



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτροχημική οξείδωση



Μαρίνα Γκότση

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Επιβλέπων Καθηγητής: Ν. Καλογεράκης

Χανιά, Νοέμβριος 2004

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, με θέμα «Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτροχημική οξειδωση», εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας, του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική» κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2003-2004.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Νίκο Καλογεράκη για την υπόδειξη του θέματος, την καθοδήγησή του και την άριστη συνεργασία μας σε όλη τη διάρκεια της μελέτης.

Ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής: τον Επίκουρο καθηγητή κ. Διονύσιο Μαντζαβίνο για τη συνεργασία και τις υποδείξεις του και την Επίκουρη καθηγήτρια κ. Ελευθερία Ψυλλάκη, για την υποστήριξη και τον χρόνο που διέθεσε για το μέρος των αναλυτικών μετρήσεων.

Επίσης την Μάγδα Χαραλαμπάκη, υποψήφια διδάκτορα, για τη βοήθεια στην ανάλυση δειγμάτων με LPME, και τις κ. Αριάδνη Παντίδου και Ροίκα Σαρίκα, για την τεχνική υποστήριξη.

Μαρίνα Γκότση

Νοέμβριος 2004

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα από τα μεγαλύτερα εμπόδια στη διάθεση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι τα φαινορικά τους συστατικά, τα οποία καθιστούν δύσκολη τη βιολογική επεξεργασία. Πολλές διαφορετικές μέθοδοι έχουν προταθεί για την επεξεργασία των αποβλήτων, καμία όμως δεν φαίνεται να αποδίδει σε μέγιστο βαθμό και με χαμηλό κόστος.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της ηλεκτροχημικής οξειδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ως διεργασία προεπεξεργασίας. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό κελλί με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir σε συνθήκες ανακυκλοφορίας. Μελετήθηκε η διάσπαση των φαινολικών ενώσεων του αποβλήτου και η μείωση του οργανικού φορτίου και του χρώματος συναρτήσει διαφόρων παραμέτρων, όπως η τάση, η περιεκτικότητα σε NaCl, η αραίωση του αποβλήτου σε νερό. Επίσης διερευνήθηκε η επίδραση της ταχύτητας διέλευσης από το ηλεκτρολυτικό κελλί και των στερεών που περιέχονται στο απόβλητο. Η ποιοτική ανάλυση του αρχικού και ενδιάμεσων δειγμάτων έγινε με εκχύλιση LPME και χρωματογραφική ανάλυση σε GC-MS.

Η μέθοδος ηλεκτροχημικής οξειδωσης φαίνεται να είναι πολύ αποτελεσματική ως προεπεξεργασία του αποβλήτου, με σκοπό τη μετέπειτα βιολογική επεξεργασία, καθώς οδηγεί στην πλήρη διάσπαση των φαινολικών ενώσεων και στον αποχρωματισμό του αποβλήτου. Σε απόβλητο με αραίωση σε νερό 1:20, περιεκτικότητα σε NaCl 4% (w/v) και εφαρμοζόμενη τάση 9V, οι φαινόλες διασπάστηκαν σε 15 λεπτά, με πλήρη αποχρωματισμό και παράλληλη μείωση του COD ίση με 14%. Η αντίστοιχη κατανάλωση ενέργειας ήταν 0,042 kWh.

Η εκχύλιση με LPME με διαλύτη τολουόλιο αποδείχθηκε επίσης πολύ κατάλληλη για την μελέτη των δειγμάτων. Η χρωματογραφική ανάλυση απέδειξε την παραγωγή χλωριωμένων αρωματικών και αλειφατικών ενώσεων κατά την ηλεκτρόλυση, οι οποίες πιθανόν είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς της βιολογικής επεξεργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	III
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	IV
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2
1.1 Η παραγωγή ελαιολάδου.....	2
1.2 Μέγεθος και κατανομή της παραγωγής.....	4
1.3 Διαδικασία παραγωγής.....	6
1.3.1 Παραδοσιακά πιεστήρια.....	8
1.3.2 Διαχωριστήρες τριών φάσεων.....	9
1.3.3 Διαχωριστήρες δύο φάσεων.....	9
1.3.4 Σύγκριση τεχνολογιών.....	11
1.3.5 Άλλες μέθοδοι.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ.....	15
2.1 Σύσταση και χαρακτηριστικά υγρού αποβλήτου.....	15
2.1.1 Φαινολικές ενώσεις.....	17
2.1.2 Άλλες οργανικές ενώσεις.....	21
2.1.3 Ανόργανες ενώσεις.....	21
2.1.4 Χρώμα του αποβλήτου.....	21
2.2 Επίδραση της γήρανσης.....	22
2.3 Νομοθεσία και πολιτική για τα απόβλητα.....	23
2.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τοξικότητα.....	26
2.4.1 Αποχρωματισμός των φυσικών νερών.....	26
2.4.2 Ευτροφισμός.....	26
2.4.3 Τοξικότητα σε οργανισμούς.....	27
2.4.4 Ποιότητα εδάφους.....	28
2.4.5 Αδιαπέραστο στρώμα.....	29
2.4.6 Φυτοτοξικότητα.....	29
2.4.7 Οσμές.....	29
2.5 Ελαχιστοποίηση της ποσότητας των αποβλήτων.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	31
3.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ.....	31
3.1.1 Ιζηματοποίηση.....	31
3.1.2 Διήθηση.....	32
3.1.3 Φυγοκέντρωση.....	32
3.1.4 Επίπλευση.....	33
3.1.5 Διαχωρισμός με μεμβράνες.....	34
3.1.6 Αραίωση.....	34
3.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ.....	35
3.2.1 Συσσωμάτωση/ Κατακρήμνιση.....	35
3.2.2 Εξουδετέρωση.....	36
3.2.3 Προσρόφηση.....	37
3.2.4 Οξειδωση με όζον και υπεροξειδίο του υδρογόνου.....	37
3.2.5 Φωτοκατάλυση.....	39

3.2.6	Οξειδωση με αντιδραστήριο Fenton	39
3.2.7	Υγρή Οξειδωση.....	41
3.2.8	Ιοντοεναλλαγή	41
3.3	ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ.....	42
3.3.1	Εξάτμιση και απόσταξη	42
3.3.2	Καύση και πυρόλυση.....	43
3.3.3	Λίμνες εξάτμισης.....	44
3.4	ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ.....	45
3.4.1	Αερόβια αποικοδόμηση	46
3.4.2	Αναερόβια αποικοδόμηση	46
3.4.3	Θερμόφιλη χώνευση (Composting)	48
3.4.4	Βιο-λιπασματοποίηση.....	49
3.4.5	Εφαρμογή στο έδαφος (Land treatment)	49
3.5	Οικονομική αξιολόγηση των μεθόδων.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	54
4.1	Θεωρία της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας.....	55
4.2	Ηλεκτροοξειδωση.....	57
4.2.1	Έμμεσες διεργασίες ηλεκτροοξειδωσης	58
4.2.2	Άμεση ανοδική οξειδωση.....	60
4.2.3	Υλικά ηλεκτροδίων.....	67
4.2.4	Ενδιάμεσα παράγωγα ηλεκτροοξειδωσης	69
4.3	Ηλεκτροσυσσωμάτωση.....	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	71
5.1	Πολυφαινόλες.....	71
5.2	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο	72
5.3	Μικροεκχύλιση Υγρής Φάσης – LPME	73
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....		76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ	77
6.1	Πειραματική διάταξη	77
6.2	Χαρακτηρισμός και προεπεξεργασία δείγματος.....	78
6.3	Πειραματική διαδικασία	79
6.4	Αναλύσεις	79
6.4.1	Μέτρηση pH.....	79
6.4.2	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο – COD.....	79
6.4.3	Μέτρηση ολικών φαινολών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteau	80
6.4.4	Μέτρηση χρώματος	82
6.5	Εκχύλιση με LPME - Χρωματογραφική ανάλυση.....	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	84
7.1	Επίδραση τάσης ρεύματος.....	84
7.1.1	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο.....	85
7.1.2	Φαινόλες.....	88
7.1.3	Απόδοση ανόδου και κατανάλωση ενέργειας.....	92
7.2	Επίδραση περιεκτικότητας σε NaCl.....	94

7.2.1	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο.....	95
7.2.2	Φαινόλες.....	99
7.2.3	Απόδοση της ανόδου και κατανάλωση ενέργειας.....	100
7.3	Επίδραση παροχής της αντλίας.....	102
7.3.1	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο.....	103
7.3.2	Φαινόλες.....	104
7.4	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης.....	105
7.4.1	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο.....	106
7.4.2	Φαινόλες.....	107
7.4.3	Απόδοση ανόδου και κατανάλωση ενέργειας.....	109
7.5	Επίδραση των στερεών του αποβλήτου.....	111
7.5.1	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο.....	112
7.5.2	Φαινόλες.....	113
7.5.3	Απόδοση ανόδου και κατανάλωση ενέργειας.....	113
7.6	Χρώμα.....	115
7.7	Χρωματογραφική ανάλυση με GC-MS.....	118
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....		122
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		125

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η παραγωγή και χρήση του ελαιολάδου συνδέεται για περισσότερα από 6000 χρόνια με την ιστορία και την παράδοση των Μεσογειακών χωρών. Τα τρία τέταρτα της παγκόσμιας παραγωγής προέρχονται σήμερα από τις ευρωπαϊκές χώρες γύρω από την Μεσόγειο, όπου ο ελαιοπαραγωγικός τομέας έχει μεγάλη κοινωνική και οικονομική σημασία.

Καθώς η ζήτηση του ελαιολάδου αυξάνεται, το πρόβλημα της ρύπανσης από τα απόβλητα των ελαιοτριβείων ολοένα οξύνεται. Περισσότερα από 30 εκατομμύρια κυβικά μέτρα υγρών και στερεών αποβλήτων προκύπτουν ετησίως από την επεξεργασία της ελιάς. Οι ποσότητες και η σύστασή τους ποικίλουν σημαντικά, όμως το ρυπαντικό τους φορτίο είναι σε κάθε περίπτωση πολύ υψηλό.

Ένα από τα μεγαλύτερα εμπόδια στη διάθεση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι τα φαινορικά τους συστατικά, τα οποία καθιστούν δύσκολη τη βιολογική επεξεργασία διότι είναι τοξικά προς τους μικροοργανισμούς. Πολλές διαφορετικές μέθοδοι έχουν προταθεί, καμία όμως δεν φαίνεται να αποδίδει σε μέγιστο βαθμό και με χαμηλό κόστος. Οι ελαιοπαραγωγοί χώρες αντιμετωπίζουν μια πρόκληση για την εύρεση μιας περιβαλλοντικά ορθής και οικονομικά εφικτής λύσης για τη διάθεση των αποβλήτων.

1.1 Η παραγωγή ελαιολάδου

Το ελαιόδεντρο (*Olea europaea*) είναι ένα μικρό αειθαλές δέντρο που φύεται σχεδόν αποκλειστικά στις μεσογειακές περιοχές. Τα άνθη του δέντρου είναι μικρά και λευκά και εμφανίζονται το Μάιο ενώ τα φύλλα έχουν χαρακτηριστικά μικρό μέγεθος και ασημοπράσινο χρώμα. Η απόδοση του ελαιόδέντρου σε καρπό κυμαίνεται σε 20-70 kg ελιάς ανά δέντρο. Η απόδοση αυτή επηρεάζεται σημαντικά από ένα διετή κύκλο: τον ένα χρόνο το δέντρο κυρίως αναπτύσσεται, ενώ το δεύτερο χρόνο δίνει περισσότερο καρπό. Αυτό

έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερη παραγωγή ελαιολάδου τη μια χρονιά και λιγότερη την επόμενη.

Ο καρπός της ελιάς ωριμάζει τον Οκτώβριο, οπότε γίνεται η συγκομιδή της πράσινης επιτραπέζιας ελιάς. Η περαιτέρω ωρίμανση του καρπού συνεχίζεται μέχρι τον Δεκέμβριο, με σταδιακή αλλαγή του χρώματος του καρπού σε μαύρο. Η συγκομιδή του καρπού αυτού προορίζεται είτε για επιτραπέζιες μαύρες ελιές είτε για την παραγωγή ελαιολάδου (Azbar et al, 2004).

Ο καρπός της ελιάς αποτελείται από τρία μέρη: από τη σάρκα (pulp) σε ποσοστό 75-85% κατά βάρος, από το ενδοκάρπιο ή κουκούτσι (stone) σε ποσοστό 13-23% και τον ελαιοπυρήνα (seed) σε ποσοστό 2-3%. Η σάρκα ή μεσοκάρπιο περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό ελαίου καθώς και την ελαιοευρωπαϊνή που είναι ο βασικός γλυκοζίτης του ελαιολάδου και ευθύνεται για την αρχικά πικρή γεύση του. Το ενδοκάρπιο είναι το σκληρό εσωτερικό του καρπού μέσα στο οποίο περιέχεται ο ελαιοπυρήνας. Η σύσταση του καρπού της ελιάς φαίνεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Σύσταση των τμημάτων του ελαιοκάρπου

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

Πηγή: FAIR, 2000

1.2 Μέγεθος και κατανομή της παραγωγής

Η παραγωγή του ελαιολάδου εντοπίζεται κυρίως στις μεσογειακές χώρες, που είναι υπεύθυνες για το 95% της παγκόσμιας παραγωγής, η οποία εκτιμάται σε 2,5 εκατομμύρια τόνους ανά έτος (FAOSTAT, 2002). Οι κύριοι παραγωγοί είναι η Ισπανία, η Ιταλία, η Ελλάδα, η Πορτογαλία και η Τυνησία. (Πίνακας 2). Ακολουθούν η Γαλλία, η Κύπρος και η Κροατία. Στις παραπάνω χώρες παράγονται ανά έτος περίπου 11 εκατομμύρια τόνοι ελιάς ετησίως. Η κατανομή της παραγωγής ανά χώρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Το εποχιακό ρυπαντικό φορτίο της παραγωγής ελαιολάδου αντιστοιχεί σε αυτό 22 εκατομμυρίων ανθρώπων το χρόνο, καθώς το COD του αποβλήτου των ελαιοτριβείων είναι περίπου 80 g l⁻¹ και ο όγκος του αποτελεί το 80% του όγκου της εισερχόμενης ροής ελιάς (Aktas et al., 2001).

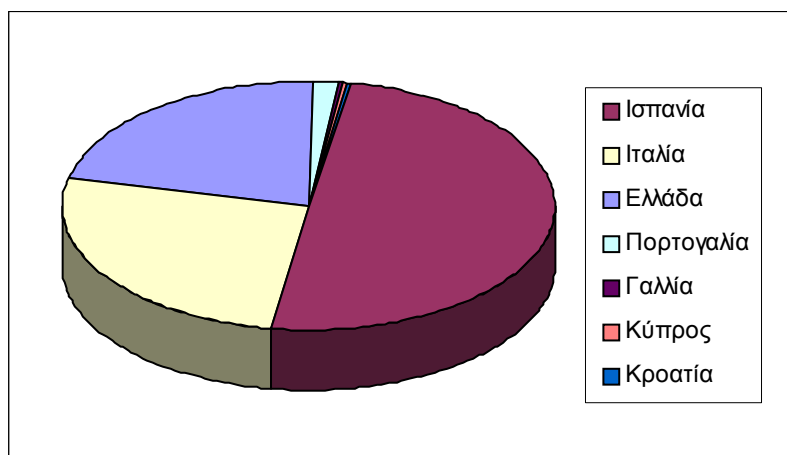
Πίνακας 2: Παραγωγή ελιάς και ελαιολάδου στις μεγαλύτερες παραγωγούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης, το έτος 2002

Χώρα	Παραγωγή ελιάς (t)	Παραγωγή ελαιολάδου (t)	Καλλιεργούμενη περιοχή (ha)
Ισπανία	5 040 100	964 400	2 300 000
Ιταλία	2 600 000	475 000	1 145 000
Ελλάδα	2 400 000	420 000	765 000
Πορτογαλία	320 000	35 000	16 000

Πηγή: FAOSTAT, 2002

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση υπάρχουν περίπου 2.000.000 εταιρείες που σχετίζονται με την παραγωγή ελαιολάδου και ελιών. Τα ελαιοτριβεία είναι γενικά μικρομεσαίες επιχειρήσεις σε όλες τις χώρες εκτός της Ισπανίας. Ο αριθμός των ελαιοτριβείων στην Ιταλία, την Ελλάδα και την Πορτογαλία ξεπερνά αυτόν της Ισπανίας (Ανδαλουσία).

Σχήμα 1: Παραγωγή ελαιολάδου ανά χώρα.



Πηγή: Impel (2003)

Ο αριθμός των πυρηνελαιουργείων είναι σημαντικά μικρότερος από τον αριθμό των ελαιουργείων σε κάθε χώρα, και κυμαίνεται από 30-50 (Πίνακας 3). Το ποσοστό των μεγάλων μονάδων είναι υψηλότερο σε σχέση με τα ελαιουργεία, όμως και εδώ υπερτερεί ο αριθμός των μικρομεσαίων επιχειρήσεων. Μόνο στην Πορτογαλία το 75% των μονάδων χαρακτηρίζονται ως μεγάλες.

Πίνακας 3: Μεγέθη του ελαιοπαραγωγικού τομέα στην Ευρώπη.

Χώρα	Ελαιοτριβεία	Πυρηνελαι- ουργεία	Παραγωγή ελαιολάδου (t/έτος)	Παραγωγή πυρηνελαίου (t/έτος)
Ισπανία *	837	43 (μεγάλα: 11)	900 000- 1 100 000	115 000
Ιταλία	6 000 (μεγάλα: 600)	45	550 000- 850 000	300 000
Ελλάδα	2 700 (μεγάλα: 20)	50 (ενεργά: 32 μεγάλα: 10)	300 000- 450 000	25 000-40 000
Πορτογαλία	902 (μεγάλα: 99)	12 (μεγάλα: 9)	30 000- 35 000	2 625

* Τα δεδομένα αναφέρονται μόνο στην Ανδαλουσία (όπου παράγεται το 80-90% της συνολικής ισπανικής παραγωγής). Πηγή: IMPEL, 2003

1.3 Διαδικασία παραγωγής

Η διαδικασία εξαγωγής του ελαιολάδου μπορεί να χωρισθεί σε 7 βήματα (FiW, 1999).

1. Συγκομιδή

Οι ελιές μαζεύονται και αποθηκεύονται συνήθως στην αυλή του ελαιουργείου σε κάδους συλλογής. Το στάδιο αυτό επιτρέπει την εκτίμηση της ποιότητας και της απόδοσης της σοδειάς.

2. Πλύση των καρπών και απομάκρυνση στερεών σωμάτων

Οι ελιές μεταφέρονται κατά φορτία σε ένα χωνί και μεταφέρονται μέσω ιμάντα σε μια συσκευή απομάκρυνσης των κομματιών ξύλου, των φύλων και άλλων ανεπιθύμητων στερεών. Ακολουθεί πλύση σε ειδική εγκατάσταση. Σε μερικές εγκαταστάσεις το νερό πλύσης ανακυκλώνεται στη διεργασία, μετά την ιζηματοποίηση των στερεών ή μετά τη διήθηση. Η πλύση γίνεται με τη βοήθεια τυμπάνων, κοσκίνων, υδροπνευματικού εξοπλισμού ή με διάβρεξη. Για την πλύση απαιτούνται 100-120 λίτρα νερού για 1000 kg ελιών.

3. Άλεση

Μέσω μιας διάτρητης παλλόμενης επιφάνειας, οι ελιές μεταφέρονται σε ένα χωνί και στη συνέχεια μέσω κοχλιωτής αντλίας καταλήγουν σε μια συσκευή άλεσης. Οι ελιές αλέθονται μαζί με το κουκούτσι τους και ανακατεύονται σχηματίζοντας έναν ομογενή πολτό. Η διεργασία αυτή γίνεται είτε ασυνεχώς, σε μύλους με πέτρες, είτε συνεχώς, σε μεταλλικούς μύλους. Σε εγκαταστάσεις συνεχούς διεργασίας, χρησιμοποιούνται επίσης μύλοι με επικρουστήρες, όπου λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα η άλεση και η μάλαξη. Εάν οι ελιές είναι παγωμένες ή πολύ ξηρές, μια μικρή ποσότητα νερού προστίθεται σε αυτό το στάδιο.

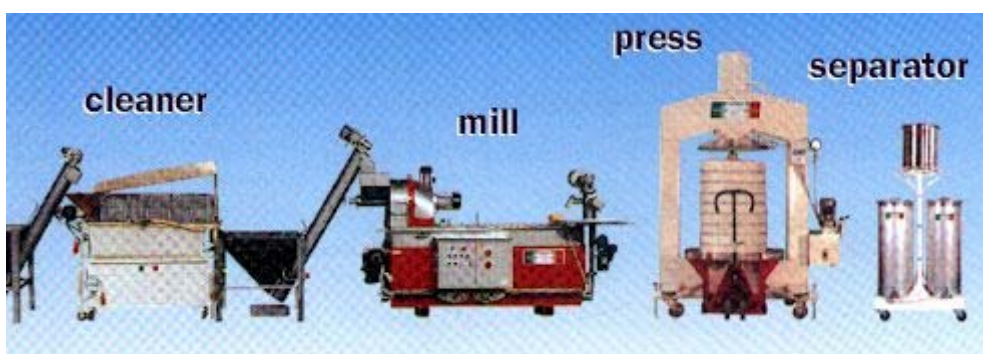
4. Μάλαξη

Στους μαλακτῆρες ο πολτός αναμιγνύεται μετά από προσθήκη ζεστού νερού. Για την περαιτέρω διάλυση των κυτταρικών τοιχωμάτων και τη δημιουργία μεγαλύτερων σταγονιδίων ελαίου, ακολουθεί ισχυρή ανάδευση ή μάλαξη. Συνήθως στο στάδιο αυτό προστίθεται αλάτι, με σκοπό την αύξηση

της οσμωτικής πίεσης και άρα την ευκολότερη διάλυση του κυτταρικού τοιχώματος και το διαχωρισμό του ελαίου από το νερό. Η μάλαξη επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, ενώ για την εξαγωγή του ελαίου στις φυγοκέντρους, ο πολτός θερμαίνεται μέχρι τους 35-40 °C για να διευκολύνει τη διεργασία.

5. Παραλαβή ελαιολάδου

Μέσω μιας κοχλιωτής αντλίας, ο πολτός μεταφέρεται σε διαχωριστήρα (decanter) δύο ή τριών φάσεων. Στις μικρές μονάδες, η παραλαβή του ελαίου γίνεται ακόμα με την παραδοσιακή μέθοδο της πίεσης. Πιο σύγχρονα είναι τα συστήματα διαχωριστήρων 2 ή 3 φάσεων. Η ενεργειακή απαίτηση για τα παραδοσιακά συστήματα πίεσης είναι 40-63 kWh/ τόνο επεξεργασμένης ελιάς ενώ για τα συστήματα με διαχωριστήρα 3 φάσεων είναι 90-117 kWh.



Εικόνα 1: Διάταξη μηχανημάτων για την παραλαβή του ελαιολάδου.

6. Διαύγαση ελαίου

Το ακάθαρο έλαιο ρέει πάνω από μια δονούμενη επιφάνεια, όπου μειώνεται το περιεχόμενό του σε αδιάλυτα στερεά. Για να διευκολυνθεί ο διαχωρισμός των μικρών ποσοτήτων ακάθαρτου νερού και κάποιων αιωρούμενων στερεών από το λάδι, προστίθενται 10-15 λίτρα νερού ανά 100 kg ελαίου μετά τη φυγοκέντρηση. Κατόπιν το μίγμα αντλείται σε μια φυγόκεντρο όπου διαχωρίζεται εκ νέου το λάδι από το νερό. Το υδατικό απόβλητο προστίθεται στο ρεύμα νερού που έχει προκύψει από το διαχωριστήρα και οδηγούνται μαζί σε μια δεξαμενή ιζηματοποίησης. Στις πολύ μικρές εγκαταστάσεις, η διαύγαση του ελαίου περιλαμβάνει μόνο ιζηματοποίηση.

7. Παραλαβή υπολειμματικού ελαίου από το απόβλητο

Το υδατικό απόβλητο περιέχει μέχρι και 6% υπολειμματικού ελαίου. Σε εξειδικευμένες εγκαταστάσεις, το έλαιο αυτό μπορεί να εξαχθεί με τη χρήση διαλυτών. Σε ορισμένα ελαιοτριβεία το απόβλητο, αφού ξηρανθεί, χρησιμοποιείται άμεσα ως καύσιμο, για τη θέρμανση του νερού της διεργασίας. Το στερεό απόβλητο περιέχει υπολειμματικό έλαιο, το οποίο μπορεί να ανακτηθεί σε άλλη εγκατάσταση (πυρηνελαιουργείο). Μετά την αφαίρεση του ελαίου το στερεό υπόλειμμα καίγεται ενώ το λάδι πωλείται για την παραγωγή σαπουνιού ή ακόμα και ως εδώδιμο, εάν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του το επιτρέπουν.

1.3.1 Παραδοσιακά πιεστήρια

Η παραδοσιακή διαδικασία της εξαγωγής ελαιολάδου με πίεση είναι ασυνεχής (batch). Οι ελιές αλέθονται σε πέτρινους μύλους, συχνά χωρίς να έχει προηγηθεί πλύση. Η άλεση γίνεται με τη βοήθεια ενός κυλινδρικού μύλου που αποτελείται από κωνικές πέτρες και κυλάει πάνω σε μια πλάκα. Ο πολτός αλέθεται περαιτέρω σε ειδικούς μύλους για την αύξηση του μεγέθους των σταγονιδίων ελαίου.

Κατόπιν ο πολτός περνά από στήλες πλαισίων καλυμμένων με ύφασμα, όπου υφίσταται υδραυλική πίεση 300-500 kg/cm². Από μια διάτρητη ακίδα στο κέντρο των πλαισίων ή από τα πλάγια των πλαισίων ρέει το μίγμα ελαίου-υγρού, το οποίο διαχωρίζεται έτσι από τα στερεά. Είναι δυνατή η διαδοχική πίεση σε περισσότερες από μια πρέσες. Σε αυτή την περίπτωση, η δεύτερη πρέσα χρησιμοποιεί ασκεί περίπου τη μισή πίεση από αυτή της πρώτης. Ακολουθεί ιζηματοποίηση και φυγοκέντρηση για το διαχωρισμό του ελαίου από το απόβλητο νερό.

Η διαδικασία εξαγωγής του ελαιολάδου με πίεση δεν απαιτεί την προσθήκη νερού στην ελαιόπαστα. Σε περιπτώσεις όμως που παρατηρείται δυσκολία στο διαχωρισμό του ελαίου από τις άλλες φάσεις, είναι δυνατή η προσθήκη μικρών ποσοτήτων νερού (3-5 λίτρα ανά 100 κιλά ελιών) κατά τη διάρκεια της άλεσης και της μάλαξης.

1.3.2 Διαχωριστήρες τριών φάσεων

Η διαδικασία διαχωρισμού του ελαιολάδου με φυγοκέντρηση αναπτύχθηκε αρχικά σε σύστημα από όπου προκύπτουν τρεις φάσεις. Πρόκειται για συνεχή διεργασία που εφαρμόζεται κυρίως στα μεγάλα ελαιοτριβεία. Οι ελιές οδηγούνται σε επικρουστικό μύλο όπου αλέθονται μαζί με τα κουκούτσια τους. Απαιτείται καλή μηχανική καταπόνηση αλλά πρέπει να αποφευχθεί η γαλακτοματοποίηση. Οι αλεσμένες ελιές εισέρχονται στον μαλακτήρα, όπου γίνεται προσθήκη ζεστού νερού και η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι 35 °C. Η μάλαξη ταυτόχρονα με αύξηση της θερμοκρασίας οδηγούν σε κατάρρευση των κυτταρικών τοιχωμάτων των συστατικών της ελαιόπαστας.

Κατόπιν η ελαιόπαστα, αραιωμένη με νερό, εισέρχεται στο διαχωριστήρα (decanter) όπου περιστρέφεται με πολύ μεγάλη ταχύτητα σε οριζόντια φυγόκεντρο. Καθώς το ιξώδες του πολτού είναι καθοριστικό για το αποτέλεσμα του διαχωρισμού με φυγοκέντρηση, προστίθεται ζεστό νερό θερμοκρασίας 40 °C. Ο όγκος του προστιθέμενου νερού εξαρτάται από το βαθμό ωρίμανσης των ελιών και κυμαίνεται από 0,5 έως 11 λίτρα ανά κιλό ελιάς.

Προκύπτουν τρία ρεύματα: το ελαιόλαδο, που αποτελεί το τελικό προϊόν, το απόβλητο νερό και το στερεό απόβλητο ή πυρήνας, που αποτελείται από τα κουκούτσια, το φλοιό και το υπόλειμμα του καρπού. Ο πυρήνας, που περιέχει ακόμα περίπου 50% νερό, απομακρύνεται από μεταφορική ταινία για περαιτέρω επεξεργασία. Οι υγρές φάσεις οδηγούνται σε δονούμενες επιφάνειες για τον διαχωρισμό των στερεών που περιέχουν. Το λάδι οδηγείται σε δεύτερο διαχωριστήρα, όπου μειώνεται στο ελάχιστο το περιεχόμενο νερό και τα υπολείμματα στερεών. Τα ρεύματα αποβλήτων που προκύπτουν από τους δεύτερους διαχωριστήρες οδηγούνται σε δεξαμενές καθίζησης.

1.3.3 Διαχωριστήρες δύο φάσεων

Στις αρχές της δεκαετίας του 90, εμφανίστηκαν στην αγορά οι διαχωριστήρες δύο φάσεων. Τα συστήματα αυτά ελαχιστοποιούν την παραγωγή υγρού αποβλήτου, εφόσον δεν προστίθεται καθόλου νερό και

υπάρχει μόνο ένα είδος υπολείμματος που προκύπτει από τη διεργασία. Το υγρό και το στερεό υπόλειμμα παράγονται δηλαδή ως ένα ενιαίο υπόλειμμα, το οποίο είναι πιο υγρό από αυτό του διαχωριστήρα τριών φάσεων και περιέχει λιγότερο λάδι.

Ο ελαιοπολτός εισέρχεται μετά το μαλακτήρα σε μια ελικοειδή φυγόκεντρο, όπου διαχωρίζεται σε λάδι και σε ένα μίγμα υγρών και στερεών. Το σύστημα αποτελεί τροποποίηση της οριζόντιας φυγοκέντρου των τριών φάσεων. Κατά την επεξεργασία φρέσκων ελιών, δεν απαιτείται η προσθήκη επιπλέον νερού για τη διεργασία διαχωρισμού. Το προκύπτον μίγμα αποβλήτων είναι περίπου 800 kg ανά τόνο επεξεργαζόμενων ελιών. Το μίγμα αυτό περιέχει συνήθως 2,5 – 3,5% υπολειμματικού ελαίου και 60% νερού.

Το λάδι που βγαίνει από τον διαχωριστήρα ρέει πάνω από μια δονούμενη επιφάνεια, για την απομάκρυνση των λεπτών και αδιάλυτων σωματιδίων, και από ένα διαχωριστήρα εξευγενισμού, δηλαδή μια κάθετη φυγόκεντρο που διαχωρίζει τα μη αναμίξιμα υγρά άρα και τα διαλυμένα στερεά. Για τον εξευγενισμό του λαδιού προστίθεται περίπου 5% ζεστό νερό.

Πλεονεκτήματα του διαχωρισμού δυο φάσεων

- ✓ Η κατανάλωση νερού είναι σημαντικά μικρότερη και η ποσότητα του παραγόμενου αποβλήτου είναι 6 με 7 φορές μικρότερη.
- ✓ Στον διαχωρισμό δυο φάσεων δεν απαιτείται δεύτερη φυγόκεντρος για την επεξεργασία του ρεύματος νερού.
- ✓ Η κατασκευή της φυγοκέντρου δυο φάσεων είναι πιο απλή και άρα περισσότερο αξιόπιστη κατά τη χρήση σε σχέση με το διαχωριστήρα τριών φάσεων.
- ✓ Κατά την λειτουργία της φυγοκέντρου δυο φάσεων, δεν υπάρχει κίνδυνος ανάμιξης του διαχωρισμένου ελαίου με το νερό.
- ✓ Η απόδοση σε έλαιο της φυγοκέντρου τριών φάσεων είναι μικρότερη, διότι μεγαλύτερο μέρος λαδιού κατακρατείται στο στερεό υπόλειμμα, από ότι στο υδαρές υπόλειμμα της διεργασίας δυο φάσεων.
- ✓ Ο ρυθμός παραγωγής λαδιού στις φυγοκέντρος δυο φάσεων είναι μεγαλύτερος, καθώς δεν απαιτείται προσθήκη νερού για την παραγωγή του

πολού. Η ενεργειακή κατανάλωση είναι επίσης μικρότερη λόγω της μικρότερης παροχής στην επεξεργασία.

✓ Η ποιότητα του λαδιού και η αντίσταση σε οξειδωτικές διεργασίες είναι μεγαλύτερη στα συστήματα δυο φάσεων.

✓ Το κόστος λειτουργίας είναι μικρότερο (FiW, 1999).

✓ Το COD και το BOD₅ των αποβλήτων είναι πολύ χαμηλότερα στα συστήματα δυο φάσεων (Μαλακός, 1999).

✓ Το απόβλητο των δυο φάσεων είναι λιγότερο όξινο και περιέχει σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις φαινολών.

Μειονεκτήματα του διαχωρισμού 2 φάσεων

✗ Το απόβλητο που παράγεται είναι περισσότερο παχύρρευστο και η διαχείρισή του είναι πιο δύσκολη. Το πρόβλημα μετατίθεται ουσιαστικά στα πυρηνελαιουργεία, όπου αντί για τον πυρήνα των τριών φάσεων, πρέπει να επεξεργασθεί ένα ημιστερεό απόβλητο με μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό.

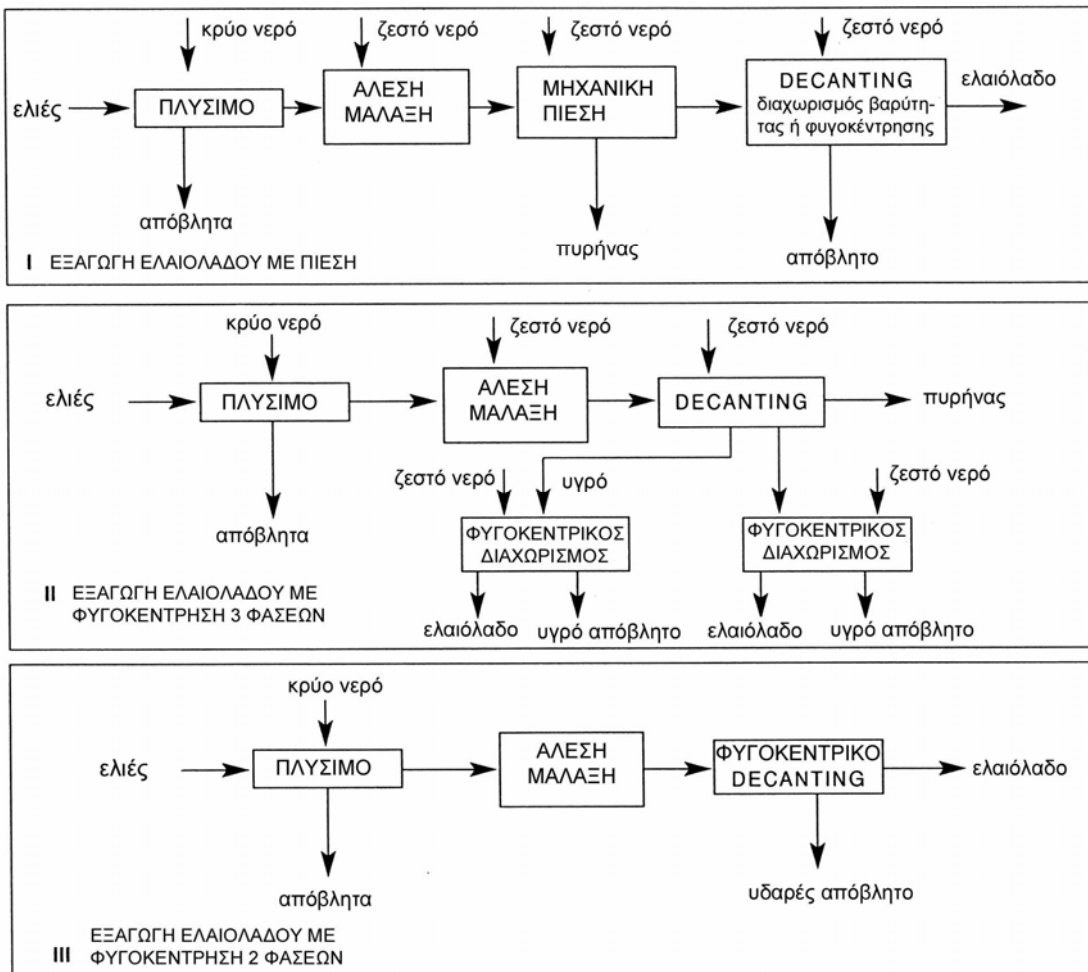
✗ Η διαδικασία αφαίρεσης του λαδιού που υπάρχει στο απόβλητο, για την παραγωγή πυρηνελαίου είναι λιγότερο επικερδής, λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας του σε έλαιο. Επιπλέον απαιτείται μεγάλη ενεργειακή κατανάλωση για την ξήρανση του αποβλήτου.

1.3.4 Σύγκριση τεχνολογιών

Οι τρεις τεχνολογίες παρουσιάζονται συγκριτικά στο Σχήμα 2. Από τα παραδοσιακά πιεστήρια και τη φυγοκέντρηση 3 φάσεων προκύπτει ένα υγρό απόβλητο και ένα στερεό υπόλειμμα (πυρήνας). Αντίθετα από τη φυγοκέντρηση 2 φάσεων προκύπτει ένα και μόνο απόβλητο, το οποίο είναι ένα πολύ πυκνό ρευστό.

Τα παραδοσιακά πιεστήρια χρησιμοποιούν μικρές ποσότητες νερού αλλά παράγουν απόβλητα με υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των συνεχών διεργασιών με φυγοκέντρηση είναι: η αυξημένη παραγωγή, το μειωμένο κόστος ανθρώπινου δυναμικού, η καλύτερη ποιότητα ελαιολάδου, καλύτερος έλεγχος της διεργασίας και δυνατότητα αυτοματισμού. Οι εισερχόμενες και εξερχόμενες ποσότητες στα τρία είδη διεργασιών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Σχήμα 2: Συστήματα παραγωγής ελαιολάδου



Πηγή: προσαρμογή από Vlyssides et al., 1998.

Η στερεά φάση που προκύπτει από τις συνεχείς διεργασίες είναι σχετικά πλούσια σε νερό: 30-50% στο σύστημα τριών φάσεων και 60-70% στο σύστημα δυο φάσεων. Τα απόβλητα περιέχουν περίπου 2-4% υπολειμματικού ελαίου. Σε σύγκριση με τα παραδοσιακά πιεστήρια, η διεργασία με διαχωρισμό τριών φάσεων παράγει περίπου τη διπλάσια ποσότητα υγρού αποβλήτου. Αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις των συστατικών του αποβλήτου είναι διπλάσια στο απόβλητο των πιεστηρίων.

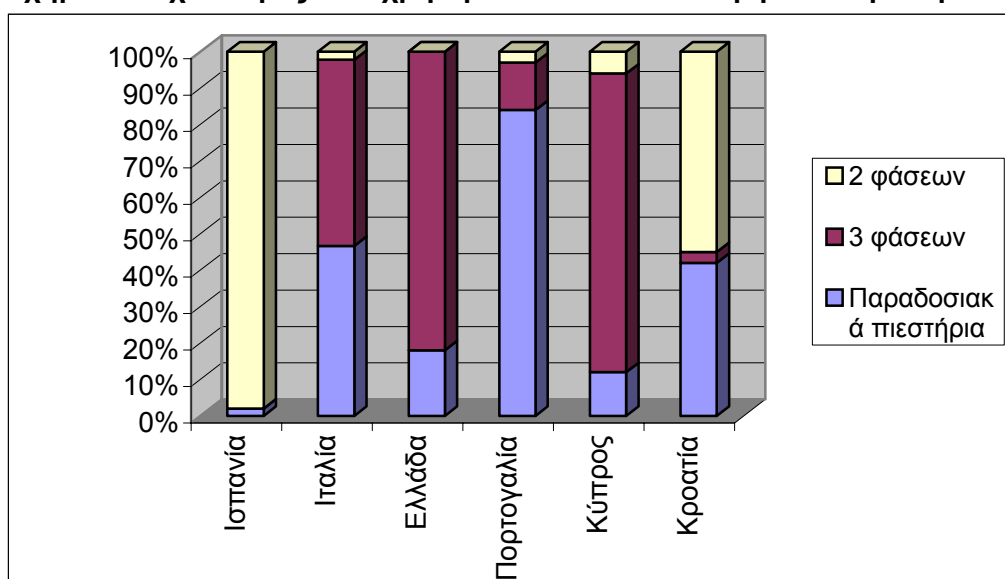
Μέχρι σήμερα, τα συστήματα δύο φάσεων έχουν εισχωρήσει κυρίως στην περιοχή της Ανδαλουσίας, στην Ισπανία. Η κατανομή των διαφόρων τεχνολογιών στις ελαιοπαραγωγούς χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης φαίνεται στο Σχήμα 3.

Πίνακας 4: Συγκριτικά δεδομένα για τις διεργασίες παραγωγής ελαιολάδου.

Μέθοδος παραγωγής	Είσοδος	Εισερχόμενες ποσότητες	Έξοδος	Εξερχόμενες ποσότητες
Παραδοσιακό πιεστήριο	Ελιές Νερό πλύσης Ενέργεια	1000 kg 0,1 – 0,12 m ³ 40 – 63 kWh	Λάδι Στερεό απόβλητο (25% H ₂ O+ 6% λάδι) Υγρό απόβλητο (≈ 88% νερό)	200 kg 400 kg 600 kg
Διαχωρισμός τριών φάσεων	Ελιές Νερό πλύσης Πόσιμο νερό για decanter Ενέργεια	1000 kg 0,1 – 0,12 m ³ 0,5 – 1 m ³ 90 – 117 kWh	Λάδι Στερεό απόβλητο (50% H ₂ O+ 4% λάδι) Υγρό απόβλητο (≈ 88% νερό)	200 kg 500 – 600 kg 1000 – 1200 kg
Διαχωρισμός δύο φάσεων	Ελιές Νερό πλύσης Ενέργεια	1000 kg 0,1 – 0,12 m ³ < 90–117 kWh	Λάδι Μικτό απόβλητο (60% H ₂ O + 3% λάδι)	200 kg 800 – 950 kg

Πηγή: FAIR, 2000

Σχήμα 3: Τεχνολογίες που χρησιμοποιούν τα ελαιοτριβεία στην Ευρώπη



1.3.5 Άλλες μέθοδοι

Κάποιες ακόμα μέθοδοι εξαγωγής ελαιολάδου, που χρησιμοποιούνται πιο σπάνια, αναφέρονται στη συνέχεια.

Επιλεκτική διήθηση (percolation process)

Η επιφανειακή τάση ανάμεσα στο ελαιόλαδο και το μέταλλο είναι διαφορετική από ότι ανάμεσα στο νερό και το μέταλλο. Στο φαινόμενο αυτό στηρίζεται η διεργασία διύλισης για την εξαγωγή του ελαιολάδου. Εάν ένα διάτρητο μεταλλικό φύλλο βυθιστεί στον ελαιοπολτό, συγκρατεί ποσότητα λαδιού χάρη στις τρύπες. Η μέθοδος στηρίζεται στη διαδοχική βύθιση στον πολτό μεταλλικών φύλλων και την αποστράγγιση του ελαίου από αυτά, με μεγάλη συχνότητα. Τέτοιες διατάξεις είναι γνωστές σαν συστήματα Sinoles.

Μηχανές που μπορούν να επεξεργασθούν μέχρι και 350 kg πολτού ανά ώρα, διαθέτουν 5120 μεταλλικά φύλλα με συνολική επιφάνεια περίπου 6000 m² και λειτουργούν σε συχνότητα 7 με 8 min⁻¹. Η διεργασία αυτή μπορεί εύκολα να αυτοματοποιηθεί. Όμως η ποσότητα του υπολείποντος ελαίου είναι τόσο υψηλή που χρησιμοποιείται μόνο σε συνδυασμό με πρέσες ή φυγοκέντρους. Η επένδυση που απαιτείται είναι υψηλή, οπότε οι διατάξεις αυτές σπάνια χρησιμοποιούνται.

