2±17,6
Σημαντικότητα	-	0,032	-	0,051	0,002	-
Πυκνότητα ρεύματος						
0,214 A/cm ²						
M.O. ± sd 0,428 A/cm ²	113,9±18,8	42,3±38,1	114,1±98,8	10,7±7,8	13,5±10,4	38,6±21,1
M.O. \pm sd	263,3±45,4	70,5±55,7	54,4±22	12,4±5,1	24,0±3,4	31,7±15,7
0,518 A/cm ²						
$M.O. \pm sd$	96,9±18,3	16,2±3,4	90,9±33,3	16,9±4,6	42,7±15,3	25,2±20,5
1,034 A/cm ²						
M.O. \pm sd	254,4±95,7	17,4±9,4	136,7±93,2	41±27,4	43,1±17,2	24,3±38,7
Σημαντικότητα	0,001	-	-	0,043	0,016	-
Συγκέντρωση [Cl ⁻]						
0,171 M						
M.O. \pm sd	131,7±12,3	19,8±9,1	125,5±9,4	$17,93\pm7,62$	29±2,3	$14,4{\pm}1,7$
0,342 M						
M.O. \pm sd	239,9±111,3	40,9±56,8	145,6±94,8	30,95±26,63	33,1±20,1	35,4±25,8
0,684 M						
M.O. \pm sd	172,2±71,2	30,9±12,0	62,8±7,36	14,61±4,14	26,8±14,3	29,3±22,9
1,026 M						
M.O. \pm sd	89,1±11,0	57,6±56,0	41,5±27,3	7,38±6,96	38,0±35,0	31,1±41,7
<u>Σημαντικότητα</u>	-	-	-	-	-	-
pH						
$p_{II} < 1$ M O + sd	172 5+43 1	24 0+9 2	66 1+11 1	177+04	29 8+3 2	14 3+13 7
1 < nH < 1.5	172,5±+5,1	24,019,2	00,1±11,1	17,7±0,4	27,0±5,2	14,5±15,7
M.O. \pm sd	273,4±4,2	28,4±27,5	142±112,1	38,4±34,6	35,4±21,7	47,9±48,2
3,7						
M.O. \pm sd	131,7±12,3	19,8±9,1	125,5±9,4	17,9±7,6	29,0±2,3	14,4±1,7
$M.O. \pm sd$	175,9±108,6	44,1±46,4	91,7±77,7	17,6±18,1	30,5±21,0	32,6±21,5
Σημαντικότητα	-	-	-	-	-	-

Στον Πίνακα 2-5 παρουσιάζονται οι παράγοντες και τα επίπεδα τους σε κάθε πείραμα. Στον Πίνακα 3-3 παρατίθενται οι τιμές κάθε εξαρτημένης μεταβλητής για όλα τα πειράματα, με μη αραιωμένο ΥΑΕ.

Στον Πίνακα 3-4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης παραλλακτικότητας για όλα τα πειράματα σύμφωνα με τον πειραματικό σχεδιασμό που παρουσιάζεται στον Πίνακα 2-5 (one way ANOVA για κάθε Υ μεταβλητή ξεχωριστά).

3.2.1 Σύγκριση των δυο ηλεκτροχημικών συστημάτων

Για τον έλεγχο της διασποράς των αποτελεσμάτων των ηλεκτρολυτικών πειραμάτων εφαρμόστηκε one way ANOVA για κάθε μια από τις αποκρίσεις Y1, Y2, Y3, Y4, Y5, και Y6 σύμφωνα με το σχέδιο του Πίνακα 2-5. Συνολικά έγιναν 24 αναλύσεις και τα αποτελέσματα αυτών παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3-4. Το επίπεδο σημαντικότητας παρέχεται όποτε η πιθανότητα είναι μεγαλύτερη από 95%. Σύμφωνα με την ανάλυση της παραλλακτικότητας, τα δυο ηλεκτρόδια διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά στους εξής παράγοντες: Ενεργειακή Κατανάλωση (kWh/kgCODr) (Y2), ποσοστιαία απομάκρυνση COD (Y4) και TPh (Y5) (Πίνακας 3-4). Το ηλεκτρόδιο Τi/Ta/Pt/Ir παρουσιάζει χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση και υψηλότερα επίπεδα ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD και TPh σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο BDD.

Συνεπώς για τους σκοπούς αυτής της μελέτης, οι οποίοι είναι η μερική απομάκρυνση COD και TPh στη χαμηλότερη δυνατή ενεργειακή κατανάλωση, αποδεικνύεται καταλληλότερο το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir.

Ερευνώντας τους παράγοντες που επηρεάζουν τις εξαρτημένες μεταβλητές ποσοστιαία απομάκρυνση COD και TPh, η ανάλυση της παραλλακτικότητας έδειξε ότι η πυκνότητα ρεύματος είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει στατιστικώς σημαντικά αυτές καθώς και την

ειδική ενεργειακή κατανάλωση (SEC kWh/m³) (Πίνακας 3-4). Καθώς αυξάνει η πυκνότητα ρεύματος αυξάνουν και οι τρεις αποκρίσεις για κάθε ηλεκτρόδιο ξεχωριστά. Αυτό δίνει μια ικανοποιητική εξήγηση για τη διαφορά μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων στις αποκρίσεις Y2, Y4 και Y5. Το ηλεκτρόδιο BDD δεν είχε κατασκευαστικά τη δυνατότητα να πετύχει τις πυκνότητες ρεύματος που διεξήχθησαν τα πειράματα με το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir. Οι υπόλοιποι δυο παράγοντες, συγκέντρωση χλωροϊόντων και pH του αποβλήτου, που ελέγχθηκαν σύμφωνα με τον πειραματικό σχεδιασμό που παρουσιάζεται στον Πίνακας 2-5 δεν έδειξαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές για καμιά εξαρτημένη μεταβλητή.

3.2.2 Ηλεκτρόλυση ΥΑΕ με Τi/Ta/Pt/Ir ηλεκτρόδιο

Τα αποτελέσματα των εκτιμώμενων παραμέτρων από τα 8 ηλεκτρολυτικά πειράματα που έγιναν με το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir παρουσιάζονται στον συγκεντρωτικό Πίνακα 3-3 (πειράματα 1-8).

Πείραμα	COD αρχ. (mg/L)	ΤS αρχ. (g/L)	TSS αρχ. (g/L)	TPh αρχ. (mg/L)	рН
1	28150	67,5	3,6	982	7,2
2	36850	92,8	4,8	1100	7,2
3	45050	72,8	3,6	1499	7,2
4	45050	41,2	7,6	1016	0,3
5	49000	62,2	2,2	1666	1,1
6	44650	43,1	4,4	1811	6,4
7	43700	61,2	4,6	1982	6,1
8	39450	39	1	2128	3,9

Πίνακας 3-5 Αρχική συγκέντρωση COD, TS, TSS, TPh και pH των ΥΑΕ που υποβλήθηκαν σε ηλεκτρολυτική προεπεξεργασία με ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir

Στον Πίνακα 3-5 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων κατά την έναρξη των πειραμάτων ενώ το pH αφορά το μέσο όρο των τιμών του ΥΑΕ κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

Στο Σχήμα 3-2 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση COD με το χρόνο ηλεκτρόλυσης για όλες τις πειραματικές συνθήκες με το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir. Στα πειράματα από 1 μέχρι 4 χρησιμοποιήθηκε απόβλητο που πάρθηκε τον Ιανουάριο, ενώ στα πειράματα από 5 έως 8 χρησιμοποιήθηκε απόβλητο που πάρθηκε αργότερα την ίδια καλλιεργητική περίοδο (Μάιο). Σε κάποια πειράματα παρατηρείται αρνητική απομάκρυνση του διαλυτού COD στα πρώτα λεπτά της διεργασίας και σημαίνει πως μετράται αύξηση του διαλυτού COD.



Σχήμα 3-2 Καμπύλες ποσοστιαίας απομάκρυνσης του COD κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης για κάθε πείραμα που έγινε με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir και ρυθμό επανακυκλοφορίας 15,36 L/min

Η ανάλυση παραλλακτικότητας για τα 8 πειράματα που έγιναν με το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir (one way ANOVA) έγινε για κάθε μια από τις εξαρτημένες μεταβλητές Y1, Y2, Y3, Y4, Y5, και Y6 ξεχωριστά σύμφωνα με το σχέδιο του Πίνακα 3-6. Συνολικά έγιναν 18 αναλύσεις και τα αποτελέσματά τους παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3-7. Το επίπεδο σημαντικότητας παρέχεται όποτε η πιθανότητα είναι μεγαλύτερη από 95%.

Σημαντικές διαφορές παρουσιάστηκαν μεταξύ των επιπέδων πυκνότητας ρεύματος για την ΕΕΚ (Υ1) και μεταξύ των δυο επιπέδων συγκέντρωσης χλωροϊόντων για την αποδοτικότητα της ανόδου (Υ3). Ωστόσο υπάρχουν κάποιες τάσεις που υποδηλώνουν σχέσεις μεταξύ των παραγόντων που εξετάστηκαν και των αποκρίσεων.

	X ₂	X ₃	X ₄			
	Επίπεδο παράγοντα σε κάθε πείραμα					
πείραμα	D	M Cl ⁻ pH/ηλεκτρολύτης				
1	3	3	Ν			
2	3		Ν			
3	4	3	Ν			
4	4	3	А			
5	4	2	А			
6	4	2	Ν			
7	3	2	Ν			
8	3		А			

Πίνακας 3-6 Πειραματικός σχεδιασμός ηλεκτρολυτικών πειραμάτων με μη αραιωμένο ΥΑΕ κάθε ανεξάρτητης μεταβλητής x για το Ti/Ta/Pt/Ir ηλεκτρόδιο

x₂, D Πυκνότητα Ρεύματος (A/cm²): 3: 0,518, 4: 1,034

x₃, M [Cl⁻]: 2: 0,342, 3: 0,684,

x 4, pH / ηλεκτρολύτης: N: Ουδέτερο / NaCl, A: Όξινο / HCl

3.2.2.1 Επίδραση πυκνότητας ρεύματος

Ο παράγοντας «πυκνότητα ρεύματος» (x₂) παρουσιάζεται να έχει στατιστικώς σημαντική επίδραση στη μεταβλητή Y1 EEK (SEC), το οποίο σημαίνει ότι η ειδική ενεργειακή κατανάλωση αυξάνει σημαντικά όταν η πυκνότητα ρεύματος διπλασιάζεται από 0,518 A/cm² σε 1,034 A/cm². Η επίδραση όμως αυτού του παράγοντα δεν είναι στατιστικώς σημαντική στην ενεργειακή κατανάλωση ανά μονάδα COD που απομακρύνεται, μεταβλητή Y2, ούτε στις άλλες μεταβλητές. Παρόλο που η εκατοστιαία απομάκρυνση της συγκέντρωσης COD αυξήθηκε (από 16,9 % σε 41 %), που σημαίνει ότι ο διπλασιασμός της έντασης του ρεύματος ευνόησε τη συνολική μείωση του οργανικού φορτίου, ωστόσο δεν ευνοήθηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση των φαινολικών, που είναι ο πρωταρχικός στόχος της εφαρμοζόμενης μεθόδου.

Επιπλέον η αύξηση της απόδοσης της ανόδου (από 90,9 σε 136,7 CODr/(h*m²*A)) ευνοήθηκε με το διπλασιασμό της πυκνότητας του ρεύματος, παρόλο που δεν είναι στατιστικώς σημαντική η αύξηση σε αυτή την ανάλυση. Η αποδοτικότητα της ανόδου οφείλεται στην άμεση οξείδωση. Κατά συνέπεια ευνοήθηκε η διεργασία της άμεσης οξείδωσης, εξαιτίας της αύξησης της πυκνότητας του ρεύματος, που με τη σειρά της οδήγησε στην αύξηση της απομάκρυνσης οργανικού φορτίου. Δεν είχε όμως καμιά επίδραση στην απομάκρυνση των φαινολικών στο ΥΑΕ κατά την ηλεκτρόλυσή του με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir, ενώ απομακρύνονται κατά την έμμεση οξείδωση από την παραγωγή οξειδωτικών σωμάτων στο διάλυμα.

3.2.2.2 Επίδραση συγκέντρωσης χλωροϊόντων

Ο παράγοντας συγκέντρωση Cl⁻ (x₃) εμφανίζει στατιστικώς σημαντική επίδραση στη μεταβλητή Y3, απόδοση ανόδου (Πίνακας 3-7). Συγκεκριμένα υπάρχει αρνητική συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης Cl⁻ (x₃) και απόδοση ανόδου.

Πίνακας 3-7 Μέσοι όροι, τυπικές αποκλίσεις των επιπέδων κάθε παράγοντα x για κάθε μεταβλητή Y, και επίπεδο σημαντικότητας του F κριτηρίου από εφαρμογή one way ANOVA σύμφωνα με το σχέδιο του Πίνακα 3-6 για κάθε μεταβλητή Y για το Ti/Ta/Pt/Ir ηλεκτρόδιο

	Y1	¥2	Y3	¥4	Y5	Y6
	SEC-EEK kWh/m ³	Ενεργειακή κατανάλωση kWh/kgCODr	Αποδοτικότητα Ανόδου gr CODr/(h*m ² *A)	COD % απομάκρυνση	TPh % απομάκρυνση	TS % απομάκρυνση
Πυκνότητα ρεύματος						
0,518 A/cm ²						
$M.O. \pm sd$	96,9±18,3	16,2±3,4	90,9±33,3	16,9±4,6	42,7±15,3	25,2±20,5
1,034 A/cm ²						
M.O. \pm sd	254,4±95,7	17,4±9,4	136,7±93,2	41,0±27,4	43,1±17,2	24,3±38,7
Σημαντικότητα	0,018	-	-	-	-	-
Συγκέντρωση [Cl ⁻]						
0,342 M						
$M.O.\pm sd$	247,8±140,1	11,6±2,3	179,3±65,9	48,6±27,9	48,3±16,5	42,7±36,5
0,684 M						
M.O. \pm sd	152,6±70,6	22,6±6,8	59,8±6,9	16,8±1,2	34,9±10,6	17,5±26,0
Σημαντικότητα	-	-	0,035	-	-	-
рН						
Όξινο						
$M.O. \pm sd$	180,5±83,6	13,3±4,3	137,2±81,6	34,7±24,5	37,8±11,2	34,1±41,9
Ουδέτερο						
M.O. \pm sd	172,8±126,5	18,8±7,2	99,7±66,3	25,5±23,0	45,9±17,5	19,1±21,5
Σημαντικότητα	-	-	-	-	-	-

Επιπλέον δεν φαίνεται να υπάρχει στατιστικά σημαντική επίδραση της αλατότητας ([CI]) στην ενεργειακή κατανάλωση. Αυτή η διαπίστωση δίνει τη δυνατότα ελέγχου άλλου παράγοντα θεωρώντας ότι η επίδραση από τη συγκέντρωση χλωροϊόντων δεν επηρεάζει την ανάλυση.

Παρόλο που δεν υπάρχουν στατιστικές διαφορές για τις μεταβλητές Υ1, Υ2, Υ4, Υ5, Υ6, φαίνεται μια αρνητική επίδραση στα ποσοστά απομάκρυνσης COD (Υ4), TPh (Υ5), TS (Υ6)

με το διπλασιασμό της συγκέντρωσης CI⁻, καθώς και αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης της ηλεκτρόλυσης (Y1).

Στο Σχήμα 3-3 απεικονίζεται η αρνητική επίδραση της αύξησης της αλατότητας στην ποσοτιαία απομάκρυνση COD με το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir. Οι πειραματικές συνθήκες για τα πείραμα 7, 1, 2 που χρησιμοποιήθηκαν για τη συσχέτιση, ήταν : ουδέτερο pH, σταθερή πυκνότητα ρεύματος ίση με 0,518 A/cm². Η απόδοση ανόδου είναι μια παράμετρος που αφορά την άμεση οξείδωση των οργανικών ενώσεων, που επειτελείται μέσω της ανταλλαγής ηλεκτρονίων με την ανοδική επιφάνεια της ανόδου κατά την προσρόφησή τους.



Σχήμα 3-3 Επίδραση αλατότητας στη % COD απομάκρυνση για σταθερή πυκνότητα ρεύματος 0,518 A/cm² στο ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir σε ουδέτερο pH

Παρουσία NaCl στο διάλυμα προς ηλεκτρόλυση δημιουργούνται χλωρο-υδροξυλιωμένες ρίζες στην επιφάνεια της ανόδου οι οποίες οξειδώνουν την οργανική ύλη [Gotsi et al., 2007]. Πιθανόν κατά την αύξηση της συγκέντρωσης NaCl, τα Cl⁻ να ανταγωνίζονται την οργανική ύλη για τις θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια της ανόδου, και περισσότερη ενέργεια σπαταλάται για αυτές τις αντιδράσεις και λιγότερη για την οξείδωση των οργανικών μέσω άμεσης οξείδωσης.

3.2.2.3 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης COD και TPh

Στο Σχήμα 3-4 απεικονίζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης COD και TPh στην ενεργειακή κατανάλωση. Για τα πειράματα 1, 2 και 7, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη συσχέτιση της αρχικής συγκέντρωσης COD και TPh με την ενεργειακή κατανάλωση, θεωρείται ότι δεν υπάρχει επίδραση συγκέντρωσης χλωροϊόντων.

Οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων είναι: σταθερή πυκνότητα ρεύματος ίση με 0,518 A/cm², ουδέτερο pH και NaCl ως ηλεκτρολύτης σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων παρατίθενται στον Πίνακα 3-5. Παρατηρείται μια αντιστρόφως ανάλογη τάση μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης COD και TPh με την ενεργειακή κατανάλωση. Έτσι όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική συγκέντρωση COD και TPh τόσο μικρότερη είναι η κατανάλωση ενέργειας ανά μονάδα COD που απομακρύνεται (Σχήμα 3-4).





ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Αυτό δείχνει ότι το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir είναι τόσο πιο αποτελεσματικό, από πλευράς ενέργειας, όσο το υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου είναι πιο συγκεντρωμένο και έχει μεγαλύτερο οργανικό φορτίο. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο με τα ευρήματα και άλλων επιστημονικών εργασιών [Chatzisymeon et al, 2009, Gotsi et al., 2007]. Επομένως η αραίωση του αποβλήτου δεν ευνοεί τη διεργασία από την πλευρά της ενεργειακής κατανάλωσης.

3.2.2.4 Επίδραση pH

Δεν βρέθηκε στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ των μεταχειρίσεων με όξινο και ουδέτερο pH,όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3-7, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης διασποράς με ένα παράγοντα κάθε φορά. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο σχεδιασμό των πειραμάτων που δεν επέτρεψαν σε αυτή την ανάλυση να φανεί η επίδραση του pH στην ηλεκτρολυτική διεργασία YAE με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir.

3.2.3 Ηλεκτρόλυση ΥΑΕ με BDD ηλεκτρόδιο

Τα αποτελέσματα των εκτιμώμενων παραμέτρων από τα 8 ηλεκτρολυτικά πειράματα που έγιναν με το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir παρουσιάζονται στο συγκεντρωτικό Πίνακα 3-3 (πειράματα 9-16).

Στον Πίνακα 3-8 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων κατά την έναρξη των πειραμάτων ενώ το pH αφορά το μέσο όρο των τιμών του ΥΑΕ κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

Στο Σχήμα 3-5 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση COD με το χρόνο ηλεκτρόλυσης για όλες τις πειραματικές συνθήκες με το ηλεκτρόδιο BDD. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε το ίδιο απόβλητο που πάρθηκε τον Μάιο.

Πείραμα	COD αρχ. (mg/L)	TS αρχ. (g/L)	TSS αρχ. (g/L)	TPh αρχ. (mg/L)	рН
9	42450	72,1	2,8	1800	6,6
10	40500	91,5	2,6	1434	6,9
11	40300	70,7	2,4	1674	6,4
12	38150	47,6	1,4	1701	0,9
13	40550	41,3	0,8	1614	1,4
14	38800	53,4	1,4	1379	7
15	54450	53,9	1,8	1467	6,2
16	42650	42,3	20	1645	3,6

Πίνακας 3-8 Αρχική συγκέντρωση (COD, TS, TSS,	TPh και pH του	ΥΑΕ που υποβλήθηκε σε
ηλεκτρολυτικ	τή επεξεργασία	με ηλεκτρόδιο Β	DD



Σχήμα 3-5 Καμπύλες της αθροιστικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης του COD κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης για κάθε πείραμα που έγινε με άνοδο BDD και ρυθμό επανακυκλοφορίας 10 L/min

Η ανάλυση παραλλακτικότητας για τα 8 πειράματα που έγιναν με το ηλεκτρόδιο BDD (one way ANOVA) έγινε για κάθε μια από τις εξαρτημένες μεταβλητές Y1, Y2, Y3, Y4, Y5, και Y6 ξεχωριστά σύμφωνα με το σχέδιο του Πίνακα 3-9. Συνολικά έγιναν 18 αναλύσεις και τα αποτελέσματά τους παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3-10. Το επίπεδο σημαντικότητας παρέχεται όποτε η πιθανότητα είναι μεγαλύτερη από 95%.

Σημαντικές διαφορές παρουσιάστηκαν μεταξύ των επιπέδων πυκνότητας ρεύματος για την ΕΕΚ (Υ1) και μεταξύ των επιπέδων pH για την ποσοστιαία απομάκρυνση στερεών (Υ6). Ωστόσο υπάρχουν κάποιες τάσεις που υποδηλώνουν σχέσεις μεταξύ των παραγόντων που εξετάστηκαν και των αποκρίσεων.

