



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**Επίδραση των αντιδράσεων Fenton στην ενεργότητα της
αναερόβιας χώνευσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου**

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Α. ΒΛΥΣΙΔΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ: ΣΑΒΒΙΝΑ ΛΟΥΤΑΤΙΔΟΥ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π έλαβε χώρα, στα πλαίσια της διπλωματικής μου, σειρά πειραμάτων με σκοπό την αποτοξικοποίηση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου αρχικά με την επεξεργασία τους με αντιδραστήρια Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) και στη συνέχεια με αναερόβια βιολογική αποδόμηση.

Ολοκληρώνοντας την διπλωματική μου εργασία, θα ήθελα να εκφράσω ειλικρινώς τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της έγκαιρα και υπό τις καλύτερες δυνατές συνθήκες.

Καταρχήν, θα ήθελα να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της εργασίας κ. Βλυσίδη Απόστολο, Καθηγητή Ε.Μ.Π., που με την συνεχή συμπαράσταση αλλά και τις πολύτιμες συμβουλές του σε κρίσιμα σημεία για την πορεία των πειραμάτων, συνεισέφερε ουσιαστικά στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Στην συνέχεια θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τις Μάη Σοφία και Μπαραμπούτη Έλλη, Διδάκτορες Ε.Μ.Π. Τις ευχαριστώ θερμά για την καθοδήγηση, για την υπομονή και την αμέριστη βοήθεια που έδειξαν σε όλη την διάρκεια της παρουσίας μου στο εργαστήριο, από την αρχή των πειραμάτων μέχρι και την συγγραφή της διπλωματικής μου.

Για την βοήθειά τους σε διάφορα, τεχνικά και μη, θέματα που προέκυψαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων όσο και για το φιλικό περιβάλλον στον εργαστηριακό χώρο για τους μήνες της συνεργασίας μας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους παραπάνω, καθώς επίσης και τους Υποψήφιους Διδάκτορες Σταματόγλου Αιμίλιο και Τσίμα Μανόλη.

Με εκτίμηση, Λουτατίδου Σαββίνα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2
1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	3
1.1. Παραγωγή ελαιολαδου	3
1.1.1. Ελαιουργείο – Γενική περιγραφή.....	3
1.1.2.Παραγωγική διαδικασία ελαιολάδου.....	4
1.1.3.Τύποι ελαιουργείων.....	9
1.2. Απόβλητα ελαιοτριβείου	15
1.2.1 Ελαιοπυρήνας.....	16
1.2.2.Υγρά απόβλητα (φυτικά υγρά).....	17
1.3. Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων ελαιοτριβείου	19
1.3.1.Φυσικές διεργασίες	20
1.3.2.Θερμικές διεργασίες.....	24
1.3.3.Φυσικό - θερμικές διεργασίες	25
1.3.4.Ανεπίστρεπτες Χημικό-θερμικές διεργασίες	25
1.3.5. Φυσικοχημικές διεργασίες	26
1.3.6.Βιολογικές διεργασίες.....	31
1.4. Χημική οξείδωση Fenton	38
1.4.1.Μηχανισμός της αντίδρασης Fenton.....	38
1.4.2.Παράγοντες που επιδρούν στην δραστικότητα των αντιδράσεων Fenton	40
1.4.3.Εφαρμογές των αντιδράσεων Fenton	42
1.5. Αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων	45
2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	57
2.1. Σκοπός	57
2.2. Πειραματική μεθοδολογία.....	57
2.3. Πειραματική διαδικασία.....	58
2.3.1.Πειραματική διαδικασία της χημικής οξείδωσης Fenton.....	58
2.3.2. Πειραματική διαδικασία αναερόβιας βιολογικής οξείδωσης διαλείποντος έργου.....	60
2.3.3. Μέθοδοι ανάλυσης	65
3. ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	71

3.1. Αποτελέσματα χημικής οξείδωσης Fenton	71
3.2. Αποτελέσματα αναερόβιας βιολογικής οξείδωσης προεπεξεργασμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου.....	73
3.2.1. Παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου	73
3.2.2. Μεταβολή οργανικού φορτίου σε όρους COD.....	73
3.3.3. Παρουσίαση των μετρήσεων των Ολικών/Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών ...	74
4.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	75
4.1. Μείωση οργανικού φορτίου και φαινολών κατά τη χημική οξείδωση Fenton αποβλήτων ελαιοτριβείου.....	75
4.2. Ενεργότητα αναερόβιας βιολογικής ύλης προεπεξεργασμένου και μη απόβλητου ελαιοτριβείου	77
4.3. Υπολογισμός της συνολικής ποσότητας VSS στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.....	108
4.4. Βιολογική ενεργότητα αναερόβιας λάσπης.....	108
4.5.Ισοζύγιο άνθρακα μεταξύ εισόδου και εξόδου αντιδραστήρα	113
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	117
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	118

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εφαρμόστηκε χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton σε υγρά απόβλητα από ελαιοτριβείο που λειτουργεί στη Κρήτη με σκοπό την αποτοξικοποίησή τους.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μία σειρά αναλύσεων στο απόβλητο με σκοπό το χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης από την οποία προέκυψε ότι το απόβλητο περιέχει υψηλό οργανικό φορτίο ($COD = 57\ 943\text{mg/L}$) καθώς και φαινολικές ενώσεις σε υψηλή συγκέντρωση ($TPC = 2\ 916\ \text{mg/L}$), στην οποία αποδίδεται συνήθως η τοξικότητα των αποβλήτων αυτών.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα Fenton με σταθερή αναλογία ιόντων σιδήρου προς υπεροξείδιο του υδρογόνου ($1/2$) και βαθμιαία αύξηση της ποσότητας τους όπως περιγράφεται στη πειραματική διαδικασία. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων χημικής οξείδωσης παρατηρήθηκε μικρή μείωση του COD που κυμάνθηκε από 3 έως 24%. Όσον αφορά τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων παρατηρήθηκε σημαντική μείωση τους. Συγκεκριμένα, οι αποδόσεις ως προς τη μείωση των φαινολών μέσω της χημικής οξείδωσης κυμαίνονται από 49 μέχρι και 85% ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό απομείωσης αντιστοιχεί στην επεξεργασία με αναλογία $9\ \text{g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / (18\ \text{mL H}_2\text{O}_2) / \text{L}$ αποβλήτου.

Ύστερα, σε κάθε ένα από τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκε αναερόβια βιολογική οξείδωση και μέτρηση της ενεργότητας της αναερόβιας βιολογικής ιλύος. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταγράφηκε η χρονική μεταβολή της παραγωγής τόσο του βιοαερίου όσο και του μεθανίου και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός του μέγιστου ρυθμού παραγωγής μεθανίου. Κατά την τροφοδοσία του αντιδραστήρα με το ίδιο υπόστρωμα παρατηρήθηκε βελτίωση της ενεργότητας της λάσπης και κατ' επέκταση οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η αναερόβια λάσπη προσαρμόστηκε στην κατανάλωση του κάθε υποστρώματος.

Επίσης, οι υψηλότερες τιμές των ενεργοτήτων παρατηρήθηκαν για τα απόβλητα I και II με αναλογία επεξεργασίας $1\ \text{g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / (2\ \text{mL H}_2\text{O}_2) / \text{L}$ αποβλήτου και $2\ \text{g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / (4\ \text{mL H}_2\text{O}_2) / \text{L}$ αποβλήτου αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές της ενεργότητας είναι 0,113 και 0,111 L μεθ/g VSS/d αντίστοιχα.

Συμπερασματικά, από τα αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας αυτής καθίσταται σαφές ότι ο συνδυασμός των δύο τεχνολογιών χημικής οξείδωσης Fenton και αναερόβιας χώνευσης είναι εφικτός και μπορεί να επιτύχει βέλτιστα αποτελέσματα σε συγκεντρώσεις θειικού υποσιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1-2 g/L και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) 30% 2-4mL/L.

ABSTRACT

This paper presents the implementation of chemical oxidation with Fenton reagents to Olive Mill Wastewater (OMWW) coming from an olive mill plant in Crete, aiming at its detoxification.

At first, a series of analysis was implemented on the OMWW in order to characterize the raw material. From this analysis, it was concluded that the OMWW bears high organic load (COD = 57 943 mg/L) as well as phenolic compounds (TPC) in high concentrations (TPC = 2 916 mg/L); the latter being responsible for the toxicity of these wastes.

Afterwards, Fenton experiments were performed using the fenton reactants in a certain analogy (1:2) while gradually increasing the quantities used.

Moreover, each of the experiments mentioned above was treated anaerobically and the anaerobic sludge activity was evaluated. During the implementation of the experiments the time evolution of biogas and methane were monitored and the maximum methane production rate was estimated.

The results derived from the implementation of the experiments lead to the conclusion that the combination of chemical oxidation with Fenton and anaerobic digestion is feasible and can achieve the optimum results for concentrations of ferrous ion ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1-2 g/L and hydrogen peroxide (H_2O_2) 30% 2-4mL/L.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η καλλιέργεια της ελιάς αλλά και η βιομηχανική παραγωγή του ελαιολάδου παράγουν σημαντικές ποσότητες παραπροϊόντων τα οποία συνίστανται από τα στερεά απόβλητα (πυρήνας) και τα υγρά απόβλητα OMWW (Olive Mill Waste Water). Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων προέρχονται από το νερό που περιέχεται στον καρπό καθώς και από το νερό που προστίθεται στην παραγωγική διαδικασία εξαγωγής του ελαιολάδου. Σε αυτά τα απόβλητα περιλαμβάνονται και το νερό που χρησιμοποιείται για το πλύσιμο του καρπού, των μηχανημάτων καθώς και των χώρων του ελαιοτριβείου.

Οι παραγόμενες ποσότητες των OMWW κυμαίνονται από 0,55 έως 2 L/kg επεξεργασμένου καρπού και εξαρτώνται από την μέθοδο εξαγωγής του ελαιολάδου που εφαρμόζεται κάθε φορά. Τα απόβλητα αυτά περιέχουν νερό (80-83%), ελαιόλαδο (1-1,5%) άλλα οργανικά συστατικά (14-16,5%) καθώς και ανόργανα συστατικά, κυρίως άλατα καλίου και φωσφόρου, (2%). Η σύστασή τους εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως από την ποικιλία του καρπού, τον χρόνο και τον τρόπο της συγκομιδής, τις κλιματικές συνθήκες, την μέθοδο της εξαγωγής του ελαιολάδου κ.ά. (Fiestas και Borja, 1992). Εξαιτίας της παρουσίας μεγάλων ποσοτήτων οργανικών συστατικών (πολυσακχαριτών, πρωτεϊνών) και ανόργανων συστατικών (καλίου, φωσφόρου και αζώτου) τα απόβλητα αυτά έχουν υψηλή λιπασματική ικανότητα για τις γεωργικές καλλιέργειες και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν υγρά λιπάσματα χαμηλού κόστους. Όμως, δυστυχώς, τα OMWW περιέχουν σημαντικές ποσότητες φυτοτοξικών και βιοτοξικών ουσιών που τα καθιστούν ακατάλληλα για τέτοια χρήση. Η τοξική αυτή δράση τους οφείλεται στη παρουσία σε αυτά φαινολικών ενώσεων. Εκτιμάται ότι η τοξική δράση αυτών των φαινολικών ενώσεων, καθιστά τα OMWW, 1000 φορές πιο επικίνδυνα απ' ό τι τα αστικά λύματα σε ισοδύναμη ποσότητα. Εξαιτίας της παρουσίας των φαινολικών ενώσεων σε αυτά, καθίστανται μη βιοαποικοδομήσιμα δημιουργώντας σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα όπου απορρίπτονται. Σε αυτό συνηγορεί και το χαμηλό pH τους (4,5-4,8) καθώς και η περιεκτικότητά τους σε έλαια. Επιπλέον έχουν μαύρο-καφέ χρώμα και αναδίδουν μία δυσάρεστη οσμή.

Η περιεκτικότητά των αποβλήτων σε BOD₅ και COD μπορεί να ανέλθει μέχρι 100 και 220 g/L, αντίστοιχα (Balice *et al*, 1990). Οι μεγάλες ποσότητες OMWW που παράγονται κάθε χρόνο επιβαρύνουν συνεχώς το περιβάλλον. Υπολογίζεται ότι παράγονται, ημερησίως, περίπου 12.500.000 τόνοι BOD₅ (ανοιγμένοι σε ετήσια βάση) από την παραγωγή του ελαιολάδου στην Μεσόγειο, γεγονός που αντιστοιχεί σε ισοδύναμη αστική ρύπανση 625 εκατομμυρίων ανθρώπων (Tsonis *et al.*, 1987).

Καμία από τις μεθόδους αποτοξικοποίησης που έχουν αναπτυχθεί, δεν μπόρεσε να δώσει ολοκληρωμένη λύση στο πρόβλημα της διάθεσης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Αυτό οφείλεται στο ότι τα ελαιοτριβεία είναι μικρού μεγέθους βιομηχανικές μονάδες και απαιτείται υψηλό κόστος επένδυσης αλλά και υψηλό κόστος λειτουργίας διότι όλα τα ελαιοτριβεία έχουν ετήσια λειτουργία μόνο 3-4 μηνών (Garrido, 1975).

Η ορθολογική διαχείριση κυρίως των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων αποτελεί, σήμερα, προϋπόθεση για την συνέχιση της παραγωγής του ελαιολάδου. Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει στην αποτοξικοποίηση των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων με οξειδωτικές διαδικασίες fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) και στη συνέχεια την μελέτη της μεταβολής της ενεργότητας της ύλης κατά την επεξεργασία τους με αναερόβια βιολογική οξείδωση.

1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Παραγωγή ελαιολάδου

1.1.1. Ελαιοτριβείο – Γενική περιγραφή

Τα ελαιοτριβεία είναι συνήθως μικρές εποχιακές αγροτοβιοτεχνικές εγκαταστάσεις στις οποίες γίνεται η εξαγωγή του ελαιόλαδου από τον ελαιόκαρπο. Είναι στην ουσία οι απόγονοι των παραδοσιακών ελαιοτριβείων. Στην εποχή μας λειτουργούν παραδοσιακά καθώς και τεχνολογικώς εξελιγμένα ελαιοτριβεία.

Από την αρχαιότητα ακόμη, για τη σύνθλιψη του ελαιόκαρπου και την εξαγωγή του ελαίου, χρησιμοποιούσαν βασικά δύο οριζόντιες πλάκες σαν τροχούς, ανάμεσα στις οποίες έβαζαν τον ελαιόκαρπο. Η υπερκείμενη πλάκα περιστρεφόταν με κεντρικό άξονα τον οποίο έβαζαν σε κίνηση εργάτες. Αργότερα, τη μία πλάκα τροχό, την αντικατέστησαν με μία ή περισσότερες μυλόπετρες, που η κίνηση τους γινόταν με άξονα χάρη στη μυϊκή δύναμη εργατών ή ενός αλόγου ή και χάρη σε μηχανικό κινητήρα. Οι μυλόπετρες ήταν τοποθετημένες μέσα σε ένα μεγάλο και πλατύ δοχείο σαν λεκάνη, όπου γυρίζοντας συνέθλιβαν τον ελαιόκαρπο, που μετατρέποταν έτσι σε πολτό. Ύστερα έβαζαν τον πολτό μέσα σε ειδικούς σάκους (σπυρίδες) και τον μετέφεραν για ισχυρή συμπίεση στα ελαιοπιεστήρια. Το λάδι έτσι όπως έβγαινε καθαριζόταν μέσα σε δεξαμενές ή ειδικά δοχεία. Τα ελαιοτριβεία σήμερα χρησιμοποιούνται σε περιορισμένη κλίμακα καθώς αντικαταστάθηκαν από τις σύγχρονες εγκαταστάσεις ελαιοτριβείων.

Τα ελαιοτριβεία με τις σύγχρονες εγκαταστάσεις, όπου χρησιμοποιούνται νεώτερες μέθοδοι είναι εξοπλισμένα με κυρίως παραγωγικά μηχανήματα καθώς και με διάφορα άλλα βοηθητικά, τα

οποία είναι συνήθως εγκατεστημένα σε μία αίθουσα εκτάσεως 150-250 m². Το κάθε ελαιουργείο διαθέτει επίσης χώρους για αποθήκευση του ελαιόκαρπου, του παραγόμενου ελαιόλαδου, του ελαιοπυρήνα, διαφόρων υλικών, καθώς επίσης και ιδιαίτερο, συνήθως, χώρο για την εγκατάσταση θέρμανσης του νερού επεξεργασίας (Niaounakis και Halvadakis, 2004; Kapellakis et al., 2008).

1.1.2. Παραγωγική διαδικασία ελαιολάδου

Τα στάδια επεξεργασίας του ελαιόκαρπου σ' ένα ελαιουργείο καθώς και ο μηχανολογικός εξοπλισμός τους είναι τα παρακάτω (Kapellakis *et al.*, 2008; Vlyssides *et al.*, 1998; 2004):

Παραλαβή ελαιόκαρπου

Γίνεται από τις αποθήκες των παραγωγών ή και τα ελαιόφυτα, συνήθως από το φορτηγό αυτοκίνητο που διαθέτει το ελαιουργείο. Ακολουθεί ζύγιση και στη συνέχεια ακολουθεί η επεξεργασία.

Τροφοδοσία - Αποφύλλωση ελαιόκαρπου

Από τη λεκάνη τροφοδοσίας ο ελαιόκαρπος, δια μέσου μεταφορικής ταινίας ή αναβατορίου ή ατέρμονα κοχλία φτάνει στα ειδικά μηχανήματα αποφύλλωσης. Ο ατέρμονας κοχλίας μειονεκτεί έναντι των άλλων συστημάτων γιατί συνθλίβει τον καρπό. Η σύνθλιψη των ελαιοφύλλων μαζί με τον καρπό δίνει πικρίζουσα γεύση στο λάδι, διότι το εμπλουτίζει με χλωροφύλλη και γενικά επιδρά αρνητικά στην διατήρηση της ποιότητας του.

Έκπλυση ελαιόκαρπου

Η παρουσία ξένων σωμάτων στην ελαιόμαζα (χώμα, πέτρες κ.α.) επηρεάζει αρνητικά το άρωμα, την οξύτητα και την γεύση του λαδιού ενώ προξενεί φθορά και στα μηχανήματα. Η αργιλική σκόνη κολλά στον καρπό, απομακρύνεται δύσκολα και στη διάρκεια της αποθήκευσης διαποτίζεται με λάδι που ταγγίζει εύκολα. Έτσι η διεργασία της έκπλυσης πρέπει να γίνεται με κάθε σχολαστικότητα και προσοχή.

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται πλυντήρια διαφόρων τύπων. Ένας συνηθισμένος τύπος αποτελείται από ένα τύμπανο, χωρισμένο μερικές φορές σε διαμερίσματα, που καθώς περιστρέφεται αργά, εμβαπτίζεται μέχρις ενός σημείου σε μία δεξαμενή γεμάτη νερό. Η δεξαμενή είναι ορθογώνια και κατασκευάζεται από φύλλα λευκοσιδήρου. Το τύμπανο παρουσιάζει ελαφριά κλίση προς τα κάτω και σε ορισμένους τύπους πλυντηρίων το νερό

διοχετεύεται υπό πίεση κατά τον άξονα του τύμπανου, ακολουθώντας αντίθετη διεύθυνση με τη διεύθυνση που έχει ο ελαιόκαρπος. Το νερό αφού έρθει σε πρώτη επαφή με τον ελαιόκαρπο, φεύγει από τις τρύπες του τύμπανου και μαζεύεται στη δεξαμενή.

Έχει αποδειχτεί ότι η έκπλυση πρέπει να γίνεται όταν οι ελιές έρχονται από τον ελαιώνα με τρόπο που να τις απαλλάσσει από το χώμα, τις πρόσθετες ουσίες και από τα περισσότερα μικρόβια. Η έκπλυση όμως πρέπει να είναι τέλεια, γιατί διαφορετικά αντί να απαλλαγεί ο καρπός από τα μικρόβια μολύνεται περισσότερο, ιδιαίτερα όταν το νερό ανακυκλοφορεί.

Πολτοποίηση ελαιόκαρπου (άλεση-ομοιογενοποίηση)

Είναι το πρώτο κύριο στάδιο της εξαγωγής του λαδιού και έχει πολύ μεγάλη σημασία τόσο για την απόδοση όσο και για την ποιότητα του. Η δυσκολία έγκειται στο ότι ο καρπός αποτελείται από:

- α) στερεές ουσίες (πυρήνας, σάρκα και ενδοσπέρμιο),
- β) υγρές ουσίες (λάδι και φυτικά υγρά)
- γ) πολύ ελαστικές ουσίες (φλοιός)

Κατά καιρούς έγιναν προσπάθειες να αποχωριστεί ο πυρήνας πριν από το άλεσμα και να πιεστεί η πολτοποιημένη μάζα χωριστά. Η μέθοδος αυτή πρακτικά αποδείχτηκε ανεφάρμοστη λόγω του μεγάλου κόστους και της δυσκολίας που παρουσιάζει η πίεση της σάρκας, απαλλαγμένης από τα θρύμματα του πυρήνα. Ο πυρήνας είναι απαραίτητος γιατί:

- α) μειώνει την ελαστικότητα του πολτού
- β) λειτουργεί ως μάζα αποστραγγίσεως, από την οποία θα περάσει το λάδι και τα φυτικά υγρά
- γ) κατανέμεται ομοιόμορφα η πίεση

Η σύνθλιψη του καρπού (άλεση και ομοιογενοποίηση) γινόταν στο παρελθόν σε πέτρινους ελαιόμυλους που είχαν δύο ή περισσότερους αλεστές. Τέτοιοι μύλοι εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται και σήμερα. Οι αλεστές τους είναι από γρανίτη, έχουν σχήμα κυλινδρικό με μεγάλη διάμετρο και στενή επιφάνεια περιστροφής. Ο τύπος αυτός έχει ιταλική προέλευση. Υπάρχουν επίσης σε σχήμα κολουρου κώνου. Η μεγαλύτερη βάση έχει διάμετρο 1,25-1,40 m και η μικρότερη 0,18-0,38 m, χρησιμοποιούνται στην Ισπανία και δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Το άλεσμα του ελαιόκαρπου με τους πέτρινους μύλους, ανεξάρτητα από το σχή-

μα τους, δε βασίζεται μόνο στη σύνθλιψη του καρπού, αλλά και στην ομοιογενοποίηση. Για το σκοπό αυτό οι μυλόλιθοι περιστρέφονται ταυτόχρονα γύρω στον ιστό που είναι στερεωμένος στη μέση της λεκάνης αλλά και γύρω στον άξονα τους. Η στροφή γύρω στον άξονα γίνεται με την ολίσθηση του πάνω στην ελαιόμαζα και ευθύνεται αποκλειστικά για την ομοιογενοποίηση.

Με την εξέλιξη της τεχνολογίας έγινε δυνατό να χρησιμοποιηθούν στα σύγχρονα ελαιουργεία μηχανήματα με μεταλλικά θραυστήρια, όπως σφυρόμυλοι, κυλινδροθραυστήρες κ.α.

Οι κυλινδροθραυστήρες χρησιμοποιούνται για την αδρή λειοτρίβηση του ελαιόκαρπου και για το λόγο αυτό μπορούν να θεωρηθούν ως βοηθητικά μηχανήματα στην άλεση του καρπού. Χρησιμοποιούνται μόνο στην περίπτωση που ο ελαιόκαρπος επεξεργάζεται σε δύο στάδια (υποβάλλεται σε δύο πιέσεις) πριν την πρώτη πίεση, για την λειοτρίβηση και την προετοιμασία του ελαιοπολτού. Στην περίπτωση της επεξεργασίας του ελαιόκαρπου με την τεχνική της μία μόνο πίεσης, η χρήση του κυλινδροθραυστήρα απαιτεί συμπλήρωση της άλεσης σε λίθινο ελαιόμυλο.

Οι σφυρόμυλοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την αδρή και για την λεπτή λειοτρίβηση του ελαιόκαρπου. Γενικά όμως χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία του ελαιοπολτού (μέσα στον οποίο δεν είναι ορατά τα μικρά και γυαλιστερά τεμαχίδια του φλοιού) προκειμένου να συμπιεστεί, αφού προηγουμένως περάσει από τον μαλακτήρα (βλέπε συνέχεια).

Συμπερασματικά, οι κυλινδροθραυστήρες προσφέρονται για την κατεργασία του ελαιόκαρπου σε δύο στάδια, ενώ οι σφυρόμυλοι για κατεργασία σε ένα στάδιο. Γενικά, αν και με τους σφυρόμυλους εξοικονομείται πολύτιμος χρόνος, υπάρχει το μειονέκτημα του ότι ορισμένες φορές το λάδι εμπλουτίζεται με ίχνη μετάλλου που προέρχεται από την επιφάνεια τους.

Μάλαξη ελαιοζύμης

Αποτελεί το βασικότερο στάδιο επεξεργασίας σε όλα ανεξαρτήτως τα συστήματα παραλαβής λαδιού. Η μάλαξη γίνεται σε ειδικά συγκροτήματα, γνωστά στην ελαιοβιομηχανία σαν θερμομαλακτήρες.

Μέσα στους μαλακτήρες (κάθετης διάταξης), η ανάμιξη γίνεται με περιστρεφόμενο έλικα και η μάλαξη διαρκεί 25-30 λεπτά περίπου υπό μέγιστη θερμοκρασία 30°C, που επιτυγχάνεται με την κυκλοφορία θερμού νερού μέσα στα διπλά τοιχώματα τους. Υψηλότερη θερμοκρασία από αυτή, βοηθά τα οξειδωτικά φαινόμενα και προδιαθέτει το λάδι σε διάφορες αλλοιώσεις (αλλαγή χρώματος, καταστροφή πτητικών συστατικών), έτσι είναι επιβεβλημένη η ύπαρξη αυτόματου

θερμοστάτη. Οι επιφάνειες εξάλλου του μαλακτήρα πρέπει να είναι ανοξειδωτες, καθώς ίχνη μετάλλου επιταχύνουν την οξειδωση κατά την αποθήκευση του ελαίου. Οι μαλακτήρες επίσης έχουν τη δυνατότητα παραλαβής λαδιού μέσα από τα τοιχώματά τους. Η διαδικασία της θερμομάλαξης αποσκοπεί:

α) στην πλήρη καταστροφή της οργάνωσης των ιστών του ελαιόκαρπου

β) στη συνένωση των σταγονιδίων του ελαίου μικρής διαμέτρου σε μεγάλες σταγόνες που απομακρύνονται εύκολα από τον ελαιοπολτό κατά τη διάρκεια της συμπίεσης

γ) στη διατάραξη των κolloειδών συστημάτων ελαίου και φυτικών υγρών με την παρέμβαση θρυμμάτων ενδοσπερμίου

δ) στον αποχωρισμό ενός ποσοστού ελαίου με την απορροή μέσα από τα τοιχώματα του μαλακτήρα. Το λαμβανόμενο προϊόν εμφανίζει μικρή οξύτητα.

Εξαγωγή ελαιόλαδου

Μετά τη μάλαξη, ο ελαιοπολτός οδηγείται προς τα μηχανήματα παραλαβής του ελαιόλαδου. Η παραλαβή γίνεται με πίεση ή με φυγοκέντριση 3 και πιο προσφάτως 2 φάσεων. Τριανταπέντε χρόνια πριν, η διεργασία εξαγωγής ελαιόλαδου με πίεση ήταν σχεδόν η μοναδική μέθοδος με την οποία πραγματοποιούνταν η εξαγωγή ελαιόλαδου. Η φυγοκεντρική διεργασία 3 φάσεων παρουσιάστηκε τη δεκαετία του 70, με στόχο να αυξηθεί η επεξεργαζόμενη ποσότητα, η απόδοση της διεργασίας εξαγωγής καθώς και η μείωση της χειρωνακτικής εργασίας. Ένα μειονέκτημα της συγκεκριμένης διεργασίας είναι η αυξημένη ποσότητα υγρών αποβλήτων η οποία παράγεται λόγω της αυξημένης κατανάλωσης νερού (1,25 – 1,75 φορές περισσότερο νερό απ' ότι στην εξαγωγή με πίεση). Η αποτυχία ανάπτυξης μιας κατάλληλης τεχνολογίας επεξεργασίας των τελικών υδατικών αποβλήτων έδωσε τη δυνατότητα σε κατασκευαστές να αναπτύξουν τη φυγοκεντρική διεργασία 2 φάσεων, η οποία χρησιμοποιεί μόνο νερά πλυσίματος χωρίς επιπρόσθετη χρήση νερού κατά τη διεργασία αυτή καθαυτή. Με τον τρόπο αυτό παραδίδεται ελαιόλαδο ως την υγρή φάση και ένα πολύ “υγρό”, εύπλαστο ελαιοπυρήνα ως την ημιστερεά φάση, κάνοντας χρήση μιας περισσότερο αποτελεσματικής τεχνολογίας φυγοκέντρισης.

Τελικός διαχωρισμός - Καθαρισμός ελαιόλαδου

Οποιαδήποτε μέθοδος κι αν χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του ελαίου από τον ελαιοπολτό, είναι απαραίτητος ο τελικός διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τα φυτικά υγρά και τα νερά έκπλυσης, ο οποίος γίνεται πάντα με κατακόρυφους φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες.

Η θερμοκρασία, το ιξώδες της υγρής φάσης, η διαφορά ειδικού βάρους των συστατικών της υγρής φάσης, το σχήμα και οι διαστάσεις των ελαιοσταγονιδίων επηρεάζουν τον τελικό διαχωρισμό-καθαρισμό. Το τελικό ελαιόλαδο μετά τον διαχωρισμό, είναι κάποτε θολό. Το θόλωμα οφείλεται ότι υπάρχουν μέσα στη μάζα του ελαίου φυσαλίδες αέρα ή γαλακτώματα ελαίου και φυτικών υγρών που σχηματίζονται με την παρεμβολή γαλακτωματοποιητών, δηλαδή διάφορων μεγαλομοριακών συστατικών της ελαιόμαζας. Έτσι, ορισμένες φορές, το προϊόν διηθείται σε ειδικά φίλτρα κυτταρίνης.