Ηλεκτροφόρηση

Η μέθοδος αυτή, που μέχρι τώρα έχει αναπτυχθεί μόνο σε πειραματικό επίπεδο, περιλαμβάνει την διέλευση αραιωμένου ελαιοπολτού από δεξαμενή όπου υπόκειται άμεσα σε ηλεκτρικό ρεύμα. Το ηλεκτρικό ρεύμα προκαλεί απογαλακτοματοποίηση του ελαίου, το οποίο διαχωρίζεται με επίπλευση μετά από ορισμένο χρόνο.

Χημικός διαχωρισμός

Η χημική μέθοδος διαχωρισμού περιλαμβάνει τη διάλυση της ελαιόπαστας σε δεξαμενή που περιέχει αλκαλικό διάλυμα και θερμαίνεται με ατμογεννήτρια. Η φάση του ελαίου διαχωρίζεται μετά από παραμονή αρκετών ωρών στη δεξαμενή. Η μέθοδος αυτή έχει εγκαταλειφθεί.

Κεφάλαιο 2

Απόβλητα ελαιοτριβείων

Η βιομηχανία παραγωγής ελαιολάδου παράγει μεγάλες ποσότητες παραπροϊόντων. Εκτιμάται ότι περισσότερο από 30 εκατομμύρια τόνοι υγρών και στερεών αποβλήτων προκύπτουν ετησίως. Το στερεό απόβλητο της διεργασίας εξαγωγής ελαιολάδου (ελαιοπυρήνας) περιέχει υπολείμματα του φλοιού, του πυρήνα και της σάρκας του ελαιοκάρπου και περιεκτικότητα περίπου 25% σε νερό. Πολύ μεγάλη είναι η περιεκτικότητά του σε λιγνίνη. Ο ελαιοπυρήνας μπορεί να ξηρανθεί και να χρησιμοποιηθεί ως στερεό καύσιμο. Το κύριο σε όγκο απόβλητο είναι το υγρό παραπροϊόν της διεργασίας, η επεξεργασία και διάθεση του οποίου καθιστά μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα.

2.1 Σύσταση και χαρακτηριστικά υγρού αποβλήτου

Η σύσταση των αποβλήτων ελαιοτριβείου έχει σημαντική διακύμανση. Η ποιότητα και η ποσότητα των παραγομένων αποβλήτων εξαρτάται από:

- το είδος της διεργασίας παραγωγής ελαιολάδου
- την ποικιλία των ελιών
- τον τόπο καλλιέργειας και τις κλιματικές συνθήκες
- τη χρήση γεωργικών φαρμάκων
- το χρόνο συγκομιδής.

Τα συστατικά που συναντώνται στο απόβλητο προέρχονται από τις ελιές και το χρησιμοποιούμενο στη διεργασία νερό, είτε είναι επίκτητα κατά τη διεργασία παραγωγής. Βοηθητικοί παράγοντες σπανίως χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του ελαιολάδου, άρα η σύσταση του αποβλήτου εξαρτάται μόνο από τα συστατικά που περιέχονται στις ελιές.

Το υγρό απόβλητο των ελαιουργείων χαρακτηρίζεται από τις εξής ιδιότητες:

- Έντονο και σκούρο καφέ έως μαύρο χρώμα
- Έντονη όξινη μυρωδιά που χαρακτηρίζει αποκλειστικά το υπόλειμμα ελιάς
- Υψηλό οργανικό φορτίο και μικρή δυνατότητα βιοαποικοδόμησης
- Οξύτητα, με τιμές pH ανάμεσα σε 3 και 5,9
- Μεγάλη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες (μέχρι 80 g/l)
- Μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά (μέχρι 20 g/l).

Ο Πίνακας 5 συνοψίζει το εύρος τιμών των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν το υγρό απόβλητο 3 φάσεων, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα. Ο Πίνακας 6 παρουσιάζει την περιεκτικότητα του αποβλήτου σε διάφορες ενώσεις ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη τεχνολογία.

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά του υγρού αποβλήτου 3 φάσεων (εύρος τιμών που δίνεται από διαφορετικές πηγές)

Παράμετρος	Τιμή (g/L)
pH	3,0-5,9
COD	40-220
BOD	23-100
Ολικά Στερεά (TS)	1-102,5
Οργανικά ολικά στερεά (OTS)	16,7-81,6
Λίπη	1-23
Πολυφαινόλες	0,002-80
Πτητικά οργανικά οξέα	0,78-10
Ολικό άζωτο	0,3-1,2

Πηγή: FAIR, 2000

Πίνακας 6: Σύγκριση της σύστασης υγρών αποβλήτων από διαφορετικές τεχνολογίες.

Παράμετρος (% w/w)	Απόβλητο 2 φάσεων	Απόβλητο 3 φάσεων	Απόβλητο πιεστηρίου
Λιπίδια	4,34	0,5-2,3	0,03-10
Πρωτεΐνες	13,56-14,80		
Σάκχαρα	1,30-2,31	1,0	2-8
Ταννίνες	1,25-2,70	0,37	1
Άζωτο	2,48-3,16	0,28	2-5
Ολικά στερεά		3	12
Πολυφαινόλες		1,0-2,4	0,5

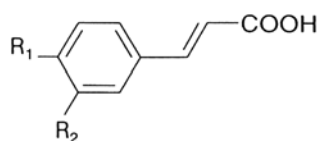
Πηγή: Azbar, 2004

Το υγρό απόβλητο είναι όξινο και περιέχει κάλιο, φωσφορούχα άλατα και οργανικές ενώσεις όπως λίπη, πρωτεΐνες, σάκχαρα, οργανικά οξέα και πολυφαινόλες. Επιπλέον περιέχει αιωρούμενη ύλη που αποτελείται από υπολείμματα του ελαιοπολτού, κολλώδεις ουσίες, πηκτίνη και λάδι σε ένα σχετικά σταθερό γαλάκτωμα. Το υγρό απόβλητο των 3 φάσεων περιέχει 83-94% νερό, 4-16% οργανική ύλη και 0,4-2,5% ανόργανη ύλη.

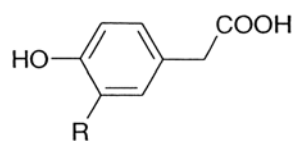
2.1.1 Φαινολικές ενώσεις

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

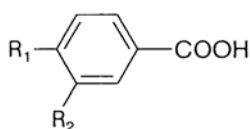
Σχήμα 4: Φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου



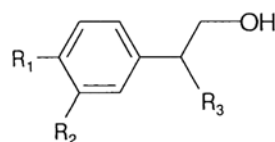
$R_1=H$ $R_2=H$ cinnamic acid
 $R_1=OH$ $R_2=H$ p-coumaric acid
 $R_1=OH$ $R_2=OH$ caffeic acid
 $R_1=OH$ $R_2=OCH_3$ ferulic acid



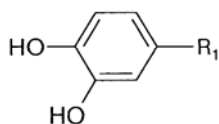
$R=H$ 4-hydroxyphenylacetic acid
 $R=OH$ 3,4-dihydroxyphenylacetic acid



$R_1=OH$ $R_2=H$ 4-hydroxybenzoic acid
 $R_1=OH$ $R_2=OH$ protocatechuic acid
 $R_1=OH$ $R_2=OCH_3$ vanillic acid



$R_1=OH$ $R_2=H$ $R_3=H$ tyrosol
 $R_1=OH$ $R_2=OH$ $R_3=H$ hydroxytyrosol
 $R_1=OH$ $R_2=OH$ $R_3=H$ 3,4-dihydroxyphenylglycol



$R_1=H$ catechol
 $R_1=CH_3$ 4-methylcatechol

Οι φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στα απόβλητα ελαιοτριβείου περιλαμβάνουν φαινολικά οξέα, φαινολικές αλκοόλες, σεκοϊριδοειδή και φλαβονοειδή. Μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες: στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα απλά φαινολικά μόρια, οι ταννίνες χαμηλού μοριακού βάρους και τα φλαβονοειδή. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι πολυφαινόλες, που προκύπτουν από τον πολυμερισμό και την αυτοοξειδωση των ενώσεων της πρώτης κατηγορίας. Πρόκειται για σκουρόχρωμα πολυμερή τα οποία προσδίδουν κυρίως το χρώμα στο απόβλητο του ελαιοτριβείου.

Το απόβλητο περιέχει σχετικά υψηλές ποσότητες φλαβονοειδών. Τα φλαβονοειδή είναι πολυμερή μόρια με διάταξη δυο βενζολικών δακτυλίων που

ενώνονται από μια ευθεία ανθρακική αλυσίδα. Τα κύρια φλαβονοειδή που απαντώνται στο υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου είναι τα: arigenin, cyaniding flavone, anthocyanin, luteolin, luteolin7-glucoside και quercetin.

Τα κύρια φαινολικά οξέα είναι το συριγκικό, το p-υδροξυφαιτυλοξικό, το βανιλλικό, το βερατρικό, το καφεϊκό, το p-κουμαρικό και το σινναμικό οξύ. Μια κατηγορία φαινολικών ενώσεων είναι τα παράγωγα του σινναμικού οξέος, όπως το καφεϊκό και το κουμαρικό οξύ, μια άλλη κατηγορία είναι τα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος, όπως το πρωτοκατεχουϊκό οξύ (protocatechuic), η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη (Σχήμα 4). Η υδροξυτυροσόλη προέρχεται από την υδρόλυση της ολευροπαΐνης κατά τη διεργασία άλεσης.

Πίνακας 7: Περιεχόμενες πολυφαινόλες σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων από διαφορετικές χώρες (Mulinacci et al., 2001)

Φαινολική ένωση	Ισπανία (mg/100 ml)	Ιταλία (mg/100 ml)	Γαλλία (mg/100 ml)	Πορτογαλία (mg/100 ml)
hydroxytyrosol	3,6	13,1	-	-
tyrosol	4,1	2,9	0,9	9,9
caffeic acid	0,4	-	-	-
elenolic acid	-	142,6	1,6	-
elenolic acid derivative	3,1	0,3	0,1	30,1
luteolin 7-O-glucoside	0,2	36,6	0,1	1,2
cinnamic acid/derivative	0,4	11,8	0,1	-
luteolin	0,5	62,3	0,1	2,7
Σύνολο	12,4	401,7	2,5	44,0

Στα απόβλητα ελαιοτριβείου έχουν ταυτοποιηθεί έως σήμερα περισσότερες από 30 φαινολικές ενώσεις, η παρουσία των οποίων είναι υπεύθυνη για την υψηλή τοξικότητά τους. Οι φαινολικές ενώσεις είναι υδατοδιαλυτές και απαντώνται κυρίως στην υδατική φάση του αποβλήτου του

ελαιοτριβείου, ενώ στο ελαιόλαδο υπάρχουν σε ποσοστό μικρότερο του 1%. Για το λόγο αυτό, το μεγαλύτερο μέρος των φαινολών που βρίσκονται στην ελαιόπαστα καταλήγουν στα υγρά απόβλητα. Οι συνήθεις συγκεντρώσεις τους στα απόβλητα ελαιοτριβείου κυμαίνονται από 0,5 έως 24 g/l.

Οι πολυφαινόλες που απαντώνται στα απόβλητα παρουσιάζουν πολύ μεγάλη ποικιλία ως προς το είδος και την ποσότητα ανάλογα με τον τόπο προέλευσης (Πίνακας 7). Το απόβλητο από την Ιταλία παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες από το μέσο όρο. Η περιεκτικότητα επίσης επηρεάζεται από το χρόνο που έχει παρέλθει από την παραγωγή του αποβλήτου.

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι τιμές που μετρήθηκαν για απόβλητα του ίδιου ελαιοτριβείου, τα οποία προέρχονται από τρεις συνεχείς χρονιές, μέσα στον Νοέμβριο κάθε έτους. Το φαινολικό περιεχόμενο μειώνεται με την πάροδο του χρόνου.

Πίνακας 8: Διακύμανση του φαινολικού περιεχομένου υγρού αποβλήτου από ιταλικό ελαιοτριβείο κατά τη διάρκεια 3 ετών (Mulinacci et al., 2001)

Φαινολική ένωση	1997 (mg/100 ml)	1998 (mg/100 ml)	1999 (mg/100 ml)
hydroxytyrosol	16,4	10,8	7,9
caffeic acid	1,0	0,66	0,9
elenolic acid	274,8	59,4	28,5
elenolic acid derivative	16,4	30,8	47,7
verbascoside	2,4	16,5	7,7
luteolin 7-O-glucoside	10,6	0,7	0,8
cinnamic acid/ derivative	3,8	1,3	1,2
luteolin	4,6	9,1	ίχνη
Σύνολο	380,2	191,7	148,3

2.1.2 Άλλες οργανικές ενώσεις

Η οργανική ύλη του υγρού αποβλήτου περιλαμβάνει, εκτός από τις φαινολικές ενώσεις, πολυσακχαρίδια, πολυαλκοόλες, πηκτίνες, πρωτεΐνες, οργανικά οξέα και λιπίδια. Έχουν βρεθεί επίσης αλκοόλες, αλδεΐδες και άλλα οργανικά μόρια μικρού μοριακού βάρους (Cabrerá et al., 1996).

Τα σάκχαρα που περιέχονται στο υγρό απόβλητο εξαρτώνται από το είδος της ελιάς, τις συνθήκες ανάπτυξης και τις μεθόδους εξαγωγής του ελαιολάδου. Η ποσότητά τους κυμαίνεται συνήθως στο 1,6-4% (κ.β), αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι αρκετά μεγαλύτερη. Περιλαμβάνουν τη φρουκτόζη, τη μανόζη, τη γλυκόζη και τη σακχαρόζη.

2.1.3 Ανόργανες ενώσεις

Η ανόργανη ύλη που περιέχεται στο απόβλητο κυμαίνεται από 0,4-2,5% και βρίσκεται κυρίως υπό μορφή ανόργανων αλάτων. Περιλαμβάνει άλατα του ανθρακικού οξέος (21%), φωσφορικά άλατα (14%), κάλιο (47%) και νάτριο (7%) (Cabrerá et al., 1996).

Τα μεταλλικά ιόντα που συναντώνται κυρίως στο απόβλητο που προέρχεται από την παραδοσιακή μέθοδο πίεσης είναι κυρίως το κάλιο, ακολουθούμενο από το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το νάτριο και σε μικρές ποσότητες τον σίδηρο, τον ψευδάργυρο, το μαγγάνιο και τον χαλκό. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις μεταλλικών κατιόντων αντιστοιχούν στα απόβλητα που παράγονται με φυγοκέντριση, λόγω της διάλυσης των ιόντων στο νερό (Arienzo & Carasso, 2000).

Όσον αφορά στα ανόργανα ανιόντα, το κυρίαρχο είδος είναι το Cl^- ακολουθούμενο από το δισόξινο φωσφορικό ανιόν (H_2PO_4^-), που συναντάται στη μορφή οξέος λόγω της τιμής $\text{pH}=5$. Άλλα ανιόντα που έχουν βρεθεί στο υγρό απόβλητο είναι τα F^- , SO_4^{2-} και σε ελάχιστες ποσότητες το NO_3^- .

2.1.4 Χρώμα του αποβλήτου

Το χρώμα του υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείων οφείλεται κυρίως στην παρουσία των φαινολικών μορίων και εξαρτάται από την αναλογία απλών φαινολικών ενώσεων και πολυφαινολών, καθώς οι δεύτερες αποτελούν πολύ σκουρόχρωμες ενώσεις. Γενικά το απόβλητο γίνεται πιο σκούρο κατά τη

διάρκεια της αποθήκευσής του λόγω των αντιδράσεων οξειδωσης και πολυμερισμού που λαμβάνουν χώρα.

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

2.2 Επίδραση της γήρανσης

Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου λαμβάνουν χώρα διεργασίες αυτοοξειδωσης και πολυμερισμού των φαινολικών συστατικών και των τανινών, τα οποία οδηγούν παράλληλα σε αύξηση της έντασης του σκούρου χρώματος.

Η μελέτη φρέσκου αποβλήτου ελαιοτριβείου σε σύγκριση με το ίδιο απόβλητο, αποθηκευμένο για 3 μήνες σε θερμοκρασία δωματίου (>25 °C) δείχνει ότι με την πάροδο του χρόνου έχουμε μικρή αύξηση του pH και των συνολικών στερεών, μια σημαντική αύξηση του COD (περίπου 31% για το συγκεκριμένο πείραμα), ενώ οι συνολικές πολυφαινόλες δεν παρουσιάζουν διαφορά (Adhoum & Monser, 2004). Στην ίδια μελέτη αποδεικνύεται ότι η γήρανση δεν προκαλεί διαφορές στην αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας του αποβλήτου με ηλεκτροσυσσωμάτωση.

Η σύγκριση φρέσκων δειγμάτων από ελαιοτριβεία και δειγμάτων που είχαν αποθεθεί σε εξατμισοδεξαμενές ως προς τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου, οδηγεί επίσης σε κάποια συμπεράσματα ως προς τη γήρανση. Όπως είναι αναμενόμενο, το ποσοστό της στερεάς ύλης είναι μεγαλύτερο στα δείγματα των δεξαμενών, λόγω της εξάτμισης που έχει λάβει χώρα. Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στο pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την οργανική ύλη και τον συνολικό οργανικό άνθρακα (TOC), υποδεικνύοντας ότι έχουμε πολύ μικρό βαθμό διάσπασης των οργανικών ενώσεων. Στα δείγματα των δεξαμενών έχουμε μεγαλύτερες ποσότητες αζώτου, που προέρχονται πιθανώς από τη δράση κάποιων ειδικών βακτηρίων. Το περιεχόμενο σε φαινόλες είναι σημαντικά μικρότερο σε σχέση με το φρέσκο απόβλητο,

πιθανόν λόγω του πολυμερισμού των μικρότερων φαινολικών μορίων (Paredes et al., 1999)

2.3 Νομοθεσία και πολιτική για τα απόβλητα

Μια βασική προτεραιότητα της περιβαλλοντικής πολιτικής της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι η ολοκλήρωση των απαιτήσεων περιβαλλοντικής προστασίας σε όλες τις οικονομικές δραστηριότητες.

Σχετικά με τη διάθεση των αποβλήτων σε Κοινοτικό επίπεδο, το Άρθρο 4 της Οδηγίας 75/442/ΕΕC πάνω στο θέμα των αποβλήτων, αξιώνει ότι οι χώρες-μέλη πρέπει να λαμβάνουν όλα τα απαραίτητα μέτρα για να διασφαλίσουν ότι τα απόβλητα ανακτώνται ή διατίθενται χωρίς να θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία και χωρίς τη χρήση διεργασιών που θα μπορούσαν να βλάψουν το περιβάλλον. Όσον αφορά στις ιδιαίτερες απαιτήσεις για τον αέρα, το έδαφος και το νερό, είναι πιθανή η ύπαρξη αντικρουόμενων θέσεων, καθώς μια διεργασία που θα προστατεύει πιθανόν καλύτερα το ένα περιβαλλοντικό μέσο, ίσως επιβαρύνει ένα άλλο μέσο.

Η διαδικασία περιβαλλοντικής αδειοδότησης των ελαιοτριβείων βασίζεται στην ΚΥΑ 69269/5387/90 που συντάχθηκε ύστερα από τον Ν.1650/86 για την εναρμόνιση της ελληνικής νομοθεσίας με την Οδηγία 85/337/ΕΟΚ. Οι μελέτες περιβαλλοντικών επιπτώσεων που έχουν συνταχθεί ακολουθούν το ερωτηματολόγιο της Κατηγορίας Β, που αφορά σε δραστηριότητες μικρής δυναμικότητας σε προϊόν (<10 τόνων).

Η Υγειονομική Διάταξη Ε1β/221/65 θέτει τα πλαίσια μέσα στα οποία πρέπει να κινούνται οι βιομηχανίες όσον αφορά στην επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων τους. Μια σημαντική Οδηγία Εφαρμογής της παραπάνω διάταξης (με αριθμό Α5/4690/ΕΓΚ.62/26.4.80), αναφέρει όρους για τη χορήγηση αδείας διαθέσεως λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων και στοιχεία για τον έλεγχο αποδόσεως των εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Στην κατηγορία Βρώσιμα Λίπη και Έλαια του Παραρτήματος της Οδηγίας, αναφέρονται οι βασικές ποιοτικές παράμετροι για εξέταση, οι οποίες είναι: το BOD₅, το COD, τα αιωρούμενα στερεά, τα διαλυμένα στερεά, τα λίπη, τα έλαια

και το pH και συμπληρωματικές κατά περίπτωση παράμετροι: το άζωτο, ο φωσφόρος, τα θειικά και τα θειούχα συστατικά.

Άλλες σημαντικές Οδηγίες Εφαρμογής της ΥΔ Ε1β/221/65 είναι η εγκύκλιος του ΥΥΠ&ΚΑ με αριθμό ΥΜ/2985/29-5-1991 που ασχολείται με τις προϋποθέσεις για τη διάθεση των λυμάτων σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες, στο έδαφος και σε υπονόμους, καθώς και η εγκύκλιος του ΥΥΠ&ΚΑ με αριθμό 242/27-1-1992 που αναφέρεται στην έγκριση των μελετών επεξεργασίας και διαθέσεως των υγρών αποβλήτων και στις σχετικές άδειες.

Το πιο ουσιαστικό βήμα που έχει γίνει μέχρι σήμερα στην ελληνική νομοθεσία για τα απόβλητα ελαιοτριβείων, αποτελεί η εγκύκλιος του ΥΥΠ&ΚΑ με αριθμό ΥΜ/5784/23-1-1992 και 4419/23-10-1992. Η εγκύκλιος αυτή αναφέρει αναλυτικά :

« Έχοντας υπόψη τα προβλήματα που δημιουργούνται στο περιβάλλον από τη διάθεση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων, σας γνωρίζουμε τα εξής:

1. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων με χημική μέθοδο (εξουδετέρωση με υδράσβεστο και χημική κροκίδωση) αποτελεί μια μέθοδο μείωσης του οργανικού και χημικού ρυπαντικού φορτίου για χαμηλά όμως ποσοστά. Ακόμα και με σχεδόν πλήρη απόδοση των εγκαταστάσεων δεν προσεγγίζει τα επιθυμητά επίπεδα, όπως προβλέπεται από την ΥΔ Ε1β/221/65 και τις σχετικές εγκυκλίους.
2. Η προαναφερόμενη μέθοδος είναι μια κλασική και ευρέως διαδεδομένη μέθοδος μείωσης της ρύπανσης πλην όμως υπάρχουν και άλλες παραλλαγές αυτής ή και συμπληρωματικές (π.χ. διάφορα κροκιδωτικά υλικά, συνδυασμός με αναερόβια βιολογική επεξεργασία κ.λ.π.). Επειδή πρόκειται για επιβαρημένα και δύσκολου χειρισμού απόβλητα θα πρέπει η επιλεγόμενη μέθοδος επεξεργασίας, πέραν της υψηλής αποδοτικότητας και λειτουργικότητας, να είναι τεχικο-οικονομικώς συμφέρουσα στις μικρές επιχειρήσεις (ελαιοτριβεία). Στα πλαίσια αυτά στρέφονται και οι ερευνητικές μελέτες που έγιναν και γίνονται και που οπωσδήποτε τα αποτελέσματα θα συνεκτιμηθούν και θα γίνουν οι

ανάλογες νομοθετικές ρυθμίσεις (εγκύκλιοι, τροποποιήσεις Υπουργικών Διατάξεων κ.λ.π.)

3. Ο τελικός αποδέκτης των επεξεργασμένων αποβλήτων θα καθορίζεται πάντοτε στα πλαίσια της ΥΔ Ε1β/221/65 και της εγκυκλίου μας με αριθμό οικ. ΥΜ 2985/29-5-91 και οπωσδήποτε θα λαμβάνονται υπόψη οι τοπικές συνθήκες. Η θάλασσα και οι υδατικοί αποδέκτες θα πρέπει να αποφεύγονται και να αποτελούν μόνο την αναπόφευκτη λύση αφού αποκλεισθούν όλες οι άλλες δυνατότητες τελικής διάθεσης (υπεδάφια, επιφανειακά στο έδαφος κ.λ.π.).»

Τέλος, το Προεδρικό Διάταγμα υπ' αριθμόν 1180 (ΦΕΚ 293/τ.α./6-10-1981) δίνει κατευθυντήριες γραμμές για τον καθορισμό των επιτρεπομένων ορίων εκπομπής ρυπανουσών ουσιών σε υδάτινους αποδέκτες. Όσον αφορά στις εγκαταστάσεις ελαιοτριβείων, οι τιμές αυτές ανηγμένες στον όγκο του αποβλήτου, παρουσιάζονται στον Πίνακα 9. Για την αναγωγή των τιμών από τόνους προϊόντος σε λίτρα αποβλήτου, έχει θεωρηθεί ότι κατά την παραγωγή ενός τόνου προϊόντος (λαδιού) προκύπτουν 5 m³ αποβλήτου.

Πίνακας 9: Κατευθυντήριες γραμμές για τις ανώτατες τιμές εκπομπών σε υδάτινους αποδέκτες σύμφωνα με το Προεδρ. Διάταγμα 1180.

Είδος εγκατάστασης	Παράμετρος	Ανώτατη μέση τιμή 24ώρου (mg/l)	Μέσος όρος για 30 συνεχείς ημέρες (mg/l)
Παραγωγή, επεξεργασία, φυτικών/ζωϊκών λιπών κ ελαίων	BOD ₅	800	400
	COD	1200	600
	Αιωρούμενα στερεά	1000	400
	Λίπη και έλαια	200	100
Για όλες τις εγκαταστάσεις	pH	6-9	

2.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τοξικότητα

2.4.1 Αποχρωματισμός των φυσικών νερών

Ο αποχρωματισμός των νερών αποτελεί μια από τις πιο εμφανείς επιδράσεις της ρύπανσης από απόβλητα ελαιουργείου. Οφείλεται κατά κύριο λόγο στην οξειδωση και τον πολυμερισμό που υφίστανται οι ταννίνες προς σκουρόχρωμες πολυφαινόλες. Οι ταννίνες που προέρχονται από τον φλοιό της ελι άς υπάρχουν και στο απόβλητο του ελαιουργείου. Παρά το ότι δεν είναι επιβλαβείς για τον άνθρωπο ή τα φυτά, οδηγούν στον χρωματισμό του νερού με το οποίο έρχονται σε επαφή, με σκούρο καφέ-μαύρο χρώμα. Τέτοια φαινόμενα παρατηρούνται σε χώρες της Μεσογείου, όπου μέχρι τώρα τα υγρά απόβλητα απορρίπτονταν σε γειτονικά ποτάμια και ρέματα, στη θάλασσα ή στις αποχετεύσεις. Η θεσμοθέτηση νόμων για την απαγόρευση της ανεξέλεγκτης απόρριψης δεν έχει εξαλείψει αυτή την πρακτική.

2.4.2 Ευτροφισμός

Τα απόβλητα ελαιουργείου περιέχουν σημαντικές ποσότητες απλών σακχάρων. Εάν απορριφθούν σε υδάτινο φορέα, συντελούν στην αύξηση του μικροβιακού πληθυσμού που τα χρησιμοποιεί σαν θρεπτικό υπόστρωμα. Αυτό επίσης οδηγεί στην κατανάλωση οξυγόνου διαλυμένου στο νερό και άρα στη μείωση του διαθέσιμου οξυγόνου.

Παρόμοια αποτελέσματα αποδίδονται στο υψηλό περιεχόμενο σε φωσφόρο. Ο φωσφόρος ευνοεί την ανάπτυξη φυκών και αυξάνει τις πιθανότητες ευτροφισμού και καταστροφής της οικολογικής ισορροπίας. Σε αντίθεση με το άζωτο και τις ενώσεις άνθρακα, τα οποία μετά την αποικοδόμηση απελευθερώνονται σαν διοξείδιο του άνθρακα και ατμοσφαιρικό άζωτο, ο φωσφόρος δεν μπορεί να μετατραπεί αλλά μόνο να αποτεθεί. Η παρουσία μεγάλου αριθμού θρεπτικών στα απόβλητα ελαιουργείου παρέχει δυνατότητα ανάπτυξης παθογόνων μικροοργανισμών στο νερό, με βλαβερές συνέπειες για τους υδρόβιους οργανισμούς και την ανθρώπινη υγεία.

2.4.3 Τοξικότητα σε οργανισμούς

Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα για πολλούς υδρόβιους οργανισμούς, λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου τους, της υψηλής περιεκτικότητας σε φαινόλες και ταννίνες, της οξύτητάς τους και της υψηλής περιεκτικότητας σε αιωρούμενα στερεά. Τα πολυφαινολικά συστατικά εμφανίζουν σχετικά μικρή τοξικότητα αλλά δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα ενώ οι ταννίνες είναι πολύ τοξικές αλλά είναι αποικοδομήσιμες βιολογικά.

Η βιοπαρακολούθηση έχει χρησιμοποιηθεί σαν δείκτης των συνολικών επιδράσεων του αποβλήτου που δεν μπορούν να καθοριστούν άμεσα μέσω της χημικής ανάλυσης. Η συνολική τοξικότητα του αποβλήτου εκτιμάται μέσω κάποιων δοκιμών τοξικότητας. Οι δοκιμές αυτές μπορούν να μετρήσουν την τοξικότητα πολύπλοκων αποβλήτων με διάκριση των συνεργιστικών, προσθετικών ή ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων των συστατικών.

Η έκθεση σε τρεις υδρόβιους οργανισμούς (*Vibrio fischeri*, *Thamnocephalus platyurus*, *Daphnia magna*) οδήγησε σε υψηλές τιμές οξείας τοξικότητας, όπως αυτή προσδιορίζεται από τις αντίστοιχες δοκιμές (Paixão et al., 1999). Επίσης σοβαρή αποδείχθηκε η τοξική επίδραση στο ψάρι *Gambusia affinis* και στο οστρακόδερμο *Daphnia magna* μετά από έκθεση σε συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών συγκέντρωσης 40 mg/l για δεκαπέντε μόλις λεπτά.

Η μελέτη των Fiorentino και συνεργατών (2003) για την επίδραση του υγρού αποβλήτου σε τυπικούς οργανισμούς της τροφικής αλυσίδας στο γλυκό νερό, αποδεικνύει ότι περισσότερο τοξικές είναι οι ενώσεις μικρού μοριακού βάρους του αποβλήτου. Από το κλάσμα αυτό, μεγαλύτερη ήταν η τοξική επίδραση των catechol και hydroxytyrosol, φαινολικών ενώσεων που υπάρχουν σε αφθονία στα περισσότερα δείγματα αποβλήτων ελαιολιβείου. Είναι όμως δύσκολο να γίνει σύγκριση της σχετικής τοξικότητας του συνόλου των παραπάνω ενώσεων για κάθε είδος οργανισμού.

2.4.4 Ποιότητα εδάφους

Το απόβλητο περιέχει πολλά οξέα, άλατα και οργανικές ενώσεις που μπορεί να καταστρέψουν την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στο έδαφος. Αυτό οδηγεί σε μεταβολή της ισορροπίας των μικροοργανισμών, καταστροφή της ισορροπίας εδάφους-αέρα και εδάφους-νερού και επακόλουθη μείωση της ευφορίας του εδάφους. Από τα μέχρι σήμερα πειράματα φαίνεται πως η ρύπανση του εδάφους με απόβλητο ελαιουργείου οδηγεί σε θάνατο κάποιων μικροοργανισμών αλλά σε αύξηση των βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για τη βιοαποικοδόμηση (Paredes et al., 1986).

Με την απόρριψή του στο έδαφος, το απόβλητο βιομετατρέπεται από τους οργανισμούς του εδάφους σε ένα μείγμα πολύπλοκων αρωματικών μορίων, που αναφέρονται ως χουμικά οξέα. Η διασπορά του αποβλήτου ελαιουργείου στο έδαφος αποτελεί μια από τις μεθόδους διάθεσης, με σκοπό την αποικοδόμησή του. Η μέθοδος έχει σημαντικά μειονεκτήματα λόγω της μεγάλης απαιτούμενης επιφάνειας και της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης που προκαλεί.

Η αλατότητα του υγρού αποβλήτου όπως επίσης η οξύτητα, η παρουσία φαινολών και η μείωση του νιτρικού αζώτου που προκαλείται στο έδαφος, οδηγούν στη μείωση της απόδοσης των καλλιεργειών. Η μείωση του νιτρικού αζώτου μπορεί να αποδοθεί στην απονιτρικοποίηση ή την ανακατανομή του αζώτου. Γενικά είναι δυνατό να παρατηρηθεί μείωση των ανόργανων θρεπτικών συστατικών στο σύστημα εδάφους-καλλιεργειών. Η απόθεση αποβλήτου επηρεάζει τις μορφές μετασχηματισμού του αζώτου, του θείου, του μαγνησίου, του μαγανίου και του καλίου ενώ προκαλεί και την απελευθέρωση βαρέων μετάλλων που περιέχονται σε αυτό. Σε χαμηλό pH είναι επίσης δυνατή η διαλυτοποίηση μετάλλων που περιέχονται σε ιζήματα ποταμού, παρουσία συγκεντρώσεων αποβλήτου στο νερό.

Η αιωρούμενη και διαλυμένη οργανική ύλη και τα άλατα του αποβλήτου έχουν επιπτώσεις στα χαρακτηριστικά του εδάφους. Παρατηρείται αύξηση του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα και μείωση του πορώδους του εδάφους. Η μείωση του πορώδους οφείλεται σε μείωση των μεγαλύτερων πόρων και αύξηση του αριθμού των μικρών πόρων. Ως αποτέλεσμα της αύξησης του οργανικού άνθρακα, παρατηρείται επίσης αύξηση των διεργασιών

προσρόφησης και αφυδάτωσης. Η μείωση του πορώδους και η αύξηση της τάσης προσρόφησης οδηγεί στην μειωμένη κινητικότητα των ρύπων που τυχόν υπάρχουν στο έδαφος.

2.4.5 Αδιαπέραστο στρώμα

Τα λιπίδια που περιέχονται στο απόβλητο μπορεί να σχηματίσουν ένα αδιαπέραστο λεπτό στρώμα στη επιφάνεια ποταμών, στις όχθες και στις παρακείμενες καλλιεργούμενες εκτάσεις. Το στρώμα αυτό εμποδίζει το ηλιακό φως και το οξυγόνο να περάσουν στο νερό και το έδαφος, με αποτέλεσμα τη μείωση της ανάπτυξης των φυτών και επακόλουθα τη διάβρωση του εδάφους.

2.4.6 Φυτοτοξικότητα

Σημαντικές είναι οι επιπτώσεις του αποβλήτου ελαιοτριβείων στην ανάπτυξη των φυτών. Η τοξικότητα προς τα φυτά αποδίδεται κυρίως στις φαινολικές ενώσεις του και σε οργανικά οξέα. Έχει διαπιστωθεί ότι η επαφή με το απόβλητο παρεμποδίζει τη βλάστηση των σπόρων και την ανάπτυξη των νεαρών φυτών (Della Greca et al., 2001). Προκαλεί επίσης αποκοπή των φύλλων και των καρπών. Το απόβλητο παραμένει τοξικό προς τα φυτά ακόμα και μετά την απομάκρυνση των φαινολών, υποδεικνύοντας έτσι την συνεισφορά και άλλων ενώσεων στην συνολική φυτοτοξικότητα.

Οι φαινολικές ενώσεις και τα οργανικά οξέα μπορεί να έχουν τοξικά αποτελέσματα ακόμα και για τα ελαιόδεντρα. Το απόβλητο μπορεί να έρθει σε επαφή με τις καλλιέργειες σε πιθανή πλημμύρα από βροχή.

2.4.7 Οσμές

Λόγω της αναερόβιας χώνευσης που υφίσταται το απόβλητο, μεθάνιο και άλλα αέρια εκπέμπονται από τα φυσικά νερά και από τις λίμνες εξάτμισης αποβλήτων ελαιουργείου. Η ρύπανση από οσμές γίνεται αισθητή ακόμα και σε μεγάλη απόσταση.

2.5 Ελαχιστοποίηση της ποσότητας των αποβλήτων

Μια από τις προτεινόμενες προσεγγίσεις στο πρόβλημα της διάθεσης των αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι η κατά το δυνατό μείωση της ποσότητας τους. Οι έρευνες στρέφονται στοχεύουν κυρίως στην ελαχιστοποίηση του χρησιμοποιούμενου νερού. Την κατεύθυνση αυτή ακολουθεί η ανάπτυξη του συστήματος διαχωρισμού δυο φάσεων, που οδηγεί μεν σε μικρότερες ποσότητες αποβλήτου, το οποίο όμως είναι πυκνό υγρό που διαχειρίζεται δύσκολα.

Μια άλλη πρόταση για την ελαχιστοποίηση των αποβλήτων είναι η αφαίρεση του κουκουτσιού των καρπών πριν τη μάλαξη. Με τον τρόπο αυτό θα μειωνόταν η ποσότητα του αποβλήτου, ενώ ταυτόχρονα θα εξαλείφονταν πολλά από τα τοξικά συστατικά του τελικού αποβλήτου. Η πρακτική αυτή δεν έχει δοκιμαστεί σε πραγματική κλίμακα. Μια ακόμα πρακτική ανάκτησης είναι η εξαγωγή του υπολειμματικού ελαίου από το στερεό απόβλητο. Το υπόλοιπο στερεό υπόλειμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμη ύλη σε ειδικούς κλιβάνους ή σε συνδυασμό με άλλα καύσιμα.

Η μερική ή ολική επαναχρησιμοποίηση του νερού μετά από επεξεργασία του υδατικού αποβλήτου είναι συχνά μια εφικτή πρακτική για τη μείωση των αποβλήτων. Το υγρό προϊόν της εξάτμισης/απόσταξης (όπως αναφέρεται στις θερμικές διεργασίες επεξεργασίας) μπορεί να επανακυκλοφορήσει στο ελαιοτριβείο και να χρησιμοποιηθεί στην πλύση των ελιών ή και να προστεθεί κατά τη διεργασία, εάν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του το επιτρέπουν.

Κεφάλαιο 3

Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων

Τα παραπροϊόντα των ελαιοτριβείων μπορούν να θεωρηθούν τόσο ως απόβλητα προς επεξεργασία όσο και ως πηγή συστατικών προς ανάκτηση. Το υψηλό οργανικό τους περιεχόμενο, τα αιωρούμενα στερεά, τα λιπίδια και τα τοξικά τους συστατικά καθώς και η παραγωγή τους σε μεγάλες ποσότητες για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, προσάγουν ιδιομορφίες στην επεξεργασία τους. Διάφορες μέθοδοι φυσικής, φυσικοχημικής, θερμικής και βιολογικής επεξεργασίας καθώς και συνδυασμοί των παραπάνω έχουν δοκιμασθεί για τη μέγιστη δυνατή αποδοτικότητα. Σε πολλές από τις μεθόδους αυτές γίνεται προσπάθεια για εκμετάλλευση των υπολειμμάτων, όπως για παράδειγμα η χρήση τους ως λίπασμα, ως καύσιμο ή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή αντιοξειδωτικών. Λόγω του ότι μέχρι σήμερα δεν έχει βρεθεί μια ικανοποιητική λύση από οικονομικής και περιβαλλοντικής άποψης, η πιο συνηθισμένη πρακτική για τη διάθεση των αποβλήτων είναι η αποθήκευση και εξάτμιση σε δεξαμενές.

3.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

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

3.1.1 Ιζηματοποίηση

Η ιζηματοποίηση (κατακάθιση) είναι μια απλή μέθοδος φυσικής επεξεργασίας που έγκειται στον διαχωρισμό λόγω βαρύτητας των αιωρούμενων σωματιδίων που υπάρχουν στο απόβλητο. Η κατακάθιση της αιωρούμενης οργανικής ύλης οδηγεί σε σημαντική μείωση του BOD₅. Μέσα σε διάστημα μερικών ημερών παρατηρείται διαχωρισμός του αποβλήτου σε δυο

υγρά κλάσματα – ένα υπερκείμενο υγρό με χαμηλό COD και ένα πυκνότερο υγρό υψηλού COD. Εάν η μέθοδος συνδυαστεί με τη χρήση χημικών ουσιών για το σχηματισμό συσσωματωμάτων, ανήκει πλέον στις φυσικοχημικές μεθόδους.

3.1.2 Διήθηση

Η διήθηση στοχεύει στην απομάκρυνση των αιωρούμενων και κολλοειδών σωματιδίων. Η απόδοση της διήθησης περιορίζεται λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του αποβλήτου ελαιουργείων – η μεγάλη περιεκτικότητα σε αιωρούμενα στερεά και λιπαρά συστατικά οδηγεί σε γρήγορο σχηματισμό αδιαπέραστου στρώματος που εμποδίζει τη συνέχεια της διεργασίας. Για την προεπεξεργασία του αποβλήτου προτείνεται η διήθηση υπό πίεση, η οποία όμως επίσης αντιμετωπίζει πρόβλημα απόδοσης. Έχουν προταθεί συστήματα για τον αυτοκαθαρισμό του φίλτρου διήθησης.

3.1.3 Φυγοκέντρωση

Με τη διαδικασία της φυγοκέντρωσης, το υγρό απόβλητο του ελαιοτριβείου διαχωρίζεται γενικά σε τρεις φάσεις: σε μια λεπτή στοιβάδα ελαίου στην επιφάνεια, μια υδατική στοιβάδα που περιέχει όλα τα διαλυτά συστατικά και το ίζημα όπου συγκεντρώνονται τα αιωρούμενα και κολλοειδή σωματίδια.

Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται σχεδόν ποσοτική απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, ενώ είναι επίσης μεγάλη η μείωση του COD και ο βαθμός ανάκτησης ελαίου. Η απόδοση της φυγοκέντρωσης εξαρτάται ισχυρά από το pH – η προσθήκη οξέος οδηγεί σε μεγαλύτερη απομάκρυνση του COD και μεγαλύτερη ανάκτηση ελαίου. Η ποιότητα του ελαίου όμως είναι χαμηλή εξαιτίας της υδρόλυσης που υφίσταται.

Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η απλότητά της και η δυνατότητα ανάκτησης σημαντικής ποσότητας ελαίου που αποτελεί σημαντικό έσοδο, ειδικά για τις μικρές μονάδες παραγωγής ελαιολάδου. Η μείωση του COD, αν και μπορεί να φτάσει μέχρι και το 70%, δεν μπορεί να φτάσει κάτω από το επίπεδο των 50-70 g/l. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη διαλυμένης

οργανικής ύλης που δεν είναι δυνατό να απομακρυνθεί με φυσικές ή βιολογικές μεθόδους (Mittrakas et al., 1996).

3.1.4 Επίπλευση

Η επίπλευση είναι μια διεργασία απομάκρυνσης στερεών ή υγρών σωματιδίων από τον κύριο όγκο του αποβλήτου με τη βοήθεια ενός αερίου. Οι ανερχόμενες φυσαλίδες του αερίου (συνήθως αέρα) προσκολλώνται ή παγιδεύονται στην επιφάνεια των σωματιδίων, μειώνοντας έτσι το ειδικό τους βάρος σε σχέση με την υδατική φάση και διευκολύνοντας το διαχωρισμό. Στην επεξεργασία αποβλήτων η επίπλευση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της αιωρούμενης ύλης και τη συγκέντρωση των βιοστερεών.

Η επίπλευση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με διασκορπισμένο (dispersed-air) είτε με διαλυμένο αέρα (dissolved-air). Η μέθοδος *διασκορπισμένου αέρα* ή αλλιώς μέθοδος αφρισμού, δεν χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην επεξεργασία αποβλήτων, αλλά σε κάποιες περιπτώσεις για την αφαίρεση του γαλακτοματοποιημένου ελαίου και των αιωρούμενων στερεών. Στο σύστημα αυτό οι φυσαλίδες αέρα σχηματίζονται με εισαγωγή της αέριας φάσης απευθείας στο υγρό. Τα σταγονίδια λαδιού και τα στερεά προσάπτονται στις φυσαλίδες καθώς αυτές ανέρχονται και συγκεντρώνονται στην επιφάνεια σε μορφή αφρού. Η μέθοδος *διαλυμένου αέρα* αναφέρεται και ως επίπλευση υπό πίεση. Ο αέρας διαλύεται υπό πίεση αρκετών ατμοσφαιρών στο νερό και λαμβάνει τη μορφή φυσαλίδων αέρα όταν εκτονωθεί σε ατμοσφαιρική πίεση.