	X ₂	X3	X4		
	Επίπεδο παράγοντα σε κάθε πείραμα				
πείραμα	D	M Cl	pH/ηλεκτρολύτης		
9	1	3	Ν		
10	1		Ν		
11	2	3	Ν		
12	2	3	А		
13	2	2	А		
14	2	2	Ν		
15	1	2	Ν		
16	1		А		

Πίνακας 3-9 Πειραματικός σχεδιασμός ηλεκτρολυτικών πειραμάτων με μη αραιωμένο ΥΑΕ κάθε ανεξάρτητης μεταβλητής x για το BDD ηλεκτρόδιο

x₂, D Πυκνότητα Ρεύματος (A/cm²): 1: 0,214, 2: 0,428

x₃, M [Cl⁻]: 2: 0,342, 3: 0,684,

x4, pH / ηλεκτρολύτης: N: Ουδέτερο / NaCl, A: Όξινο / HCl

3.2.3.1 Επίδραση πυκνότητας ρεύματος

Ο παράγοντας «πυκνότητα ρεύματος» (x₂) παρουσιάζεται να έχει στατιστικώς σημαντική επίδραση στη μεταβλητή Y1, το οποίο σημαίνει ότι η ειδική ενεργειακή κατανάλωση (EEK)

αυξάνει σημαντικά όταν η πυκνότητα ρεύματος διπλασιάζεται από 0,214 A/cm² σε 0,428 A/cm² (Πίνακας 3-10), όπως παρατηρήθηκε και για το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir.

Η επίδραση όμως αυτού του παράγοντα δεν είναι στατιστικώς σημαντική στην ενεργειακή κατανάλωση ανά μονάδα COD που απομακρύνεται, μεταβλητή Y2, ούτε στις άλλες μεταβλητές. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται μια διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με το προηγούμενο ηλεκτρόδιο: αυξήθηκε και η απομάκρυνση % του COD (από 10,6 % σε 12,4 %) και η ποσοστιαία απομάκρυνση των φαινολικών (από 13,5 % σε 24 %), που σημαίνει ότι ο διπλασιασμός της έντασης του ρεύματος (από 0,214 σε 0,428 A/cm²) ευνόησε τη συνολική μείωση του οργανικού φορτίου και το στοχευόμενο κλάσμα των φαινολικών, που είναι ο πρωταρχικός στόχος της εφαρμοζόμενης μεθόδου.

Ταυτόχρονα και αντίθετα με το προηγούμενο ηλεκτρόδιο, η απόδοση της ανόδου μειώθηκε (από 114,1 σε 54,4 CODr/(h*m²*A)) ενώ αυξήθηκε η ενεργειακή κατανάλωση πολύ περισσότερο (από 42,3 σε 70,5 kWh/kgCODr) σε σύγκριση με το προηγούμενο ηλεκτρόδιο (από 16 σε 17 kWh/kgCODr). Επιπλέον παρατηρείται μείωση στην απομάκρυνση των στερεών (από 38,6 % σε 31,6 %). Η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος ευνόησε τη διάσπαση των φαινολικών ενώσεων.

3.2.3.2 Επίδραση συγκέντρωσης χλωροϊόντων

Ο παράγοντας συγκέντρωση CI⁻(x₃) δεν εμφανίζει στατιστικώς σημαντική επίδραση σε κάποια μεταβλητή (Πίνακας 3-10). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι άλλοι παράγοντες επιδρούν πιο έντονα και δεν φαίνεται η επίδραση της συγκέντρωσης χλωροϊόντων με αυτό τον πειραματικό σχεδιασμό.

Ωστόσο μπορούμε να κάνουμε κάποιες παρατηρήσεις: Παρόλο που δεν υπάρχουν στατιστικές διαφορές για τις μεταβλητές Y2, Y3, Y4, Y5, Y6, φαίνεται μια θετική επίδραση

στα ποσοστά απομάκρυνσης TPh, TS και ενεργειακή κατανάλωση ενώ μια αρνητική επίδραση στο ποσοστό απομάκρυνσης COD και στην απόδοση της ανόδου, με το διπλασιασμό της συγκέντρωσης Cl⁻, καθώς και μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης της ηλεκτρόλυσης. Μπορούμε να εξηγήσουμε τη μειωμένη απόδοση της ανόδου μόνο μερικώς με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, όπως στο προηγούμενο ηλεκτρόδιο. Επιπλέον στη μείωση της απόδοσης της ανόδου συμβάλει έμμεσα η αύξηση του ποσοστού των στερεών που απομακρύνθηκαν σε αυτές τις συνθήκες πυκνότητας ρεύματος (0,214 και 0,428 A/cm²).

Τα πειράματα που έγιναν σε πυκνότητα ρεύματος 0,214 A/cm² και υψηλή αλατότητα, πειράματα 10 και 9, με 1,026 M (6%) και 0,684 M (4%) συγκέντρωση NaCl αντίστοιχα, παρουσιάζουν αύξηση του διαλυτού COD στα πρώτα λεπτά της ηλεκτρόλυσης, σε σύγκριση με την αρχική συγκέντρωση COD του αποβλήτου (Σχήμα 3-5). Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στη διαλυτοποίηση των στερεών [Kotta et al., 2007].

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 3-3, τα πειράματα 9 και 10 έχουν το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης ολικών στερεών (TS), ίσο με 50,5 και 60,5 % αντίστοιχα, και ταυτόχρονα τη μεγαλύτερη αύξηση διαλυτού COD (Σχήμα 3-5), στα πρώτα λεπτά της ηλεκτρόλυσης. Αυτό το φαινόμενο είναι λιγότερο έντονο σε υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος 0,428 A/cm², όπως σχολιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο και συμβαίνει το πρώτο μισάωρο του πειράματος.

Σε ουδέτερο pH η ποσοστιαία απομάκρυνση TS είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το όξινο pH. Συνεπώς οι διαφορές των μέσων όρων των εξαρτημένων μεταβλητών στα διάφορα επίπεδα αλατότητας επηρεάζονται από το pH. Αυτό συνιστά διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης χλωροϊόντων στην ποσοστιαία απομάκρυνση ολικών στερεών και των άλλων εξαρτημένων μεταβλητών σε ουδέτερο pH.

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Πίνακας 3-10 Μέσοι Όροι, Τυπικές Αποκλίσεις των επιπέδων κάθε παράγοντα x για κάθε μεταβλητή Y, και επίπεδο σημαντικότητας του F κριτηρίου από εφαρμογή one way ANOVA σύμφωνα με το σχέδιο του Πίνακα 3-9 για κάθε μεταβλητή Y (Πίνακας 3-3) για το BDD ηλεκτρόδιο

	Y1	Y2	¥3	Y4	¥5	Y6
	SEC-EEK kWh/m ³	Ενεργειακή κατανάλωση kWh/kgCODr	Αποδοτικότητα Ανόδου grCODr/(h*m ² *A)	COD % απομάκρυνση	TPh % απομάκρυνση	TS % απομάκρυνση
Πυκνότητα ρεύματος						
0,214 A/cm ²						
$M.O. \pm sd$	113,9±18,8	42,3±38,1	114,1±98,8	$10,7{\pm}7,8$	13,5±10,4	38,6±21,1
0,428 A/cm ²						
M.O. \pm sd	263,3±45,4	70,5±55,7	54,4±22,1	12,4±5,1	24,0±3,4	31,7±15,7
Σημαντικότητα	0,001	-	-	-	-	-
Συγκέντρωση [Cl ⁻]						
0,342 M						
$M.O. \pm sd$	232,1±105,7	$70,3{\pm}74,1$	111,8±121,3	13,3±7,71	17,9±6,0	28,2±13,4
0,684 M						
M.O. \pm sd	191,7±80,9	39,1±10,5	65,9±7,8	12,46±5,3	18,6±14,2	41,0±14,8
Σημαντικότητα	-	-	-	-	-	-
pН						
Οξινο						
M.O. \pm sd	204,6±65,1	34,9±11,5	85,2±29,7	14,6±2,5	25,0±4,3	17,0±6,0
Ουδέτερο						
M.O. \pm sd	179,0±102,7	69,4±56,5	83,7±95,0	9,7±7,3	15,0±9,4	46,0±11,4
Σημαντικότητα	-	-	-	-	-	0,007

Στο Σχήμα 3-6 απεικονίζεται η τάση μεταξύ της ποσοστιαίας απομάκρυνσης TS με τη συγκέντρωση χλωροϊόντων σε ουδέτερο pH. Επιπλέον απεικονίζεται η τάση μεταξύ της ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD και της ενεργειακής κατανάλωσης με τη συγκέντρωση χλωροϊόντων σε ουδέτερο pH. Συνεπώς σε χαμηλή πυκνότητα ρεύματος και ουδέτερο pH ευνοείται η ποσοστιαία απομάκρυνση TS με την αύξηση της συγκέντρωσης αλάτων, και η αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης.

♦% COD απομάκρυνση Δ% TS απομάκρυνση ΧΕνεργειακή κατανάλωση (kWh/kgCODr)



Σχήμα 3-6 Επίδραση αλατότητας στην ενεργειακή κατανάλωση, την % COD απομάκρυνση και την % TS απομάκρυνση για πυκνότητα ρεύματος $0,214 \text{ A/cm}^2$ στο ηλεκτρόδιο BDD σε ουδέτερο pH

Το τελευταίο αποδίδεται στη σπατάλη ενέργειας για τη διάσπαση στερεών που οδηγεί σε αύξηση του διαλυτού COD στα πρώτα λεπτά της ηλεκτρόλυσης, με αποτέλεσμα τη χαμηλή τελική ποσοστιαία απομάκρυνση COD.

3.2.3.3 Επίδραση pH

Στον Πίνακα 3-10 παρουσιάζεται η διαφορά στην ποσοστιαία απομάκρυνση των ολικών στερεών (Υ6) μεταξύ των πειραμάτων που έγιναν σε ουδέτερο και όξινο pH (x₄) να είναι στατιστικώς σημαντική.

Στο Σχήμα 3-7 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση TS σε σχέση με το pH σε συνθήκες σταθερής συγκέντρωσης χλωροϊόντων, ίση με 0,342 M Cl⁻.

Έτσι παρατηρείται αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης ολικών στερεών με την αύξηση του pH σε σταθερή συγκέντρωση χλωροϊόντων. Η μοναδική παράμετρος που ευνοήθηκε σε ουδέτερο pH και με στατιστικώς σημαντική διαφορά είναι η απομάκρυνση των στερεών.



Σχήμα 3-7 Επίδραση pH στην απομάκρυνση % TS στο ηλεκτρόδιο BDD σε συγκέντρωση Cl⁻ 0,342 M

Δ% TS απομάκρυνση έναντι αρχικής συγκέντρωσης TS **Δ**% COD απομάκρυνση έναντι αρχικής συγκέντρωσης TS Ενεργειακή κατανάλωση (kWh/kgCODr) έναντι αρχικής συγκέντρωσης TS Ενεργειακή κατανάλωση %CODr / %TSr (kWh/kgCODr) Λ Αρχική συγκέντρωση TS (g/L)

Σχήμα 3-8 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Ολικών Στερεών (TS) στην ενεργειακή κατανάλωση, την % COD απομάκρυνση και την απομάκρυνση % TS για πυκνότητα ρεύματος 0,214 A/cm² στο ηλεκτρόδιο BDD σε ουδέτερο pH

Παράλληλα παρατηρείται ότι σε όξινο pH περιορίζεται σημαντικά (16%) το φαινόμενο αυτό, ενώ ευνοείται η απομάκρυνση φαινολών (από 15 σε 25%) και διαλυτού COD (από 9,6
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

σε 14,6 %) στη χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση, χωρίς να έχει επηρεαστεί η απόδοση της ανόδου (83,7 - 85,2 CODr/(h*m²*A), εξαιτίας του pH.

Αυτό μπορεί να εξηγήσει ότι το φαινόμενο που επηρεάζεται με την αλλαγή του pH είναι η έμμεση οξείδωση και όχι η άμεση, εφόσον δεν επιδρά στην απόδοση της ανόδου. Έτσι τα οξειδωτικά σώματα που δημιουργούνται σε όξινο pH ευνοούν την οξείδωση των φαινολικών και των διαλυτών οργανικών ενώ σε ουδέτερο pH ευνοούν τη διαλυτοποίηση των στερεών.

3.2.3.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης TS

Στο Σχήμα 3-8 απεικονίζονται: η αρχική συγκέντρωση TS των αποβλήτων με: α) την ποσοστιαία απομάκρυνση TS, β) την ποσοστιαία απομάκρυνση COD και γ) την κατανάλωση ενέργειας ανά μονάδα COD που απομακρύνεται. Παρατηρείται η θετική επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης TS του αποβλήτου στην ποσοστιαία απομάκρυνση TS. Επιπλέον παρατηρείται η αρνητική επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης TS του αποβλήτου στην ποσοστιαία απομάκρυνση COD και γ) του απομακρύνεται. Παρατηρείται η θετική επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης TS του αποβλήτου στην ποσοστιαία απομάκρυνση TS. Επιπλέον παρατηρείται η αρνητική επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης TS του αποβλήτου στην ποσοστιαία απομάκρυνση COD και την κατανάλωση ενέργειας ανά μονάδα COD που απομακρύνεται. Αυτό δείχνει ότι όσο λιγότερα TS περιέχει το υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου τόσο περισσότερο COD απομακρύνεται με την ίδια κατανάλωση ενέργειας. Έτσι αναγνωρίζεται η σημαντικότητα της διήθησης του αποβλήτου πριν την ηλεκτρόλυσή του για αποδοτικότερη αποδόμηση του διαλυτού οργανικού φορτίου.

3.2.4 Κατανάλωση ενέργειας

Η ΕΕΚ (SEC) (Y1) εμφανίζει στατιστικώς σημαντικές διαφορές (Πίνακας 3-4) για τον παράγοντα «πυκνότητα ρεύματος» (x₂). Οι διαφορές αυτές είναι μεγάλες και όταν η ανάλυση παραλλακτικότητας γίνεται για τα δυο ηλεκτρόδια ξεχωριστά, όπου παρατηρούμε σημαντικότητα μεγαλύτερη από 98% (0,018 Πίνακας 3-7 και 0,001 Πίνακας 3-10) όταν εφαρμόζουμε διπλασιασμό της πυκνότητας ρεύματος. Έτσι έχουμε στο ηλεκτρόδιο

Ti/Ta/Pt/Ir σε πυκνότητα ρεύματος 0,518 A/m², EEK ίση με 96,94 kWh/m³ ενώ στο ηλεκτρόδιο BDD σε πυκνότητα ρεύματος 0,428 A/m², η EEK είναι ίση με 263,25 kWh/m³.

Η Ενεργειακή κατανάλωση (Y2) εμφανίζει στατιστικώς σημαντικές διαφορές (Πίνακας 3-4) μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir παρουσιάζεται αποδοτικότερο με μέσο όρο 16,75 kWh/kgCODr, ενώ το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir με 56,43 kWh/kgCODr έρχεται δεύτερο. Οι συνθήκες που απέδωσαν τη χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση για το Ti/Ta/Pt/Ir (8,9 kWh/kgCODr) και το BDD (10 kWh/kgCODr) ηλεκτρόδιο ήταν τα πειράματα 5 και 15 αντίστοιχα με 50,7 % και 11,1% απομάκρυνση φαινολών. Οι Kotta et al [2007] αναφέρουν 246 kWh/kgCODr για σχεδόν ολική απομάκρυνση TPh έπειτα από 72 ώρες ηλεκτρόλυσης με ανεπεξέργαστο και μη αραιωμένο YAE σε 4% αλατότητα και 20 Α ένταση ρεύματος σε άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir.

Η επίδραση της αλατότητας μελετήθηκε για τη μεταβλητή της ενεργειακής κατανάλωσης στο ηλεκτρόδιο BDD και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 3-6. Σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος ίση με 0,214 A/cm² η αύξηση αλατότητας ακολουθείται από μια αύξηση στην ενεργειακή κατανάλωση και μια μείωση στην ποσοστιαία απομάκρυνση COD.

Η ηλεκτρόλυση με την άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir εμφανίζεται πιο αποτελεσματική σε σχέση με την άνοδο BDD, σε 5 από τα 8 πειράματα, χωρίς όμως η ανάλυση παραλλακτικότητας να καταδεικνύει κάποιες στατιστικώς σημαντικές διαφορές.

Οι συνθήκες που απέδωσαν το καλύτερο αποτέλεσμα, δηλαδή 63,5% TPh απομάκρυνση 66,5% COD απομάκρυνση με 213,34 CODr/(h*m²*A) αποδοτικότητα ανόδου και 12,5 kWh/kgCODr για το Ti/Ta/Pt/Ir, ήταν 1,034 A/cm² πυκνότητα ρεύματος 0,342 M Cl⁻ σε ουδέτερο pH (6[°] πείραμα). Οι συνθήκες που απέδωσαν το καλύτερο αποτέλεσμα για το BDD, ήταν δυο: α) 16[°] πείραμα 27,3% TPh απομάκρυνση 12,5% COD απομάκρυνση με 118,85

110

CODr/(h*m²*A) αποδοτικότητα ανόδου και 26,24 kWh/kgCODr, ήταν 0,214 A/cm² πυκνότητα ρεύματος 0,171 M Cl⁻ σε όξινο pH, και β) 12° πείραμα 27,6% TPh απομάκρυνση 17,4% COD απομάκρυνση με 73,88 CODr/(h*m²*A) αποδοτικότητα ανόδου και 30,53 kWh/kgCODr, ήταν 0,428 A/cm² πυκνότητα ρεύματος 0,684 M Cl⁻ σε όξινο pH, μικρότερο του 1.

3.2.5 Μοντέλα ηλεκτρόλυσης

Τα γενικά γραμμικά μοντέλα περιγράφουν τη σχέση που συνδέει τις ελεγχόμενες (ανεξάρτητες) μεταβλητές x_1 , x_2 ,..., x_k με την εξαρτημένη μεταβλητή y, η οποία είναι γραμμική ως προς τις παραμέτρους και έχει τη μορφή :

 $Y' = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \ldots + \beta \kappa x_k + e$

- Όταν ελέγχονται 1 παράμετροι παίρνει τη μορφή
- 1) $Y' = \beta_0 + \beta_1 x_1 + e$

Όταν ελέγχονται 2 παράμετροι παίρνει τη μορφή 2) $Y' = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_1 x_2 + e$

Όταν ελέγχονται 3 παράμετροι παίρνει τη μορφή

3) $Y' = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_1 x_2 + \beta_5 x_2 x_3 + \beta_6 x_1 x_3 + \beta_7 x_1 x_2 x_3 + e$

Όταν ελέγχονται 4 παράμετροι παίρνει τη μορφή

4) $Y' = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_5 x_1 x_2 + \beta_6 x_2 x_3 + \beta_7 x_3 x_4 + \beta_6 x_1 x_3 + \beta_8 x_1 x_4 + \beta_9 x_2 x_4 + \beta_{10} x_1 x_2 x_3 + \beta_{10} x_1 x_2$

Τα μοντέλα προκύπτουν από την εφαρμογή της επιλογής REGRESSION του στατιστικού πακέτου SPSS. Για την εκτίμηση των παραμέτρων β₀, β₁...β_k γίνεται εφαρμογή της αρχής των ελαχίστων τετραγώνων των αποκλίσεων των παρατηρούμενων (πειραματικών) Υ τιμών από τις εκτιμώμενες Υ τιμές. Αυτό σημαίνει ότι οποιεσδήποτε άλλες τιμές των παραμέτρων β θα παρήγαγαν μεγαλύτερο σύνολο υψωμένων στο τετράγωνο υπολοίπων (residuals). Η επιλογή των καλύτερων εκτιμώμενων παραμέτρων σημαίνει ότι η συσχέτιση μεταξύ των πραγματικών και εκτιμώμενων Υ τιμών είναι η μέγιστη, και πως η συσχέτιση των ανεξάρτητων μεταβλητών και υπολοίπων (residuals) μειώνεται στο μηδέν. Σε κάθε περίπτωση γίνεται έλεγχος σημαντικότητας αλληλεπίδρασης των ανεξάρτητων μεταβλητών μεταξύ τους με όλους τους δυνατούς συνδυασμούς. Ο έλεγχος σημαντικότητας των αλληλεπιδράσεων επίσης γίνεται μέσω της εφαρμογής REGRESSION μεταξύ των τιμών των αλληλεπιδράσεων και των υπολοίπων (residuals). Τα υπόλοιπα είναι η διαφορά των παρατηρούμενων και εκτιμώμενων τιμών των Υ αποκρίσεων. Οι αλληλεπιδράσεις αναφέρονται μόνο όταν η ανάλυση δείξει ότι ο συντελεστής είναι σημαντικός για πιθανότητα πάνω από 95%.

- Μέθοδος ελαχιστοποίησης τετραγώνων : Σ (Υ Υ΄)² = ελάχιστο, όπου Υ η παρατηρούμενη τιμή (πραγματική τιμή) και Υ΄ η υπολογιζόμενη τιμή
- Υπόλοιπο (residual) : Y-Y'
- Συντελεστής προσδιορισμού (και συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης) R^2 ορίζεται από τη σχέση : $R^2 = \frac{SST - SSE}{SST}$
- Συνολικό άθροισμα τετραγώνων (Total Sum of Squares) : SST= $\sum_{i=1}^{n} (yi \bar{y})^2$
- Άθροισμα τετραγώνων σφαλμάτων (Error Sum of Squares) : SSE= $\sum_{i=1}^{n} (yi \hat{yi})^2$ (Devore, 1995)

Για το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir συμμετέχουν τα πειράματα 1,3,4,5,6 και 7 οι συνθήκες των οποίων περιγράφονται στον Πίνακα 3-11 και οι τιμές των αποκρίσεων στον Πίνακα 3-3. Για

το ηλεκτρόδιο BDD συμμετέχουν τα πειράματα 9,11,12,13,14 και 15 οι συνθήκες των οποίων

περιγράφονται στον Πίνακα 3-12 και οι τιμές των αποκρίσεων στον Πίνακα 3-3.