Η αποθήκευση, τέλος, του ελαιόλαδου γίνεται σε γυάλινα, πήλινα, λευκοσιδηρά δοχεία, σε δεξαμενές μπετόν και σε πλαστικά δοχεία (με ειδικές όμως προδιαγραφές ως προς το υλικό κατασκευής).

Παροχή θερμού νερού

Για τη θέρμανση του απαιτούμενου νερού (θέρμανση - αραίωση του ελαιοπολτού, προσθήκη ζεστού νερού στους ελαιοδιαχωριστήρες καθαρισμού), τα ελαιουργεία διαθέτουν κύκλωμα παραγωγής και παροχής ζεστού νερού. Χρησιμοποιείται κοινός λέβητας με ειδικό καυστήρα, που καταναλώνει ελαιοπυρήνα (πυρηνόξυλο), όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 1-1 της τροφοδοσίας καυστήρα ελαιουργείου στη Σάμο.



Εικόνα 1-1: Χρήση πυρήνα για τις ανάγκες θέρμανσης έξω από ένα ελαιοτριβείο στη Σάμο

1.1.3. Τύποι ελαιουργείων

α) Κλασικού τύπου ελαιουργεία

Η λειτουργία των υδραυλικών πιεστηρίων βασίζεται στην "υδροστατική" αρχή του Pascal. Ο Άγγλος μηχανικός Joseph Braham επινόησε το υδραυλικό πιεστήριο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1820 ενώ στην Ελλάδα εφαρμόστηκε το 1865. Υπάρχουν διάφοροι τύποι υδραυλικών πιεστηρίων (12", 14", 16", τετραέμβολα των 8" κλπ.).

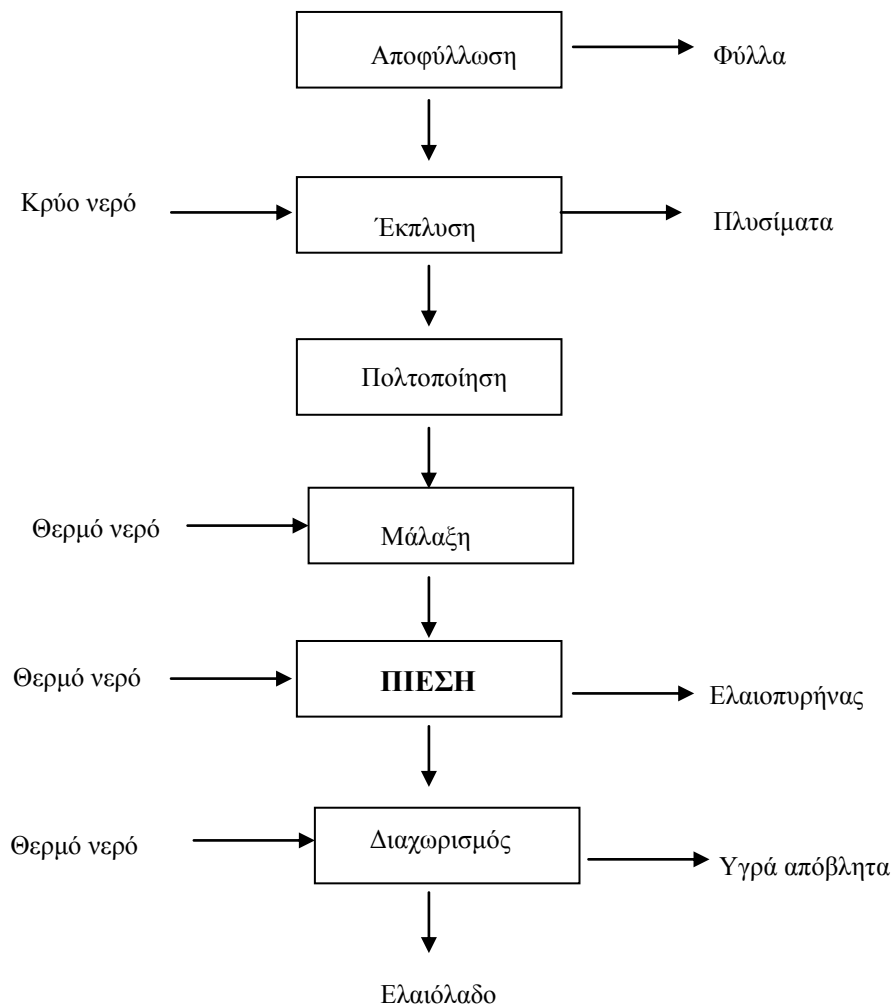
Ειδικός δοσομετρητής τοποθετεί τον ελαιοπολτό σε ελαιοδιαφράγματα (πλαστικά-nylon- ή από κοκκοφοίνικα) που με τη σειρά τους τοποθετούνται σε κινητές λεκάνες που έρχονται στην κατάλληλη υποδοχή του πιεστηρίου. Ο ελαιοπολτός εκτίθεται σε πιέσεις που φθάνουν σταδιακά τα 300-500 kg/cm², ανάλογα με χαρακτηριστικά του ελαιόκαρπου όπως η ωριμότητα ή ο τύπος του.

Με τη μέθοδο της συμπίεσης, ο ελαιοπολτός πιέζεται διαδοχικά σε δύο πιεστήρια. Το πρώτο χρησιμοποιεί περίπου τη μισή πίεση σε σχέση με το δεύτερο. Τέτοιου είδους πιεστήρια είναι δυνατό να επεξεργαστούν μέχρι 500 kg ελαιοπολτού ανά πίεση. Μία διεργασία πίεσης διαρκεί ως και 2 ώρες. Με την συμπίεση του ελαιοπολτού, διαχωρίζεται η υγρή φάση, που τη συνθέτουν, το λάδι, τα φυτικά υγρά και τα νερά της έκπλυσης, από την στερεά φάση δηλαδή κομμάτια από την σάρκα, τον φλοιό, το ξυλώδες τμήμα και το ενδοσπέρμιο. Μετά την πίεση, ο ελαιοπολτός απομακρύνεται και τα ελαιοδιαφράγματα γεμίζουν με την επόμενη παρτίδα.

Γενικά, η διεργασία της πίεσης συνδέεται με ελαιόλαδο υψηλής ποιότητας λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας η οποία χρησιμοποιείται για την εξαγωγή. Εντούτοις, το ελαιόλαδο που προκύπτει εξαρτάται πολύ από τις συνθήκες υγιεινής κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Εάν το πιεστήριο δεν κρατιέται το καθαρότερο δυνατό κατά τη διεργασία, τότε η ποιότητα του εξαγόμενου ελαιόλαδου θα είναι κατώτερη λόγω της επαφής του με παλαιά και ήδη οξειδωμένα σωματίδια. Η διεργασία της πίεσης με υδραυλικά πιεστήρια είναι δαπανηρή λόγω ανάγκης χειρωνακτικής εργασίας και υλικών για τους ελαιοδιαχωριστήρες (Improlive, 2000; Kapellakis et al., 2008; Vlyssides et al., 1998; 2004).

Ελαιόκαρπος



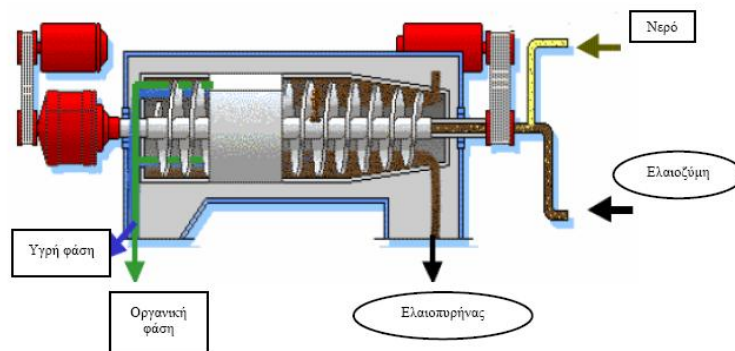


Σχήμα1-1: Σχηματική απόδοση των σταδίων επεξεργασίας σε ελαιουργείο με υδραυλικό πιεστήριο (κλασικού τύπου).

β) Με φυγοκέντριση σε φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες 3 φάσεων

Αποτελεί τη σύγχρονη μέθοδο διαχωρισμού του ελαιόλαδου από τον ελαιοπολτό και έχει αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό την κλασική μέθοδο των υδραυλικών πιεστηρίων. Η λειτουργία τους βασίζεται στη φυγόκεντρο δύναμη που επιτυγχάνει ικανοποιητικό διαχωρισμό του ελαιοπολτού και παραλαβή του ελαιόλαδου, λόγω της διαφοράς στο ειδικό βάρος τους.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι φυγοκεντρικών διαχωριστήρων, συνήθως οριζόντιοι ή και κάθετοι (DECANTERS) τριών φάσεων (ελαιόλαδο – ελαιοπυρήνα - νερά κατεργασίας ή φυτικά υγρά). Η συσκευή αποτελείται από ένα πολύστροφο τύμπανο που στερεώνεται σε κατακόρυφο άξονα ο οποίος κινείται χάρη σε σύστημα ατέρμονα και οδοντωτού τροχού. Κατά την περιστροφική κίνηση του άξονα και του τυμπάνου, αναπτύσσονται φυγοκεντρικές δυνάμεις, με συνέπεια το διαχωρισμό της υγρής φάσης (ελαιόλαδο - νερό) από τη στερεά φάση (ελαιοπυρήνα). Πριν τη φυγοκέντριση είναι απαραίτητη η αραίωση του ελαιοπολτού με νερό.

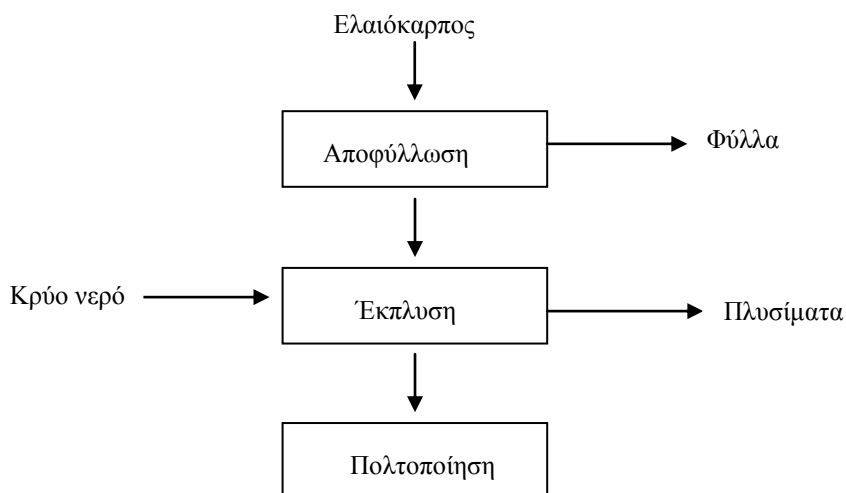


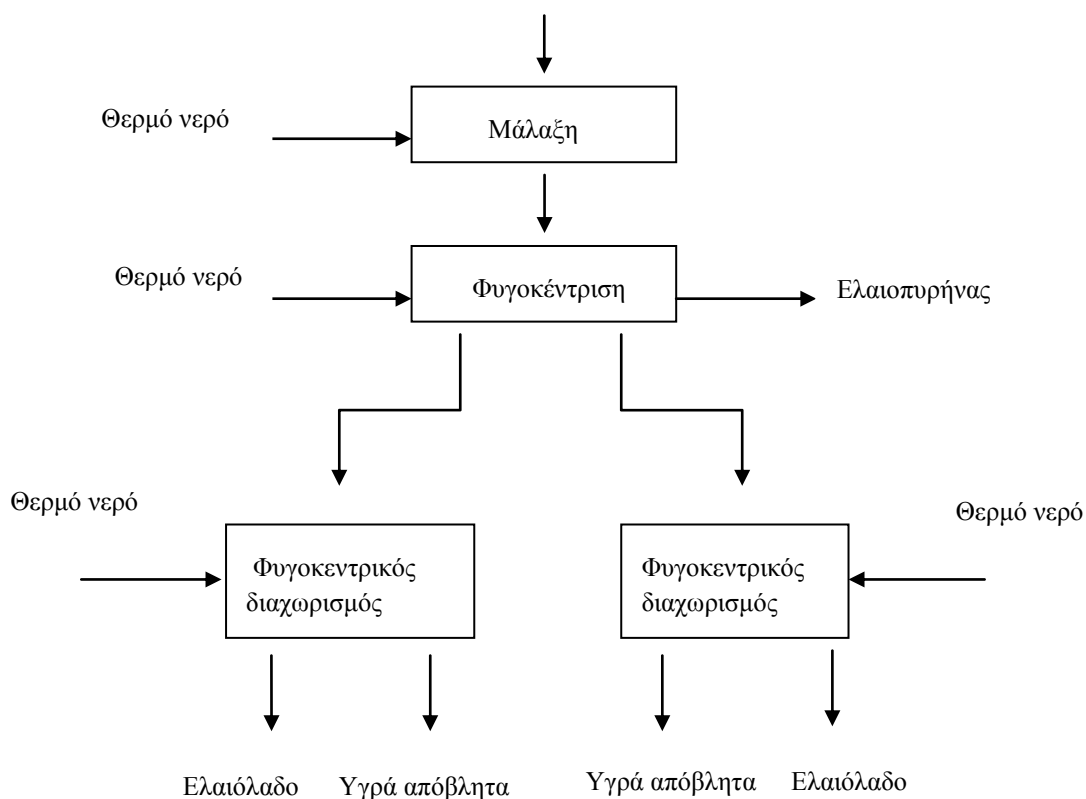
Εικόνα1-2: Τριφασικός διαχωριστήρας

Στα μειονεκτήματα της διεργασίας αυτής συγκαταλέγονται:

- τα αυξημένα ποσά υγρών αποβλήτων τα οποία παράγονται λόγω της αυξημένης χρήσης νερού (1,25 ως 1,75 φορές περισσότερο σε σχέση με τη διεργασία πίεσης)
- η απώλεια πολύτιμων συστατικών (π.χ. φυσικών αντιοξειδωτικών) στην υδατική φάση
- τα προβλήματα διάθεσης της υδατικής φάσης.

Υπήρξε κοινή πρακτική η ανακύκλωση του αποκτώμενου και ανεπεξέργαστου υγρού αποβλήτου στη διεργασία της εξαγωγής ελαιόλαδου. Το συγκεκριμένο υγρό απόβλητο, που περιέχει τα νερά κατεργασίας καθώς και νερά που χρησιμοποιήθηκαν σε διάφορα στάδια της διεργασίας, μπορούσε να βοηθήσει στη μείωση των απαιτήσεων για φρέσκο νερό. Ωστόσο, λόγω της όξινης φύσης του, επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου και σχεδόν δε χρησιμοποιείται πλέον (Kapellakis et al., 2008; Vlyssides et al., 1998).





Διάγραμμα1-2: Σχηματική απόδοση των σταδίων επεξεργασίας σε ελαιοουργείο φυγοκεντρικού τύπου 3 φάσεων.



Εικόνα 1-3: Το εσωτερικό ενός ελαιοτριβείου φυγοκεντρικού τύπου τριών φάσεων στη Λέσβο

γ) Με φυγοκέντριση σε φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες 2 φάσεων

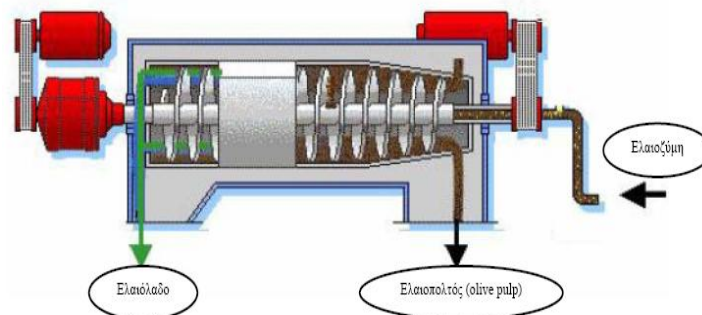
Η φυγοκεντρική διεργασία 2 φάσεων, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, χρησιμοποιεί νερά μόνο κατά το πλύσιμο, και όχι στη καθαυτή διεργασία όπως συμβαίνει με τη φυγοκέντριση 3 φάσεων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο διαχωρισμός να παράγει δύο φάσεις: την υγρή, δηλαδή το

ελαιόλαδο, και την ημιστερεή, τον υγρό ελαιοπυρήνα που είναι πολύ πιο υγρός σε σχέση με εκείνον που παράγεται μέσω της διεργασίας 3 φάσεων. Η συγκεκριμένη μέθοδος προσέλκυσε ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε περιοχές όπου η προμήθεια νερού είναι περιορισμένη και/ή η ποσότητα των υδατικών αποβλήτων πρέπει να είναι μειωμένη (Kapellakis et al., 2008; Vlyssides et al., 1998; 2004).

Η συγκεκριμένη διεργασία, σε σύγκριση με εκείνη των 3 φάσεων, παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα (Kapellakis et al., 2008; Vlyssides et al., 1998; 2004):

Πλεονεκτήματα:

- Δεν γίνεται χρήση νερού εκτός από το στάδιο της έκπλυσης, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει παραγωγή υδατικών αποβλήτων, καθώς επίσης απαιτείται και χαμηλότερη κατανάλωση νερού. Τα απόβλητα της έκπλυσης δεν είναι ιδιαίτερα ρυπασμένα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν, γενικά, για άρδευση.
- Η κατασκευή του φυγοκεντρικού διαχωριστή 2 φάσεων είναι λιγότερο πολύπλοκη και ελαφρώς φθηνότερη σε σχέση με τον διαχωριστή 3 φάσεων, με αποτέλεσμα να είναι περισσότερο αξιόπιστη η λειτουργία του.

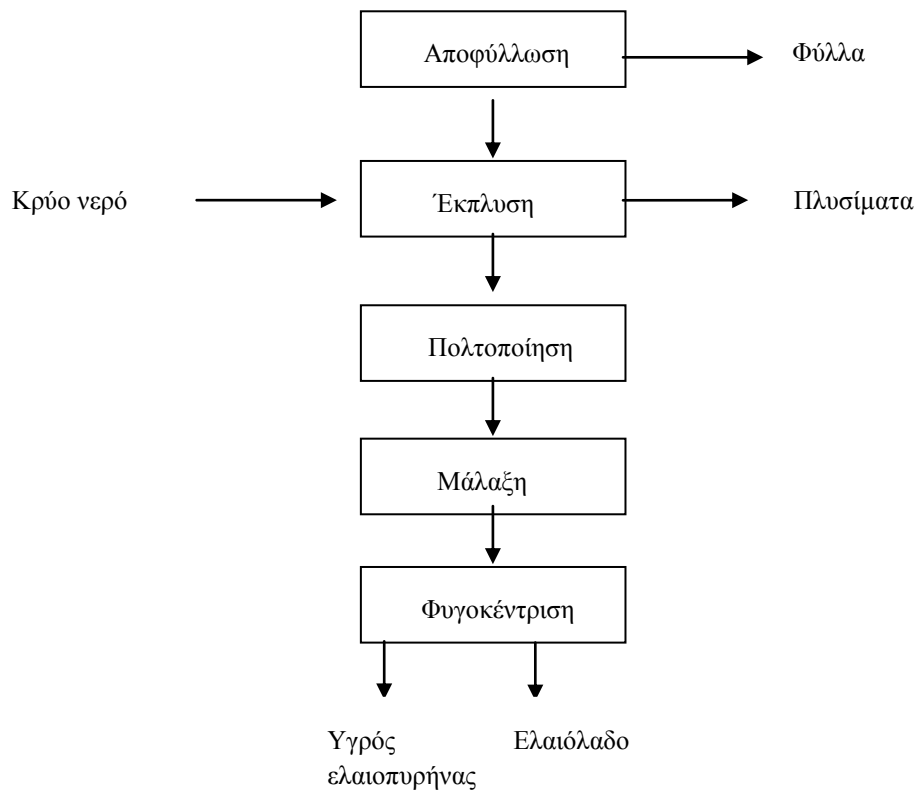


Εικόνα 1-4: Διφασικός διαχωριστήρας

- Η κατανάλωση ενέργειας είναι ελαττωμένη, λόγω της μειωμένης κατεργαζόμενης ποσότητας, αφού δεν προστίθεται περαιτέρω ποσότητα νερού για την παραγωγή του ελαιοπυρήνα.
- Το παραγόμενο ελαιόλαδο με τη μέθοδο αυτή είναι υψηλότερης ποιότητας εφόσον δεν χρησιμοποιούνται decanter υψηλών ταχυτήτων. Συγκεκριμένα, παρουσιάζει υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα και καλύτερα οργανοληπτικά συστατικά.
- Το κόστος λειτουργίας είναι χαμηλότερο, σε σύγκριση με τη μέθοδο των 3 φάσεων.

Ελαιόκαρπος





Διάγραμμα 1-3: Σχηματική απόδοση των σταδίων επεξεργασίας σε ελαιοργείο φυγοκεντρικού τύπου II φάσεων.

Μειονεκτήματα:

- Η συγκεκριμένη διεργασία, αν και φαινομενικά δεν παράγει υγρά απόβλητα, εντούτοις όλα τα ρυπαντικά φορτία που περιέχονται και στα υγρά απόβλητα των ελαιοργείων των τριών φάσεων ενσωματώνονται στον ελαιοπυρήνα με αποτέλεσμα την παραγωγή μίας ενιαίας ημιστερεής φάσης. Το γεγονός αυτό διπλασιάζει το ποσοστό των προς διάθεση “στερεών” αποβλήτων τα οποία, λόγω μεγαλύτερης πλέον τοξικότητας, δεν μπορούν να επεξεργαστούν βιολογικά (κομποστοποίηση) ή να αποτεφρωθούν χωρίς τη χρήση κάποιας (δαπανηρής) προ-επεξεργασίας.
- Το ημιστερεό απόβλητο που παράγεται από τη συγκεκριμένη διεργασία, λόγω της υγρασίας μαζί με τα σάκχαρα και τα λεπτόκοκκα στερεά που περιέχει, εμφανίζει μεγάλη δυσκολία στη μεταφορά, στην αποθήκευση, και στη διαχείρισή του. Δεν μπορεί να παραμείνει αποθηκευμένο για πολύ χρόνο επειδή αρχίζει να ζυμώνεται σε μικρό χρονικό διάστημα εξαιτίας της υψηλής του υγρασίας και των περιεχόμενων σακχάρων. Όμως οι βιολογικές διεργασίες δεν μπορούν να ολοκληρωθούν εξαιτίας της μεγάλης τοξικότητας με αποτέλεσμα την εκπομπή δύσσομων αέριων ρύπων.

- Υπάρχει μια μείωση ίση με 7% στην παραγωγή ελαιόλαδου το οποίο ενσωματώνεται στον πολτό του πυρήνα και το οποίο δυστυχώς δεν μπορεί να εξαχθεί στα πυρηνελαιουργεία.
- Τα ημιστερεά απόβλητα τα οποία παράγονται χαρακτηρίζονται από υψηλό COD, και αποτελούν ένα νέο τύπο αποβλήτου, το οποίο δεν έχει ακόμη κατηγοριοποιηθεί πλήρως και το οποίο είναι πολλαπλάσια δύσκολο να επεξεργαστεί.
- Απαιτείται περισσότερος χρόνος για την εξαγωγή του ελαιολάδου με αποτέλεσμα η δυναμικότητα του ελαιοτριβείου να ελαττώνεται κατά 30% όταν τροποποιείται το decanter καταλλήλως ώστε ένα τριφασικό ελαιοτριβείο να μετατραπεί σε διφασικό.
- Δεν είναι δυνατή η επικερδής αξιοποίηση των αποβλήτων από πυρηνελαιουργεία. Μάλιστα, η συγκεκριμένη μέθοδος μεταφέρει το πρόβλημα της διάθεσης των υγρών αποβλήτων στα πυρηνελαιουργεία, καθώς ο υγρός ελαιοπυρήνας απαιτεί ξήρανση πριν την επεξεργασία του, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη και δαπανηρή η εξαγωγή του εναπομείναντος ελαίου.
- Πολλές φορές στην προσπάθεια να εξαχθεί μεγαλύτερο ποσοστό ελαιολάδου, ρυθμίζεται η περιστροφή του decanter σε υψηλότερες στροφές με αποτέλεσμα να εκχειλίζονται στο ελαιόλαδο ανεπιθύμητες φαινολικές ενώσεις οι οποίες στην περίπτωση των τριφασικών ελαιοτριβείων απομακρύνονταν στην υδατική φάση. Έτσι το παραγόμενο ελαιόλαδο είναι υποβαθμισμένο ποιοτικά.



Εικόνα1-5: Ελαιοτριβείο δύο φάσεων στη Μεσσηνία

1.2. Απόβλητα ελαιοτριβείου

Από την εισαγωγή του ελαιοκάρπου στο ελαιοτριβείο (Improlive, 2000; Kapellakis *et al.*, 2008; Vlyssides *et al.*, 1998; 2004):

- Παραλαμβάνονται το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας
- Αποβάλλονται τα φύλλα των ελαιόδεντρων
- Απορρέουν ως υγρά βιομηχανικά απόβλητα τα φυτικά υγρά του ελαιόκαρπου προσυζημένα με το νερό κατεργασίας (πλύση ελαιόκαρπου, αραίωση ελαιοζύμης, πρόσθετο νερό διαχωριστήρων, καθαρισμός ελαιουργείου κ.λ.π).

Ανάλογα με την περιοχή προελεύσεως, το έδαφος, τον τρόπο καλλιέργειας, το βαθμό ωριμότητας, την καρποφορία των ελαιόδέντρων, των προσβολών από το δάκο κ.λ.π, ποικίλλει και η σύσταση του ελαιόκαρπου.

Για παράδειγμα ο προσκομιζόμενος από τα ελαιουργεία του νομού Ηρακλείου ελαιόκαρπος έχει περίπου την παρακάτω σύσταση:

1. Φύλλα ελαιοδέντρων 3-5%
2. Ελαιόλαδο 20-28%
3. Ελαιοπυρήνας 35-45%
4. Φυτικά υγρά 30-40%

1.2.1 Ελαιοπυρήνας

Η σύσταση του ελαιοπυρήνα ποικίλλει ανάλογα με τη σύσταση της πρώτης ύλης και τις συνθήκες της βιομηχανικής επεξεργασίας. Ο παραλαμβανόμενος από την κατεργασία ελαιοπυρήνας είναι το 35-45% του αρχικού βάρους του ελαιόκαρπου και έχει συνήθως την παρακάτω σύσταση:

1. Έλαιο (πυρηνέλαιο) 6-12%
2. Υγρασία 40-45% για τριφασικά και 60-85% για διφασικά
3. Πρωτεΐνες 8-10%
4. Υδατάνθρακας 20-30%

Πίνακας 1-1: Ποιοτικά χαρακτηριστικά του ελαιοπυρήνα (Νιαουνακίς και Χαλβαδάκης, 2004).

Παράμετροι	Διεργασία με πίεση	Ελαιουργείο 3 φάσεων	Ελαιουργείο 2 φάσεων
Υγρασία, %	27,21 ± 1,048	50,23 ± 1,935	56,80 ± 2,188

Λίπη και έλαια, %	8,72 ± 3,254	3,89 ± 1,449	4,65 ± 1,736
Πρωτεΐνες, %	4,77 ± 0,024	3,43 ± 0,017	2,87 ± 0,014
Ολικά σάκχαρα, %	1,38 ± 0,016	0,99 ± 0,012	0,83 ± 0,010
Κυτταρίνη, %	24,14 ± 0,283	17,37 ± 0,203	14,54 ± 0,170
Ημικυτταρίνη, %	11,00 ± 0,608	7,92 ± 0,438	6,63 ± 0,366
Τέφρα, %	2,36 ± 0,145	1,70 ± 0,105	1,42 ± 0,088
Λιγνίνη, %	14,18 ± 0,291	10,21 ± 0,209	8,54 ± 0,175
Ολικό άζωτο (κατά Kjeldahl), %	0,71 ± 0,010	0,51 ± 0,007	0,43 ± 0,006
Φώσφορος ως P ₂ O ₅ , %	0,07 ± 0,005	0,05 ± 0,004	0,04 ± 0,003
Φαινολικές ενώσεις, %	1,146 ± 0,06	0,326 ± 0,035	2,43 ± 0,15
Κάλιο ως K ₂ O, %	0,54 ± 0,045	0,39 ± 0,033	0,32 ± 0,027
Ασβέστιο ως CaO, %	0,61 ± 0,059	0,44 ± 0,043	0,37 ± 0,036
Ολικός άνθρακας, %	42,90 ± 3,424	29,03 ± 2,317	25,37 ± 2,025
Λόγος C/N	60,79 ± 5,352	57,17 ± 5,033	59,68 ± 5,254
Λόγος C/P	588,0 ± 51,25	552,9 ± 48,20	577,2 ± 50,31

Τα χαρακτηριστικά της σύστασης του *ελαιοπυρήνα*, σε σχέση με τη διεργασία μέσω της οποίας αυτός προέκυψε, παρατίθενται στον πίνακα 1-1.

1.2.2. Υγρά απόβλητα (φυτικά υγρά)

Περίπου το 30-40% του αρχικού βάρους του ελαιόκαρπου είναι τα φυτικά υγρά του καρπού, τα οποία τελικά απορρέουν ως απόβλητα (κατσίγαρος) προσαυξημένα με το νερό που προστίθεται στις διάφορες φάσεις κατεργασίας. Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι το pH τους κυμαίνεται μεταξύ 3 και 4. Σε πολύ γενικές γραμμές, τα φυτικά υγρά του ελαιόκαρπου αποτελούνται από:

1. Νερό 83%
2. Οργανικές ουσίες 15%
3. Ανόργανες ουσίες 2%

Ο κατσίγαρος είναι υγρό σκούρου χρώματος, θολός, χαρακτηριστικής οσμής, πλούσιος σε οργανικά και ανόργανα υλικά, διαλυμένα κύρια στην υδάτινη φάση. Περιέχει κολλοειδή υλικά,

πηκτίνες, τανίνες, σάκχαρα, οργανικά οξέα, ανόργανα άλατα και υπολείμματα μαλακών φυτικών ιστών του ελαιοπολτού, που του προσδίδουν τη μορφή γαλακτώματος.