Το πλεονέκτημα της επίπλευσης έναντι της ιζηματοποίησης είναι ότι τα πολύ μικρά ή ελαφρά σωματίδια, που καθιζάνουν αργά, μπορούν να απομακρυνθούν γρήγορα και σε μεγαλύτερο ποσοστό. Η μέθοδος αυτή είναι πρακτικά ανεπαρκής για το διαχωρισμό των σωματιδίων που υπάρχουν στα απόβλητα ελαιουργείου, καθώς ο λόγος αέρα προς στερεά είναι πολύ χαμηλότερος από το εύρος τυπικής λειτουργίας. Η επίπλευση οδηγεί σε μείωση του COD, όχι όμως τόσο αποτελεσματικά όσο η φυγοκέντρωση. Οδηγεί σε υψηλό ποσοστό ανάκτησης ελαίου (περίπου 30%) το οποίο όμως είναι δύσκολο να διαχωρισθεί από το δημιουργούμενο αφρό.

3.1.5 Διαχωρισμός με μεμβράνες

Η τεχνολογία διαχωρισμού με μεμβράνες στοχεύει στο διαχωρισμό σωματιδίων διαφορετικού μεγέθους, τα οποία βρίσκονται στην ίδια φάση. Ειδικότερα, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι η μικροδιήθηση, η υπερδιήθηση και η αντίστροφη όσμωση. Από τις διεργασίες αυτές προκύπτουν δύο φάσεις: το διήθημα και το συγκρατημένο υλικό. Το διήθημα συνήθως υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ενώ το συγκρατημένο κλάσμα απορρίπτεται ως στερεό απόβλητο.

Η *μικροδιήθηση* οδηγεί στο διαχωρισμό των κολλοειδών σωματιδίων καθώς στις αντίστοιχες μεμβράνες συγκρατούνται σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης από 2 μm . Η *υπερδιήθηση* μπορεί να διαχωρίσει σωματίδια διαμέτρου μέχρι και 0,1 μm . Διαχωρίζονται έτσι, εκτός από τα κολλοειδή σωματίδια, τα σταγονίδια ελαίου και οι φαινολικές ενώσεις. Δεν συγκρατούνται όμως επαρκώς τα διαλυμένα σωματίδια που προσδιορίζουν το COD του αποβλήτου. Ένα πρόβλημα που παρουσιάζεται είναι ο σχηματισμός επίστρωσης πάνω στη μεμβράνη, που εμποδίζει την κανονική ροή και την απόδοση της διεργασίας καθώς και την επιλεκτικότητα της μεμβράνης.

Η *αντίστροφη όσμωση* στοχεύει στο διαχωρισμό σε μοριακό επίπεδο, με μεμβράνες που μπορούν να δράσουν σε συγκεντρώσεις από 20 έως 1000 mol/l. Σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας, μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης απομάκρυναν από απόβλητα ελαιοτριβείου περισσότερο από 91% του COD και 97% του BOD₅. Η μέθοδος απομακρύνει την οργανική ύλη με απόδοση μεγαλύτερη του 90% αλλά έχει υψηλό λειτουργικό κόστος και παρουσιάζει προβλήματα στη διάθεση της παραγόμενης λάσπης.

Όταν το υγρό απόβλητο πρέπει να απορριφθεί σε κάποιο ευαίσθητο περιβαλλοντικό μέσο, προτείνεται η επεξεργασία σε αναερόβιες συνθήκες, ακολουθούμενη από υπερδιήθηση ή αντίστροφη όσμωση.

3.1.6 Αραίωση

Η αραίωση δεν αποτελεί μέθοδο επεξεργασίας, αλλά ένα στάδιο που χρησιμοποιείται για την μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου. Χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου η περαιτέρω επεξεργασία ευνοείται

από χαμηλότερες συγκεντρώσεις, όπως στην περίπτωση της βιολογικής επεξεργασίας. Η διάλυση λαμβάνει χώρα είτε με νερό ποταμών είτε με ανάμιξη με τα αποχετευτικά νερά ή με αστικά απόβλητα. Αραίωση του αποβλήτου έχουμε και κατά τη συνεχή διεργασία παραγωγής ελαιολάδου με διαχωρισμό τριών φάσεων.

3.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

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

3.2.1 Συσσωμάτωση/ Κατακρήμνιση

Η μέθοδος της κατακρήμνισης στηρίζεται στην προσθήκη ενός χημικού παράγοντα, που μετατρέπει τα διαλυμένα στο απόβλητο στερεά μέσω μιας χημικής αντίδρασης σε αδιάλυτη στερεή μορφή και προκαλεί την κατακρήμνισή τους. Η συσσωμάτωση προκαλείται αντίστοιχα μέσω ενός χημικού παράγοντα που κάνει τα αιωρούμενα σωματίδια να προσκολληθούν σχηματίζοντας μεγαλύτερα σωματίδια. Η συσσωμάτωση λαμβάνει χώρα και ως φυσική διεργασία κατά την αποθήκευση του αποβλήτου, λόγω της αυθόρμητης συσσωμάτωσης των πρωτεϊνών με την πάροδο του χρόνου, ή κατά τη θέρμανση του αποβλήτου.

Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η διάθεση του κατακρημνίσματος. Η μέγιστη επιτυγχανόμενη μείωση του COD είναι της τάξης του 40% καθώς οι περισσότερες οργανικές ενώσεις που βρίσκονται στο απόβλητο ελαιοτριβείων είναι δύσκολο να κατακρημνισθούν. Η κατακρήμνιση χρησιμοποιείται συνήθως ως προεπεξεργασία, κυρίως πριν την αερόβια βιοαποικοδόμηση, ή ως μετεπεξεργασία, ώστε να αφαιρεθούν τα αιωρούμενα σωματίδια μετά τη βιολογική επεξεργασία.

Οι χημικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται για τη συσσωμάτωση ή την κατακρήμνιση μπορεί είναι ανόργανοι ή οργανικοί. Ανόργανοι παράγοντες που έχουν χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείου περιλαμβάνουν τον τριχλωριούχο σίδηρο (FeCl_3), το θειούχο σίδηρο, τον

εστέρα του πυριτικού οξέος με νάτριο (NaSiO_3) και το ασβέστιο. Οι οργανικοί παράγοντες συσσωμάτωσης είναι πολυμερή διαλυτά στο νερό και, για την περίπτωση των αποβλήτων ελαιολιβίου, πρέπει να έχουν κατιονικές ιδιότητες λόγω του φορτίου των κολλοειδών σωματιδίων.

3.2.2 Εξουδετέρωση

Η εξουδετέρωση του αποβλήτου συνίσταται στην αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας ανάμεσα στα υδρογονοκατιόντα (H^+) και τα υδροξυλιόντα (OH^-). Ένα σημαντικό μέρος της κολλοειδούς ύλης που βρίσκεται στα απόβλητα ελαιολιβίου είναι αρνητικά φορτισμένα υδρόφιλα κολλοειδή. Για την εξουδετέρωση και αποσταθεροποίηση των κολλοειδών αυτών, απαιτείται μείωση του pH με προσθήκη οξέος (πχ H_2SO_4) ή αύξηση του pH μέχρι το $\text{pH}=11$ με προσθήκη CaOH_2 . Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων H^+ ή η προσθήκη των ιόντων Ca^{2+} αντίστοιχα, οδηγεί στην εξουδετέρωση του αρνητικού επιφανειακού φορτίου των αιωρούμενων κολλοειδών και στην καθίζησή τους.

Τα συστήματα κατακρήμνισης συνεπάγονται την παραγωγή ιλύος πλούσιας σε χημικά αντιδραστήρια, που εμποδίζουν τη χρήση της στη βιομηχανία ζωοτροφών. Η μέθοδος προεπεξεργασίας με προσθήκη υδρασβέστου δεν παρουσιάζει το παραπάνω μειονέκτημα και θεωρείται αποδεκτή για τα ελληνικά δεδομένα, λόγω της μεγάλης διάδοσης των ασβεστολιθικών πετρωμάτων. Στην πράξη, η προσθήκη υδρασβέστου γίνεται περιστασιακά και εμπειρικά σε δεξαμενές, χωρίς να έχει για το λόγο αυτό τα επιθυμητά αποτελέσματα (Μαλακός, 1999).

Η προεπεξεργασία με ασβέστη είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση πολλών ανεπιθύμητων ενώσεων του υγρού αποβλήτου σε σχετικά υψηλά ποσοστά, ανάμεσά τους και πολλές φαινόλες. Το υγρό που προκύπτει από αυτή την προεπεξεργασία έχει σημαντικά μειωμένο φορτίο και επιπλέον είναι πιο εύκολο να εξατμισθεί στις λίμνες, λόγω της απομάκρυνσης των λιπαρών συστατικών.

3.2.3 Προσρόφηση

Κατά την προσρόφηση, διαλυμένα μόρια που βρίσκονται στο απόβλητο προσάπτονται στην επιφάνεια μιας στερεάς ουσίας που δρα ως προσροφητής. Η προσρόφηση περιλαμβάνει το στάδιο της μεταφοράς του μορίου προς την επιφάνεια του προσροφητή και το στάδιο της σύνδεσής με τον προσροφητή. Οι ουσίες που μπορούν να απομακρυνθούν με τη μέθοδο αυτή από τα απόβλητα ελαιοτριβείων είναι χρωστικές ουσίες, ρυπαντές που βιοαποικοδομούνται δύσκολα αλλά και μόρια που είναι βακτηριοκτόνα ή εν γένει παρεμποδιστικά για τη διαδικασία της βιοαποικοδόμησης.

Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος προσροφητής είναι ο ενεργός άνθρακας. Πλεονέκτημά του είναι η μεγάλη εσωτερική επιφάνεια που έχει χάρη στους πόρους του και η μεγάλη προσροφητική του ικανότητα. Μειονέκτημά του ότι δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Εκτιμάται ότι 60 έως 80% του οργανικού περιεχομένου των αποβλήτων ελαιοτριβείου μπορεί να προσροφηθεί σε ενεργό άνθρακα (Improlive, 1999).

Η χρήση της μεθόδου προσρόφησης έχει περιορισμένη αποτελεσματικότητα στην περίπτωση των αποβλήτων ελαιοτριβείου. Το υψηλό αρχικό κόστος του ενεργού άνθρακα και οι πρακτικές δυσκολίες που σχετίζονται με τη διεργασία, καθιστούν τη μέθοδο μη συμφέρουσα. Έχει διερευνηθεί η δυνατότητα παραγωγής ενεργού άνθρακα από τα ίδια τα απόβλητα ελαιοτριβείων, συγκεκριμένα από το στερεό υπόλειμμα μετά από ανθρακοποίηση και από τον ελαιοπολτό. Άλλες ουσίες που χρησιμοποιούνται ως προσροφητές είναι ο μπετονίτης και διάφορα είδη πηλού που έχουν χαμηλότερο κόστος, η ενεργοποιημένη άργιλος και διάφορες ρητίνες.

3.2.4 Οξειδωση με όζον και υπεροξειδίο του υδρογόνου

Η χρήση οξειδωτικών παραγόντων από την ομάδα του οξυγόνου και των παραγώγων του, όπως υπεροξειδίο του υδρογόνου και όζον, είναι μια μορφή χημικής οξειδωσης. Το όζον και το υπεροξειδίο του υδρογόνου έχουν υψηλό δυναμικό οξειδωσης και επιπλέον μπορούν να δράσουν αποτελεσματικά σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο μηχανισμός δράσης είναι ο ίδιος και για τους δυο οξειδωτικούς παράγοντες αλλά υπάρχει διαφορά στη δραστηριότητα.

Το όζον είναι επιλεκτικό απέναντι στους διπλούς δεσμούς, όπως αυτούς των ακόρεστων λιπαρών οξέων και των φαινολών που υπάρχουν στα απόβλητα ελαιοτριβείου. Η χρήση της οζόνωσης έχει λοιπόν δυνατότητα εφαρμογής ως προεπεξεργασία, καθώς αφήνει ανέγγιχτα τα βιοδιασπάσιμα μόρια και μειώνει σημαντικά τη συγκέντρωση των τοξικών για τους μικροοργανισμούς ενώσεων.

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις που δεν ενδιαφέρει η εκλεκτικότητα της οξειδωτικής διεργασίας. Πλεονεκτεί έναντι του όζοντος στο ότι δεν παρουσιάζει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον αλλά μειονεκτεί στο ότι αποικοδομείται γρήγορα και άρα δεν μπορεί να αποθηκευτεί για μεγάλο διάστημα.

Το όζον πρέπει να παράγεται επί τόπου. Έχει τη δυνατότητα να μετατρέψει ανόργανα συστατικά σε καταστάσεις υψηλότερου βαθμού οξείδωσης, να διασπάσει τα δύσκολα αποικοδομήσιμα οργανικά μόρια και ουσίες που προκαλούν δυσάρεστες οσμές και χρωματισμούς. Όσον αφορά στα απόβλητα ελαιοτριβείου, ερευνάται η δυνατότητα που έχει να διασπά φαινολικές ενώσεις που περιέχονται στο απόβλητο.

Η οξειδωτική ικανότητα και των δυο παραγόντων αυξάνεται με την παράλληλη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, που οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή ριζών OH^\bullet . Οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου έχουν πολύ μεγάλη οξειδωτική δράση και μπορούν να μετατρέψουν πλήρως τα οργανικά μόρια σε CO_2 . Οι διεργασίες που χρησιμοποιούν συνδυασμούς οξειδωτικών παραγόντων με υπεριώδη ακτινοβολία χαρακτηρίζονται ως προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes).

Η συνδυασμένη χρήση O_3/UV αυξάνει λίγο την απόδοση της οξείδωσης φαινολών σε σχέση με τις μεμονωμένες μεθόδους αλλά κυρίως παρουσιάζει ταχεία κινητική. Ο συνδυασμός H_2O_2/UV χρησιμοποιείται επίσης για τη διάσπαση αρκετών φαινολικών ενώσεων. Το σύστημα αυτό είναι πολύ αποδοτικό στην ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων αλλά μειονεκτεί διότι έχει πιο αργή κινητική από το O_3/UV .

3.2.5 Φωτοκατάλυση

Οι ρίζες OH^{\bullet} μπορούν να δημιουργηθούν από έναν ημιαγωγό, ο οποίος απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία όταν βρίσκεται σε επαφή με το νερό. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή μπορεί να εκμεταλλευθεί την υπεριώδη ακτινοβολία του ηλιακού φωτός εφόσον χρησιμοποιείται κατάλληλος ημιαγωγός. Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι το πιο κατάλληλο για την εφαρμογή αυτή.

Υπό την επίδραση του φωτός, τα ηλεκτρόνια στην στοιβάδα σθένους του ημιαγωγού διεγείρονται και μεταφέρονται στη στοιβάδα αγωγιμότητας. Οι θέσεις ελλείμματος ηλεκτρονίων είναι ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες που μπορούν να οδηγήσουν σε πλήρη ανοργανοποίηση σχεδόν οποιουδήποτε ρύπου. Η τεχνολογία χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας με δέσμευση από απλούς ηλιακούς συγκεντρωτικούς συλλέκτες εμφανίζει πολύ μεγάλα πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνικές, καθώς επιτρέπει τη γρήγορη οξείδωση ρύπων σε συνθήκες περιβάλλοντος, χρησιμοποιεί το οξυγόνο σαν οξειδωτικό παράγοντα και δεν απαιτεί την προσθήκη αντιδραστηρίων, δεν παράγει παραπροϊόντα και μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη ανοργανοποίηση των ενώσεων.

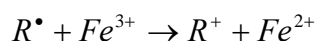
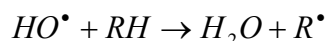
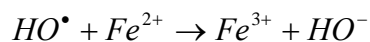
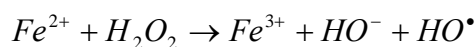
Η φωτοκαταλυτική οξείδωση έχει δοκιμαστεί για την επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείου με ενθαρρυντικά αποτελέσματα αλλά δεν έχει εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα. Με καταλύτη το διοξείδιο του τιτανίου και οξειδωτικό παράγοντα το οξυγόνο, επιτεύχθηκε 98% απομάκρυνση του συνολικού οργανικού άνθρακα από αραιωμένο απόβλητο ελαιοτριβείου (Marques et al., 1996)

3.2.6 Οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton

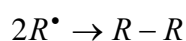
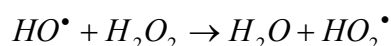
Η οξειδωτική διεργασία με αντιδραστήριο Fenton στηρίζεται στο συνδυασμό του υπεροξειδίου του υδρογόνου και ιόντων Fe^{2+} (θειικός σίδηρος) τα οποία βελτιώνουν την οξειδωτική του ικανότητα, σύμφωνα με τον μηχανισμό Fenton. Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, η ρίζα υδροξυλίου προσβάλλει με μη επιλεκτικό τρόπο τις οργανικές ενώσεις RH ή αντιδρά με τα ιόντα Fe^{2+} . Η αντίδραση με τις οργανικές ενώσεις συνίσταται στην αφαίρεση

ατόμων υδρογόνου και σχηματισμό νερό ή προσθήκη στους ακόρεστους δεσμούς άνθρακα-άνθρακα.

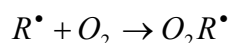
Οι ακόλουθες κύριες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε όξινες συνθήκες:



Συμβαίνουν επίσης οι δευτερεύουσες αντιδράσεις απενεργοποίησης του υπεροξειδίου του υδρογόνου και διμερισμού των οργανικών ενώσεων:



Η δεύτερη αυτή αντίδραση εξηγεί την ικανότητα της μεθόδου για αποχρωματισμό υδατικών αποβλήτων. Όμως γενικά δεν αποτελεί την επιθυμητή πορεία για τις οργανικές ρίζες και συμβαίνει ελλείψει οξυγόνου. Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η:



Παράλληλα με την οξειδωση παρατηρούνται φαινόμενα συσσωμάτωσης.

Η οξειδωση με αντιδραστήριο Fenton μπορεί να εφαρμοσθεί στην περίπτωση των αποβλήτων ελαιοτριβείου. Η ιδιαίτερη φύση όμως του αποβλήτου οδηγεί σε σχηματισμό συσσωματωμάτων που είναι δύσκολο να απομακρυνθούν και προκαλούν περαιτέρω περιβαλλοντική επιβάρυνση ενώ η αποδοτικότητα της μεθόδου δεν είναι ικανοποιητική.

Μια παραλλαγή της μεθόδου είναι η ηλεκτροχημική επεξεργασία με Fenton, όπου το υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγεται in-situ σε ηλεκτρολυτικό κελλί ενώ τα ιόντα σιδήρου διαλύονται σταδιακά από την άνοδο χυτοσιδήρου. Οι Khoufi et al (2004) αναφέρουν ότι η χρήση της διάταξης αυτής για προεπεξεργασία φαινολών από απόβλητα ελαιοτριβείου είχε υψηλή αποτελεσματικότητα και μείωση της τοξικότητας κατά 78%. Οι φαινόλες μετατράπηκαν σε πολυφαινόλες και απομακρύνθηκαν με κατακρήμνιση.

3.2.7 Υγρή Οξειδωση

Η υγρή οξειδωση αναφέρεται σε οξειδωση οργανικών και ανόργανων συστατικών σε υγρή φάση, σε αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις, χρησιμοποιώντας μια αέρια πηγή οξυγόνου (καθαρό οξυγόνο ή αέρα). Οι αυξημένες θερμοκρασίες απαιτούνται για την αύξηση του ρυθμού οξειδωσης και της διαλυτότητας του οξυγόνου στην υδατική φάση, ενώ οι αυξημένες πιέσεις απαιτούνται για τη διατήρηση του νερού σε υγρή κατάσταση. Τυπικές συνθήκες για την ολική αποικοδόμηση των συστατικών απαιτείται θερμοκρασία τουλάχιστον 200 °C και 4 MPa πίεση (Mantzavinos et al., 1999).

Η υγρή οξειδωση οδηγεί σε μερική ή ολική οξειδωση οργανικών ενώσεων όπως φαινολών και υποκατεστημένων φαινολών, αζωτούχων ενώσεων και καρβοξυλικών οξέων. Θεωρείται κατάλληλη μέθοδος για την επεξεργασία αποβλήτων με φορτία COD από 10 έως 100 g/l. Η χρήση καταλύτη μπορεί να προωθήσει την διεξαγωγή της αντίδρασης σε μικρότερο χρόνο και ηπιότερες συνθήκες.

Η χρήση της μεθόδου αυτής για υδατικά διαλύματα πολυφαινολών και για υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων είναι αποτελεσματική σαν προεπεξεργασία, για την περαιτέρω βιολογική αποικοδόμηση. Με την υγρή οξειδωση αποικοδομούνται σε μεγάλο βαθμό οι αρχικές ενώσεις που αντιστέκονται στη βιοαποικοδόμηση, ενώ τα ενδιάμεσα παράγωγα μπορούν να διασπασθούν στη βιολογική επεξεργασία.

3.2.8 Ιοντοεναλλαγή

Η ιοντοεναλλαγή είναι η διεργασία κατά την οποία τα ιόντα ενός συγκεκριμένου στοιχείου εκτοπίζονται από ένα αδιάλυτο υλικό ανταλλαγής, από διαφορετικά ιόντα που βρίσκονται σε διάλυση. Η πιο ευρεία χρήση αυτής της διεργασίας είναι στην αποσκλήρυνση του πόσιμου νερού. Χρησιμοποιείται επίσης στην απομάκρυνση αζώτου, βαρέων μετάλλων και διαλυμένων στερεών. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την ιοντοεναλλαγή είναι φυσικά, όπως οι ζεόλιθοι, ή συνθετικά, όπως οι ρητίνες και τα φαινολικά πολυμερή.

Η μέθοδος βρίσκει εφαρμογή στην επεξεργασία αποβλήτων από τη βιομηχανία παραγωγής ελαιών. Σε αυτή την περίπτωση γίνεται χρήση ενός

ημιόξινου ανιονικού υλικού για την ανταλλαγή ιόντων, με σκοπό την καταστροφή των φαινολών και πολυφαινολών.

3.3 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

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

3.3.1 Εξάτμιση και απόσταξη

Η διεργασία της εξάτμισης οδηγεί στον διαχωρισμό του υδατικού μέρους του αποβλήτου, που υπό μορφή ατμών συμπαρασύρει τα πτητικά και διαλυτά συστατικά. Το υπόλειμμα της εξάτμισης περιέχει τα μη πτητικά οργανικά συστατικά και τα μεταλλικά άλατα. Η εξάτμιση μειώνει κατά μεγάλο ποσοστό τον όγκο και το ρυπαντικό φορτίο του αποβλήτου ενώ ο παραγόμενος ατμός μπορεί να συμπυκνωθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί στο ελαιοτριβείο. Η απόσταξη διαφέρει στο ότι οι ατμοί μπορούν να διαχωριστούν σε ξεχωριστά συστατικά με βάση το σημείο βρασμού τους.

Η εξάτμιση και η απόσταξη απαιτούν μεγάλη κατανάλωση ενέργειας και δεν είναι οικονομικά ευνοϊκές για την επεξεργασία των αποβλήτων ελαιοτριβείου. Ένα σημαντικό μειονέκτημά τους είναι επίσης η διάθεση του παραγόμενου υπολείμματος. Μια δυνατότητα είναι η καύση του για την παροχή θερμικής ενέργειας για την εξάτμιση, που οδηγεί όμως σε παραγωγή αέριας ρύπανσης. Το απόσταγμα επίσης δεν μπορεί να διατεθεί ως έχει διότι δεν αποτελείται από καθαρό νερό, αλλά περιέχει πολλές πτητικές ενώσεις που περιέχονται στο απόβλητο.

3.3.2 Καύση και πυρόλυση

Η καύση και η πυρόλυση αποτελούν αναντίστροφες διεργασίες και είναι καταστρεπτικές τεχνικές. Και οι δύο διεργασίες χρησιμοποιούνται κυρίως για την αποδόμηση συμπυκνωμένων διαλυμάτων υδατικού αποβλήτου ελαιοτριβείων ή του στερεού υπολείμματος, μετά την επεξεργασία με άλλες μεθόδους, όπως η εξάτμιση και η βιοαποικοδόμηση. Τα κυριότερα πλεονεκτήματά τους είναι η ραγδαία μείωση του όγκου και η καταστροφή των παθογόνων και τοξικών ενώσεων. Σημαντικά μειονεκτήματά τους είναι η εκπομπή τοξικών αερίων ενώσεων και η μεγάλη κατανάλωση ενέργειας. Οι αέριες εκπομπές περιλαμβάνουν τα CO₂, N₂, SO₂ και πρέπει να περάσουν από κατάλληλη επεξεργασία (πχ biofiltration). Επιπλέον, το υπόλειμμα της καύσης πιθανό να χαρακτηριστεί ως επικίνδυνο απόβλητο εάν ξεπερνά ορισμένες προδιαγραφές.

Η πλήρης καύση ή αποτέφρωση είναι μια μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη διάθεση στερεών αποβλήτων. Όμως στην περίπτωση των υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείων, με περιεκτικότητα σε νερό περίπου 80%, απαιτείται ξήρανση πριν την καύση, καθιστώντας τη μέθοδο ασύμφορη. Έρευνες που έχουν γίνει πάνω στην άμεση καύση των αποβλήτων από ελαιοτριβεία δείχνουν ότι είναι απαραίτητη προϋπόθεση η παροχή επιπλέον ενέργειας. Μόνο απόβλητα που είναι πολύ συμπυκνωμένα μπορούν να φτάσουν μόνα τους σε πλήρη καύση.

Η καύση μπορεί να εφαρμοσθεί για το υπόλειμμα της εξάτμισης, το οποίο προκύπτει μετά την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του υγρού αποβλήτου του ελαιοτριβείου και συγκεντρώνει το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου του (Vitulo et al., 1999). Η καύση του υπολείμματος μαζί με τα κουκούτσια, μπορεί να παρέχει την απαραίτητη θερμότητα για τη διεργασία της εξάτμισης. Παρά το γεγονός ότι η θερμαντική αξία του υπολείμματος είναι υψηλή, η καύση του σε ειδικό καυστήρα παρουσιάζει πρακτικά προβλήματα που σχετίζονται με την παρουσία ανόργανων αλάτων.

Η πυρόλυση είναι η θερμική αποικοδόμηση ενός οργανικού υλικού απουσία οξυγόνου. Στην περίπτωση των αποβλήτων ελαιοτριβείου χρησιμοποιείται κυρίως για συμπυκνωμένα υγρά ή για το στερεό υπόλειμμα. Το υγρό απόβλητο του ελαιοτριβείου μπορεί να εξατμισθεί, με αποτέλεσμα να

απομακρυνθεί το 80-90% του αρχικού όγκου ως υδατικό διάλυμα με χαμηλό ρυπαντικό φορτίο. Το υπόλειμμα της εξάτμισης, που συγκεντρώνει περίπου το 98% του ρυπαντικού φορτίου, μπορεί να οδηγηθεί μετά από ξήρανση σε μονάδα πυρόλυσης, σε ατμόσφαιρα αζώτου. Τα αέρια που παράγονται κατά την πυρόλυση είναι CO₂, H₂, CO, CH₄, C₂H₆, με κύριο αέριο το CO₂ και το υπόλειμμα πυρολύεται σε ποσοστό 75% για ένα θερμοκρασιακό προφίλ από 200 έως 800 °C (Vitulo at al., 1999).

3.3.3 Λίμνες εξάτμισης

Η απλούστερη αντιμετώπιση στη διάθεση των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι η τοποθέτηση σε μεγάλες τεχνητές λίμνες, όπου το απόβλητο αποθηκεύεται μέχρι να εξατμισθεί με φυσικό τρόπο. Η τεχνική των λιμνών εξάτμισης συμπεριλαμβάνεται στην ομάδα τεχνολογιών που σαν στόχο έχουν τη συμπίκνωση και ξήρανση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Η τεχνική αυτή οδηγεί σε μείωση του όγκου και του ρυπαντικού φορτίου, εκμεταλλεόμενη την ηλιακή ενέργεια.

Οι λίμνες εξάτμισης χρησιμοποιήθηκαν για την άμβλυση του προβλήματος διάθεσης των αποβλήτων ελαιουργείων κυρίως σε περιοχές με τουριστική ανάπτυξη και μεγάλη ηλιοφάνεια, όπως η Κρήτη. Τα προβλήματα που αντιμετώπισε αυτή η πρακτική, πολλά από τα οποία έρχονται σε αντίθεση με τους κανονισμούς της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας, είναι:

1. Η διαθεσιμότητα της απαιτούμενης έκτασης
2. Το κόστος μεταφοράς των αποβλήτων από το ελαιουργείο στις λίμνες εξάτμισης
3. Η παρουσία εντόμων και οι έντονες οσμές, που προκαλούνται κυρίως από αναερόβιες διεργασίες
4. Οι ενδείξεις για ρύπανση των υπόγειων υδροφορέων.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα που σχετίζεται όμως με τις λίμνες εξάτμισης είναι η ανεπαρκής τους δυναμικότητα σε σχέση με την παραγόμενη ποσότητα αποβλήτων και ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται για την εξάτμιση. Ο σχεδιασμός των λιμνών εξάτμισης πρέπει να λαμβάνει υπόψη παραμέτρους που σχετίζονται: με τα πετρώματα στη θέση κατασκευής ώστε να

εξασφαλισθεί επαρκής στεγανότητα, με τη θέση σε σχέση με κατοικημένες περιοχές, και με τις διαστάσεις της δεξαμενής, ώστε να μη δημιουργηθούν ανοξικές συνθήκες στην λίμνη.

Υπάρχουν επίσης οι μέθοδοι της εξαναγκασμένης εξάτμισης, όπου το απόβλητο ψεκάζεται σε ρεύμα αέρα για να αυξηθεί ο ρυθμός εξάτμισης, και της βελτιωμένης φυσικής εξάτμισης, όπου ειδικές σχάρες τοποθετούνται στη λίμνη για την αύξηση της επιφάνειας εξάτμισης.

3.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Στις βιολογικές διεργασίες η μετατροπή της ύλης προκαλείται από βιοχημικές αντιδράσεις μέσω μικροοργανισμών. Οι βιολογικές διεργασίες είναι γενικά χρονοβόρες και δεν οδηγούν σε πλήρη αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων, λόγω των φαινομένων παρεμπόδισης από τις φαινολικές ενώσεις. Διακρίνονται σε διεργασίες αερόβιας και αναερόβιας επεξεργασίας, ανάλογα με την παρουσία ή μη οξυγόνου. Η επεξεργασία των αποβλήτων ελαιοτριβείων γίνεται κυρίως με αναερόβιες διεργασίες λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου που περιέχουν.

Οι μέθοδοι της αερόβιας και αναερόβιας επεξεργασίας για τα απόβλητα ελαιοτριβείων παρουσιάζουν κάποια προβλήματα, των οποίων η αντιμετώπιση ανεβάζει το κόστος κατασκευής και λειτουργίας των αντίστοιχων εγκαταστάσεων:

1. Η ανάπτυξη των βακτηριακών πληθυσμών δεν ευνοείται από τη μικρή περιεκτικότητα των αποβλήτων σε άζωτο και την υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες.
2. Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου είναι της τάξης του 60-70%, ακόμα και στις αναερόβιες διεργασίες υψηλής απόδοσης. Το χρώμα δεν εξαλείφεται, με αποτέλεσμα να απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία.
3. Απαιτείται εξειδικευμένο προσωπικό για τη λειτουργία της εγκατάστασης.

3.4.1 Αερόβια αποικοδόμηση

Οι αερόβιοι μικροοργανισμοί δρουν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου και θρεπτικών συστατικών. Οι μικροοργανισμοί αυτοί οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις και χρησιμοποιούν ένα μέρος τους για την παραγωγή βιομάζας (νέων κυττάρων), που πρέπει να απομακρυνθεί από το επεξεργασμένο απόβλητο. Αερόβιες διεργασίες, όπως αυτή της ενεργού ιλύος ή των trickling filters, χρησιμοποιούνται συνήθως για την αφαίρεση διαλυμένων ή κολλοειδών ρυπαντών σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Μπορούν να λειτουργήσουν αποδοτικά μόνο εάν η παροχή του ρυπαντικού φορτίου είναι σχετικά χαμηλή. Υψηλά φορτία COD απαιτούν μεγάλους χρόνους παραμονής και άρα μεγάλη ανακύκλωση του αποβλήτου.

Οι πολύ υψηλές τιμές COD των αποβλήτων ελαιοτριβείου τα καθιστούν μη κατάλληλα για αερόβια επεξεργασία. Επιπλέον, η αερόβια επεξεργασία τους προκαλεί την παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων ιλύος και η απόδοση του συστήματος είναι χαμηλή για ρυπαντές όπως οι πολυφαινόλες. Επίσης το χρώμα δεν απομακρύνεται, δεδομένου ότι η κινητική απομάκρυνσης του αδρανούς κλάσματος είναι πολύ αργή (Rozzi & Malpei, 1996).

Η αερόβια επεξεργασία είναι περισσότερο αποδοτική εάν το απόβλητο ελαιοτριβείου αναμιχθεί με αστικά λύματα. Με τον τρόπο αυτό οι τοξικές ενώσεις διαλύονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η λύση αυτή δεν μπορεί να εφαρμοσθεί σε μεγάλη κλίμακα, καθώς απαιτείται μεγάλη αναλογία αραίωσης.

3.4.2 Αναερόβια αποικοδόμηση

Η αναερόβια χώνευση περιλαμβάνει διεργασίες οξείδωσης που χρησιμοποιούνται κυρίως για την επεξεργασία της ιλύος κατεργασμένων αποβλήτων και αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου. Οι οργανικές ενώσεις μπορούν να μετατραπούν σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, περνώντας από τρεις φάσεις: την υδρόλυση, την οξυγένεση και τη μεθανογένεση. Οι αναερόβιες διεργασίες πλεονεκτούν διότι παράγουν μικρότερο όγκο βιομάζας και η ενέργεια, με τη μορφή μεθανίου, μπορεί να ανακτηθεί κατά τη βιομετατροπή οργανικών υποστρωμάτων.

Πολλές τοξικές και επίμονες οργανικές ενώσεις είναι δυνατό να αποικοδομηθούν κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Τυπικά παραδείγματα

τέτοιων ενώσεων είναι αρωματικά και αλειφατικά μόρια, όπως φαινόλες, τολουένιο, αλκοόλες και κετόνες. Οι περισσότερες χλωριωμένες ενώσεις δεν προσβάλλονται εύκολα σε αναερόβιες συνθήκες και δεν χρησιμεύουν ως υπόστρωμα ανάπτυξης. Μπορούν όμως να δράσουν ως δέκτες ηλεκτρονίων σε αντιδράσεις αναγωγής στις συνθήκες αυτές και να αποδομηθούν (Metcalf & Eddy, 2003).

Για το λόγο αυτό οι αναερόβιες διεργασίες έχουν μελετηθεί περισσότερο για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από ελαιοτριβεία. Ο στόχος είναι είτε η απευθείας αποικοδόμηση της οργανικής ύλης και ελαχιστοποίηση του αποβλήτου, είτε η σταθεροποίηση της ιλύος, η παραγωγή ενέργειας, η προεργασία του αποβλήτου πριν την κομποστοποίηση ή πιθανώς η καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών.

Αν και πιο ανθεκτικά ως προς το απόβλητο ελαιοτριβείων, τα μεθανογενή βακτήρια που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες αυτές επηρεάζονται από τα φαινολικά μόρια και τα λιπίδια του αποβλήτου, με αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης ή την επιβράδυνση της διεργασίας. Θα ήταν επιθυμητό να προηγηθεί της αναερόβιας επεξεργασίας κάποια μέθοδος που να απομακρύνει τις φαινόλες. Τα λιπίδια, αν και βιοδιασπώνται πιο εύκολα από τις φαινόλες, πιθανόν έχουν μεγαλύτερη ανασταλτική ικανότητα στα αναερόβια βακτήρια. Οι Beccari et al (1999) προτείνουν τον κορεσμό των λιπαρών οξέων με μακρά αλυσίδα, ώστε να αποτραπεί η αναστολή της μεθανογένεσης.

Διάφορες μέθοδοι προεπεξεργασίας που έχουν εφαρμοσθεί για τη βελτίωση των συνθηκών αναερόβιας αποικοδόμησης περιλαμβάνουν τη διάλυση, τη διαφορική απόσταξη, την αερόβια χώνευση και την προκαλλιέργεια με ζύμες. Επίσης ο συνδυασμός της τεχνολογίας υγρής οξείδωσης με αναερόβια χώνευση αποτελεί μια ελκυστική λύση για τα θέματα της τοξικότητας και της δυνατότητας αποικοδόμησης, ώστε να παραχθεί ένα πλήρες επεξεργασμένο και αποχρωματισμένο απόβλητο (Hamdi, 1996). Η αναερόβια επεξεργασία δεν είναι κατάλληλη για το απόβλητο των 2 φάσεων, διότι λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς του σε νερό παρουσιάζει προβλήματα ανάμιξης και σχηματισμό συσσωματωμάτων.

Για την αναερόβια επεξεργασία χρησιμοποιούνται λίμνες, χωνευτήρες, αντιδραστήρες επαφής, φίλτρα ή αντιδραστήρες UASB. Αυξημένη απόδοση

μπορεί να επιτευχθεί είτε σε ταυτόχρονη επεξεργασία με αστικά απόβλητα σε βιοαντιδραστήρες επαφής, είτε με επεξεργασία του αραιωμένου αποβλήτου σε βιοαντιδραστήρα UASB (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket) ή σε φίλτρα σταθερής κλίνης (Azbar et al., 2004).

Η διεργασία αναερόβιας επαφής είναι κατάλληλη για περιοχές όπου το ρυπαντικό φορτίο που οφείλεται στα απόβλητα ελαιοτριβείου είναι συγκρίσιμο με το φορτίο των αστικών λυμάτων. Σε αυτές τις περιπτώσεις μπορεί να επεξεργασθεί με χαμηλό κόστος σε χωνευτές που έχουν σχεδιασθεί για την σταθεροποίηση της ιλύος και χωρίς προσθήκη χημικών. Η διεργασία με UASB και τα αναερόβια φίλτρα λειτουργούν σε υψηλότερα ρυπαντικά φορτία και απαιτούν και τα δύο την προσθήκη αλκάλειας για τη σταθεροποίησή τους. Ο UASB απαιτεί επιπλέον εξειδικευμένη παρακολούθηση (Rozzi, Malpei, 1996).

3.4.3 Θερμόφιλη χώνευση (Composting)

Η κομποστοποίηση είναι μια από τις τεχνικές που στοχεύουν στην αξιοποίηση των αποβλήτων ελαιοτριβείων για την παραγωγή λιπάσματος. Πρόκειται για τη βιομετατροπή των στερεών υποπροϊόντων (πυρηνόξυλο, λióφυλλα) και των υγρών αποβλήτων σε στερεό οργανικό λίπασμα

Η κομποστοποίηση πλεονεκτεί ως προς την άμεση εφαρμογή στο έδαφος, καθώς δεν επιφέρει προβλήματα φυτοτοξικότητας ή παρεμπόδισης της μικροχλωρίδας. Η παραγωγή λιπάσματος μπορεί να είναι μια πολύ οικονομική μέθοδος και παράλληλα να οδηγεί σε καλή ποιότητα προϊόντος. Η διεργασία πραγματοποιείται συνήθως σε σωρούς όπου τοποθετείται υγρό και στερεό απόβλητο ελαιοτριβείου σε υπόστρωμα άχυρου. Οι σωροί διαβρέχονται με το υγρό απόβλητο και ανακατεύονται ανά τακτά διαστήματα για τον αερισμό και την ομογενοποίησή τους.

Η φάση πλήρους σταθεροποίησης και ωρίμανσης προσεγγίζει τους 6 μήνες, όμως το 50% της διαδικασίας έχει ολοκληρωθεί μέσα στις 5 πρώτες εβδομάδες. Το προϊόν της κομποστοποίησης χαρακτηρίζεται από μειωμένο οργανικό περιεχόμενο και αυξημένο άζωτο, ενώ οι φαινόλες και τα λιπίδια έχουν μειωθεί σημαντικά. Η μείωση της τοξικότητάς του και η σταθεροποίηση της οργανικής ύλης το καθιστούν κατάλληλο για οργανικό λίπασμα (Baddi et al., 2004).

3.4.4 Βιο-λιπασματοποίηση

Η μέθοδος της βιο-λιπασματοποίησης έχει επίσης ως στόχο την αξιοποίηση των αποβλήτων για την μετατροπή τους σε εδαφοβελτιωτικό υψηλής αξίας. Στηρίζεται στο ότι τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων υπό αερόβιες συνθήκες εμπλουτισμού ευνοούν την επιλεκτική επικράτηση, σε εντυπωσιακά επίπεδα, αζωτοδεσμευτικών βακτηρίων του γένους *Azotobacter*. Τα βακτήρια αυτά:

- ✓ δεσμεύουν μοριακό άζωτο από την ατμόσφαιρα και σχηματίζουν ενώσεις, οι οποίες αποδομούμενες στο έδαφος αποδίδουν το δεσμευμένο άζωτο υπό μορφή αφομοιούμενη από τα φυτά
- ✓ παράγουν ουσίες που ευνοούν την ανάπτυξη πλούσιου ριζικού συστήματος
- ✓ σχηματίζουν μεγάλες ποσότητες οργανικών πολυμερών ενώσεων με εδαφοβελτιωτικές ιδιότητες, όπως αύξηση της σταθερότητας των εδαφικών συσσωματωμάτων και βελτίωση της δομής και της υδατοφέρουσας ικανότητας του εδάφους
- ✓ ενισχύουν τους φυσικούς μηχανισμούς συγκράτησης του εδάφους
- ✓ βελτιώνουν τη γονιμότητα του εδάφους με την ανακύκλωση και κινητοποίηση ενώσεων.

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, τα μη αραιωμένα απόβλητα που βγαίνουν από το decanter υφίστανται αρχικά μια ήπια οξειδωτική κατεργασία ώστε να ανυψωθεί το pH στη βασική περιοχή. Στη συνέχεια οδηγούνται σε αντιδραστήρα με μικροβιακό πληθυσμό, υπό αερόβιες συνθήκες, όπου κύριος οργανισμός είναι κάποιο στέλεχος *Azotobacter*. Το προϊόν που προκύπτει χαρακτηρίζεται ως υγρό οργανικό εδαφοβελτιωτικό.

3.4.5 Εφαρμογή στο έδαφος (Land treatment)

Η απόθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείων στο έδαφος στηρίζεται στη μεγάλη βιοαποικοδομητική ικανότητα που παρουσιάζει το χώμα. Η μέθοδος αυτή εξυπηρετεί παράλληλα δύο σκοπούς: την επεξεργασία των αποβλήτων και την ανακύκλωση των συστατικών μέσω του εδάφους. Τα απόβλητα τοποθετούνται σε έδαφος όταν αυτό δεν καλλιεργείται και διασπώνται από

τους υπάρχοντες μικροοργανισμούς. Μετά από ένα διάστημα η γονιμότητα του εδάφους μπορεί να αυξηθεί λόγω της αύξησης της οργανικής ύλης και του περιεχομένου σε θρεπτικά συστατικά. Το έδαφος αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατόπιν για καλλιέργεια, βόσκηση ή δασοκάλυψη (Cabrera et al., 1996).

Υπάρχουν δυο βασικά μειονεκτήματα της εφαρμογής των αποβλήτων απευθείας στο έδαφος. Πρώτον, τα απόβλητα ελαιοτριβείων παράγονται κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα, οπότε υπάρχει υψηλή βροχόπτωση. Άρα περαιτέρω προσθήκη υδατικού αποβλήτου θα προκαλέσει λίμναση και τοπικά αναερόβιες συνθήκες. Δεύτερον, η διύλιση του αποβλήτου προς επιφανειακούς υδροφορείς είναι πιθανό να προκαλέσει τη μόλυνσή τους (Filidei et al. 2003). Επιπλέον έχει παρατηρηθεί φυτοτοξικότητα λόγω των περιεχόμενων φαινολών και αλάτων.