Πίνακας 3-11 Τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών των πειραμάτων που έγιναν το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir και χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή μαθηματικών μοντέλων για τις εξαρτημένες μεταβλητές: ενεργειακή κατανάλωση (kWh/kgCODr), απόδοση ανόδου (kg CODr/(h*m²*A)), απομάκρυνση TSS (g/L), ποσοστιαία απομάκρυνση TPh

πείραμα	1	3	4	5	6	7
συγκέντρωση [Cl ⁻] Μ	0,684	0,684	0,684	0,342	0,342	0,342
pH	7,2	7,2	0,3	1,1	6,4	6,1
πυκνότητα ρεύματος D (A/cm²)	0,518	1,026	1,026	1,026	1,026	0,518
αρχική συγκέντρωση COD (kg/L)	0,028	0,045	0,045	0,049	0,0447	0,0437
αρχική συγκέντρωση TSS (g/L)	3,6	3,6	7,6	2,2	4,4	4,6
αρχική συγκέντρωση TPh (mg/L)	982	1500	1016	1666	1811	1982

Πίνακας 3-12 Τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών των πειραμάτων που έγιναν με το ηλεκτρόδιο BDD και χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή μαθηματικών μοντέλων για τις εξαρτημένες μεταβλητές: ενεργειακή κατανάλωση (kWh/kgCODr), απόδοση ανόδου (kg CODr/h*m²*A), απομάκρυνση TS (g/L), απομάκρυνση TSS (g/L), ποσοστιαία απομάκρυνση COD, και ποσοστιαία απομάκρυνση TPh

πείραμα	9	11	12	13	14	15
συγκέντρωση [Cl ⁻] Μ	0,684	0,684	0,684	0,342	0,342	0,342
pH	6,6	6,4	0,9	1,4	7	6,2
πυκνότητα ρεύματος D (A/cm²)	0,214	0,428	0,428	0,428	0,428	0,214
αρχική συγκέντρωση COD (kg/L)	0,0425	0,04	0,038	0,0405	0,039	0,0544
αρχική συγκέντρωση TSS (g/L)	2,8	2,4	1,4	0,8	1,4	1,8
αρχική συγκέντρωση TS (g/L)	72,1	70,7	47,6	41,3	53,4	53,9
αρχική συγκέντρωση TPh (mg/L)	1800	1674	1700	1614	1380	1467

Το μοντέλο Ι (Πίνακας 3-13) περιγράφει την απόδοση ανόδου της ηλεκτρόλυσης ΥΑΕ με την άνοδο Τi/Ta/Pt/Ir σε kg COD που απομακρύνεται ανά h*m²*A σε σχέση με τη συγκέντρωση Cl⁻, την πυκνότητα ρεύματος και την αρχική συγκέντρωση COD με μεγάλη σημαντικότητα. Η σημαντικότητα του σταθερού όρου προδίδει τη ύπαρξη επιπλέον παραγόντων που ελέγχουν τη συνολική απόδοση ανόδου Ti/Ta/Pt/Ir.

Πίνακας 3-13 Πληροφορίες Μοντέλου Ι με εξαρτημένη μεταβλητή την απόδοση ανόδου (kg CODr/(h*m²*A)) για το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir

D ²	Σημαντικότητα	β συνσεί εστάς		Σημαντικότητα β
N	πιθανότητας F	μ _ί συντελεστής		συντελεστή
0,967	0,049	β ₀ (σταθερός όρος) 0,4	8466	0,041
		$β_1$ /συγκέντρωση Cl ⁻ (mg/L) -0,4	9219	0,021
		$β_2$ / πυκνότητα ρεύματος D (A/cm ²) 0,2	4819	0,059
		$β_3/$ αρχική συγκέντρωση COD (kg/L) -7,6	6524	0,099

Επιπλέον από τις αναλύσεις για τις αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα δεν προέκυψε κάποια να είναι σημαντική και γι' αυτό δεν αναφέρονται στον Πίνακα 3-13. Στο Σχήμα 3-9 παριστάνονται γραφικά οι τιμές που παίρνει η απόδοση ανόδου από τη χρήση του μοντέλου και από τις πειραματικές μετρήσεις.



Σχήμα 3-9 Γραφική απεικόνιση εκτιμώμενης και πειραματικής απόδοσης ανόδου για το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir

Τα ζεύγη των τιμών πέφτουν πάνω στην γραμμή x = y. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 3-13 η αρχική συγκέντρωση χλωροϊόντων, και η αρχική συγκέντρωση COD επηρεάζουν αρνητικά την ενεργειακή κατανάλωση. Δηλαδή η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης χλωροϊόντων και COD στο εύρος των τιμών που εξετάστηκε, προκαλεί μείωση της απόδοσης της ανόδου.

Το μοντέλο ΙΙ (Πίνακας 3-14) περιγράφει την απομάκρυνση TSS της ηλεκτρόλυσης ΥΑΕ με την άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir σε g/L σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος και την αρχική συγκέντρωση TSS με μεγάλη σημαντικότητα. Η σημαντικότητα του σταθερού όρου προδίδει τη ύπαρξη επιπλέον παραγόντων που ελέγχουν τη απομάκρυνση TSS. Επιπλέον από τις αναλύσεις για τις αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα δεν προέκυψε κάποια να είναι σημαντική και γι' αυτό δεν αναφέρονται στον Πίνακα 3-14.

Πίνακας 3-14 Πληροφορίες Μοντέλου ΙΙΙ με εξαρτημένη μεταβλητή την απομάκρυνση TSS (g/L) για το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir

\mathbf{R}^2	Σημαντικότητα πιθανότητας F	β _i συντελεστής		Σημαντικότητα β συντελεστή
0,95	0,011	β ₀ (σταθερός όρος)	-3,32163	0,022
		$β_1/$ αρχική συγκέντρωση TSS (g/L)	3,81129	0,013
		β2/πυκνότητα ρεύματος D (A/cm ²)	0,52370	0,016

Στο Σχήμα 3-10 παριστάνονται γραφικά οι τιμές που παίρνει η απομάκρυνση TSS από τη χρήση του μοντέλου και από τις πειραματικές μετρήσεις. Τα ζεύγη των τιμών πέφτουν πάνω στην γραμμή x = y. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 3-14 η αρχική συγκέντρωση TSS, και η πυκνότητα ρεύματος επηρεάζουν θετικά την απομάκρυνση TSS. Δηλαδή η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης TSS και πυκνότητας ρεύματος, στο εύρος των τιμών που εξετάστηκε, προκαλεί αύξηση της απομάκρυνσης TSS.



— Γραμμική (Υ μοντέλου = Υ πειραματικό)

Σχήμα 3-10 Γραφική απεικόνιση εκτιμώμενης και πειραματικής απομάκρυνσης TSS για το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir

Το μοντέλο ΙΙΙ (Πίνακας 3-15) περιγράφει την ποσοστιαία απομάκρυνση TPh της ηλεκτρόλυσης YAE με την άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος, την αρχική συγκέντρωση TPh, το pH και τη συγκέντρωση χλωροϊόντων με μεγάλη σημαντικότητα. Η σημαντικότητα του σταθερού όρου προδίδει την ύπαρξη επιπλέον παραγόντων που ελέγχουν την ποσοστιαία απομάκρυνση COD.

\mathbf{R}^2	Σημαντικότητα	β _i συντελεστής	Σημαντικότητα β
	πιθανότητας F		συντελεστή
0,999	0,012	β ₀ (σταθερός όρος) 201,093	0,005
		β1/συγκέντρωση Cl ⁻ (mg/L) -190,331	0,005
		$β_2/$ πυκνότητα ρεύματος D (A/cm ²) 35,785	0,009
		$β_3/$ αρχική συγκέντρωση TPh (mg/L) -0,076	0,006
		β ₄ / pH 4,471	0,008

Πίνακας 3-15 Πληροφορίες Μοντέλου ΙΙΙ με εξαρτημένη μεταβλητή την ποσοστιαία απομάκρυνση TPh για το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir

Επιπλέον από τις αναλύσεις για τις αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα (residuals) δεν προέκυψε κάποια να είναι σημαντική και γι' αυτό δεν αναφέρονται στον Πίνακα 3-15. Στο Σχήμα 3-11 παριστάνονται γραφικά οι τιμές που παίρνει η ποσοστιαία απομάκρυνση TPh από τη χρήση του μοντέλου και από τις πειραματικές μετρήσεις. Τα ζεύγη των τιμών πέφτουν πάνω στη γραμμή x = y.



— Γραμμική (Υ μοντέλου = Υ πειραματικό)

Σχήμα 3-11 Γραφική απεικόνιση εκτιμώμενης και πειραματικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης TPh για το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir

Πίνακας 3-16 Πληροφορίες Μοντέλου ΙV με εξαρτημένη μεταβλητή την ενεργειακή κατανάλωση (kWh/kgCODr) για το ηλεκτρόδιο BDD

D ²	Σημαντικότητα			Σημαντικότητα β
K	πιθανότητας F	μί συντεκεστης		συντελεστή
0,999	0,001	β0 (σταθερός όρος)	506,480	0,0003
		β_l/pH	25,250	0,0004
		β ₂ / αρχική συγκέντρωση COD (kg/L)	-7731,870	0,0005
		β ₃ / αρχική συγκέντρωση TS (g/L)	-4,304	0,0007

Το μοντέλο IV (Πίνακας 3-16) περιγράφει την ενεργειακή κατανάλωση της ηλεκτρόλυσης YAE με την άνοδο BDD σε kWh ανά kg COD που απομακρύνεται σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση TS, το pH και την αρχική συγκέντρωση COD με μεγάλη σημαντικότητα. Η σημαντικότητα του σταθερού όρου προδίδει την ύπαρξη επιπλέον παραγόντων που ελέγχουν τη συνολική κατανάλωση ενέργειας από ηλεκτρόλυση YAE με άνοδο BDD. Επιπλέον από τις αναλύσεις για τις αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα δεν προέκυψε κάποια να είναι σημαντική και γι' αυτό δεν αναφέρονται στον Πίνακα 3-16.



Σχήμα 3-12 Γραφική απεικόνιση εκτιμώμενης και πειραματικής ενεργειακής κατανάλωσης για το ηλεκτρόδιο BDD

Στο Σχήμα 3-12 παριστάνονται γραφικά οι τιμές που παίρνει η ενεργειακή κατανάλωση από τη χρήση του μοντέλου και από τις πειραματικές μετρήσεις. Τα ζεύγη των τιμών πέφτουν πάνω στη γραμμή x = y. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 3-16 η αρχική συγκέντρωση TS και η αρχική συγκέντρωση COD επηρεάζουν αρνητικά την ενεργειακή κατανάλωση ενώ το pH επηρεάζει θετικά την ενεργειακή κατανάλωση. Δηλαδή η αύξηση του pH, στο εύρος των τιμών που εξετάστηκαν, προκαλεί αύξηση της ενεργειακής απομάκρυνσης ενώ η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης TS και COD προκαλούν μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης.

Το μοντέλο V (Πίνακας 3-17) περιγράφει την απόδοση ανόδου της ηλεκτρόλυσης ΥΑΕ με την άνοδο BDD σε kg COD που απομακρύνεται ανά h*m²*A σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση COD με μεγάλη σημαντικότητα. Η σημαντικότητα του σταθερού όρου προδίδει την ύπαρξη επιπλέον παραγόντων που ελέγχουν την απόδοση ανόδου από ηλεκτρόλυση YAE με άνοδο BDD. Επιπλέον από τις αναλύσεις για τις αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα δεν προέκυψε κάποια να είναι σημαντική και γι' αυτό δεν αναφέρονται στον Πίνακα 3-17.

Πίνακας 3-17 Πληροφορίες Μοντέλου V με εξαρτημένη μεταβλητή την απόδοση ανόδου (kg CODr/h*m²*A) για το ηλεκτρόδιο BDD

R ²	Σημαντικότητα πιθανότητας Ε	β _i συντελεστής		Σημαντικότητα β συντελεστή
0,867	0,001	β ₀ (σταθερός όρος)	-0,475	0,002
		β2/ αρχική συγκέντρωση COD (kg/L)	13,240	0,001



Σχήμα 3-13 Γραφική απεικόνιση εκτιμώμενης και πειραματικής απόδοσης ανόδου για το ηλεκτρόδιο BDD

Στο Σχήμα 3-13 παριστάνονται γραφικά οι τιμές που παίρνει η απόδοση ανόδου από τη χρήση του μοντέλου και από τις πειραματικές μετρήσεις. Τα ζεύγη των τιμών πέφτουν πάνω στη γραμμή x = y. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 3-17 η αρχική συγκέντρωση COD επηρεάζουν θετικά την απόδοση ανόδου. Δηλαδή η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης COD προκαλεί αύξηση της απόδοσης ανόδου.

Το μοντέλο VI (Πίνακας 3-18) περιγράφει την απομάκρυνση TS της ηλεκτρόλυσης YAE με την άνοδο BDD σε g/L σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση TS με μεγάλη σημαντικότητα. Η σημαντικότητα του σταθερού όρου προδίδει την ύπαρξη επιπλέον παραγόντων που ελέγχουν την απομάκρυνση TS από ηλεκτρόλυση YAE με άνοδο BDD. Επιπλέον από τις αναλύσεις για τις αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα δεν προέκυψε κάποια να είναι σημαντική και γι' αυτό δεν αναφέρονται στον Πίνακα 3-18.

Πίνακας 3-18 Πληροφορίες Μοντέλου VI με εξαρτημένη μεταβλητή την απομάκρυνση TS (g/L) για το ηλεκτρόδιο BDD

R ²	Σημαντικότητα πιθανότητας F	β _i συντελεστής		Σημαντικότητα β συντελεστή
0,867	0,001	β0 (σταθερός όρος)	-34,513	0,002
		$\beta_{2'}$ αρχική συγκέντρωση TS (g/L)	0,982	0,0002

Στο Σχήμα 3-14 παριστάνονται γραφικά οι τιμές που παίρνει η απομάκρυνση TS από τη χρήση του μοντέλου και από τις πειραματικές μετρήσεις. Τα ζεύγη των τιμών πέφτουν πάνω στη γραμμή x = y. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 3-18 η αρχική συγκέντρωση TS επηρεάζουν θετικά την απομάκρυνση TS. Δηλαδή η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης TS προκαλεί αύξηση της απομάκρυνσης TS.



Σχήμα 3-14 Γραφική απεικόνιση εκτιμώμενης και πειραματικής απομάκρυνσης TS για το ηλεκτρόδιο BDD

Πίνακας 3-19	Πληροφορίες	Μοντέλου	VII	με	εξαρτημένη	μεταβλητή	την	απομάκρυνση	TSS	(g/L)	για	το
ηλεκτρόδιο BD	D											

\mathbf{P}^2	Σημαντικότητα			Σημαντικότητα β
N	πιθανότητας F	μί συντελεστης		συντελεστή
0,987	0,000	β0 (σταθερός όρος)	-1,099	0,017
		$\beta_{2'}$ αρχική συγκέντρωση TSS (g/L)	1,000	0,000

Το μοντέλο VII (Πίνακας 3-19) περιγράφει την απομάκρυνση TSS της ηλεκτρόλυσης ΥΑΕ με την άνοδο BDD σε g/L σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση TSS με μεγάλη σημαντικότητα. Η σημαντικότητα του σταθερού όρου προδίδει την ύπαρξη επιπλέον παραγόντων που ελέγχουν την απομάκρυνση TSS από ηλεκτρόλυση YAE με άνοδο BDD. Επιπλέον από τις αναλύσεις για τις αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα δεν προέκυψε κάποια να είναι σημαντική και γι' αυτό δεν αναφέρονται στον Πίνακα 3-19.



— Γραμμική (Υ μοντέλου = Υ πειραματικό)

Σχήμα 3-15 Γραφική απεικόνιση εκτιμώμενης και πειραματικής απομάκρυνσης TSS για το ηλεκτρόδιο BDD

Στο Σχήμα 3-15 παριστάνονται γραφικά οι τιμές που παίρνει η απομάκρυνση TSS από τη χρήση του μοντέλου και από τις πειραματικές μετρήσεις. Τα ζεύγη των τιμών πέφτουν πάνω στη γραμμή x = y. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 3-19 η αρχική συγκέντρωση TSS επηρεάζουν θετικά την απομάκρυνση TSS. Δηλαδή η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης TSS προκαλεί αύξηση της απομάκρυνσης TSS.

Πίνακας 3-20 Πληροφορίες Μοντέλου VIII με εξαρτημένη μεταβλητή την ποσοστιαία απομάκρυνση TPh (mg/L) για το ηλεκτρόδιο BDD

R ²	Σημαντικότητα πιθανότητας F	β _ι συντελεστής		Σημαντικότητα β συντελεστή
0,84	0,010	β0 (σταθερός όρος)	-10,603	0, 176
		β_2 / πυκνότητα ρεύματος D (A/cm ²)	80,876	0,010

Το μοντέλο VIII (Πίνακας 3-20) περιγράφει την ποσοστιαία απομάκρυνση TPh της ηλεκτρόλυσης YAE με την άνοδο BDD σε mg/L σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος με μεγάλη σημαντικότητα. Η σημαντικότητα του σταθερού όρου προδίδει την ύπαρξη επιπλέον 122

παραγόντων που ελέγχουν την ποσοστιαία απομάκρυνση TPh από ηλεκτρόλυση YAE με άνοδο BDD.

Το μοντέλο VIII (Πίνακας 3-20) περιγράφει την ποσοστιαία απομάκρυνση TPh της ηλεκτρόλυσης YAE με την άνοδο BDD σε mg/L σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος με μεγάλη σημαντικότητα. Η σημαντικότητα του σταθερού όρου προδίδει την ύπαρξη επιπλέον παραγόντων που ελέγχουν την ποσοστιαία απομάκρυνση TPh από ηλεκτρόλυση YAE με άνοδο BDD.



Σχήμα 3-16 Γραφική απεικόνιση εκτιμώμενης και πειραματικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης TPh για το ηλεκτρόδιο BDD

Επιπλέον από τις αναλύσεις για τις αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα δεν προέκυψε κάποια να είναι σημαντική και γι' αυτό δεν αναφέρονται στον Πίνακα 3-20. Στο Σχήμα 3-16 παριστάνονται γραφικά οι τιμές που παίρνει η ποσοστιαία απομάκρυνση TPh από τη χρήση του μοντέλου και από τις πειραματικές μετρήσεις. Τα ζεύγη των τιμών πέφτουν πάνω στη γραμμή x = y. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 3-20 η την πυκνότητα ρεύματος

0,03

επηρεάζει θετικά την απομάκρυνση TPh. Δηλαδή η αύξηση της την πυκνότητας ρεύματος προκαλεί αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης TPh.

Το μοντέλο ΙΧ (Πίνακας 3-21) περιγράφει την ποσοστιαία απομάκρυνση COD της ηλεκτρόλυσης YAE με την άνοδο BDD σε mg/L σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος, την αρχική συγκέντρωση COD και το pH με μεγάλη σημαντικότητα. Η σημαντικότητα του σταθερού όρου προδίδει την ύπαρξη επιπλέον παραγόντων που ελέγχουν την ποσοστιαία απομάκρυνση COD από ηλεκτρόλυση YAE με άνοδο BDD. Επιπλέον από τις αναλύσεις για τις αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα δεν προέκυψε κάποια να είναι σημαντική και γι' αυτό δεν αναφέρονται στον Πίνακα 3-21.

ηλεκτρό	οδιο BDD (συμμετέχοι	υν τα πειράματα 9-16)		
\mathbf{D}^2	Σημαντικότητα			Σημαντικότητα β
R	πιθανότητας F	ρ _ί συντελεστης		συντελεστή
0.872	0.03	βο (σταθερός όρος)	-36,549	0.06

 β_1 / αρχική συγκέντρωση COD (kg/L)

 β_3 / πυκνότητα ρεύματος D (A/cm²)

-36,549

1121,353

-1,449

24,244

0,013

0,038

0,125

β₀ (σταθερός όρος)

 β_2/pH

Πίνακας 3-21 Πληροφορίες Μοντέλου ΙΧ με εξαρτημένη μεταβλητή την ποσοστιαία απομάκρυνση COD για το

Στο Σχήμα 3-17 παριστάνονται γραφικά οι τιμές που παίρνει η ποσοστιαία απομάκρυνση COD από τη χρήση του μοντέλου και από τις πειραματικές μετρήσεις. Τα ζεύγη των τιμών πέφτουν πάνω στη γραμμή x = y. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 3-21 η πυκνότητα ρεύματος και η αρχική συγκέντρωση COD επηρεάζει θετικά την απομάκρυνση TPh. Δηλαδή η αύξηση της την πυκνότητας ρεύματος και της αρχικής συγκέντρωσης COD προκαλεί αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD.



Σχήμα 3-17 Γραφική απεικόνιση εκτιμώμενης και πειραματικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης COD για το ηλεκτρόδιο BDD

3.3 Αναερόβια επεξεργασία

3.3.1 1° σετ πειραματικού σχεδίου – Διερεύνηση συνθηκών εγκλιματισμού Ι

3.3.1.1 Επίδραση θερμοκρασίας επώασης στο χρόνο εγκλιματισμού

Οι θερμόφιλες καλλιέργειες (55 °C, α, ζ) παρουσίασαν πολύ εκτεταμένη περίοδο εγκλιματισμού (Σχήμα 3-18) σε σύγκριση με τις καλλιέργειες στη μεσοφιλική κλίμακα (β, γ Σχήμα 3-19). Η αιτία γι' αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στο ότι το αρχικό εμβόλιο προέρχεται από επώαση στη μεσοφιλική κλίμακα και η λανθάνουσα περίοδος αντικατοπτρίζει το χρόνο αύξησης των θερμοφιλικών οργανισμών.

3.3.1.2 Επίδραση θερμοκρασίας στον αθροιστικό όγκο παραγόμενου βιοαερίου

Οι καλλιέργειες στη μεσοφιλική κλίμακα, β και γ (Σχήμα 3-19), υπερείχαν στον αθροιστικό όγκο παραγόμενου βιοαερίου σε σχέση με τις καλλιέργειες που επωάστηκαν στη θερμοφιλική κλίμακα (α, ζ). Η αιτία γι' αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στο ότι το αρχικό εμβόλιο προέρχεται από επώαση στη μεσοφιλική κλίμακα, και συνεπώς μέρος του υποστρώματος καταναλώθηκε για την αύξηση των θερμοφιλικών οργανισμών και λιγότερο για την παραγωγή βιοαερίου.