Το μεγαλύτερο μέρος των αποβλήτων αποτελείται από νερό. Το πιο σημαντικό από ποσοτικής άποψης μέρος του οργανικού κλάσματος καταλαμβάνουν τα σάκχαρα, με κυριότερα τη γλυκόζη, φρουκτόζη, μανόζη, γαλακτόζη, ξυλόζη και αραβινόζη. Έτσι το περιεχόμενο σάκχαρο καθιστά τον κασίγαρο πλούσιο θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Η περιεκτικότητα σε άζωτο είναι σχετικά χαμηλή, ενώ μικρό ποσοστό μόνο είναι πρωτεϊνικής φύσεως. Περιέχονται επίσης αμμωνιακό, νιτρικό και άλλης φύσης οργανικό άζωτο. Μεγάλο ποιοτικό ενδιαφέρον, αν και ποσοτικά υποδεέστερα, παρουσιάζουν τα οργανικά οξέα όπως οξικό, οξαλικό, φουμαρικό, γλυκερικό, μαλονικό, γαλακτικό, μαλικό, τρυγικό και κιτρικό, καθώς και οι πολυφαινόλες επειδή προσδίδουν χαρακτηριστική υψηλή τοξικότητα. Η φυτοτοξική δράση των υγρών αποβλήτων δεν είναι εξειδικευμένη, ενώ είναι ιδιαίτερα βλαβερή για φυτά με επιφανειακό ριζικό σύστημα, καθώς και φυτά που βρίσκονται σε βλαστητική φάση. Άλλα συστατικά είναι οι πολυαλκοόλες, όπως η γλυκερίνη και η μανιτόλη, λιπαρές ουσίες καθώς και ίχνη γλυκοζιδίων και ελαιοκυανίνης.

Πίνακας 1-2: Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοργείων (Kapellakis et al., 2008; Vlyssides et al., 2004).

Παράμετροι	Πιεστικά	Ελαιοργεία τοιών
Ολικά στερεά, g/L	99.70 ± 28.85	63.5 ± 24.4
Ολικά αιωρούμενα στερεά, g/L	4.51 ± 3.27	2.8 ± 2.2
Ολικά πτητικά στερεά, g/L	87.20 ± 27.57	57.37 ± 21.96
Τέφρα, g/L	9.69 ± 2.58	6.13 ± 2.44
Ολικός οργανικός άνθρακας, g/L	64.11 ± 10.79	39.82 ± 6.47
Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl, g/L	1.15 ± 0.21	0.76 ± 0.13
Ολικός φώσφορος υπό μορφή P ₂ O ₅ , g/L	0.87 ± 0.14	0.53 ± 0.084
pH	4.50 ± 0.60	4.8 ± 0.8
BOD ₅ , g/L	68.71 ± 12.64	45.5 ± 8.2
COD, g/L	158.18 ± 32.63	92.5 ± 17.5
Ειδικό βάρος, g/cm ³	1.05 ± 0.06	1.048 ± 0.033
Ανωγιότητα, mmhos/cm	18.00 ± 5.00	12 ± 4
Ολικά σάκχαρα, g/L	25.86 ± 8.30	16.06 ± 0.64
Λίπη και έλαια, g/L	2.80 ± 1.03	1.64 ± 0.64
Πολυαλκοόλες, g/L	4.75 ± 1.77	3.19 ± 1.22
Γλυκερόλη, g/L	0.10 ± 0.04	0.062 ± 0.023
Ολικές πρωτεΐνες, g/L	28.30 ± 9.95	17.91 ± 6.88

Οργανικά οξέα, g/L	4.88 ± 2.41	3.21 ± 1.23
Ολικές φαινολικές ενώσεις, g/L	17.15 ± 4.55	10.65 ± 4.08
Φαινολικά οξέα, g/L	0.48 ± 0.18	0.28 ± 0.1
Ταννίνες, g/L	6.74 ± 2.94	4.01 ± 1.54
Πηκτίνες, g/L	3.25 ± 1.42	2.15 ± 0.76
Κάλιο υπό μορφή K ₂ O, g/L	3.77 ± 0.39	2.37 ± 0.21
Νάτριο υπό μορφή Na ₂ O, mg/L	405.81 ± 95.30	243 ± 62
Ασβέστιο υπό μορφή CaO, mg/L	382.11 ± 51.40	271 ± 34
Σίδηρος υπό μορφή FeO, mg/L	48.32 ± 7.64	32 ± 5
Μαγνήσιο υπό μορφή MgO, mg/L	74.00 ± 17.29	50 ± 9
Πυρίτιο υπό μορφή SiO ₂ , mg/L	28.62 ± 4.40	18 ± 4
Ολικό θείο, mg/L	101.43 ± 14.27	63 ± 12
Ολικό γλώριο, mg/L	219.48 ± 43.21	124 ± 23
Μαγγάνιο, mg/L	18.24 ± 2.02	12 ± 2
Ψευδάργυρος, mg/L	19.68 ± 3.89	12 ± 3
Χαλκός, mg/L	10.50 ± 1.34	6 ± 1

Τέλος, το κλάσμα των ανόργανων αλάτων περιλαμβάνει κυρίως άλατα του K, ακόμα φωσφορικά άλατα του Ca και σε μικρά ποσοστά άλατα Na και Mg, χλωριούχα και θειικά καθώς και ίχνη βαρέων μετάλλων. Τα K, Mg, P παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, επειδή συνιστούν πολύτιμα λιπασματικά στοιχεία για το έδαφος.

Τα χαρακτηριστικά της σύστασης των *υγρών αποβλήτων*, ανάλογα με τη διεργασία μέσω της οποίας προέκυψαν, παρατίθενται στον πίνακα 1-2.

1.3. Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων ελαιοτριβείου

Από άποψη μεθοδολογίας οι μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων διακρίνονται σε:

- α) Φυσικές
- β) Θερμικές
- γ) Φυσικοχημικές
- δ) Βιολογικές.

1.3.1.Φυσικές διεργασίες

Οι φυσικές διαδικασίες περιλαμβάνουν το χωρισμό των διαφορετικών φάσεων μέσω μηχανικών διεργασιών. Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν μία ποικιλία διαχωρισμών από στερεού – υγρού σε υγρού-υγρού. Οι κύριες φυσικές διαδικασίες είναι:

- Αραίωση
- Ιζηματοποίηση / καθίζηση
- Διήθηση
- Επίπλευση (οφειλόμενη σε διαλυμένο αέρα, ή στην βαρύτητα)
- Φυγοκέντριση
- Τεχνολογίες μεμβρανών (Μικροδιήθηση, Υπερδιήθηση και Αντίστροφη Όσμωση).

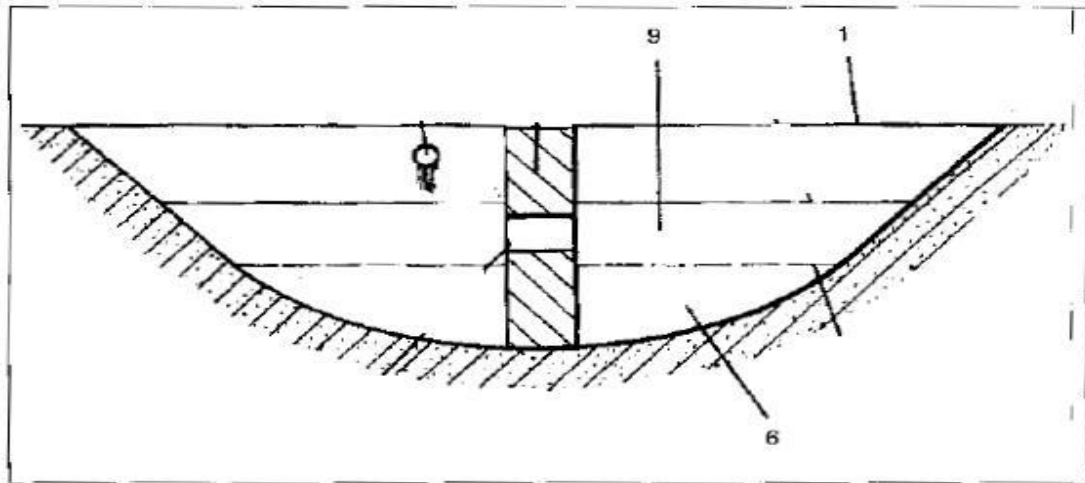
Αραίωση

Η αραίωση αποτελεί την απλούστερη διαδικασία της ελάττωσης του Οργανικού Φορτίου των αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Σαν αραιωτικό μέσον μπορεί να χρησιμοποιηθεί νερό δεύτερης ποιότητας που προέρχεται από φρεάτια νερού ποτίσματος που βρίσκονται, συνήθως, άφθονα στη περιοχή των ελαιοτριβείων και τα οποία διαθέτουν αρκετό νερό την περίοδο λειτουργίας τους. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αραίωση και απόβλητα που περιέχουν χαμηλό οργανικό φορτίο όπως είναι τα απόβλητα από το πλύσιμο του καρπού της ελιάς ή ακόμα και αστικά λύματα. Έτσι αν το συνολικό ρυπαντικό φορτίο είναι χαμηλό θα μπορούσαν τα αραιωμένα απόβλητα να οδηγηθούν σε μία μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων (Boari και Mancini, 1990). Αυτή η τεχνική θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη περίπτωση που η συνολική ρύπανση από τα ελαιοτριβεία είναι ένα μικρό ποσοστό των φορτίων που δέχεται ένας βιολογικός καθαρισμός αστικών λυμάτων. Δεδομένου ότι απαιτείται μία αραίωση τουλάχιστον 1:100 για να υποβιβαστούν τα χαρακτηριστικά των ΟΜWW σε αυτά των αστικών λυμάτων, η τεχνική της αραίωσης είναι δύσκολο να εφαρμοστεί στις περιοχές με τους περιορισμένους υδάτινους πόρους.

Ιζηματοποίηση / Καθίζηση

Η καθίζηση είναι η απλούστερη και η πλέον συνηθισμένη φυσικοχημική μέθοδος προεπεξεργασίας που χρησιμοποιείται (Al-Malah *et al*, 2000; Velioglu *et al.*, 1987). Τα περισσότερα οργανικά συστατικά των ΟΜWW βρίσκονται υπό μορφή αιωρούμενων στερεών και επομένως η απομάκρυνσή τους με τεχνικές καθίζησης μπορούν να ελαττώσουν σημαντικά το COD και το BOD στη διαλυτή φάση του αποβλήτου. Η διαδικασία της ιζηματοποίησης είναι μία

φυσική διεργασία κατά την οποία τα ΟΜWW με παραμονή περίπου 10 ημερών σε ηρεμία δημιουργούν δύο υγρές στοιβάδες, μία υπερκείμενη στοιβάδα με χαμηλό COD και μία «λασπώδη» στοιβάδα υψηλού COD (Georgacakis και Dalis, 1993; Georgacakis και Christopoulou, 2002). Η διαδικασία της ιζηματοποίησης είναι μία πολύ αργή διαδικασία και για να επιταχυνθεί απαιτείται κροκίδωση και συσσωμάτωση των αιωρούμενων σωματιδίων με κροκιδωτικά ανεβάζοντας όμως έτσι σημαντικά το κόστος της καθίζησης.



Εικόνα 1-6: Αποθήκευση και ιζηματοποίηση των ΟΜWW σε ρηχή δεξαμενή μεγάλης διαμέτρου (ES2116923, 1998).

Στο πατέντα ES2116923 (1998) περιγράφεται μία διαδικασία αποθήκευσης των ΟΜWW σε μία δεξαμενή μεγάλης διαμέτρου και μικρού βάθους (1) - βλέπε στην εικόνα 1.6 - όπου πραγματοποιείται καθίζηση ενός μεγάλου ποσοστού των ΟΜWW δίνοντας μία ημη-λασπώδη μάζα (6) πάνω από την οποία επιπλέει η υδατική φάση (9). Η λασπώδης μάζα απομακρύνεται με ένα συμβατικό σύστημα άντλησης και οδηγείται σε σύστημα ξήρανσης. Το προϊόν της ξήρανσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σαν στερεό καύσιμο, είτε σαν λίπασμα, είτε σαν υγρο-μονωτικό σε διάφορες καλλιέργειες.

Διήθηση

Η διήθηση έχει τον ίδιο σκοπό με την ιζηματοποίηση. Τα αιωρούμενα σωματίδια και οι κολλοειδείς διασπορές μπορούν να απομακρυνθούν με διήθηση. Αν και περιέχονται μεγάλες ποσότητες σωματιδίων και κολλοειδών στα ΟΜWW εντούτοις ελάχιστα έχουν χρησιμοποιηθεί φιλτρόπρεσσες σε μικρά ελαιοτριβεία. Ενθαρρυντικά αποτελέσματα αναφέρονται από τους Velioglu, *et al*, 1987; σε αντίθεση με την αναφορά του Mitrakas *et al*. (1996) όπου αποδεικνύει ότι πολύ γρήγορα φράσσονται οι πόροι του υφάσματος της φιλτρόπρεσσας καθιστώντας τη μέθοδο ανεφάρμοστη στη πράξη.

Επίπλευση

Η επίπλευση είναι μία διαδικασία απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών και λαδιών από μία υδατική φάση χρησιμοποιώντας φυσαλίδες αέρα. Οι φυσαλίδες προσκολλούνται στα σωματίδια στερεών και λαδιού, προκαλούν την ελάττωση του ειδικού βάρους του συσσωματώματος και επομένως της δυνατότητας απομάκρυνσης τους με επίπλευση.

Όταν τα ΟΜWW αποθηκευτούν για πολλές ημέρες, σε δεξαμενές, τότε σχηματίζεται μία κρούστα στην επιφάνεια του υγρού που αποτελείται από μικρές σταγόνες λαδιού καθώς επίσης και μία στοιβάδα λάσπης στον πυθμένα της δεξαμενής σε ποσοστά 0.2 και 0.03% αντίστοιχα. Το λάδι αυτό μπορεί να απομακρυνθεί πολύ πιο αποτελεσματικά με την τεχνική της επίπλευσης (WO9211206, 1992).

Για την επίπλευση χρησιμοποιούνται δύο τεχνικές: α) η τεχνική κατά την οποία οι φυσαλίδες του αέρα είναι μικρότερες από τα σωματίδια που πρέπει να διαχωριστούν και ονομάζεται επίπλευση με διαλυμένο αέρα (dissolved air flotation DAF) και β) η τεχνική όπου οι φυσαλίδες του αέρα είναι μεγαλύτερες από τα σωματίδια και ονομάζεται επίπλευση με διασπορά αέρα (dispersed air flotation ή induced air flotation (IAF) ή frost flotation). Για την απομάκρυνση στερεών και ελαίων από υγρά απόβλητα συνήθως χρησιμοποιείται η τεχνική της επίπλευσης με διαλυμένο αέρα επειδή έχει καλύτερα αποτελέσματα διαχωρισμού. Ο Escolano Bueno (1975) ασχολήθηκε με την τεχνική της επίπλευσης για τον διαχωρισμό των αιωρούμενων στερεών από τα ΟΜWW ασχολήθηκε με την απομάκρυνση των ελαίων, όλοι, χωρίς ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

Φυγοκέντριση

Οι Mitrakas *et al.* (1996) μελέτησαν την απόδοση του διαχωρισμού αιωρούμενων στερεών και ελαίου στα ΟΜWW, καθώς και την ελάττωση του COD με αυτή τη μέθοδο σε σχέση με την πρόσθεση διαφόρων χημικών ενώσεων. Γενικά, κατά την φυγοκέντριση, λαμβάνονται τρεις στοιβάδες: μία επιφανειακή στοιβάδα που περιέχει τα έλαια, μία ενδιάμεση υδατική στοιβάδα που περιέχει διαλυτά υλικά και μία λασπώδη στοιβάδα που περιέχει τα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή υλικά. Η μελέτη απέδειξε ότι η φυγοκέντριση μπορεί να ελαττώσει κατά 70%, στην υδατική στοιβάδα, το αρχικό COD καθώς επίσης να πετύχει την ανάκτηση των ελαίων κατά 30-50%. Η αλλαγή μάλιστα του χημικού περιβάλλοντος μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα.

Σύμφωνα με τους Mitrakas *et al.* (1996) η απλότητα της εφαρμογής της τεχνικής της φυγοκέντρισης δίνει πολλά πλεονεκτήματα και το επί πλέον κόστος της μεθόδου μπορεί να

καλυφτεί από το επιπλέον λάδι που μπορεί να ανακτηθεί και μάλιστα καλής ποιότητας όταν δεν χρησιμοποιούνται πρόσθετα βοηθητικά χημικά αντιδραστήρια. Τα απόβλητα περιέχουν περίπου από 1 – 1.5% λάδι. Μία ανάκτηση του κατά 50% σημαίνει μία αυξημένη παραγωγή ελαιολάδου περίπου 5%. Το εναπομένον COD, μετά την φυγοκέντριση, ανέρχεται περίπου σε 50-70 g/l και το οποίο δεν μπορεί πλέον να ελαττωθεί περισσότερο με οποιαδήποτε επιπρόσθετη φυσικοχημική μέθοδο. Για την πλήρη ελάττωση του απαιτούνται μέθοδοι χημικής ή/και βιολογικής αποδόμησης, οι οποίες καθιστούν την επεξεργασία των ΟΜWW οικονομικά ασύμφορη για τα μικρά ελαιοτριβεία.

Τεχνολογία μεμβρανών (μικροδιήθηση, υπερδιήθηση και αντίστροφη όσμωση)

Αυτή η τεχνολογία βασίζεται στον διαχωρισμό σωματιδίων στην ίδια φάση βάσει του μεγέθους τους δηλαδή από ένα αιώρημα στερεών σε υγρή φάση παραλαμβάνονται δύο αιωρήματα στην ίδια φάση που περιέχουν διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία αυτή βασίζονται σε διαφορετική αρχή λειτουργίας ανάλογα με το μέγεθος των στερεών που θέλουμε να διαχωρίσουμε. Έτσι διακρίνεται η μέθοδος της μικροδιήθησης, της υπερδιήθησης και της αντίστροφης όσμωσης.

Στην μικροδιήθηση επιδιώκεται ο διαχωρισμός σωματιδίων μεγαλύτερων από 2 μm γεγονός που επιτρέπει την απομάκρυνση μόνο μέρους των κολλοειδών διασπορών. Η υπερδιήθηση επιδιώκει τον διαχωρισμό σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη των 0.1 μm γεγονός που επιτρέπει την απομάκρυνση όλων σχεδόν των κολλοειδών, των σταγονιδίων των ελαίων, καθώς και των φαινολικών ενώσεων (Carrieri, 1978). Όμως οι περισσότερες διαλυτές ενώσεις παραμένουν στο απόβλητο και επομένως το μεγαλύτερο μέρος του COD παραμένει και μετά την υπερδιήθηση. Επειδή το συμπύκνωμα περιέχει 10% στερεά, το παραγόμενο απόβλητο από την υπερδιήθηση είναι ένα μικρό ποσοστό του αρχικού αποβλήτου. Στα ΟΜWW, χρησιμοποιώντας πολυσουλφονωμένες οργανικές μεμβράνες, διαπίστωθηκε την απομάκρυνση του COD μόνο κατά 50-75%.

Η αντίστροφη όσμωση είναι μία διεργασία που έχει σκοπό τον διαχωρισμό σωματιδίων που το μέγεθός τους βρίσκεται στη περιοχή των μορίων. Το νερό που λαμβάνεται από μία αντίστροφη όσμωση μπορεί να ανακυκλωθεί στην παραγωγική διαδικασία (Pompei και Codovili, 1974; Rampichini, 1987). Εργαστηριακές έρευνες σε μία συσκευή αντίστροφης όσμωσης DOS (De Danske Sukkerfabrikker, Copenhagen) έδωσε, με τη μεμβράνη DOS 999, για μεν φρέσκο απόβλητο ΟΜWW ελάττωση του COD κατά 91.4% και του BOD₅ κατά 98.2% ενώ για

απόβλητο που είχε αποθηκευθεί για τρεις μήνες η συνολική ελάττωση του COD έφτασε το 99.99%. Η αντίστροφη όσμωση έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των οργανικών (>90%) αλλά από την άλλη έχει μεγάλο κόστος λειτουργίας και προβλήματα στη διαχείριση των παραγομένων λασπών (Fiestas, 1961α).

1.3.2.Θερμικές διεργασίες

Οι θερμικές διεργασίες που διατίθενται για επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι πολλές, αλλά όλες έχουν έναν κοινό παρανομαστή: προσπαθούν να συμπυκνώσουν τα απόβλητα, απομακρύνοντας το περιεχόμενο νερό, με σκοπό την ελάττωση του όγκου τους και διακρίνονται σε τρεις διεργασίες: Τις φυσικο-θερμικές διεργασίες, τις χημικο-θερμικές και τη λίμναση. Οι θερμικές διεργασίες, συνήθως, αποτελούν μέρος ενός ολοκληρωμένου συστήματος επεξεργασίας των OMWW (ES2024369, 1992; ES2084564, 1996). Η ξήρανση του πυρήνα ή των λασπωδών υπολειμμάτων αποτελεί προϋπόθεση για την εξαγωγή του λαδιού, που περιέχεται σ' αυτά, με εκχύλιση, ή την παραγωγή κομποστάς ή ενεργού άνθρακα ή βιοπολυμερών κ.ά.

Λίμναση (lagooning)

Η αποθήκευση των OMWW σε μεγάλες αβαθείς ανοικτές λίμνες (εξατμισιοδεξαμενές) έχει σκοπό την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας για την εξάτμιση του περιεχόμενου σε αυτά νερού. Επιπλέον στις δεξαμενές αυτές επιτυγχάνεται και μερική αποδόμηση του οργανικού περιεχόμενου των OMWW μέσω αργών φυσιολογικών βιολογικών διεργασιών. Η διαδικασία αυτή απαιτεί έναν χρόνο παραμονής 7-8 μήνες όσος είναι χρόνος μεταξύ δύο ελαιοκομικών περιόδων.

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά, για την διαχείριση των OMWW, σε μερικές χώρες όπως η Ελλάδα. Η μέθοδος αυτή είναι η πιο απλή από όλες τις τεχνικές και αξιοποιεί δύο τεχνικές: την τεχνική της εξάτμισης και την τεχνική της εδαφικής διήθησης (Escolano Bueno, 1975). Την δεκαετία του 1970 χρησιμοποιήθηκε, η τεχνική αυτή, πάρα πολύ στην Ισπανία και μάλιστα στην περιοχή του ποταμού Γκουαλνταγκιβίρ όπου εγκαταστάθηκαν περίπου 1000 εξατμισιοδεξαμενές (Cabrera *et al.*, 1984).

Τα βασικά περιβαλλοντικά προβλήματα που παρουσιάστηκαν συνοψίζονται στα παρακάτω: δημιουργήθηκαν σημαντικά προβλήματα δυσοσμίων σε μεγάλες εκτάσεις γύρω από τις λίμνες, ο χρόνος δεν επαρκεί για την εξάτμιση των αποβλήτων ιδιαίτερα όταν τα απόβλητα προέρχονται από ελαιοτριβεία τριών φάσεων, εδαφικές διαρροές δημιουργούν προβλήματα ρύπανσης στον υδροφόρο ορίζοντα της περιοχής, η παραμένουσα λάσπη συνεχίζει να έχει τα ίδια περίπου

προβλήματα με την διαχείριση των OMWW, και τέλος απαιτούνται τεράστιες εκτάσεις μακριά από κατοικημένες περιοχές που είναι δύσκολο να βρεθούν (Cabrera *et al.*, 1996)

1.3.3. Φυσικό - θερμικές διεργασίες

Αυτές περιλαμβάνουν την εξάτμιση και την απόσταξη κατά τις οποίες παράγονται δύο προϊόντα: ένα πτητικό προϊόν αποτελούμενο από νερό και VOCs (Volatile Organic Compounds) και ένα συμπυκνωμένο διάλυμα «μελάσα» ή μία συμπυκνωμένη «πάστα». Αυτές οι διεργασίες επιτυγχάνουν μεγάλη μείωση του COD και BOD₅ αλλά απαιτούν συνήθως ένα ακόμα περαιτέρω στάδιο για να ολοκληρωθεί η επεξεργασία του αρχικού αποβλήτου π.χ. ένα βιολογικό στάδιο (ES2024369, 1992).

Η εξάτμιση διαφέρει από την απόσταξη στο ότι το πτητικό ρεύμα που παράγεται αποτελείται από περισσότερα του ενός πτητικά συστατικά για τα οποία καμία προσπάθεια δεν γίνεται για τον διαχωρισμό τους. Κατά την εξάτμιση τα OMWW διαχωρίζονται σε δύο προϊόντα: ένα υπόλειμμα που αποτελείται από μη πτητικές οργανικές ενώσεις και ανόργανα άλατα και ένα συμπύκνωμα που αποτελείται από νερό και πτητικές οργανικές ενώσεις. Η εξάτμιση ελαττώνει κατά 70-75% τον όγκο των OMWW και το COD κατά 90% (Di Giacomo *et al.*, 1991). Αυτό μπορεί να γίνει εύκολα χρησιμοποιώντας τον υπάρχοντα εξοπλισμό μιας βιομηχανίας και αριστοποιώντας την διαδικασία της εξάτμισης ανάλογα με την ποιότητα του νερού που θέλουμε να παραλάβουμε ώστε αυτό να ανακυκλώνεται. Το υπόλειμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ζωοτροφή ή σαν λίπασμα ή να προωθηθεί σε διαδικασία απόσταξης. Το συμπύκνωμα, στη περίπτωση των OMWW, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν νερό πλύσης στο ελαιοτριβείο.

1.3.4. Ανεπίστρεπτες Χημικό-θερμικές διεργασίες

Αυτές είναι η καύση και η πυρόλυση. Είναι οι πιο ριζοσπαστικές τεχνικές που πλέον αποκλείουν την περαιτέρω αξιοποίηση των αποβλήτων που παράγονται από ένα ελαιοτριβείο. Και οι δυο τεχνικές χρησιμοποιούνται για την αποδόμηση τόσο των συμπυκνωμάτων των OMWW όσο και του πυρήνα. Είναι συμπληρωματικές τεχνικές των άλλων μεθόδων επεξεργασίας. Εντούτοις, εξ' αιτίας των προβλημάτων που δημιουργούν στο περιβάλλον με την εκπομπή τοξικών αέριων ρύπων, απαιτούν μεγάλη κατανάλωση ενέργειας, ακριβά συστήματα καύσης/πυρόλυσης, καθώς και πρόσθετη ενέργεια για τη μεταφορά των αποβλήτων από το ελαιοτριβείο στο χώρο αποτέφρωσης. Όπως έχει αναφερθεί, οι χημικο-θερμικές διεργασίες μπορούν να συνεργαστούν ή με μία μονάδα εξάτμισης ή με έναν βιολογικό σύστημα επεξεργασίας.

Καύση

Η πλήρης καύση (αποτέφρωση, απευθείας καύση) είναι μία ταχύτατη χημική αντίδραση του υποστρώματος με το οξυγόνο η οποία παράγει διοξείδιο του άνθρακα, νερό και θερμότητα. Η καύση αποτελεί μία διαδεδομένη τεχνική για την διάθεση αποβλήτων, αλλά στην περίπτωση των ΟΜWW το πρόβλημα είναι ότι αυτά περιέχουν 80-83% νερό και επομένως αδυνατούν να συντηρήσουν την καύση χωρίς προηγουμένως να ξηραθούν. Επομένως η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για συμπυκνωμένα παράγωγα των ΟΜWW τα οποία θα μπορούσαν να αυτοσυντηρήσουν την καύση. Άλλο πρόβλημα είναι η εποχιακή αναγκαιότητα λειτουργίας του καυστήρα. Αν αυτός πρέπει να λειτουργεί όλο το έτος τότε πρέπει να τροφοδοτείται και με άλλα καύσιμα.

Πυρόλυση

Πυρόλυση είναι η θερμική αποδόμηση μιας οργανικής ύλης απουσία οξυγόνου. Η πυρόλυση χρησιμοποιείται κυρίως σε συμπυκνώματα των ΟΜWW ή/και σε πυρήνα. (3POMW ή 2POMW).

Το συμπυκνωμένο οργανικό προϊόν που προκύπτει από μία διεργασία εξάτμισης των ΟΜWW, μπορεί να αποδομηθεί μερικώς από μία διαδικασία πυρόλυσης. Παράγονται αέρια προϊόντα, με αξιόλογη θερμογόνο δύναμη, τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας. Επίσης παράγεται ένα ανθρακούχο προϊόν (charcoal) το οποίο έχει ενσωματώσει τα ανόργανα συστατικά των ΟΜWW (5-10%) και το οποίο μπορεί να διατεθεί στο εμπόριο διότι έχει κάποια εμπορική αξία. Το προϊόν αυτό όπως και το πυρηνόξυλο μπορούν να προωθηθούν στην αγορά σαν πρώτη ύλη για παραγωγή ενεργού άνθρακα, μία νέα προοπτική αξιοποίησης των παραπροϊόντων της παραγωγής ελαιολάδου. Οι αντιδράσεις της πυρόλυσης είναι έντονα εξώθερμες και η περίσσεια της παραγόμενης θερμικής ενέργειας μπορεί να αξιοποιηθεί για την μερική εξάτμιση των ΟΜWW και παραλαβή σχεδόν καθαρού νερού ικανοποιητικού για την απόρριψή του στο περιβάλλον. (Di Giacomo et al., 1991)

1.3.5. Φυσικοχημικές διεργασίες

Στις διεργασίες αυτές χρησιμοποιούνται χημικά πρόσθετα με σκοπό την εξουδετέρωση των ΟΜWW, την κροκίδωσή των κolloειδών διασπορών τους, την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών τους με καθίζηση, την προσρόφηση οργανικών συστατικών τους, την χημική οξειδωσή τους και την απομάκρυνση ιόντων με ιοντοεναλλαγή.