Εάν χρησιμοποιηθούν μικρές δόσεις αποβλήτου ανά μονάδα επιφάνειας (<800 m³/ha), δεν εκδηλώνεται τοξικότητα και το απόβλητο παρέχει ευεργετικά αποτελέσματα στο έδαφος. Όταν τα χαρακτηριστικά του εδάφους και οι κλιματικές συνθήκες το επιτρέπουν, μεγάλες δόσεις (της τάξεως των 5000 m³/ha) μπορούν να επεξεργασθούν με απόθεση, με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά του εδάφους είναι κατάλληλο πορώδες, διαπερατότητα και υδραυλική αγωγιμότητα ώστε το απόβλητο να μη λιμνάζει και να μην απορρέει επιφανειακά. Ο υδροφορέας πρέπει να βρίσκεται με μεγάλο βάθος και να προστατεύεται από ένα αδιαπέραστο στρώμα εδάφους. Όσον αφορά στις κλιματικές συνθήκες, είναι επιθυμητή η χαμηλή βροχόπτωση και υψηλή θερμοκρασία, για αυξημένους ρυθμούς εξάτμισης (Cabrera et al., 1996).

3.5 Οικονομική αξιολόγηση των μεθόδων

Η διαχείριση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων είναι ένα δύσκολο πρόβλημα και η επιλογή της βέλτιστης λύσης πρέπει να στηρίζεται σε τοπικούς παράγοντες, όπως η διεργασία που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του ελαιολάδου, οι δυνατότητες χειρισμού και αποθήκευσης των αποβλήτων, ο όγκος των αποβλήτων και η διαθεσιμότητα γης. Η κατασκευή ξεχωριστών εγκαταστάσεων επεξεργασίας για κάθε ελαιοτριβείο δεν αποτελεί

συνήθως οικονομική λύση, όταν η πλειονότητα των ελαιοτριβείων σε μια περιοχή είναι μικρές μονάδες, οπότε απαιτείται η κατασκευή ενός κεντρικού εργοστασίου επεξεργασίας. Κάτι τέτοιο απαιτεί γενικά υψηλά κόστη μεταφοράς, αντισταθμίζοντας το γεγονός ότι είναι μια πιο αποδοτική λύση από τις μεμονωμένες εγκαταστάσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις προτείνεται η οργάνωση ενός συστήματος συλλογής των αποβλήτων για την αποθήκευση και επεξεργασία τους.

Η εφαρμοσιμότητα βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας εξαρτάται κυρίως από τη σύσταση των αποβλήτων. Η βιολογική επεξεργασία απαιτεί συνεχή παρακολούθηση, ιδιαίτερα οι μέθοδοι αναερόβιας επεξεργασίας, και προεπεξεργασία υψηλού γενικά κόστους. Η διάθεση της παραγόμενης ιλύος είναι ένα σημαντικό διαχειριστικό πρόβλημα. Τα πρακτικά αυτά προβλήματα σε συνδυασμό με τη χαμηλή απόδοση της διεργασίας αυξάνουν το κόστος επεξεργασίας.

Το συνολικό κόστος για τις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας, με αναφορά σε 1 m³ υγρού αποβλήτου ή σε 1 τόνο παραγόμενου ελαιολάδου, παρουσιάζεται στον Πίνακα 10. Τα δεδομένα αναφέρονται σε εγκατάσταση τριφασικού ελαιοτριβείου που παράγει 5000 m³ αποβλήτων/έτος, σε διάστημα 100 ημερών, και έχει ορίζοντα λειτουργίας 10 ετών. Στο διάστημα αυτό θα παραχθούν 50000 m³ υγρών αποβλήτων.

Το συνολικό κόστος που αναφέρεται στον πίνακα έχει υπολογισθεί με πρόσθεση του κόστους επένδυσης και του λειτουργικού κόστους για 10 έτη, διαιρεμένο με τον συνολικό όγκο των αποβλήτων. Η παρούσα αξία του κόστους λειτουργίας για τα επόμενα έτη έχει υπολογισθεί με επιτόκιο 2% ανά έτος. Για την μετατροπή του συνολικού κόστους με αναφορά στο παραγόμενο ελαιολάδο, έχει θεωρηθεί αναλογία του παραγόμενου ελαιολάδου προς απόβλητο ίση με 1:5 για όλες τις τεχνολογίες επεξεργασίας, το τελικό COD του επεξεργασμένου αποβλήτου είναι 4 g/l. Η τελική αυτή τιμή σημαίνει ότι τα υγρά πρέπει να επεξεργασθούν περαιτέρω βιολογικά πριν να απορριφθούν στο περιβάλλον (Azbar et al., 2004).

Πίνακας 10: Σύγκριση συνολικού κόστους για διάφορες μεθόδους επεξεργασίας, σε 3φασικό ελαιοτριβείο που παράγει 5000 m³ αποβλήτων/έτος.

Σύστημα επεξεργασίας	Κόστος επένδυσης (€)	Κόστος λειτουργίας (€/m ³ αποβλήτου)	Συνολικό κόστος (€/m ³ αποβλήτου)	Συνολικό κόστος (€/ton _{ελαιολάδου})
1. εξαναγκασμένη εξάτμιση και απόθεση σε λίμνες	180 700	6,82	10,43	52,1
2. φυσικοχημική + βιολογική επεξεργασία + υπερδιήθηση	150 600	8,68	11,69	58,4
3. βιολογική επεξεργασία (για στερεό και υγρό)	180 700	6,21	9,82	49,1
4. φυσικοχημική μέθοδος + αντίστροφη όσμωση	138 600	5,27	8,04	40,2
5. φυσικοχημική μέθοδος + αντίστροφη όσμωση	216 900	άγνωστο	-	-
6. βιολογική (αναερ+αερόβια) + αντίστροφη όσμωση	180 700	Άγνωστο	-	-
7. εξάτμιση υπό κενό	96 400	3,69	5,62	28,1
8. εξαναγκασμένη φυσική εξάτμιση	42 200	0,47	1,31	1,5
9. βελτιωμένη φυσική εξάτμιση	30 100	0,05	0,65	3,2
10. μηχανική βιολογική επεξ. (παραγ. βιοαερίου) + διαχείριση ιλύος	500 000-850 000	3,5-5,5	13,5-22,5	67,5-112,5

Οι τεχνικές της φυσικής εξάτμισης (συστήματα 8 και 9) είναι οι πιο οικονομικές και απλές τεχνικές, ενώ από τις πιο εξελιγμένες μεθόδους η εξάτμιση υπό κενό απαιτεί μικρότερο κόστος. Ο Πίνακας 10 παρουσιάζει μόνο μια πολύ γενική εικόνα του κόστους καθώς τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του αποβλήτου, οι απαιτήσεις για την απόδοση κάθε συστήματος και οι τοπικές συνθήκες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις τιμές αυτές. Σε κάθε περίπτωση είναι αναγκαία η εξέταση των διαφόρων εναλλακτικών για το συγκεκριμένο πρόβλημα.

Κεφάλαιο 4

Ηλεκτροχημικές μέθοδοι επεξεργασίας

Η χρήση ηλεκτρισμού για την επεξεργασία του νερού προτάθηκε για πρώτη φορά στο Ηνωμένο Βασίλειο το 1889. Η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στην καλύτερη εκμετάλλευση μεταλλευμάτων κατοχυρώθηκε με ευρεσιτεχνία από τον Elmore το 1904. Λόγω του μεγάλου κεφαλαίου που απαιτούνταν και της υψηλής τιμής του ηλεκτρισμού, οι τεχνολογίες επεξεργασίας νερού και αποβλήτων δε βρήκαν ευρεία εφαρμογή την εποχή εκείνη. Η εκτενής έρευνα τα χρόνια που ακολούθησαν οδήγησε σε πλούσια γνώση στον τομέα αυτό.

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

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

Οι διάφορες ηλεκτροχημικές διεργασίες μπορούν να μετατρέψουν οργανικούς ρυπαντές σε αέρια, όπως N_2 , CO_2 (Feng et al., 2003). Έως τώρα

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

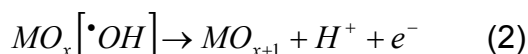
Οι εταιρείες που εκφράζουν ενεργό ενδιαφέρον για την ηλεκτροχημική επεξεργασία είναι βιομηχανίες ανάκτησης μετάλλων, επεξεργασίας πόσιμου νερού και επεξεργασίας διαφόρων αποβλήτων από βυρσοδεψεία, ηλεκτροεπικαλύψεις, γαλακτοκομικά προϊόντα, επεξεργασία υφασμάτων κ.ά. Σήμερα η ηλεκτροχημική τεχνολογία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

4.1 Θεωρία της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας

Η οξειδωση οργανικής ύλης μέσω ηλεκτροχημικής επεξεργασίας μπορεί να διακριθεί σε άμεση οξειδωση στην επιφάνεια της ανόδου του ηλεκτροδίου και σε έμμεση οξειδωση μακριά από την επιφάνεια της ανόδου. Οι διεργασίες επηρεάζονται σημαντικά από το υλικό της ανόδου. Οι άνοδοι οξειδίων έχουν τα τελευταία χρόνια συγκεντρώσει το ενδιαφέρον λόγω της μεγαλύτερης αγωγιμότητας και ικανότητας οξειδωσης που παρουσιάζουν. Ο μηχανισμός οξειδωσης της οργανικής ύλης σε άνοδο οξειδίου (MO_x) που προτείνεται (Comninellis, 1994), περιλαμβάνει την ηλεκτρόλυση του νερού μέσω ανοδικής κατάλυσης, για την παραγωγή προσροφημένων ριζών υδροξυλίου, όπως δίνεται στην εξίσωση (1):



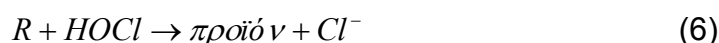
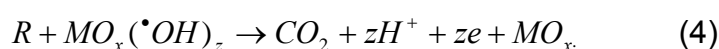
Οι προσροφημένες ρίζες υδροξυλίου μπορεί να σχηματίσουν χημορροφημένο ενεργό οξυγόνο (εξίσωση 2):



Ένα ακόμα ισχυρό οξειδωτικό, το υποχλωρικό οξύ, είναι πιθανό να παραχθεί σε πολλά υγρά απόβλητα που περιέχουν χλωρίδια, όπως δίνεται στην εξίσωση υδρόλυσης (3):

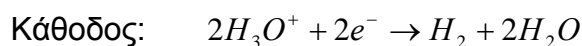


Η οργανική ύλη που υπάρχει στο απόβλητο οξειδώνεται από τις ρίζες υδροξυλίου σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

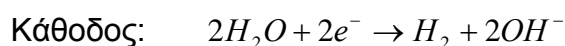


Η οξείδωση της οργανικής ύλης εξαρτάται από το υλικό της ανόδου, τη συγκέντρωση του NaCl και το ρεύμα ή την τάση που εφαρμόζεται.

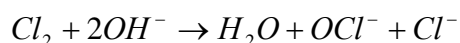
Σε όξινα διαλύματα λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:



Σε αλκαλικά διαλύματα, θεωρείται ότι τα ηλεκτρόνια προστίθενται απευθείας στα μόρια του νερού, τα οποία με τη σειρά τους διασπώνται παράγοντας υδρογόνο και υδροξυλιόντα:



Η κύρια αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρολυτικό κελί σε αλκαλικά διαλύματα είναι:



Άρα σε όξινα διαλύματα, το χλώριο είναι ο κύριος οξειδωτικός παράγοντας για την οξείδωση της οργανικής ύλης. Σε αλκαλικά διαλύματα

ένας κύκλος χλωριόντων-χλωρίου λαμβάνει χώρα, από τον οποίο προκύπτουν OCl^- , ClO_3^- και ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου. Αυτές οι ρίζες είναι ισχυρά οξειδωτικά και έχουν κυρίαρχη δράση στα αλκαλικά διαλύματα (Vlyssides et al., 1997). Οξειδωτικά δρουν επίσης το οξυγόνο και μικρές ποσότητες από όζον εν τω γεννάσθαι. Όσο αυξάνει το pH παρατηρείται αύξηση της συνολικής ποσότητας των οξειδωτικών παραγόντων.

4.2 Ηλεκτροοξείδωση

Οι πρώτες έρευνες για τη χρήση της οξείδωσης μέσω ηλεκτρόλυσης στην επεξεργασία αποβλήτων ξεκινούν ήδη από τον 19^ο αιώνα, όταν ερευνήθηκε η ηλεκτροχημική αποικοδόμηση του κυανιδίου. Εκτεταμένη έρευνα στον τομέα αυτό ξεκίνησε στα τέλη της δεκαετίας του 1970. Μέσα στις δυο τελευταίες δεκαετίες οι μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην αποδοτικότητα οξείδωσης ποικίλων ενώσεων σε διαφορετικά ηλεκτρόδια, στη βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας και της σταθερότητας των υλικών των ηλεκτροδίων, στη διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας και στην εξερεύνηση των μηχανισμών και της κινητικής που ακολουθούν οι ρύποι κατά την αποικοδόμησή τους. Τα έως τώρα πειράματα έχουν ερευνήσει κυρίως τη συμπεριφορά και την επίδραση των υλικών της ανόδου των ηλεκτροδίων.

Με την ηλεκτροχημική επεξεργασία αποβλήτων μπορεί να επιτευχθεί μερική μείωση της τοξικότητας ή και πλήρης αποικοδόμηση των ρύπων. Η πλήρης αποικοδόμηση, δηλαδή η οξείδωση της οργανικής ύλης προς διοξείδιο του άνθρακα, απαιτεί μεγάλη κατανάλωση ενέργειας. Οι διεργασίες ηλεκτροχημικής οξείδωσης των αποβλήτων μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες: την έμμεση οξείδωση με κατάλληλα οξειδωτικά μέσα που σχηματίζονται στην άνοδο, και την άμεση ανοδική οξείδωση.

4.2.1 Έμμεσες διεργασίες ηλεκτροοξειδωσης

Η ηλεκτροοξειδωση των ρύπων επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους. Είναι γνωστή η χρήση του χλωρίου και του υποχλωρίτη για την καταστροφή ρύπων στην άνοδο. Αυτή η τεχνική μπορεί να οδηγήσει σε αποδοτική οξειδωση πολλών ανόργανων και οργανικών ρύπων, σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου, τυπικά μεγαλύτερες από 3 g/l. Ο πιθανός σχηματισμός ενδιάμεσων χλωριωμένων οργανικών ενώσεων ή τελικών προϊόντων, εμποδίζει την ευρεία εφαρμογή της. Επιπλέον, αν το περιεχόμενο του αποβλήτου σε χλώριο είναι χαμηλό, πρέπει να προστεθεί μεγάλη ποσότητα χλωριούχου νατρίου ώστε να αυξηθεί η αποδοτικότητα της διεργασίας.

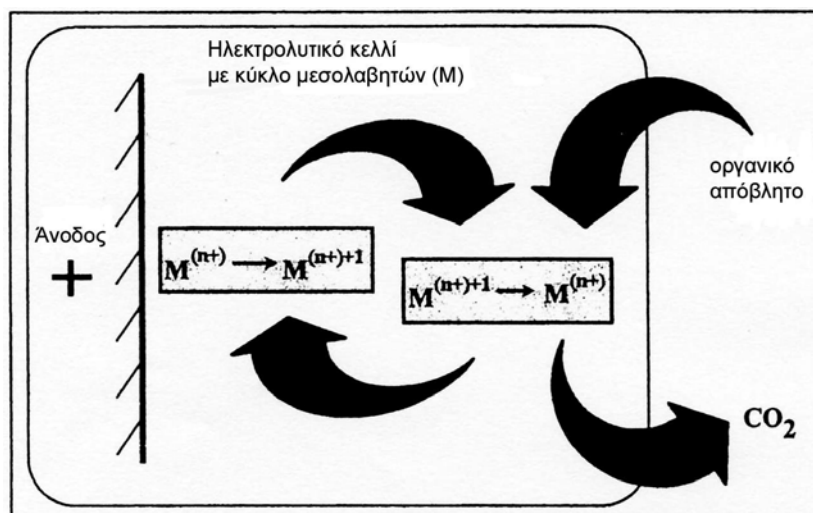
Οι ρύποι μπορούν επίσης να αποδομηθούν από το ηλεκτροχημικώς παραγόμενο υπεροξειδίο του υδρογόνου. Σε ένα τέτοιο σύστημα, η κάθοδος φτιάχνεται από πορώδες καρβονο-πολυτετραφλουορεθυλένιο (PTFE) με παροχή οξυγόνου και η άνοδος είναι είτε Pb/PbO₂, Ti/Pt/PbO₂ ή Pt. Άλατα δισθενούς σιδήρου Fe²⁺ μπορούν να προστεθούν στο απόβλητο ή να σχηματισθούν in-situ από μια διαλυόμενη άνοδο σιδήρου, για να προκαλέσουν μια αντίδραση ηλεκτρο-Fenton.

Ένα άλλο είδος έμμεσης ηλεκτροοξειδωσης, η μεσολαβητική οξειδωση (mediated electrochemical oxidation), προτάθηκε από τους Farmer *et al* (1992) για την επεξεργασία ανάμεικτων και επικινδύνων αποβλήτων. Στη διεργασία αυτή, μεταλλικά ιόντα με υψηλό δυναμικό οξειδωσης, που ονομάζονται συνήθως μεσολαβητές, οξειδώνονται πάνω σε μια άνοδο από μια σταθερή χαμηλόσθενη μορφή σε μια δραστική υψηλόσθενη μορφή, η οποία αντιδρά άμεσα με οργανικούς ρύπους. Η δραστική μορφή μπορεί επίσης να παράγει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, που εντείνουν την καταστροφή των οργανικών ρύπων. Οι μεσολαβητές επανασχηματίζονται στην άνοδο σε έναν κλειστό κύκλο, οπότε αποφεύγονται οι εκπομπές. Η αρχή της μεθόδου φαίνεται στο Σχήμα 5.

Τυπικά ιόντα-μεσολαβητές είναι τα Ag²⁺, Co³⁺, Fe³⁺, Ce⁴⁺, και Ni²⁺. Κυρίως χρησιμοποιούνται τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη με υψηλό δυναμικό: Co(III)/Co(II) με 1,82 V (NHE) και Ag(II)/Ag(I) με 1,98 V (NHE). Ο Ag(II) παράγεται στην άνοδο από τον Ag(I) παρουσία υδατικού διαλύματος νιτρικού

οξέος, σε ηλεκτροχημικό κελί που διαχωρίζεται με μεμβράνη σε δυο μέρη. Η μεσολαβητική ηλεκτροοξείδωση συνήθως απαιτεί ισχυρά όξινο μέσο για να λειτουργήσει ενώ η δευτερογενής ρύπανση που προκύπτει από την προσθήκη βαρέων μετάλλων περιορίζει τις δυνατότητες εφαρμογής της.

Σχήμα 5: Αρχή της μεσολαβητικής οξείδωσης



Πηγή: Jüttner et al, 2000

Στο τμήμα της καθόδου το νιτρικό οξύ ανάγεται προς NO, το οποίο μπορεί να αναγεννηθεί προς νιτρικό οξύ μέσω οξειδωτικής προσρόφησης σε στήλες. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν δυο ηλεκτρολυτικά κελιά, ένα για την καταστροφή των οργανικών ενώσεων και ένα για την ανάκτηση του νιτρικού οξέος, έτσι ώστε το υδρογόνο να είναι το τελικό προϊόν της καθοδικής αντίδρασης. Πρόσφατες έρευνες έχουν συνδυάσει αυτά τα δύο κελιά σε ένα, χρησιμοποιώντας νιτρικό οξύ που περιέχει άργυρο σαν ανολύτη και θειικό οξύ σαν καθολύτη, αποφεύγοντας έτσι το σχηματισμό NO στην κάθοδο.

Κινητική της αντίδρασης

Στην έμμεση ηλεκτροχημική οξείδωση με χλώριο, ο ρυθμός απομάκρυνσης του COD είναι ανάλογος της συγκέντρωσης της οργανικής ένωσης και της συγκέντρωσης του χλωρίου/ υποχλωρίτη. Άρα η κινητική μείωση του COD είναι:

$$-\frac{d}{dt}[\text{COD}] = k[\text{COD}][\text{Cl}_2] \quad (7)$$

Η ηλεκτροχημική επεξεργασία περιλαμβάνει την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος στο απόβλητο, για τη μετατροπή των ιόντων χλωρίου σε χλώριο και υποχλωρίτη, τα οποία με τη σειρά τους θα οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις και θα αναχθούν ξανά προς ιόντα χλωρίου. Η διεργασία επαναλαμβάνεται έτσι σε ένα καταλυτικό κύκλο. Η συγκέντρωση του χλωρίου/ υποχλωρίτη θεωρείται άρα σταθερή και η παραπάνω εξίσωση μπορεί να θεωρηθεί ως κινητική ψευδο-πρώτης τάξης:

$$-\frac{d}{dt}[\text{COD}] = k'[\text{COD}] \quad (8)$$

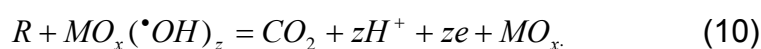
Τα λογαριθμικά διαγράμματα των καμπυλών συγκέντρωσης του COD δείχνουν την έκφραση του ρυθμού:

$$\ln \frac{[\text{COD}]_t}{[\text{COD}]_0} = -k't \quad \text{ή} \quad \ln \frac{C_t}{C_0} = -k't \quad (9)$$

Η κλίση της καμπύλης $\log C_t/C_0$ έναντι του χρόνου δίνει την τιμή της σταθεράς ταχύτητας k' (min^{-1}). Το C_0 εκφράζει την αρχική συγκέντρωση COD του αποβλήτου (mg/l) και το C_t την αντίστοιχη τιμή σε χρόνο t (Rajkumar & Palanivelu, 2004).

4.2.2 Άμεση ανοδική οξείδωση

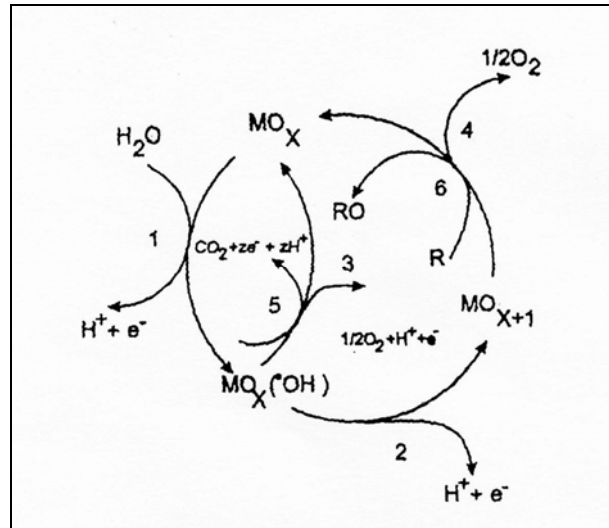
Η ηλεκτροχημική οξείδωση των ρύπων μπορεί να συμβεί απευθείας στην άνοδο, με παραγωγή φυσικά προσροφημένου «ενεργού οξυγόνου» (προσροφημένες ρίζες υδροξυλίου $\cdot\text{OH}$) ή του χημορροφημένου «ενεργού οξυγόνου» (οξυγόνο στο κρυσταλλικό πλέγμα, MO_{x+1}) (Comninellis, 1994). Αυτή η διεργασία αποκαλείται συνήθως ανοδική ή άμεση οξείδωση. Το φυσικά προσροφημένο «ενεργό οξυγόνο» προκαλεί την πλήρη διάσπαση των οργανικών ενώσεων RO και το χημορροφημένο «ενεργό οξυγόνο» λαμβάνει μέρος στο σχηματισμό επιλεγμένων προϊόντων οξείδωσης, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις:



Επιπλέον, υπάρχει η αντίδραση έκλυσης του οξυγόνου:



Σχήμα 6: Μονοπάτι για την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση στην άνοδο.



Πηγή: Grimm et al, 1998

Γενικά, η ρίζα $\cdot\text{OH}$ είναι πιο αποτελεσματική στην οξείδωση των ρύπων σε σχέση με το O στο MO_{x+1} . Λόγω της αντίδρασης έκλυσης του οξυγόνου (12) που μπορεί επίσης να λάβει χώρα στην άνοδο, υψηλή υπέρταση απαιτείται για την έκλυση του οξυγόνου, ώστε οι αντιδράσεις (10) και (11) να προχωρούν με υψηλή απόδοση ρεύματος. Διαφορετικά, το περισσότερο από το παρεχόμενο ρεύμα θα καταναλώνεται για τη διάσπαση του νερού (Jüttner et al., 2000). Η μετατροπή ή διάσπαση των οργανικών ενώσεων μέσω της ανοδικής οξείδωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.

Η ανοδική οξείδωση δεν απαιτεί την προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων χημικών στο απόβλητο ή την παροχή O_2 στις καθόδους. Εμφανίζεται λοιπόν πλεονεκτική σε σύγκριση με άλλες ηλεκτροχημικές μεθόδους, καθώς δεν προκαλεί δευτερογενή ρύπανση και απαιτεί λιγότερα εξαρτήματα για την εφαρμογή της. Το σημαντικότερο στοιχείο της διεργασίας ανοδικής οξείδωσης είναι το υλικό της ανόδου. Τα υλικά που έχουν ερευνηθεί περιλαμβάνουν τα: υαλώδη άνθρακα, πλατίνα, νικέλιο, Ti/RuO_2 , Ti/Pt-Ir , ινώδη άνθρακα, MnO_2 , Pt-άνθρακα , ανοξειδωτο χάλυβα και δικτυωμένο υαλώδη άνθρακα. Κανένα από αυτά όμως δεν έχει επιδείξει ικανοποιητική δραστηριότητα και συγχρόνως

σταθερότητα. Εκτεταμένες έρευνες έχουν γίνει σε ανόδους γραφίτη, Pt, ανόδους οξειδίων (PbO₂, IrO₂, TiO₂, SnO₂) και φιλμ διαμαντιού.

Οι φαινόλες και τα παράγωγά τους είναι οι ενώσεις που έχουν ερευνηθεί περισσότερο σε ηλεκτροχημικές μελέτες. Τα κυριότερα ενδιάμεσα που έχουν βρεθεί είναι βενζοκινόνες, μαλεϊκό οξύ και υδροξυ-διφαινύλια, τα οποία μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω προς CO₂ και μικρές ποσότητες CO. Σε συγκεντρώσεις φαινολών >1 mM παρατηρείται επίστρωση των ανόδων από ευγενή μέταλλα με φιλμ πολυμερών υλικών.

Άλλες εφαρμογές της άμεσης ανοδικής οξείδωσης είναι σε σάκχαρα, αλκοόλες, υγρά απόσταξης, χρώματα και αρωματικά. Κατά την οξείδωση αζοχρωμάτων, εκτός από CO₂, NO₂ και θειικό νάτριο, μπορεί επίσης να σχηματίζονται αρωματικοί εστέρες, φαινόλες, αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα, κυκλικοί και αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, αρωματικές αμίνες κ.ά. παρουσία χλωρίου η οξείδωση των αζοχρωμάτων λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω του σχηματισμού “ενεργού” χλωρίου.

Πίνακας 11: Δυναμικά σχηματισμού τυπικών οξειδωτικών παραγόντων

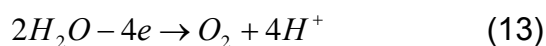
Οξειδωτικό μέσο	Δυναμικό σχηματισμού (V)
H ₂ O/ •OH (ρίζα υδροξυλίου)	2.80
O ₂ /O ₃ (όζον)	2.07
SO ₄ ²⁻ /S ₂ O ₈ ²⁻	2.01
MnO ₂ /MnO ₄ ²⁻ (υπερμαγγανικό ιόν)	1.77
H ₂ O/H ₂ O ₂ (υπεροξείδιο του υδρογόνου)	1.77
Cl ⁻ /ClO ₂ ⁻ (διοξειδίο του χλωρίου)	1.57
Ag ⁺ /Ag ²⁺	1.5
Cl ⁻ /Cl ₂ (χλώριο)	1.36
Cr ³⁺ /Cr ₂ O ₇ ²⁻	1.23
H ₂ O/O ₂ (οξυγόνο)	1.23

Πηγή: Chen (2004) από διάφορες αναφορές

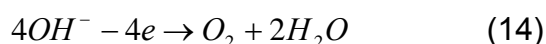
Για την άμεση οξειδωση απαιτούνται γενικά δυο βασικές ιδιότητες της ανόδου: υψηλή υπέρταση οξυγόνου (oxygen overpotential) και σταθερότητα απέναντι στη διάβρωση. Η απόδοση των ανόδων σχετίζεται άμεσα με τα δυναμικά σχηματισμού των οξειδωτικών μέσων (Πίνακας 11).

Η αντίδραση της έκλυσης οξυγόνου

Η αντίδραση της έκλυσης οξυγόνου πραγματοποιείται με διαφορετική μορφή ανάλογα με τον τύπο του διαλύματος που ηλεκτρολύεται. Σε όξινα διαλύματα, όπου η συγκέντρωση των υδροξυλιόντων είναι χαμηλή, πραγματοποιείται η αντίδραση:



Σε αλκαλικά διαλύματα, η πιθανότερη πηγή παραγωγής οξυγόνου είναι τα υδροξυλιόντα, σύμφωνα με την αντίδραση:



ενώ σε ουδέτερα διαλύματα η έκλυση οξυγόνου προέρχεται είτε από αποφόρτιση OH^- είτε από αναγωγή μορίων νερού, ανάλογα με το ποια από τις δυο αντιδράσεις απαιτεί μικρότερη ενέργεια.

Η υπέρταση οξυγόνου είναι η διαφορά μεταξύ της πραγματικής τάσης αποφόρτισης του ιόντος OH^- προς αέριο οξυγόνο και της τάσης ισορροπίας του ηλεκτροδίου οξυγόνου. Η τάση ισορροπίας ενός ηλεκτροδίου οξυγόνου είναι δυνατό να υπολογισθεί στους 25 °C με εφαρμογή της εξίσωσης του Nernst. Για τη δράση (13) λαμβάνοντας υπόψη ότι το πρότυπο δυναμικό του ζεύγους H_2O/O_2 είναι ίσο με 1.228 V, η τάση ισορροπίας είναι:

$$E_{eq} = 1.228 + \frac{0.0592}{4} \log P_{O_2} [H^+]^4 \quad (15)$$

και για τη δράση (14), εφόσον το πρότυπο δυναμικό ενός ηλεκτροδίου οξυγόνου είναι ίσο με 0.401, η τάση ισορροπίας είναι:

$$E_{eq} = 0.401 + \frac{0.0592}{4} \log \frac{P_{O_2}}{[OH^-]^4} \quad (16)$$

Η υπέρταση του οξυγόνου εξαρτάται από το είδος του μετάλλου, την κατάσταση της ανοδικής επιφάνειας και την πυκνότητα του ρεύματος και μεταβάλλεται με το χρόνο για δεδομένη τιμή της πυκνότητας ρεύματος (Κουλουμπή & Χρυσουλιάκης, 1992).

Πίνακας 12: Δυναμικά έκλυσης οξυγόνου σε διαφορετικές ανόδους, σε σύγκριση με NHE.

Ανοδος	Τιμή δυναμικού (V)	Συνθήκες
Pt	1.3 – 1.6	0.5 M H ₂ SO ₄
IrO ₂	1.6	0.5 M H ₂ SO ₄
Γραφίτης	1.7	0.5 M H ₂ SO ₄
PbO ₂	1.9	1 M HClO ₄
SnO ₂	1.9	0.5 M H ₂ SO ₄
Pb-Sn (3:7)	2.5	0.5 M H ₂ SO ₄
Ebonex [®] (οξειδία του τιτανίου)	2.2	1 M H ₂ SO ₄
Si/BDD	2.3	0.5 M H ₂ SO ₄
Ti/BDD	2.7	0.5 M H ₂ SO ₄
DiaChem	2.8	0.5 M H ₂ SO ₄

Πηγή: Chen (2004) από διάφορες αναφορές

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η δραστηκότητα της ανόδου εξαρτάται από την τιμή της υπέρτασης της έκλυσης οξυγόνου. Συγκρίνοντας τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες ανόδους ως προς την υπέρταση (Πίνακας 12) φαίνεται ότι οι άνοδοι από IrO₂, Pt και γραφίτη έχουν πολύ μικρότερες τιμές υπέρτασης για την έκλυση οξυγόνου. Αυτό υποδεικνύει ότι η αποτελεσματική οξείδωση ρύπων σε αυτές τις ανόδους συμβαίνει μόνο σε πολύ χαμηλή πυκνότητα ρεύματος, ή παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ιόντων χλωρίου ή μεταλλικών μεσολαβητών.

Όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι μεγάλη, αναμένεται σημαντική μείωση της απόδοσης του ρεύματος από την παραγωγή οξυγόνου. Άνοδοι με φιλμ διαμαντιού εμπλουτισμένο σε βόριο (boron-doped diamond) πάνω σε υπόστρωμα τιτανίου ή άλλα μέταλλα, όπως στα ηλεκτρόδια DiaChem, δίνουν την υψηλότερη τιμή υπέρτασης οξυγόνου. Η ανοδική οξείδωση λαμβάνει χώρα στην επιφάνειά τους σε πολύ υψηλή πυκνότητα ρεύματος και με ελάχιστη παράπλευρη αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (Chen et al., 2004). Τα παραπάνω οδηγούν σε μια αποδοτική διεργασία και χαρακτηρίζουν την πιο αποτελεσματική άνοδο για την οξείδωση διαφόρων ρύπων.

Απόδοση της ανοδικής οξειδωσης

Δύο παράμετροι που εκφράζουν την απόδοση της ανοδικής οξειδωσης είναι η πυκνότητα του ρεύματος και η απόδοση του ρεύματος. Ο Πίνακας 13 συγκρίνει την απόδοση διαφορετικών ανόδων στην αποικοδόμηση ρύπων υπό διαφορετικές συνθήκες.

Πίνακας 13: Σύγκριση της απόδοσης διαφορετικών ανόδων

Ανοδος	Ρύπος	Πυκνότητα ρεύματος (A/m ²)	Απόδοση ρεύματος CE (%)	Απομάκρυνση ρύπου	Συνθήκες
κοκκώδης γραφίτης	φαινόλες	0.03-0.32	70	70, 50% ανοργανοποίηση	5-μηνη λειτουργία
επίπεδος γραφίτης	φαινόλες	10-100	24,6-63,5	6-17% COD	Ηλεκτρολύτης NaOH
Pt ή Ti/Pt	φαινόλες	300		30% TOC	pH 12, αρχική C=1000 mg/l Ηλεκτρολύτης 0.25 M Na ₂ SO ₄
PbO ₂	φαινόλες	I =1, 2, 3 A		46-80%	Ανοδος: αρχική C=14-56 mM σε θειικό οξύ
Ti/PbO ₂	φαινόλες	300		40% TOC	pH 12, αρχική C=1000 mg/l Ηλεκτρολύτης 0.25 M Na ₂ SO ₄
	2-χλωρο φαινόλη	80-160	35-40	80-95% COD	Αρχικό COD= 1000mg/l, 25 °C
IrO ₂	Χλωριωμένες φαινόλες	0.6	54		Ηλεκτρολύτης Na ₂ SO ₄
Ti/SnO ₂ - Sb ₂ O ₅	φαινόλες	300		100%	pH 12, αρχική C=1000 mg/l Ηλεκτρολύτης 0.25 M Na ₂ SO ₄
		500	58		70 °C, 10 mM

Πηγή: προσαρμογή από Chen (2004)

Ένας τρόπος διαφοροποίησης της απόδοσης διαφορετικών ηλεκτροδίων είναι μέσω του δείκτη ηλεκτροχημικής οξειδωτικής ικανότητας (electrochemical oxidability index – EOI) (Comninellis & Plattner, 1988).

Ο δείκτης EOI εκφράζει τη μέση απόδοση ρεύματος από την αρχική συγκέντρωση του ρύπου μέχρι τη χρονική στιγμή τ όπου η συγκέντρωση του ρύπου τείνει στο μηδέν. Για τον υπολογισμό του δείκτη, πρέπει να γνωρίζουμε την στιγμιαία απόδοση του ρεύματος (instantaneous current efficiency – ICE), που ορίζεται ως η απόδοση ρεύματος σε δεδομένη στιγμή της ηλεκτρόλυσης.

Η στιγμιαία απόδοση του ρεύματος μπορεί να υπολογισθεί από τις τιμές του COD που μετρώνται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, σύμφωνα με τη σχέση:

$$ICE = \frac{(COD)_t - (COD)_{t+\Delta t}}{8I\Delta t} FV \quad (17)$$

όπου $(COD)_t$, $(COD)_{t+\Delta t}$ οι τιμές του COD ($\text{g O}_2/\text{dm}^3$) σε χρόνους t (sec), I είναι η ένταση του ρεύματος, F η σταθερά του Faraday ($=96487 \text{ C/mol}$), V ο όγκος του ηλεκτρολύτη (dm^3) και το 8 ένας αριθμός για τη συνέπεια των μονάδων μέτρησης ($32 \text{ g O}_2/\text{mol}^{-1} \text{ O}_2 / 4 \text{ mol e}^{-1}/\text{mol}^{-1} \text{ O}_2$).

Άρα, ο δείκτης ηλεκτροχημικής οξειδωτικής ικανότητας EOI υπολογίζεται από τη σχέση:

$$EOI = \frac{\int_0^{\tau} ICE dt}{\tau} \quad (18)$$

Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό, ο δείκτης EOI εξαρτάται σημαντικά από τη στιγμιαία απόδοση ρεύματος σε μεγάλο βάθος χρόνου, όταν η συγκέντρωση του ρύπου είναι πολύ χαμηλή και η διεργασία ελέγχεται περισσότερο από τη μεταφορά μάζας από ότι από την ηλεκτροχημική κινητική. Συνεπώς ο υπολογιζόμενος EOI είναι πολύ χαμηλός, κυμαινόμενος από 0.58 μέχρι λιγότερο από 0.05 για ηλεκτροχημικώς αποικοδομούμενα παράγωγα του βενζενίου σε άνοδο Pt (Comninellis & Plattner, 1988). Ο Chen (2004) προτείνει να επιλέγεται η τιμή του τ , ώστε να συμπίπτει με τη χρονική στιγμή όπου αρχίζει ο έλεγχος της διεργασίας από φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Επειδή δεν είναι διαθέσιμες οι τιμές του ICE τη στιγμή που ξεκινά ο

έλεγχος από τη μεταφορά μάζας, μπορούν να χρησιμοποιούνται οι μέσες τιμές απόδοσης ρεύματος από την αρχική μέχρι την τελική στιγμή.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η σχέση για τη γενική απόδοση ρεύματος (General Current Efficiency – GCE), που μοιάζει με την εξίσωση (17), αλλά εκφράζει μια μέση τιμή μεταξύ του χρόνου t και του χρόνου $t+\Delta t$.

$$GCE = \left(\frac{(COD)_0 - (COD)_{t+\Delta t}}{8I\Delta t} \right) FV \quad (19)$$

Για ηλεκτρόδια γραφίτη, η μέγιστη απόδοση ρεύματος CE που επιτεύχθηκε ήταν 70%, σε πολύ χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, από 0,03 έως 0,32 A/m² (Πίνακας 13). Όταν η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται σε 10-100 A/m², οι τιμές του CE είναι μόλις 6-17%. Παρά τα ικανοποιητικά αποτελέσματα που λαμβάνονται κατά την οξειδωση απλών ανόργανων ρύπων σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, τα ηλεκτρόδια Pt επιδεικνύουν χαμηλή απόδοση στην ανοδική οξειδωση οργανικών ενώσεων. Η προσθήκη άνθρακα (carbon black) βρέθηκε να αυξάνει σημαντικά την επίδοση οξειδωσης διαλύματος φαινολών σε άνοδο Ti/Pt (Chen, 2004).

4.2.3 Υλικά ηλεκτροδίων

Η ανοδική οξειδωση είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την επεξεργασία των αποβλήτων. Το στοιχείο που μειώνει σημαντικά την απόδοσή της είναι η έλλειψη ιδανικών ανόδων. Γενικά, οι άνοδοι με σκοπό την αποικοδόμηση ρύπων πρέπει να έχουν υψηλή υπέρταση οξυγόνου. Σε διαφορετική περίπτωση, ένα σημαντικό μέρος του παρεχόμενου ρεύματος για την ηλεκτρόλυση καταναλώνεται για την παραγωγή οξυγόνου και η απόδοση ρεύματος μειώνεται.

Στο παρελθόν, ο γραφίτης χρησιμοποιήθηκε πολύ σαν άνοδος στην ηλεκτροχημική επεξεργασία, καθώς είναι σχετικά οικονομικός και δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια τιτανίου, επικαλυμμένα με ευγενή μέταλλα, για την ηλεκτροοξειδωση. Η πλατίνα, το ρουθένιο και το ρόδιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ηλεκτροκαταλύτες για την οξειδωση των ρύπων που υπάρχουν στα απόβλητα, ιδιαίτερα αυτών που είναι δύσκολο να διασπασθούν βιολογικά,

όπως οι φαινόλες και τα τασιενεργά απορρυπαντικά. Μίγματα ιριδίου χρησιμοποιούνται επίσης με επιτυχία για το σκοπό αυτό. Οι πιο πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι υψηλός βαθμός απόδοσης επιτυγχάνεται με ανόδους τιτανίου, επικαλυμμένες με πλατίνα (Israilides et al., 1997).

Τυπικά ηλεκτρόδια από γραφίτη, πλατίνα και DSA (dimensionally stable anodes) που δεν έχουν αρκετά υψηλή υπέρταση οξυγόνου, δεν είναι κατάλληλα για την οξειδωση ρύπων. Τα υπάρχοντα αυτή τη στιγμή ηλεκτρόδια με υψηλή υπέρταση περιορίζονται στα ηλεκτρόδια PbO₂, SnO₂, TiO₂ και διαμαντιού. Από αυτά, τα τρία πρώτα είναι σχετικά φθηνά και η κατασκευή τους είναι εύκολη, παρουσιάζουν όμως μικρή ηλεκτροχημική σταθερότητα.

Ο IrO₂ έχει χρησιμοποιηθεί σαν ηλεκτροκαταλύτης για την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου και παρουσιάζει χαμηλή απόδοση ρεύματος. Ο PbO₂ είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό για την ανοδική οξειδωση. Τα ηλεκτρόδιά του κατασκευάζονται συνήθως είτε με ανοδική πόλωση μεταλλικού μολύβδου σε διαλύματα H₂SO₄ είτε με ηλεκτροχημική επικάλυψη φιλμ PbO₂ σε υπόστρωμα τιτανίου. Για την αύξηση της δραστηρότητάς του, στο οξείδιο του μολύβδου προστίθενται ποσότητες Bi, Fe, Ag. Τα ηλεκτρόδια PbO₂ είναι σχετικά φθηνά και αποδοτικά στην οξειδωση ρύπων. Η μόνη επιφύλαξη για τα ηλεκτρόδια αυτά είναι ο σχηματισμός ιόντων Pb²⁺ λόγω ηλεκτροχημικής διάβρωσης.

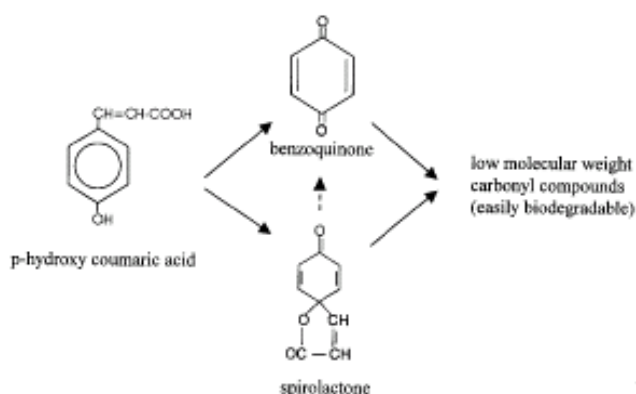
Τα ηλεκτρόδια συνήθως αποτελούνται από ένα υπόστρωμα και ένα ηλεκτροκαταλυτικό φιλμ. Η λειτουργία του υποστρώματος είναι να παρέχει μια εύκολη δίοδο στο ρεύμα διαμέσω του ηλεκτροδίου και μηχανική υποστήριξη στο ηλεκτροκαταλυτικό φιλμ. Το υλικό του υποστρώματος πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες: μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα, ικανοποιητική μηχανική αντοχή και ηλεκτροχημική αδράνεια ή ευκολία στο σχηματισμό προστατευτικού φιλμ κατά την αδρανοποίηση. Επιπλέον πρέπει να έχει σχετικά χαμηλό κόστος. Το τιτάνιο έχει όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά και θεωρείται ένα καλό υλικό για υπόστρωμα ανόδου (Chen et al., 2003).