3.3.1.3 Επίδραση ποσότητας βιομάζας/εμβολίου στον αθροιστικό όγκο παραγόμενου βιοαερίου και στο χρόνο εγκλιματισμού

Σύμφωνα με την αθροιστική παραγωγή βιοαερίου στο τέλος του πειράματος στην μεσοφιλική κλίμακα, ο μάρτυρας (γ - χωρίς ΥΑΕ ή HS-Co-M) είχε μεγαλύτερη απόδοση σε όγκο παραγόμενου βιοαερίου σε σχέση με τις άλλες καλλιέργειες. Αθροιστικά παρήγαγε 2322mL/L μέχρι τη 33^η ημέρα χωρίς καθυστέρηση (Σχήμα 3-20).



Σχήμα 3-18 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών α, ζ του 1^{ου} σετ με το χρόνο επώασης



Σχήμα 3-19 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών β, γ του 1^{ου} σετ με το χρόνο επώασης



Σχήμα 3-20 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών του 1^{ου} σετ με το χρόνο επώασης

Αυτό αποδίδεται στην αναλογία όγκων της βιομάζας/θρεπτικού μέσου, η οποία ήταν διπλή σε σύγκριση με τον άλλο μάρτυρα (β - χωρίς ΥΑΕ με HS-Co-M), ο οποίος παρουσίασε καθυστέρηση στην παραγωγή βιοαερίου 12 ημερών. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αρχική βιομάζα είναι ικανή να παράγει βιοαέριο χωρίς λανθάνουσα περίοδο εγκλιματισμού, όταν παρέχεται επαρκή ποσότητα βιομάζας και θρεπτικών στοιχείων.

Στη θερμοφιλική κλίμακα η καλλιέργεια α, που επωάστηκε με HS-Co-M, είχε τη μεγαλύτερη λανθάνουσα περίοδο, 27 ημέρες, ενώ η άλλη θερμόφιλη καλλιέργεια/μάρτυρας (ζ) είχε μια συντομότερη λανθάνουσα περίοδο, 15 ημέρες, και μεγαλύτερη αθροιστική παραγωγή βιοαερίου. Αυτό οφείλεται στην αναλογία όγκων της βιομάζας/θρεπτικού μέσου, που ήταν διπλάσια στον μάρτυρα ζ.



Σχήμα 3-21 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης COD (mg/L) στην απομάκρυνση COD για το 1° σετ αναερόβιων πειραμάτων

3.3.1.4 Επίδραση αρχικού COD στην ποσοστιαία απομάκρυνση COD

Στην περίπτωση της ποσοστιαίας COD απομάκρυνσης υπάρχει η ένδειξη ότι επιδρά θετικά, με μεγάλη σημαντικότητα, η αρχική συγκέντρωση COD ανεξάρτητα από τα θρεπτικά πρόσθετα ή τη μεταχείριση του αποβλήτου (Σχήμα 3-21) και εξερευνάται επιπλέον στο επόμενο πειραματικό σύνολο.

Επιπλέον στο Σχήμα 3-22 απεικονίζεται η υπεροχή των καλλιεργειών που επωάστηκαν με διηθημένο ΥΑΕ (δ⁺, δ⁻) στην ποσοστιαία απομάκρυνση COD, αλλά αυτό αποδίδεται στην υψηλότερη αρχική συγκέντρωση COD και απεικονίζεται γραφικά στο Σχήμα 3-21.

3.3.1.5 Επίδραση θρεπτικού παράγοντα HS-Co-M στον αθροιστικό όγκο παραγόμενου βιοαερίου, στην ποσοστιαία απομάκρυνση COD και στην παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα απομάκρυνσης COD

Η παρουσία του αυξητικού παράγοντα HS-Co-M στους μάρτυρες της μεσοφιλικής και της θερμοφιλικής κλίμακας δεν βελτίωσε την αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου προκειμένου να ανταγωνιστεί με τη διπλάσια βιομάζα-εμβόλιο στη μεσόφιλη ή τη θερμόφιλη κλίμακα.

Εντούτοις, αξίζει να σημειωθεί η μειωμένη διαφορά αθροιστικής παραγωγής βιοαερίου στη θερμόφιλή κλίμακα 249mL/L (812_ζ - 563_α) σε σχέση με τη μεσόφιλη που ήταν 1338 mL/L (2322_γ - 984_β) μεταξύ των καλλιεργειών που επωάστηκαν παρουσία του HS-Co-M, η οποία μπορεί να αποδοθεί μερικώς στην παρουσία του αυξητικού παράγοντα. Συνεπώς μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η παρουσία αυτού του παράγοντα ενίσχυσε τους οργανισμούς – παραγωγούς βιοαερίου στη θερμόφιλη κλίμακα περισσότερο από ότι στη μεσόφιλη αλλά όχι αρκετά για να ανταγωνιστεί την επίδραση της αρχικής ποσότητας της βιομάζας.



Σχήμα 3-22 Ποσοστιαία απομάκρυνση COD και παραγωγή βιο
αερίου / COD που απομακρύνεται για το 1° σετ αναερόβιων πειραμάτων

Ωστόσο, οι καλλιέργειες τόσο με προ-επεξεργασμένο όσο και με διηθημένο YAE (δ⁺, ε⁺) παράγουν περισσότερο βιοαέριο με την παρουσία του HS-Co-M όταν συγκρίνονται με τις αντίστοιχες χωρίς το συνένζυμο M (δ⁻, ε⁻). Ο παράγοντας HS-Co-M είχε θετικότερη επίδραση στις καλλιέργειες με διηθημένο YAE (138% επιπλέον παραγωγή βιοαερίου) απ' ότι στις καλλιέργειες με ηλεκτρολυμένο, παρόλο που η αρχική αναλογία όγκων βιομάζας/θρεπτικού υποστρώματος του δ⁺ ήταν μισή απ' ότι του δ⁻.

Σε αυτή την περίπτωση μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η αυξημένη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων, σε σχέση με το ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, παρεμποδίζει τη μεθανογόνο δράση της αναερόβιας καλλιέργειας περισσότερο απουσία του παράγοντα HS-Co-M. Συνεπώς περιορίζεται η παρεμποδιστική δράση των φαινολών στην αναερόβια αποδόμηση του ΥΑΕ παρουσία του HS-Co-M.

Η επίδραση του παράγοντα συνένζυμο M είναι θετική τόσο για την ποσοστιαία απομάκρυνση COD όσο και για την παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα απομάκρυνσης COD (Σχήμα 3-22). Η υπεροχή της ηλεκτρολυτικής προ-επεξεργασίας δεν ήταν εμφανής στην αθροιστική παραγωγή βιοαερίου, εφόσον παρουσία του παράγοντα HS-Co-M ήταν αρνητική (815_{ε+} mL/L <1028_{δ+} mL/L), ενώ απουσία του παράγοντα ήταν θετική (771_{ε-} mL/L >431_{δ-} mL/L).

3.3.1.6 Επίδραση ΥΑΕ στον αθροιστικό όγκο παραγόμενου βιοαερίου

Όλες οι καλλιέργειες που επωάστηκαν με ΥΑΕ παρήγαγαν λιγότερο βιοαέριο σε σχέση με το μάρτυρα γ αλλά ήταν κοντά με το μάρτυρα β, ο οποίος έχει την ίδια ποσότητα αρχικής βιομάζας. Συνεπώς σε αυτή την αραίωση πιθανόν η συγκέντρωση των τοξικών ενώσεων του ΥΑΕ δεν έχει αρνητική επίδραση στον αθροιστικό όγκο παραγόμενου βιοαερίου.

3.3.1.7 Επίδραση ηλεκτρολυτικής προ-επεξεργασίας ΥΑΕ

Η επίδραση της ηλεκτρολυτικής προ-επεξεργασίας δεν ήταν εμφανής στην αθροιστική παραγωγή βιοαερίου, εφόσον παρουσία του παράγοντα HS-Co-M ήταν αρνητική (815_{ε+} mL/L <1028_{δ+} mL/L), ενώ απουσία του παράγοντα ήταν θετική (771_{ε-} mL/L >431_{δ-} mL/L).

Στο Σχήμα 3-22 απεικονίζεται η θετική επίδραση της ηλεκτρόλυσης στην παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα COD που απομακρύνεται, που υπολογίστηκε για τη χρονική διάρκεια κατά την οποία είχαμε παραγωγή βιοαερίου. Οι τιμές του δείκτη αυτού είναι σε λίγο χαμηλότερα επίπεδα (0,7 - 0,73 mL/mg) στις καλλιέργειες με ηλεκτρολυμένο YAE σε σχέση με το μάρτυρα (0,81 mL/mg - γ με διπλάσια αναλογία βιομάζας). Ενώ για τις καλλιέργειες με διηθημένο YAE οι τιμές του δείκτη ήταν πολύ χαμηλότερες (0,12 - 0,22 mL/mg).

καλλιέργεια	COD (mg/L) απομάκρυνση (μέρες 12-33)	βιοαέριο / COD απομάκρυνση (mL/mg) (μέρες 12-33)	COD % απομάκρυνση (μέρες 12-33)
-3	1020	0,70	42,5
+3	1027	0,73	42,8
δ-	3640	0,12	66,9
δ+	4297	0,22	79,0
γ	1890	0,82	46,3

Πίνακας 3-22 Χαρακτηριστικά του 1°° σετ	ε αναερόβιων κ	αλλιεργειών
---	-----------------------	-------------

ε- : 36°^C προ-επεξεργασμένο ΥΑΕ χωρίς HS-Co-M,

 $\epsilon +: 36^{oC}$ προ-επεξεργασμένο YAE με HS-Co-M,

 $\delta\mathchar`-: 36^{oC}$ diheral conductor CaVe corrections of the conduction of the

 δ + : 36^{oC} διηθημένο YAE με HS-Co-M,

 γ : Μάρτυρας, 36°^C, χωρίς HS-Co-M

Υπάρχει διαφορά στη χρησιμοποίηση / κατανάλωση του υποστρώματος από τα διαφορετικά σύνολα των μικροοργανισμών, που αντικατοπτρίζεται από τη διαφορά στο λόγο όγκος βιοαερίου ανά μονάδα COD που απομακρύνεται (mL/mg). Οι καλλιέργειες με προεπεξεργασμένο YAE (ε-, ε+) παρουσιάζουν παραγωγή βιοαερίου 0,7 και 0,73 mL ανά mg COD που απομακρύνεται (Πίνακας 3-22), υποδεικνύοντας ότι η σύσταση του θρεπτικού υποστρώματος ευνοεί την παραγωγή βιοαερίου και τους μικροοργανισμούς που το παράγουν.

3.3.2 2° σετ πειραματικού σχεδίου – Διερεύνηση συνθηκών εγκλιματισμού Π

Στο δεύτερο σύνολο αναερόβιων πειραμάτων διατηρήθηκαν ίδιες οι συνθήκες που αποδείχθηκαν πλεονεκτικές στο πρώτο σετ, με κάποιες τροποποιήσεις. Οι τροποποιήσεις αφορούν τη σύσταση του θρεπτικού μέσου, το οποίο αραιώνεται κατά 1/5 με νερό και τη συγκέντρωση του συνενζύμου το οποίο έχει τελική συγκέντρωση 0,8064 mM. Η αραίωση του αποβλήτου παρέμεινε ίδια με το προηγούμενο πειραματικό σύνολο. Η αναλογία όγκου αρχικής βιομάζας και όγκου θρεπτικού μέσου διατηρήθηκε σταθερή και επιλέχτηκε 10 % v/v. Ένα μίγμα λιπαρών οξέων προστέθηκε στο θρεπτικό μέσο σε 2 από τις 4 μεταχειρίσεις. Οι καλλιέργειες επωάστηκαν στους 36 °C σε τρεις επαναλήψεις.

καλλιέργεια	COD* (mg/L)- архіко́	COD* (mg/L)- τελικό 21 ^η μέρα	COD* (mg/L) απομάκρυνση (±sd [§])	βιοαέριο /COD απομάκρυνση *(mL/mg) (21 μέρες) (±sd [§])	COD%* απομάκρυνση (±sd [§])	βιοαέριο* mL/L (21 μέρες) (±sd [§])
Λ	1740	604	1136 ±91	0,258 ±0,308	65% ±5%	275 ±321
Δ	6940	418	$6522 \pm \! 58$	0,257 ±0,050	94% ±1%	1672 ±309
Φ	6560	566	5994 ±63	0,176 ±0,149	91% ±1%	1051 ±883
Х	3160	481	2679 ±42	$0,148 \pm 0,140$	85% ±1%	400 ± 380

Πίνακας 3-23 Χαρακτηριστικά του 2^{00} σετ αναερόβιων καλλιεργειών

*Μέσος Όρος τριών επαναλήψεων

[§]τυπική απόκλιση (sd)

Λ: Μάρτυρας,

Δ: διηθημένο ΥΑΕ με Μίγμα λιπαρών οξέων,

Φ: προ-επεξεργασμένο ΥΑΕ με Μίγμα λιπαρών οξέων,

Χ: προ-επεξεργασμένο ΥΑΕ χωρίς Μίγμα λιπαρών οξέων

Τα αποτελέσματα των παραμέτρων που εκτιμήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-23 ως μέσοι όροι τριών επαναλήψεων. Επιπλέον παρουσιάζονται και οι τιμές των τυπικών αποκλίσεων ως εκτίμηση της παραλλακτικότητας των μετρήσεων. Σε αυτό το πειραματικό σύνολο δεν παρατηρήθηκε μεγάλη καθυστέρηση στην παραγωγή βιοαερίου σε σχέση με το προηγούμενο σύνολο (Σχήμα 3-23).

3.3.2.1 Επίδραση λιπαρών οξέων στον αθροιστικό όγκο παραγόμενου βιοαερίου

Οι καλλιέργειες που επωάστηκαν με το μίγμα των λιπαρών οξέων επιδεικνύουν υψηλότερη αθροιστική παραγωγή βιοαερίου και καλύτερη αξιοποίηση υποστρώματος για παραγωγή βιοαερίου που παρουσιάζεται από το λόγο του όγκου του παραγόμενου βιοαερίου προς τη μονάδα COD που απομακρύνεται. Συγκεκριμένα οι καλλιέργειες Δ και Φ παρήγαγαν στο τέλος των 22 ημερών 1672 mL/L και 1051 mL/L αντίστοιχα, ενώ η αναλογία παραγόμενου βιοαερίου ανά μονάδα COD είναι 0,257mL/mg και 0,176 mL/mg (Σχήμα 3-24, Πίνακας 3-23).

3.3.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης COD στην ποσοστιαία απομάκρυνση COD και στην αθροιστική παραγωγή βιοαερίου

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης COD στην ποσοστιαία απομάκρυνση COD επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα του προηγούμενου σετ αναερόβιων πειραμάτων. Στο Σχήμα 3-25 απεικονίζεται η σημαντική θετική συσχέτιση της αρχικής συγκέντρωσης COD στην απομάκρυνση COD των αναερόβιων καλλιεργειών στην περιοχή της αρχικής συγκέντρωσης COD που μελετήθηκε (1740 mg/L - 6940 mg/L).

Στο Σχήμα 3-26 απεικονίζεται η συσχέτιση μεταξύ του παραγόμενου βιοαερίου και του COD που απομακρύνθηκε χρησιμοποιώντας τους μέσους όρους τριών επαναλήψεων των εκτιμήσεων και των δυο παραμέτρων.



Σχήμα 3-23 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών του 2^{ου} σετ με το χρόνο επώασης

Αρχική συγκέντρωση COD (mg/L)

% COD απομάκρυνση

Ππαραγόμενο βιοαέριο / COD απομακρυνόμενο (mL/mg)



Σχήμα 3-24 Ποσοστιαία απομάκρυνση COD, αρχική συγκέντρωση COD και παραγωγή βιοαερίου / COD που απομακρύνεται για το 2° σετ αναερόβιων πειραμάτων

3.3.2.3 Επίδραση ηλεκτροχημικής προ-επεξεργασίας ΥΑΕ στην αναερόβια επεξεργασία

Η επίδραση της ηλεκτροχημικής προ-επεξεργασίας δεν εμφανίζεται να υπερέχει του διηθημένου ΥΑΕ στην επίδοση της κύριας διεργασίας βιοαποδόμησής του (Σχήμα 3-24). Αυτό οφείλεται στην αραίωση του αποβλήτου η οποία είναι μεγάλη και η τελική συγκέντρωση των TPh είναι πολύ χαμηλή ώστε δεν επιδρά αρνητικά στην παραγωγή βιοαερίου. Παρόλο που η διαφορά στην ποσοστιαία απομάκρυνση COD μεταξύ των καλλιεργειών Δ και Φ (με διηθημένο και προ-επεξεργασμένο ΥΑΕ αντίστοιχα) μπορεί να αποδοθεί στην αρχική συγκέντρωση COD (Σχήμα 3-25), η διαφορά στην αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (1671 mL/L και 1051 mL/L αντίστοιχα) και το λόγο βιοαερίου ανά μονάδα απομάκρυνσης COD (mL/mg) (0,26 mL/mg και 0,18 mL/mg για το Δ και Φ αντίστοιχα Πίνακας 3-23) δεν εξηγείται με την αρχική συγκέντρωση COD των καλλιεργειών.



Σχήμα 3-25 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης COD (mg/L) στην απομάκρυνση COD για το 2° σετ αναερόβιων πειραμάτων

Οι αντιδράσεις μεταξύ των μεθανιογόνων και των άλλων ομάδων μικροοργανισμών οφείλεται για αυτή τη διαφορά αξιοποίησης του υποστρώματος. Η αιτία μπορεί να αναζητηθεί στην παρεμπόδιση των μεθανιογόνων μικροοργανισμών σε ουσίες που είναι τοξικές, όπως τα οργανοχλωρίδια ή η συγκέντρωση ιόντων νατρίου [Chen et al., 2008] που προέρχονται από την ηλεκτρολυτική προ-επεξεργασία [Gotsi et al., 2005] και τον ηλεκτρολύτη αντίστοιχα. Γι' αυτό κρίνεται απαραίτητο ο εγκλιματισμός της βιομάζας σε ηλεκτρολυμένο και ανεπεξέργαστο ΥΑΕ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις COD και μικρότερη αραίωση ώστε να αποκαλυφθούν οι δυνάμεις πίεσης.

Στον Πίνακα 3-23 οι τιμές των τυπικών αποκλίσεων πληροφορούν για τη σταθερότητα των επαναλήψεων των εκτιμώμενων παραμέτρων για τις καλλιέργειες που επωάστηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες. Η αναπαραγωγησιμότητα των αποτελεσμάτων είναι μια σημαντική παράμετρος επιτυχίας της αναερόβιας διεργασίας με την επιλογή των κατάλληλων εφαρμοζόμενων παραγόντων εγκλιματισμού να παίζουν καθοριστικό ρόλο.



Σχήμα 3-26 Επίδραση του COD που απομακρύνεται στην παραγωγή Βιοαερίου (2° σετ αναερόβιων πειραμάτων)

Μια επανάληψη σε κάθε μια από τις μεταχειρίσεις με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ (Φ, Χ) και του μάρτυρα απέτυχε να φτάσει το επίπεδο αθροιστικής παραγωγής βιοαερίου και της παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα απομάκρυνσης COD των άλλων δυο επαναλήψεων. Η επεξεργασία με διηθημένο ΥΑΕ και μίγμα λιπαρών οξέων είναι η μεταχείριση που έδειξε επαναληψιμότητα στην αθροιστική παραγωγή βιοαερίου φτάνοντας τα επίπεδα του μέσου όρου του μάρτυρα, όσον αφορά την παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα COD, το οποίο είναι 0,26 mL/mgCOD (Σχήμα 3-24).

3.3.3 3° σετ αναερόβιων καλλιεργειών – Στρατηγική εγκλιματισμού

Στον Πίνακα 3-24 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του ΥΑΕ που προστίθεται στις αναερόβιες καλλιέργειες στο 3° και 4° πειραματικό σετ.

	TS (g/L)	COD (g/L)	TPh (g/L)	TPhr %
διηθημένο ΥΑΕ	73-43	46,8-49,1	1,8-1,5	37,5
Ηλεκτροχημικά επεξεργασμένο ΥΑΕ για 180 λεπτά με 40g/L NaCl		39,6	1,1	26,6
Ηλεκτροχημικά επεξεργασμένο ΥΑΕ για 180 λεπτά με 20g/L NaCl		18,4	0,66	63,5

Πίνακας 3-24 Συγκεντρώσεις COD και TPh διηθημένου ΥΑΕ και ηλεκτροχημικά επεξεργασμένο ΥΑΕ

Στον Πίνακα 3-25 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των μεταχειρίσεων του 3^{ου} σετ. Τα αποτελέσματα των παραμέτρων που εκτιμήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-26 ως

μέσοι όροι τριών επαναλήψεων. Επιπλέον παρουσιάζονται και οι τιμές των τυπικών αποκλίσεων ως εκτίμηση της παραλλακτικότητας των μετρήσεων.

			~ ~ ~	F/M initial COD	
μεταχείριση	TSSfinal (g/L)	TPh mg/L	СОД (g/L)- архіко́	(<i>mg/mg</i>)	CV
				$\mu o \pm sd$	
Α	0,884	4,4	1,935	2,29 ±0,20	0,09
В	0,759	4,4	2,747	3,36±0,16	0,05
С	0,830	4,4	2,677	2,94 ±0,26	0,09
E	0,620	4,4	2,600	3,04±0,45	0,15
Н	0,746	12	2,394	3,45±1,35	0,39
М	0,557	12	2,947	3,9±1	1
0	0,799	12	2,539	2,70±0,55	0,20
Ζ	0,694	12	2,649	2,87±0,93	0,32
Т	0,830		0,288	0,27±0,03	0,12
x	1,267		1,726	1,37±0,56	0,41
f	0,774		0,495	0,49±0,17	0,34
Y	1,033		1,812	1,67±0,62	0,37

Πίνακας 3-25 Χαρακτηριστικά του 3^{ου} σετ αναερόβιων καλλιεργειών με 1/150 αραιωμένο ΥΑΕ

Η αρχική συγκέντρωση COD των καλλιεργειών του 3^{00} σετ κυμαίνεται μεταξύ 0,23 g/L και 2,95 g/L Σε αυτό το σύνολο πειραμάτων διερευνήθηκε η επίδραση του παράγοντα F/M σε εύρος 1,79 - 5,04 mg/mg για τις καλλιέργειες A, B, C, O, E, Z, H, M και σε εύρος F/M 0,26-2 mg/mg για τους μάρτυρες f, T, Y, x.