Στα ΟΜWW περιέχονται σημαντικές ποσότητες κolloειδών διασπορών ένα μέρος των οποίων είναι βιοαποδομήσιμα (πηκτίνες, πρωτεΐνες κ.ά.) και τα υπόλοιπα είναι μη βιοαποδομήσιμα

(ταννίνες, έλαια κ.ά.). Τα βιοαποδομήσιμα κολλοειδή βρίσκονται συνήθως με τη μορφή αρνητικώς φορτισμένων υδρόφιλων μικκυλίων (Niaounakis *et al.*, 2004)

Εξουδετέρωση

Συνήθως η εξουδετέρωση επιτυγχάνεται με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε ένα pH 11 όπου έχει παρατηρηθεί ότι τα κολλοειδή αποσταθεροποιούνται και καθιζάνουν. Ελάττωση του pH στο 2 έως 4 επιτυγχάνεται με H_2SO_4 όπου παρατηρείται επιτάχυνση της υδρόλυσης και διάσπαση των ελαίων αλλά δεν έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον (Mitrakas *et al.*, 1996).

Κροκίδωση – Συσσωμάτωση - Καθίζηση

Κροκίδωση είναι η διαδικασία μερικής ή ολικής εξουδετέρωσης των φορτίων των μικκυλίων των κολλοειδών διασπορών. Συσσωμάτωση είναι η διαδικασία ένωσης των εξουδετερωμένων μικκυλίων σε σωματίδια μεγάλης κατά το δυνατόν διαμέτρου. Καθίζηση είναι η διαδικασία διαχωρισμού δια βαρύτητας των συσσωματωμάτων από την υγρή φάση. Η κροκίδωση επιτυγχάνεται με ιόντα δι- και τρι-σθενών μη τοξικών μετάλλων όπως ο Fe^{++} , το Ca^{++} και το Al^{+++} . Η γεφύρωση (συσσωμάτωση) των εξουδετερωμένων μικκυλίων επιτυγχάνεται με μία μεγάλη κατηγορία γραμμικών πολυμερών που ονομάζονται πολυηλεκτρολύτες. Ο βαρυτικός διαχωρισμός μπορεί να επιταχυνθεί είτε με διαδικασίες επίπλευσης με αέρα είτε με φυγοκέντριση.

Η χρήση του ασβέστη σαν μέσου εξουδετέρωσης αλλά ταυτόχρονα και σαν μέσου κροκίδωσης και συσσωμάτωσης είναι πολύ διαδεδομένη στην επεξεργασία των ΟΜWW ιδιαίτερα στην Ελλάδα (GR8770652). Αυξάνοντας το pH στο 12 με ασβέστη παρατηρήθηκε μία ελάττωση του COD κατά 63-95% και μία ελάττωση των φαινολικών ενώσεων κατά 28% (Aktas *et al.*, 2001). Οι Tsonis *et al.* (1987) διαπίστωσαν πως το άριστο pH με την προσθήκη ασβέστη είναι 11+/- 0,5 το οποίο επιτυγχάνεται με 10 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ όπου παρατηρείται, μέσα σε 12 ώρες, μείωση του COD κατά 55% και του χρώματος κατά 70%. Η μεγάλη ελάττωση του COD οφείλεται στην κροκίδωση των κολλοειδών διασπορών καθώς και την προσρόφηση των σχηματιζόμενων σωματιδίων στα αδιάλυτα μόρια του υδροξειδίου του ασβεστίου που σχηματίζεται και τα συμπαρασύρει στην καθίζησή του. Εάν όμως επιχειρήσουμε να ελαττώσουμε το pH τότε η καθιζάνουσα οργανική κολλοειδής διασπορά αποσταθεροποιείται και επαναδιαλύεται. Αυτό οφείλεται στις πηκτίνες που περιέχονται στα ΟΜWW (Tsonis *et al.*, 1987).

Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μία φυσικοχημική μέθοδος κατά την οποία διαλυτά οργανικά μόρια αποχωρίζονται από την υγρή φάση και προσκολλούνται στην επιφάνεια ενός στερεού (προσροφητικό μέσον). Το προσροφητικό μέσον διαθέτει, σε όλη τη μάζα του, πόρους, η διάμετρος των οποίων είναι ολίγα μικρά έτσι ώστε, σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα, προσπαθώντας η διεπιφάνεια του στερεού να ελαττώσει την επιφανειακή της ενέργεια, στην επιφάνεια του προσροφητικού, σχηματίζονται φορτία. Με τη σειρά του το σύστημα στερεού – υγρού προσπαθώντας να σταθεροποιηθεί περαιτέρω προκαλεί την έλξη διαλυτών μορίων αντιθέτου φορτίου στις οπές του προσροφητικού και έτσι αυτά διαχωρίζονται από την υγρή φάση. Η προσρόφηση δεν λαμβάνει χώρα μόνο στην επιφάνεια του προσροφητικού, αλλά, μέσω των πόρων του, σε όλη τη μάζα του. Η χωρητικότητα του προσροφητικού εξαρτάται από την ειδική επιφάνειά του. Ένα από τα πλέον διαδεδομένα προσροφητικά είναι ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος, ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής του, διαθέτει ειδική επιφάνεια 500 – 1500 m²/g.

Γενικά η χρήση του ενεργού άνθρακα είναι μία δαπανηρή μέθοδος επειδή ο ενεργός άνθρακας δεν αναγεννάται και η αγορά του έχει υψηλό κόστος. Επί πλέον απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι επαφής και κατόπιν το μίγμα δύσκολα διαχωρίζεται (απαιτείται κροκίδωση - συσσωμάτωση - καθίζηση). Αξιοσημείωτο είναι ότι το πυρηνόξυλο, προϊόν που προκύπτει μετά την ξήρανση του πυρήνα και εκχύλιση του με εξάνιο, αποτελεί άριστη πρώτη ύλη για την παραγωγή ενεργού άνθρακα (Mameri *et al.*, 2000; Moreno-Castilla *et al.*, 2001; Galiatsatou *et al.*, 2001, 2002).

Χημική οξείδωση

Τα οξειδωτικά αντιδραστήρια που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι: οξυγόνο, παράγωγα οξυγόνου (όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου), χλώριο, παράγωγα χλωρίου (χλωρίνη, οξείδια του χλωρίου, χλωράσβεστος, υποχλωριώδες κάλιο ή νάτριο, χλωρικό νάτριο) και υπερμαγγανικό κάλιο ή μίγματα των προαναφερομένων. Τα αντιδραστήρια αυτά χρησιμοποιούνται σε διάφορα στάδια προ- ή μετά- επεξεργασίας των ΟΜWW (GR88100203, 1989; ES2009267, 1989; W09211206, 1992).

Η χρήση του όζοντος γίνεται συνήθως για την αποστείρωση του νερού. Η χρήση του στην επεξεργασία των αποβλήτων βασίζεται, θεωρητικά, στην ιδιότητά του να αφήνει άθικτους τους υδατάνθρακες και τις πρωτεΐνες, συστατικά ευκόλως βιοαποικοδομήσιμα, και να διασπά τους διπλούς δεσμούς των φαινολικών ενώσεων. Έτσι ενώ δεν παρατηρείται ουσιαστική ελάττωση

του COD, εντούτοις το απόβλητο γίνεται πλέον πιο επιδεκτικό στην βιολογική αποδόμηση δηλαδή λιγότερο τοξικό. Επί πλέον, επειδή τα χρώματα στα φυτικά εκχυλίσματα οφείλονται σε ενώσεις που περιέχουν διπλούς και τριπλούς δεσμούς άνθρακα, η χρήση όζοντος συμβάλλει στον αποχρωματισμό των αποβλήτων (Maestro-Duran et al. 1991).

Προωθημένες Διεργασίες οξείδωσης (AOPs)

Οι AOPs αφορούν διεργασίες παραγωγής ριζών υδροξυλίου. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου όμως οι διεργασίες που έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των OMWW είναι οι παρακάτω:

- Φωτόλυση O_3 ή H_2O_2
- Φωτοκατάλυση
- Αντιδράσεις Fenton
- Υγρή οξείδωση
- Ηλεκτρολυτική οξείδωση

Φωτόλυση του O_3 και του H_2O_2

Η φωτόλυση του O_3 και του H_2O_2 με σκοπό την παραγωγή ριζών υδροξυλίου επιτυγχάνεται με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) σε μήκος κύματος 352 nm. Με αυτή ασχολήθηκαν οι Benitez et al. 1996a οι οποίοι μελέτησαν την αποδόμηση τεσσάρων φαινολικών ενώσεων (καφεϊκού, παρακουμαρικού, συριγκιλικού και βανιλινικού οξέος) τα οποία περιέχονται στα OMWW και διαπίστωσαν ότι είναι σημαντικά ταχύτερη συγκρινόμενη με την οξείδωση είτε μόνο με το O_3 ή με το H_2O_2 είτε μόνο με τις ακτίνες UV. Συγκρινόμενη με άλλες μεθόδους AOPs έχει μικρότερη απόδοση αλλά είναι γρηγορότερη. Επίσης συμπέραναν ότι η απόδοση στην αποδόμηση των φαινολικών ενώσεων στα απόβλητα OMWW του συνδυασμού H_2O_2/UV είναι μικρότερη από αυτή του συνδυασμού O_3/UV . Το μειονέκτημα της οξείδωσης με φωτόλυση του O_3 ή του H_2O_2 είναι ότι απαιτεί ειδική πηγή UV και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ηλιακό φως (Benitez et al. 1996a).

Φωτοκατάλυση

Κατά την φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται μία πηγή UV και ένας καταλύτης που μπορεί με την χρήση της ενέργειας του UV να παράγει ρίζες υδροξυλίου από την διάσπαση του νερού. Ο πλέον συνηθισμένος φωτοκαταλύτης είναι το TiO_2 .

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση, με TiO_2 (68-100 m^2/g), χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των OMWW μετά από μικροδιήθηση τους (Vigokai Cagliari, 1999).

Αντιδραστήρια Fenton

Η οξειδωτική διεργασία Fenton είναι μια μέθοδος χημικής οξείδωσης και κροκίδωσης οργανικών ενώσεων. Πραγματοποιείται με προσθήκη στο απόβλητο μίγματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και θεικού σιδήρου (FeSO_4) (αντιδραστήριο Fenton). Για την οξειδωτική διεργασία Fenton θα αναφερθούμε εκτενώς στην συνέχεια.

Υγρή οξείδωση

Είναι μία μέθοδος οξείδωσης κατά την οποία ένα οργανικό υγρό απόβλητο τίθεται σε αντιδραστήρα παρουσία οξυγόνου σε πίεση από 10 έως 220 bar και θερμοκρασία 120-330 °C. Στις συνθήκες αυτές παράγονται ρίζες υδροξυλίου οι οποίες οξειδώνουν τον οργανικό άνθρακα παράγοντας ως τελικά προϊόντα CO_2 και νερό. Η αντίδραση είναι εξώθερμη και ανάλογα με την ποσότητα του οργανικού άνθρακα που περιέχεται στο απόβλητο η αντίδραση θα μπορούσε να είναι αυτοθερμαινόμενη. Επειδή η οξείδωση δεν είναι πλήρης, συνιστάται μετά την υγρή οξείδωση να χρησιμοποιείται και μία βιολογική μέθοδος αποδόμησης ώστε να επιτευχθούν οι απαιτήσεις απόρριψης.

Αποτελέσματα υγρής οξείδωσης των OMWW παρουσιάζονται από τους Mantzavinos et al. (1996 a-b). Από τα αποτελέσματα αυτά διαπιστώθηκε ότι απαιτείται σημαντικός χρόνος παραμονής των OMWW στον αντιδραστήρα για μία ικανοποιητική απόδοση, ότι δημιουργούνται ποσοτικά και ποιοτικά πολλοί αέριοι ρυπαντές και τέλος ότι η απαιτούμενη ενέργεια είναι μεγάλη καθιστώντας την υγρή οξείδωση μη βιώσιμη τεχνική για την επεξεργασία των OMWW.

Ηλεκτροχημική οξείδωση

Σε ηλεκτρολυτικά κελιά όπου για κάθοδο χρησιμοποιείται ατσάλι, για άνοδο χρησιμοποιούνται SnO_2 , PbO_2 , Pt ή Pt/Ti και για ηλεκτρολύτη διάλυμα NaCl ή Na_2SO_4 , με την εφαρμογή τάσης συνεχούς ρεύματος, δημιουργούνται στην επιφάνεια της ανόδου ρίζες υδροξυλίου με μηχανισμούς που έχουν περιγράψει οι Comninellis et al. (1991) και Vlyssides et al. (1999).

1.3.6.Βιολογικές διεργασίες

Οι βιολογικές διεργασίες χρησιμοποιούν τους μικροοργανισμούς για να αποδομήσουν τις οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στα ΟΜWW. Το είδος των μικροοργανισμών που δραστηριοποιούνται εξαρτάται από τις συνθήκες συγκέντρωσης του οξυγόνου που επικρατούν κατά τις βιολογικές διεργασίες. Έτσι οι βιολογικές διεργασίες χωρίζονται σε αναερόβιες και αερόβιες. Η αναερόβια διεργασία χρησιμοποιείται για αποδόμηση υψηλών συγκεντρώσεων οργανικής ύλης, ενώ η αερόβια χρησιμοποιείται σε αραιότερα διαλύματα ή σε διεργασίες τελικής επεξεργασίας προ της διάθεσης του αποβλήτου στο περιβάλλον.

Τα ΟΜWW περιέχουν συστατικά (φαινολικές ενώσεις) τα οποία παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών· επομένως για την αποτελεσματική βιολογική αποδόμηση των ΟΜWW πρέπει να επιλεγούν οι κατάλληλες καλλιέργειες ή να «σχεδιαστούν» νέες που θα αντέχουν στις τοξικότητες του υποστρώματος. Γενικά οι βιολογικές διεργασίες αποδόμησης, ιδιαίτερα οι αναερόβιες, είναι φτηνότερες από τις φυσικο-χημικές διεργασίες.

α) Αναερόβιες διεργασίες

Η αναερόβια χώνευση αποτελείται από πλήθος μικροβιολογικών διεργασιών οι οποίες μετατρέπουν, με μία αλληλουχία βιοαντιδράσεων, τις οργανικές ενώσεις σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Σε αντίθεση με την αερόβια αποδόμηση, στην αναερόβια χώνευση λαμβάνουν μέρος μόνο βακτήρια.

Η αναερόβια διεργασία αποτελείται από τρεις κύριες διεργασίες: την υδρόλυση, την οξυγένεση και την μεθανογένεση. Κατά την υδρόλυση, ένα σύμπλεγμα βακτηρίων διασπούν τα οργανικά μεγαλομόρια (πρωτεΐνες, κυτταρίνες, λιγνίνη και λιπίδια) σε διαλυτά μονομερή μόρια όπως σε αμινοξέα, σε απλά σάκχαρα, σε γλυκερόλη και σε λιπαρά οξέα τα οποία διαθέτουν απ' ευθείας στο επόμενο στάδιο. Η υδρόλυση προκαλείται από εξωένζυμα που παράγουν τα βακτήρια όπως είναι κυτταρινάσες, πρωτεϊνάσες και λιπάσες. Η οξυγένεση περιλαμβάνει διεργασίες ζύμωσης και αναερόβιας οξείδωσης (β-οξείδωση), η οποία πραγματοποιείται από οξυγενή και οξικογενή βακτήρια. Τα οξυγενή βακτήρια μετατρέπουν τις πολύπλοκες οργανικές ενώσεις σε απλούστερα πτητικά λιπαρά οξέα. Τα οξικογενή βακτήρια μετατρέπουν τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες σε οξικό οξύ, σε υδρογόνο και σε διοξείδιο του άνθρακα. Το οξικό οξύ στη συνέχεια χρησιμοποιείται από τα μεθανογενή βακτήρια για την παραγωγή μεθανίου στη διαδικασία της μεθανογένεσης. Τα μεθανογενή βακτήρια αποτελούνται από θετικά και αρνητικά κατά gram βακτήρια με μεγάλη ποικιλία σχημάτων.

Η αναερόβια χώνευση επηρεάζεται από την θερμοκρασία, τον χρόνο παραμονής, το pH, την μερική πίεση του υδρογόνου, την χημική σύσταση του υποστρώματος και τέλος από τα τοξικά συστατικά που περιέχονται στο υπόστρωμα. Ανάλογα με τη θερμοκρασία που επικρατεί κατά την αναερόβια χώνευση, η τελευταία διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες: στην ψυχρόφιλη (<20 °C), την μεσόφιλη (25-40 °C) και την θερμόφιλη (50-65 °C). Η θερμόφιλη αναερόβια χώνευση είναι η πλέον αποτελεσματική διότι αυτή εξολοθρεύει και κάθε παθογόνο μικροοργανισμό. Μειονέκτημά της είναι η μεγαλύτερη ευαισθησία της στα τοξικά συστατικά. Από όλη την αλληλουχία των βιοαντιδράσεων της αναερόβιας αποδόμησης οι πιο ευαίσθητες είναι αυτές τις οξικογένεσης και της μεθανογένεσης που επηρεάζονται πολύ από τις μεταβολές της θερμοκρασίας. Η αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνει τον ρυθμό μέγιστης αφομοίωσης του υποστρώματος και αυξάνει τον συντελεστή ημικορεσμού.

Οι διατιθέμενες τεχνολογίες αναερόβιας χώνευσης περιλαμβάνουν:

- Αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας πλήρους ανάδευσης (CSTR)
- Αντιδραστήρες με επιστροφή τη βιομάζας (contact reactors)
- Αντιδραστήρες ανοδικής ροής μέσω κλίνης βιομάζας (UASB)
- Αναερόβια βιόφιλτρα (ανοδικής ροής και καθοδικής ροής)
- Αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης (διαστελόμενης ή μη)
- Αναερόβια χώνευση δύο σταδίων όπου διαχωρίζονται οι διεργασίες οξυγένεσης από τις διεργασίες μεθανογένεσης
- Αντιδραστήρες διαδοχικής υπερχειλίσης (Anaerobic baffled reactor, ABR).

Η αναερόβια χώνευση είναι η πλέον διερευνημένη τεχνική που εφαρμόστηκε για την αποδόμηση των ΟΜWW και αυτό διότι η αναερόβια χώνευση είναι η πλέον ενδεδειγμένη τεχνική για βιώσιμη οικονομικά αποδόμηση αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο όπως είναι τα απόβλητα των ελαιοτριβείων. Επιπλέον έχει τα εξής πλεονεκτήματα: απαιτεί χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, παράγει ένα καύσιμο αέριο το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί και να ελαττώσει περισσότερο το κόστος επεξεργασίας και τέλος παράγει μικρές ποσότητες βιομάζας σαν παραπροϊόν της διεργασίας. Από την άλλη πλευρά όμως είναι μία αργή διεργασία με μεγάλη αστάθεια λόγω αυξημένης ευαισθησίας των μεθανογενών βακτηρίων στις τοξικότητες του υποστρώματος (Fiestas et al., 1981 a-b).

Διάθεση σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.)

Τα ΧΥΤΑ είναι μεγάλοι χωνευτήρες αναερόβιας χώνευσης αστικών απορριμμάτων. Οι αναερόβιες διεργασίες είναι ανεξέλεγκτες και γι' αυτό το λόγο είναι αργές και όχι πολύ αποδοτικές. Θα μπορούσαν τα ΟΜWW να τροφοδοτηθούν σε έναν τέτοιο χωνευτήρα.

Σε πολύ ξηρά κλίματα ενδείκνυται η τροφοδοσία των χωματερών με ΟΜWW γιατί έτσι διατηρείται και η κατάλληλη υγρασία του ΧΥΤΑ για αποτελεσματική χώνευση των απορριμμάτων (Rozzi και Malpei, 1996). Είναι πασιφανές ότι για την κατάλληλη διαβροχή των ΧΥΤΑ με ΟΜWW πρέπει να αποθηκεύονται όλη η ετήσια παραγωγή των ΟΜWW, προ της τροφοδοσίας τους, σε μεγάλες δεξαμενές συλλογής, έτσι ώστε να μπορούν να τροφοδοτούν τα ΧΥΤΑ όλο το έτος.

β) Αερόβια βιολογική επεξεργασία των ΟΜWW

Η αερόβια βιολογική διαδικασία είναι μία διεργασία αποδόμησης που έχει ως προϋπόθεση την παρουσία αερόβιων μικροοργανισμών, την διάθεση ικανοποιητικής ποσότητας οξυγόνου και ικανοποιητικές ποσότητες θρεπτικού υποστρώματος. Σε μία αερόβια διεργασία, δύο ζητήματα πρέπει να διευκρινιστούν: το πρώτο είναι εάν η διεργασία περιλαμβάνει μόνο βακτηριακή καλλιέργεια, ή πολυκαλλιέργεια με βακτήρια και πρωτόζωα και δεύτερον ποια τεχνολογία θα χρησιμοποιηθεί για να επιτευχθεί ο επιδιωκόμενος σκοπός.

Οι αερόβιες τεχνολογίες περιλαμβάνουν:

- Βιόφιλτρα (trickling filter ή biofilm filter ή fixed-bed)
- Συστήματα ενεργού ιλύος
- Βιοδίσκους (rotating biological contactor (RBC))
- Οξειδωτικές τάφρους
- Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (sequencing batch reactors (SBR)) και
- Ελεγχόμενους υγροβιότοπους.

Βιόφιλτρα

Τα βιόφιλτρα είναι δεξαμενές που είναι γεμισμένες με ένα αδρανές πληρωτικό υλικό μεγάλης ειδικής επιφάνειας όπου οι μικροοργανισμοί επικάθονται και έτσι ακινητοποιούνται φτιάχνοντας μία βιολογική στοιβάδα (biofilm). Το πληρωτικό υλικό μπορεί να αποτελείται από πέτρες έως ειδικά πλαστικά. Οι μικροοργανισμοί τρέφονται με τα οργανικά συστατικά που περιέχει το υγρό απόβλητο το οποίο διαρρέει στάγδην το πληρωτικό υλικό. Η απόδοση του βιόφιλτρου εξαρτάται

από την συνολική επιφάνεια επαφής των μικροοργανισμών με το υγρό απόβλητο, καθώς και την αποτελεσματική μεταφορά οξυγόνου στις βιολογικές διεργασίες. Το απόβλητο διασπείρεται στην επιφάνεια του βιόφιλτρου και συλλέγεται σαν στραγγίσμα από τον πυθμένα. Η ροή του υγρού, πάνω στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού, πρέπει να είναι ικανοποιητική ώστε από την μία να επιτρέπει την κατ' αντιρροή την ροή του αέρα και κατά δεύτερον να διατηρεί την βιολογική στοιβάδα σε σταθερό πάχος παρασέρνοντας την περίσσεια βιολογική μάζα που παράγεται, ζωντανή ή νεκρή, στα στραγγίσματα. Τα στραγγίσματα οδηγούνται σε δεξαμενή καθίζησης όπου διαχωρίζεται η λάσπη από το επεξεργασμένο απόβλητο.

Η τεχνολογία των βιοφίλτρων έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των ΟΜWW. Αν τα ΟΜWW περιέχουν αιωρούμενα στερεά, αυτά πρέπει να απομακρύνονται με κατάλληλη προεπεξεργασία, ώστε να αποφεύγεται το «βούλωμα» του βιόφιλτρου. Επειδή η παραγωγή των ΟΜWW είναι εποχιακή και επειδή η οικοδόμηση της βιολογικής στοιβάδας είναι βραδεία, η τεχνολογία των βιοφίλτρων δεν ενδείκνυται για την επεξεργασία των ΟΜWW (Bertin et al., 2001).

Συστήματα ενεργού ιλύος

Τα συστήματα ενεργού ιλύος είναι τα πλέον διαδεδομένα για την σταθεροποίηση αποβλήτων που περιέχουν οργανικό φορτίο. Τα συστήματα αυτά αποτελούνται από αερόβιους αντιδραστήρες όπου η συγκέντρωση των μικροοργανισμών ελέγχεται σε επιθυμητά επίπεδα. Οι μικροοργανισμοί σχηματίζουν με τα αιωρούμενα στερεά βιο-συσσωματώματα τα οποία αιωρούνται εντός του αντιδραστήρα (ενεργός ιλύς) είτε με μηχανικά μέσα ανάδευσης είτε με συστήματα αερισμού τα οποία και τροφοδοτούν την απαραίτητη ποσότητα οξυγόνου για τις βιοαντιδράσεις. Το αιώρημα της ενεργού ιλύος στο απόβλητο ονομάζεται «ανάμικτο υγρό» και το οποίο μετά τον βιοαντιδραστήρα οξειδωσης οδηγείται σε μία δεξαμενή ηρεμίας (καθίζησης). Στη δεξαμενή καθίζησης διαχωρίζεται η ενεργός ιλύς από την κύρια μάζα του επεξεργασμένου αποβλήτου. Κατόπιν μέρος της ενεργού ιλύος απορρίπτεται (περίσσεια λάσπης) και το υπόλοιπο επιστρέφει στον αερόβιο αντιδραστήρα. Με τον τρόπο αυτό ελέγχεται η συγκέντρωση της ενεργού ιλύος στο επιθυμητό επίπεδο. Η λειτουργία αυτή, δηλαδή ο έλεγχος της συγκέντρωσης της ενεργού ιλύος εντός του αερόβιου αντιδραστήρα, μέσω της ρύθμισης του ποσοστού απόρριψης και επιστροφής της μετά τον διαχωρισμό της στη δεξαμενή καθίζησης, αποτελεί την σπουδαιότερη παράμετρο σχεδιασμού τέτοιων συστημάτων.

Τα ΟΜWW περιέχουν τοξικές ουσίες (πολυφαινολικές ενώσεις) οι οποίες παρεμποδίζουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών και επομένως τα συστήματα ενεργού ιλύος για να λειτουργήσουν πρέπει τα ΟΜWW να αραιωθούν με άλλα βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα σε βαθμό που θα καταστούν και αυτά βιοαποδομήσιμα. Κατάλληλα για αραιώση απόβλητα αποτελούν τα αστικά λύματα. Η αραιώση πρέπει να είναι μεγάλη ώστε να καταστούν τα ΟΜWW μη τοξικά και συνήθως τα ελαιοτριβεία βρίσκονται σε περιοχές όπου υπάρχει μικρή αστική δραστηριότητα. Επομένως, για την εφαρμογή της τεχνικής της αραιώσης των ΟΜWW και της συνεπεξεργασίας τους με αστικά λύματα σε συστήματα ενεργού ιλύος συνήθως απαιτείται ένα πρόσθετο κόστος για τη μεταφορά των ΟΜWW (Perrone, 1983; EP 520239).

Βιοδίσκοι (Rotating Biological Contactor, RBC)

Οι βιοδίσκοι είναι μία παραλλαγή των βιοφίλτρων. Στους βιοδίσκους οι μικροοργανισμοί επικάθονται σε περιστρεφόμενους δίσκους οι οποίοι είναι περίπου κατά το μισό βυθισμένοι στο απόβλητο και καθώς περιστρέφονται, η βιολογική μάζα έρχεται σε επαφή διαδοχικά με το απόβλητο και κατόπιν με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Έτσι επιτυγχάνεται τόσο η απομείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου όσο και η ικανοποιητική οξυγόνωση της βιομάζας. Τα συστήματα αυτά είναι αντικοινομικά όταν με αυτά πρέπει να επιτευχθεί η επεξεργασία μεγάλων υδραυλικών ή οργανικών φορτίων.

Οξειδωτικοί τάφροι

Το σύστημα αυτό αποτελείται από μία κυκλική τάφρο μικρού βάθους όπου το απόβλητο έρχεται σε επαφή με την βιολογική μάζα συστήματος που ανακυκλοφορεί το ανάμικτο υγρό γύρω-γύρω εντός της τάφρου. Το πλεονέκτημα αυτού του συστήματος είναι ότι με τον τρόπο αυτό το ανάμικτο υγρό οξυγονώνεται με φυσικό τρόπο από την επαφή του με την ατμόσφαιρα και επομένως το κόστος αερισμού ελαττώνεται σημαντικά. Το σύστημα κυκλικής κίνησης του υγρού αποτελείται από μία επιφανειακή περιστρεφόμενη βούρτσα (επιφανειακός αεριστήρας) η οποία εγκαθίσταται εγκάρσιως της τομής της τάφρου έτσι ώστε ένα μέρος της να βρίσκεται εντός του υγρού και με την περιστροφή της να μεταφέρει την κίνηση στη μάζα του υγρού ώστε αυτή να περιστρέφεται εντός της τάφρου. Η βούρτσα αυτή ταυτόχρονα συμβάλλει για την οξυγόνωση του υγρού με το να εκτοξεύει μέρος του υγρού στην ατμόσφαιρα εν ήδη σταγονιδίων. Όσο βαθύτερη είναι η τάφρος τόσο σπουδαιότερο ρόλο παίζει η βούρτσα για την οξυγόνωση του ανάμικτου υγρού. Το σύστημα αυτό είναι μία παραλλαγή της ενεργού ιλύος. Αυτό το σύστημα δεν έχει ακόμα δοκιμαστεί στα ΟΜWW.

Αερόβιοι Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (Sequencing Batch Reactors, SBR)

Τα συστήματα SBR είναι μία παραλλαγή του συστήματος ενεργού ιλύος όμως οι διάφορες επί μέρους λειτουργίες του, στην περίπτωση των SBR, γίνονται σταδιακά με κάποια ακολουθία και σε διαλείπον έργο.

Το κύριο πλεονέκτημα των SBR είναι ότι με τα συστήματα αυτά μπορεί να επιτευχθούν πολύ μικρές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου στην έξοδο και ενδείκνυται η εφαρμογή τους όταν η απαιτήσις εξόδου του επεξεργασμένου αποβλήτου είναι πολύ αυστηρές. Άλλο πλεονέκτημα αυτού του συστήματος είναι ότι απαιτείται μικρότερος χώρος απ' ότι στα αντίστοιχα συστήματα ενεργού ιλύος και είναι εύκολο να επεκταθούν όταν το απαιτούν οι περιστάσεις. Επίσης έχουν μικρότερο κόστος κατασκευής και λειτουργίας. Όμως τα συστήματα αυτά είναι πιο πολύπλοκα στη λειτουργία τους και έχουν μικρότερες δυνατότητες ελέγχου όταν υπάρχουν συνεχείς μεταβολές των υδραυλικών και οργανικών φορτίων του εισερχόμενου αποβλήτου.