Τα ηλεκτρόδια διαμαντιού με περιεχόμενο βόριο (Boron-doped diamond – BDD) αποτελούν τις καλύτερες ανόδους, με υψηλή απόδοση

ρεύματος. Τα φιλμ BDD αποτίθενται σε Si, Ta, Nb ή W με χημική εναπόθεση σε αέρια φάση (Chemical Vapor Deposition).

4.2.4 Ενδιάμεσα παράγωγα ηλεκτροοξειδωσης

Κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση των φαινολών, που είναι οι κύριες ενώσεις που ενδιαφέρουν στην παρούσα εργασία, τα ενδιάμεσα προϊόντα που έχουν αναφερθεί από διάφορους συγγραφείς είναι οι υδροκινόνες και τα καρβοξυλικά οξέα. Μια φαινολική ένωση που συναντάται συχνά στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου είναι το κουμαρικό οξύ. Τα κυρίαρχα ενδιάμεσα παράγωγα που αναγνωρίζονται κατά την ηλεκτροχημική του οξείδωση είναι η βενζοκινόνη και η σπιρολακτόνη του p-υδροξυ-κουμαρικού οξέος. Περαιτέρω οξείδωση οδηγεί σε μικρότερου μοριακού βάρους ενδιάμεσα, όπου η κύρια καρβονυλική ένωση είναι το οξικό οξύ, ενώ είναι παρούσες σημαντικές ποσότητες φορμικού και πεντανοϊκού οξέος και διαφόρων κετονών. Το οξειδωτικό μονοπάτι φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Η βενζοκινόνη είναι μια αρωματική, ιδιαίτερα τοξική ένωση. Αποτελεί ένα ενδιάμεσο που απαντάται συχνά σε μελέτες ηλεκτροχημικής οξείδωσης φαινολών. Αντίθετα, ο σχηματισμός της σπιρολακτόνης, μη αρωματικού μορίου, αποτελεί ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της αποικοδόμησης του κουμαρικού οξέος. Είναι πιθανό ότι η βενζοκινόνη σχηματίζεται μέσω μονοπατιών που λαμβάνουν χώρα κυρίως στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Saracco et al., 2000).

4.3 Ηλεκτροσυσσωμάτωση

Η ηλεκτροσυσσωμάτωση είναι μια άλλη ηλεκτροχημική μέθοδος για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Ο παράγοντας που προκαλεί τη συσσωμάτωση παράγεται *in situ* με ηλεκτρολυτική οξείδωση ενός κατάλληλου υλικού στην άνοδο. Η άνοδος καταναλώνεται και τα παραγόμενα υδροξείδια του μετάλλου απομακρύνουν τους ρύπους με ηλεκτροστατική έλξη ή με επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Παράλληλα, η παραγωγή του υδρογόνου στην κάθοδο επιτρέπει την απομάκρυνση ρύπων με επίπλευση.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται κυρίως ως καταναλισκόμενοι άνοδοι είναι ο σίδηρος και το αλουμίνιο, σε μορφή δίσκου ή συμπιεσμένων κομματιών. Η ηλεκτροσυσσωμάτωση είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση στερεών καθώς επίσης ελαίων και λιπών. Επίσης έχει αποδειχθεί αποτελεσματική σε επεξεργασία νερού για μικρές κοινότητες και σε διάφορους τύπους βιομηχανικών αποβλήτων.

Η αποτελεσματικότητα της ηλεκτροσυσσωμάτωσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου έχει εξετασθεί με χρήση καταναλισκόμενων ηλεκτροδίων αλουμινίου. Η μέθοδος αυτή οδήγησε σε υψηλή απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου τόσο σε φρέσκο όσο και σε αποθηκευμένο απόβλητο. Το COD απομακρύνθηκε κατά 76%, οι πολυφαινόλες κατά 91% και το σκούρο χρώμα κατά 95% μετά από 25 λεπτά επεξεργασίας. Η κατανάλωση του ηλεκτροδίου στις συνθήκες αυτές ήταν 2,11 kg/m³ επεξεργασμένου αποβλήτου (Adhoum & Monser, 2004).

Κεφάλαιο 5

Μέθοδοι ανάλυσης

5.1 Πολυφαινόλες

Διάφορες αναλυτικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για να ποσοτικοποιήσουν τις φαινολικές ενώσεις τόσο στο ελαιόλαδο όσο και σε απόβλητα. Η πρώτη αναγνωρισμένη μέθοδος είναι η χρωματομετρική μέθοδος που βασίζεται στο αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Η μέθοδος αυτή είναι απλή στην εφαρμογή της αλλά χαρακτηρίζεται από μικρή εξειδίκευση. Είναι γνωστό ότι η απόκριση των διαφόρων φαινολών στο αντιδραστήριο Folin είναι σημαντικά διαφορετική από ένωση σε ένωση, και άρα η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για την ακριβή μέτρηση του φαινολικού περιεχομένου (Liberatore, 2001).

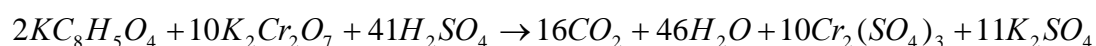
Η εξαγωγή με διαλύτη υγρού-υγρού ακολουθούμενη από αέρια χρωματογραφία (GC) ή υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία (HPLC), δίνει πιο ακριβή, ποιοτικά και ποσοτικά αποτελέσματα. Μειονεκτεί όμως στο ότι είναι χρονοβόρα, ενώ δεν είναι δυνατή η ταυτοποίηση όλων των κορυφών, απουσία κατάλληλων standards για κάθε φαινολική ένωση.

Πρόσφατα έχει χρησιμοποιηθεί και η εξαγωγή στερεάς φάσης (SPE) για το διαχωρισμό φαινολικών ενώσεων. Διάφορες στερεές φάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ανάλογα με τη φύση του αναλύτη, αλλά ιδιαίτερα η οικογένεια των απορροφητικών υλικών C₁₈ έχει φανεί καταλληλότερη για το σκοπό αυτό. Οι φαινυλ-αλκοόλες, τα φαινολικά οξέα και τα φλαβονοειδή χαρακτηρίζονται από διαφορετική έλξη με διάφορους οργανικούς διαλύτες. Η μεγαλύτερη ανάκτηση για σεκοϊριδοειδή, όπως η ολευροπαίνη, έχει αναφερθεί χρησιμοποιώντας μεθανόλη, ενώ για τις άλλες φαινολικές ενώσεις μεγαλύτερη ανάκτηση επιτεύχθηκε από τον αιθυλαιθέρα.

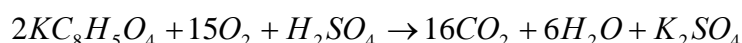
5.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο

Το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο είναι ένας σημαντικός δείκτης της ρύπανσης του ύδατος από οργανικές ενώσεις. Για τον προσδιορισμό του έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά χημικά ως οξειδωτικοί παράγοντες, όπως το διχρωμικό οξύ, το υπερμαγγανικό οξύ, το άλας του ιωδικού οξέος και το υπερθειικό άλας. Το διχρωμικό ιόν έχει βρεθεί να είναι το περισσότερο αποτελεσματικό όταν χρησιμοποιείται σε ισχυρά όξινα διαλύματα, ιδιαίτερα με καταλύτη τον Ag(I). Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού του COD περιλαμβάνει την προσθήκη ενός οξειδωτικού ($Cr_2O_7^{2-}$), ενός καταλύτη (άλας του Ag) και θειικού οξέος σε ένα υδατικό διάλυμα, το οποίο θερμαίνεται για 2 περίπου ώρες. Η διεργασία αυτή οδηγεί στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων, που αντιδρούν ανάγοντας το διχρωμικό ιόν ($Cr_2O_7^{2-}$) σε ένα πράσινου χρώματος χρωμικό ιόν (Cr^{3+}). Η μέτρηση του COD στηρίζεται στον προσδιορισμό των ιόντων Cr^{3+} που παράγονται, από τα οποία υπολογίζεται το οξυγόνο που θα απαιτούταν για την αντίστοιχη αντίδραση με οξυγόνο.

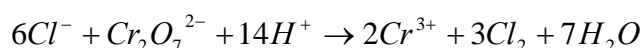
Για την ένωση KHP (potassium hydrogen phthalate – $KC_8H_5O_4$), η οποία χρησιμοποιείται συχνά για τη βαθμονόμηση της μέτρησης COD, η εξίσωση οξείδωσης είναι (Vaidya et al., 1997):



που είναι ισοδύναμη με την εξίσωση, όπου αντί για το διχρωμικό ιόν χρησιμοποιείται το οξυγόνο:

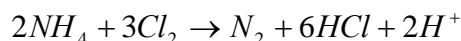


Τα ιόντα χλωρίου είναι η κύρια παρεμβολή στη μέτρηση του COD με αυτή τη μέθοδο. Η οξειδωτική ικανότητα του Cr(VI) σε ισχυρό θειικό οξύ και αυξημένη θερμοκρασία είναι τόσο υψηλή ώστε τα ιόντα χλωρίου οξειδώνονται εύκολα προς χλώριο, σύμφωνα με την αντίδραση:

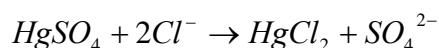


Η παρουσία ιόντων χλωρίου μπορεί επομένως να οδηγήσει σε θετική απόκλιση στη μέτρηση του COD. Η παρεμβολή αυτή μπορεί να ενισχυθεί

παρουσία αμμωνίας στο διάλυμα, οπότε το παραγόμενο χλώριο μετατρέπεται ξανά σε ιόντα χλωρίου, μέσω της αντίδρασης:



Η πλειοψηφία των μεθόδων καλύπτει την παρουσία χλωριόντων με την προσθήκη ενός άλατος υδραργύρου (πχ $HgSO_4$). Μέσω της αντίδρασης:



προκύπτει ένα μίγμα που δεν αντιδρά με τον οξειδωτικό παράγοντα $Cr_2O_7^{2-}$. Άλλες προσεγγίσεις περιλαμβάνουν την προσθήκη αλάτων αργύρου για να αντιδράσει με τα χλωριόντα, την προσθήκη χρωμίου(III) για να μειώσει το δυναμικό οξείδωσης για την αντίδραση του χλωρίου με το $Cr_2O_7^{2-}$, τον προσδιορισμό του ποσού των χλωριόντων με ιοδομετρική τιτλοδότηση, ακολουθούμενο από αντίστοιχη διόρθωση της τιμής του COD, ή την απομάκρυνση των χλωριόντων από θερμό όξινο διάλυμα σαν αέριο υδροχλωρικό οξύ και επακόλουθα την προσρόφησή τους σε υλικό με βάση το βισμούθιο (Vaidya et al., 1997).

5.3 Μικροεκχύλιση Υγρής Φάσης – LPME

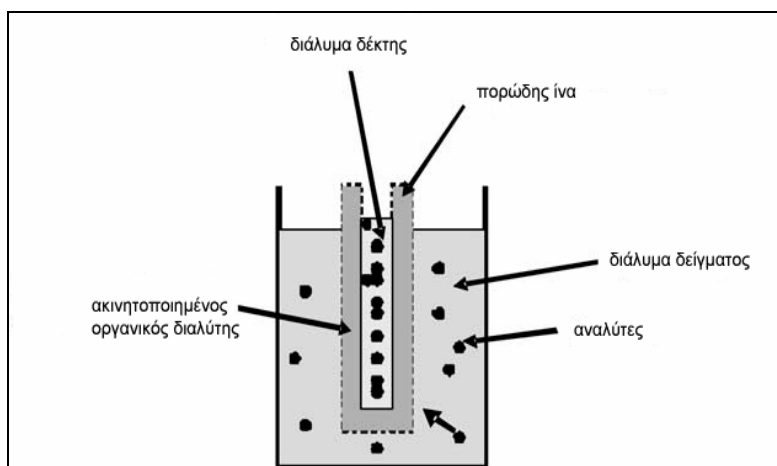
Η διεργασία διαχωρισμού με μικροεκχύλιση υγρής φάσης (Liquid Phase Micro-extraction ή LPME) είναι μια μέθοδος που αναπτύχθηκε πρόσφατα και βασίζεται στη χρήση τριχοειδών ινών (hollow fibers). Με τη μέθοδο αυτή, οι αναλύτες εκχυλίζονται από υδατικά δείγματα, μέσω ενός λεπτού στρώματος οργανικού διαλύτη ακινητοποιημένου στους πόρους μιας πορώδους κυλινδρικής ίνας. Κατόπιν το διάλυμα-δέκτης υπόκειται άμεσα σε ανάλυση με τριχοειδή αέρια χρωματογραφία (CGC), υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία (HPLC), τριχοειδή ηλεκτροφόρηση (CP) ή φασματομετρία μάζας (MS).

Με τη μέθοδο LPME έχουμε υψηλή προσυγκέντρωση των αναλυτών με μεγάλο συντελεστή διαχωρισμού (partition coefficient), καθώς μεταφέρονται με διάχυση από ένα σχετικά μεγάλο όγκο δείγματος (1-5 ml) σε ένα όγκο διαλύτη 5-50 μl. Επιπλέον, η κατανάλωση οργανικού διαλύτη είναι μικρή ενώ καταφέρνει να εκχυλίσει μεγάλο μέρος των αναλυτών από το αρχικό δείγμα.

Μειονέκτημα αποτελεί η εξάτμιση μέρους του διαλύτη από την άκρη της ίνας που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή. Αυτό συμβαίνει ιδιαίτερα στις περιπτώσεις γρήγορης ανάδευσης του διαλύματος για επιτάχυνση της διαδικασίας εξαγωγής.

Η αρχή της μεθόδου απεικονίζεται στο Σχήμα 7. Το υδατικό δείγμα τοποθετείται σε ένα φιαλίδιο και μια κοίλη ίνα πορώδους υλικού βυθίζεται σε αυτό. Ο όγκος του υδατικού δείγματος είναι τυπικά 0,1-5 ml, ανάλογα με την εφαρμογή, ενώ το μήκος της ίνας είναι κανονικά 1,5-10 cm. Πριν την εκχύλιση, η ίνα έχει εμβαπτιστεί μέσα σε οργανικό διαλύτη για να ακινητοποιηθεί στους πόρους της. Ο διαλύτης σχηματίζει μια λεπτή μεμβράνη στα τοιχώματα της ίνας, που συνήθως έχει πάχος 200 μm, ενώ ο συνολικός του όγκος είναι συνήθως 15-20 μl.

Σχήμα 7: Βασική αρχή της μεθόδου εκχύλισης LPME.



Πηγή: Rasmussen & Pedersen, 2004

Για ιοντικούς αναλύτες, το pH ρυθμίζεται σε μια τιμή όπου χάνουν την ιοντική τους μορφή, ώστε να μειωθεί η διαλυτότητά τους στο νερό και να αυξηθεί η ποσότητα που εκχυλίζεται στην οργανική φάση. Έτσι οι αναλύτες εξάγονται από την υδατική φάση στην οργανική φάση του διαλύτη, στους πόρους της ίνας, και από εκεί στο διάλυμα-δέκτη που τοποθετείται στην κοιλότητα της ίνας. Για την επιτάχυνση της διεργασίας γίνεται μηχανική ανάδευση του διαλύματος (Rasmussen & Pedersen, 2004).

Το διάλυμα-δέκτης μπορεί να είναι ο ίδιος διαλύτης που έχει ακινητοποιηθεί στους πόρους, οπότε η μέθοδος χαρακτηρίζεται ως LPME δυο φάσεων. Οι αναλύτες συλλέγονται έτσι σε οργανική φάση. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για τους περισσότερους αναλύτες με διαλυτότητα σε οργανικό διαλύτη σημαντικά μεγαλύτερη από ότι σε νερό. Εναλλακτικά το διάλυμα-δέκτης μπορεί να είναι υδατικής φάσης, οδηγώντας έτσι σε σύστημα τριών φάσεων. Σε αυτή την περίπτωση οι αναλύτες συλλέγονται σε υδατική φάση και ο τρόπος εκχύλισης περιορίζεται σε βασικούς ή όξινους αναλύτες με ιοντικές ιδιότητες.

Η μέθοδος LPME, ανάμεσα σε άλλα, έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία για τον προσδιορισμό ρύπων σε ποικίλα περιβαλλοντικά υποστρώματα. Η εκχύλιση οδηγεί σε υψηλό παράγοντα εμπλουτισμού αναλυτών σε μικρές συγκεντρώσεις και επιδεικνύει μεγάλη εκλεκτικότητα, ώστε να αποφεύγεται η εκχύλιση ανεπιθύμητων μεγαλομορίων και αιωρούμενης ύλης. Η διάταξη που έχει ως τώρα χρησιμοποιηθεί για αναλύσεις περιβαλλοντικών δειγμάτων είναι η διάταξη με το ένα άκρο της ίνας ελεύθερο μέσα στον διαλύτη. Η ίνα τοποθετείται στην άκρη μιας μικροσύριγγας, που χρησιμεύει σαν μέσο στήριξης και για την εισαγωγή και αφαίρεση του διαλύτη (Psillakis & Kalogerakis, 2003).

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

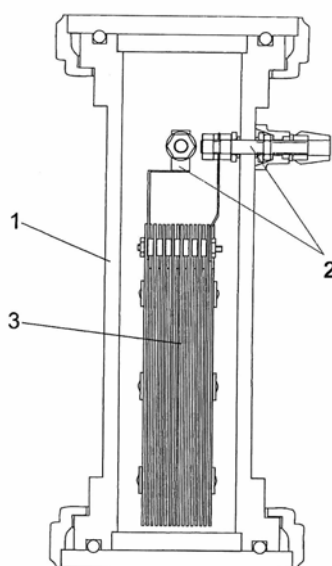
Κεφάλαιο 6

Ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της ηλεκτροχημικής οξειδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Συγκεκριμένα θα μελετηθεί η διάσπαση των φαινολικών ενώσεων του αποβλήτου και η μείωση του οργανικού φορτίου συναρτήσει διαφόρων παραμέτρων. Θα διερευνηθεί η αποδοτικότητα της μεθόδου ως προεπεξεργασία των αποβλήτων, με σκοπό την μετέπειτα βιολογική επεξεργασία.

6.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε ηλεκτρολυτικό κελί με ανακυκλοφορία. Τα ηλεκτρόδια περιλαμβάνουν άνοδο τιτανίου grade II/VII, επικαλυμμένη με στρώμα τανταλίου και πλατίνας-ιριδίου (Ti/Ta/Pt/Ir) και κάθοδο ανοξειδωτου χάλυβα SS316 L. Η κάθοδος είναι κυλινδρικός σωλήνας στο κέντρο του οποίου είναι τοποθετημένη η άνοδος (Σχήμα 8). Η άνοδος έχει διάμετρο 25 mm και ύψος 8,2 cm. Η επιφάνεια της ανόδου είναι 64,37 cm². Η εσωτερική διάμετρος του κελιού είναι 50 mm και το ύψος του 25 cm.



Σχήμα 8: Τομή του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη. (1) κυλινδρικός σωλήνας αντιδραστήρα – κάθοδος, (2) παροχέας ρεύματος, (3) άνοδος (προσαρμογή από Kraft et al., 1999)

Το ηλεκτρολυτικό κελί είναι συνδεδεμένο με τροφοδοτικό μηχάνημα για την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Η διάταξη περιλαμβάνει επίσης δοχείο για την ανακυκλοφορία του δείγματος, μέσα στο οποίο είναι βυθισμένη περισταλτική αντλία, και σωλήνες με βάνες για τη ρύθμιση της παροχής. Μέσα στο δοχείο τοποθετήθηκε σπειρωτός μεταλλικός σωλήνας για την ψύξη, που γινόταν με κυκλοφορία νερού βρύσης (Εικόνα 2).



Εικόνα 2: Φωτογραφία (α) της διάταξης ηλεκτρόλυσης και (β) του ηλεκτρολυτικού κελιού που χρησιμοποιήθηκε.

6.2 Χαρακτηρισμός και προεπεξεργασία δείγματος

Το δείγμα υγρού αποβλήτου προέρχεται από ένα τριφασικό ελαιοτριβείο της ευρύτερης περιοχής Χανίων. Πρόκειται για δείγμα της ελαιοκομικής περιόδου φθινοπώρου 2003, το οποίο διατηρήθηκε σε ψύξη, μέσα σε πλαστικό μπιτόνι.

Το δείγμα πριν τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης υφίσταται διαδοχικές διηθήσεις για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Η πρώτη διήθηση έγινε σε μεταλλικό σουρωτήρι, και αντιστοιχεί περίπου στη διεργασία εσχάρωσης. Έπειτα το δείγμα διηθείται με διηθητικό χαρτί. Για τις ανάγκες του πειράματος ακολουθεί αραίωση με νερό, στην επιθυμητή κάθε φορά

συγκέντρωση. Τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υγρού αποβλήτου παρουσιάζονται στον Πίνακα 14.

	Χωρίς διήθηση	Μετά από διήθηση
pH	5,07	5,00
COD	132 700 mg/L	28 400 mg/L
Φαινόλες	2,79 g/L	1,52 g/L
Ολικά στερεά	19,20 g/L	0,84 g/L

Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά του αποβλήτου ελαιοτριβείου που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα ηλεκτρόλυσης.

6.3 Πειραματική διαδικασία

Ο αρχικός όγκος αραιωμένου αποβλήτου που τοποθετήθηκε στο δοχείο σε κάθε πείραμα ηλεκτρόλυσης ήταν 10 λίτρα. Το απόβλητο ελαιοτριβείου ηλεκτρολύθηκε για 2 ή 3 ώρες, σε σταθερή τάση. Ένα αρχικό δείγμα λαμβανόταν πριν την έναρξη της ηλεκτρόλυσης και κατόπιν δείγματα των 20 ml λαμβάνονταν ανά 5 λεπτά στο πρώτο ημίωρο του πειράματος και στη συνέχεια ανά 15 ή 30 λεπτά.

6.4 Αναλύσεις

Οι ακόλουθες μετρήσεις έγιναν σε όλα τα δείγματα.

6.4.1 Μέτρηση pH

Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε σε ψηφιακό πεχάμετρο, pH Meter 209, της εταιρείας HANNA instruments.

6.4.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο – COD

Οι τιμές του COD των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με τη χρωματομετρική μέθοδο. Κάθε δείγμα αφού αραιωθεί κατάλληλα ώστε να βρίσκεται στην περιοχή COD 0-1500 mg/L, προστίθεται σε φιαλίδιο με το αντιδραστήριο χώνευσης της εταιρείας HACH, το οποίο περιέχει 86% θειικό

οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξειδιο του χρωμίου. Κατόπιν τοποθετείται στον αντιδραστήρα COD (COD Reactor HACH, Model 45600) και θερμαίνεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 150 °C. Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο (Portable Datalogging spectrophotometer της HACH, DR/2010), σε μήκος κύματος 620 nm.

Ο θειικός υδράργυρος που περιέχει κάθε φιαλίδιο εξαλείφει την επίδραση των ιόντων χλωρίου στη μέτρηση του COD. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση χλωριόντων, ώστε να μην υπάρχει καμία παρεμβολή, είναι για τα συγκεκριμένα φιαλίδια 2000 mg/L.

Τα όργανα μέτρησης του COD φαίνονται στην Εικόνα 3.



Εικόνα 3: (α) χωνευτήρας COD και (β) φασματοφωτόμετρο, για τη μέτρηση του COD.

6.4.3 Μέτρηση ολικών φαινολών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu

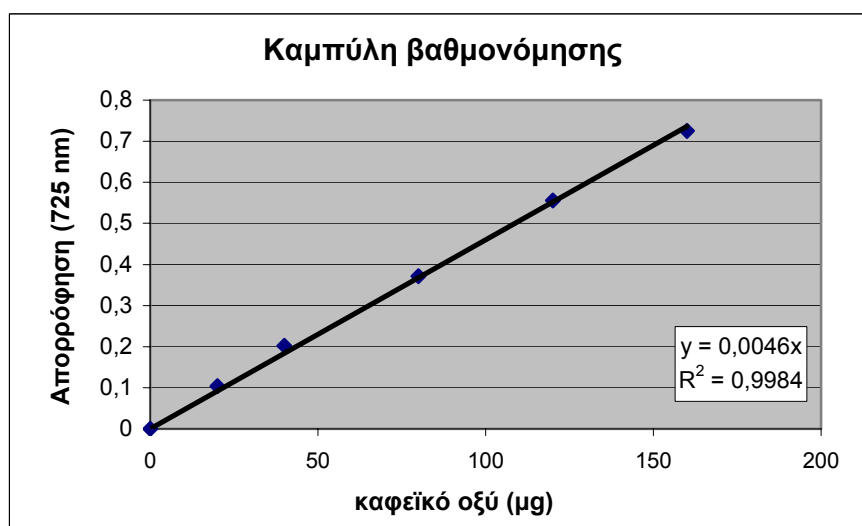
Η μέτρηση των ολικών φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα στηρίζεται στην επιλεκτική αντίδρασή τους με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Οι μετρήσεις των διαλυμάτων έγιναν σε φασματοφωτόμετρο UVmini 1240 της εταιρείας SHIMADZU.

❖ Προετοιμασία καμπύλης βαθμονόμησης

50 g καφεϊκού οξέος διαλύθηκαν σε μεθανόλη σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Από το διάλυμα Α, 1 ml μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των

25 ml και ο υπόλοιπος όγκος συμπληρώθηκε με απεσταγμένο νερό. Το διάλυμα Β έχει έτσι συγκέντρωση καφεϊκού οξέος 40 μg/ml.

Σε 7 ογκομετρικές φιάλες των 25 ml προστέθηκαν 10 ml απιονισμένο νερό. Στην πρώτη προστίθεται 1 ml νερό ενώ στις υπόλοιπες 0.5, 1, 2, 3, 4 και 5 ml από το διάλυμα Β του καφεϊκού οξέος. Οι αντίστοιχες ποσότητες καφεϊκού οξέος στα διαλύματα αυτά είναι: 20, 40, 80, 120, 160 και 200 μg. Σε κάθε φιάλη προστίθεται 0.5 ml του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu. Μετά την πάροδο 3 min, 1 ml κορεσμένου διαλύματος Na_2CO_3 προστίθεται και το μίγμα αναδεύεται. Η φιάλη πληρώνεται με απιονισμένο νερό και τοποθετείται σε σκοτεινό χώρο για 1 ώρα. Κατόπιν μετράται η απορρόφηση στα 725 nm. Η καμπύλη βαθμονόμησης έχει συντελεστή $R^2=0,9984$.



❖ Μετρήσεις δειγμάτων

Σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml τοποθετούνται 10 ml απιονισμένο H_2O και προστίθεται 0.5 ml του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu. Κατόπιν κατάλληλη ποσότητα δείγματος προστίθεται (1 έως 5 ml), έτσι ώστε η απορρόφηση να εμπίπτει στην περιοχή της καμπύλης βαθμονόμησης. Μεγαλύτερη ποσότητα απαιτείται για τα δείγματα με μεγάλο χρόνο επεξεργασίας, ώστε να αναλυθούν με ακρίβεια ακόμα και μικρές ποσότητες φαινολών.

Μετά την πάροδο 3 min από την προσθήκη του δείγματος, 1 ml κορεσμένου διαλύματος Na_2CO_3 προστίθεται και το μίγμα αναδεύεται. Η φιάλη γεμίζεται με απιονισμένο νερό και τοποθετείται σε σκοτεινό χώρο για 1 ώρα. Κατόπιν μετράται η απορρόφηση στα 725 nm.

❖ Υπολογισμός συγκέντρωσης ολικών φαινολών

Η απορρόφηση αντιστοιχεί σύμφωνα με την καμπύλη απορρόφησης σε συγκεκριμένη ποσότητα καφεϊκού οξέος. Η ποσότητα αυτή διαιρείται με τον όγκο δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση και ανάγεται στο 100% του όγκου του αποβλήτου.

6.4.4 Μέτρηση χρώματος

Το χρώμα του νερού αναφέρεται στο «πραγματικό χρώμα», δηλαδή αυτό από το οποίο έχει απομακρυνθεί η θολότητα. Μπορεί να αναφερθεί επίσης το «φαινόμενο χρώμα» που περιλαμβάνει το χρώμα που οφείλεται σε διαλυμένες ή αιωρούμενες ουσίες. Το χρώμα είναι απαραίτητο να απομακρυνθεί κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν την απόρριψή τους σε ποτάμια ή στη θάλασσα.

Το προτεινόμενο εύρος για τη μέτρηση διαλυμάτων κίτρινου χρώματος είναι 400-500 nm ενώ για διαλύματα κόκκινου χρώματος είναι 500-600 nm. Η μέτρηση του χρώματος των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στα 500 nm, δηλαδή στο μέσο περίπου του φάσματος για το ορατό φως. Οι μετρήσεις έγιναν στο φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu, έναντι τυφλού δείγματος με απεσταγμένο νερό.

6.5 Εκχύλιση με LPME - Χρωματογραφική ανάλυση

Για να προσδιοριστεί η σύνθεση του ενδιαμέσου και τελικού προϊόντος της ηλεκτρόλυσης, κυρίως ως προς τις αρχικές φαινολικές ενώσεις και τις παραγόμενες χλωριωμένες ενώσεις, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με τη μέθοδο LPME και ακολούθησε χρωματογραφική ανάλυση σε GC-MS. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο αρχικό δείγμα και στα δείγματα μετά από 60 και 180 min, για απόβλητο με αραίωση 1:10 σε νερό. Οι συνθήκες του πειράματος ήταν περιεκτικότητα σε NaCl 2% και ηλεκτρόλυση σε τάση 9V.

Για την εκχύλιση, 5 ml δείγματος τοποθετήθηκαν σε φιαλίδιο μαζί με μαγνητικό αναδευτήρα, επικαλυμμένο με γυαλί. Με τη σύριγγα του αέριου χρωματογράφου (αεροστεγής σύριγγα 10 ml με ευθεία άκρη βελόνας) λαμβάνονται 3 ml τολουόλιο και 3,4 ml απιονισμένο νερό. Κοίλη ίνα από πολυπροπυλένιο (μήκους 1,3 cm) τοποθετείται στην άκρη της σύριγγας και εμβαπτίζεται σε φιαλίδιο με τολουόλιο ώστε να πληρωθούν οι πόροι της με τον διαλύτη. Το απιονισμένο νερό που βρίσκεται στη σύριγγα απορρίπτεται ποσοτικά και η σύριγγα τοποθετείται γρήγορα εντός του φιαλιδίου με το δείγμα. Ο διαλύτης εισάγεται στην ίνα και ξεκινά η ανάδευση με ταχύτητα 1000 rpm. Η διάρκεια της εκχύλισης είναι 15 min. Κατόπιν, με τη βοήθεια της σύριγγας λαμβάνεται ξανά η ποσότητα του διαλύτη που έχει απομείνει στην ίνα και μεταφέρεται στην είσοδο του αέριου χρωματογράφου.

Η ανάλυση έγινε με τη βοήθεια του χρωματογράφου GCMS – QP5050A (Shimadzu), εξοπλισμένο με τριχοειδή στήλη εσωτερικής διαμέτρου 0,25 mm και μήκους 30m. Οι ακόλουθες ρυθμίσεις έγιναν για τις συνθήκες της ανάλυσης. Η θερμοκρασία στο χώρο εισαγωγής του δείγματος ήταν 260 °C. Ο αέριος χρωματογράφος λειτούργησε χωρίς διαμοιρασμό (Splitless mode), με φέρον αέριο το ήλιο, σε πίεση 88,9 kPa, ρυθμό ροής 68,5 ml/min και χρόνο δειγματοληψίας (sampling time) ίσο με 5 min. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που εφαρμόστηκε ήταν: αρχική θερμοκρασία του φούρνου 60 °C για 5 min, αύξηση της θερμοκρασίας στους 200 °C με ρυθμό 5 °C/min, και αύξηση στους 300 °C, με ρυθμό 10 °C/min, και παραμονή στη θερμοκρασία αυτή για 2 λεπτά. Η θερμοκρασία αλληλεπίδρασης (interface) ρυθμίστηκε στους 310 °C.

Ο ανιχνευτής λειτούργησε σε τάση 1.50 V, με καθυστέρηση για τον διαλύτη 7.5 λεπτά και μέτρηση από τα 7.5 έως τα 45 λεπτά. Το εύρος των μαζών που ανιχνεύτηκαν ήταν 50 έως 450 amu. Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε με βάση τα φάσματα αναφοράς που περιέχονται στη βάση δεδομένων.

Κεφάλαιο 7

Αποτελέσματα και συζήτηση

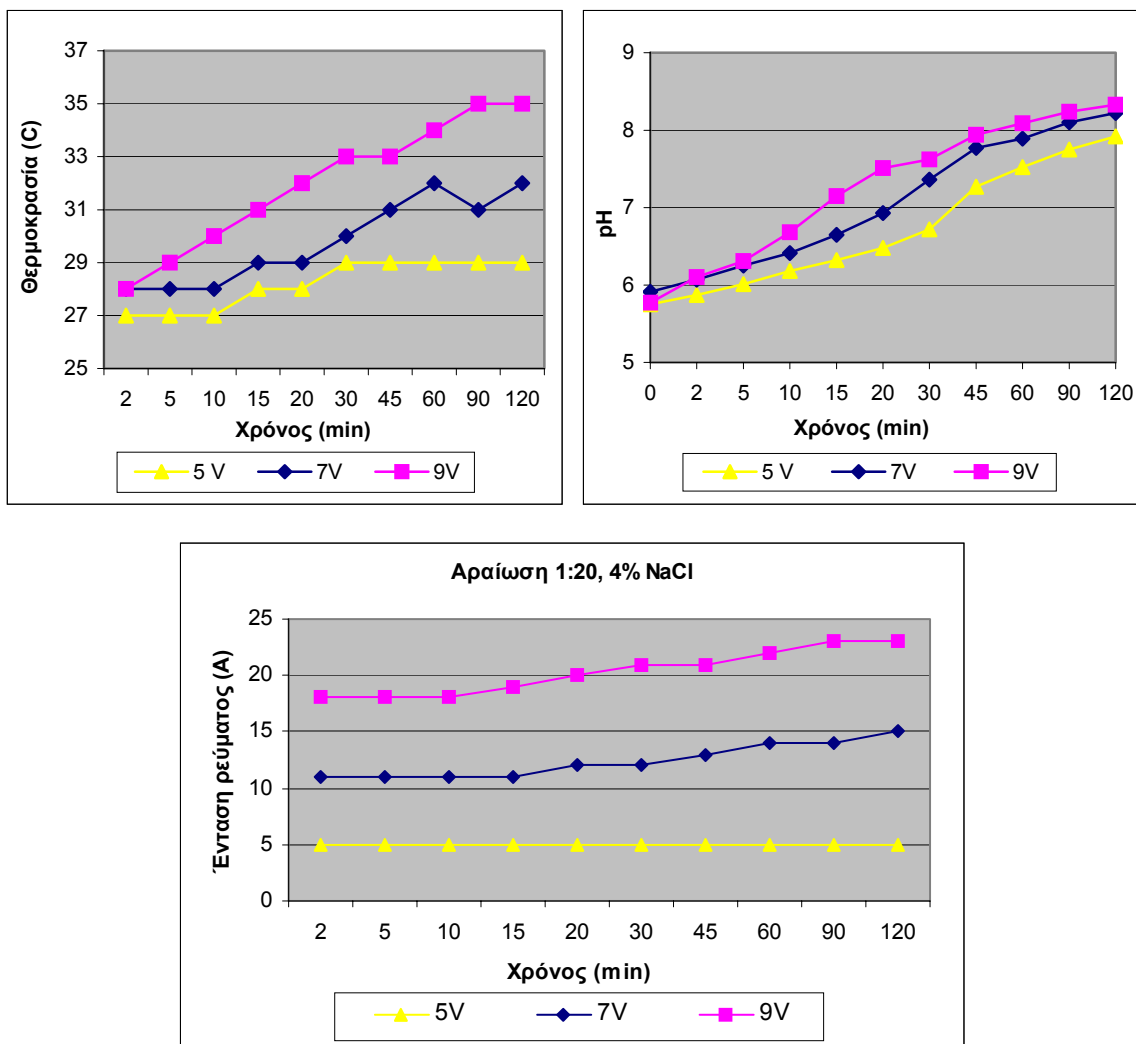
Τέσσερις σειρές πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν για να διερευνηθεί η επίδραση της τάσης του ρεύματος, της περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο, της συγκέντρωσης του αποβλήτου και της παροχής της αντλίας στην απόδοση της διεργασίας ηλεκτρόλυσης. Τέλος εξετάστηκε η επίδραση των αιωρούμενων στερεών, σε ηλεκτρόλυση αποβλήτου που δεν είχε προηγουμένως διηθηθεί.

7.1 Επίδραση τάσης ρεύματος

Απόβλητο ελαιοτριβείου, σε σταθερή αραίωση 1:20 σε νερό και με προσθήκη 4% (w/v) NaCl (4 g/cm^3), ηλεκτρολύθηκε σε τρεις διαφορετικές τιμές τάσης: 5 V, 7V και 9V. Η παροχή διαμέσω του αντιδραστήρα μετρήθηκε να είναι 0,62 l/s.

Η θερμοκρασία για τα τρία πειράματα ήταν στο εύρος 27-35 °C. Η αύξηση της θερμοκρασίας και του pH κατά τη διάρκεια των ηλεκτρολύσεων ήταν μεγαλύτερη για το πείραμα των 9V (Σχήμα 9). Η σταδιακή αύξηση του pH εξηγείται από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της οξειδωσης παράγονται περισσότερα ιόντα OH^- από ότι H^+ , με αποτέλεσμα τη μετάβαση του συστήματος σε αλκαλικές συνθήκες. Η τιμή του pH δεν επηρεάζει την παραγωγή χλωρίου και την απόδοση της οξειδωτικής διεργασίας για αρχικές τιμές από 4.0-10.0, σύμφωνα με αρκετούς μελετητές (Rajkumar, Palanivelu, 2004). Για το λόγο αυτό δεν έγινε διόρθωση της τιμής του pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δημιουργήθηκε αφρός στο δοχείο ανακυκλοφορίας, ο οποίος σταδιακά διασπάσθηκε με την εξέλιξη της διεργασίας. Ο αφρός περιέχει σε διασπορά τα πολύ λεπτά αιωρούμενα σωματίδια. Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα ρεύματος, τόσο μεγαλύτερος ο αρχικός αφρισμός. Ο αφρισμός διήρκεσε για 60' σε τάση 5V, 40' σε τάση 7V και 35' σε τάση 9V.



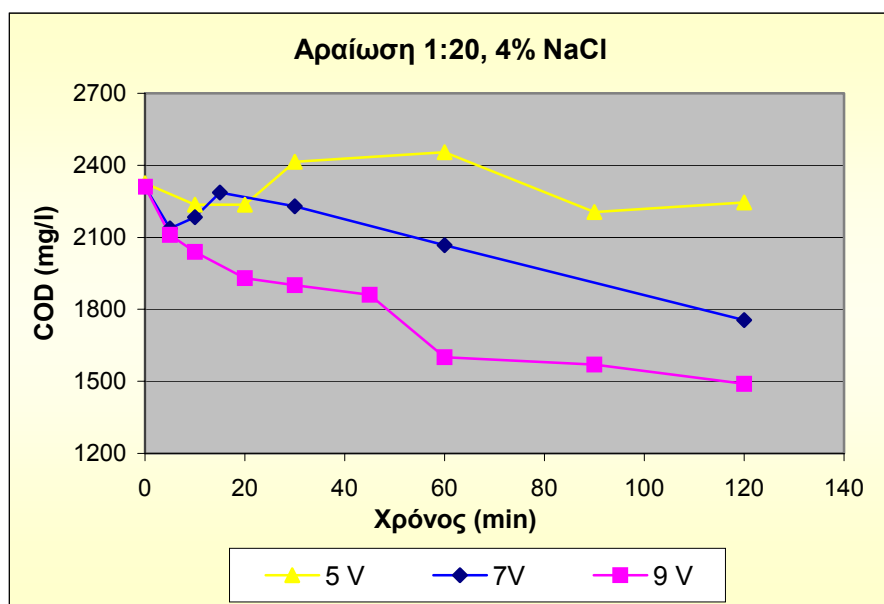
Σχήμα 9: Διακύμανση (α) της θερμοκρασίας, (β) του pH, (γ) της έντασης του ρεύματος, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης σε τάσεις 5, 7, 9 V.

7.1.1 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο

Η πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζεται στο Σχήμα 10. Είναι φανερό από το διάγραμμα ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του COD γίνεται μεγαλύτερος όσο αυξάνεται η τάση.

Παρατηρούμε ότι στα πειράματα με 5 και 7 V το COD αρχικά μειώνεται λίγο και μετά αυξάνεται ξανά, πριν αρχίσει η αναμενόμενη μείωσή του με το χρόνο. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην παραγωγή χλωριωμένων ή πολυμερών ενώσεων που αυξάνουν το COD στη φάση αυτή. Στα πειράματα σε τάση 9V η αρχική αυτή αύξηση του COD δεν παρατηρείται. Η παραγωγή πολυμερών προϊόντων ευνοείται σε χαμηλό pH και θερμοκρασία, οδηγώντας σε αύξηση του COD (Chen et al., 2003). Στα πειράματα χαμηλής τάσης είχαμε

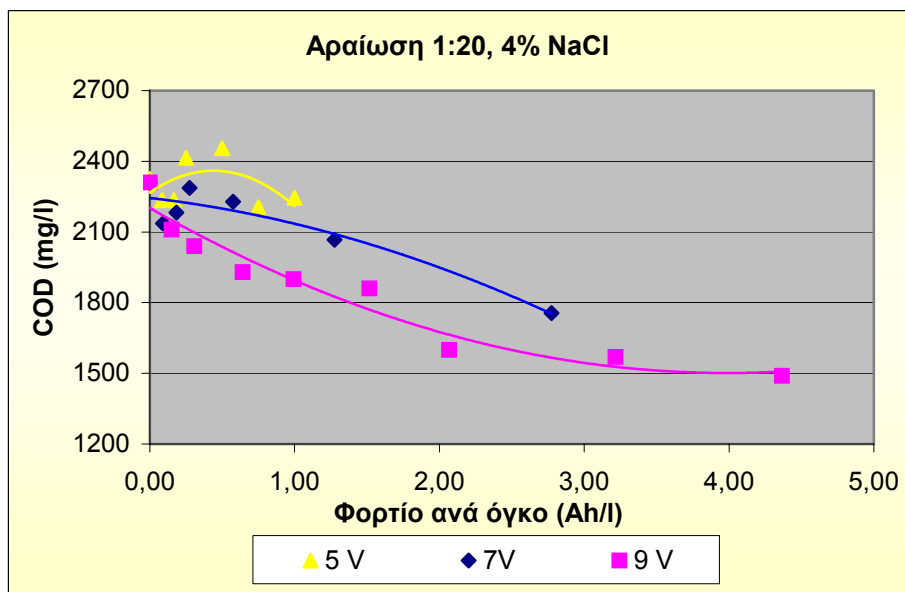
χαμηλότερη θερμοκρασία στην αρχή και το pH αυξήθηκε με μικρότερο ρυθμό, άρα είναι πιθανό ότι είχαμε σε μεγαλύτερο βαθμό σχηματισμό πολυμερών ενώσεων, σύμφωνα με τα όσα αναφέρουν οι παραπάνω συγγραφείς. Επίσης ο ρυθμός αντίδρασης ήταν μικρότερος, με αποτέλεσμα να είναι αισθητή αυτή η αρχική αύξηση του COD, σε αντίθεση με το πείραμα των 9V όπου ο ρυθμός ήταν πολύ γρήγορος για να είναι μετρήσιμη αυτή η αύξηση.



Σχήμα 10: Μεταβολή του COD συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές τάσης του ρεύματος, σε σταθερή αραίωση αποβλήτου 1:20 και αλατότητα 4% NaCl.