Η ανάλυση παραλλακτικότητας (one way ANOVA) για τις μεταβλητές C για κάθε παράγοντα x (Πίνακας 3-27) ξεχωριστά έδειξε πως οι διαφορές μεταξύ των επιπέδων των εξεταζόμενων παραγόντων δεν είναι στατιστικώς σημαντικές. Αυτό σημαίνει πως ο

παράγοντας βιομάζα δεν επέδρασε σε καμιά από τις μεταβλητές που εκτιμήθηκαν (Πίνακας 3-26), όπως επίσης το ίδιο έδειξε η ανάλυση για τον παράγοντα «ηλεκτρόλυση» και «λιπαρά οξέα».

μεταχείριση	Βιοαέριο (mL/L)	COD απομακρυνόμενο mg/L (CODr %)	Δραστικότητα εμβολίου μ ₃₂ (mL /mg TSS final)	Βιοαέριο/ CODr (mL/mg)	Δραστικότητα εμβολίου CODr/TSS final (mg/mg)
-	C1	<i>C</i> 2	СЗ	<i>C4</i>	<i>C5</i>
f	12,5±16,5	166,2(33,5±7,2)	0,02±0,02	0,08±0,09	0,22±0,07
А	466,7±28,4	1570,7(80,5±4,8)	0,54±0,01	0,31±0,08	1,8±0,6
В	484,4±102,8	2373(86,4±0,6)	0,61±0,13	0,20±0,04	3,14±0,23
С	497,9±68,8	2291,3(85,6±1,2)	0,58±0,12	0,22±0,04	2,8±0,07
Е	448,8±85,9	2256,7(86,8±0,3)	0,61±0,16	0,20±0,03	3,7±0,57
Ζ	509,4±108,7	2083,3(78,2±6,6)	0,65±0,21	0,26±0,06	3,4±1,8
Н	483 , 3±86,7	1856,6(77,0±4,6)	0,65±0,11	0,28±0,13	2,5±0,17
М	530,2±76,8	2440,7(82,8±1,7)	1,05±0,41	0,22±0,03	3,6±0,7
Ο	517,7±62,6	2054(79,9±5,4)	0,61±0,12	0,28±0,12	2,5±0,6
Т	0,0±0,0	65(22,4±4,3)	0,00±0,00	0,00±0,00	0,08±0,01
Y	286,1±165,2	1451(77,9±8,0)	0,27±0,12	0,19±0,01	1,4±0,6
х	410,4±110,5	1410(80,2±6,3)	0,32±0,09	0,32±0,13	1,1±0,5

Πίνακας 3-26 Παρατηρούμενες αποκρίσεις (μέσοι όροι κάθε μεταχείρισης) για τα αναερόβια πειράματα του 3^{00} σετ

Πιθανή αιτία για τα αποτελέσματα αυτά είναι η μεγάλη διαφορά εντός των επαναλήψεων κάθε μεταχείρισης στο 3° σετ αναερόβιων πειραμάτων, της μεταβλητής «*F/M _{COD}*» (Πίνακας 3-25) για την οποία φαίνονται η τυπική απόκλιση και ο συντελεστής παραλλακτικότητας CV,

ο οποίος σε κάποιες μεταχειρίσεις έφτασε τη μονάδα. Πιθανόν είναι από τη μια να χρειάζονται επαναλαμβανόμενα βήματα ανακαλλιέργειας ή συνεχείς καλλιέργειες υπό τις ίδιες συνθήκες για να διαπιστωθεί η επίδραση εγκλιματισμού της βιομάζας και από την άλλη πιο έντονες συνθήκες από αυτές που επικρατούν σε αυτό το πειραματικό σύνολο.

	x ₁	X ₂	X ₃
πείραμα	Βιομάζα	Ηλεκτρόλυση	Λιπαρά οξέα
А	4	Ναι	Ναι
В	4	Ναι	Όχι
С	3	Ναι	Ναι
Е	3	Ναι	Όχι
Н	4	Όχι	Όχι
М	3	Όχι	Όχι
0	3	Όχι	Ναι
Z	4	Όγι	Ναι

Πίνακας 3-27 Πειραματικός σχεδιασμός ανάλυσης διασποράς (ANOVA)

Βιομάζα: 3- εγκλιματισμένη χωρίς ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα,

4- εγκλιματισμένη με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα

3.3.3.1 Επίδραση εγκλιματισμού βιομάζας με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα

Στο Σχήμα 3-27 παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου των καλλιεργειών Β και Η που έχουν επωαστεί χωρίς λιπαρά οξέα και με βιομάζα που προέρχεται από αναερόβια καλλιέργεια εγκλιματισμένη με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα. Η αναλογία F/M κυμαίνεται για τις καλλιέργειες Β, με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, από 3,18 - 3,46 ενώ για τις καλλιέργειες Η, με διηθημένο ΥΑΕ, υπάρχει μεγαλύτερη διακύμανση από 2,12- 4,82. Η βιομάζα των καλλιεργειών B και H έχει εγκλιματιστεί με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ. Οι καλλιέργειες B επωάστηκαν με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, όπως και οι συνθήκες εγκλιματισμού της βιομάζας, ενώ οι καλλιέργειες H επωάστηκαν με διηθημένο ΥΑΕ. Οι δυο συνθήκες είχαν την ίδια επίδοση στον αθροιστικό όγκο βιοαερίου (Πίνακας 3-26). Υπάρχει όμως διαφορά στο χρόνο που διήρκησε η παραγωγή του βιοαερίου. Οι καλλιέργειες B είχαν χρόνο εγκλιματισμού 4 ημέρες και ολοκλήρωσαν την παραγωγή βιοαερίου σε 10 ημέρες (Σχήμα 3-27).



Σχήμα 3-27 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών B και H του 3^{ου} σετ με το χρόνο επώασης με βιομάζα που έχει εγκλιματιστεί με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα

Οι καλλιέργειες Η, που δεν επωάστηκαν στις ίδιες συνθήκες με το εμβόλιο, παρουσιάζουν διακύμανση στο χρόνο εγκλιματισμού και τη διάρκεια παραγωγής βιοαερίου (Σχήμα 3-27). Δηλαδή καλλιέργεια Η1, με τη μικρότερη αναλογία F/M, 2,12, είχε τη μέγιστη αθροιστική παραγωγή βιοαερίου με τη μεγαλύτερη διάρκεια σε χρόνο παραγωγής (25 ημέρες). Η καλλιέργεια Η3, με τη μεγαλύτερη αναλογία F/M, είχε τη μικρότερη αθροιστική παραγωγή 142

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

βιοαερίου με το μεγαλύτερο χρόνο εγκλιματισμού (8ημέρες). Ωστόσο ο συνολικός χρόνος παραγωγής βιοαερίου διήρκησε 14 ημέρες.

Παρατηρούμε δηλαδή μια αρνητική επίδραση της αναλογίας F/M στην αθροιστική παραγωγή βιοαερίου των καλλιεργειών που επωάστηκαν με διηθημένο YAE. Μια πιθανή εξήγηση είναι η αυξημένη συγκέντρωση ανά μικροοργανισμό των φαινολικών ενώσεων στην αναλογία F/M 4,82 η οποία είναι διπλάσια του F/M 2,12, της καλλιέργειας H1. Έτσι παρατηρείται παρεμπόδιση της δράσης των αναερόβιων μικροοργανισμών, μέσω της μειωμένης αθροιστικής παραγωγής βιοαερίου στην αναλογία F/M 4,82. Για τις περιπτώσεις F/M 2,12 και 3,4, η πορεία της κινητικής του βιοαερίου παρουσιάζει μια πιο αργή σε ρυθμό παραγωγή βιοαερίου, που διαρκεί 19 και 10 ημέρες αντίστοιχα χωρίς να υπολογίζεται ο χρόνος εγκλιματισμού.

Όσον αφορά τις καλλιέργειες Β, που επωάστηκαν στις ίδιες συνθήκες με το εμβόλιο, παρατηρείται μια διαφορά στον αθροιστικό όγκο παραγωγής βιοαερίου μεταξύ των Β1 και Β3, που δεν εξηγείται με την αναλογία F/M.



Σχήμα 3-28 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών Α και Ζ του 3^{ου} σετ με το χρόνο επώασης με βιομάζα που έχει εγκλιματιστεί με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα

Στο Σχήμα 3-28 παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου των καλλιεργειών Ζ και Α που έχουν επωαστεί με λιπαρά οξέα και με βιομάζα όπως πριν, δηλαδή που προέρχεται από αναερόβια καλλιέργεια εγκλιματισμένη με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα. Καμιά από τις δυο αυτές περιπτώσεις συνθηκών δεν προσομοιάζουν με τις συνθήκες εγκλιματισμού του εμβολίου καθώς υπάρχει η προσθήκη λιπαρών οξέων.

Ο χρόνος εγκλιματισμού, ομοίως με τις καλλιέργειες B και H, είναι 4 ημέρες, εκτός της περίπτωσης Z3 (Σχήμα 3-28) με αναλογία F/M 1,79, για την οποία διήρκησε 8 ημέρες.

Η παραγωγή βιοαερίου ολοκληρώνεται τη 14^η ημέρα για τις καλλιέργειες Α που επωάζονται με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, συμπεριλαμβανομένου του χρόνου εγκλιματισμού, ενώ συνεχίζει μέχρι τη 18^η ημέρα η παραγωγή βιοαερίου για τις καλλιέργειες Ζ, που επωάστηκαν με διηθημένο ΥΑΕ (Σχήμα 3-28).
3.3.3.2 Επίδραση εγκλιματισμού βιομάζας απουσία ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα

Στο Σχήμα 3-29 παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου των καλλιεργειών C και Ο που έχουν επωαστεί με λιπαρά οξέα και με βιομάζα που προέρχεται από αναερόβια καλλιέργεια εγκλιματισμένη χωρίς ΥΑΕ ή λιπαρά οξέα. Οι καλλιέργειες C, O επωάζονται στις ίδιες συνθήκες με τις καλλιέργειες A και Z. Η διαφορά βρίσκεται στις συνθήκες εγκλιματισμού του εμβολίου, που σε αυτή την περίπτωση δεν εγκλιματίστηκε παρουσία ΥΑΕ στο προηγούμενο βήμα.



Σχήμα 3-29 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών C και O του 3^{ου} σετ με το χρόνο επώασης με βιομάζα που έχει αυξηθεί απουσία ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα

Συγκρίνοντας την κινητική της παραγωγής βιοαερίου των καλλιεργειών Α, Ζ με τις C, O δεν παρατηρούμε σημαντικές διαφορές που να οφείλονται στη προέλευση της βιομάζας. Για την ακρίβεια και εδώ παρατηρείται ο ίδιος χρόνος εγκλιματισμού της βιομάζας, 4 και 8 ημέρες (Σχήμα 3-29). Οι καλλιέργειες C που επωάστηκαν με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ

ολοκληρώνουν την παραγωγή βιοαερίου συντομότερα μέχρι τη 14^η ημέρα, ενώ οι καλλιέργειες με διηθημένο ΥΑΕ συνεχίζουν την παραγωγή βιοαερίου μέχρι τη 28^η - 32^η ημέρα.



Σχήμα 3-30 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών Ε και M του 3° σετ με το χρόνο επώασης με βιομάζα που έχει αυξηθεί απουσία ΥΑΕ χωρίς λιπαρά οξέα

Στο Σχήμα 3-30 παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου των καλλιεργειών Ε και Μ που έχουν επωαστεί χωρίς λιπαρά οξέα και με βιομάζα όπως πριν, δηλαδή που προέρχεται από αναερόβια καλλιέργεια εγκλιματισμένη χωρίς ΥΑΕ ή λιπαρά οξέα. Οι καλλιέργειες Ε επωάστηκαν με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ ενώ οι καλλιέργειες Μ επωάστηκαν με διηθημένο ΥΑΕ.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σε αυτή την περίπτωση όλες οι καλλιέργειες M ανεξαρτήτως αναλογίας F/M (3,15 - 5,04) αργούν να ξεκινήσουν την παραγωγή βιοαερίου κατά 4 ημέρες σε σύγκριση με τις καλλιέργειες Ε που ξεκινούν νωρίτερα, την 4^η ημέρα και ολοκληρώνουν την παραγωγή βιοαερίου την 10^η.

Η αναλογία F/M έχει θετική επίδραση στην αθροιστική παραγωγή βιοαερίου μέχρι την τιμή 3,5. Περεταίρω αύξηση της τιμής δεν οδήγησε σε μεγαλύτερη αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (Σχήμα 3-27, Σχήμα 3-28, Σχήμα 3-29, Σχήμα 3-30).

Στο Σχήμα 3-31 παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου των καλλιεργειών x, T, f, Y με βιομάζα που δεν έχει υποστεί τον εγκλιματισμό σε προηγούμενο στάδιο όπως οι καλλιέργειες E, C, O, M, B, A, H, Z. Οι καλλιέργειες με χαμηλό F/M, από 0,24 - 0,67, είτε μεγάλη φάση εγκλιματισμού 14 ημέρες, f3, είτε δεν παρήγαγαν καθόλου βιοαέριο (Σχήμα 3-31).



-- x3 Μάρτυρας, χωρίς ΥΑΕ, χωρίς λιπαρά οξέα με HS Co M, με θρεπτικά, F/M 0,92

- - ΤΙ Μάρτυρας, ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, χωρίς λιπαρά οξέα, χωρίς ΗS Co M, χωρίς θρεπτικά, F/M 0,30
- - T2 Μάρτυρας, ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, χωρίς λιπαρά οξέα, χωρίς HS Co M, χωρίς θρεπτικά, F/M 0,24
- - T3 Μάρτυρας, ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, χωρίς λιπαρά οξέα,χωρίς HS Co M, χωρίς θρεπτικά, F/M 0,26
- Δ f
1 Μάρτυρας, διηθημένο ΥΑΕ με HS Co M, χωρίς θρεπτικά, χωρίς λιπαρά
οξέα F/M 0,44
- -Β- f2 Μάρτυρας, διηθημένο ΥΑΕ με HS Co M, χωρίς θρεπτικά, χωρίς λιπαρά οξέα, F/M 0,35
- —Ο— f3 Μάρτυρας, διηθημένο YAE με HS Co M, χωρίς θρεπτικά, χωρίς λιπαρά οξέα, F/M 0,67
- -Δ- Υ1 Μάρτυρας, χωρίς ΥΑΕ, με λιπαρά οξέα, χωρίς HS Co M, με θρεπτικά, F/M 0,95
- Y2 Μάρτυρας, χωρίς YAE, με λιπαρά οξέα, χωρίς HS Co M, με θρεπτικά, F/M 1,99
- -Ο- Y3 Μάρτυρας, χωρίς YAE, με λιπαρά οξέα, χωρίς HS Co M, με θρεπτικά, F/M 2,06

Σχήμα 3-31 Αθροιστική παραγωγή βιο
αερίου (mL/L) των καλλιεργειών x, T, f και Y του 3^{ου} σετ με το χρόνο
επώασης



Σχήμα 3-32 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου και δραστικότητα εμβολίου μb (mL/g) για το 3° σετ



 COD απομακρυνόμενο % \square παραγωγή βιο
αερίου/CODr (mL/mg)
 COD (g/L) removed

Σχήμα 3-33 Παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα COD που απομακρύνεται και ποσοστιαία απομάκρυνση COD για όλες τις καλλιέργειες του 3^{ου} σετ

Η καλύτερη επίδοση σε αυτό το πειραματικό σύνολο προήλθε από τις καλλιέργειες Μ, που παρουσίασαν τη μεγαλύτερη δραστικότητα βιομάζας (mL βιοαερίου/g TSS και mgCOD/gTSS) (Σχήμα 3-32, Σχήμα 3-34). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την τιμή του παράγοντα F/M και της αρχικής συγκέντρωσης COD που ήταν οι μεγαλύτερες σε σχέση με τις άλλες καλλιέργειες (Πίνακας 3-25), εφόσον η συγκέντρωση της βιομάζας ήταν στα ίδια και χαμηλότερα επίπεδα.



Σχήμα 3-34 COD που απομακρύνεται ανά μονάδα βιομάζας και συγκέντρωση βιομάζας για όλες τις καλλιέργειες του 3^{00} σετ

3.3.3.3 Επίδραση της αναλογίας F/M στη δραστικότητα της βιομάζας

Η παράμετρος F/M επηρεάζει τη δραστικότητα του εμβολίου τόσο για την απομάκρυνση του COD ανά μονάδα βιομάζας (Σχήμα 3-34, Σχήμα 3-35), όσο και για την παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα βιομάζας (Σχήμα 3-32, Σχήμα 3-36), που αντιπροσωπεύει τη δραστικότητα των μεθανιογόνων μικροοργανισμών στην αναερόβια καλλιέργεια, ενώ η συσχέτιση του F/M με το συνολικό όγκο παραγόμενου βιοαερίου δεν αποδείχθηκε σημαντική (Σχήμα 3-37).



Σχήμα 3-35 Επίδραση του λόγου F/M στο δείκτη CODr/TSS



Σχήμα 3-36 Επίδραση του λόγου F/M στο δείκτη μ mL/mgTSS



Σχήμα 3-37 Επίδραση του λόγου F/M στη συνολική παραγωγή βιοαερίου

3.3.4 4° σετ αναερόβιων καλλιεργειών – Στρατηγική εγκλιματισμού

TSS (g/L)	TPh mg/L	COD	F/M _{COD}	CV
		(g/L)- αρχικό		
0,567	60	7,920	15,35 ±5,64	0,37
0,547	60	10,620	19,60±2,25	0,11
0,943	60	8,000	8,55±0,87	0,10
0,958	60	6,040	6,43±1,14	0,18
1,033	44	4,800	4,68±0,49	0,11
0,876	44	8,080	9,23±0,35	0,04
0,867	44	9,400	10,97±1,45	0,13
0,843	44	4,920	5,87±0,55	0,09
0,9	-	13,040	14,90±3,47	0,23
0,83	-	7,280	8,71±0,64	0,07
	TSS (g/L) 0,567 0,547 0,943 0,958 1,033 0,876 0,867 0,843 0,9 0,83	TSS (g/L) TPh mg/L 0,567 60 0,547 60 0,943 60 0,958 60 1,033 44 0,876 44 0,867 44 0,843 44 0,99 - 0,83 -	TSS (g/L) TPh mg/LCOD (g/L) - $ap \chi i \kappa \delta$ 0,567607,9200,5476010,6200,943608,0000,958606,0401,033444,8000,876448,0800,867449,4000,843444,9200,9-13,0400,83-7,280	TSS (g/L)TPh mg/LCOD (g/L)- $ap\chiikó$ F/M_{COD} 0,567607,92015,35 ±5,640,5476010,62019,60±2,250,943608,0008,55±0,870,958606,0406,43±1,141,033444,8004,68±0,490,876448,0809,23±0,350,867449,40010,97±1,450,843444,9205,87±0,550,9-13,04014,90±3,470,83-7,2808,71±0,64

Πίνακας 3-28 Χαρακτηριστικά του 4^{ου} σετ αναερόβιων καλλιεργειών με 0,04 αραιωμένο ΥΑΕ, διηθημένο και ηλεκτρολυμένο

Στον Πίνακα 3-28 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των μεταχειρίσεων του 4^{ου} σετ. Τα αποτελέσματα των παραμέτρων που εκτιμήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-29 ως μέσοι όροι τριών επαναλήψεων. Επιπλέον παρουσιάζονται και οι τιμές των τυπικών αποκλίσεων ως εκτίμηση της παραλλακτικότητας των μετρήσεων.

Το αρχικό COD των καλλιεργειών του 4^{ov} σετ κυμαίνεται μεταξύ 13,04 g/L και 7,28 g/L και διερευνήθηκε η επίδραση του F/M στις καλλιέργειες V, U, C, J, P, D, R, S, K, W σε επίπεδα 5,83 - 19,43 mg/mg.

μεταχείριση	Βιοαέριο *(mI/I)	COD απομακρυνόμενο(mg/L) (COD %	Δραστικότητα εμβολίου μ ₅₄
	(mL/L)	απομακρυνόμενο)	(mL /mg TSS)
Р	1313	7162(90,4)	2,56
J	2211	9860(92,8)	4,09
R	1940	7287(91,1)	2,04
S	1238	5232(86,6)	1,34
V	705	4020(83,75)	0,66
С	1616	7204(89,15)	1,85
D	2492	8533(90,8)	2,90
Κ	728	4077(82,9)	0,88
U	3522	12131(93)	4,10
W	1960	6441(88,5)	2,39

Πίνακας 3-29 Παρατηρούμενες αποκρίσεις (μέσοι όροι κάθε μεταχείρισης) για τα αναερόβια πειράματα του 4^{00} σετ

*αθροιστική παραγωγή στο τέλος των 54 ημερών

3.3.4.1 Επίδραση εγκλιματισμού βιομάζας με διηθημένο ΥΑΕ παρουσία λιπαρών οζέων

Στο Σχήμα 3-38 παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου των καλλιεργειών Κ και S που έχουν επωαστεί με λιπαρά οξέα και με βιομάζα που προέρχεται από αναερόβια

ΠΑΤΩΝΗ ΜΑΡΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

καλλιέργεια εγκλιματισμένη με διηθημένο ΥΑΕ και λιπαρά οξέα. Η αναλογία F/M κυμαίνεται για τις καλλιέργειες K, με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, από 5,2 - 6,2 ενώ για τις καλλιέργειες S, με διηθημένο ΥΑΕ, υπάρχει μεγαλύτερη διακύμανση από 5,4 - 7,7.