Τα κλασικά αερόβια βιολογικά συστήματα επεξεργασίας των OMWW δεν έχουν αποδεκτά αποτελέσματα και αυτό οφείλεται στην παρουσία των φαινολικών ενώσεων που είναι κλασικοί παρεμποδιστές των αερόβιων βιολογικών δράσεων (Ragazzi και Veronese, 1982; Olori *et al*, 1990). Οι Ragazzi και Veronese (1989) αναφέρουν ότι η αντιμικροβιακή δράση των OMWW οφείλεται κυρίως στην παρουσία των tyrosol και hydroxytyrosol. Επίσης η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων καλίου στα OMWW παρεμποδίζει την αερόβια επεξεργασία.

Κομποστοποίηση

Η κομποστοποίηση είναι μία ελεγχόμενη αερόβια θερμόφιλη βιολογική επεξεργασία κατά την οποία οργανικά στερεά υποστρώματα σταθεροποιούνται παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και μικροβιακή μάζα. Οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες και μπορούν να συντηρούν τις απαραίτητες θερμοκρασίες σταθεροποίησης. Το προϊόν της κομποστοποίησης κατόπιν, σε ηπιότερες θερμοκρασίες, μετατρέπεται σε ένα χουμικής σύστασης προϊόν (Vlyssides *et al*, 1998, 1999, 1989, 1996, 2008; GR9700075, 2002). Κατά τη διεργασία της κομποστοποίησης η διατήρηση των θερμοκρασιών σε συνδυασμό με την παροχή σημαντικών ποσοτήτων αέρα για την διατήρηση των αερόβιων βιολογικών δράσεων δημιουργεί την αναγκαιότητα προσθήκης νερού, λόγω εξάτμισης, για τη διατήρηση της υγρασίας της κομποστοποίησης στα απαραίτητα επίπεδα (συνήθως από 30-45%). Η απαραίτητη υγρασία μπορεί να δοθεί στο σύστημα της κομποστοποίησης με απόβλητα όπως τα OMWW τα οποία συν-κομποστοποιούνται με τα στερεά οργανικά υποστρώματα.

Προβλήματα διαχείρισης των αποβλήτων των ελαιουργείων

Από τους πίνακες 1-1 και 1-2 δίδεται μια αρκετά σαφής εικόνα της ποιότητας των αποβλήτων των ελαιουργείων η οποία μπορεί να συνοψισθεί ως εξής:

- Τα απόβλητα είναι ιδιαίτερος βεβαρημένα, καθώς το βιοχημικό απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) παρουσιάζει πολύ υψηλές τιμές (40.000-80.000 ppm). Για να υπάρχει μια πιο καλή εικόνα για το πόσο βεβαρημένα είναι τα απόβλητα των ελαιουργείων, σημειώνεται ότι το BOD₅ των αστικών λυμάτων είναι γύρω στα 300-400 ppm, δηλαδή τα απόβλητα των ελαιουργείων είναι λίγες εκατοντάδες φορές πιο βεβαρημένα.
- Εκτός από το πολύ υψηλό BOD₅ θα πρέπει να σημειωθούν επίσης το πολύ υψηλό COD, τα πολλά αιωρούμενα στερεά και το ότι το pH προσεγγίζει όξινες τιμές (4-6).
- Παρουσιάζουν μεγάλη τοξικότητα για τα φυτά και τους υδρόβιους οργανισμούς, η οποία οφείλεται σε φαινολικές ενώσεις, οργανικά οξέα, ταννίνες κ.λ.π, ενώ παρατηρείται και υψηλός βαθμός αγωγιμότητας (8-23 mmhos/cm). Άξια αναφοράς είναι και η αυξημένη περιεκτικότητα σε χρωστικές (2-3 kg/m³), που αποτελούν ένα πολύτιμο σχετικά εμπορικό προϊόν αλλά και ίσως το πιο δύσκολα αποικοδομούμενο και απομακρυνόμενο συστατικό των αποβλήτων.

Γενικό συμπέρασμα λοιπόν είναι ότι το ρυπαντικό δυναμικό των αποβλήτων ελαιουργείων οφείλεται:

- Στις οργανικές ουσίες των οποίων η αποικοδόμηση απαιτεί μεγάλες ποσότητες οξυγόνου με αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης του στα νερά και την προβληματική συνέχιση της ζωής των υδρόβιων οργανισμών.
- Στο χαμηλό pH που διευκολύνει τη διάβρωση των ασβεστολιθικών πετρωμάτων και τη διείσδυση ως εκ τούτου των αποβλήτων στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες.
- Στην υψηλή περιεκτικότητα τους σε χρωστικές που δύσκολα βιοαποικοδομούνται.
- Στα πτητικά οργανικά οξέα και στις φαινολικές ενώσεις γνωστές για την φυτοτοξικότητά τους.

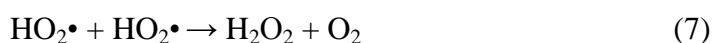
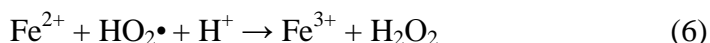
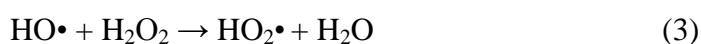
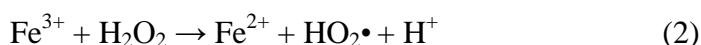
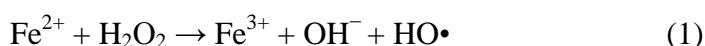
Όλα τα παραπάνω κατατάσσουν τα ελαιουργικά απόβλητα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ανάμεσα σε εκείνα με το υψηλότερο ρυπαντικό φορτίο που επί πλέον έχει τοξικά χαρακτηριστικά εξαιτίας των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται σε αυτά.

1.4. Χημική οξείδωση Fenton

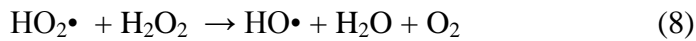
Οι αντιδράσεις Fenton και οι συναφείς τους περιλαμβάνουν αντιδράσεις υπεροξειδίων (συνήθως H_2O_2) με μεταλλικά ιόντα (συνήθως σιδήρου) όπου παράγονται διάφορες μορφές «ενεργού οξυγόνου» (κυρίως ριζών υδροξυλίου) ικανές να οξειδώσουν οργανικές και ανόργανες ενώσεις που παρευρίσκονται. Η ιστορία της χημείας Fenton αρχίζει το 1894, όταν ο Henry J. Fenton ανέφερε ότι το H_2O_2 θα μπορούσε να ενεργοποιηθεί από άλατα Fe^{2+} για την οξείδωση τρυγικού οξέως (Fenton, 1894). Στον αιώνα που πέρασε από τότε, οι αντιδράσεις Fenton έχουν αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον όσον αφορά τη εφαρμογή τους στην βιοχημεία, στη σύνθεση, στη χημεία των φυσικών υδάτων, και στην επεξεργασία των τοξικών αποβλήτων. Μία αναζήτηση στο διαδίκτυο των λέξεων "αντίδραση Fenton" αποδίδει πάνω από 2500 επιστημονικά άρθρα από το 1945 και μετά.

1.4.1.Μηχανισμός της αντίδρασης Fenton

Ο μηχανισμός που έχει προταθεί από τον Barb (1949, 1951a, 1951b) για την διάσπαση του H_2O_2 σε όξινο διάλυμα, στο σκοτάδι και απουσία οργανικής ουσίας, αποτελείται από την ακολουθία των αντιδράσεων 1-7. Αυτή η ακολουθία θα αναφέρεται ως θερμική αντίδραση Fenton, πράγμα που σημαίνει ότι οδηγείται από θερμική ενέργεια από το περιβάλλον και όχι από φωτοχημική ενέργεια. (Η θερμική ενέργεια δεν συνεπάγεται υψηλή θερμοκρασία). Σε αυτές τις αντιδράσεις οι Fe^{2+} και Fe^{3+} αντιπροσωπεύουν όλες τις οξειδωτικές καταστάσεις που μπορεί να υπάρχουν στο διάλυμα.



Μερικές από τις αντιδράσεις 1-7 θεωρείται ότι πραγματοποιούνται σε πολλά στάδια. Περισσότερες λεπτομέρειες, για αυτές τις αντιδράσεις, παρουσιάζονται παρακάτω. Μερικές έρευνες συμπεριέλαβαν επίσης και την αντίδραση 8:



Ωστόσο, η αντίδραση 8 είναι εξαιρετικά αργή ($k_8 = 3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) σε σύγκριση με άλλες του $\text{HO}_2\bullet$ και μπορεί να αγνοηθεί.

Το επιπλέον ηλεκτρόνιο που περιλαμβάνουν τα μόρια των ριζών δεν βρίσκεται σε συγκεκριμένη θέση στο μόριο αλλά η ενέργειά του διαχέεται με παλμικό τρόπο σε όλο το μόριο. Η παλμική αυτή μεταβολή της ενέργειας προσδίδει και της ιδιαίτερες ιδιότητες της κάθε συγκεκριμένης ρίζας. Όσο μεγαλύτερη η παλμική συχνότητα τόσο πιο ασταθές είναι το μόριο της ρίζας και τόσο πιο ενεργό. Οι υποκαταστάτες σε ένα μόριο ρίζας μπορούν να μεταβάλουν την παλμική συχνότητα της ρίζας και επομένως την οξειδωτική της ικανότητα. Επίσης μπορούν άλλα μόρια του διαλύματος που συνυπάρχουν με τις ρίζες, ανάλογα με τους υποκαταστάτες που διαθέτουν, να δημιουργήσουν φαινόμενα συντονισμού με τις ρίζες και επομένως να επηρεάσουν εκλεκτικά την δράση τους. Οι αντιδράσεις 1-7 είναι κατανοητές σε μεγάλο βαθμό για απλά διαλύματα που δεν περιέχουν άλλους ισχυρούς υποκαταστάτες συντονισμού εκτός από $\text{OH}\bullet$ και H_2O ή άλλες οξειδοαναγωγικές ενώσεις. Όπως φαίνεται, ο σίδηρος εντοπίζεται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις (+II,+III). Ελλείπει οποιασδήποτε άλλης οξειδωτικής ουσίας η βασική αντίδραση είναι η καταλυόμενη από το σίδηρο, με μετατροπή του H_2O_2 σε μοριακό οξυγόνο και νερό, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η παραπάνω αντίδραση (9) λαμβάνει χώρα, σε ένα μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό έστω και αν είναι παρούσα στο διάλυμα η προς οξείδωση ουσία οδηγώντας, έτσι και αλλιώς, σε σπατάλη οξειδωτικού.

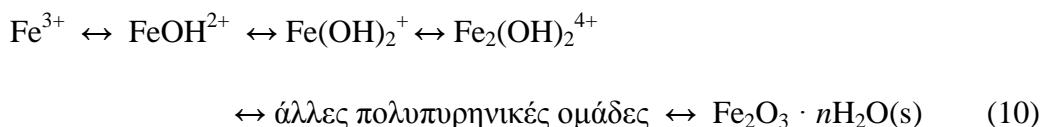
Το επιθυμητό οξειδωτικό για την αποδόμηση του ρύπου-στόχου είναι η ρίζα υδροξυλίου ($\text{HO}\bullet$) η οποία παράγεται από την αντίδραση 1. Η ρίζα υδροξυλίου καταναλώνεται (αδρανοποιείται) από το Fe^{2+} και το H_2O_2 (αντιδράσεις 3 και 4). Η ρίζα υδροξυλίου είναι δυνατόν να δημιουργηθεί στοιχειομετρικά μέσω της αντίδρασης 1 απλά με το συνδυασμό ενός άλατος- Fe^{2+} και H_2O_2 . Ωστόσο, αυτή η αντίδραση παράγει στοιχειομετρικά ένα ποσοστό Fe^{3+} , το οποίο αργότερα, καθώς το pH αυξάνεται από ισχυρά όξινο σε ουδέτερο καθιζάνει ως άμορφες ενώσεις υδροξειδίων του σιδήρου. Αυτό οδηγεί στη δημιουργία, από τεχνολογικής άποψης, ανεπιθύμητης ιλύος οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου. Η αντίδραση 2, αποδεικνύει ότι ο σίδηρος μπορεί να παίζει το ρόλο καταλύτη στην παραγωγή του $\text{HO}\bullet$ και επομένως μπορεί, σε ορισμένες περιπτώσεις, να χρησιμοποιείται σε σχετικά χαμηλή συγκέντρωση. Οι μοριακές

αναλογίες υπεροξειδίου-σιδήρου που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 100 και 1000. Η χρήση του σιδήρου καταλυτικά βοηθάει στην ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης του HO• από Fe²⁺ (αντιδρ. 4), αλλά ελαχιστοποιεί και την παραγωγή υδροξειδίων του σιδήρου. Συνολικά η αντίδραση 2 είναι πολλών τάξεων μεγέθους μικρότερη από την αντίδραση 1, και συνεπώς η αντίδραση 2 μπορεί να είναι το αργό στάδιο που καθορίζει το ρυθμό όλης της διεργασίας fenton (von Sonntag και Schuchmann, 1997; Buxton et al., 1988).

1.4.2. Παράγοντες που επιδρούν στην δραστηριότητα των αντιδράσεων Fenton

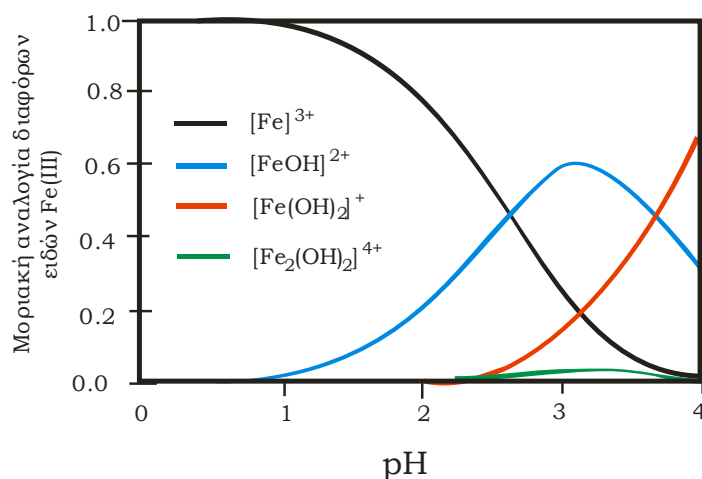
Επίδραση του pH

Σε έντονα όξινο διάλυμα που δεν περιέχει H₂O₂ αλλά μόνο συστατικά που δεν σχηματίζουν σύμπλοκα όπως ClO₄⁻ ή NO₃⁻, ο Fe³⁺ υπάρχει ως ιόν σιδήρου ενυδατωμένο με έξι μόρια νερού, Fe(H₂O)₆³⁺. Καθώς το pH αυξάνεται, αυτό το ιόν υφίσταται εκτεταμένη υδρόλυση [αντιδ. (10)], που ανάλογα με το αντισταθμιστικό ιόν, την ιοντική ισχύ, και την συνολική συγκέντρωση του σιδήρου, καταλήγει σε καθίζηση άμορφου υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου.



Η αντίδραση 10 απαλείφει τους υποκαταστάτες του H₂O στο σίδηρο, όπως και το H₂O και τα H⁺ που υπάρχουν στην στοιχειομετρία. Όλα εκτός από τα δύο πρώτα βήματα στην αντιδ. (10) είναι αργά, και τα ιζήματα δεν επαναδιαλύονται εύκολα. Επιπλέον, τα ιζήματα είναι πολύ λιγότερο δραστηρικά στην Fenton.

Λόγω της πολυπλοκότητας της υδρόλυσης του Fe³⁺ απαιτείται μεγάλη προσοχή για την απόκτηση σαφώς καθορισμένων διαλυμάτων. Οι Gallard *et al.* (1999) έχουν απεικονίσει τη σχετική αφθονία των ειδών σιδήρου συναρτήσει του pH σε 0,1 M ιοντική ισχύ (Σχήμα 1-4). Σε pH=2.54, ο Fe³⁺ και το FeOH²⁺ υπάρχουν σε ίσες συγκεντρώσεις, μαζί με πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις του Fe(OH)₂⁺ και του Fe₂(OH)₂⁴⁺. Επίσης, κολλοειδή αρχίζουν να διαμορφώνονται αργά σε pH περίπου 3 (Gallard *et al.*, 1999).

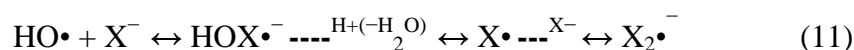


Σχήμα 1-4: Μορφές του Fe (III) στο νερό σε 1×10^{-3} M ολικού σιδήρου, ιοντική ισχύ 0,1M, και 25 °C. Οι διακεκομμένες περιοχές των γραμμών περιγράφουν τις περιπτώσεις όπου τα υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου βρίσκονται σε υπέρκορη κατάσταση. Gallard et al. (1999)

Επίδραση των ανόργανων ιόντων

Οι οξειδώσεις των οργανικών ενώσεων με αντιδράσεις Fenton παρεμποδίζονται από φωσφορικά, θειικά, οργανοθειούχα ιόντα και τα ιόντα φθορίου, βρωμίου, και χλωρίου, ανάλογα με τις συγκεντρώσεις τους. Τέτοια ανιόντα μπορεί να υπάρχουν αρχικά στο απόβλητο ή να σχηματίζονται ως τελικά προϊόντα από τις αντιδράσεις αποδόμησης. Η παρεμπόδιση από τα είδη αυτά μπορεί να οφείλεται σε καθίζηση του σιδήρου, ή σε απενεργοποίηση των ριζών HO•, ή στο σχηματισμό σχετικά αδρανών συμπλόκων με τον τρισθενή σίδηρο (Fe^{3+}). Τα νιτρικά ή υπερχλωρικά ιόντα δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με τα Fe^{3+} ή Fe^{2+} και ούτε αντιδρούν με το HO•, γεγονός που τα καθιστά ιδανικά για ιχνηθέτες σε μελέτες βασικής έρευνας.

Η παρεμπόδιση της αντίδρασης Fenton από Cl^- και Br^- γίνεται λόγω της αντίδρασής τους με το HO• [αντιδ. (21), X = Cl, Br], καθώς αυτά τα ιόντα είναι σχετικά αδύναμοι υποκαταστάτες του Fe^{3+} .



Οι διακεκομμένες γραμμές στην αντίδραση (11) εκφράζουν γέφυρες συντονισμού με γειτονικά μόρια ή ιόντα και επομένως μηχανισμούς σταθεροποίησης των ενδιάμεσων ριζών.

Αυτό περιορίζει την επεξεργασία των αποβλήτων, που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων αλογονιδίων, με αντιδράσεις Fenton. Η αντίδραση (11) είναι γρήγορη, αναστρέψιμη, και εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις X^- και H^+ (Jayson et al., 1973).

1.4.3.Εφαρμογές των αντιδράσεων Fenton

Οι αντιδράσεις Fenton και οι τροποποιημένες αντιδράσεις Fenton έχουν λίγες τεκμηριωμένες βιομηχανικές εφαρμογές. (Οι τρεις μη Fenton AOPs που εφαρμόζονται πιο συχνά είναι O_3/H_2O_2 , H_2O_2/UV , και O_3/UV). Οι περιορισμοί για τις AOPs που βασίζονται στην Fenton για την επεξεργασία λυμάτων προέρχονται κυρίως από την ανάγκη για τον έλεγχο του pH και το πρόβλημα της παραγωγής ιλύος. Οι περισσότερες μελέτες είτε διάσπασης οργανικών ενώσεων ή εύρεσης του ρυθμού ανοργανοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων είναι μελέτες μικρής κλίμακας με στόχο τον προσδιορισμό των βέλτιστων ποσοτήτων των αντιδραστηρίων.

Απόβλητα βαφών

Τα απόβλητα που παράγονται τόσο από την παραγωγή βαφών όσο και από διαδικασίες βαφής έχουν έντονο χρώμα και περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων και οργανικής ύλης. Άμεσες, δραστικές και όξινες βαφές απομακρύνθηκαν μετά την επεξεργασία των αποβλήτων με H_2O_2 και σκόνη σιδήρου. Ωστόσο, ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης σε χαμηλό pH ήταν η προσρόφηση της βαφής στο στερεό τμήμα του σιδήρου. Σε pH πάνω από 3, με την προσθήκη H_2O_2 και σκόνης σιδήρου, η απομάκρυνση της βαφής αυξήθηκε από 16-40% σε περισσότερο από το 91%. Η επεξεργασία Fenton αύξησε τη βιοαποικοδομησιμότητα των αποβλήτων σε βιομηχανίες παραγωγής βαφών (Yu *et al.*, 1998).

Απόβλητα λεύκανσης χαρτόμαζας

Η διαδικασία καθαρισμού των αποβλήτων μονάδας χαρτοπολτού με σίδηρο και υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία κατεχόλων λέγεται ότι μιμείται τον μηχανισμό με τον οποίο οι καφέ νηματοειδείς μύκητες αποδομούν την κυτταρίνη και τη λιγνίνη του ξύλου. Οι αντιδράσεις Fenton και φωτο-Fenton είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές για την επεξεργασία των αποβλήτων παραγωγής χαρτοπολτού.

Επιτυχής εφαρμογή των αντιδράσεων fenton σε μία μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανίας επεξεργασίας ξύλου αναφέρεται από τους Vlyssides *et al.*, (2008). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτής της εφαρμογής το COD των υγρών αποβλήτων ελαττώθηκε κατά 90%, το δε οξειδωμένο απόβλητο ήταν επιδεκτικό σε περαιτέρω βιολογική αποδόμηση αφού ο λόγος COD/BOD (δείκτης τοξικότητας) ελαττώθηκε από 21.5 σε 2.5.

Γεωργικά και κτηνοτροφικά υγρά απόβλητα

Τα αποστακτήρια οίνου και οι μονάδες παραγωγής μαύρων ελιών παράγουν απόβλητα που περιέχουν φαινολικά οξέα και αλδεΐδες. Αυτά τα απόβλητα επεξεργάζονται συμβατικά με βιολογικές διεργασίες. Ωστόσο, η επιτυχία αυτών των επεξεργασιών παρεμποδίζεται συχνά από την τοξικότητα ή την ανασταλτική φύση των φαινολικών ενώσεων. Η αποτελεσματικότητα της οξειδωσης Fenton για την επεξεργασία των γεωργικών αποβλήτων, μετρήθηκε με τη χρήση πρότυπων ενώσεων (Benitez *et al.*, 2000b). Η διμοριακή σταθερά (κινητική 2ας τάξεως) του ρυθμού για την οξειδωση των φαινολικών οξέων με ρίζες υδροξυλίου βρέθηκε να είναι στο εύρος $(0,7 = 3,8) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Οι Vlyssides *et al.*(2004) αναφέρουν τα αποτελέσματα εφαρμογής της fenton σε απόβλητα σφαγείου. Κατά την εφαρμογή αυτή το COD των υγρών αποβλήτου ελαττώθηκε από 90 g/l σε 1.5 g/l.

Στραγγίσματα υγειονομικής ταφής

Τα στραγγίσματα από τους ΧΥΤΑ περιλαμβάνουν οργανικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους ανθεκτικές στην διάσπαση, καθώς και υψηλές συγκεντρώσεις ανόργανων αλάτων. Η οξειδωση Fenton έχει συνδυαστεί με συμβατικές φυσικοχημικές και βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας για τη μείωση του BOD (βιολογικά απαιτούμενου οξυγόνου) και του COD από τα στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής. Με εφαρμογή της κλασικής επεξεργασίας Fenton μετά από επεξεργασία ενεργού ιλύος στα στραγγίσματα αυξήθηκε η απομάκρυνση COD κατά περίπου 20%. Με επεξεργασία Fenton μετά από νιτροποίηση και απονιτροποίηση μειώθηκε το COD περισσότερο από 60% ενώ με προεπεξεργασία Fenton αύξηθηκε η βιοδιασπασιμότητα (αναλογία BOD/COD) των στραγγισμάτων με υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας (Kochany και Lugowski, 1998). Αυτό αποδόθηκε στη μείωση βιοανασταλτικών ενώσεων που περιέχονται στα στραγγίσματα, όπως είναι οι βενζοθειαζόλες (Kochany και Lugowski, 1998).

Βιομηχανικά απόβλητα

Το 1997 ανέφεροθηκε η επιτυχής αντιμετώπιση βιομηχανικών λυμάτων με υψηλό επίπεδο μόλυνσης σε ξυλιδίνες (αρχική TOC των 2900 mg L^{-1}), σε μεγάλη πιλοτική κλίμακα (500 L). Οι ξυλιδίνες (διμεθυλοανιλίνες) είναι τοξικά ενδιάμεσα στη σύνθεση φαρμακευτικών προϊόντων, χρωμάτων, και χρωστικών ουσιών που είναι δύσκολο να εξαλειφθούν από τα υγρά απόβλητα με συμβατικές μεθόδους (π.χ., προσρόφηση ενεργού άνθρακα). Αρχικό pH μεταξύ 2 και 3 αποφέρει τα βέλτιστα αποτελέσματα. Η θερμική αντίδραση Fenton ήταν το ίδιο αποτελεσματική με την φωτοαντίδραση. Ωστόσο η θερμική αντίδραση οδήγησε σε μία μέγιστη σταθερή τιμή στην

απομάκρυνση TOC, γεγονός που δεν παρατηρήθηκε στη φωτοαντίδραση, πιθανόν λόγω της συσσώρευσης οργανικών οξέων που μπορεί να είχαν υποστεί αποκαρβοξυλίωση με την επίδραση της ακτινοβολίας. Η μοντελοποίηση και βελτιστοποίηση των αντιδραστηρίων για εξαφάνιση της ξυλιδίνης και του TOC πραγματοποιήθηκαν υπό πραγματικές συνθήκες, με την μέθοδο πειραματικού σχεδιασμού. Υπό τις βέλτιστες συνθήκες, η ξυλιδίνη απομακρύνθηκε σε ποσοστό άνω του 90% του αρχικού TOC μετά από 2 ώρες ακτινοβολήσης. Βιολογικές δοκιμές έδειξαν ότι μόλις η ξυλιδίνη αποδομηθεί τελείως το διαλυμένο υπόλειμμα οργανικής ύλης είναι βιοαποδομήσιμο και μη τοξικό και μπορεί να αποδομηθεί περαιτέρω σε μονάδα βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Περίπου 4 moles H_2O_2 και 0,4 mole Fe^{2+} χρησιμοποιήθηκαν ανά mole διασπασμένης ξυλιδίνης. Η θερμοκρασία των λυμάτων αυξήθηκε από 10 °C έως περίπου 70 °C κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Να σημειωθεί ότι δεν χρειάστηκε σύστημα ψύξης.

Η εφαρμογή της fenton σε υγρά απόβλητα Φαρμακευτικών Βιομηχανιών (Vlyssides *et al.*, 2008) και σε βιομηχανίες χημικής λείανσης σιδηρούχων επιφανειών (Vlyssides *et al.*, 2005) αναφέρεται ότι έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα.

Μεγαλύτερες μειώσεις στις συγκεντρώσεις οργανικών συστατικών μπορούν να επιτευχθούν με μικρές τροποποιήσεις και με την προσθήκη αντιδραστηρίων Fenton στις μονάδες επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων που περιλαμβάνουν μέχρι τώρα μόνο τα στάδια της συσσωμάτωσης και της κροκίδωσης.

Επεξεργασία ύδατος

Η θερμική αντίδραση Fenton ερευνήθηκε ως μέθοδος για την αφαίρεση πρωτογενών ρύπων από τα επιφανειακά νερά. Τα ποσοστά της φαινόλης και των αρωματικών ενώσεων που απομακρύνθηκαν από τα νερά του ποταμού Suwanee που περιείχαν χουμικά οξέα (NOM) ήταν μεγαλύτερα από τα αναμενόμενα με βάση ένα μοντέλο που υπέθετε ότι τα χουμικά οξέα είναι αδρανή στις αντιδράσεις Fenton. Επιπλέον, η οξειδωση Fenton έχει εκτιμηθεί ως μια μέθοδος για την απομάκρυνση υποπροϊόντων της χλωρίωσης του πόσιμου νερού (Tang *et al.*, 1997).

Η οξειδωση Fenton είναι επίσης αποτελεσματική και για την απομάκρυνση ιχτών ανόργανων μολυσματικών ρύπων από τις πηγές νερού. Οι Krishna *et al.* (2001) μείωσαν, με έναν συνδυασμό οξειδωσης Fenton και σιδήρου μηδενικού σθένους, τα επίπεδα αρσενικού στο δίκτυο ύδρευσης και στα υπόγεια ύδατα πιο κάτω και από το όριο που ορίζει η οδηγία της Αμερικάνικης Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) που είναι τα 10 $\mu\text{g/L}$. Οι αναλογίες ήταν 100

mg/L) εναμμώνιου θειικού σιδήρου και 100 μl (διαλύματος 30%/L) υπεροξειδίου του υδρογόνου σε ύδατα που περιείχαν 2 mg/L αρσενικού(III). Η οξειδωση Fenton διαρκεί 10 λεπτά και το νερό περνάει στη συνέχεια πάνω από το σίδηρο μηδενικού σθένους για να αφαιρεθεί το αρσενικό.