Η απομάκρυνση του COD μετά από 2 ώρες επεξεργασίας ήταν 35,5 % σε τάση 9V, 24% σε τάση 7 V και μόλις 3,4% σε τάση 5V. Το ποσοστό απομάκρυνσης έχει άμεση σχέση με την ένταση του ρεύματος που προκαλεί κάθε τάση στο ηλεκτρολυτικό κελλί. Η ένταση του ρεύματος είχε γενικά αυξητική τάση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (Σχήμα 9) και η μέση πυκνότητα ρεύματος (current density) σε κάθε πείραμα ήταν: 7.77 A/dm² για την τάση 5 V, 19.26 A/dm² για την τάση 7 V και 31.54 A/dm² για την τάση 9 V.

Το Σχήμα 11 δείχνει την εξάρτηση του COD από το φορτίο ανά όγκο (charge per volume) που εφαρμόζεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 11: Μεταβολή του COD συναρτήσει του φορτίου για διαφορετικές τιμές τάσης του ρεύματος.

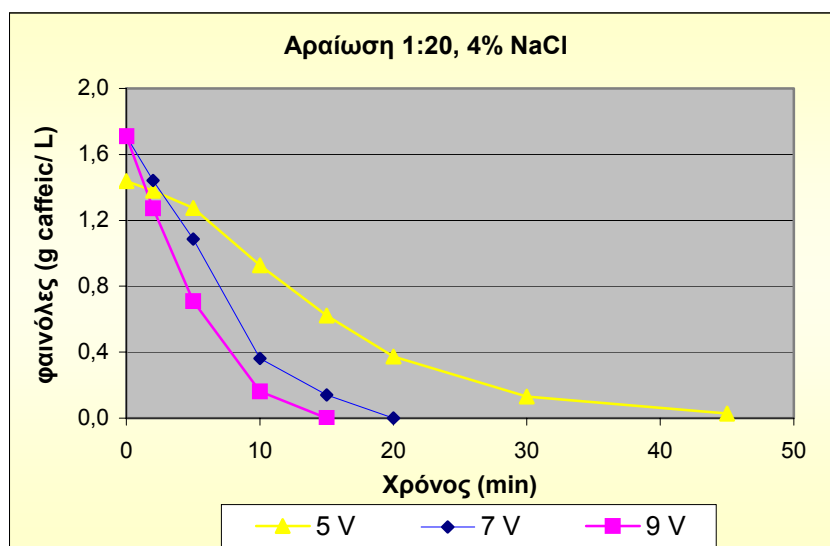
Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης του COD είναι 188 mg O₂/Ah για τάση 9 V, 200 mg O₂/Ah για τάση 7 V και 80 mg O₂/Ah για τάση 5 V. Από το ίδιο σχήμα μπορεί να υπολογιστεί ότι σε 1 Ah, έχουμε την εξής μείωση COD για κάθε πείραμα:

Πείραμα	Μείωση COD σε 1 Ah
σε τάση 9 V	410 mg O ₂ /l
σε τάση 7 V	195 mg O ₂ /l
σε τάση 5 V	80 mg O ₂ /l

Για το ίδιο εφαρμοζόμενο φορτίο, ίσο με 1 Ah, η απομάκρυνση του COD είναι μεγαλύτερη στη μεγαλύτερη τάση ρεύματος.

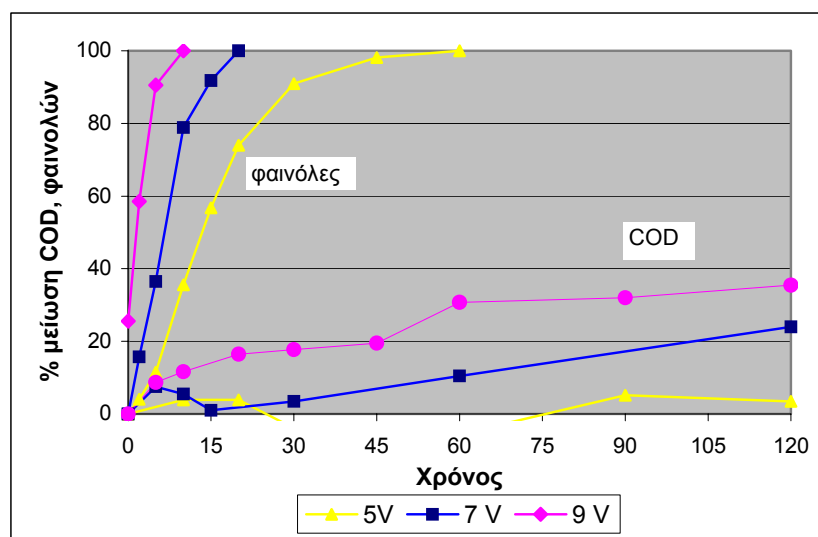
7.1.2 Φαινόλες

Σύμφωνα με το Σχήμα 12, οι φαινολικές ενώσεις διασπώνται πλήρως σε διάστημα 15 min για τάση 9V, 20 min για τάση 7V και 40 min για τάση 5V. Η διάσπαση ακολουθεί αρχικά γραμμική μείωση και ο ρυθμός είναι μεγαλύτερος, ενώ μετά από κάποια τιμή συγκέντρωσης των φαινολών παρουσιάζει εκθετική μείωση.



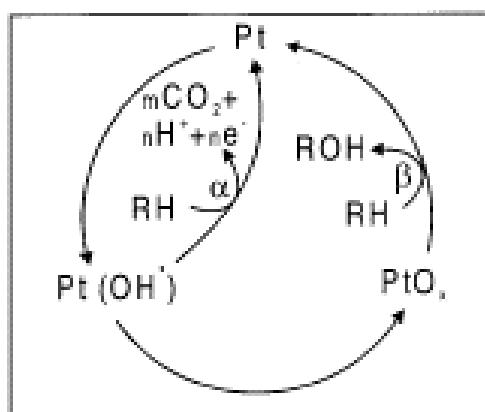
Σχήμα 12: Συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές τάσης.

Τα αποτελέσματα της οξειδωσης φαίνονται συγκεντρωτικά στο Σχήμα 13. Για το πείραμα σε τάση 9V, η αντίστοιχη μείωση του COD στο διάστημα που απαιτείται για την πλήρη οξειδωση των φαινολών, είναι 14%.



Σχήμα 13: Σύγκριση της % μείωσης του COD και της συγκέντρωσης φαινολών.

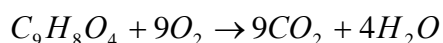
Όπως είναι αναμενόμενο, αύξηση της τάσης του ρεύματος, άρα και της πυκνότητας ρεύματος, αυξάνει το ρυθμό οξείδωσης των φαινολών όσο και το ρυθμό μείωσης του COD. Όπως έχει αποδείξει ο Comninellis και συνεργάτες (1993), η ηλεκτροχημική οξείδωση αρωματικών ενώσεων μπορεί να οδηγήσει στην άμεση παραγωγή CO₂, μέσω του οξειδωτικού μονοπατιού α στην επιφάνεια ηλεκτροδίου Pt-Ti, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα:



Πηγή: Comninellis & Pulgarin, 1993

Επίσης η οξείδωση μπορεί να συμβεί μέσω ενδιάμεσων, σύμφωνα με το μονοπάτι β . Η αύξηση της τάσης δεν έχει θετικό αποτέλεσμα μόνο στην κινητική της οξείδωσης που συμβαίνει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αλλά εντείνει την παραγωγή οξειδωτικών παραγόντων στο κυρίως διάλυμα, όπως το H₂O₂, που συνεισφέρουν στην οξείδωση μέσα από παράλληλες αντιδράσεις.

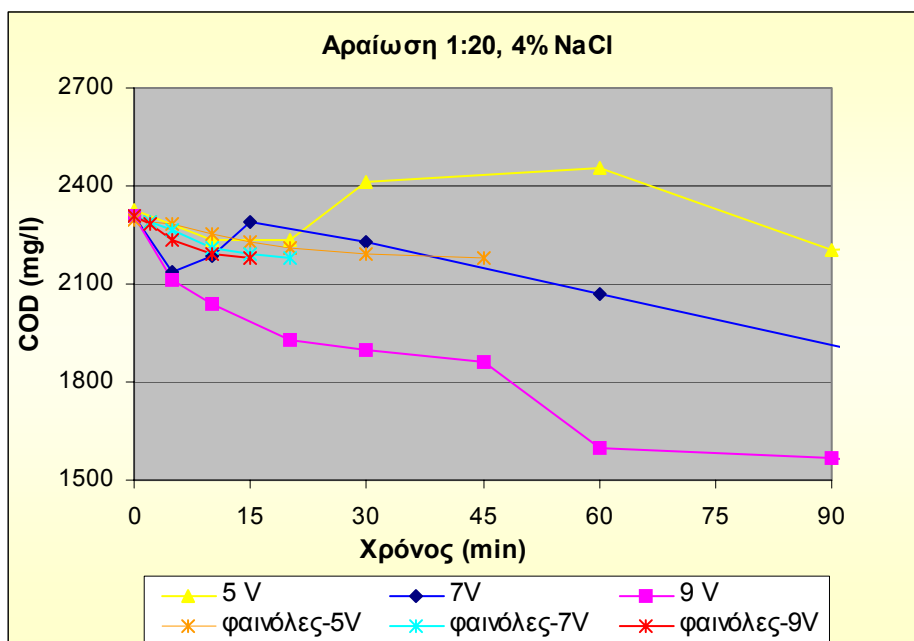
Μπορούμε να υπολογίσουμε το COD που αντιστοιχεί στις φαινολικές ενώσεις, ώστε να εκτιμήσουμε που οφείλεται η εξέλιξη του συνολικού COD. Η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων έχει υπολογισθεί ως ισοδύναμη ποσότητα καφεϊκού οξέος. Στην ίδια ισοδυναμία στηρίζεται και ο υπολογισμός του αντίστοιχου COD. Το καφεϊκό ή 3,4 διυδροξυκιναμικό οξύ έχει μοριακό τύπο C₉H₈O₄, ή αναλυτικά (HO)₂C₆H₃CH=CHCOOH, και μοριακό βάρος ίσο με 180,16. Η αντίδραση πλήρους οξείδωσής του είναι:



Με βάση την αντίδραση αυτή, 1 mole καφεϊκού οξέος (=180,16 g) απαιτεί για την οξειδωσή του 9 mole, δηλαδή 288 g O₂. Η αντιστοιχία αυτή χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της τιμής COD που αναλογεί σε κάθε ποσότητα φαινολικών ενώσεων που έχει μετρηθεί ως ισοδύναμο καφεϊκού οξέος. Οι τιμές του COD που υπολογίστηκαν για τις φαινόλες παρουσιάζονται σε σύγκριση με το συνολικό COD (Πίνακας 15). Η σύγκριση της καμπύλης του συνολικού COD με το COD των φαινολικών ενώσεων παρουσιάζεται στο Σχήμα 14. Οι καμπύλες που αντιστοιχούν στις φαινολικές ενώσεις, έχουν μετατοπισθεί προς τα πάνω στο διάγραμμα ώστε να έχουν κοινό σημείο εκκίνησης και κοινό άξονα με τις καμπύλες του συνολικού COD και να είναι δυνατή η σύγκριση των ρυθμών μείωσης.

	9 V		7 V		5 V	
Χρόνος (min)	Συνολικό COD (mg/l)	COD Φαινολών (mg/l)	Συνολικό COD (mg/l)	COD Φαινολών (mg/l)	Συνολικό COD (mg/l)	COD Φαινολών (mg/l)
0	2310	130	2310	130	2325	115
5	2110	57	2137	83	-	102
10	2040	13	2183	27	2235	74
15	-	0	2287	11	-	50
20	-	-	-	0	2235	30
30	-	-	-	-	2415	10

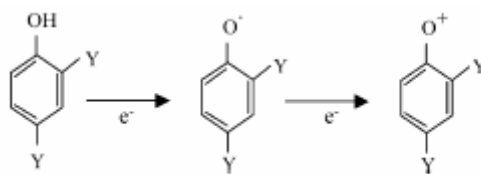
Πίνακας 15: Σύγκριση των τιμών του συνολικού COD και του COD των φαινολικών ενώσεων, κατά τη διάρκεια πειραμάτων ηλεκτρόλυσης σε διαφορετικές τάσεις.



Σχήμα 14: Σύγκριση των ρυθμών μείωσης του συνολικού COD και του ισοδύναμου COD για τις φαινολικές ενώσεις, σε διαφορετικές τιμές τάσης.

Παρατηρούμε ότι σε τάση 9 V, ο ρυθμός μείωσης του συνολικού COD είναι μεγαλύτερος από τη μείωση που αντιστοιχεί στις φαινολικές ενώσεις. Άρα κατά το πρώτο στάδιο της ηλεκτρόλυσης και άλλες ενώσεις πλην των φαινολών οξειδώνονται. Σε τάση 7 V το συνολικό COD μειώνεται πάλι περισσότερο από ότι αντιστοιχεί στις φαινόλες. Όμως σε κάποιο σημείο το συνολικό COD παρουσιάζει μικρή αύξηση, η οποία σταματά περίπου στο χρόνο μηδενισμού των φαινολών. Σε τάση 5 V, φαίνεται ότι η μείωση του COD οφείλεται αποκλειστικά στην οξείδωση των φαινολών καθώς οι αντίστοιχες καμπύλες του COD συμπίπτουν. Και σε αυτή την περίπτωση το συνολικό COD παρουσιάζει μικρή αύξηση, η οποία σταματά περίπου στο χρόνο μηδενισμού των φαινολών.

Μια πιθανή εξήγηση για την αύξηση COD, που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης των φαινολικών ενώσεων, είναι η δραστηριότητα των ριζών τους. Μια φαινολική ένωση οξειδώνεται προς την φαινοξυλική ρίζα και μετά προς το αντίστοιχο κατιόν:



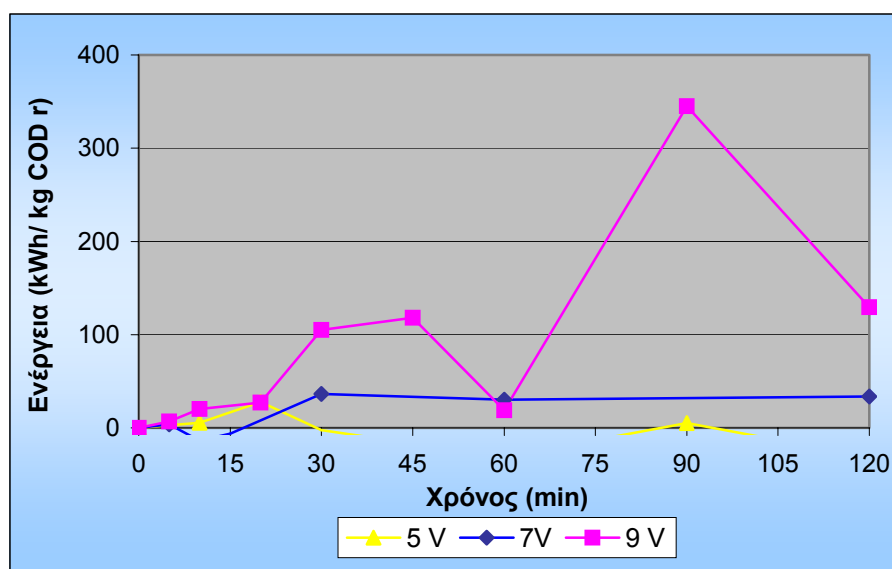
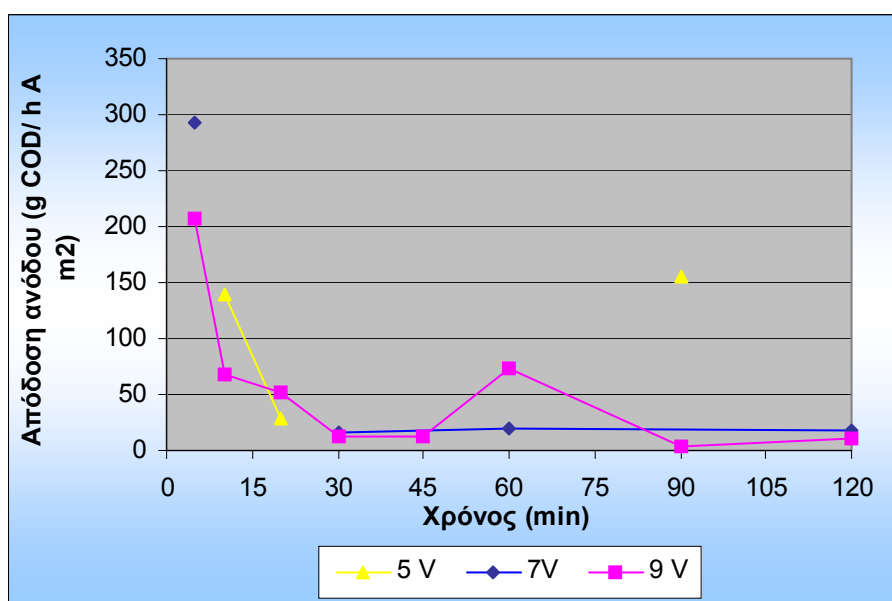
Και οι δύο αυτές μορφές που παράγονται ηλεκτροχημικά, είναι εξαιρετικά δραστικές και μπορούν να συζευχθούν προς το σχηματισμό πολυμερών ή να υποστούν άλλους χημικούς μετασχηματισμούς, όπως η αφαίρεση υποκαταστατών ή η αντικατάσταση αυτών με υδροξύλια (Canizares et al., 2004). Ο πολυμερισμός και άλλοι μετασχηματισμοί προκαλούμενοι από τις φαινολικές ρίζες πιθανόν ευνοούνται σε μικρότερες τιμές τάσης και πυκνότητας ρεύματος.

7.1.3 Απόδοση ανόδου και κατανάλωση ενέργειας

Η ικανότητα της ανόδου του ηλεκτροδίου υπολογίζεται ως η αφαιρούμενη ποσότητα COD (σε g O₂) ανά ώρα και Ampere και m² (Σχήμα 15). Αρχικά η απόδοση της ανόδου είναι σχετικά υψηλή, κατόπιν μειώνεται απότομα και σταθεροποιείται σε μια τιμή. Η αρχική απόδοση ανόδου είναι μεγαλύτερη για μικρότερες τιμές τάσης. Στη μεγαλύτερη τάση έχουμε και μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος, οπότε ευνοείται η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου που γίνεται παράπλευρα και μειώνει την αποδοτικότητα της οξειδωσης. Μετά τη σταθεροποίηση της απόδοσης της ανόδου σε κάποια τιμή, δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις διαφορετικές τάσεις.

Παρατηρείται πολύ αυξημένη κατανάλωση ενέργειας ανά kg COD που απομακρύνεται στην τάση 9V σε σχέση με τις δύο μικρότερες τιμές τάσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η εφαρμοζόμενη τάση, άρα και η πυκνότητα ρεύματος, μειώνεται η απόδοση της ανόδου και αυξάνεται η κατανάλωση ενέργειας ανά kg COD.

Αυτό μπορεί να οφείλεται στην ανταγωνιστική αντίδραση της ηλεκτρόλυσης του νερού που κυριαρχεί σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος, σύμφωνα και με τους Rao et al (2001). Η συνολική κατανάλωση ενέργειας για 2 ώρες ηλεκτρόλυσης ήταν 0.393 kWh στα 9V, 0.194 kWh στα 7V και 0.050 kWh στα 5V.

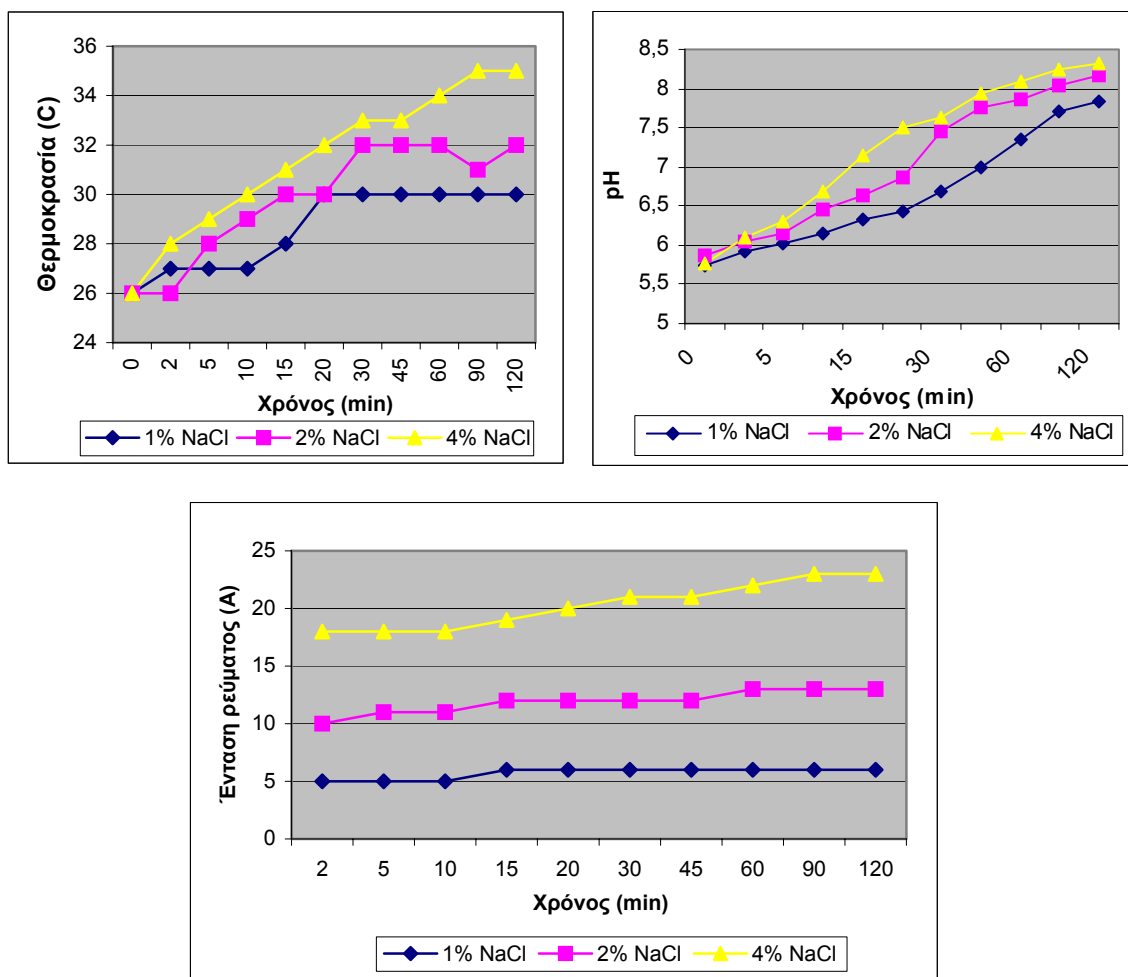


Σχήμα 15: Σύγκριση (α) της απόδοσης ανόδου και (β) της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας, για διαφορετικές τιμές τάσης.

7.2 Επίδραση περιεκτικότητας σε NaCl

Το απόβλητο, σε σταθερή αραιώση 1:20 σε νερό και σταθερή τάση 9V, ηλεκτρολύθηκε σε τρεις διαφορετικές τιμές αλατότητας: 1%, 2% και 4% (w/v) NaCl. Η θερμοκρασία για τα τρία πειράματα ήταν στο εύρος 26-35 °C. Μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας και του pH παρατηρείται με την αύξηση της αλατότητας (Σχήμα 16). Η παροχή του αποβλήτου παραμένει ρυθμισμένη στα 0,62 l/s.

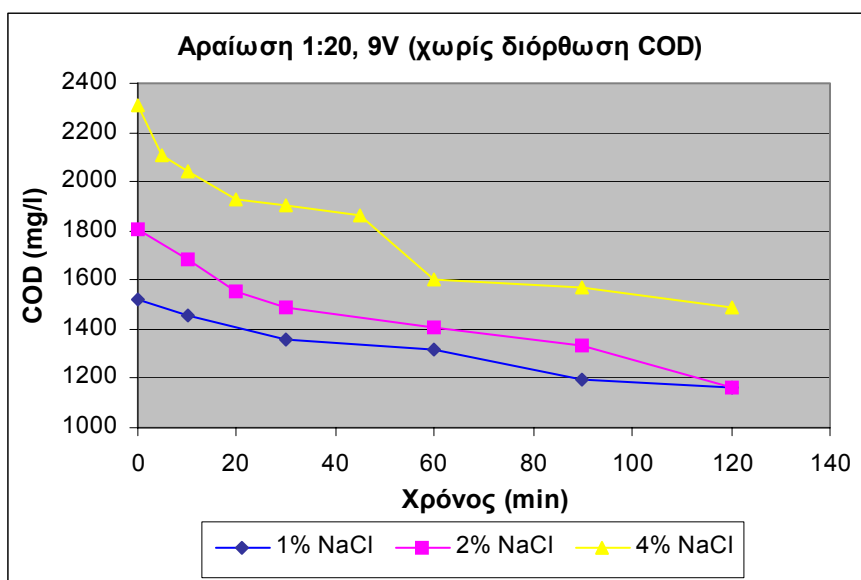
Σχηματίσθηκε αφρός ο οποίος παρέμεινε περισσότερο στα πειράματα με μικρότερη αλατότητα. Στο πείραμα με 4% NaCl ο αφρισμός διήρκεσε για 35 min, στο πείραμα με 2% NaCl για 45min και στο πείραμα με 1% NaCl για 60 min. Παρατηρήθηκε γενικά ότι όσο πιο έντονες είναι οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης, τόσο πιο γρήγορα διασπάται ο αφρός.



Σχήμα 16: Διακύμανση (α) της θερμοκρασίας, (β) του pH και (γ) της έντασης του ρεύματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης σε περιεκτικότητα 1%, 2%, 4% NaCl.

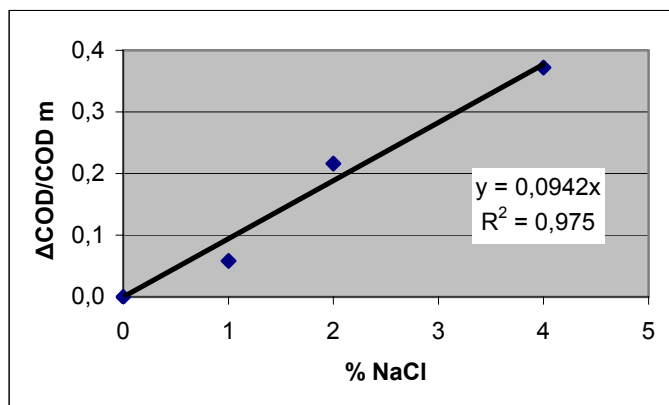
7.2.1 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο

Η μεταβολή του μετρηθέντος COD συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζεται στο Σχήμα 17. Ο ρυθμός της μεταβολής είναι μεγαλύτερος για το πείραμα με 4% NaCl και γίνεται μικρότερος όσο μειώνεται η αλατότητα.



Σχήμα 17: Μεταβολή του COD συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές αλατότητας, σε σταθερή αραίωση αποβλήτου 1:20 και τάση ρεύματος 9V.

Παρατηρούμε ότι η αρχική τιμή του COD για τα τρία πειράματα είναι φαινομενικά μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του διαλύματος σε NaCl. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην παρεμβολή των ιόντων χλωρίου στη μέθοδο μέτρησης του COD. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του COD των αρχικών διαλυμάτων, πριν και μετά την προσθήκη NaCl. Διαπιστώθηκε ότι η απόκλιση της μετρούμενης τιμής COD σε σχέση με την τιμή χωρίς NaCl, εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του NaCl. Για τη διόρθωση των τιμών COD συναρτήσει της περιεκτικότητας σε αλάτι, κατασκευάστηκε το ακόλουθο διάγραμμα, όπου ΔCOD είναι η απόκλιση της πραγματικής από τη μετρούμενη τιμή και COD_m η μετρούμενη τιμή.



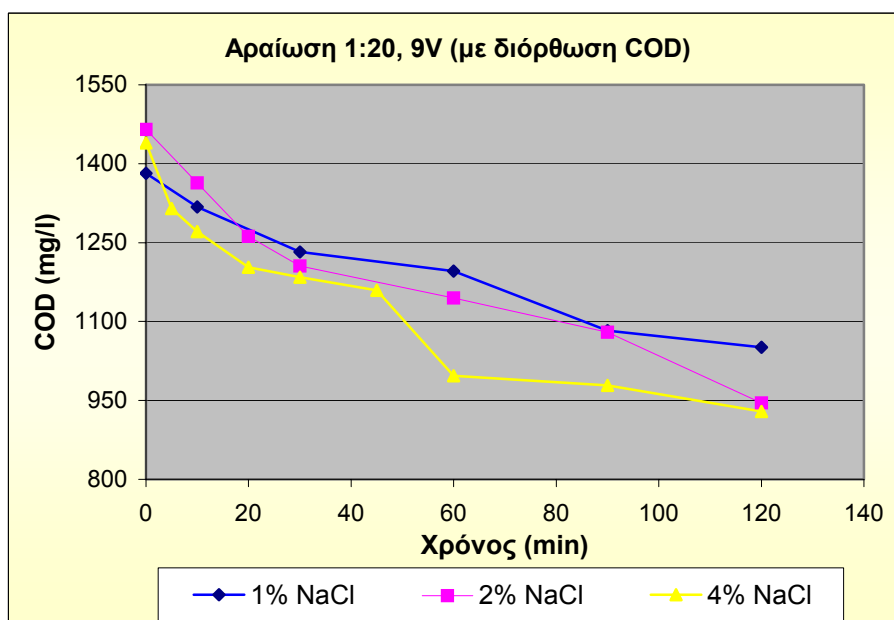
Με βάση το διάγραμμα η εξίσωση διόρθωσης είναι:

$$\frac{\Delta\text{COD}}{\text{COD}_m} = 0.0942 \times (\% \text{NaCl})$$

και η διορθωμένη τιμή του COD είναι:

$$\text{COD}_{\text{cor}} = \text{COD}_m - \Delta\text{COD} \Rightarrow \text{COD}_{\text{cor}} = \text{COD}_m \times (1 - 0.0942) \times (\% \text{NaCl})$$

Οι διορθωμένες τιμές του COD συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζονται στο Σχήμα 18. Παρατηρείται αρχικά μεγαλύτερος ρυθμός μείωσης του COD, που στη συνέχεια μειώνεται.

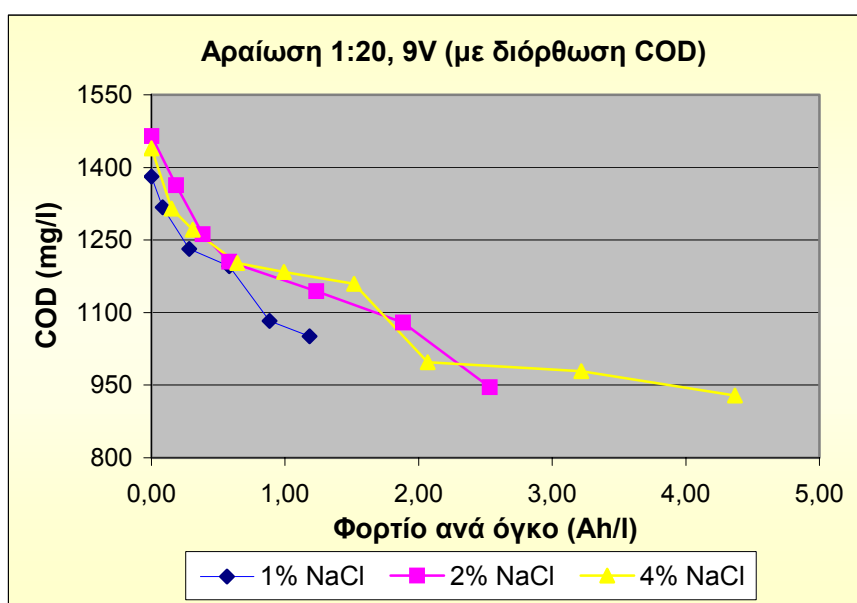


Σχήμα 18: Μεταβολή του COD (με διόρθωση ως προς το NaCl) συναρτήσει του χρόνου, για διαφορετικές τιμές αλατότητας.

Μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης έχουμε όσο αυξάνεται η αλατότητα. Μετά από ηλεκτρόλυση διάρκειας 2 ωρών, το COD μειώθηκε κατά:

35.5%	σε συγκέντρωση NaCl 4%
35.45%	σε συγκέντρωση NaCl 2%
23.9%	σε συγκέντρωση NaCl 1%

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 18, το απόβλητο με 4% NaCl έχει αρχικά μεγαλύτερο ρυθμό οξειδωσης από αυτό με 2% NaCl, όμως το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης είναι σχεδόν το ίδιο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί σύμφωνα με τη θεώρηση των Polcaro et al (1999) για τα στάδια οξειδωσης των φαινολών: 1)οξειδωση προς κινόνες, 2)διάσπαση του δακτυλίου προς αλειφατικά οξέα και 3)ανοργανοποίηση προς CO₂. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι παρόμοια στάδια ισχύουν και για τα άλλα αρωματικά μόρια. Το δεύτερο βήμα (διάνοιξη του δακτυλίου) είναι πιο γρήγορο από το πρώτο. Η παρουσία NaCl αυξάνει την σταθερά ταχύτητας του πρώτου σταδίου αλλά δεν επηρεάζει καθόλου τη σταθερά ταχύτητας του τρίτου σταδίου ανοργανοποίησης. Έτσι εξηγείται η αρχικά καλύτερη απόδοση του συστήματος με 4% NaCl που με την πάροδο του χρόνου εξομοιώνεται με την απόδοση του συστήματος με 2% NaCl.



Σχήμα 19: Μεταβολή του COD συναρτήσει του φορτίου, για διαφορετικές τιμές αλατότητας.

Στο Σχήμα 19 φαίνεται η αποδοτικότητα της διεργασίας. Διαπιστώνουμε ότι η αύξηση της αλατότητας οδηγεί αρχικά σε αυξημένη απόδοση. Μετά όμως από μια τιμή φορτίου η απόδοση του συστήματος φαίνεται να μην εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε NaCl.

Όσο η πυκνότητα ρεύματος είναι μικρότερη μιας οριακής τιμής, η διεργασία ελέγχεται από το ρεύμα και το COD μειώνεται γραμμικά με το χρόνο (βλ. Σχήμα 18) Όταν η πυκνότητα ρεύματος ξεπεράσει μια οριακή τιμή, η διεργασία ελέγχεται από τη μεταφορά μάζας και κυριαρχούν οι δευτερεύουσες αντιδράσεις. Τότε το COD μειώνεται εκθετικά, σύμφωνα με τη σχέση (Panizza et al, 2001):

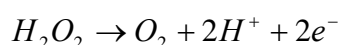
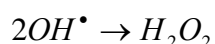
$$\frac{d\text{COD}}{dt} = -\frac{A \cdot k_m \cdot \text{COD}}{V}$$

Η αλλαγή στο ρυθμό μείωσης του COD και στην αποδοτικότητα της διεργασίας είναι χαρακτηριστική ηλεκτροχημικών συστημάτων όπου τόσο η άμεση όσο και η έμμεση διαμεσολαβητική οξειδωση παίζουν σημαντικό ρόλο.

Η μείωση της απόδοσης στις χαμηλότερες τιμές του COD μπορεί να εξηγηθεί λόγω των παραπλευρών αντιδράσεων των ριζών υδροξυλίου. Οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας που ισχύουν όταν οι οργανικές ενώσεις βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις, τις εμποδίζουν να φτάσουν στην περιοχή της ανόδου και να αντιδράσουν με τις ρίζες υδροξυλίου, που παράγονται σύμφωνα με την εξίσωση:

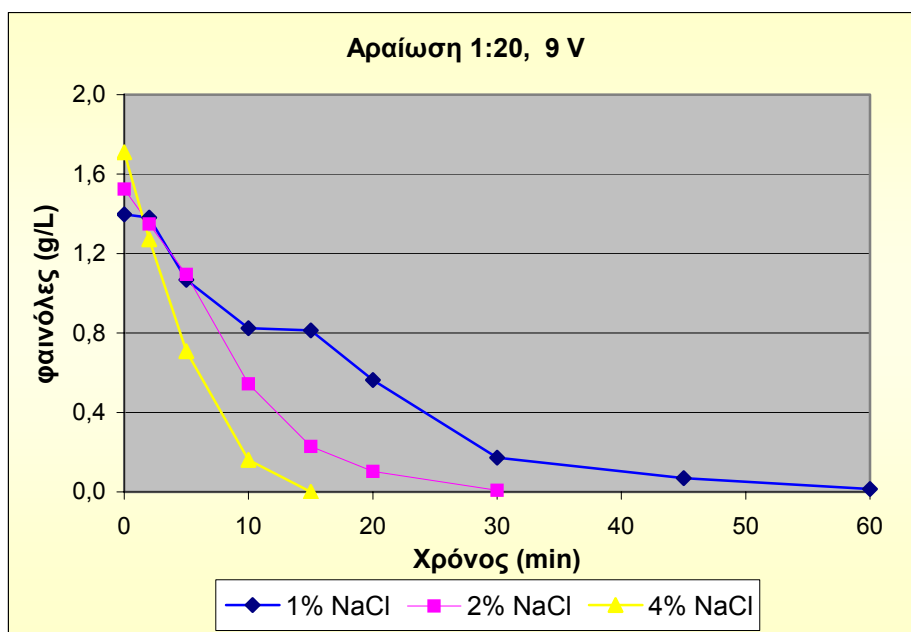


Έτσι οι ρίζες υδροξυλίου, λόγω της μεγάλης δραστηότητάς τους υφίστανται άλλες αντιδράσεις, προς το σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο οξειδώνεται περαιτέρω προς οξυγόνο:



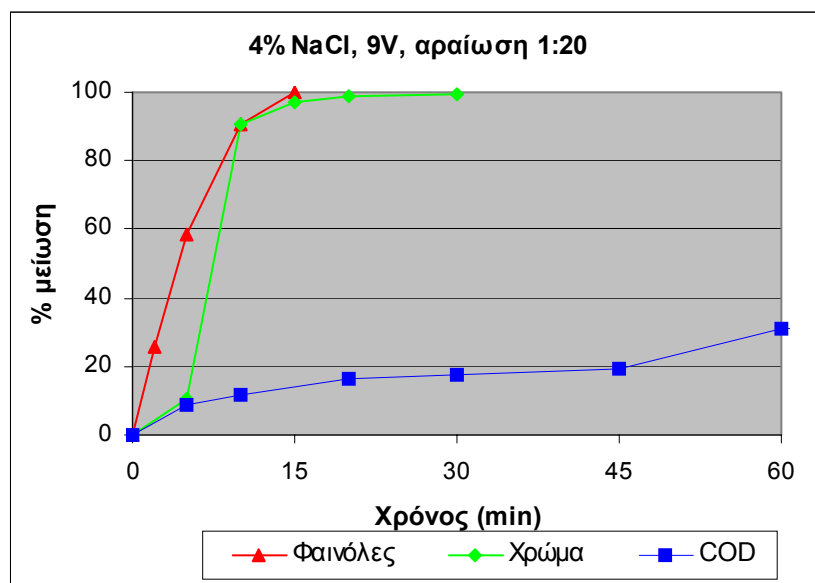
7.2.2 Φαινόλες

Η μείωση των φαινολικών ενώσεων συναρτηίσει του χρόνου εξαρτάται επίσης από την ποσότητα του NaCl, όπως φαίνεται στο Σχήμα 20. Ο ρυθμός διάσπασης είναι μεγαλύτερος όσο μεγαλύτερη είναι η αλατότητα. Παρατηρούμε ότι διπλασιάζοντας την περιεκτικότητα του NaCl από 1 σε 2 και από 2 σε 4%, μειώνεται κάθε φορά στο μισό ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη διάσπαση των φαινολών. Αυτό έχει άμεση σχέση και με την ένταση του διερχόμενου ρεύματος, που διπλασιάζεται όταν διπλασιάζεται η αλατότητα (βλ. Σχήμα 16).



Σχήμα 20: Μεταβολή της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων συναρτηίσει του χρόνου, για διαφορετικές τιμές αλατότητας.

Στο Σχήμα 21 παρουσιάζονται συγκριτικά, η % μείωση των φαινολών, του COD και του χρώματος για το πείραμα που έγινε στη μεγαλύτερη τιμή τάσης και αλατότητας. Ο ρυθμός μείωσης του COD είναι πολύ μικρότερος από το ρυθμό μείωσης των φαινολών και του χρώματος. Η οξειδωση των φαινολικών δακτυλίων είναι πιθανόν ένα από τα πρώτα βήματα στη διαδικασία οξειδωσης και ακολουθεί η οξειδωση των άλλων αρωματικών και λοιπών οργανικών μορίων με περαιτέρω μείωση του COD. Οι φαινόλες και το χρώμα έχουν διασπασθεί πλήρως σε διάστημα 15 λεπτών, με παράλληλη μείωση του COD κατά 14% και κατανάλωση ενέργειας ίση με 0,042 kWh.

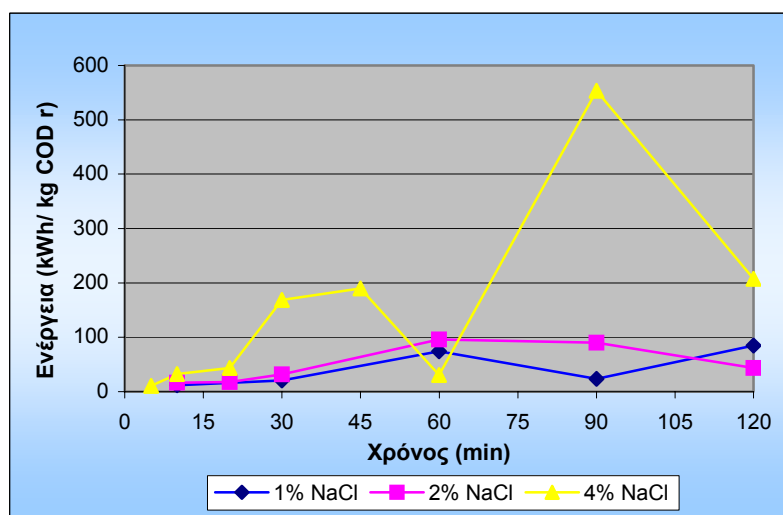
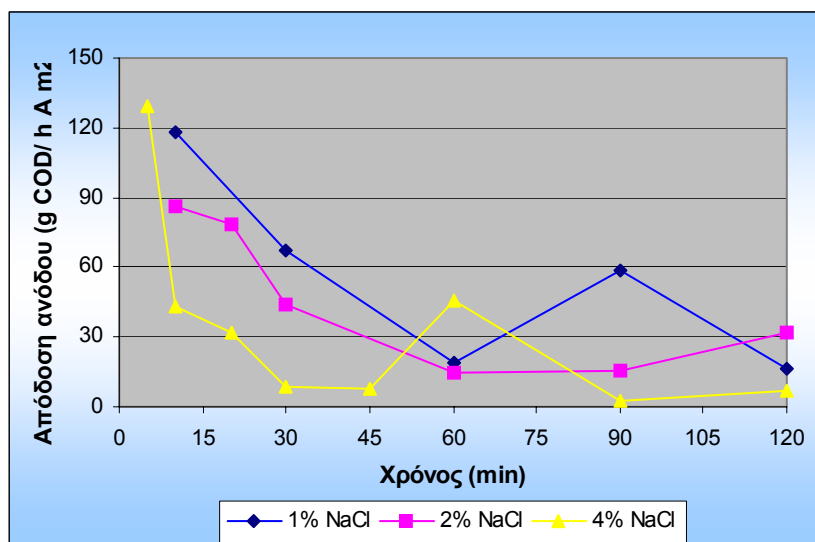


Σχήμα 21: Σύγκριση της % απομάκρυνσης των φαινολών, του COD και του χρώματος για το πείραμα σε τάση 9V και αλατότητα 4% NaCl.

Οι διαθέσιμες φυσικοχημικές τεχνολογίες για την απομάκρυνση των φαινολών όπως υπερδιήθηση, κατακρήμνιση, εκχύλιση με επιλεκτικούς διαλύτες κ.ά., μπορούν να απομακρύνουν έως και 75% των αρχικών συγκεντρώσεων. Όμως με τις μεθόδους αυτές απομακρύνεται και πολύ μεγάλο μέρος του αρχικού COD, αφαιρώντας έτσι μέρος της πηγής άνθρακα από το ρεύμα που προορίζεται για αναερόβια επεξεργασία, όπως αναφέρουν και οι Beccari και συνεργάτες (1999). Για τον παραπάνω η προεπεξεργασία με ηλεκτρόλυση πλεονεκτεί, καθώς απομακρύνει τις φαινόλες χωρίς να επιφέρει πολύ μεγάλη μείωση του COD.