⁻C- K2 ηλεκτρολυμένο YAE, F/M 6,2

Σχήμα 3-38 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών W, S και K του 4^{ou} σετ με το χρόνο επώασης με βιομάζα που έχει εγκλιματιστεί με διηθημένο ΥΑΕ παρουσία λιπαρών οξέων

Οι καλλιέργειες Κ, με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ παρουσίασαν είτε μεγάλη διάρκεια εγκλιματισμού, 21 ημέρες η Κ1, είτε εκτεταμένης διάρκειας στατική φάση, διάρκειας 15 ημερών, Κ2 και Κ3. Η παραγωγή βιοαερίου ολοκληρώθηκε έπειτα από 10 ημέρες (K2 και K3) και 14 ημέρες (K1).

Σε αντίθεση με τις Κ καλλιέργειες, οι S καλλιέργειες, που επωάστηκαν με διηθημένο YAE, δεν παρουσίασαν καθόλου διάρκεια εγκλιματισμού σε καμιά αναλογία F/M, με τη μεγαλύτερη (S3) να οδηγεί σε μεγαλύτερη αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (Σχήμα 3-38). Επιπλέον η παραγωγή βιοαερίου ολοκληρώθηκε σε διάρκεια 15 - 16 ημερών. Η διαφορά στην επίδοση των S καλλιεργειών πιθανόν να οφείλεται στην επίδραση της βιομάζας, η οποία επίσης εγκλιματίστηκε παρουσία διηθημένου YAE. Στο Σχήμα 3-38 απεικονίζεται η κινητική του μάρτυρα W. Οι καλλιέργειες W παρουσίασαν το περισσότερο βιοαέριο εξαιτίας του αρχικού COD και της αναλογίας F/M. Παρόλα αυτά η χρονική διάρκεια παραγωγής βιοαερίου ήταν 38 ημέρες και παρουσίασαν μια εκτεταμένης διάρκειας στατική φάση στην έναρξη του πειράματος που αντιστοιχεί στο χρόνο εγκλιματισμού της βιομάζας.

Στο Σχήμα 3-39 παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου των καλλιεργειών D και R που έχουν επωαστεί με λιπαρά οξέα και με βιομάζα που προέρχεται από αναερόβια καλλιέργεια εγκλιματισμένη με διηθημένο YAE και λιπαρά οξέα. Η αναλογία F/M κυμαίνεται για τις καλλιέργειες R, με ηλεκτρολυμένο YAE, από 7,6 - 9,4 ενώ για τις καλλιέργειες D, με διηθημένο YAE, υπάρχει μεγαλύτερη διακύμανση από 9,5 - 12,3. Οι καλλιέργειες R επωάστηκαν στις ίδιες συνθήκες με το εμβόλιο που χρησιμοποιήθηκε και η θετική επίδραση του προηγούμενος βήματος εγκλιματισμού είναι εμφανής στο χρόνο εγκλιματισμού. Όσον αφορά το συνολικό όγκο παραγόμενου βιοαερίου, ποικίλει μεταξύ των επαναλήψεων των καλλιεργειών R, και παρατηρείται αρνητική επίδραση της αναλογία F/M με τον αθροιστικό όγκο βιοαερίου. Επιπλέον η καλλιέργεια με τη μεγαλύτερη αναλογία F/M (9,4) είχε πιο αργό ρυθμό παραγωγής βιοαερίου και το λιγότερο βιοαέριο στον ίδιο χρόνο.

155





Δ D1 ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, με λιπαρά οξέα, F/M 11,1
 D2 ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, με λιπαρά οξέα, F/M 9,5
 O D3 ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, με λιπαρά οξέα, F/M 12,3

Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι η αυξημένη αναλογία F/M σημαίνει μεγαλύτερη συγκέντρωση των τοξικών ενώσεων και συνεπώς παρεμπόδιση της παραγωγής βιοαερίου από τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς που είναι οι τελευταίοι στην τροφική κλίμακα της αναερόβιας αποδόμησης, και οποιεσδήποτε διαταραχές συμβούν στις προηγούμενες ομάδες μικροοργανισμών έχουν τελική επίπτωση στην παραγωγή βιοαερίου. Οι καλλιέργειες D με μεγαλύτερες αναλογίες F/M (9,5-12,3) σε σύγκριση με τις καλλιέργειες R παρουσίασαν παρατεταμένο χρόνο εγκλιματισμού, 25 ημέρες, για τον εγκλιματισμό της βιομάζας στις τοξικές συγκεντρώσεις των ουσιών του ηλεκτρολυμένου ΥΑΕ, κυρίως των υψηλών

Σχήμα 3-39 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών R και D του 4^{ov} σετ με το χρόνο επώασης με βιομάζα που έχει εγκλιματιστεί με διηθημένο ΥΑΕ παρουσία λιπαρών οξέων

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

συγκεντρώσεων ιόντων νατρίου. Σε σύγκριση με τις καλλιέργειες Κ, οι οποίες επωάστηκαν στις ίδιες συγκεντρώσεις ηλεκτρολυμένου ΥΑΕ, οι D καλλιέργειες παρουσίασαν μεγαλύτερο χρόνο εγκλιματισμού και μικρότερη δραστικότητα βιομάζας μb (Σχήμα 3-44). Αυτό αποδίδεται στις αναλογίες F/M οι οποίες στις D καλλιέργειες ήταν μεγαλύτερες, που σημαίνει λιγότερη βιομάζα εκτεθειμένη σε περισσότερες παρεμποδιστικές ενώσεις, και στην αρχική συγκέντρωση COD, εφόσον η συγκέντρωση της βιομάζας είναι ίδια στο θρεπτικό μέσο (Σχήμα 3-46).

3.3.4.2 Επίδραση εγκλιματισμού βιομάζας με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ παρουσία λιπαρών οξέων

Στο Σχήμα 3-40 παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου των καλλιεργειών P και V που έχουν επωαστεί με λιπαρά οξέα και με βιομάζα που προέρχεται από αναερόβια καλλιέργεια εγκλιματισμένη με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ και λιπαρά οξέα. Η αναλογία F/M κυμαίνεται για τις καλλιέργειες V, με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, από 4,3 - 4,5 ενώ για τις καλλιέργειες P, με διηθημένο ΥΑΕ, υπάρχει μεγαλύτερη διακύμανση από 9,9 - 21,2.

Οι καλλιέργειες V και P επωάστηκαν σε συνθήκες διαφορετικές από αυτές του εμβολίου, το οποίο εγκλιματίστηκε με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ και λιπαρά οξέα. Ωστόσο αυτό δεν επέδρασε αρνητικά στις καλλιέργειες P, οι οποίες δεν καθυστέρησαν καθόλου στην έναρξη παραγωγής βιοαερίου ενώ η παραγωγή βιοαερίου σταμάτησε στις 20 ημέρες, όπως ακριβώς οι καλλιέργειες R και S.



Σχήμα 3-40 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών P και V του 4^{ου} σετ με το χρόνο επώασης με βιομάζα που έχει εγκλιματιστεί με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ παρουσία λιπαρών οξέων

Οι καλλιέργειες V παρουσίασαν εκτεταμένη διάρκεια εγκλιματισμού, όπου δεν υπήρχε παραγωγή βιοαερίου διάρκειας 16 και 23 ημερών, για τις V1 - V2 και V3 αντίστοιχα (Σχήμα 3-40). Η παραγωγή βιοαερίου σταμάτησε την 35^η ημέρα. Η αναλογία F/M είχε αρνητική επίδραση στην παραγωγή βιοαερίου και στο χρόνο εγκλιματισμού.



Σχήμα 3-41 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (mL/L) των καλλιεργειών C, J και U του 4^{ου} σετ με το χρόνο επώασης με βιομάζα που έχει εγκλιματιστεί με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ παρουσία λιπαρών οξέων

Στο Σχήμα 3-41 παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου των καλλιεργειών C και J που έχουν επωαστεί με λιπαρά οξέα και με βιομάζα που προέρχεται από αναερόβια καλλιέργεια εγκλιματισμένη με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ και λιπαρά οξέα. Η αναλογία F/M κυμαίνεται για τις καλλιέργειες C, με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ, από 8,9 - 9,6 ενώ για τις καλλιέργειες J, με διηθημένο ΥΑΕ, υπάρχει μεγαλύτερη διακύμανση από 17,4 - 21,9.

Οι καλλιέργειες C επωάστηκαν στις ίδιες συνθήκες με αυτές του εμβολίου, το οποίο εγκλιματίστηκε με ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ και λιπαρά οξέα. Ωστόσο δεν φαίνεται να υπερέχουν

των καλλιεργειών J ούτε στο χρόνο έναρξης παραγωγής βιοαερίου ούτε στο συνολικό όγκο βιοαερίου. Οι καλλιέργειες C παρουσίασαν εκτεταμένη διάρκεια εγκλιματισμού, όπου δεν υπήρχε παραγωγή βιοαερίου διάρκειας 25 και 27 ημερών, για τις C1 - C3 και C2 αντίστοιχα (Σχήμα 3-41). Η παραγωγή βιοαερίου σταμάτησε την 47^η ημέρα. Η αναλογία F/M δεν είχε αρνητική επίδραση στην παραγωγή βιοαερίου και στο χρόνο εγκλιματισμού. Ο τελικός όγκος παραγωγής βιοαερίου είναι μεγαλύτερος στις καλλιέργειες C σε σύγκριση με τις V, εξαιτίας του αρχικού COD.

Οι καλλιέργειες J, οι οποίες δεν καθυστέρησαν καθόλου στην έναρξη παραγωγής βιοαερίου ενώ η παραγωγή βιοαερίου σταμάτησε στις 20 ημέρες, όπως ακριβώς οι καλλιέργειες P, R και S. Οι καλλιέργειες J παρουσίασαν παρόμοια δραστικότητα βιομάζας με το μάρτυρα U (Σχήμα 3-44), ο οποίος είχε μεγαλύτερη συγκέντρωση βιομάζας (Σχήμα 3-46) και υψηλότερο αρχικό COD, αλλά μικρότερη αναλογία F/M (U=14,9, J=19,6).

Οι καλλιέργειες U, παρουσίασαν μιας μικρής διάρκειας στατική φάση στην έναρξη του πειράματος, ενώ ο τελικός όγκος παραγωγής βιοαερίου επηρεάζεται θετικά από την αναλογία F/M.

3.3.4.3 Επίδραση F/M στους δείκτες βιοαποδόμησης

Η συσχέτιση του δείκτη δραστικότητας βιομάζας (mg CODr/mg TSS) με την αναλογία F/M (mg CODαρχικό/mg TSS) απεικονίζεται γραφικά στο Σχήμα 3-42 και παρουσιάζεται με μεγάλη σημαντικότητα, αποδεικνύοντας πως εξαρτάται η δραστικότητα της βιομάζας από την αναλογία τροφής προς μικροοργανισμό, και είναι αυξητική - θετική συσχέτιση, στην περιοχή από 4,27 - 21,17 F/M (mg CODαρχικό/mg TSS) που εξετάστηκε.



Σχήμα 3-42 Συσχέτιση δείκτη δραστικότητας βιομάζας (mg CODr/mg TSS) με το δείκτη F/M (mg CODαρχικό/mg TSS) για το 40 σετ



Σχήμα 3-43 Συσχέτιση δείκτη δραστικότητας βιομάζας μb (mL/mg TSS) για την 54^{η} ημέρα με το δείκτη F/M (mg COD αρχικό/mg TSS) για το 4° σετ

Ομοίως, η συσχέτιση του δείκτη δραστικότητας βιομάζας μb (mL/mg TSS) για την 54^η ημέρα με την αναλογία F/M (mgCODαρχικό/mg TSS) απεικονίζεται γραφικά στο Σχήμα

3-43. Υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ των δυο μεγεθών για την περιοχή του F/M (mgCODαρχικό/mg TSS) που εξετάστηκε.



Σχήμα 3-44 Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου και δραστικότητα εμβολίου μb (mL/g) για το 4° σετ στο τέλος των 38 ημερών για τις καλλιέργειες: P, J, R, S, V, K, U, W και στο τέλος 54 ημερών για τις καλλιέργειες: C, D



Σχήμα 3-45 Παραγωγή βιοαερίου ανά μονάδα CODr (mL/mg) και ποσοστιαία απομάκρυνση COD για το 4° σετ στο τέλος των 38 ημερών για τις καλλιέργειες: P, J, R, S, V, K, U, W και στο τέλος 54 ημερών για τις καλλιέργειες: C, D



Σχήμα 3-46 Δραστικότητα εμβολίου (CODr/TSS – mg/g) και Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS - Βιομάζα mg/L) για το 4° σετ στο τέλος 54 ημερών για όλες τις καλλιέργειες

3.3.5 5° σετ αναερόβιων καλλιεργειών - Συγκριτική μελέτη καλλιεργειών με ανάμιξη εμβολίων από βιολογικό Χανίων – εγκλιματισμένη λάσπη στο εργαστήριο

Σε αυτό το σετ πειραμάτων έγινε ανάμιξη εμβολίων εγκλιματισμένων στο εργαστήριο και μη εγκλιματισμένου από τις εγκαταστάσεις του βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων των Χανίων. Στόχος είναι η διερεύνηση της στρατηγικής εγκλιματισμού εμβολίου σε ηλεκτρολυμένο ΥΑΕ. Έτσι ελέγχεται αν η ανάμιξη εμβολίων υπερέχει σε χρόνο εγκλιματισμού και απόδοσης σε αναερόβιες συνθήκες παρουσία ΥΑΕ.



Σχήμα 3-47 Αθροιστική παραγωγή βιο
αερίου με το χρόνο επώασης και COD των καλλιεργειών του 5^{ου} σετ
 στην πρώτη φάση (0-42 ημέρες)

3.3.5.1 Επίδραση παράγοντα καταπόνησης - ήπια χαμηλή θερμοκρασία

Στο Σχήμα 3-47 παρουσιάζεται η κινητική των βιοαερίων καθώς και η πορεία του COD με το χρόνο των καλλιεργειών του 5^{ου} σετ, στη φάση Α. Οι καλλιέργειες επωάζονται στη μεσοφιλική κλίμακα με θρεπτικό υπόστρωμα κατάλληλο να υποστηρίξει την παραγωγή βιοαερίου στη μεσοφιλική κλίμακα. Επιπλέον η ποσότητα του αποβλήτου που προστίθεται είναι αμελητέα, καθώς και η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στον τελικό όγκο των πειραμάτων (500 mL). Οι συνθήκες του πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-10 για τη μικτή καλλιέργεια 1, στον Πίνακα 3-11 για την εγκλιματισμένη βιομάζα, στον Πίνακα 3-12 για τη μη βιομάζα και στον Πίνακα 3-13 για τη μικτή καλλιέργεια 2.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από 0-8 ημέρες διαρκεί η πρώτη φάση, A1, όπου παρατηρείται στατική φάση με μικρή παραγωγή βιοαερίου, εκτός από τις δυο πρώτες ημέρες, για τις καλλιέργειες με το μη εγκλιματισμένο εμβόλιο. Η υπεροχή της εγκλιματισμένης καλλιέργειας είναι εμφανής από την αρχή και ακόμη πιο ξεκάθαρη στη φάση A3 στο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου.

Ακολουθεί η φάση Α2, όπου αλλάζει η θερμοκρασία επώασης των καλλιεργειών στους 21 °C και διαρκεί 7 ημέρες. Σε αυτή τη φάση εξαιτίας της καταπόνησης ψύχους δεν παρατηρείται παραγωγή βιοαερίου από καμία καλλιέργεια.

Έπειτα ακολουθεί η φάση A3, από τη 15^η μέχρι την 42^η ημέρα, όπου οι καλλιέργειες επιστρέφουν στις αρχικές συνθήκες, στη μεσοφιλική φάση. Σε αυτή τη φάση παρατηρείται η επίδραση της καταπόνησης στη παραγωγή βιοαερίου και στο διαλυτό COD. Η παραμονή των καλλιεργειών σε ψύχος συνοδεύεται από αύξηση του COD στη φάση A3. Αυτό εξηγείται με αύξηση των οργανικών στο διάλυμα που προέρχονται από το εσωτερικό των κυττάρων έπειτα από κυτταρικό θάνατο και διάρρηξη της κυτταρικής μεμβράνης.

Η επίδραση του ψύχους δεν είχε καμία επίδραση στο χρόνο εγκλιματισμού της εγκλιματισμένης καλλιέργειας αλλά επέδρασε αρνητικά σε όλες τις υπόλοιπες, οι οποίες είχαν πολύ χαμηλό ρυθμό παραγωγής μέχρι την 20^η ημέρα.

Για την εγκλιματισμένη βιομάζα η επίδραση ψύχους δεν είχε καμία αρνητική επίδραση στο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου ο οποίος είναι σταθερός και ίσος με 197,9 mL/L μέχρι την 22^η ημέρα. Έπειτα πέφτει μέχρι την 30^η ημέρα οπότε και μηδενίζεται. Η πτώση του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου σχετίζεται με την πτώση του COD, και την αναλογία F/M η οποία αυξήθηκε μετά την επίδραση ψύχους και ευνόησε τους μεθανιογόνους πληθυσμούς. Η πτώση του COD συνεχίστηκε σε όλη τη διάρκεια αυτής της φάσης για την εγκλιματισμένη βιομάζα, μέχρι τη συγκέντρωση 705 mg/L στη 41^η ημέρα. Για τις καλλιέργειες με τη μη

165

απομάκρυνση του COD έτσι την 41^η ημέρα το COD των καλλιεργειών με μη εγκλιματισμένη βιομάζα ήταν 3315 mg/L, 3820 mg/L, 3530 mg/L για τη μικτή καλλιέργεια 1, τη μη εγκλιματισμένη και τη μικτή καλλιέργεια 4 αντίστοιχα.

3.3.5.2 Επίδραση συνδυασμένης καταπόνησης :πολύ χαμηλή θερμοκρασία-υψηλή αλατότητα



Σχήμα 3-48 Παραγωγή βιοαερίου με το χρόνο επώασης και COD των καλλιεργειών του 5^{00} σετ στη φάση B, C, D, E, F (0-174 ημέρες)

Στο Σχήμα 3-48 παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή των βιοαερίων με το χρόνο καθώς και η πορεία του COD με το χρόνο των καλλιεργειών του 5^{ου} σετ, στη φάση B, C, D, E και F. Οι καλλιέργειες επωάζονται στη μεσοφιλική κλίμακα με θρεπτικό υπόστρωμα κατάλληλο να υποστηρίξει την παραγωγή βιοαερίου στη μεσοφιλική κλίμακα. Επιπλέον η ποσότητα του αποβλήτου που προστίθεται αυξάνεται σε σύγκριση με τη φάση Α, ωστόσο η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων είναι πολύ χαμηλή όπως και στην προηγούμενη φάση, ενώ η συγκέντρωση ιόντων νατρίου είναι σε επίπεδα που δεν θεωρούνται τοξικά για τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς, (0,321g/L - Πίνακας 3-11) [Appels et al., 2008]. Οι συνθήκες του πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-11.



Σχήμα 3-49 Ημερήσιος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα βιομάζας, ανά μονάδα COD που απομακρύνεται, ημερήσιος ρυθμός απομάκρυνσης COD ανά μονάδα βιομάζας και COD με το χρόνο για την εγκλιματισμένη καλλιέργεια στην φάση B, C, D, E, F (0-86 ημέρες)

Η φάση Β διαρκεί 5 ημέρες, μέχρι την 9^η ημέρα, και σε αυτή τη διάρκεια παρατηρείται υψηλός ρυθμός παραγωγής βιοαερίου την εγκλιματισμένη βιομάζα (Σχήμα 3-49), ο οποίος φθίνει λόγω κατανάλωσης του θρεπτικού υποστρώματος.

Ακολουθεί η φάση C, η οποία διαρκεί μέχρι την 9^η ημέρα και σε αυτή τη διάρκεια παρατηρείται υψηλός ρυθμός παραγωγής βιοαερίου για την εγκλιματισμένη βιομάζα, ο οποίος φθίνει λόγω κατανάλωσης του θρεπτικού υποστρώματος. Οι συνθήκες καλλιέργειας σε αυτή τη φάση περιγράφονται στον Πίνακα 3-11. Σε αυτή τη φάση αυξάνεται η συγκέντρωση των φαινολών και η συγκέντρωση του νατρίου. Ωστόσο παρατηρείται ακόμη καλύτερη επίδοση της καλλιέργειας σε αυτές τις συνθήκες καθώς ο ημερήσιος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα βιομάζας είναι 47,86 mL/(gr*TSS*day) και ο ημερήσιος ρυθμός παρουσία ιόντων νατρίου σε επίπεδα 0,783 gr/L και η συγκέντρωση φαινολικών 0,180 gr/L δεν επηρεάζει αρνητικά την παραγωγή βιοαερίου στην εγκλιματισμένη καλλιέργεια.

Στη συνέχεια ακολουθεί η φάση D η οποία διαρκεί μέχρι τη 16^{η} ημέρα. Σε αυτή τη φάση παρατηρείται σταδιακή πτώση του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου μέχρι το 19,9 mL/gr COD*day τη 15^{η} . Σε αυτή τη φάση το επίπεδο των φαινολικών ενώσεων είναι το ίδιο με την προηγούμενη φάση, αυτό που έχει αυξηθεί σημαντικά είναι η συγκέντρωση των ιόντων νατρίου 1,2 gr/L Na και 0,14 gNa/g βιομάζας από 0,78 gr/L Na 0,09gNa/g βιομάζας στη φάση C, με τις καλύτερες επιδόσεις.

Έπειτα ακολουθεί η φάση Ε η οποία διαρκεί μέχρι τη 35^η ημέρα. Σε αυτή τη διάρκεια οι καλλιέργειες μεταφέρονται σε διαφορετική θερμοκρασία επώασης, 4 °C. Σε αυτή τη φάση εξαιτίας της καταπόνησης ψύχους δεν παρατηρείται παραγωγή βιοαερίου.