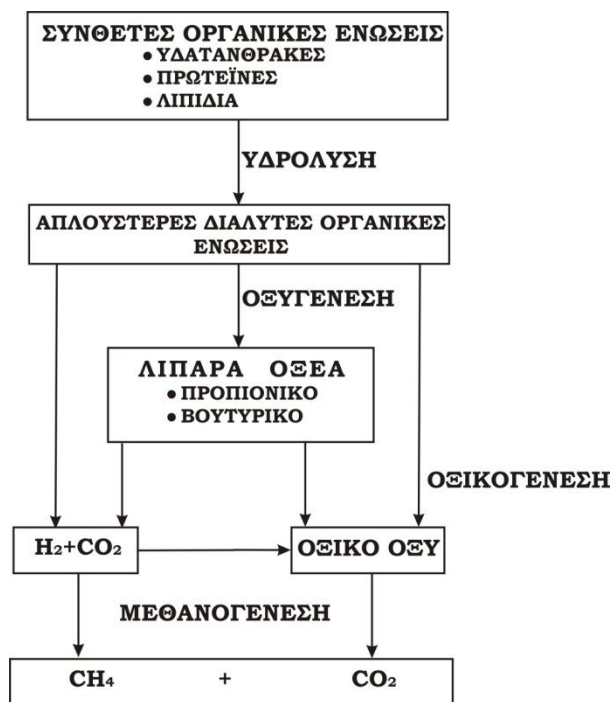
1.5. Αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία βιολογική διαδικασία αποδόμησης οργανικών υποστρωμάτων απουσία οξυγόνου. Ο κύριος σκοπός της είναι η σταθεροποίηση του οργανικού υλικού με ταυτόχρονη μείωση των οσμών, της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών και της μάζας του οργανικού υλικού που χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της βιολογικής μετατροπής του οργανικού υλικού σε μεθάνιο (CH₄) και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) υπό αναερόβιες συνθήκες (απουσία οξυγόνου) (Metcalf και Eddy,1991). Συντελείται από πλήθος αυστηρά ή μερικώς αναερόβιων ετερότροφων και αυτότροφων βακτηρίων τα οποία συνεργάζονται ή ανταγωνίζονται μεταξύ τους για την εξασφάλιση της απαραίτητης ενέργειας που χρειάζονται για την δόμηση της κυτταρικής τους μάζας (Liu et al.,2002; Dupla et al.,2004)

Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Η περιγραφή της αναερόβιας χώνευσης του οργανικού υλικού απλουστεύεται χρησιμοποιώντας ένα σχήμα τεσσάρων σταδίων (Σχήμα 1-5). Τα στάδια αυτά περιλαμβάνουν:

- Υδρόλυση
- Οξυγένεση
- Οξικογένεση
- Μεθανογένεση



Σχήμα1-5. Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Ακολουθεί η περιγραφή του κάθε σταδίου αναλυτικά.

Υδρόλυση

Η υδρόλυση του σύνθετου και συνήθως αδιάλυτου οργανικού φορτίου είναι απαραίτητη για τη μετατροπή του σε μορφή και μέγεθος τέτοιο ώστε να μπορούν οι ενώσεις να διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και να χρησιμοποιηθούν ως πηγή θρεπτικών υλικών ή ενέργειας (Uemura et al.,1995). Το μεγαλύτερο μέρος των συστατικών του υποστρώματος είναι αδιάλυτο και δε μπορεί να αφομοιωθεί ως έχει από τα βακτήρια. Ουσιαστικά, αυτό που πραγματοποιείται είναι η μετατροπή των πιο σύνθετων συστατικών σε διαλυτές ουσίες, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τα βακτήρια. Η υδρόλυση πραγματοποιείται μέσω της δράσης εξωκυτταρικών υδρολυτικών ενζύμων, που παράγονται και εκκρίνονται από ειδικά βακτήρια. Η σταθεροποίηση του σύνθετου οργανικού υλικού δε μπορεί να πραγματοποιηθεί αν το αρχικό στάδιο της υδρόλυσης δεν εξελιχθεί ομαλά (Moonil et al.,2002).

Βέβαια δε μπορούν όλα τα είδη των οργανικών υλικών να υδρολυθούν σε απλές ενώσεις, αφομοιώσιμες από τα βακτήρια, εξαιτίας της δομής τους, της παρουσίας σύνθετων δεσμών που δεν υδρολύονται και άλλων παραγόντων. Αυτά τα συστατικά ονομάζονται μη αποικοδομήσιμα.

Οξυγένωση

Οι διαλυτές ουσίες, που έχουν προκύψει στο στάδιο της υδρόλυσης είναι μακριάς αλυσίδας οργανικά οξέα, σάκχαρα, αμινοξέα, τα οποία με τη σειρά τους διασπώνται σε μικρότερα οργανικά οξέα όπως είναι το προπιονικό, βουτυρικό και βαλερικό οξύ (Gonzalez et al., 1998). Αυτή η φάση λέγεται φάση οξυγένεσης. Κατά τη φάση αυτή, δεν προκαλείται σταθεροποίηση όλου του συστήματος. Απλά, το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού υλικού αλλάζει μορφή και ένα πολύ μικρό μέρος του καταναλώνεται (σταθεροποιείται) (Ju-Shend et al., 2003)

Γενικά, η οξυγένεση ορίζεται ως η αναερόβια βιολογική διεργασία παραγωγής οξέων κατά την οποία δεν απαιτείται επιπρόσθετος δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων. Η οξυγένεση (σε αντίθεση με την οξικογένεση) δεν απαιτεί δέκτη ηλεκτρονίων. Εξαιτίας των υψηλότερων ελεύθερων ενεργειών, οι αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα σε υψηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου και μυρμηκικού οξέος και να έχουν υψηλούς συντελεστές παραγωγής κυτταρικής μάζας (Elefsiniotis et al., 1994).

Τα βακτήρια που προκαλούν την παραγωγή των οξέων μπορεί να είναι προαιρετικά ή αυστηρά αναερόβια. Ανάλογα με τη σύνθεση της τροφοδοσίας, η ποσότητα και το είδος των βακτηρίων διαφέρει σημαντικά. Τα αυστηρά αναερόβια βακτήρια είναι γενικά πολύ περισσότερα από τα προαιρετικά αναερόβια. Έτσι, στην εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης, τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια διαδραματίζουν το σημαντικότερο ρόλο.

Στα βακτήρια, η αναγωγική δράση προωθείται με την υδρογονάση NADH (Nicotinamide Adenine Dinucleotide Hydrogenase). Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά την οξειδωση προς NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) και H₂ γίνεται αρνητική όταν η μερική πίεση του υδρογόνου είναι κατώτερη από 10⁻³atm (Paulo et al., 2003; Young-Ho et al., 2000). Επομένως, με χαμηλή μερική πίεση υδρογόνου, η βιολογική πορεία κατευθύνεται ευνοϊκά προς το σχηματισμό CO₂, H₂ και οξικού οξέος. Αντίθετα, όταν η μερική πίεση του υδρογόνου αυξηθεί, ευνοείται ο σχηματισμός ανώτερων προϊόντων όπως τα οξέα: προπιονικό, βουτυρικό, βαλερικό, γαλακτικό και καπροϊκό. Τα οξυγενή βακτήρια δεν επηρεάζονται από τη συνακόλουθη μείωση του pH ώσπου αυτό να φτάσει το 4,5 (Bruce, 1986).

Οξικογένεση

Στο επόμενο στάδιο της οξικογένεσης, τα προϊόντα του προηγούμενου σταδίου μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα οργανικά οξέα μικρού μοριακού βάρους. Η αποδόμηση των οργανικών οξέων σε οξικό οξύ είναι ένα στάδιο οξειδωσης χωρίς ενδογενή δέκτη ηλεκτρονίων. Επομένως, τα βακτήρια που οξειδώνουν τα οργανικά οξέα απαιτούν έναν

επιπρόσθετο δέκτη ηλεκτρονίων όπως το ιόν υδρογόνου ή το διοξείδιο του άνθρακα, προκειμένου να παράγουν αέριο υδρογόνο ή μυρμηκικό οξύ αντίστοιχα. Αυτοί οι φορείς ηλεκτρονίων πρέπει να διατηρούνται σε χαμηλή συγκέντρωση ώστε να είναι θερμοδυναμικά εφικτή η αντίδραση οξείδωσης (Elefsiniotis et al., 1994)**Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης..**

Το υδρογόνο παίζει ρόλο «κλειδί» στον έλεγχο της παραγωγής και της κατανάλωσης των οργανικών οξέων. Αν η μερική πίεση του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από 10^{-4} atm, παρεμποδίζεται η παραγωγή του μεθανίου, CH_4 , και η συγκέντρωση των οργανικών οξέων αυξάνεται. Επομένως για να είναι αποτελεσματική η αναερόβια χώνευση προς CH_4 , το επίπεδο του υδρογόνου πρέπει να διατηρείται κάτω από το προαναφερόμενο όριο (Isik et al., 2005; Paulo et al., 2003;). Στη διατήρηση χαμηλών συγκεντρώσεων συμβάλλει και η παρουσία επαρκούς και σταθερού πληθυσμού μεθανοπαραγωγών βακτηρίων, που ανάγουν το CO_2 . Λόγω του σημαντικού ρυθμιστικού ρόλου, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της αποτελεσματικότητας της αναερόβιας χώνευσης (Paulo et al., 2003).

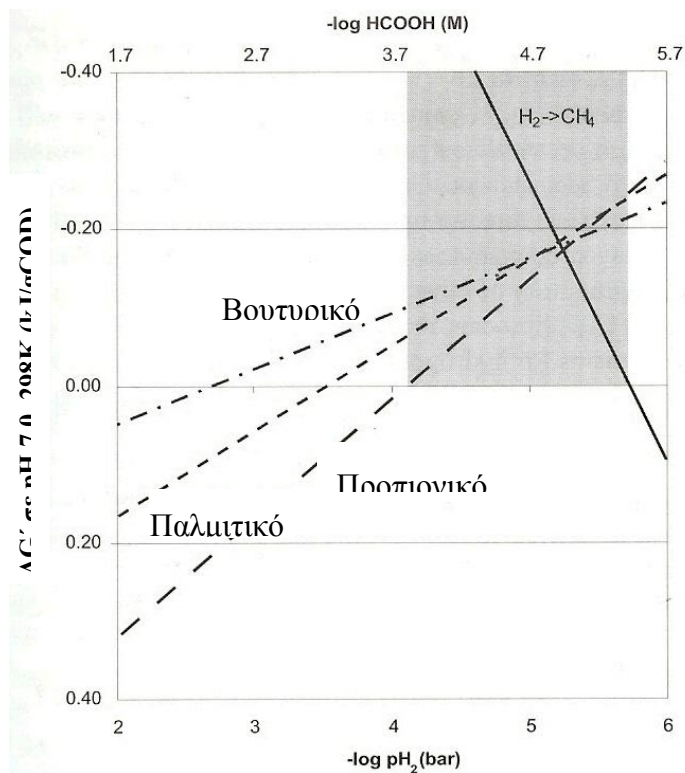
Πιο συγκεκριμένα, η θερμοδυναμική ορίζει ότι οι αντιδράσεις οξυγένεσης και μεθανογένεσης από CO_2 και H_2 είναι δυνατές μόνο σε μια στενή περιοχή συγκεντρώσεων υδρογόνου ή μυρμηκικού οξέος (Σχήμα 1-6, Πίνακας 1.3). Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την περίπτωση της μαθηματικής προσομοίωσης, καθώς οι θερμοδυναμικοί περιορισμοί καθορίζουν την παρεμπόδιση του μοριακού υδρογόνου καθώς και τις σταθερές κορεσμού. Οι περιορισμοί παρουσιάζονται στο Σχήμα 1-6 όπου απεικονίζεται η ελεύθερη ενέργεια $\Delta G'$ για τη μεθανογένεση από CO_2 και H_2 και για τις τρεις αναερόβιες αντιδράσεις οξείδωσης. Η σκιασμένη περιοχή υποδεικνύει την περιοχή εκείνη που η οξείδωση του προπιονικού οξέος και η μεθανογένεση είναι ταυτόχρονα δυνατές (Paulo et al., 2003; Uemura et al., 1995; Elefsiniotis et al., 1994).

Πίνακας 1.3. Θερμοδυναμική αντιδράσεων για βακτήρια που οξειδώνουν οργανικά οξέα (Elefsiniotis et al., 1994)

Υπόστρωμα	Αντίδραση	ΔG° ($\text{kJ} \cdot \text{gCOD}^{-1}$)	$\Delta G'$ ($\text{kJ} \cdot \text{gCOD}^{-1}$)
$\text{H}_2, \text{HCO}_3^-$	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-2,12	-0,19
Προπιονικό οξύ	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$	0,68	-0,13
Βουτυρικό οξύ	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$	0,30	-0,16

Παλμιτικό οξύ	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH} + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{CH}_3\text{COOH} + 14\text{H}_2$	0,55	-0,16
---------------	--	------	-------

Το $\Delta G'$ υπολογίστηκε για T 298K, pH 7, $p\text{H}_2$ 10^{-5} bar, $p\text{CH}_4$ 0,7 bar, HCO_3^- 0,1M και οργανικά οξέα 1mM.



Σχήμα 1-6. $\Delta G'$ για τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.3 σε διαφορετικές μερικές πιέσεις υδρογόνου και συγκεντρώσεις μυρμηκικού οξέος. Εκτός από τις συγκεντρώσεις υδρογόνου/μυρμηκικού οξέος, οι υπόλοιπες συγκεντρώσεις είναι 0,1M HCO_3^- και 1mM οργανικά οξέα σε pH 7. Η σκιασμένη περιοχή απεικονίζει τη θεωρητικά λειτουργούσα περιοχή για την οξικογένεση από οξικό οξύ. **Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.**

Μεθανογένεση

Τελικό προϊόν της αναερόβιας αποδόμησης είναι το μεθάνιο, το οποίο αποτελεί το τελικό στάδιο οποιουδήποτε «δρόμου» αναερόβιων βιοαντιδράσεων. Επομένως, η μεθανογένεση αποτελεί την έξοδο-«εκτόνωση» του συστήματος και τα μεθανογενή βακτήρια τους «κλειδοκράτορες» του, καθότι ο ρυθμός ανάπτυξής τους καθορίζει τον ρυθμό ανάπτυξης όλου του αναερόβιου οικοσυστήματος (Moonil et al., 2002; Uemura et al., 1995).

Τα μεθανογενή βακτήρια είναι μέλη μιας πολύ χαρακτηριστικής ομάδας βακτηρίων που αναπτύσσεται μόνο σε απόλυτα αναερόβιο περιβάλλον. Χαρακτηρίζουν τη φάση ολοκλήρωσης της αναερόβιας αποσύνθεσης και οδηγούν στο τελικό προϊόν, το βιοαέριο. Έχουν αυστηρά περιορισμένη δυνατότητα σε υπόστρωμα αφού μεταβολίζουν αποκλειστικά οξικό οξύ, μίγμα CO_2 και H_2 , μυρμηκικό οξύ, μεθανόλη και μεθυλαμίνη (Elefsiniotis et al., 1994) (Πίνακας 1.4).

Πίνακας 1.4. Βιοαντιδράσεις παραγωγής μεθανίου

Βιοαντιδράσεις	ΔG° (kJ)
$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-138,9
$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2 + 3\text{CO}_2$	-111
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$	-106
$4\text{CH}_3\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-77
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-32

Επομένως, στα συνήθη αναερόβια συστήματα δύο είναι οι βασικές έξοδοι παραγωγής μεθανίου: η έξοδος μέσω του H_2 και CO_2 και η έξοδος μέσω του οξικού οξέος. Το H_2 αποτελεί ένα ενδιάμεσο προϊόν αποδόμησης των οργανικών μεγαλομορίων σε οργανικά πτητικά οξέα ($\text{C}_1\text{--C}_8$) ενώ το οξικό οξύ αποτελεί το τελικό προϊόν αποδόμησης όλων των οργανικών πτητικών οξέων. Από θερμοδυναμική άποψη, η πρώτη έξοδος είναι πολύ ευκολότερη από την δεύτερη. Όμως, η δεύτερη αποτελεί την βασική δίοδο για την εκτόνωση του οργανικού άνθρακα.

Χαρακτηριστική ιδιότητα των μεθανογενών βακτηριδίων είναι πως όλα αξιοποιούν το υπόστρωμα CO_2 και H_2 προς μεθάνιο και πολλά δημιουργούν την κυτταρική τους μεμβράνη από μεταβολισμό του CO_2 . Όμως λίγα χρησιμοποιούν το οξικό οξύ ως υπόστρωμα σε περιβάλλον *in vitro*, παρότι στους αναερόβιους χωνευτήρες το οξικό οξύ αποτελεί το κύριο υπόστρωμα ανάπτυξης των μεθανογενών βακτηρίων (Uemura et al., 1997).

Ταυτόχρονα, η υψηλή συγκέντρωση τόσο του H_2 , όσο και των πτητικών οξέων παρεμποδίζουν την ανάπτυξη όλων των μεθανογενών βακτηρίων (Paulo et al., 2003; Isik et al., 2005). Έτσι, κατά την έναρξη της αναερόβιας αποδόμησης παρατηρείται συσσώρευση H_2 , CO_2 και πτητικών οξέων. Η παραγωγή μεθανίου, κατ' αρχήν από H_2 και CO_2 , δημιουργεί τις προϋποθέσεις ενεργοποίησης και της δεύτερης εξόδου, η οποία αξιοποιεί το όποιο παραγόμενο οξικό οξύ από την αποδόμηση των πτητικών οξέων που ακολουθεί. Αν για διάφορους παρεμποδιστικούς λόγους, δεν προλάβει να «ανοίξει» η δεύτερη έξοδος, τότε αυξάνεται η συγκέντρωση των πτητικών οξέων, λόγω συσσώρευσής τους, και από κάποιο σημείο και πέρα διακόπτεται αναντίστρεπτα η συνέχεια των αντιδράσεων. Επειδή μακροσκοπικά, η φάση της αναντίστρεπτης αδυναμίας «εκτόνωσης» του συστήματος προς μεθάνιο, χαρακτηρίζεται από χαμηλό pH του χωνευτήρα (<6) γι' αυτό η κατάσταση αυτή ονομάζεται «οξύνιση» του χωνευτήρα. Γενικά τα μεθανογενή βακτήρια είναι τα πλέον ευάλωτα βακτήρια σε κάθε είδους τοξικότητα του

υποστρώματος (Yu et al., 2002)**Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.** Οι πλέον συνηθισμένες τοξικότητες αναφέρονται στις υψηλές συγκεντρώσεις του H₂, του H₂S, της NH₃ και των μη ιοντισμένων πτητικών οξέων.

Περιβαλλοντικοί παράγοντες

Για τη βέλτιστη αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι ακόλουθοι παράγοντες: θερμοκρασία, pH, θρεπτικά, τοξικές ουσίες και άλλοι (Yu et al., 2002; Fukuzaki et al., 1991). Σε σχέση με τα υπόλοιπα βακτήρια, τα μεθανογενή είναι πιο ευαίσθητα στην αλλαγή ενός από τους παραπάνω παράγοντες (Yu et al., 2002). Μια αλλαγή σε κάποια από αυτές τις συνθήκες μπορεί να οδηγήσει σε συσσώρευση των πτητικών οξέων, η οποία προκαλεί ελάττωση στην τιμή του pH και στην απόδοση της εγκατάστασης και τελικά μπορεί να σταματήσει τελείως η διεργασία της χώνευσης.

Παρακάτω αναλύονται οι παράγοντες αυτοί.

Θερμοκρασία

Για την αναερόβια χώνευση προσφέρονται τρεις θερμοκρασιακές περιοχές: η ψυχρόφιλη περιοχή (10-18°C) με κύκλο ολοκλήρωσης 80 ημέρες, η μεσόφιλη περιοχή (30-38°C) με κύκλο ολοκλήρωσης 20-30 ημέρες και η θερμόφιλη περιοχή (50-60 °C) με κύκλο ολοκλήρωσης 5-12 ημέρες. Εκείνο όμως που έχει σημασία είναι η θερμοκρασία να διατηρείται σταθερή, ώστε κάποιο είδος μικροοργανισμού να βρίσκεται στη βέλτιστη θερμοκρασία για ανάπτυξη (Young-Ho et al., 2000). Τα περισσότερα συστήματα, που δουλεύουν με αστικά λύματα, έχουν σχεδιαστεί για τη μεσόφιλη φάση, καθώς η θερμόφιλη φάση παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα (Uemura et. al., 1997; Liu et al., 2003):

Οι πολύπλοκες βιολογικές διεργασίες δρουν παράλληλα με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των πτητικών οξέων στους θερμόφιλους αναερόβιους χωνευτήρες να είναι αρκετά υψηλότερη (6 φορές μεγαλύτερη από ότι στη μεσόφιλη), καθώς και η αναλογία πτητικών οξέων προς αλκαλικότητα (0,4 έναντι 0,1 της μεσόφιλης).

Η ειδίκευση των οξυγενών και μεθανογενών βακτηριδίων προς το υπόστρωμα και η αντοχή στην τοξικότητα εξασθενούν από τη μεγάλη ταχύτητα και την υψηλή θερμοκρασία της βιολογικής επεξεργασίας.

Τα μεθανογενή βακτήρια έχουν στενή θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας ($\pm 0,8^{\circ}\text{C}$ έναντι $\pm 2,8^{\circ}\text{C}$ της μεσόφιλης). Έτσι σε μεταβολές της θερμοκρασίας δείχνουν υψηλή ευαισθησία (Uemura et al., 1997). Τα θειοβακτήρια είναι περισσότερο ανταγωνιστικά στη θερμοφιλή περιοχή. Υφίσταται επιπλέον απαίτηση θερμότητας για τη συντήρηση της υψηλότερης θερμοκρασίας στους χωνευτήρες.

Παρ' όλα αυτά η θερμοφιλή επεξεργασία έχει κάποια πλεονεκτήματα (Liu et al., 2003; Weijma et al., 2000): Έχει μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου ανά μονάδα απομειούμενου COD ($0,42 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1} \text{COD}_r$ έναντι $0,35 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1} \text{COD}_r$ της μεσόφιλης). Η επιπλέον αυτή παραγωγή του μεθανίου στη θερμοφιλή περιοχή είναι συνήθως ικανή να υπερκαλύψει την επιπλέον απαίτηση θερμότητας. Έχει μεγαλύτερη ταχύτητα βιοαποικοδόμησης οργανικών υποστρωμάτων, με αποτέλεσμα ο όγκος των χωνευτήρων να είναι σημαντικά μικρότερος από ότι στη μεσόφιλη.

Η παραγωγή κυτταρικής μάζας είναι μικρότερη από ότι είναι στη μεσόφιλη περιοχή ($0,11 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{BOD}_r$ έναντι $0,16 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{BOD}_r$). Έτσι, το πρόβλημα διάθεσης της λάσπης είναι μικρότερο. Επίσης, η θερμοφιλή βιολογική λάσπη αφυδατώνεται ευκολότερα από ότι η μεσόφιλη. Ελαττώνεται πολύ ο αριθμός των παθογόνων μικροοργανισμών γιατί είναι λιγότερο ανθεκτικοί στις θερμοκρασίες της θερμοφιλης περιοχής από ότι της μεσόφιλης.

pH, αλκαλικότητα και πτητικά οξέα

Έχει αποδειχθεί ότι η αναερόβια βιολογική επεξεργασία πραγματοποιείται σε πολύ στενό εύρος pH. Και αυτό ισχύει διότι το στάδιο της μεθανογένεσης είναι πολύ ευαίσθητο στο pH, καθώς τα μεθανογενή βακτήρια αναπτύσσονται σε pH 6,4-7,5 (Lahav et al., 2002; Kalogo et al., 2001).

Υπό φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας του χωνευτήρα, οι βιοχημικές αντιδράσεις τείνουν να διατηρήσουν το pH στα επιτρεπτά επίπεδα. Αν και παράγονται πτητικά οξέα κατά την αποσύνθεση των σύνθετων οργανικών ενώσεων, τα οποία τείνουν να ελαττώσουν το pH, η δράση αυτή αντισταθμίζεται με την καταστροφή των πτητικών οξέων και το σχηματισμό όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας κατά την παραγωγή μεθανίου. Αν όμως, διαταραχθεί η λειτουργία του χωνευτήρα για κάποιο λόγο, τα οξυγενή-οξικογενή βακτήρια υπερτερούν των μεθανογενών και παρατηρείται συσσώρευση πτητικών οξέων στο σύστημα (Trnovec et al., 1998; Schmidt et al., 1996). Αν η διαταραχή συνεχιστεί, θα ξεπεραστεί η ρυθμιστική ικανότητα (buffering capacity) του αντιδραστήρα και θα λάβει χώρα μια απότομη μείωση του pH (Bruce et al., 1986; Yu et al., 2002). Το χαμηλό pH θα σταματήσει την παραγωγή μεθανίου πλήρως, αλλά θα παρακωλύσει την παραγωγή οξέων μόνο ελάχιστα (Trnovec et al., 1998). Έτσι, θα δημιουργηθεί

ένας «όξινος» χωνευτήρας (sour digester) (Uemura et al., 1997). Η αποκατάσταση των συνθηκών λειτουργίας σε έναν τέτοιο αντιδραστήρα απαιτεί πολύ χρόνο λόγω του χαμηλού ρυθμού παραγωγής των μεθανογενών βακτηριδίων (Marchaim et al., 1992; Trnovec et al., 1998).

Η αλκαλικότητα σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα εκφράζει την ρυθμιστική ικανότητά του (buffering capacity) και παίζει το λόγο του σταθεροποιητή ως προς τις αλλαγές του pH (Marchaim et al., 1992; Schulz et al., 2006). Για το λόγο αυτό, η σταθερότητα ενός χωνευτήρα ενισχύεται από υψηλές συγκεντρώσεις αλκαλικότητας. Η αλκαλικότητα δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για τη μετατροπή του υποστρώματος σε μεθάνιο, καθώς παρέχει τα απαραίτητα ηλεκτρόνια στην αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων. **Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.** Μείωση της αλκαλικότητας κάτω από το επίπεδο ομαλής λειτουργίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης επερχόμενης αστοχίας, μιας και θα οδηγήσει σε γρήγορη αλλαγή του pH (Zhou et al., 2006). Υπό συνήθεις συνθήκες λειτουργίας, το κύριο σύστημα σταθεροποίησης είναι η ισορροπία διοξειδίου του άνθρακα – διττανθρακικών με το αμμωνιακό ιόν ως κύριο κατιόν (Uemura et al., 1997). Η αλκαλικότητα εξαρτάται από τη σύσταση και τη συγκέντρωση της τροφοδοσίας. Η έλλειψη λοιπόν αυτής αντανακλάται στη συνολική απόδοση του συστήματος. Απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις πρωτεϊνών εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές αλκαλικότητας εξαιτίας της παραγωγής αμμωνίας από τις πρωτεΐνες. Απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές αλκαλικότητας. Όταν η διαδικασία της χώνευσης πραγματοποιείται ικανοποιητικά, η αλκαλικότητα κυμαίνεται από 1 έως $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ενώ η συγκέντρωση των πτητικών οξέων πρέπει να είναι μικρότερη από $250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Ju-Shend et al., 2003).

Υπάρχουν δύο μέθοδοι για τη διόρθωση ενός χαμηλού pH σε έναν αντιδραστήρα. Η πρώτη μέθοδος αφορά στην παύση της τροφοδοσίας ώστε τα μεθανογενή βακτήρια να έχουν αρκετό χρόνο για να καταναλώσουν τη συγκέντρωση των πτητικών οξέων και επομένως το pH να ανέλθει σε επιτρεπτά επίπεδα (6,8). Η παύση της τροφοδοσίας μειώνει τη δράση των υδρολυτικών και οξυγενών μικροοργανισμών και επομένως μειώνει την παραγωγή οξέων. Από τη στιγμή που το pH θα επανέλθει σε φυσιολογικά επίπεδα, η τροφοδοσία θα ξεκινήσει με ήπια φόρτιση και θα αυξάνεται σταδιακά, ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω μείωση του pH. Η δεύτερη μέθοδος αφορά στην προσθήκη χημικών που αυξάνουν το pH και παρέχουν επιπρόσθετη ρυθμιστική ικανότητα. Ένα πλεονέκτημα της χημικής προσθήκης είναι ότι το pH σταθεροποιείται άμεσα και οι πληθυσμοί των βακτηρίων μπορούν να επανέλθουν γρηγορότερα.

Συχνά χρησιμοποιείται υδροξείδιο του ασβεστίου (Zhou et al., 2006). Το ανθρακικό νάτριο, αν και πιο ακριβό, μπορεί να αποτρέψει το σχηματισμό ανθρακικών ιζημάτων (Uemura et al., 1997).

Έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (Ghangrekar et al., 2005; Paulo Paula et al., 2004) ότι η αναλογία πτητικών οξέων και όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας είναι εκείνη που αποτελεί βασικό παράγοντα σταθερότητας κάθε αναερόβιου συστήματος και εκφράζει την ρυθμιστική ικανότητα (buffering capacity) του αντιδραστήρα. Όσο μικρότερος ο λόγος αυτός, τόσο πιο αποτελεσματικό το ισοζύγιο των οξυγενών και μεθανογενών βακτηρίων. Στην πράξη, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ο λόγος αυτός πρέπει να διατηρείται κάτω από 0,3 ώστε να εξασφαλίζεται μια πολύ καλή λειτουργία του αντιδραστήρα. Αυτό σημαίνει ότι η απόλυτη τιμή των πτητικών οξέων δεν είναι τόσο σημαντική, όσο ο προαναφερόμενος λόγος δηλαδή ένας βιοαντιδραστήρας μπορεί να λειτουργεί με ασφάλεια και σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις πτητικών οξέων, αρκεί αυτές να συνοδεύονται και από ανάλογες συγκεντρώσεις όξινης ανθρακικής αλκαλικότητας.

Θρεπτικά

Τα θρεπτικά συστατικά διαχωρίζονται σε micro και macro θρεπτικά (Liu et al., 2003). Τα macro θρεπτικά, όπως το άζωτο και ο φώσφορος, είναι απαραίτητα για τις αναερόβιες διεργασίες μετατροπής (Fukuzaki et al., 1991). Η συνηθισμένη μορφή με την οποία βρίσκεται το άζωτο είναι $C_3H_7O_2N$ και χρησιμοποιείται για την παρασκευή πρωτεΐνης, ενζύμων, RNA και DNA. Ο φώσφορος απαιτείται για την σύνθεση των ATP, RNA και DNA. Η απαίτηση σε φώσφορο αποτελεί συνήθως το 20% της απαίτησης σε άζωτο.