7.2.3 Απόδοση της ανόδου και κατανάλωση ενέργειας

Η απόδοση της ανόδου είναι μικρότερη όσο αυξάνεται η τιμή της αλατότητας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 22. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος με την αλατότητα, που δεν ευνοεί την απόδοση της ανόδου. Η ειδική κατανάλωση ενέργειας έχει αυξητική τάση με την πάροδο του χρόνου. Αυτό οφείλεται στη δυσκολία διάσπασης των μορίων που απομένουν προς το τέλος του πειράματος. Η ειδική κατανάλωση ενέργειας είναι επίσης μεγαλύτερη όσο αυξάνει η ποσότητα του NaCl στο απόβλητο.



Σχήμα 22: (α) Απόδοση της ανόδου και (β) Ειδική κατανάλωση ενέργειας, για διαφορετικές τιμές αλατότητας.

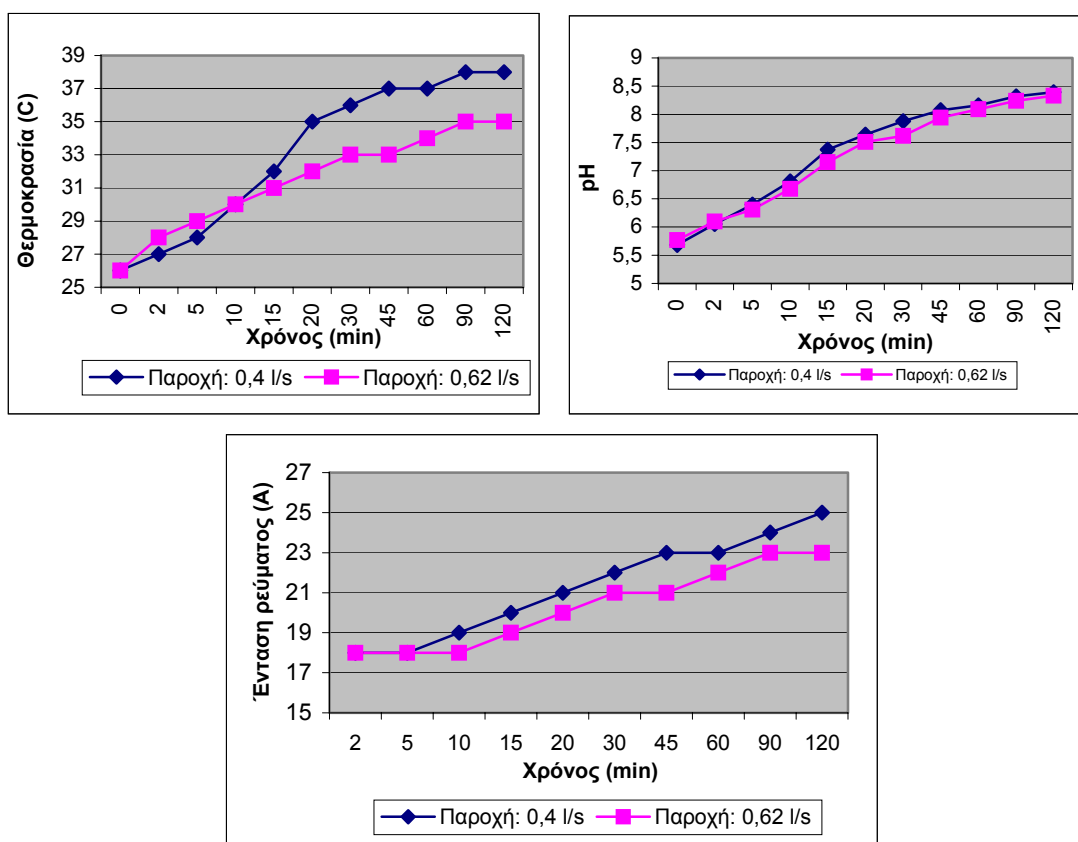
Παρατηρούμε ότι η ειδική κατανάλωση ενέργειας είναι πολύ μεγαλύτερη για το πείραμα με 4% NaCl σε σχέση με το 2% NaCl, ενώ η συνολική απομάκρυνση COD στο χρόνο του πειράματος ήταν η ίδια. Το γεγονός αυτό καθιστά οικονομικά ασύμφορη την προσθήκη μεγάλης ποσότητας αλατιού.

Η συνολική κατανάλωση ενέργειας μετά από 2 ώρες ηλεκτρόλυσης ήταν 0.393 kWh για περιεκτικότητα 4% (w/v) NaCl, 0.228 kWh για περιεκτικότητα 2% NaCl και 0.107 kWh για περιεκτικότητα 1% NaCl.

7.3 Επίδραση παροχής της αντλίας

Για να διαπιστώσουμε εάν η ταχύτητα διέλευσης μέσω του αντιδραστήρα παίζει κάποιο ρόλο στην αποτελεσματικότητα της ηλεκτρόλυσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δύο διαφορετικές ταχύτητες: 0,62 l/s και 0,4 l/s. Η ταχύτητα ρυθμίστηκε με μείωση της παροχής της αντλίας μέσω μιας βάνας. Επιλέχθηκαν οι τιμές τάσης και αλατότητας που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ρυθμό οξειδωσης. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε με σταθερή τάση 9V, αλατότητα 4% NaCl και αραιώση 1:20. Οι συνθήκες που επικράτησαν κατά τη διάρκεια του πειράματος δίνονται στο Σχήμα 23.

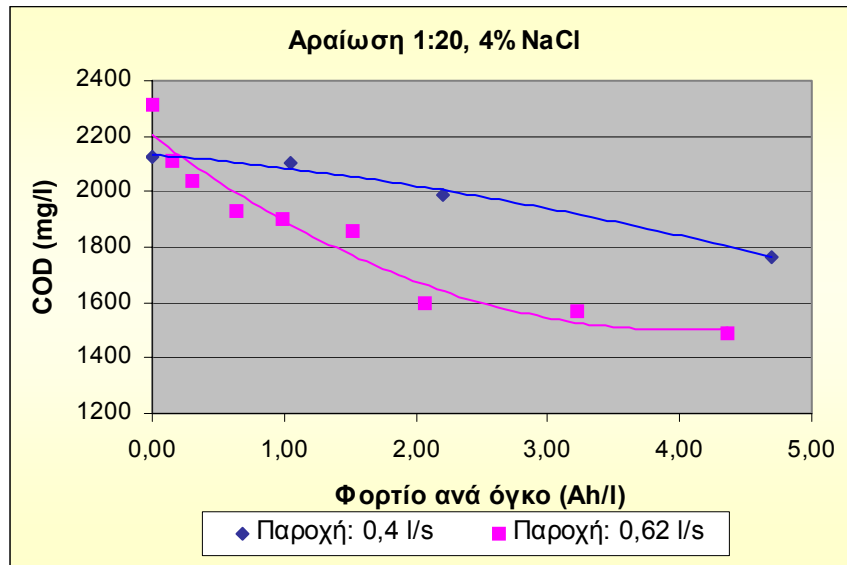
Η θερμοκρασία των πειραμάτων ήταν στο εύρος 26-38 °C και παρουσιάζει μεγαλύτερη αύξηση για το πείραμα μικρότερης παροχής, πιθανόν διότι η ψύξη ήταν λιγότερο αποτελεσματική σε μικρότερη ταχύτητα. Το pH παρουσιάζει την ίδια ακριβώς αύξηση για τα δύο πειράματα. Η διάρκεια του αφρισμού ήταν ακριβώς η ίδια για τα δύο πειράματα.



Σχήμα 23: Διακύμανση (α) της θερμοκρασίας, (β) του pH κατά τη διάρκεια πειραμάτων με διαφορετική ταχύτητα διέλευσης από τον αντιδραστήρα.

7.3.1 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το COD (Σχήμα 24) δείχνουν ένα σαφώς μικρότερο ρυθμό οξειδωσης για το πείραμα με τη μικρότερη παροχή. Δεδομένου ότι πρόκειται για αντιδραστήρα ανακυκλοφορίας, η ταχύτητα δεν παίζει ρόλο στον χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα. Όμως η μικρότερη παροχή αποκλίνει από τις συνθήκες του ιδανικού αντιδραστήρα και οδηγεί άρα σε διαφορετική συμπεριφορά.



Σχήμα 24: Μείωση του COD συναρτήσει του φορτίου που καταναλώνεται, για διαφορετικές τιμές ταχύτητας διέλευσης.

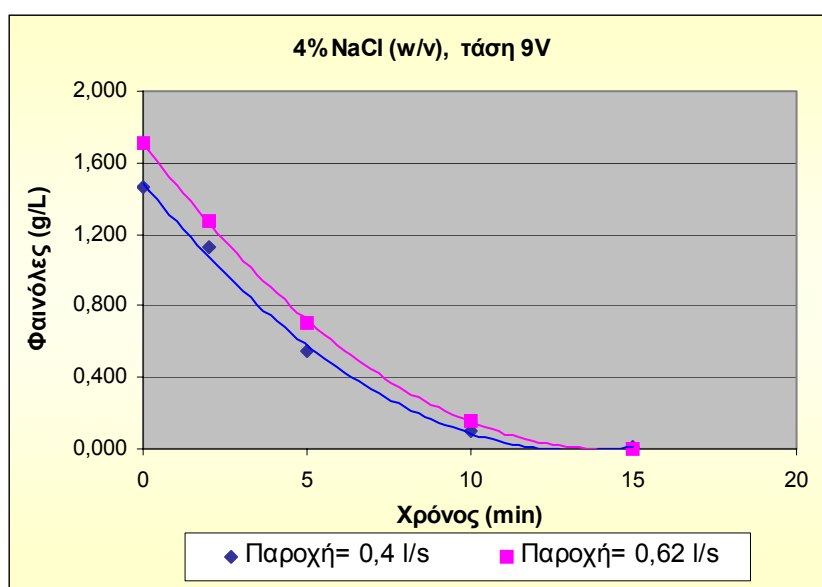
Επίσης η ταχύτητα διέλευσης από τον αντιδραστήρα επηρεάζει την γρήγορη κατανάλωση χλωρίου (Kraft et al., 1999). Η ενεργή κατανάλωση χλωρίου, δηλαδή αυτή που οφείλεται σε αντιδράσεις με τα συστατικά του διαλύματος και τα τοιχώματα του συστήματος, διακρίνεται σε δυο τύπους: η γρήγορη κατανάλωση χλωρίου γίνεται λόγω αντιδράσεων με κάποιες ουσίες στο νερό και η κινητικά πιο αργή κατανάλωση χλωρίου οφείλεται σε αντιδράσεις με άλλες διαλυμένες ενώσεις, αιωρούμενα σωματίδια και με τα τοιχώματα των σωληνώσεων.

Εάν η συγκέντρωση ενεργού χλωρίου είναι σταθερή αλλά μειωθεί η ταχύτητα διέλευσης, λιγότερες ουσίες που προκαλούν τη γρήγορη κατανάλωση χλωρίου θα περάσουν και θα αντιδράσουν στον ίδιο χρόνο. Γενικά όσο μικρότερη είναι η ταχύτητα διέλευσης τόσο μικρότερη η παραγωγή

ενεργού χλωρίου. Το γεγονός αυτό αποτελεί μια ακόμα εξήγηση της μικρότερης απόδοσης της ηλεκτροχημικής οξειδωσης σε μικρή τιμή παροχής της αντλίας.

7.3.2 Φαινόλες

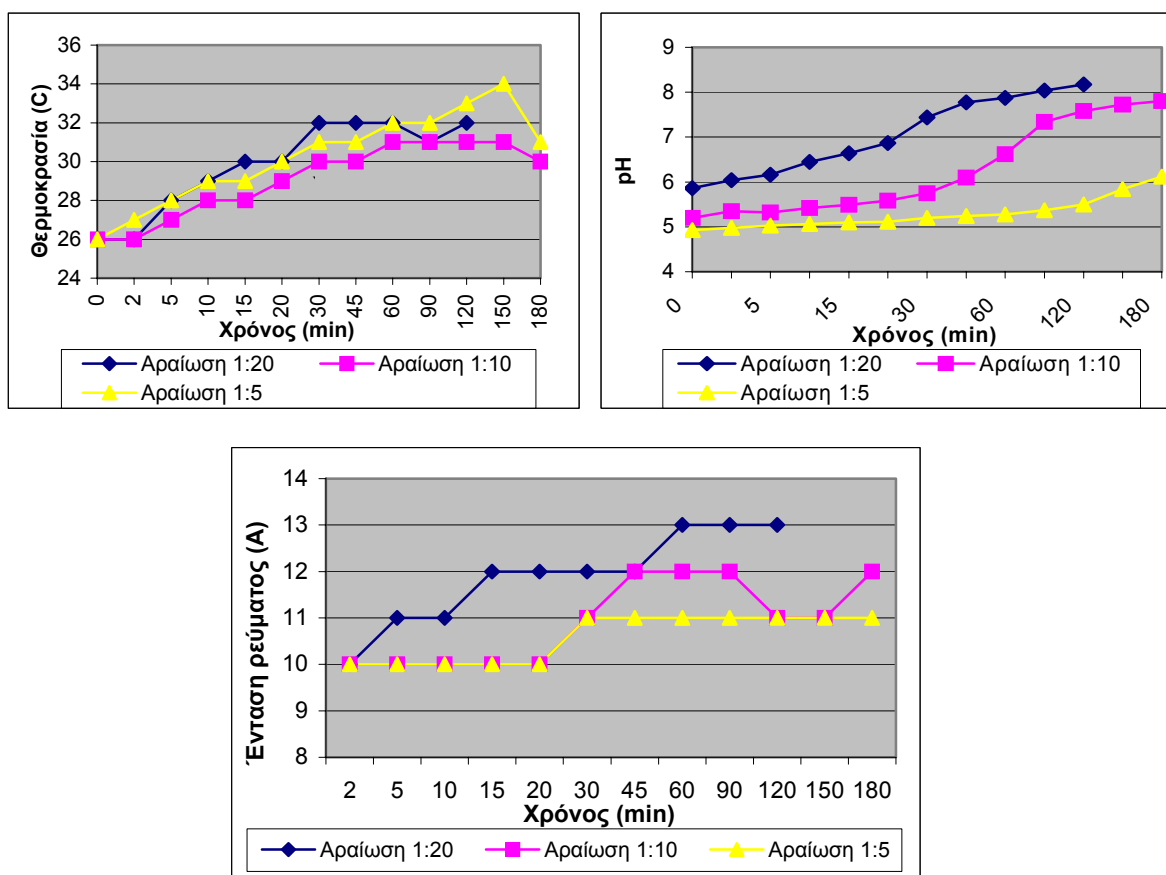
Αντίθετα για τις φαινόλες, η ταχύτητα διέλευσης του αποβλήτου από το κελί δεν παίζει κανένα ρόλο στο ρυθμό αποικοδόμησης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 25. Αυτό συμβαίνει διότι οι ενώσεις αυτές διασπώνται σχετικά εύκολα στο ηλεκτρολυτικό κελί και η οξείδωσή τους γίνεται κυρίως έμμεσα, στον κύριο όγκο του διαλύματος.



Σχήμα 25: Συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές ταχύτητας διέλευσης μέσω του αντιδραστήρα.

7.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης

Το απόβλητο, με σταθερή αλατότητα 2% NaCl και σταθερή τάση 9V, ηλεκτρολύθηκε σε τρεις διαφορετικές αραιώσεις: 1:20, 1:10 και 1:5. Επιλέχθηκε η αλατότητα 2% διότι από προηγούμενα αποδείχθηκε ότι προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αλατιού (δηλαδή 4% NaCl) δεν οδηγεί σε σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό μείωσης του COD. Η θερμοκρασία για τα τρία πειράματα ήταν στο εύρος 26-34 °C (Σχήμα 26). Προς το τέλος των πειραμάτων, σε χρόνο 180 min, παρατηρήθηκε για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αποβλήτου, μείωση της θερμοκρασίας.



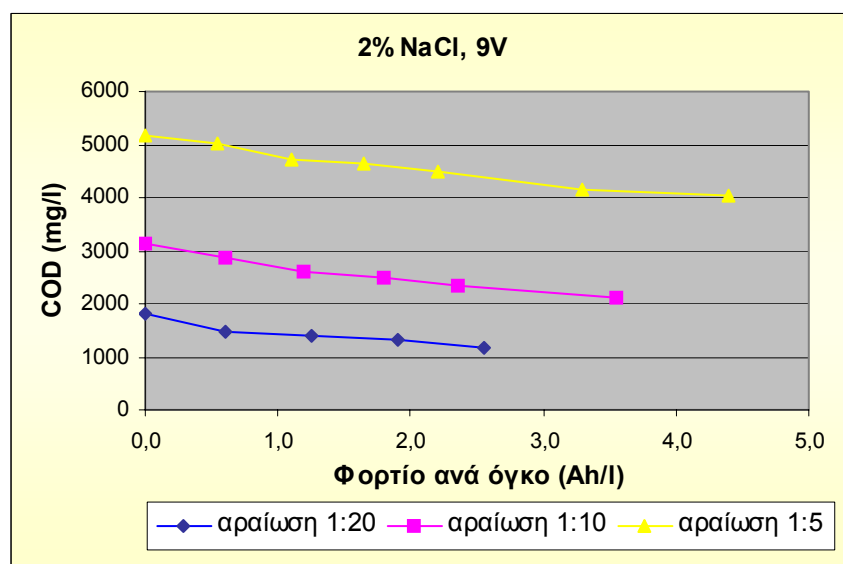
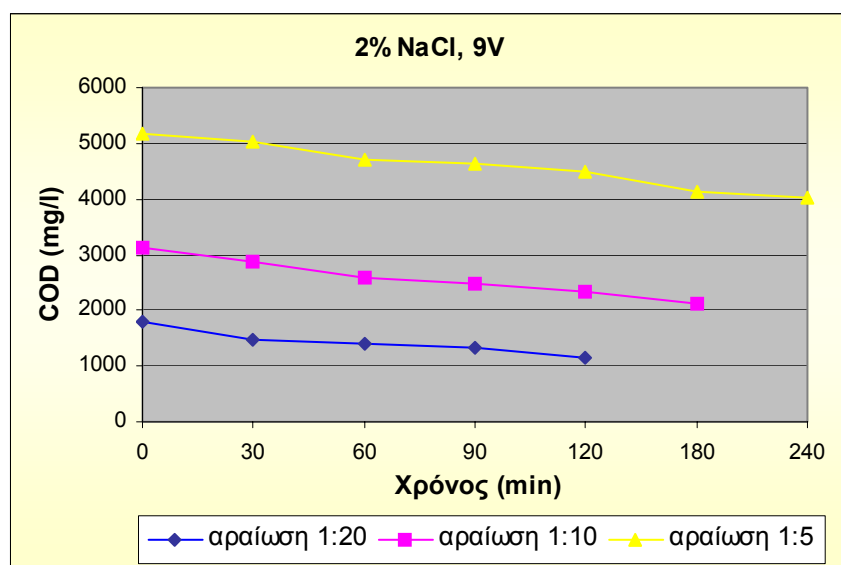
Σχήμα 26: Διακύμανση (α) της θερμοκρασίας, (β) του pH κατά τη διάρκεια πειραμάτων με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αποβλήτου.

Επίσης παρατηρείται πολύ έντονος αφρισμός όσο αυξάνεται η αναλογία του αποβλήτου. Συγκεκριμένα για το πείραμα με αραιώση 1:20 ο αφρισμός παρέμεινε για 45 min, για το πείραμα με αραιώση 1:10 παρέμεινε για 120 min και για το πείραμα με αραιώση 1:5 παρέμεινε για 210 min. Ο

αφρισμός φαίνεται να έχει σχέση με την επίπλευση ορισμένων οργανικών ενώσεων που περιέχονται στο απόβλητο και άρα η ποσότητά του αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης.

7.4.1 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο

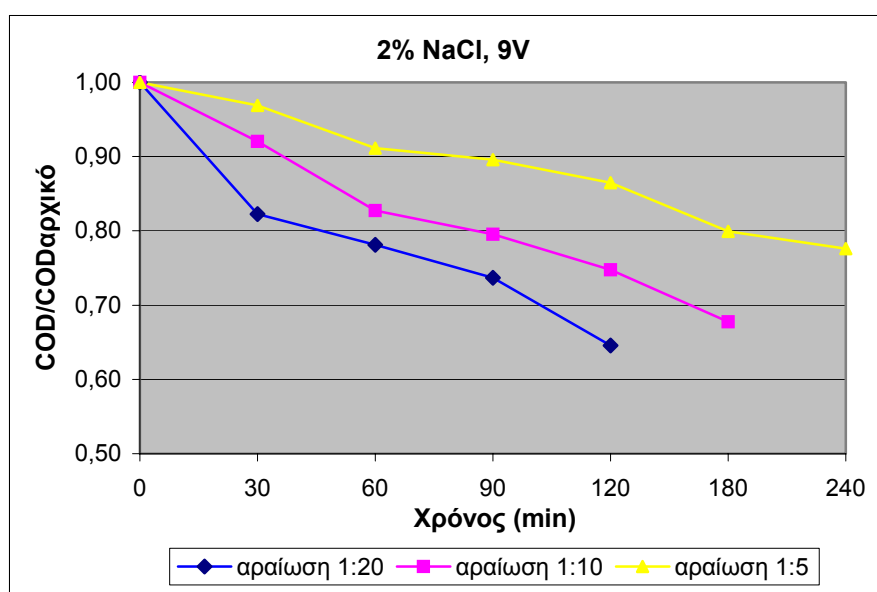
Η μείωση του COD με το φορτίο φαίνεται στο Σχήμα 27. Ο ρυθμός οξείδωσης είναι ο ίδιος για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, καθώς οι καμπύλες μείωσης του COD συναρτήσεσι του χρόνου είναι παράλληλες.



Σχήμα 27: Μείωση του COD συναρτήσεσι (α) του χρόνου και (β) του φορτίου, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αποβλήτου.

Στο Σχήμα 28 παρουσιάζονται οι τιμές του COD για τα τρία πειράματα, κανονικοποιημένες ως προς την αρχική τιμή COD. Το γεγονός ότι οι γραμμές δεν συμπίπτουν οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν ακολουθείται κινητική πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση. Όσο αυξάνει η συγκέντρωση είναι πολύ πιθανό ότι η οξειδωτική διεργασία περιορίζεται από το σχηματισμό οξειδωτικών παραγόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (ρίζες OH) ή στο κυρίως διάλυμα (H₂O₂).

Η άμεση οξείδωση μπορεί να ευνοείται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις οργανικών αντιδρώντων. Σε πιο αραιά διαλύματα πιθανόν υπερισχύει ο μηχανισμός οξείδωσης μέσω των ριζών υδροξυλίου. Οι παρατηρήσεις αυτές συνάγουν με τα συμπεράσματα των Saracco και συνεργατών (2000) για την ηλεκτροχημική οξείδωση του κουμαρικού οξέος (φαινολική ένωση, παρούσα στο υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου) και των Polcaro και συνεργατών (1999) για την οξείδωση της 2-χλωροφαινόλης.

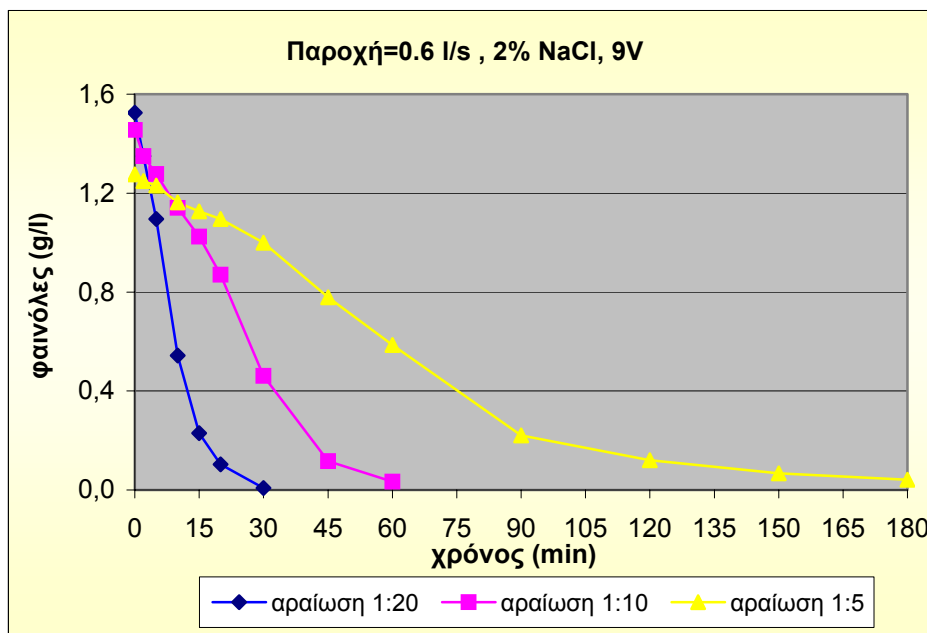


Σχήμα 28: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης αποβλήτου στο ρυθμό οξείδωσης.

7.4.2 Φαινόλες

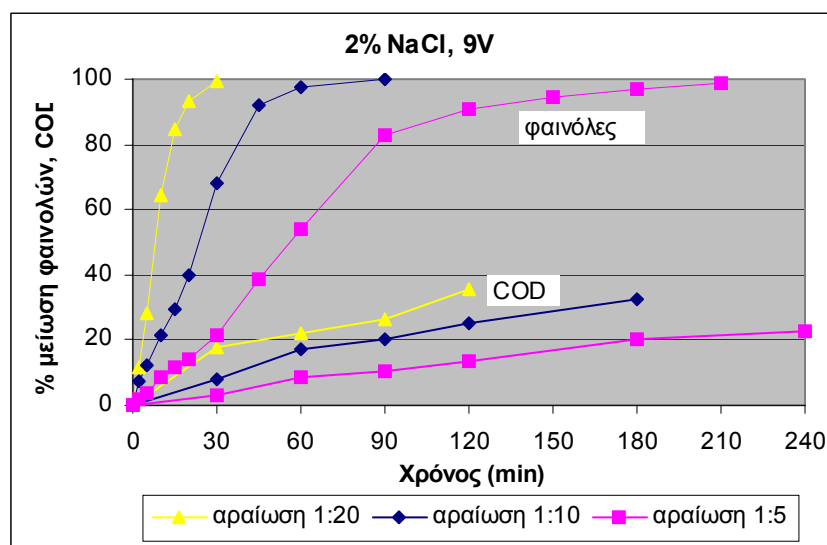
Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος αποβλήτου οδηγεί σε μείωση του ρυθμού διάσπασης των φαινολών (Σχήμα 29). Συγκρίνοντας το πείραμα με αραίωση 1:20 με το πείραμα αραίωσης 1:10 διαπιστώνουμε ότι στο δεύτερο απαιτείται ακριβώς ο διπλάσιος χρόνος για

την πλήρη αποικοδόμηση των φαινολών, όπως είναι αναμενόμενο. Στο πείραμα με αραιώση 1:5 ο απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη διάσπαση φαίνεται να είναι ακόμα μεγαλύτερος και φτάνει περίπου τα 180 λεπτά, δηλαδή στο τριπλάσιο του χρόνου της αραιώσης 1:10.

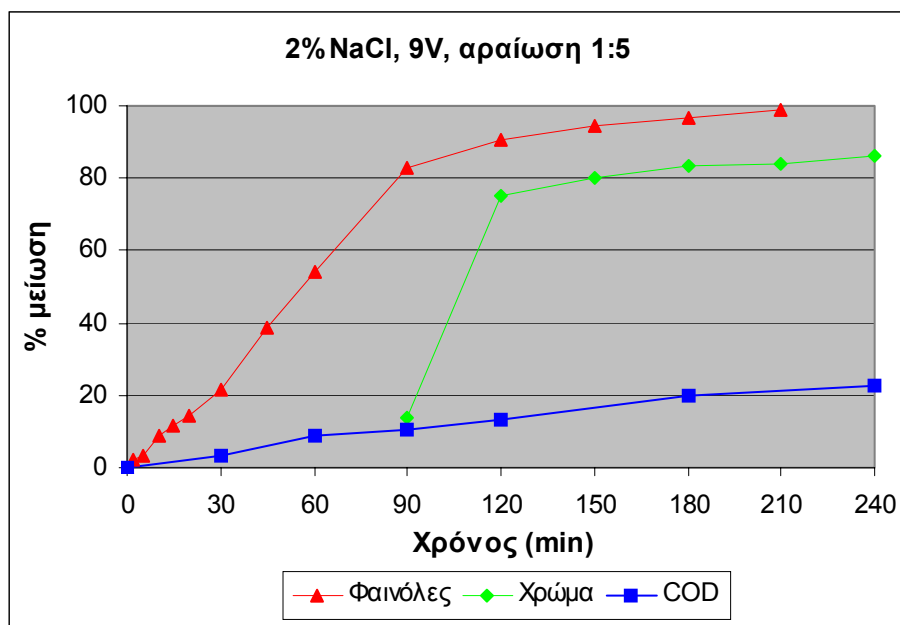


Σχήμα 29: Συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές αραιώσεις του αποβλήτου.

Η μείωση του ρυθμού οξείδωσης μετά από κάποιο σημείο εξηγείται διότι εμφανίζονται περιορισμοί μεταφοράς μάζας προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης φαινολών. Η % μείωση του COD και των φαινολών παρουσιάζεται συνολικά στο παρακάτω σχήμα:



Στο Σχήμα 30 παρουσιάζεται συγκριτικά η % μείωση των φαινολών, του χρώματος και του COD για το απόβλητο σε αραιώση 1:5, αλατότητα 2% NaCl και τάση ηλεκτρόλυσης 9V. Οι φαινόλες και το χρώμα έχουν σχεδόν απομακρυνθεί μετά από 180' ηλεκτρόλυσης ενώ στο ίδιο διάστημα το COD έχει μειωθεί κατά 20%.

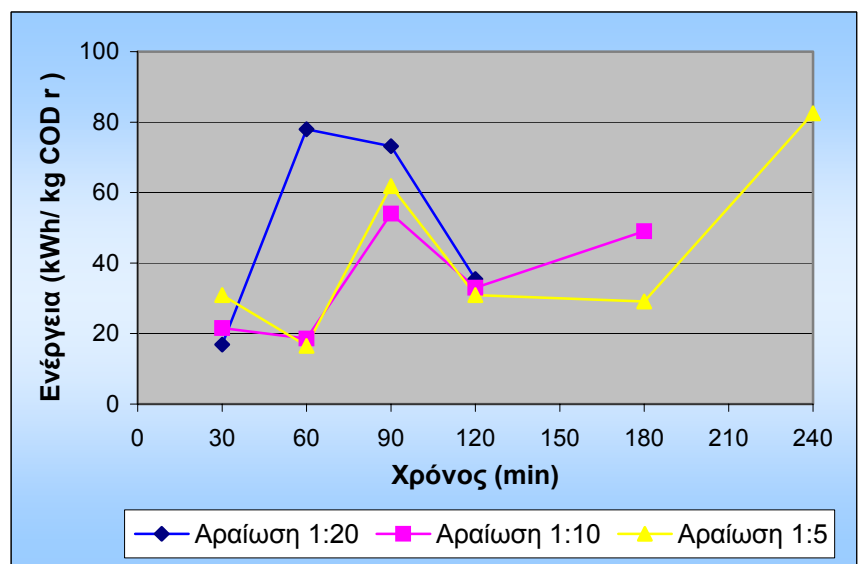
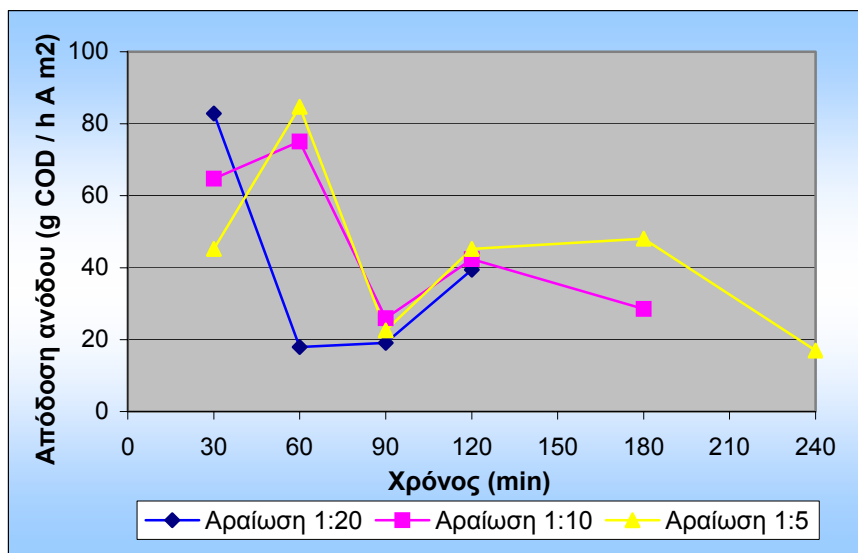


Σχήμα 30: Σύγκριση της % απομάκρυνσης των φαινολών, του COD και του χρώματος για το απόβλητο σε αραιώση 1:5.

7.4.3 Απόδοση ανόδου και κατανάλωση ενέργειας

Η απόδοση της ανόδου παρουσιάζει αρκετές αυξομειώσεις, που παρουσιάζουν όμως κοινή μορφή για τις διαφορετικές αραιώσεις αποβλήτου. Η διακύμανση αυτή οφείλεται σε κυμαινόμενη δυσκολία οξειδωσης των οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Η απόδοση της ανόδου τείνει να είναι μεγαλύτερη για πιο πυκνά διαλύματα.

Η ειδική κατανάλωση ενέργειας παρουσιάζει επίσης διακυμάνσεις και είναι οριακά μικρότερη για τα πιο πυκνά διαλύματα. Άρα η ηλεκτροχημική επεξεργασία αποβλήτου χωρίς αραιώση με νερό αναμένεται να έχει καλύτερη απόδοση ανόδου και μικρότερη ειδική κατανάλωση ενέργειας.



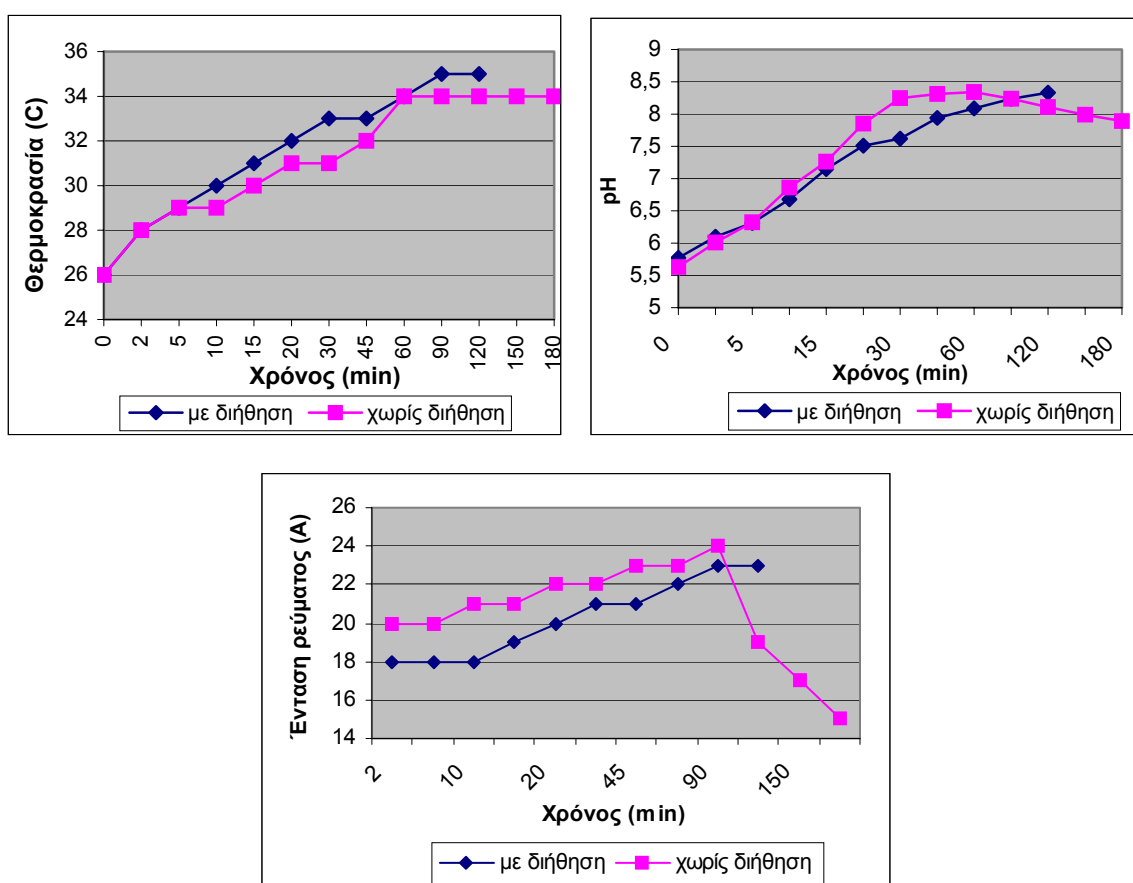
Σχήμα 31: Σύγκριση (α) της απόδοσης της ανόδου και (β) της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αποβλήτου.

Η συνολική κατανάλωση ενέργειας μετά από 2 ώρες ηλεκτρόλυσης ήταν 0.230 kWh σε αραιώση 1:20, 0.212 kWh σε αραιώση 1:10 και 0.198kWh σε αραιώση 1:5, δηλαδή ελαφρώς μεγαλύτερη σε πιο αραιά διαλύματα.

7.5 Επίδραση των στερεών του αποβλήτου

Όλα τα προηγούμενα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε απόβλητο το οποίο είχε διηθηθεί για απομάκρυνση των στερεών. Για να δούμε την απόδοση της ηλεκτρόλυσης σε πραγματικές συνθήκες, όπου το απόβλητο περιέχει μέσα στερεά, πραγματοποιήσαμε δύο πειράματα με σταθερές όλες τις συνθήκες και διαφοροποίηση ως προς τα περιεχόμενα στο δείγμα στερεά. Στο ένα πείραμα το απόβλητο έχει υποστεί διήθηση, ενώ στο άλλο όχι. Η ηλεκτρόλυση έγινε στα 9V, με αραιώση αποβλήτου σε νερό 1:20 και αλατότητα 4% NaCl. Οι συνθήκες κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 32.

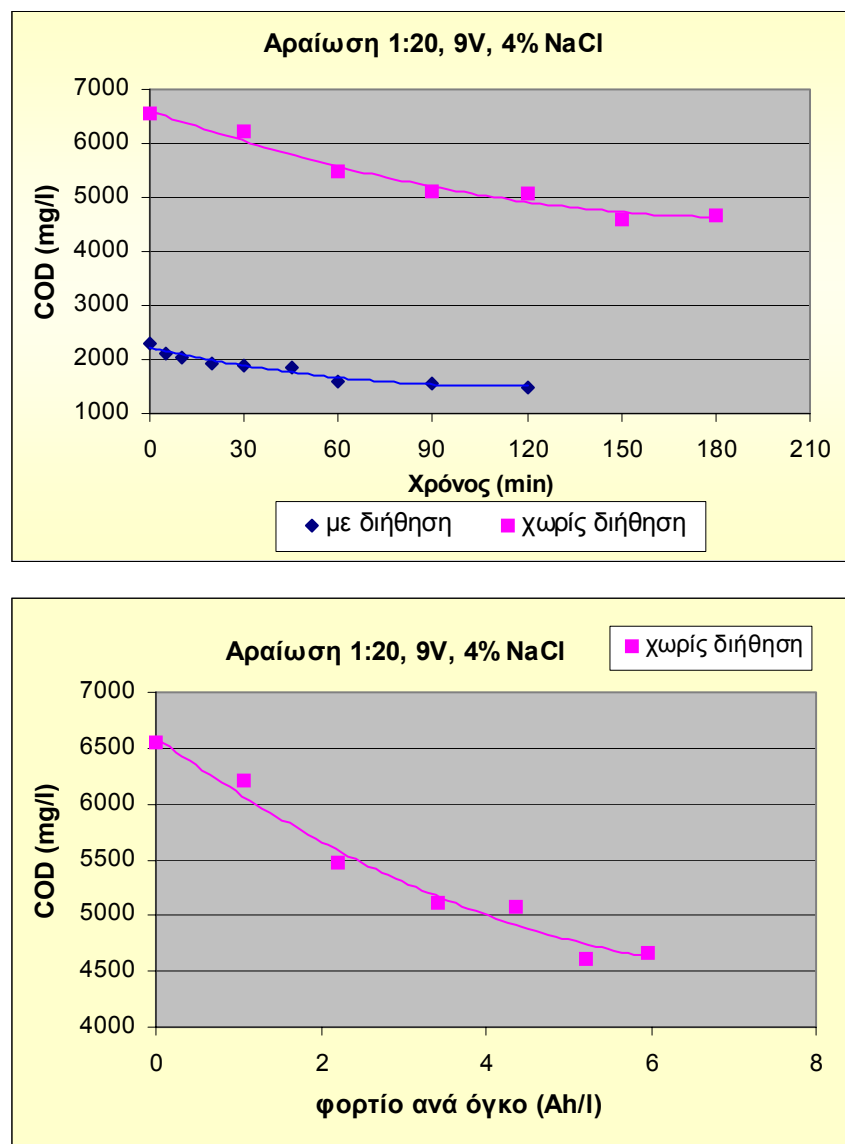
Κατά την ηλεκτρόλυση του αποβλήτου που δεν έχει διηθηθεί παρατηρήθηκε δημιουργήθηκε ελάχιστος αφρός, που διασπάσθηκε πολύ γρήγορα. Η παρουσία στερεών προφανώς εμπόδισε τη διαδικασία δημιουργίας του.



Σχήμα 32: Διακύμανση (α) της θερμοκρασίας, (β) του pH και (γ) της έντασης του ρεύματος, κατά τη διάρκεια πειραμάτων ηλεκτρόλυσης αποβλήτου με /χωρίς διήθηση.

7.5.1 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο

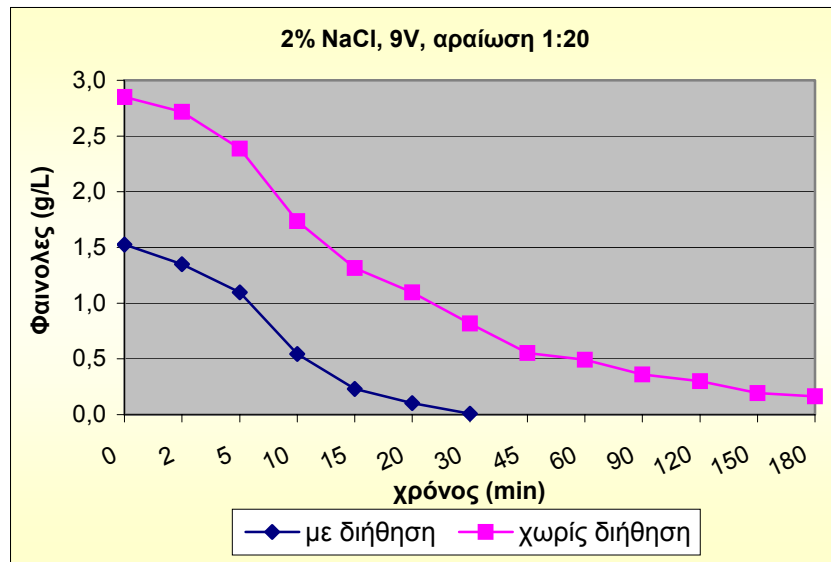
Η πορεία μείωσης του COD για το πείραμα χωρίς διήθηση αποβλήτου φαίνεται στο Σχήμα 33. Το αρχικό COD είναι πολύ μεγαλύτερο για το απόβλητο που δεν έχει υποστεί διήθηση. Μετά από 2 ώρες ηλεκτρόλυσης, στο μη διηθημένο απόβλητο το COD μειώθηκε από 6545 mg/l σε 5080 mg/l και στο διηθημένο απόβλητο, από 2310 mg/l σε 1490 mg/l.