Έπειτα ακολουθεί η φάση F, από την 36^η μέχρι το τέλος, όπου οι καλλιέργειες επιστρέφουν στις αρχικές συνθήκες, στη μεσοφιλική φάση. Σε αυτή τη φάση παρατηρείται η επίδραση της καταπόνησης ψύχους στη παραγωγή βιοαερίου και στο διαλυτό COD.

168

Η παραμονή των καλλιεργειών σε ψύχος συνοδεύεται από αύξηση του COD στη φάση F. Επιπλέον αύξηση στο COD οφείλεται στην προσθήκη ηλεκτρολυμένου YAE, υποβάλλοντας την καλλιέργεια με την εγκλιματισμένη βιομάζα σε επιπλέον αυξημένη συγκέντρωση ιόντων νατρίου, 0,22 gNa/g βιομάζας και 1,59 gr/L Na. Ο συνδυασμός των δυο καταστάσεων οδηγεί σε χαμηλό ρυθμό παραγωγής βιοαερίου και απομάκρυνσης COD. Πιο συγκεκριμένα στη φάση D η εγκλιματισμένη καλλιέργεια απομάκρυνε 3498 mg/L COD σε 5 ημέρες, και στη φάση F απομάκρυνε μόλις 2004 mg/L COD σε 50 ημέρες.



Σχήμα 3-50 Ημερήσιος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα βιομάζας, ανά μονάδα COD που απομακρύνεται, ημερήσιος ρυθμός απομάκρυνσης COD ανά μονάδα βιομάζας και COD με το χρόνο για τη μη εγκλιματισμένη καλλιέργεια (βιομάζα βιολογικού) στη φάση B, E, F (0-86 ημέρες)

Στο Σχήμα 3-50, Σχήμα 3-51, παρουσιάζονται: ο ημερήσιος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα βιομάζας, ανά μονάδα COD που απομακρύνεται και ο ημερήσιος ρυθμός απομάκρυνσης COD ανά μονάδα βιομάζας για τη μη εγκλιματισμένη καλλιέργεια (βιομάζα 169 βιολογικού), και τη μικτή καλλιέργεια 2 αντίστοιχα στις φάσεις B, E, F. Στο Σχήμα 3-52 παρουσιάζονται ο ημερήσιος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα COD που απομακρύνεται και ο ημερήσιος ρυθμός απομάκρυνσης COD ανά μονάδα βιομάζας για τη μικτή καλλιέργεια 2 και στο Σχήμα 3-53 ο ημερήσιος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα βιομάζας και COD για τη μικτή καλλιέργεια 1 στη φάση B, E, F.



Σχήμα 3-51 Ημερήσιος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα βιομάζας, ανά μονάδα COD που απομακρύνεται και ημερήσιος ρυθμός απομάκρυνσης COD ανά μονάδα βιομάζας για τη μικτή καλλιέργεια 2 στη φάση B, E, F (0-86 ημέρες)

Για όλες τις καλλιέργειες εκτός από την εγκλιματισμένη, οι φάσεις C και D δεν υφίστανται σαν ξεχωριστές φάσεις διότι δεν έχει γίνει καμιά αλλαγή, και θεωρούνται η συνέχεια της φάσης B.

Συνεπώς για τη μη εγκλιματισμένη καλλιέργεια (βιομάζα βιολογικού), τη μικτή καλλιέργεια 2 και τη μικτή καλλιέργεια 1, η φάση Β διαρκεί 16 ημέρες, έπειτα ακολουθεί η φάση Ε, καταπόνηση χαμηλής θερμοκρασίας μέχρι τη 35^η ημέρα, και τέλος ακολουθεί η φάση F.

Στη φάση Β παρατηρούμε πτώση του COD με μικρή παραγωγή βιοαερίου για τις καλλιέργειες με μη εγκλιματισμένη βιομάζα. Η επίδραση της χαμηλής θερμοκρασίας είχε για τις καλλιέργειες με μη εγκλιματισμένη βιομάζα ως αποτέλεσμα την αύξηση του διαλυτού COD. Ωστόσο δεν παρατηρείται μεγάλη πτώση του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου στην έναρξη της φάσης F, όσο 10 ημέρες μετά. Αυτό οφείλεται στις συνθήκες που επιβάλλονται κατά τη φάση αυτή και περιγράφονται στον Πίνακα 3-10.



Σχήμα 3-52 Ημερήσιος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα COD που απομακρύνεται και ημερήσιος ρυθμός απομάκρυνσης COD ανά μονάδα βιομάζας για τη μικτή καλλιέργεια 1 στη φάση στη φάση Β, Ε, F (0-86 ημέρες)

Επιπλέον παρατηρούμε μια επιπλέον αύξηση του COD σε αυτό το διάστημα. Πιθανή εξήγηση για αυτό το φαινόμενο, το οποίο επαναλαμβάνεται σε όλες τις καλλιέργειες είναι ότι

η καταπόνηση λόγω των συνθηκών της φάσης F έχει αρνητική επίδραση στους αναερόβιους μικροοργανισμούς η οποία εμφανίζεται σε 10 ημέρες. Πιθανόν να επηρεάζονται οι μικροοργανισμοί που βρίσκονται νωρίτερα στην τροφική αλυσίδα από τους μεθανιογόνους, από την αύξηση της αλατότητας (ιόντων νατρίου), ενώ οι μεθανογόνοι εφόσον υπάρχει υπόστρωμα παράγουν βιοαέριο, όταν επιστρέφουν στη μεσοφιλική κλίμακα. Αντίθετα οι άλλες ομάδες καταπονούνται και πιθανόν αποδιοργανώνονται, οδηγώντας σε αύξηση του διαλυτού COD. Στη συνέχεια παρατηρείται πτώση του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου, πιθανόν εξαιτίας της παρεμπόδισης των προηγούμενων ομάδων μικροοργανισμών.



Σχήμα 3-53 Ημερήσιος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ανά μονάδα βιομάζας και COD με το χρόνο για τη μικτή καλλιέργεια 1 στη φάση B, E, F (0-86 ημέρες)

Έπειτα από 25 (Σχήμα 3-49) και 30 (Σχήμα 3-53) ημέρες χρόνο εγκλιματισμού στη τελευταία φάση παρουσιάζεται αύξηση του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου για την εγκλιματισμένη καλλιέργεια και τη μικτή καλλιέργεια 1 αντίστοιχα.

4 Συμπεράσματα

Με αυτή την εργασία γίνεται προσέγγιση και προτείνεται ως λύση του προβλήματος διαχείρισης ΥΑΕ ο συνδυασμός ηλεκτρολυτικής προεπεξεργασίας με την αναερόβια χώνευση. Διερευνήθηκαν αρκετές παράμετροι όσον αφορά τις διεργασίες αυτές ώστε να μπορούμε να αντιληφθούμε τις δυνατότητες και τους περιορισμούς επιλέγοντας αυτόν το συνδυασμό.

4.1 Διήθηση

 Το φιλτράρισμα του ΥΑΕ μπορεί να απομακρύνει 37% - 58% των TPh, και 12,5% -16,4% του COD και απαιτείται για την αξιοποίηση της καταναλισκόμενης ενέργειας στην καταστροφή των φαινολικών ουσιών και όχι στη διαλυτοποίηση των στερεών όταν εκτελούνται πειράματα ηλεκτρόλυσης ΥΑΕ με τα δυο εξεταζόμενα ηλεκτρολυτικά κελιά.

4.2 Ηλεκτρολυτική προ-επεξεργασία

Η Ηλεκτρολυτική προ-επεξεργασία των ΥΑΕ με το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir έδειξε χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση ανά κιλό COD που απομακρύνεται στην περιοχή της πυκνότητας ρεύματος που μελετήθηκε (0,518 and 1,034 A/cm²) σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο του αδάμαντα το οποίο εξετάσθηκε για χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος (0,214 and 0,428 A/cm²).

- Με την αύξηση της αλατότητας, σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος 0,214 A/cm² στο ηλεκτρόδιο Αδάμαντα, αυξάνεται η ενεργειακή κατανάλωση και η επί τοις εκατό απομάκρυνση των TS ενώ παρατηρείται μείωση της επί τοις εκατό απομάκρυνσης του COD. Διαπιστώνεται δηλαδή ότι η αύξηση της αλατότητας ευνοεί τη διάσπαση των στερεών εις βάρος του COD.
- Με την αύξηση της αλατότητας, σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος 0,518 A/cm² στο ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir, παρατηρείται επίσης μείωση της επί τοις εκατό απομάκρυνσης του COD.
- Η αρχική συγκέντρωση των Ολικών Στερεών επηρεάζει την επί τοις εκατό απομάκρυνση του COD, των Ολικών Στερεών και την ενεργειακή κατανάλωση στο ηλεκτρόδιο Αδάμαντα. Συνεπώς για μεγαλύτερη αποδοτικότητα του αδάμαντα συνιστάται μείωση της αρχικής συγκέντρωσης TS στο απόβλητο.
- Το pH είναι ένας παράγοντας που βρέθηκε να έχει στατιστικώς σημαντική επίπτωση στην απομάκρυνση των TS για το ηλεκτρόδιο του Αδάμαντα αλλά όχι για το Ti/Ta/Pt/Ir.
- Η ηλεκτρολυτική οξείδωση του μη αραιωμένου ΥΑΕ για τρεις ώρες σε ποικίλες συνθήκες πυκνότητας ρεύματος, συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη και κελιού, μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση των ολικών φαινολών ώστε να μην είναι παρεμποδιστική για την αναερόβια επεξεργασία που ακολουθεί, δεδομένου ότι θα πραγματοποιηθεί αραίωση πριν τη διάθεση του αποβλήτου στη βιολογική διεργασία
- Η αρχική συγκέντρωση COD και TPh επηρεάζει την κατανάλωση ενέργειας ανά μονάδα COD που απομακρύνεται, ώστε όσο ποιο συγκεντρωμένο είναι το απόβλητο τόσο πιο αποτελεσματικό παρουσιάζεται το ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir. Συνεπώς δεν ευνοείται η αραίωση του αποβλήτου.

- Ο χειρισμός ΥΑΕ χωρίς αραίωση δίνει τη δυνατότητα για λιγότερο χώρο αποθήκευσης του αποβλήτου μέχρι τη διάθεσή του στη βιολογική επεξεργασία.
- Η ηλεκτρολυτική προ-επεξεργασία μη αραιωμένου ΥΑΕ συστήνεται πριν τη βιολογική (αναερόβια) επεξεργασία. Η ενεργειακή κατανάλωση μπορεί να είναι 8,97 kWh/kg CODr επιτυγχάνοντας απομάκρυνση 50,7 % TPh και 62,85 % COD έπειτα από 3 ώρες ηλεκτρόλυσης με ηλεκτρόδιο Ti/Ta/Pt/Ir.

4.3 Αναερόβια Επεξεργασία

- Η θερμόφιλη αύξηση αναερόβιων καλλιεργειών παρουσιάζει εκτεταμένη περίοδο εγκλιματισμού σε σύγκριση με τη μεσόφιλη φάση.
- Ο εγκλιματισμός της βιομάζας είναι μια χρονοβόρα διεργασία και απαιτεί λεπτούς χειρισμούς και είναι απαραίτητη προϋπόθεση πριν την εφαρμογή YAE.
- Ο εγκλιματισμός της βιομάζας σε συνθήκες υψηλής αλατότητας συνεισφέρει στη συνολική απόδοση της αναερόβιας επεξεργασίας όταν χρησιμοποιείται ηλεκτρολυμένο YAE όπου έχει χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτης NaCl.
- Η εγκλιματισμένη βιομάζα υπερέχει από τη βιομάζα που μπορεί να προέλθει από τις εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων και δεν μπορεί να αντικατασταθεί άμεσα.
- Η εγκλιματισμένη βιομάζα μπορεί να επανέλθει σε κανονικούς ρυθμούς ακόμη και έπειτα από καταπόνηση χαμηλής θερμοκρασίας, χωρίς χρόνο εγκλιματισμού.

4.4 Προοπτικές και ερευνητικές προτάσεις

Με αυτή τη μελέτη έχουν δημιουργηθεί κάποια ερευνητικά ερωτήματα, τα οποία θεωρούνται ότι ενδιαφέρουν τον επιστημονικό χώρο, και συστήνονται έρευνες – πειράματα όπως:

- ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις φαινολικών συστατικών έπειτα από ηλεκτρολυτική επεξεργασία ΥΑΕ και συσχέτιση/ενίσχυσης του ρόλου της προεπεξεργασίας στη βιοαποδόμησης του ΥΑΕ, από αναερόβιους πληθυσμούς, με συγκεκριμένες φαινόλες
- σύσταση βιοαερίου για εκτίμηση της μεθανιογόνου αποδοτικότητας των συνθηκών εγκλιματισμού
- μοριακή ανάλυση γενώματος καλλιεργειών για αναγνώριση και συσχέτιση των πληθυσμών που ενισχύονται από τις συνθήκες εγκλιματισμού και στους οποίους οφείλεται η παραγωγή βιοαερίου/μεθανίου
- ολοκληρωμένη μελέτη ενεργειακής απόδοσης συνδυασμένης μεθοδολογίας
 ηλεκτρολυτικής αναερόβιας επεξεργασίας ΥΑΕ
- εφαρμογή στρατηγικής εγκλιματισμού σε UASB αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. Achak M., Mandi L. and Ouazzani N. (2009) Removal of organic pollutants and nutrients from olive mill wastewater by a sand filter. *Journal of Environmental Management* 90:2771–2779.
- Afify, A.S, Mahmoud, M.A., Emara, H.A. and Abdelkreem Khadega I. (2009) Phenolic Compounds and COD Removal from Olive Mill Wastewater by Chemical and Biological Procedures. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 3(2): 1087-1095.
- 3. Ahmaruzzaman Md. (2008) Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 143:48–67.
- 4. Ammary B. Y. (2005) Treatment of olive mill wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor. *Desalination* 177:157-165.
- Angelidaki I., Boe K. and Ellegaard L. (2005) Effect of operating conditions and reactor configuration on efficiency of full-scale biogas plants. *Water Science and Technology* 52 1-2:189-194.
- Angenent L. T., Karim K., Al-Dahhan M. H., Wrenn B. A. and Domiguez-Espinosa R. (2004) Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends in Biotechnology* 22 9:477-485.
- Anozie A. N., Layokun S. K. and Okeke C. U. (2007) Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. *Energy Sources* 27:1301–1311.
- Antoni D., Zverlov V. V. and Schwarz W. H. (2007) Biofuels from microbes. *Appl Microbiol Biotechnol* 77:23–35.
- 9. APHA (1988) Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Associacion
- 10. Appels L., Baeyens J., Degreve J. and Dewi R. (2008) Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science* 34 755–781.
- Azbar N., Keskin T., Yuruyen A. (2008) Enhancement of biogas production from olive mill effluent (OME) by co-digestion. *Biomass and Bioenergy* 32: 1195–1201.
- Azbar N., Tutuk F. and Keskin T. (2009) Biodegradation performance of an anaerobic hybrid reactor treating olive mill effluent under various organic loading rates. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63:690–698.
- Bagi Z., Ács N., Bálint B., Horváth L., Dobó K., Perei K. R., Rákhely G. and Kovács K. L. (2007) Biotechnological intensification of biogas production. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 76:473–482.
- Balch W. E. and Wolfe R. S. (1976) New approach to the cultivation of methanogenic bacteria: 2-Mercaptoethanesulfonic acid (HS-Co-M) - dependent growth of Methanobacterium ruminantium in a pressurized atmosphere. *Applied and Environmental Microbiology* 32 6:781-791.
- 15. Balch W. E., Fox G. E., Magrum L. J., Woese C. R., and Wolfe R. S. (1979) Methanogens: Reevaluation of a Unique Biological Group. *Microbiological Reviews* 43 2:260-296.
- Bapteste E., Brochier C. and Boucher (2005) Y. Higher-level classification of the Archaea: evolution of methanogenesis and methanogens. *Archaea* 1:353–363.

- Bashar Y. A. (2005) Treatment of olive mill wastewater using an anerobic sequencing batch reactor. *Desalination* 177:157-165.
- 18. Beccari M, Bonemazzi F., Mazone M., and Riccardi C. (1996) Interaction Between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil effluents. *Wat. Res.* 30:183-189.
- Belaid C., Kallel M., Khadhraou M., Lalleve G., Elleuch B. and Fauvarque J. F. (2006) Electrochemical treatment of olive mill wastewaters: Removal of phenolic compounds and decolourization. *Journal of Applied Electrochemistry* 36:1175-1182.
- 20. Bertin L., Berselli S., Fava F., Petrangeli-Papini M. and Marchetti L. (2004) Anaerobic digestion of olive mill wastewaters in biofilm reactors packed with granular activated carbon and "Manville" silica beads. *Water Research* 38 : 3167–3178.
- Borja R., Alba J. and Banks C. J. (1996a) Impact of the main phenolic compounds of olive mill wastewater (OMW) on the kinetics of acetoclastic methanogenesis. *Process Biochemistry* 32 2:121-133.
- Borja R., Banks C. J., Maestro-Duran R. and Alba J. (1996b) The effects of the most important phenolic constituents of olive mill wastewater on batch anaerobic methanogenesis. *Environmental Technology* 17: 167-174.
- Borja R., Martin A., Maestro R., Alba J. & Fiestas J. A. (1992) Enhancement of the Anaerobic Digestion of Olive Mill Wastewater by the Removal of Phenolic Inhibitors. *Process Biochemistry* 27 231-237.
- 24. Bryant M. P. (1972) Commentary on the Hungate technique for culture of anaerobic bacteria1*The American Journal of Clinical Nutrition 25:* 1324-1328.
- 25. Busca G., Berardinelli S., Resini C. and Arrighi L. (2008) Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials* 160:265-288.
- 26. Canizares P., Lobato J., Paz R., Rodrigo M. A. and Saez C. (2005) Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Research* 39:2687-2703.
- 27. Canizares P., Lobato J., Paz R., Rodrigo M. A. and Saez C. (2007) Advanced oxidation processes for the treatment of olive –oil mills wastewater. *Chemosphere* 67:832-838.
- Canizares P., Saez C., Lobato J. and Rodrigo M. A. (2006) Detoxification of synthetic industrial wastewaters using electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81:352–358.
- 29. Chartzoulakis K., Psarras G., Moutsopoulou M. and Stefanoudaki E. (2010) Application of olive mill wastewater to a Cretan olive orchard: Effects on soil properties, plant performance and the environment. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 138: 293–298.
- 30. Chatzisymeon E., Fierro S., Karafyllis I., Mantzavinos D., Kalogerakis N. and Katsaounis A. (2010) Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO₂ electrode: Experimental studies. *Catalysis Today* 151:185-189.
- Chatzisymeon E., Xekoukoulotakis N. P., Diamadopoulos E., Katsaounis A. and Mantzavinos D. (2009) Boron-doped diamond anodic treatment of olive mill wastewaters: Statistical analysis, kinetic modeling and biodegradability. *Water Research* 43:3999-4009.

- 32. Chen Y., Cheng J. J. and Creamer K. S. (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99:4044–4064.
- Claasen P. A. M., van Lier J. B., Lopez Contreras A. M. L., van Niel E. W. J., Sijtsma L., Stams A. J. M., de Vries S. S. and Weusthuis R. A. (1999) Utilization of biomass for the supply of energy carriers. *Appl. Microbil. Biotechnol.* 52:741-755.
- Dareioti M. A., Dokianakis S. N., Stamatelatou K., Zafiri C. and Kornaros M. (2010) Exploitation of olive mill wastewater and liquid cow manure for biogas production. *Waste Management* doi:10.1016/j.wasman.2010.02.035
- 35. De Lorgeril M., Renaud S., Mamelle N., Salen P., Martin J. L., Monjaud I., Guidollet J., Touboul P., Delaye J. (1994) Mediterranean alpha-linolenic acid-rich diet in secondary prevention of coronary heart disease. *The Lancet* 343:1454-1459.
- Deligiorgis A., Xekoukoulotakis N.P., Diamadopoulos E. and 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.
- Demirbas A. (2008) Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. Energy Conversion and Management 49:2106–2116.
- Demirbas M. F., Balat M. and Balat H. (2009) Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Conversion and Management* 50:1746–1760.
- 39. Devore J.L. (1995) Probability and statistics for Engineering and the Sciences 4th Edition *Wadsworth*, *Inc*.
- 40. Di Gioia D., Bertin L., Fava F., Marchetti L. (2001) Biodegradation of hydroxylated and methoxylated benzoic, phenylacetic and phenylpropenoic acids present in olive mill wastewaters by two bacterial strains. *Res. Microbiol.* 152:83–93.
- 41. Dontas A. S., Zerefos N. S., Panagiotakos D. B., Valis D. A. (2007) Mediterranean diet and prevention of coronary heart disease in the elderly. *Clinical Interventions in Aging* 2-1:109–115.
- 42. El Hajjouji H., Baddi G. A., Yaacoubi A., Hamdi H., Winterton P., Revel J.C. and Hafidi M. (2008) Optimisation of biodegradation conditions for the treatment of olive mill wastewater. *Bioresource Technology* 99:5505–5510.
- El-Gohary F. A., Badawy M.I., El-Khateeb M.A. and 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.
- 44. Erguder T. H., Guven E. and Demirer G. N. (2000) Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochemistry* 36 : 243–248
- 45. Eroglu E., Eroglu I., Gunduz U., Turker L. and Yucel M. (2006) Biological hydrogen production from olive millwastewater with two-stage processes. *International Journal of Hydrogen Energy* 31:1527 1535.
- Eroglu E., Eroglu I., Gunduz U., Yucel M. (2009) Treatment of olive mill wastewater by different physicochemical methods and utilization of their liquid effluents for biological hydrogen production. Biomass and Bioenergy 33:701–705.