Τα μεθανογενή βακτήρια έχουν ειδικές απαιτήσεις θρεπτικών, οι οποίες δεν καλύπτονται από το άζωτο και το φώσφορο. Η απουσία των micro θρεπτικών αποτελεί το μειονέκτημα πολλών εγκαταστάσεων αναερόβιας επεξεργασίας. Τέσσερα είναι τα κύρια στοιχεία, σίδηρος, κοβάλτιο, νικέλιο και θείο, που έχει αποδειχθεί ότι καλύπτουν τις απαιτήσεις των μεθανογενών βακτηρίων (Ghangrekar et al., 2005; Paulo Paula et al., 2004); Ως micro μέταλλα αναφέρονται το μολυβδαίνιο και το σελήνιο. Τα μέταλλα πρέπει να είναι σε διάλυση έτσι ώστε να είναι διαθέσιμα για την ανάπτυξη βακτηρίων (Gonzalez-Gil et al., 2003).

Τοξικότητα

Τα μεθανογενή κυρίως βακτήρια εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία σε τοξικές ουσίες. Μια συχνή παρανόηση για την αναερόβια χώνευση είναι ότι η διεργασία δεν μπορεί να ανεχτεί τοξικές ουσίες. Εξαιτίας των μικρών ρυθμών παραγωγής των βακτηρίων, ο χρόνος που απαιτείται για να

ανακάμψει το σύστημα μπορεί πράγματι να είναι πολύ μεγάλος, εάν η τοξική ουσία είναι βακτηριοκτόνα. Ωστόσο, μελέτες έχουν δείξει ότι κάποιες τοξικές ουσίες έχουν αντίστροφα αποτελέσματα στους μεθανογενείς μικροοργανισμούς σε χαμηλές συγκεντρώσεις που συνήθως συναντώνται (Uemura et al., 1997).

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες όπως το pH, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, τα ολικά στερεά και η φόρτιση επηρεάζουν την ευαισθησία των βακτηρίων, την απόκρισή τους στην τοξικότητα και τα χαρακτηριστικά εγκλιματισμού τους (Young-Ho et al., 2000; Lahav et al., 2002). Για παράδειγμα, υψηλοί χρόνοι παραμονής αυξάνουν την πιθανότητα εγκλιματισμού και γενικά μειώνουν τη δριμύτητα των επιπτώσεων της τοξικότητας.

Τα βαρέα μέταλλα έχουν συχνά γίνει η αιτία κακής απόδοσης αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας εξαιτίας της μεγάλης τοξικότητάς τους. Έχει αναφερθεί ότι αναερόβια βακτήρια δεν αναπτύσσονται όταν οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου, μολύβδου, νικελίου, χρωμίου, τρισθενούς σιδήρου, κασσίτερου, καδμίου και κοβαλτίου ξεπερνούσαν το 10^{-3} – 10^{-4} M. Επαρκής ανάπτυξη σημειώθηκε μόνο εφόσον η συγκέντρωση μειώθηκε σε 10^{-5} – 10^{-6} M **Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.**

Σε αναερόβιο περιβάλλον, η αναγωγή των θειικών ιόντων σε υδρόθειο ευνοείται από την παραγωγή μεθανίου. Τα βακτήρια για την αναγωγή των θειικών είναι λιγότερο ευαίσθητα στη θερμοκρασία και στο pH. Για αυτό, όταν υπάρχουν θειικά στον αντιδραστήρα, αναπτύσσονται τα θειοβακτήρια και παράγεται H_2S . Το υδρόθειο είναι τοξικό για τα μεθανογενή βακτήρια (Karri et al., 2005). Η συγκέντρωση BOD και το pH είναι κρίσιμοι παράγοντες γιατί επηρεάζουν την απογύμνωση του αερίου υδρόθειου. Γενικά συγκεντρώσεις του υδροθείου μέχρι 4-5% κ.ο. στο βιοαέριο είναι αποδεκτές (Hansen et al., 1999).

Κατά την επεξεργασία αποβλήτων πλούσια σε άζωτο, όπως πρωτεϊνών και αλάτων αμμωνίας, το πρόβλημα της τοξικότητας της αμμωνίας μπορεί να ανακύψει (Uemura et al., 1997). Οι McCarty και McKinney (1961) μελέτησαν το ρόλο του pH στην τοξικότητα του αμμωνιακού ιόντος και κατέληξαν ότι η μοριακή αμμωνία είναι ο τοξικός παράγοντας. Συγκεντρώσεις άνω των $150\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ προκαλούν σοβαρή τοξικότητα (Hansen et al., 1998).

Συχνά απαντάται τοξικότητα λόγω υπερβολικής ποσότητας πολλών κοινών, σχετικά μη τοξικών, οργανικών και ανόργανων ουσιών, που καθίστανται τοξικά σε υψηλές φορτίσεις. Το επίπεδο τοξικότητας των ανόργανων ουσιών ποικίλλει ανάλογα με το εάν οι ουσίες αυτές δρουν μόνες τους, συνεργητικά ή ανταγωνιστικά με άλλες. Ανόργανα κατιόντα όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ,

Fe^{2+} ή NH_4^+ , τα οποία γενικά έχουν θετική επίδραση σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δρουν ως παρεμποδιστές σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Όμως έχει αναφερθεί (Kalogo et al., 2001) ότι δισθενή κατιόντα όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο και ο σίδηρος είναι λιγότερο τοξικά από μονοθενή ιόντα όπως το νάτριο και το κάλιο. Ανόργανα ιόντα όπως SO_4^{2-} , NO_3^- , παρεμποδίζουν πιθανώς τη μεθανογένεση καθώς μπορεί να καταστούν εναλλακτικοί δέκτες ηλεκτρονίων (Pankow et al., 1979). Το θείο που είναι απαραίτητο για τα περισσότερα μεθανογενή βακτήρια είναι τοξικό σε συγκεντρώσεις άνω των $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ και καθιζάνει ως ίζημα όταν υπάρχουν βαρέα μέταλλα (Hyun-Joon et al., 2003).

Αναερόβια χώνευση και παραγωγή ενέργειας

Σήμερα, η αναερόβια χώνευση εφαρμόζεται τόσο για την παραγωγή ενέργειας από βιόμαζα όσο και για την σταθεροποίηση οργανικών αποβλήτων.

Σ' ένα αναερόβιο οικοσύστημα, το βιοαέριο αποτελεί το τελικό προϊόν «εκτόνωσης» μιας μακριάς αλυσίδας ενδιάμεσων βιοαντιδράσεων. Υπάρχουν πλήθος τέτοιων αλυσιδωτών βιοαντιδράσεων αποδόμησης του οργανικού υποστρώματος προς το τελικό προϊόν (βιοαέριο). Έτσι, δημιουργείται ένα πολύπλοκο πλέγμα πιθανών «δρόμων» που χαρακτηρίζει τα αναερόβια συστήματα και αποτελεί ειδοποιό διαφορά τους από τα αερόβια. Η απουσία οξυγόνου στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης ελαττώνει σημαντικά την ενέργεια που ελευθερώνεται κατά την διαδικασία της αποδόμησης δημιουργώντας εξαιρετικά ανταγωνιστικό περιβάλλον για τους μικροοργανισμούς στην τελική επικράτηση ενός συγκεκριμένου «δρόμου». Αποτέλεσμα της χαμηλής διατιθέμενης ελεύθερης ενέργειας είναι η εξέλιξη της αναερόβιας χώνευσης κυρίως προς προϊόντα αποδόμησης (βιοαέριο) και δευτερευόντως προς προϊόντα σύνθεσης (νέα κυτταρική μάζα). Το έντονα ανταγωνιστικό όμως περιβάλλον μεταξύ των βακτηρίων αποτελεί παράγοντα αστάθειας των αναερόβιων βιολογικών συστημάτων. Όσο φτωχότερο σε ενέργεια το οργανικό υπόστρωμα, τόσο μεγαλύτερος είναι ο ανταγωνισμός επιβίωσης των «δρόμων» μεταξύ τους καθιστώντας το αναερόβιο οικοσύστημα ολοένα και πιο ασταθές. Η διαδικασία σταθεροποίησης, που ακολουθεί η διεθνής πρακτική, τέτοιων συστημάτων είναι η αύξηση του χρόνου επαφής της διατιθέμενης μικροβιακής μάζας με το οργανικό υπόστρωμα, με παράλληλη διατήρηση του υποστρώματος σε χαμηλές συγκεντρώσεις ώστε να αποφεύγονται τυχόν τοξικές παρεμποδίσεις του επί των βακτηριακών καλλιεργειών. Η πρακτική αυτή, όμως, καθιστά την απόδοση της αναερόβιας αποδόμησης των οργανικών υποστρωμάτων, στις περισσότερες περιπτώσεις, ανταγωνιστική της βιώσιμης ενεργειακής αξιοποίησης του παραγόμενου μεθανίου. Περιορίζεται δηλαδή μόνο στις περιπτώσεις των εύκολα βιο-αποδομούμενων υποστρωμάτων.

Επομένως, η ενδογενής αστάθεια των αναερόβιων συστημάτων επιτάσσει την αποδοτική σταθεροποίηση (αποδόμηση) των υποστρωμάτων ώστε να είναι δυνατή η ενεργειακή αξιοποίησή τους.

Όλα σχεδόν τα οργανικά υποστρώματα διαθέτουν ένα μικρό ή μεγάλο εύκολα βιο-αποδομούμενο ποσοστό το οποίο θα μπορούσε να αξιοποιηθεί ενεργειακά με ικανοποιητική απόδοση μέσω της αναερόβιας χώνευσης εφόσον όμως το υπόλοιπο ποσοστό δεν δημιουργούσε προϋποθέσεις τοξικότητας λόγω αναγκαστικής συσσώρευσής του. Γι' αυτό, μόνο τα υποστρώματα με μεγάλο ποσοστό εύκολα βιο-διασπομένων συστατικών έχουν προοπτική ενεργειακής αξιοποίησης. Θα μπορούσαν πιθανώς να αξιοποιηθούν ενεργειακά και τα υποστρώματα, με μικρό ποσοστό εύκολα βιο-διασπομένων συστατικών, αν βρισκόταν ένας αξιόπιστος παράγοντας σταθεροποίησης των βιοαντιδράσεων που θα μπορούσε να «αναιρέσει» την τοξικότητα των υποστρωμάτων λόγω της υψηλής συγκέντρωσής τους.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η αποτοξικοποίηση των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων μέσω χημικής οξείδωσης αυτών με αντιδραστήρια Fenton. Κριτήρια αποτοξικοποίησης αποτέλεσαν στη παρούσα εργασία η ελάττωση των φαινολικών ενώσεων και η μεταβολή της ενεργότητας μιας «υγιούς» αναερόβιας ιλύος.

2.2. Πειραματική μεθοδολογία

Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο εργαστήριο οργανικής χημικής τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το εαρινό εξάμηνο 2012. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε διηθημένο υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου το οποίο έχει pH= 4.7 και χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση σε οργανικό φορτίο και σε φαινόλες.

Στη διπλωματική αυτή τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την μείωση των παραμέτρων COD και των φαινολικών ενώσεων τα οποία βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο απόβλητο και το καθιστούν επιβλαβές για το περιβάλλον. Αρχικά το απόβλητο υποβλήθηκε σε χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton και στη συνέχεια ακολούθησε αναερόβια βιολογική οξείδωση κατά τη διάρκεια της οποίας καταγράφηκε η παραγωγή του βιοαερίου καθώς και του

μεθανίου. Το ανεπεξέργαστο απόβλητο ελαιοτριβείου επίσης υποβλήθηκε σε αναερόβια βιολογική οξείδωση για λόγους σύγκρισης.

Κατά τη χημική οξείδωση Fenton λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μεταξύ των αντιδραστηρίων $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και H_2O_2 οι οποίες προσβάλλουν τις οργανικές ενώσεις του αποβλήτου και τις αποικοδομούν.

Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε μία σειρά αναλύσεων στο απόβλητο με σκοπό τον χαρακτηρισμό του απόβλητου.

Μετά το πέρας της χημικής οξείδωσης σε κάθε ένα από τα πειράματα πραγματοποιήθηκε αναερόβια βιολογική οξείδωση με ενεργό ιλύ η οποία είχε προέλθει από μονάδα αναερόβιου χωνευτήρα τύπου UASB επεξεργασίας αποβλήτων τυροκομείου. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταγράφηκε η χρονική μεταβολή της παραγωγής του βιοαερίου και του μεθανίου και προσδιορίστηκε η ενεργότητα της αναερόβιας βιολογικής ιλύος.

2.3. Πειραματική διαδικασία

2.3.1. Πειραματική διαδικασία της χημικής οξείδωσης Fenton

Πραγματοποιήθηκαν 7 διαφορετικά πειράματα χημικής οξείδωσης αποβλήτου ελαιοτριβείου με αντιδραστήρια Fenton. Στα πειράματα αυτά μελετήθηκε η επίδραση των αντιδραστηρίων Fenton ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και H_2O_2) στην αποτοξικοποίησή τους. Ο σχετικός λόγος των αντιδραστηρίων διατηρήθηκε σταθερός ίσος με 2 ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Το κάθε πείραμα χημικής οξείδωσης πραγματοποιήθηκε 2 φορές προκειμένου να προσδιοριστεί το στατιστικό σφάλμα. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι συνθήκες των πειραμάτων χημικής οξείδωσης.

Πίνακας 2-1: Πειράματα χημικής οξείδωσης Fenton.

A/A	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	H_2O_2 30% (mL/L)
I	1	2
II	2	4
III	3	6

IV	4	8
V	5	10
VI	7	14
VII	9	18

Εξοπλισμός

- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Πεχάμετρο
- Ποτήρι ζέσεως
- Αναδευτήρας

Αντιδραστήρια

1. Υπεροξείδιο του υδρογόνου (υδατικό διάλυμα H₂O₂ 30% κ.β.)
2. Θεικός υποσιδήρος (FeSO₄·7H₂O)

Πρώτη ύλη

Διηθημένο υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου

Διαδικασία

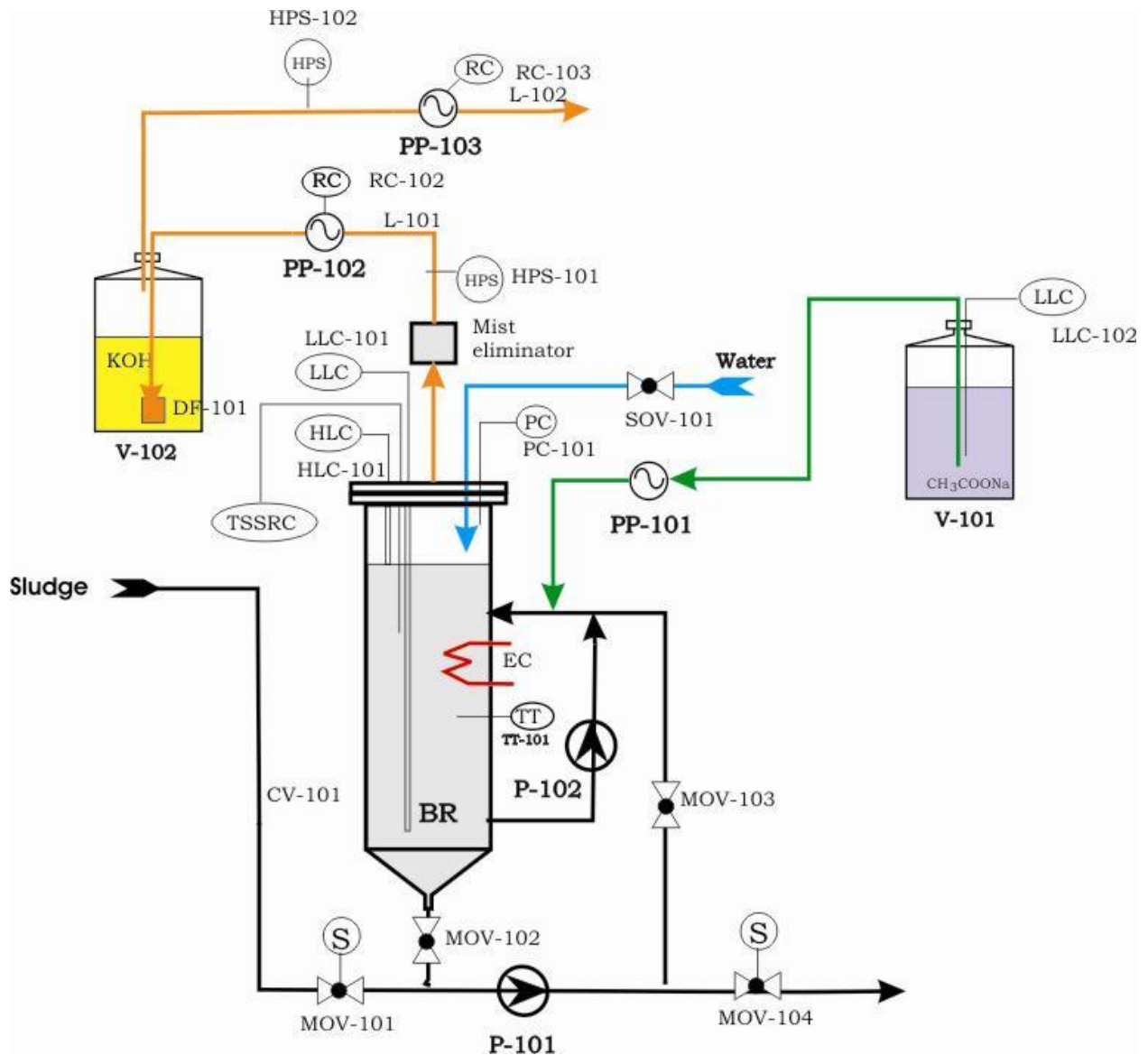
Κάθε πείραμα οξείδωσης Fenton διαλείποντος έργου πραγματοποιείται ως ακολούθως:

- Σε ένα ποτήρι ζέσεως τοποθετούνται 100 mL διηθημένου αποβλήτου και αρχίζει να αναδεύεται.
- Καταγράφεται το αρχικό pH του αποβλήτου
- Γίνεται η προσθήκη της καθορισμένης από τον πίνακα 2-1 προζυγισμένης ποσότητας θεικού υποσιδήρου (FeSO₄·7H₂O)
- Καταγράφεται το pH
- Γίνεται η προσθήκη της καθορισμένης από τον πίνακα 2-1 ποσότητας H₂O₂
- Το σημείο αυτό θεωρείται ο χρόνος έναρξης της χημικής οξείδωσης του αποβλήτου. Η διάρκεια της χημικής οξείδωσης είναι 2 h.

- Με το πέρας του πειράματος σημειώνεται το pH του διαλύματος και λαμβάνεται δείγμα για μέτρηση των συγκεντρώσεων φαινολών και COD.
- Το διάλυμα διατηρείται στο ψυγείο για μελλοντική χρήση σαν τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα.

2.3.2. Πειραματική διαδικασία αναερόβιας βιολογικής οξείδωσης διαλείποντος έργου

Τα πειράματα αναερόβιας βιολογικής οξείδωσης διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν σε αυτοματοποιημένη συσκευή, η οποία έχει σχεδιαστεί και κατασκευαστεί στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας. Το διάγραμμα ροής της συσκευής αυτής παρουσιάζεται στο Σχήμα 2-1



Σχήμα 2-1: Διάγραμμα ροής της αυτοματοποιημένης συσκευής μέτρησης ενεργότητας αναερόβιας βιολογικής ιλύος

Το προς εξέταση δείγμα τροφοδοτούνταν στη συσκευή και ξεκινούσε η καταγραφή της παραγωγής του βιοαερίου και του μεθανίου. Βιβλιογραφικά έχει βρεθεί ότι η μέγιστη ενεργότητα αναερόβιας βιολογικής ιλύος μπορεί να προσδιοριστεί όταν στο σύστημα τροφοδοτείται οξικό οξύ (CH_3COOH), καθώς το οξύ αυτό αποτελεί την απλούστερη τροφή πτητικού οξέος για τα αναερόβια βακτήρια. Η απευθείας τροφοδοσία οξικού οξέος προκαλεί απότομες μεταβολές του pH του αντιδραστήρα με σοβαρές συνέπειες στην ισορροπία του οικοσυστήματος των αναερόβιων μικροοργανισμών. Προς αποφυγή τέτοιου είδους δυσλειτουργιών, επιλέχθηκε η τροφοδοσία του οξικού ιόντος να γίνεται με τη μορφή οξικού νατρίου. Έτσι, πριν από την εξέταση της ενεργότητας οποιουδήποτε πειράματος χημικής οξειδωσης Fenton, προηγούνταν σειρά πειραμάτων με τροφοδοσία οξικού νατρίου. Στην περίπτωση όμως αυτή, παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση της ενεργότητας της αναερόβιας λάσπης (Πειράματα 11 και 13) η οποία

αποδόθηκε στη συσσώρευση ιόντων νατρίου στη λάσπη. Για το λόγο αυτό, το αναερόβιο σύστημα διαλείποντος έργου μετατρέπεται προσωρινά σε συνεχούς λειτουργίας με τροφοδοσία νερού με στόχο το «ξέπλυμα» του συστήματος από τα ιόντα νατρίου.

Παράμετρος ελέγχου της τοξικότητας των προεπεξεργασμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου ορίστηκε ο λόγος της ενεργότητας της βιολογικής λάσπης με τροφοδοσία προεπεξεργασμένο απόβλητο ελαιοτριβείου προς την αντίστοιχη τιμή με τροφοδοσία οξικό νάτριο. Η χρονική σειρά, το είδος των πειραμάτων που αναφέρονται στην αναερόβια χώνευση των αποβλήτων καθώς και των ενδιάμεσων παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα .

Πίνακας 2-2. Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων της αναερόβιας βιολογικής οξείδωσης

Πείραμα	Περιγραφή πειράματος
<u>1</u>	Εισαγωγή λάσπης και 10 g CH ₃ COONa
<u>2</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa
<u>3</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa
<u>4</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου V
<u>5</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου V
<u>6</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου V
<u>7</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa
<u>8</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa
<u>9</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa
<u>10</u>	Εισαγωγή 8,5 g CH ₃ COONa +1 mL CH ₃ COOH
<u>11</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου VI
<u>12</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH
<u>13</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου VI
<u>14</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH
<u>15</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa
<u>16</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa +0,58 mL CH ₃ COOH
<u>17</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa +0,58 mL CH ₃ COOH
<u>18</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου VII
<u>19</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH
<u>20</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH
<u>21</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου VII
<u>22</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa
<u>23</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa
<u>24</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου IV

<u>25</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου IV
<u>26</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου IV
<u>27</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH
<u>28</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH
<u>29</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου III
<u>30</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου III
<u>31</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου III
<u>32</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH
<u>33</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa
<u>34</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου II
<u>35</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου II
<u>36</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου II
<u>37</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH
<u>38</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH
<u>39</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου I
<u>40</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου I
<u>41</u>	Εισαγωγή 50 mL Αποβλήτου I
<u>42</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH
<u>43</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH
<u>44</u>	Εισαγωγή ανεπεξέργαστου αποβλήτου
<u>45</u>	Εισαγωγή ανεπεξέργαστου αποβλήτου
<u>46</u>	Εισαγωγή ανεπεξέργαστου αποβλήτου
<u>47</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH

Πρωτόκολλο λειτουργίας οργάνου Αυτόματης Μέτρησης Ενεργότητας Αναερόβιου Χωνεύτηρα

1^ο ΒΗΜΑ

Ο βιοαντιδραστήρας BR αδειάζει μέσω της αντλίας P-103. Η στάθμη LLC-101 ελέγχει το τέλος λειτουργίας της P-103. Ταυτόχρονα ανοίγει η ηλεκτροβαλβίδα E-101 ώστε να εξισορροπείται το κενό που δημιουργείται και ο βιοαντιδραστήρας BR σταδιακά γεμίζει με καθαρό νερό. Η στάθμη HLC-101 καθώς και η πίεση PC-101 ελέγχουν τη λειτουργία της E-101. Καθ' όλη τη διάρκεια εισόδου του νερού η αντλία ανακυκλοφορίας P-102 λειτουργεί συνέχεια. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι η ένδειξη του TSS-101 να γίνει πολύ μικρή (σχεδόν μηδέν).

2^ο ΒΗΜΑ

Όταν η ένδειξη του TSSRC-101 είναι σχεδόν στο μηδέν τότε η ηλεκτρική βαλβίδα E-101 τίθεται στη θέση OFF καθώς και η αντλία P-103 στη θέση OFF.

3° ΒΗΜΑ

Τίθεται η ηλεκτρική βαλβίδα CV-101 σε θέση OFF ενώ η CV-102 σε θέση ON. Ταυτόχρονα τίθεται σε λειτουργία (θέση ON) η αντλία τροφοδοσίας βιολογικής λάσπης P-101. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται για κάποιο προκαθορισμένο χρονικό διάστημα ώστε να γεμίσει όλη η γραμμή με «φρέσκια» βιολογική λάσπη.

4° ΒΗΜΑ

Τίθεται η αντλία P-103 σε θέση ON καθώς επίσης και η CV-101 σε θέση ON ενώ η CV-102 σε θέση OFF. Η λειτουργία των αντλιών P-103 και P-101 ελέγχεται τόσο από τον ρυθμιστή πίεσεως PC-101 όσο και από την στάθμη HLC-101. Καθ' όλη τη διάρκεια του βήματος 4, η αντλία ανακυκλοφορίας P-102 είναι σε λειτουργία. Όταν η ένδειξη του μετρητή αιωρούμενων στερεών γίνει περίπου 2% τότε ολοκληρώνεται η φάση αυτή με σταμάτημα της λειτουργίας των δύο αντλιών P-101 και P-103, ενώ η αντλία P-102 παραμένει σε θέση ON. Ταυτόχρονα οι δύο ηλεκτρικές βαλβίδες CV-101 και CV-102 τίθενται σε θέση OFF. Ο μετρητής θερμοκρασίας TIC-101 ελέγχει εάν η θερμοκρασία είναι στους 35°C. Αν όχι, τότε θέτει σε θέση ON την ηλεκτρική αντίσταση EC-101. Ο αυτόματος έλεγχος της θερμοκρασίας ώστε το περιεχόμενο του BR-101 να είναι σε σταθερή θερμοκρασία 35°C +/- 1°C είναι συνεχής για όλες τις επόμενες φάσεις (βήματα) λειτουργίας της μονάδας.

5° ΒΗΜΑ (δοκιμαστική φάση)

Τίθεται σε λειτουργία η δοσιμετρική αντλία PP-101 τροφοδοσίας οξικού οξέος. Προστίθεται περίπου 1 mL οξικού οξέος. Η αντλία PP-101 ελέγχεται από τον μετρητή στροφών RC-101. Το σύστημα αφήνεται να εκτονωθεί σε βιοαέριο ώστε όλες οι γραμμές του αερίου καθώς και η υγρή φάση να εκτοπίσουν τον αέρα που πιθανώς να προϋπήρχαν. Το λογισμικό του PLC πρέπει να αντιλαμβάνεται πότε έχει τελειώσει αυτή η φάση και να δίνει αυτόματα εντολή να ξεκινήσει η επόμενη φάση.

6° ΒΗΜΑ (κανονική μέτρηση)

Τίθεται σε λειτουργία η δοσιμετρική αντλία PP-101 τροφοδοσίας οξικού οξέος. Προστίθενται περίπου 10 mL οξικού οξέος. Η αντλία PP-101 ελέγχεται από τον μετρητή στροφών RC-101. Το παραγόμενο βιοαέριο δημιουργεί πίεση στη γραμμή L-101 αναγκάζοντας να μεταβληθεί η στάθμη του υγρού στο δοχείο V-103. Ο διακόπτης στάθμης HLC-102 δίνει εντολή στην δοσιμετρική αντλία PP-102 να εκτονώσει το βιοαέριο προς την πλυντρίδα NaOH V-102. Ταυτόχρονα καταγράφονται οι περιστροφές της αντλίας PP-102 και ανάγονται σε παροχή βιοαερίου. Στην πλυντρίδα V-102 έχει συγκρατηθεί το CO₂ και επομένως μετά την πλυντρίδα παραμένει μόνο το CH₄.

Ταυτόχρονα, παρομοίως, μετά την πλυντρίδα V-102 το μεθάνιο δημιουργεί πίεση στη γραμμή L-102 αναγκάζοντας να μεταβληθεί η στάθμη του υγρού στο δοχείο V-104. Ο διακόπτης στάθμης HLC-103 δίνει εντολή στην δοσιμετρική αντλία PP-103 να εκτονώσει το μεθάνιο προς την ατμόσφαιρα. Καταγράφονται οι περιστροφές της αντλίας PP-103 και ανάγονται σε παροχή μεθανίου.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της ενεργότητας της αναερόβιας βιολογικής λάσπης κατασκευάστηκε και λειτούργησε στο εργαστήριο Χημικής και Οργανικής τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.



Εικόνα 2.1. Πειραματική διάταξη αναερόβιας χώνευσης στο εργαστήριο Χημικής και Οργανικής τεχνολογίας.

2.3.3. Μέθοδοι ανάλυσης

Μέθοδος προσδιορισμού του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD (Chemical Oxygen Demand) είναι μια μέτρηση του ισοδύναμου οξυγόνου της οργανικής ύλης σε ένα δείγμα που είναι επιδεκτικό στην οξείδωση από ισχυρό χημικό οξειδωτικό. Σαν χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ορίζεται η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

Είναι μια σημαντική, γρήγορα μετρούμενη παράμετρος για μελέτες βιομηχανικών αποβλήτων και για εγκαταστάσεις βιολογικών καθαρισμών. Συνίσταται για τον γρήγορο και ακριβή χαρακτηρισμό των αποβλήτων σε αντίθεση με το BOD του οποίου ο προσδιορισμός παρουσιάζει περιορισμούς, όπως ο μακρύς χρόνος που απαιτείται για την διεξαγωγή του πειράματος, καθώς και τα αμφίβολα αποτελέσματα στις περιπτώσεις που το απόβλητο περιέχει τοξικές ουσίες οι οποίες νεκρώνουν τους μικροοργανισμούς και δεν μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά το BOD.