Σχήμα 33: Μείωση του COD για το μη διηθημένο απόβλητο συναρτήσει (α) του χρόνου και (β) του φορτίου.

7.5.2 Φαινόλες

Οι συνολικές φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στο απόβλητο πριν τη διήθηση έχουν σχεδόν τη διπλάσια ποσότητα από ότι μετά τη διήθηση. Η πορεία της διάσπασής τους για τα δύο πειράματα φαίνεται στο Σχήμα 34.

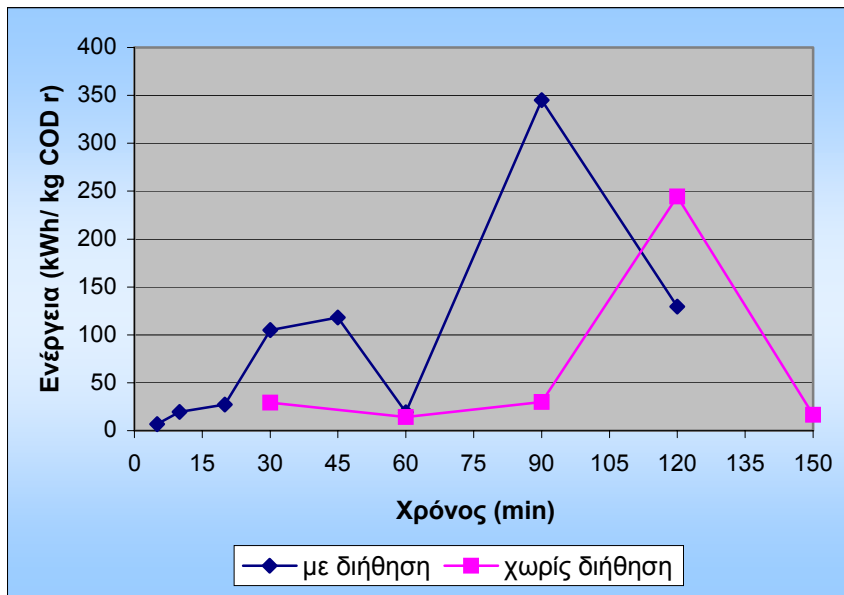
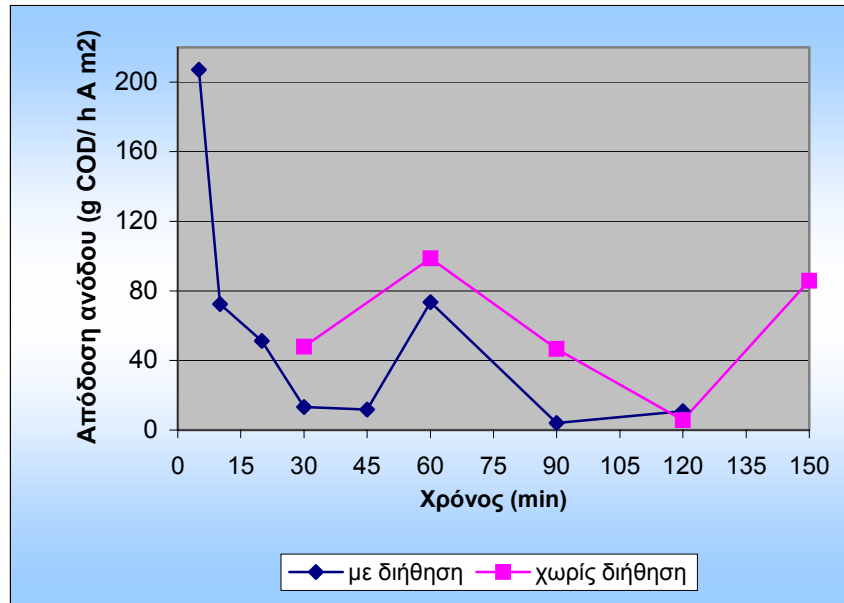


Σχήμα 34: Μείωση των φαινολικών ενώσεων με το χρόνο για απόβλητο διηθημένο ή μη.

Στο απόβλητο που έχει διηθηθεί, οι φαινόλες (αρχική ποσότητα: 1.52 g/L) έχουν διασπαστεί εντελώς σε διάστημα 30'. Στο ίδιο διάστημα, οι φαινόλες στο απόβλητο που περιέχει στερεά έχουν μειωθεί από 2.85 g/L σε 0.82 g/L, δηλαδή κατά 71%. Η παρουσία των στερεών δεν επηρεάζει ιδιαίτερα το ρυθμό διάσπασης των φαινολικών ενώσεων – βλέπουμε ότι οι καμπύλες είναι σχεδόν παράλληλες.

7.5.3 Απόδοση ανόδου και κατανάλωση ενέργειας

Η απόδοση της ανόδου έχει παρόμοια εξέλιξη στα δύο πειράματα. Και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει μια αύξηση της απόδοσης περίπου στα 60', όταν το pH και η ένταση (Σχήμα 32) παίρνουν τις μέγιστες τιμές τους.

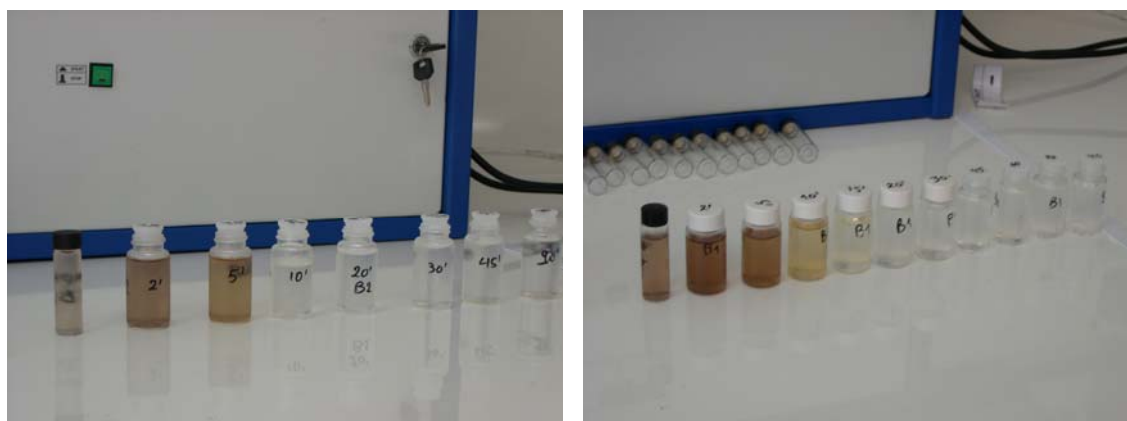


Σχήμα 35: Σύγκριση (α) της απόδοσης της ανόδου και (β) της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας, για απόβλητο που έχει υποστεί ή όχι διήθηση.

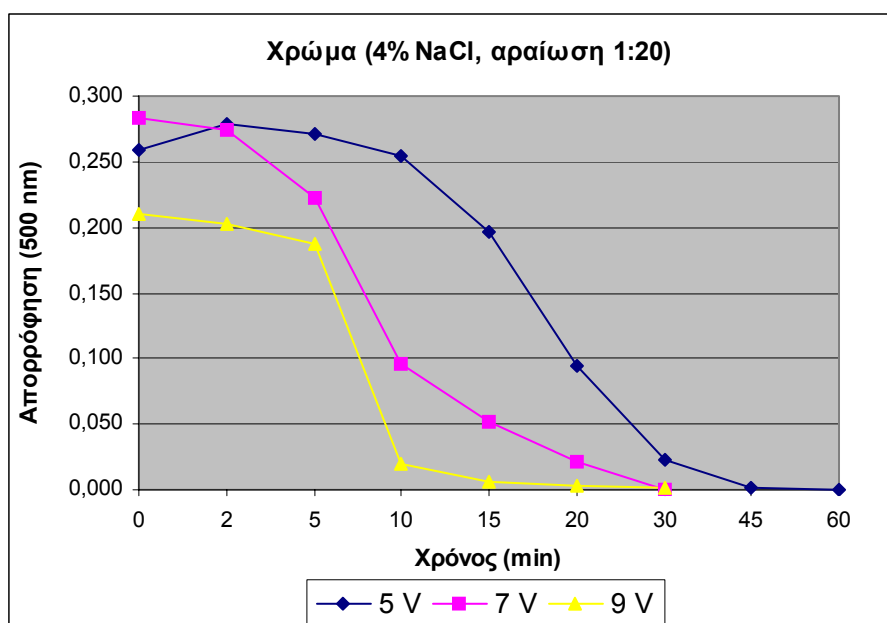
Η απόδοση της ανόδου φαίνεται να είναι γενικά μεγαλύτερη στο πείραμα χωρίς διήθηση του αποβλήτου και η αντίστοιχη ειδική κατανάλωση ενέργειας μικρότερη. Για την ειδική κατανάλωση ενέργειας παρατηρούμε ότι οι καμπύλες παρουσιάζουν επίσης παρόμοια εξέλιξη.

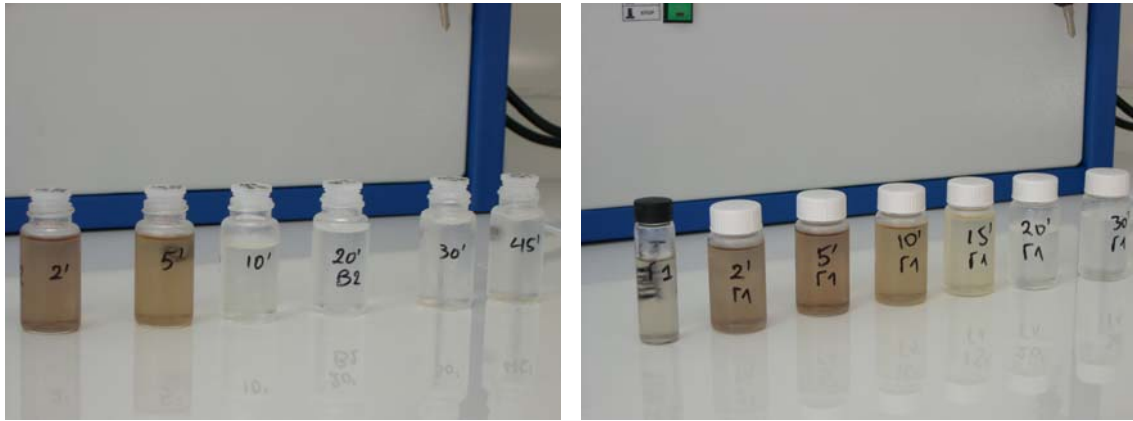
7.6 Χρώμα

Ο αποχρωματισμός του αποβλήτου αντιστοιχεί σε αποπολυμερισμό των αρωματικών ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους σε συνδυασμό με την ανοργανοποίηση των μονοαρωματικών ενώσεων. Οι παραπάνω πολυμερείς ενώσεις είναι οι κυρίως υπεύθυνες για το σκούρο χρώμα του αποβλήτου. Ο αποχρωματισμός συμβαίνει σε κάθε πείραμα περίπου στο χρόνο που έχουμε μηδενισμό της ποσότητας των φαινολικών ενώσεων.

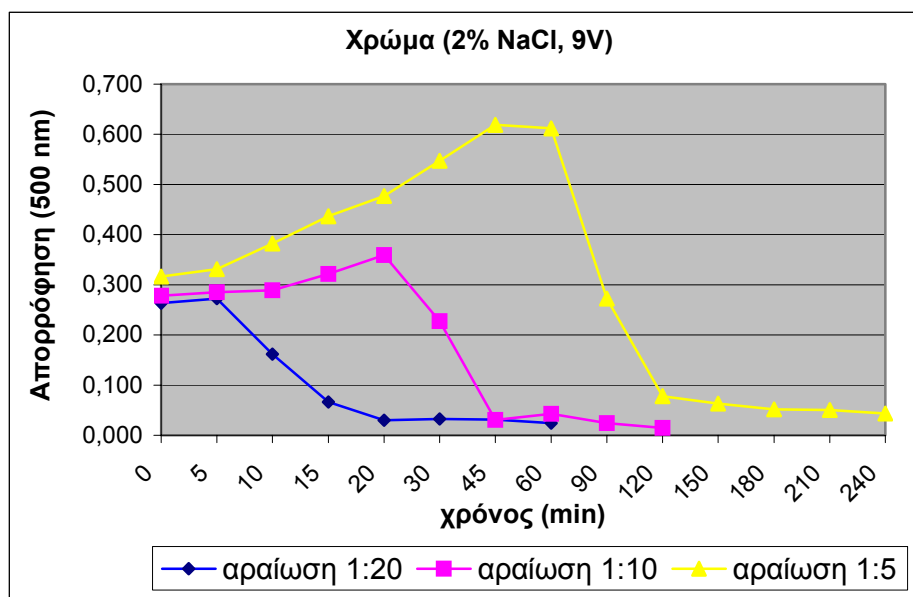
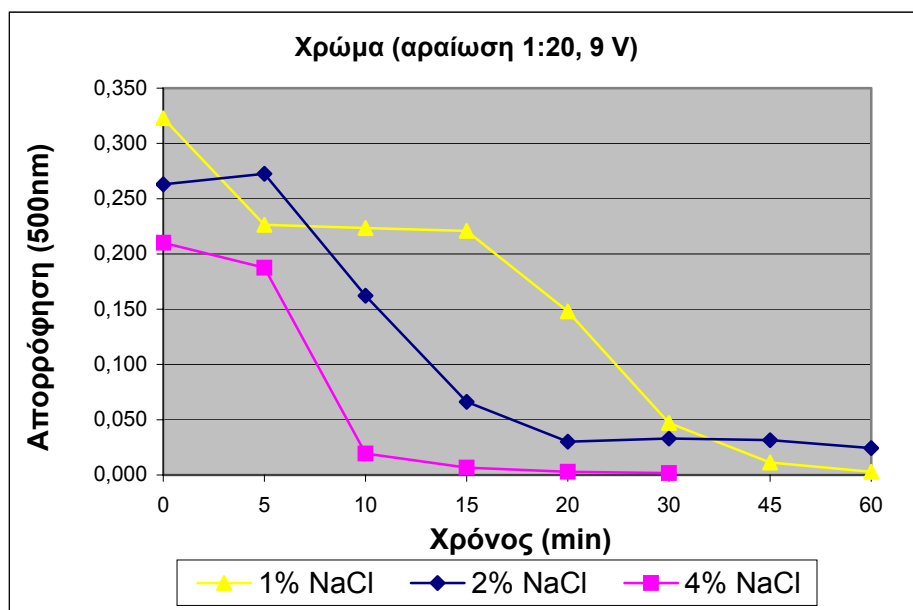


Εικόνα 4: Δείγματα από τα πειράματα (α) με τάση 9V και (β) με τάση 7V.





Εικόνα 5: Δείγματα από τα πειράματα (α) με 4% NaCl και (β) με 2% NaCl.



Το χρώμα αφαιρείται πιο γρήγορα όσο αυξάνει η τάση του ρεύματος και η περιεκτικότητα του διαλύματος σε NaCl. Στα πειράματα με απόβλητο σε αραιώση 1:20, όπου δοκιμάστηκαν διαφορετικές τιμές τάσης και αλατότητας, σε κάθε περίπτωση έχει επέλθει πλήρης αποχρωματισμός στη μια ώρα ηλεκτρόλυσης. Στις πιο έντονες συνθήκες, δηλαδή όταν η συγκέντρωση NaCl είναι 4% (w/v) και η τάση 9 V, το χρώμα έχει αφαιρεθεί ήδη σε 10 min.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στα αρχικά στάδια της ηλεκτρόλυσης δημιουργούνται κάποιες πολυμερείς ενώσεις, λόγω του σχηματισμού ριζών στα άκρα ενώσεων που αντιδρούν ταχέως μεταξύ τους. Οι πολυμερείς αυτές ενώσεις οδηγούν αρχικά σε μικρή αύξηση του χρώματος, που είναι μετρήσιμη στα πειράματα με μεγάλη αρχική συγκέντρωση.

7.7 Χρωματογραφική ανάλυση με GC-MS

Οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν με τη φασματομετρία μάζας, βάσει των χρόνων κατακράτησης (retention time) παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες. Αναφέρονται μόνο οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν από τη βιβλιοθήκη φασμάτων με βαθμό ομοιότητας μεγαλύτερο ή παραπλήσιο του 90%.

Αρχικό Δείγμα

A/A	Ένωση	Βαθμός ομοιότητας	MB	Χρόνος (min)
1	2,2-dimethyl decane	91 %	170	7.803
2	Trimethyl benzene	83 %	120	7.890
3	Butyric acid	90 %	144	8.001
4	Benzyl Alcohol	88 %	108	9.131
5	Cyclohexanecarboxylic acid, methyl ester	92 %	142	9.992
6	2 – methyl phenol	89 %	108	10.513
7	Benzene ethanol	94 %	122	11.611
8	2 – ethyl phenol	91 %	122	13.372
9	2 – methoxy – 4methyl phenol	91 %	138	14.155
10	Phthalate (BBP, DEHP)			

Μετά από ηλεκτρόλυση 60 min

A/A	Ένωση	Βαθμός ομοιότητας	MB	Χρόνος (min)
1	Benzyl Alcohol	88 %	108	8.886
2	Benzyl nitril	89 %	117	12.357
3	Bibenzyl	90 %	182	23.361
4	Benzene 1,4-dichloro-2,5 dimethoxy	89 %	206	30.992
5	Phthalate (BBP, DEHP)			

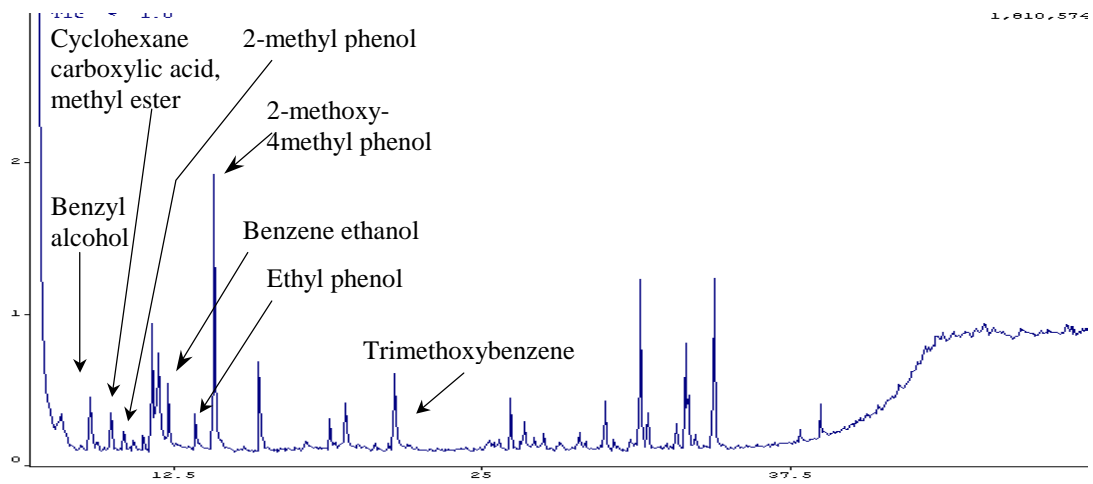
Μετά από ηλεκτρόλυση 180 min

A/A	Ένωση	Βαθμός ομοιότητας	MB	Χρόνος (min)
1	Benzyl chloride	92 %	126	8.3
2	Trichloronitro methane	88 %	163	8.7
3	Benzyl Alcohol	91 %	108	8.9
4	Hexachloro ethane	95 %	234	10.1
5	Benzyl nitril	90 %	117	12.4
6	Benzaldehyde, 3-methoxy-4(phenylmethoxy)	87 %	242	14.1
7	Trichloro ethyl benzene	87 %	208	17.7
8	Bibenzyl	96 %	182	23.3
9	Diethyl phthalate	86 %	222	29.55
10	1,2 benzene dicarboxylic acid bis(2-methylpropyl) ester	92 %	278	31.4
11	Phthalate (DBP)	88 %	312	38.7

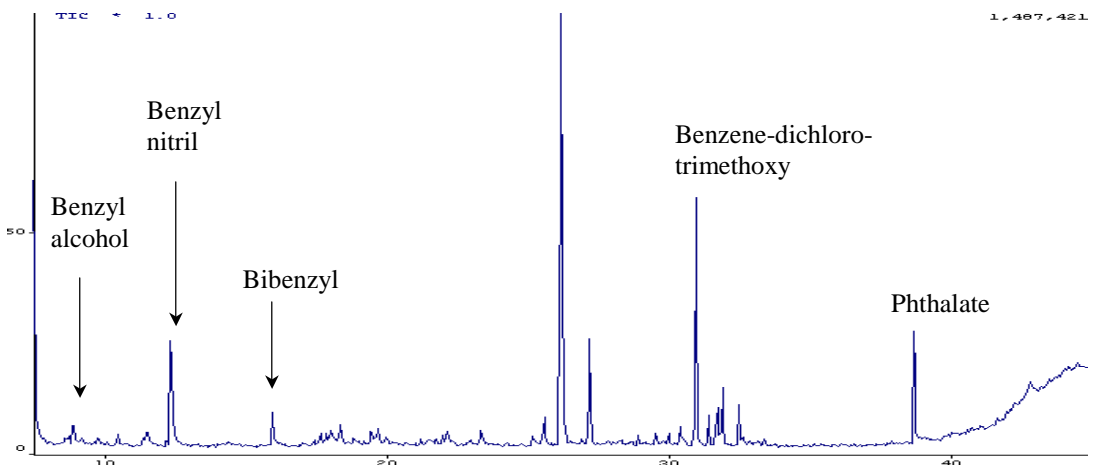
Στα ενδιάμεσα προϊόντα ηλεκτρόλυσης, εκτός από τις παραπάνω ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν με ικανοποιητικό βαθμό συσχέτισης, αναγνωρίστηκαν πολλές χλωριωμένες ενώσεις σε μικρές σχετικά κορυφές. Ο αριθμός αυτών των κορυφών ήταν μεγάλος αλλά δεν μπόρεσαν να ταυτοποιηθούν ως συγκεκριμένες ενώσεις, λόγω της ύπαρξης παρεμφερών και ισομερών ενώσεων. Πρέπει όμως να ληφθεί υπόψιν η έντονη παρουσία τους στο δείγμα.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα του αρχικού δείγματος και των αντίστοιχων δειγμάτων μετά από 60 και 180 min ηλεκτρόλυσης. Στον άξονα των y εμφανίζεται η ένταση του σήματος (intensity – mAU) και στον άξονα των x ο χρόνος κατακράτησης (min).

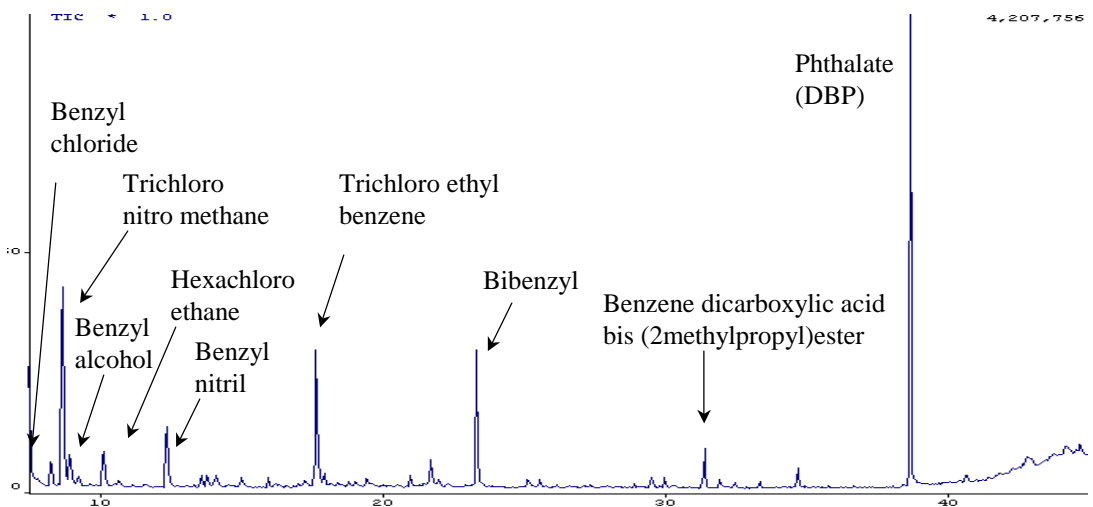
Αρχικό δείγμα



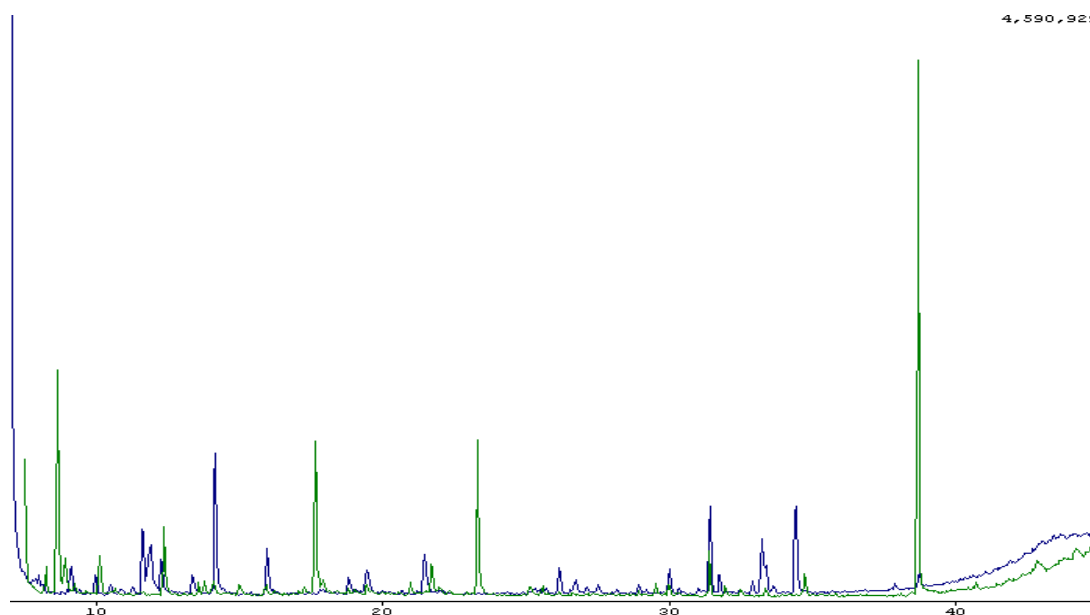
Μετά από 60 min



Μετά από 180 min



Η σύγκριση αρχικού και τελικού φάσματος φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα, όπου με μπλε χρώμα απεικονίζεται το αρχικό και με πράσινο το τελικό (180 min) δείγμα.



Από τις ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στο αρχικό δείγμα μόνο η βενζυλική αλκοόλη και κάποιες φθαλικές ενώσεις ανιχνεύθηκαν και στα δείγματα που υπέστησαν ηλεκτροχημική επεξεργασία. Στο αρχικό δείγμα, οι περισσότερες από τις ταυτοποιημένες ενώσεις είναι φαινόλες. Στα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία ανιχνεύθηκαν και στα δύο οι Benzyl alcohol, Benzyl nitril και Bibenzyl. Επίσης ανιχνεύθηκαν διαφορετικά σε κάθε δείγμα χλωριωμένα παράγωγα του βενζενίου ενώ στο δείγμα των 180 min επιπλέον βρέθηκαν χλωριωμένα αλκάνια. Τέλος, υπάρχει πλήθος μικρών κορυφών χλωριωμένων αρωματικών και μη, ενώσεων που δεν ήταν δυνατό να ταυτοποιηθούν με ακρίβεια.

Όσον αφορά στα χλωριωμένα παράγωγα του βενζενίου που ανιχνεύθηκαν, η τοξικότητά τους αυξάνει με το βαθμό χλωρίωσης. Για μονοκυτταρικά θαλάσσια φύκη, η τιμή EC_{50} για έκθεση 96 ωρών, κυμαίνεται από 300 mg/l για τα μονοχλωριωμένα βενζένια μέχρι περίπου 1 mg/l για τα τετραχλωριωμένα βενζένια. Για κάποια ασπόνδυλα, όπως η *Daphnia magna*, τα επίπεδα που απαιτούνται για τη θανάτωση μετά από 48-ωρη έκθεση είναι της τάξεως του 2,4 mg/l για το 1,2 διχλωρο βενζένιο (EPA, 1994). Δεν υπάρχουν διαθέσιμες τιμές τοξικότητας για μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στην αναερόβια βιολογική επεξεργασία.

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα και προτάσεις

Η ηλεκτροχημική επεξεργασία υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείου μελετήθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελλί με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir, σε συνθήκες ανακυκλοφορίας.

- Η ηλεκτρόλυση αποβλήτου σε αραίωση 1:20, σε τάση 9V και περιεχόμενο NaCl 4% (w/v), οδήγησε σε πλήρη οξείδωση των φαινολών σε 15 λεπτά. Στο διάστημα αυτό η αντίστοιχη μείωση του COD ήταν 14% και η κατανάλωση ενέργειας ίση προς 0,042 kWh.
- Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης φαίνεται να είναι πολύ αποτελεσματική ως προεπεξεργασία του αποβλήτου, με σκοπό τη μετέπειτα βιολογική επεξεργασία. Οδηγεί σε πλήρη οξείδωση των φαινολών που αποτελούν λόγω της τοξικότητάς τους, βασικούς παράγοντες παρεμπόδισης των βιολογικών διεργασιών αποικοδόμησης. Η απομάκρυνση του COD θα μπορούσε να είναι μεγαλύτερη για μεγαλύτερους χρόνους ηλεκτρόλυσης. Κάτι τέτοιο όμως είναι μη απαραίτητο και ασύμφορο οικονομικά, δεδομένου ότι το απόβλητο προορίζεται για αναερόβια επεξεργασία.
- Η μέθοδος οδηγεί επίσης σε πλήρη αποχρωματισμό του αποβλήτου στον ίδιο χρόνο που απαιτείται για την απομάκρυνση των φαινολών. Ο αποχρωματισμός είναι μέσα στους στόχους της προεπεξεργασίας καθώς το χρώμα απομακρύνεται συνήθως δύσκολα με τις βιολογικές διεργασίες. Η αύξηση του χρώματος στα πρώτα στάδια της ηλεκτρόλυσης οφείλεται στον πολυμερισμό απλών φαινολικών συστατικών προς πολυφαινόλες, η οποίες όμως στη συνέχεια διασπώνται ταχύτατα.

- Ο μηχανισμός που ακολουθείται κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του αποβλήτου ελαιοτριβείου, φαίνεται να οφείλεται σε διεργασίες άμεσης όσο και έμμεσης οξείδωσης, που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της ανόδου και στον κύριο όγκο του διαλύματος αντίστοιχα.
- Η σταδιακή μείωση της απόδοσης της ανόδου είναι ενδεικτική της αυξανόμενης δυσκολίας οξείδωσης των ενώσεων που παραμένουν στο απόβλητο.
- Ο ρυθμός μείωσης των φαινολικών ενώσεων και του συνολικού COD ήταν μεγαλύτερος όσο αυξανόταν η τάση της ηλεκτρόλυσης και η περιεκτικότητα του αποβλήτου σε NaCl.
- Η προσθήκη ποσότητας NaCl 4% (w/v) δεν οδήγησε σε σημαντικά μεγαλύτερο ρυθμό διάσπασης των φαινολών και μείωσης του COD σε σχέση με την ποσότητα 2% (w/v), ενώ αντίθετα είχε πολύ μεγαλύτερη ειδική κατανάλωση ενέργειας και μικρότερη απόδοση ανόδου. Φαίνεται λοιπόν ότι η απόδοση του συστήματος αυξάνει με την αύξηση της αλατότητας μέχρι μιας ορισμένης τιμής, πέραν της οποίας πιθανώς είναι οικονομικά ασύμφορη η επεξεργασία.
- Όσον αφορά στην ποσότητα του ηλεκτρολύτη NaCl, πρέπει εκτός των άλλων να είναι αρκετά μικρή ώστε να μην υπερβαίνει τα νομοθετικά όρια για απόρριψη στο περιβάλλον, ειδικά εάν η ηλεκτρόλυση εξετασθεί σαν αυτόνομη επεξεργασία και όχι μόνο ως προεπεξεργασία. Μεγάλες ποσότητες NaCl θα απαιτούσαν υψηλό κόστος για την μετέπειτα αφαίρεση του άλατος, εκτός εάν το επεξεργασμένο απόβλητο καταλήγει στη θάλασσα. Εάν το απόβλητο προορίζεται για βιολογική μετεπεξεργασία, ενδιαφέρει επίσης, η αλατότητα να είναι κατά το δυνατόν μικρή ώστε να μην επηρεάζει τους μικροοργανισμούς.

● Η μέθοδος μικροεκχύλισης υγρής φάσης LPME αποδείχθηκε κατάλληλη για την ανάλυση δειγμάτων υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείου και προϊόντων της ηλεκτρόλυσης αυτού. Συγκεκριμένα, η εκχύλιση με διαλύτη τολουόλιο και ακολούθως ανάλυση σε GC-MS, δίνει πολύ καλά αποτελέσματα ως προς την αναγνώριση των υδρόφοβων ενώσεων στα αρχικά και ενδιάμεσα δείγματα. Αντίθετα το διχλωρομεθάνιο δεν είναι κατάλληλος διαλύτης για την εκχύλιση των υδρόφοβων ενώσεων με τη μέθοδο αυτή.

● Η χρωματογραφική ανάλυση των προϊόντων της ηλεκτρόλυσης δείχνει την παραγωγή πολλών μονο- δι- και τρι- υποκατεστημένων χλωριωμένων αρωματικών και ανόργανων ενώσεων. Οι χλωροφαινόλες και οι λοιπές χλωριωμένες ενώσεις είναι γενικά πιο τοξικές από τις αρχικές φαινόλες αλλά μπορούν να μετατραπούν σε πολυμερή προϊόντα ή να οξειδωθούν με αύξηση του χρόνου επεξεργασίας. Είναι αναγκαίο να μελετηθεί η τοξικότητά των προϊόντων αυτών προς τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στην αναερόβια επεξεργασία.

● Για να περιορισθεί η παραγωγή χλωριωμένων ενώσεων, μπορεί να χρησιμοποιηθούν αλκαλικές συνθήκες, ώστε το παραγόμενο χλώριο να μετατρέπεται σε υποχλωρίτη. Το μόριο αυτό είναι ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας αλλά ασθενές μέσο χλωρίωσης. Σε αυτή την περίπτωση όμως πρέπει το pH του επεξεργασμένου αποβλήτου να ρυθμιστεί ώστε να είναι μέσα στα αποδεκτά όρια για μετέπειτα βιολογική επεξεργασία (συνήθως ανάμεσα σε 6.0 και 9.0).

● Εναλλακτικά μπορεί να εξετασθεί η χρήση άλλων ηλεκτρολυτών στη θέση του NaCl, όπως το Na₂SO₄, το H₂SO₄ ή μίγματα αυτών, ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός χλωριωμένων ενώσεων.

Βιβλιογραφία

1. Adhoum N. & L. Monser, 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing* (2004), Article in Press.
2. Aktas E.S., Imre S & L. Ersoy, 2001. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Wat. Res.* 35 (9): 2336-2340.
3. Arienzo M. & Capasso R., 2000. Analysis of metal cations and inorganic anions in olive oil mill waste waters by atomic absorption spectroscopy and ion chromatography. *J. Agric. Food. Chem.* 48(4): 1405-1410.
4. Azbar N., 2004. A review of waste management options in olive oil production. *Crit. Rev Environ SciTech* 34: 209-247.
5. Baddi G.A., Alburquerque J.A., Gonzalvez J., Cegarra J & M. Hafidi, 2004. Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformations during composting of olive mill wastes. *Int. Biodet. & Biodegr.* 54: 39-44.
6. Beccari M., Carucci G., Majone M. & L. Torrisi, 1999. Role of lipids and phenolic compounds in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Environmental Technology* 20(1): 105-110.
7. Beccari M., Majone M., Riccardi C., Savarese F & L. Torrisi, 1999. Integrated treatment of olive oil mill effluents: Effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability. *Water Science & Technology* 40 (1): 347-355.
8. Bonfatti F., De Battisti A., Ferro S., Lodi S & S. Osti, 2000. Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media. *Electrochimica Acta* 46: 305-314.
9. Cabrera F., López R., Martinez-Bordiú A., Dupuy de Lome E. & J.M. Murillo, 1996. Land treatment of olive oil mill wastewater. *Int. Biodeterioration & Biodegradation* 38: 215-225.
10. Cañizares P., Sáez C., Lobato J. & M.A. Rodrigo, 2004. Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol in aqueous wastes using boron-doped diamond anodes. *Electrochimica Acta*, Article in Press.

11. Chen X., Chen G & P.L. Yue, 2003. Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B- diamond electrodes. *Chem. Eng. Sci.* 58: 995-1001.
12. Chen G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38: 11-41.
13. Comninellis C. & C. Pulgarin, 1993. *J. of Applied Electrochemistry* 23:108.
14. Comninellis C., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta* 39: 1857-1862.
15. Comninellis C. & Plattner E., 1988. Electrochemical wastewater treatment. *Chimia* 42 (7-8): 250-252.
16. Della Greca M., Monaco P., Pinto G., Pollio A., Previtiera L. & Temussi F., 2001. Phytotoxicity of low-molecular-weight phenols from olive mill waste waters. *Bull. Environ. Toxicology* 67 (3): 352-359.
17. Farmer J.C., Wang F.T., Hawley-Fedder R.A., Lewis P.R., Summers L.J., Foiles L., 1992. Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: oxidation of ethylene glycol and benzene by silver(II). *J. Electrochem. Soc.* 139: 654-662.
18. FAIR CT96-1420, Annex A2, Project Improlive – Final Report, 2000. “Improvements of treatments and validation of the liquid-solid waste from the two-phase olive oil extraction” www.nf-2000.org/publications/f1420fin.pdf
19. Filidei S., Masciandaro G. & B. Ceccanti, 2003. Anaerobic digestion of olive mill effluents: evaluation of wastewater organic load and phytotoxicity reduction. *Water, Air and Soil Pollution* 145: 79-94.
20. Fiorentino A., Gentili A., Isidori M., Monaco P., Nardelli A., Parrella A. & F. Temussi, 2003. Environmental effects caused by olive mill wastewaters: Toxicity comparison of low-molecular weight phenol components. *J. Agric. Food Chem.* 51: 1005-1009.
21. Forschungsinstitut für Wasser und Abfallwirtschaft – FiW, 1999. “Improvements of treatments and validation of the liquid-solid waste from the two-phases olive oil extraction” EU Project IMPROLIVE CT96-1420, Πρόγραμμα FAIR της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

22. Grimm J., Bessarabov D. & R. Sanderson, 1998. Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination* 115: 285-294.
23. Hamdi M., 1996. Anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *Process Biochemistry* 31(2): 105-110.
24. IMPEL Olive Oil Project – Final Report, 2003. European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law.
25. Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N. & G. Karvouni, 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology* 61: 163-170.
26. Jüttner K., Galla U. & Schmieder H., 2000. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochim. Acta* 45: 2575-2594.
27. Khoufi S., Aouissaoui H., Penninckx m & S. Sayadi, 2004. Application of electro-Fenton oxidation for the detoxification of olive mill wastewater phenolic compounds. *Water Sci Tech* 49 (4): 97-102.
28. Kraft A., Blanschke M., Kreysig D., Sandt B., Schröder F. & J. Rennau, 1999. Electrochemical water disinfection. Part II: Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits. *J. of Applied Electrochemistry* 29: 895-902.
29. Kraft A., Stadelmann M. & M. Blanschke, 2003. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *J. of Hazardous Materials B103*: 247-261.
30. Κουλουμπή Ν., Χρυσουλάκης Γ. Θεωρητική Ηλεκτροχημεία. Εκδόσεις Συμμεών, Αθήνα, 1992.
31. Μαλακός Χ., Μπάμπος Δ., Χατζηκωνσταντίνος Ν., 1999. Διαχείριση υγρών αποβλήτων ελαιουργείων της νήσου Λέσβου. ΤΕΕ/ τμήμα ΒΑ Αιγαίου.
32. Mantzavinos D., Sahibzada M., Livingston A.G., Metcalfe I.S. & K., Hellgardt, 1999. Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment. *Catalysis Today* 53: 93-106.
33. Marques P.A.S.S., Rosa M.F., Mendes F., Collares Pereira M., Blanco J. & Malato S., 1996. Wastewater detoxification of organic and inorganic toxic compounds with solar collectors. *Desalination* 108: 213-220.

34. Metcalf & Eddy, Inc. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th ed., rev. G. Tchobanoglous. McGraw-Hill, New York, 2003.
35. Mitrakas M., Papageorgiou G., Docoslis A. & Sakellaropoulos G, 1996. Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastewaters. Eur. Water Pollution Control 6(6): 10-16.
36. Montilla F., Michaud P.A., Morallon E., Varquez J.L. & Ch. Comninellis, 2002. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. Electrochimica Acta 47: 3509-3513.
37. Mulinacci N., Romani A., Glalrdi C., Pinelli P., Giaccherini C. & F.F. Vincieri, 2001. Polyphenolic content in olive oil waste waters and related olive samples. J. of Agric. Food Chem. 49(8): 3509-3514.
38. Niaounakis M. & C.P. Halvadakis, 2004. Olive-mill waste management: Literature review and patent survey. Typothito-George Dardanos Publications, Athens.
39. Paixão S.M., Mendonça E., Picado A. & Anselmo A.M., 1999. Acute toxicity evaluation of Olive Mill Wastewaters: A comparative study of three aquatic organisms. Inc. Environ. Toxicol. 14: 263-269.
40. Panizza M., Michaud P.A., Cerisola G & Ch. Comninellis, 2001. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. J. of Electroanalytical Chemistry 507: 206-214.
41. Paredes M.J., Monteoliva-Sánchez M., Moreno E., Pérez J.D., Ramos-Cormezana A. & Martínez J., 1986. Effect of wastewaters from olive mill extraction plants on the bacterial population of soil. Chemosphere 15: 659-664.
42. Paredes C., Cegarra J., Roig A., M.A. Sanchez-Monedero & M.P. Bernal, 1999. Characterization of olive mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes. Bioresource Technology 67: 111-115.
43. Polcaro A.M., Palmas S., Renoldi F. & M. Mascia, 1999. On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. J. of Applied Electrochemistry 29: 147-151.
44. Psillakis E. & N. Kalogerakis, 2003. Developments in liquid-phase microextraction. Trends in Analytical Chemistry 22 (10): 565-574.

45. Rao N.N., Somasekhar K.M., Kaul S.N. & L. Szpyrkowicz, 2001. Electrochemical oxidation of tannery wastewater. *J. of Chemical Technology and Biotechnology* 76: 1124-1131.
46. Rajkumar D. & K. Palanivelu, 2004. Electrochemical treatment of industrial wastewater. *J. of Hazardous Materials B113*: 123-129.
47. Rasmussen K.E. & S. Pedersen-Bjergaard, 2004. Developments in hollow fibre-based, liquid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry* 23 (1): 1-10.
48. Rozzi A. & F. Malpei, 1996. Treatment and disposal of olive mill effluents. *Int. Biodeterioration & Biodegradation* 38: 135-144.
49. Saracco G., Solarino L, Aigotti R., Specchia V. & M. Maja, 2000. Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations. *Electroch. Acta* 46: 373-380.
50. Sayadi S., Allouche N., Jaoua M & F. Aloui, 2000. Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment. *Process Biochemistry* 35: 725-735.
51. Vaidya B., Watson S.W., Coldiron S.J. & M.D. Porter, 1997. Reduction of chloride interference in chemical oxygen demand (COD) determinations using bismuth-based adsorbents. *Analytica Chimica Acta* 357: 167-175.
52. Vitolo S., Petarca L. & B. Bresci, 1999. Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource Technology* 67: 129-137.
53. Vlyssides A., Israilides C., Loizidou M., Karvouni G. & V. Mourafeti, 1997. Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses. *Wat. Sci. Tech.* 36 (2-3): 271-278.

- FAOSTAT Database, 2002 (<http://apps.fao.org>)
- California Olive Oil Council (www.oliveoilsource.com)
- European Union - IMPEL Olive Oil Project
<http://europa.eu.int/comm/environment/impel>
- U. S. Environmental Protection Agency (www.epa.gov)
- University of the Aegean – NAIAS Project
www.aegean.gr/environment/eda/naias