- 47. Federici F., Fava F., Kalogerakis N. and Mantzavinos D. (2009) Valorisation of agro-industrial byproducts, effluents and waste: concept, opportunities and the case of olive mill wastewaters. *J Chem Technol Biotechnol* 84: 895-900.
- 48. Feijoo G., Soto M., Mendez R. and Lema J. M (1995) Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaptation phenomena. *Enzyme and Microbial Technology* 17: 180 188.
- 49. Ferry J. G. (1999) Enzymology of one-carbon metabolism in methanogenic pathways. *FEMS Microbiology Reviews* 23 :13-38.
- 50. Fezzani B. and Cheikh R. B. (2008) Optimisation of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a batch digester. *Desalination* 228:159–167.
- 51. Field J. A. and Lettinga G. (1989) The effect of oxidative coloration on the methanogenic toxicity and anaerobic biodegradability of phenols. *Biological Wastes* 29:161-179.
- 52. Field J. A., Kortekaas S. and Lettinga G. (1989) The tannin theory of methanogenic toxicity. *Biological Wastes* 29;241-262.
- 53. Fino D., Carlesi Jara C., Saracco G., Specchia V. and Spinelli P. (2005) Deactivation and regeneration of Pt anodes for the electro-oxidation of phenol. *Journal of Applied Electrochemistry* 35:405-411.
- 54. Folin and V. Ciocalteu, (1927) On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. *Journal of Biological Chemistry* 73: 627–650.
- Fountoulakis M. S. and Manios T. (2009) Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with croude glycerol. *Bioresource Technology* 100:3043-3047.
- Fountoulakis M. S., Dokianakis S.N., Kornaros M.E., Aggelis G.G. and Lyberatos G. (2002) Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus Pleurotus ostreatus. *Water Research* 36 4735–4744.
- Fountoulakis M.S., Drakopoulou S., Terzakis S., Georgaki E., Manios T. (2008) Potential for methane production from typical Mediterranean agro-industrial by-products. *Biomass and Bioenergy* 32:155 – 161.
- 58. Garrity G. M., Bell J. A. and Lilburn T. G. (2004)Taxonomic outline of the prokaryotes Bergey's manual® of systematic bacteriology, second edition. *Springer New York*.
- 59. Garrity G. M., Brenner D. J., Krieg N. R. and Staley J. T. (2005) Bergey's manual® of systematic bacteriology, second edition. Vol. 2 The *Proteobacteria* Part A Introductory Essays. *Springer New York*.
- 60. Gelegenis J., Georgakakis D., Angelidaki I., Christopoulou N., Goumenaki M. (2007) Optimization of biogas production from olive-oil mill wastewater, by codigesting with diluted poultry-manure. *Applied Energy* 84 :646–663.
- 61. Gianfreda L., Iamarino G., Scelza R. and Rao M. A. (2006) Oxidative catalysts for the transformation of phenolic pollutants: a brief review. *Biocatalysis and Biotransformation* 24 3:177-187.
- 62. Giannis A., Kalaitzakis M. and Diamandopoulos E. (2007). Electrochemical treatment of olive mill wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82:663-671.
- Ginos A., Manios T., Mantzavinos D. (2006) Treatment of olive mill effluents by coagulation– flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials* B133:135–142.
- 64. Gonçalves M. R., Costa J.C., Marques I. P. and Alves M. M. (2010) Inoculum acclimation to oleate promotes the conversion of olive mill wastewater to methane. *Energy* doi:10.1016/j.energy.2010.04.042.
- 65. Gotsi M., Kalogerakis N., Psillakis E., Samaras P. and Mantzavinos D. (2005) Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Research* 39: 4177-4187.
- 66. Guo M. X., Trably E., Latrille E., Carrere H. and (2010) Steyer J. P. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* doi:10.1016/j.ijhydene.2010.03.008.
- 67. Hamdi M. (1995) Anaerobic Digestion of Olive Mill Wastewaters. *Process Biochemistry* 31 2:105-11.
- 68. Hamdi, M., Kadir, A. & Garcia, J. L. (1991) The use of *Aspergillus niger* for bioconversion of olive mill wastewaters. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 34: 828-31.
- 69. Healy J. B., JR. and Young L. Y. (1979) Anaerobic Biodegradation of Eleven Aromatic Compounds to Methane. *Applied and Environmental Microbiology* 38 1:84-89.
- 70. Hernandez E. J. and Edyvean R. G. J. (2008) Inhibition of biogas production and biodegradability by substituted phenolic compounds in anaerobic sludge. *Journal of Hazardous Materials* 160 20-28.
- 71. Hungate R. E. (1969) A roll tube method for cultivation of strict anaerobes. *Methods in microbiology*. 3B:117-132.
- 72. Hussain A., Kumar P. and Mehrotra I. (2008) Treatment of phenolic wastewater in UASB reactor: Effect of nitrogen and phosphorous. *Bioresource Technology* 99:8497–8503.
- 73. Hussain A., Parveen T., Kumar P. and Mehrotra I. (2009) Phenolic wastewater: Effect of F/M on anaerobic degradation. *Desalination and Water Treatment* 2: 254-259.
- 74. Israilides C. J., Vlyssides A. G., Mourafeti V. N. and Karvouni G. (1997) Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology* 61: 163-170.
- 75. Jarboui R., Sellami F., Kharroubi A., Gharsallah N. and Ammar E. (2008) Olive mill wastewater stabilization in open-air ponds: Impact on clay–sandy soil. *Bioresource Technology* 99:7699–7708.
- 76. Jones W. J., Nagle D. P. Jr. and Whitman W. B. (1987) Methanogens and the Diversity of Archaebacteria. *Microbiological Reviews* 51, 1:135-177.
- Karpouzas D.G., Ntougias S., Iskidou E., Rousidou C., Papadopoulou K. K., Zervakis G. I., Ehaliotis C.
 (2010) Olive mill wastewater affects the structure of soil bacterial communities. *Applied Soil Ecology* 45:101–111.
- Kestioglu K., Yonar T. and 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: 2409-2416
- 79. Khoufi S., Aloui F. and Sayadi S. (2006) Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Research* 40: 2007-2016.
- 80. Kotta E., Kalogerakis N. and Mantzavinos D. (2007) The effect of solids on the electrochemical treatment of olive mill effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82:504–511.

- Kouroutzidou E., Georgaki I., Mantzavinos D. and Manios T. (2006) Anaerobic biodegradability of gallic acid found in olive mill wastewaters. J. Chem. Technol. Biotechnol. 81:1594–1599.
- Lafi W. K., Shannak B., Al-Shannaga M., Al-Anbera Z., Al-Hasan M. (2009) Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. *Separation and Purification Technology* 70:141–146.
- Landete J. M., Curiel J.A., Rodriguez H., Blanca de las Rivas, Munoz R. (2008) Study of the inhibitory activity of phenolic compounds found in olive products and their degradation by *Lactobacillus plantarum* strains. *Food Chemistry* 107: 320–326.
- Lesage-Meessen L., Navarro D., Maunier S., Sigoillot J-C., Lorquin J., Delattre M., Simon J-L., Asther M. and Labat M. (2001) Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. *Food Chemistry* 75:501–507.
- 85. Lettinga G. (1995) Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek* 67:3-28.
- 86. Lolos G., Skordilis A. and Parissakis G. (1994) Polluting characteristics and lime precipitation of olive mill wastewater. *J. environ. Sci. Health* A29 7:1349-1356.
- 87. Lyberats G. and Skiadas I. V. (1999) Modelling of anaerobic digestion a review. The Int. J. 1 2:63-76.
- 88. Mahmoud M., Janssen M., Haboub N., Nassour A. and Lennartz B. (2010) The impact of olive mill wastewater application on flow and transport properties in soils. *Soil & Tillage Research* 107:36–41.
- Mantzavinos D. and 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.
- 90. Mantzavinos D. and Psillakis E. (2004) Review Enhancement of biodegradeability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79:431-454.
- 91. Marques I. P. (2001) Anaerobic digestion treatment of olive mill wastewater for effluent re-use in irrigation. *Desalination* 137:233-239.
- 92. Martinez-Gonzalez M. A., Alonso A., Fernandez-Jarne E., de Irala J. (2003) Letter to the Editor. *Atherosclerosis* 166 405: 407.
- 93. McNamara C.J., Anastasiou C.C., O'Flaherty V. and Mitchell R. (2008) Bioremediation of olive mill wastewater. *International Biodeterioration and Biodegradation* 61: 127 134.
- 94. Mechichi T. and Sayadi S. (2005) Evaluating process imbalance of anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *Process Biochemistry* 40:139–145.
- 95. Mechri B., Chehab H., Attia F., Mariem F.B., Braham M. and Hammami M. (2010) Olive mill wastewater effects on the microbial communities as studied in the field of olive trees by analysis of fatty acid signatures. *European Journal of Soil Biology* doi:10.1016/j.ejsobi.2010.06.001.
- 96. Mekki A., Dhouib A. and Sayadi S. (2007) Polyphenols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewaters. *Journal of Environmental Management* 84: 134–140.

- 97. Mekki A., Dhouib A., Feki F., Sayadi S. (2008) Assessment of toxicity of the untreated and treated olive mill wastewaters and soil irrigated by using microbiotests. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 69:488–495.
- Mert K. B., Yonar T., Kilic M. Y., Kestioglu K. (2010) Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *Journal of Hazardous Materials* 174 :122–128.
- 99. Midilli A., Ay M., Dincer I. and Rosen M.A. (2005) On hydrogen and hydrogen energy strategies I: current status and needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9: 255–271.
- 100. Midilli A., Ay M., Dincer I. and Rosen M.A. (2005) On hydrogen and hydrogen energy strategies II: future projections affecting global stability and unrest. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9: 273–287.
- Miller T. L. and Wolin M. J. (1974) A Serum Bottle Modification of the Hungate Technique for Cultivating Obligate Anaerobes. *Applied Microbiology* 27 5:985-987.
- 102. Moat A. G., Foster J. W. and Spector M. P. (2002) Microbial Physiology Fourth Edition. *Wiley-Liss, Inc., New York.*
- Morillo J. A., Ladislao B. A., Sánchez M. M., Cormenzana A. R. and Russell N. J. (2009) Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes. *Appl Microbiol Biotechnol* 82:25–39.
- 104. Mousa L. and Forster C. F. (1999) The use of trace organics in anaerobic digestion. *Institution of Chemical Engineers* 77:37-42.
- Murphy J. D., McCarthy K. (2005) The optimal production of biogas for use as a transport fuel in Ireland. *Renewable Energy* 30: 2111–2127.
- 106. Murugananthan M., Bhaskar Raju G. and Prabhakar S. (2005) Removal of tannins and polyhydroxy phenols by electro-chemical techniques. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80:1188– 1197.
- 107. Niaounakis M. and Halvadakis C. P. (2004) Olive-Mill Waste Management: Literature Review and Patent Survey. Typothito-George Dardanos, Athens, Greece.
- Ntaikou I., Kourmentza C., Koutrouli E. C., Stamatelatou K., Zampraka A., Kornaros M. and Lyberatos
 G. (2009) Exploitation of olive mill wastewater for combined biohydrogen and biopolymers production. *Bioresource Technology* 100:3724-3730.
- 109. O' Connor O. A. and Young L. Y. (1989) Toxicity and anaerobic biodegradability of substituted phenols under methanogenic conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8: 853-862.
- Obied H. K., Allen M. S., Bedgood D. R., Prenzler P. D., Robards K. and Stockmann R. (2005) Bioactivity and Analysis of Biophenols Recovered from Olive Mill Waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 823-837.
- 111. Owen W. F., Stuckey D. C., Healy J. B., Young L. Y. and McCarty P. L. (1979) Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research* 13:485-492.
- 112. Panizza M. and Cerisola G. (2006) Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water. Research.* 40: 1179 1184.
- 113. Panizza M., Brillas E. and Comninellis Ch. (2008) Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *J. Environ. Eng. Manage*. 18(3) : 139-153.

- 114. Panizza M., Michaud P. A., Cerisola G. and Comninellis Ch. (2001) Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron –doped diamond electrodes:Prediction of Specific energy consumption and electrode area. *Electrochemistry Communications* 3:336-339.
- 115. Paraskeva P. and Diamadopoulos E. (2006) Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81:1475-1485.
- 116. Park Y., Skelland A.H.P., Forney L. J. and Kim J.-H. (2006) Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process. *Water Research* 40:1763 1772.
- 117. Pereira M.A., Pires O.C., Mota M.and Alves M.M. (2005) Anaerobic Biodegradation of Oleic and Palmitic Acids: Evidence of Mass Transfer Limitations Caused by Long Chain Fatty Acid Accumulation onto the Anaerobic Sludge. *Biotechnology and Bioengineering* 92 1:15-23.
- 118. Porpatham E., Ramesh A. and Nagalingam B. (2008) Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as a fuel for a spark ignition engine. *Fuel* 87:1651–1659.
- Raposo F., Borja R., Sanchez E. and Martin A. (2005) A kinetic evaluation of the anaerobic digestion of two – phase olive mill effluent in batch reactors. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80: 241-250.
- 120. Raposo F., Borja R., Sanchez E., Martin M. A., Martin A. (2003) Inhibition kinetics of overall substrate and phenolics removals during the anaerobic digestion of two-phase olive mill effluents (TPOME) in suspended and immobilized cell reactors. *Process Biochemistry* 39:425-435.
- 121. Reeve J. N., Nolling J., Morgan R. M. and Smith D. R. (1997) MINIREVIEW Methanogenesis: Genes, Genomes, and Who's on First? *Journal Of Bacteriology* 179, 19: 5975-5986.
- Rizzi A., Zucchi M., Borin S., Marzorati M., Sorlini C. and Daffonchio D. (2006) Response of methanogen populations to organic load increase during anaerobic digestion of olive mill wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81:1556–1562.
- 123. Robles A., Lucas R., Alvarez de Cienfuegos G., Galvez A. (2000) Biomass production and detoxifcation of wastewaters from the olive oil industry by strains of *Penicillium* isolated from wastewater disposal ponds. *Bioresource Technology* 74 : 217-221.
- 124. Roig A., Cayuela M. L. and Sanzez-Monedero M. A. (2006) An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management* 26:260-269.
- 125. S'habou R., Zairi M., Kallel A., Aydi A. and Dhia H. B. (2009) Assessing the effect of an olive mill wastewater evaporation pond in Sousse, Tunisia. *Environ Geol* 58:679–686.
- 126. Sabbah I., Marsook T., Basheer S., (2004) The effect of pretreatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems. *Process Biochemistry* 39 1947-1951.
- 127. Sabbah I., Yazbak A., Haj J., Saliba A. and Basheer S. (2005) Biomass selection for optimal anaerobic treatment of olive mill wastewater. *Environmental Technology* 26: 47-54.
- 128. Santi C.A., Cortes S., D'Acqui L. P., Sparvoli E. and Pushparaj B. (2008) Reduction of organic pollutants in Olive Mill Wastewater by using different mineral substrates as adsorbents. *Bioresource Technology* 99:1945–1951.
- 129. Sarika, Kalogerakis N., Mantzavinos D. (2005) Treatment of olive mill effluents Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes. *Environment International* 31:297–304.

- 130. Sayadi S., Allouche N., Jaoua M., Aloui F. (2000) Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment. *Process Biochemistry* 35:725–735.
- 131. Schink B. (1997) Energetics of Syntrophic Cooperation in Methanogenic Degradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 61 2: 262–280.
- Servili M., Esposto S., Fabiani, R. Urbani S., Taticchi A., Mariucci F., Selvaggini R. and Montedoro G.
 F. (2009) Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure. *Inflammopharmacology* 17 2: 76-84.
- 133. Shelton D. R. and Tiedje J. M. (1984) General method for determining anaerobic biodegradation potential. *Applied and Eenvironmental Microbiology* 47 4:850-857.
- 134. Sierra Alvarez R. and Lettinga G. (1991) The effect of aromatic structure on the inhibition of acetoclastic methanogenesis in granular sludge. *Applied Microbiology and Biotechnology* 34:544-550.
- 135. Sierra J., Martí E., Garau M. A., Cruañas R. (2007) Effects of the agronomic use of olive oil mill wastewater: Field experiment. *Science of the Total Environment* 378:90–94.
- 136. Sierra J., Marti E., Montserrat G., Cruanas R. and Garau M. A. (2001) Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal. *The Science of the Total Environment* 279:207-214.
- Soto M., Mendez R. and Lema J. M. (1993) Methanogenic and non methanogenic activity tests. Theoretival and basis experimental set up. *War. Rea.* 27 8:1361-1376.
- 138. Stams A. J.M. (1994) Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments. *Antonie van Leeuwenhoek* 66:271-294.
- 139. Stoate C., Baldi A., Beja P., Boatman N.D., Herzon I., van Doorn A., de Snoo G.R., Rakosy L. and Ramwell C. (2009) Ecological impacts of early 21st century agricultural change in Europe – A review. *Journal of Environmental Management* 91:22–46.
- Szpyrkowicz L., Radaelli M. and Daniele S. (2005) Electrocatalysis of chlorine evolution on different materials and its influence on the performance of an electrochemical reactor for indirect oxidation of pollutants. *Catalysis Today* 100:425-429.
- 141. Tabatabaei M., Rahim R. A., Abdullah N., Wright A. D. G., Shirai Y., Sakai K., Sulaiman A. and Hassan M. A. (2010) Importance of the methanogenic archaea populations in anaerobic wastewater treatments. *Process Biochemistry* 45:1214–1225.
- 142. Taylor C. D., McBride B. C., Wolfe R. S. and Bryant M. P. (1974) Coenzyme M, Essential for Growth of a Rumen Strain of *Methanobacterium ruminantium*. *Journal of Bacteriology* 120 2:974-975.
- 143. Thauer R. K. (1998) Biochemistry of methanogenesis: a tribute to Marjory Stephenson. *Microbiology*. 144:2377-2406.
- Trichopoulou A. and Lagiou P. (1997) Healthy Traditional Mediterranean Diet: An Expression of Culture, History, and Lifestyle. *Nutrition Reviews* 55 11:383–389.
- Tsai W. T., Chou Y.H., Chang Y.M. (2004) Progress in energy utilization from agrowastes in Taiwan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 8:461–481.
- 146. Un U. T., Altay U., Koparal A. S. and Ogutveren U. B. (2008) Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. *Chemical Engineering Journal* 139:445-452.
- 147. Vertes A. A., Qureshi N., Blaschek H. P. and Yukawa H. (2010) Biomass to Biofuels:Strategies for Global Industries John Wiley & Sons, Ltd

- Vitolo S., Petarca L., Bresci B. (1999) Treatment of olive oil industry wastes. *BioresourceTechnology* 67:129-137.
- 149. Vyrides I. and Stuckey D. C. (2009) Adaptation of anaerobic biomass to saline conditions: Role of compatible solutes and extracellular polysaccharides. *Enzyme and Microbial Technology* 44:46–51.
- 150. Ward A.J., Hobbs P. J., Holliman P. J. and Jones D. L. (2008) Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology* 99: 7928–7940.
- Weiland P. (2010) Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85: 849–860.
- 152. Wu Y., Lerner D. N., Banwart S. A., Thornton S. F., and Pickup R. W. (2006) Persistence of Fermentative Process to Phenolic Toxicity in Groundwater. *Journal of Environmental Quality* 35:2021– 2025.
- 153. Yentekakis I.V., Goula G. and Papadam T. (2006) A Novel Biogas Fueled SOFC Aided Processfor Direct Production of Electricity from Wastewater Treatment: Comparison of the Performance of High and Intermediate Temperature SOFCs. *Lecture Series on Computer and Computational Sciences* 7:624-628.
- 154. Yentekakis I.V., Papadam T. and Goula G. (2008) Electricity Production from Wastewater Treatment via a Novel Biogas-SOFC Aided Process. *Solid States Ionics* 179: 1521-1525.
- 155. Young L. Y. and Rivera M. D. (1985) Methanogenic degradation of four phenolic compounds. *Water Research* 19 10:1125-1132.
- 156. Zenjari B., El Hajjouji H., Baddi G. Ait, Bailly J.-R., Revel J.-C., Nejmeddine A. and Hafidi M. (2006) Eliminating toxic compounds by composting olive mill wastewater–straw mixtures. *Journal of Hazardous Materials* A138:433–437.
- 157. Zhang T., Ke S. Z. and Fang H. P. (2005) Microbial characteristics of a methanogenic phenol-degrading sludge. *Water Science and Technology* 52 1-2: 73-78.
- 158. Zouari N. (1998) Decoloration of olive oil mill effluent by physical and chemical treatment prior to anaerobic digestion. *J. Chem. Tech. Biotechnol* 73:297-303.
- 159. Zouari N. and Ellouz R. (1996) Toxic Effect of Coloured Olive Compounds on the Anaerobic Digestion of Olive Oil Mill Effluent in UASB-like Reactors. *J. Chem. Tech. Biotechnol* 66:414-420.
- 160. (2010) Editorial Anaerobic digestion: An intriguing long history in China Waste Management 30:549-550.
 - 1. Κολιάης Σ. (2001) Μικροβιολογία. UNIVERSITY STUDIO PRESS ΑΕ, Θεσσαλονίκη
 - 2. Κολύβα Μαχαίρα Φ., Μπόρα Σέντα Ε. (1998) Στατιστική Θεωρία Εφαρμογές. Εκδόσεις ΖΗΤΗ
 - 3. ΟΔΗΓΙΑ 2003/30/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 8ης Μαΐου 2003 σχετικά με την προώθηση της χρήσης βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για τις μεταφορές. Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης. L 123:42-46.

- Παπαδάμ Θ. (2009) Διδακτορική Διατριβή: Ανάπτυξη καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου για την εσωτερική αναμόρφωση βιοαερίου με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Βιβλιοθήκη Πολυτεχνείο Κρήτης
- 1. <u>http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium119.pdf</u>
- 2. <u>http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium320.pdf</u>
- 3. <u>http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium141.pdf</u>
- 4. Food and Agriculture Organisation (2007) FAOSTAT database. <u>http://faostat.fao.org/</u>
- 5. Food and Agriculture Organisation (2008) FAOSTAT database. <u>http://faostat.fao.org/</u>
- IMPEL (2003) IMPEL Olive Oil Project Report. European Union Network for the implementation and enforcement of Environmental Law. <u>http://impel.eu/wp-content/uploads/2010/02/2003-03-olive-oil-FINAL-REPORT.pdf</u>