Ουσιαστικά η μέτρηση του COD εκφράζει την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από το δείγμα του αποβλήτου κατά την πέψη του σε διάλυμα διχρωμικού καλίου παρουσία διαλύματος πυκνού θειικού οξέος.

Σχεδόν όλα τα οργανικά στοιχεία οξειδώνονται πλήρως, με την εξαίρεση ορισμένων αρωματικών ενώσεων όπως η πυριτίνη, το βενζόλιο και το τολουόλιο. Επιπλέον, η παρουσία χλωριούχων ενώσεων και λιπαρών οξέων δίνει παραπλανητική τιμή για το COD. Το COD δίνει το ολικό οργανικό φορτίο του αποβλήτου ανεξάρτητα αν μπορεί να διασπαστεί βιολογικά και επομένως από την αναλογία BOD/COD είναι δυνατό να υπολογιστεί η ποσότητα του οργανικού φορτίου που μπορεί να διασπαστεί βιολογικά. Η τιμή του δεν έχει καμία απευθείας σχέση με το οξυγόνο που απαιτείται για αυτοκαθαρισμό της υδάτινης μάζας η οποία μπορεί να δεχτεί τα απόβλητα, διότι οργανικές ουσίες που δεν διασπώνται βιολογικά οξειδώνονται και το αντίστροφο.

Το COD γενικά μπορεί να συσχετιστεί με την τιμή του BOD για συγκεκριμένο απόβλητο που προέρχεται από την ίδια βιομηχανία επομένως ως παράμετρος είναι χρήσιμη για την εύκολη παρακολούθηση της αποδοτικότητας της λειτουργίας των συστημάτων επεξεργασίας καθώς και της ρύπανσης του υδροφορέα. Η τιμή του προσεγγίζει για τα βιομηχανικά απόβλητα την ολική τιμή του BOD.

Αρχή της μεθόδου

Η οξείδωση πραγματοποιείται με ισχυρό χημικό οξειδωτικό, σε όξινες συνθήκες, ψηλές θερμοκρασίες και παρουσία καταλύτη. Το διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$ που έχει επιλεγεί για την μέτρηση του COD παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με τα άλλα οξειδωτικά στην ευκολία οξείδωσης, στην ευκολία εφαρμογής σε μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων και την ευκολία χειρισμού. Το H_2SO_4 εξασφαλίζει το έντονα όξινο περιβάλλον, ενώ το Ag_2SO_4 καταλύει την οξείδωση δύσκολα οξειδούμενων ενώσεων, όπως η κυτταρίνη, το οξικό οξύ και γενικά οι γραμμικές αλειφατικές ενώσεις, ενώ αντιδρά με τα χλωριόντα σχηματίζοντας ιζήματα τα οποία οξειδώνονται μερικώς και αλλοιώνουν το τελικό αποτέλεσμα της μέτρησης. Η παρουσία χλωριόντων σε ορισμένα απόβλητα μπορεί να δημιουργήσει ανακρίβειες και λόγω της οξείδωσής τους σε στοιχειακό χλώριο. Η προσθήκη $HgSO_4$ δεσμεύει τα χλωριόντα υπό μορφή διαλυτών συμπλόκων του τύπου $HgCl_4^{2-}$, μειώνει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητά τους για παραπέρα αντιδράσεις, ενώ παράλληλα ομογενοποιεί το διάλυμα σε περίπτωση αιωρούμενων ή μη στερεών.

Το δείγμα θερμαίνεται μαζί με γνωστές ποσότητες των παραπάνω αντιδραστηρίων και η περίσσεια των διχρωμικών ιόντων τιτλοδοτείται με εναμμώνιο θεικό σίδηρο. Το ποσό του οξειδούμενου οργανικού υλικού, που μετράται ως ισοδύναμο O_2 , είναι ανάλογο με το $K_2Cr_2O_7$ που καταναλώνεται.

Αντιδραστήρια

Διάλυμα χρωμοθειικού οξέος: 10,25 g Ag_2SO_4 διαλύονται σε 750 mL H_2SO_4 . Η διάλυση είναι δύσκολη και απαιτεί 1-2 μέρες σε σκοτεινό και ξηρό μέρος. Το διάλυμα αυτό αναμιγνύεται με 250 mL $K_2Cr_2O_7$ με 0,25 N, το οποίο έχει παρασκευαστεί με διάλυση 12,258 g $K_2Cr_2O_7$ (ξηραμένου στους 103-105° C για 2 ώρες) σε 1L απιονισμένο νερό. Η αντίδραση αυτή είναι έντονα εξώθερμη και γίνεται με μεγάλη προσοχή. Το διάλυμα τοποθετείται σε έγχρωμο μπουκάλι και αποθηκεύεται σε σκοτεινό χώρο και σε χαμηλή θερμοκρασία. Ο στερεός θεικός άργυρος μπορεί να παρασκευαστεί από $AgNO_3$ διαλυμένο στο νερό με λίγο HNO_3 . Με προσθήκη πυκνού H_2SO_4 καταβυθίζεται Ag_2SO_4 που διηθείται και στη συνέχεια ξηραίνεται.

Διάλυμα $HgSO_4$: μικρή ποσότητα στερεού $HgSO_4$ προστίθεται απιονισμένο νερό και καταβυθίζεται κίτρινο ίζημα. Προστίθενται λίγα mL πυκνού H_2SO_4 για διαλυτοποίηση του κίτρινου ιζήματος. Το αιώρημα διηθείται και φυλάσσεται το διήθημα (κορεσμένο διάλυμα).

Διάλυμα εναμμώνιου θεικού σιδήρου 0,01 N: σε 3,9 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (No 20), προστίθεται λίγο απιονισμένο νερό και 2 mL πυκνού H_2SO_4 και στη συνέχεια απιονισμένο νερό μέχρι όγκου 1 L. Το διάλυμα αυτό είναι ασταθές και εξασθενίζει με την πάροδο του χρόνου, οπότε βρίσκεται ο συντελεστής διόρθωσή του ύστερα από κάθε χρήση: σε κωνική φιάλη των 100 mL αναμιγνύονται 10-20 mL απιονισμένο νερό, 1 mL $K_2Cr_2O_7$ 0,25 N και 3 mL πυκνού H_2SO_4 . Μετά την ψύξη του δείγματος προστίθεται μια σταγόνα δείκτη φερόινης και γίνεται τιτλοδότηση με εναμμώνιο θεικό σίδηρο 0,01N. Συνεπώς $\Sigma.\Delta.= 25/V$, όπου V τα mL του εναμμώνιου θεικού σιδήρου που καταναλώθηκαν και 25 η αντίστοιχη θεωρητική κατανάλωση.

Δείκτης φερόινης: 1,485 g 1-10 φαινανθρολίνης διαλύονται μαζί με 695 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ σε απιονισμένο νερό μέχρι όγκο 100 mL.

Εξοπλισμός

– Αντιδραστήρας COD

- Συσκευή φυγοκέντρισης
- Σωλήνες φυγοκέντρισης 10 mL
- Σιφόνια 0,2,1,5,10 mL
- Κωνική φιάλη των 100 mL
- Ογκομετρικές φιάλες των 50 και 100 mL
- Κυβέτες του αντιδραστήρα COD

Διαδικασία

- Το δείγμα φυγοκεντρείται για 10 λεπτά στις 5000 rpm.
- Λαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό, το οποίο, αν χρειάζεται, αραιώνεται κατάλληλα ώστε να είναι μέσα στα όρια εφαρμογής της μεθόδου (COD=50-1000 mg/L). Μεγαλύτερη ακρίβεια έχει η μέθοδος στην περιοχή 300-600 mg/L. Πρακτικά αυτό σημαίνει βέλτιστη κατανάλωση κατά την τιτλοδότηση 9-17 mL. Αν η αραιώση δεν είναι επαρκής, το δείγμα μετά την θέρμανση θα πρασινίσει και αμέσως μετά την προσθήκη φεροίνης το διάλυμα θα αποκτήσει αμέσως την απόχρωση του τελικού σημείου.
- Λαμβάνονται δύο κυβέτες, από τις οποίες στην μία τοποθετούνται 2 mL απιονισμένο νερό (τυφλό δείγμα) και στην άλλη δύο mL δείγματος.
- Στην κάθε κυβέτα προστίθενται 0,2 mL διαλύματος HgSO_4 και 4 mL χρωμοθειικού οξέος. Η κυβέτα κλείνεται με πώμα και ανακινείται. Αν εμφανιστεί θόλωμα σημαίνει ότι υπάρχουν κι άλλα γλωριόντα.
- Ακολουθεί επώαση για δύο ώρες σε αντιδραστήρα COD και στους 147° C
- Μεταφέρεται το περιεχόμενο της κάθε μιας σε κωνική φιάλη ξεπλένοντας την κυβέτα με απιονισμένο νερό.
- Ακολουθεί ογκομέτρηση με εναμμόνιο θειικό σίδηρο 0,01N και μία σταγόνα δείκτη φεροίνης. Το δείγμα έχει αρχικά πράσινο χρώμα, στην συνέχεια αποχρωματίζεται και στο τέλος της ογκομέτρησης έχει κεραμιδί χρώμα.

Υπολογισμοί

Το COD του δείγματος υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{COD(mg/L)} = \text{mL(τυφλού - δείγματος)} * \Sigma\Delta * \text{αραιώση} * 40$$

Για μεγαλύτερη ακρίβεια μετρώνται τουλάχιστον δύο ίδια δείγματα και λαμβάνεται ο μέσος όρος των ογκομετρήσεων (APHA, AWWA-WPCF, 1989).

Μέτρηση φαινολικών ενώσεων (Folin-Cioca Leu)

Η προτεινόμενη μέθοδος για τη μέτρηση των ολικών φαινολών, βασίζεται στην εκλεκτική οξείδωση των φαινολών σε αλκαλικό περιβάλλον από το αντιδραστήριο FC (Folin –Cioca Leu), ένα κίτρινο μολυβδαινοβολφραμοφοσφορικό ετεροπολυανιονικό αντιδραστήριο, και τη φωτομετρική μέτρηση του σχηματιζόμενου μολυβδαινοβολφραμοφοσφορικού μπλε άλατος. Κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες η μέθοδος παράγει ένα σταθερό μπλε χρώμα το οποίο μπορεί να προβλεφθεί από την αντίδραση με κατάλληλες γνωστές φαινόλες. Για παράδειγμα, οι μονοφαινόλες και οι φλορογνουσινόλη δίνουν ένα μοριακό ισοδύναμο φαινόλης, η πυροκατεχόλη και η πυρογαλόλη δίνουν δύο και η κατεχίνη δίνει τρία μοριακά ισοδύναμα φαινόλης. Η ρεσορσινόλη και μερικά μεθοξυ-παράγωγα δίνουν έντονους χρωματισμούς και μερικές κρυπτοφαινόλες δίνουν άτονους χρωματισμούς αλλά και πάλι αυτό μπορεί να προβλεφθεί από συγκρίσεις με σειρές γνωστών ουσιών.

Αφού η μέθοδος βασίζεται στην εκλεκτική οξείδωση, όταν υπάρχουν στο δείγμα μερικές παρόμοιες εύκολα οξειδούμενες ενώσεις, θα συνεισφέρουν στην μέτρηση των ολικών φαινολών. Τέτοιες ουσίες είναι οι αρωματικές αμίνες, το διοξείδιο του θείου, το ασκορβικό οξύ μαζί με κάποιες ενοδιόλες και reductones και το ιόν του σιδήρου.

Αντιδραστήρια

Folin-Cioca Leu (FC): Σε σφαιρική φιάλη του 1 λίτρου προστίθενται 100g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 25g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 700mL απιονισμένο νερό, 50mL 85% H_3PO_4 και 100mL πυκνό HCl . Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι να διαλυθούν τα στερεά αντιδραστήρια και βράζει με ήπια θέρμανση, για 10 ώρες (όχι απαραίτητα συνεχόμενες). Ο βρασμός γίνεται στη σφαιρική φιάλη που στο στόμιο της έχει προστεθεί κάθετος ψυκτήρας, χωρίς όμως να λιπανθούν τα σμυρίσματα. Η ήπια θέρμανση επιτυγχάνεται με τη βοήθεια θερμομαντικού μανδύα και με την προσθήκη στο εσωτερικό της φιάλης πολλών μικρών πυρήνων βρασμού.

Μετά το τέλος του βρασμού, το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει και ξεπλένεται ο ψυκτήρας με 50mL απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια προστίθενται 150g $\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και 1-2 σταγόνες βρώμιο. Η προσθήκη του βρώμιου πρέπει να γίνει με μεγάλη προσοχή μέσα στον επαγωγό. Ακολουθεί βρασμός, χωρίς τον συμπυκνωτήρα, μέχρι να φύγει το βρώμιο και το διάλυμα να αποκτήσει έντονο κίτρινο χρώμα (να μην ανιχνεύεται πράσινο χρώμα). Το στάδιο αυτό μπορεί να διαρκέσει 5-60 λεπτά.

Στη συνέχεια ψύχουμε το διάλυμα και το αραιώνουμε μέχρι το 1L με απιονισμένο νερό. Στην περίπτωση που παραμένει αδιάλυτη ύλη, φιλτράρουμε το διάλυμα. Στην περίπτωση που το διάλυμα μολυνθεί, αποκτά πράσινο χρώμα, και μπορούμε να το επαναφέρουμε αν επαναλάβουμε την οξείδωση με το βρώμιο.

Διάλυμα Na₂CO₃: Άνυδρο Na₂CO₃ (ή ανάλογες ποσότητες των ένυδρων αλάτων του) διαλύονται σε απιονισμένο νερό για την παρασκευή διαλύματος 75g/L (ή 100g/L). Η διάλυση του Na₂CO₃ είναι δύσκολη και γίνεται σταδιακά με θέρμανση του διαλύματος σε υδατόλουτρο.

Εξοπλισμός

- Φούρνος
- Φωτόμετρο
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Κωνική φιάλη των 20 mL
- Σιφόνια των 1 mL και 10 mL
- Απιονισμένο νερό
- Κυψελίδες φωτόμετρου

Διαδικασία

Σε κωνική φιάλη των 20 mL προστίθενται 0,2mL δείγμα και 5,8mL απιονισμένου νερού και 1mL διαλύματος FC. Ακολουθεί ανάδευση και μετά από αναμονή 8min γίνεται προσθήκη 8mL διαλύματος Na₂CO₃ (75g/L) και συμπληρώνουμε με απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 20mL (δηλαδή προστίθενται 5mL απιονισμένο νερό).

Αναδεύουμε και τοποθετούμε τα δείγματα στο φούρνο για 5 min στους 50°C. Μετά τη θέρμανση τα δείγματα αλλάζουν χρώμα σε μπλε ή σκούρο μπλε. Τέλος μετράμε την απορρόφηση στα 765 nm με τη χρήση του φωτόμετρου (APHA, AWWA-WPCF, 1989).

Ολικά/Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά TSS/VSS – SM20 2540 D & E

Ποσότητα 500mL κάθε καλά ομογενοποιημένου δείγματος διηθούνται με ξηρό προζυγισμένο ηθμό (MN 640m), έτσι ώστε να προσδιοριστούν τα ολικά και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά. Το διήθημα συλλέγεται σε πλαστικό μπουκάλι.

Ο ηθμός παραλαμβάνεται, διπλώνεται και τοποθετείται προσεκτικά σε ύαλο ωρολογίου. Ακολουθεί ξήρανση στους 105°C. Την επόμενη μέρα ακολουθεί ζύγιση του ξηραμένου ηθμού.

Τα Ολικά Αιωρούμενα Στερεά προκύπτουν ως εξής:

$$\text{TSS} \left(\frac{\text{mgL}}{\text{L}} \right) = (\text{Βάρος ηθμού πριν τη διήθηση} - \text{Βάρος ηθμού μετά τη διήθηση}) \times \frac{1000}{\text{mL δείγματος}}$$

Στη συνέχεια ο ξηρός ηθμός τοποθετείται σε ξηρό χωνευτήριο πορσελάνης, ζυγίζεται και τοποθετείται σε φούρνο στους 550°C. Μετά από πέρασ 2 ωρών, το χωνευτήριο αφαιρείται και τοποθετείται σε ξηραντήρα. Ακολουθεί ζύγιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το χωνευτήριο αδειάζεται και ξαναμετράται το βάρος του για επαλήθευση της αρχικής μέτρησης (APHA, AWWA-WPCF, 1989).

Τα Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά προκύπτουν ως εξής:

$$\text{VSS} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = (\text{Βάρος χωνευτηρίου ΜΕ δείγμα πριν} - \text{Βάρος χωνευτηρίου μετά}) \times \frac{1000}{\text{mL δείγματος}}$$

3. ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Αποτελέσματα χημικής οξείδωσης Fenton

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μια σειρά αναλύσεων προκειμένου να γίνει χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 3-1: Αρχικές συγκεντρώσεις σε COD και φαινολικές ενώσεις (TPC) στο απόβλητο.

Μέθοδος	Μέση τιμή
COD (mg/L)	57943
TPC (mg/L)	2916

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα Fenton κατά την διεξαγωγή των οποίων μετρήθηκε το pH του απόβλητου σε κάθε στάδιο.

Πίνακας 3-2: Το pH του αρχικού αποβλήτου πριν και μετά την προσθήκη του FeSO₄7H₂O

Πείραμα	pH _{αρχικό}	pH μετά την προσθήκη του FeSO ₄ 7H ₂ O	pH μετά την προσθήκη του H ₂ O ₂	pH _{τελικό}
I	4,7	4,7	4,6	4,6

	4,7	4,7	4,6	4,6
II	4,6	4,6	4,5	4,5
	4,6	4,6	4,5	4,5
III	4,6	4,6	4,5	4,5
	4,6	4,6	4,5	4,5
IV	4,6	4,6	4,5	4,5
	4,6	4,6	4,5	4,5
V	4,7	4,6	4,5	4,5
	4,7	4,7	4,5	4,5
VI	4,7	4,7	4,4	4,4
	4,7	4,7	4,4	4,4
VII	4,7	4,7	4,3	4,3
	4,7	4,7	4,3	4,3

Μετά τη διεξαγωγή κάθε πειράματος με αντιδραστήρια Fenton, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις τα αποτελέσματα των οποίων είναι τα παρακάτω:

Πίνακας 3-3: Πείραμα I (Οι συνθήκες του πειράματος είναι: 1g/L FeSO₄H₂O, 2mL/L H₂O₂ 30%)

Πείραμα	FeSO ₄ ·7H ₂ O (g/L)	H ₂ O ₂ 30% (mL/L)	COD _{αρχικό} (mg/L)	COD _{τελικό} (mg/L)	TPC _{αρχικό} (mg/L)	TPC _{τελικό} (mg/L)
I	1	2	59200	56840	2548	1328
				57160		1292
II	2	3	68200	63250	2774	1222
				59150		1222
III	3	6	56800	50960	2917	1180
				50840		1193
IV	4	8	58400	57200	2769	987
				56400		1053
V	5	10	56600	57000	2530	846
				56200		834
VI	7	14	56400	47600	2977	921
				38560		868
VII	9	18	50000	41120	3899	568

				38880		610
--	--	--	--	-------	--	-----

3.2. Αποτελέσματα αναερόβιας βιολογικής οξείδωσης προεπεξεργασμένων αποβλήτων ελαιοτριβείου

3.2.1. Παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου

Τα δεδομένα της χρονικής παραγωγής μεθανίου και βιοαερίου εμφανίζονται στους Πίνακες I.1-I.94 στο Παράρτημα I.

3.2.2. Μεταβολή οργανικού φορτίου σε όρους COD

Τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγιναν με χρονική σειρά από την 11 Ιουνίου μέχρι και τη 1 Οκτωβρίου του 2012. Σε ορισμένες χρονικές στιγμές γινόταν μέτρηση COD σε δείγματα τα οποία προέρχονται από το εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η παραλαβή τους γινόταν ακριβώς πριν από την εισαγωγή νέας τροφοδοσίας αποβλήτου ή μείγματος οξικού νατρίου και οξικού οξέος. Οι μετρήσεις που προέκυψαν από την ανάλυση COD σε καθένα από αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-4.

Πίνακας 3-4 Παρουσίαση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων COD στα δείγματα που προέρχονται από το εσωτερικό του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Πείραμα	Περιγραφή πειράματος	COD εξόδου (ppm)
1	10 g CH ₃ COONa	2180
2	10 g CH ₃ COONa	1740
4	50 mL Αποβλήτου V	1578
5	50 mL Αποβλήτου V	1884
6	37 mL Αποβλήτου V	2088
7	10 g CH ₃ COONa	2736
9	10 g CH ₃ COONa	2568
11	50 mL Αποβλήτου VI	1500
12	4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1884
13	50 mL Αποβλήτου VI	1584
15	10 g CH ₃ COONa	630
16	5 g CH ₃ COONa +0,58 mL CH ₃ COOH	279
17	5 g CH ₃ COONa +0,58 mL CH ₃ COOH	480

18	50 mL Αποβλήτου VII	312
20	4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	900
23	5 g CH ₃ COONa	420
25	50 mL Αποβλήτου IV	780
26	50 mL Αποβλήτου IV	560
29	50 mL Αποβλήτου III	400
30	50 mL Αποβλήτου III	1040
31	50 mL Αποβλήτου III	3800
34	50 mL Αποβλήτου II	720
35	50 mL Αποβλήτου II	720
38	4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	200
39	50 mL Αποβλήτου I	1280
40	50 mL Αποβλήτου I	800
41	50 mL Αποβλήτου I	760
43	4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	720
44	50 mL ανεπεξέργαστου	160
45	50 mL ανεπεξέργαστου	400
46	50 mL ανεπεξέργαστου	660

3.3. Παρουσίαση των μετρήσεων των Ολικών/Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών

Λόγω της περιορισμένης ανάδευσης με ανακυκλοφορία στον αντιδραστήρα συλλέγεται δείγμα τόσο από το πυθμένα όσο και από τη κορυφή του αντιδραστήρα για την εξαγωγή μετρήσεων. Οι μετρήσεις που γίνονται παρουσιάζονται στο Πίνακα 3-5

Πίνακας 3-5. Συγκέντρωση TSS και VSS στον αντιδραστήρα

Προέλευση δείγματος	TSS (mg/ L)	VSS (mg/ L)
Κορυφή	4444	926
Πυθμένας	12667	2535

4.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1. Μείωση οργανικού φορτίου και φαινολών κατά τη χημική οξείδωση Fenton αποβλήτων ελαιοτριβείου

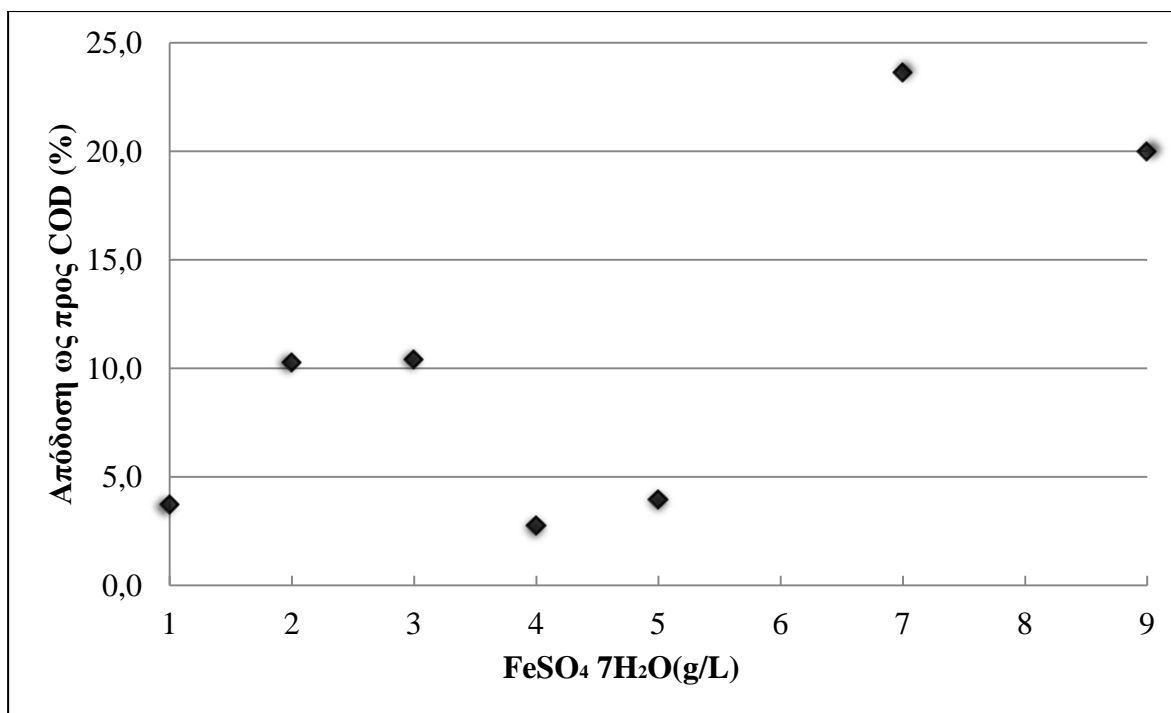
Τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών χημικής οξείδωσης Fenton ως προς την απομείωση του COD και των φαινολικών ενώσεων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα. Ο υπολογισμός του ποσοστού μείωσης έγινε σύμφωνα με τον τύπο: $\text{Απόδοση} = \frac{C_{\text{αρχ}} - C_{\text{τελ}}}{C_{\text{αρχ}}} \cdot 100\%$

Η αρίθμηση των πειραματικών δοκιμών είναι σε αντιστοιχία με αυτή του Πίνακα 2-1

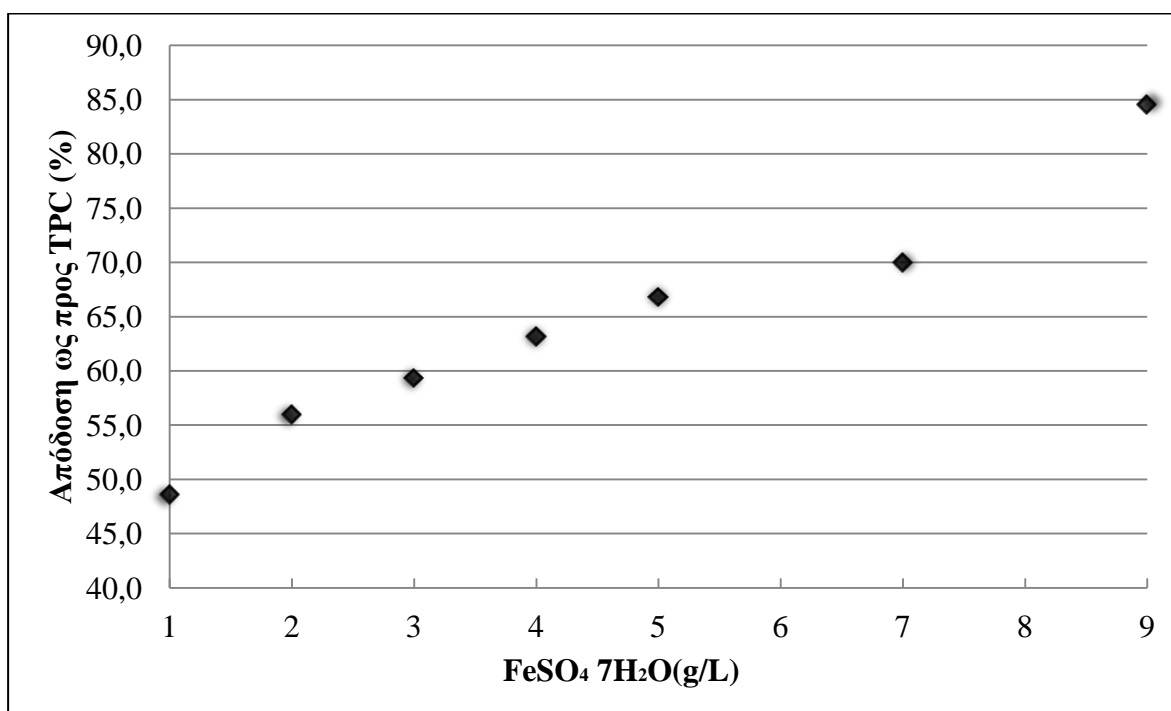
Πίνακας 4-1: Ποσοστό μείωσης COD(%) και ποσοστό μείωσης φαινολικών ενώσεων (%).

Πείραμα	FeSO ₄ ·7H ₂ O (g/L)	H ₂ O ₂ 30% (mL/L)	Μέση τιμή απόδοσης (%) ως προς COD	Μέση τιμή απόδοσης (%) ως προς TPC
I	1	2	3,7	48,6
II	2	4	10,3	55,9
III	3	6	10,4	59,3
IV	4	8	2,7	63,2
V	5	10	4,0	66,8
VI	7	14	23,6	69,9
VII	9	18	20,0	84,5

Η σχηματική απεικόνιση των μέσων τιμών των αποδόσεων ως προς COD και TPC παρουσιάζονται στα σχήματα 4-1 και 4-2 αντίστοιχα.



Σχήμα 4-1. Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης ως προς COD των πειραμάτων χημικής οξείδωσης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων Fenton. Σε όλα τα πειράματα ο λόγος των αντιδραστηρίων ήταν σταθερός και ίσος με 2 ($H_2O_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O$).



Σχήμα 4-2 Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης ως προς TPC των πειραμάτων χημικής οξείδωσης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων Fenton. Σε όλα τα πειράματα ο λόγος των αντιδραστηρίων ήταν σταθερός και ίσος με 2 ($H_2O_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

Η μείωση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) που παρατηρήθηκε κατά την ανάλυση των επεξεργασμένων αποβλήτων (Σχήμα 4-1.) αποδεικνύει την οξείδωση ποσοστού του αρχικού οργανικού φορτίου που περιείχε το απόβλητο. Οι αποδόσεις ως προς την απομείωση του COD είναι γενικά χαμηλές και δεν ξεπερνούν το 24%. Όσο αυξάνεται η προστιθέμενη ποσότητα των οξειδωτικών χημικών ουσιών μέχρι και τα 3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (/ 6 mL H_2O_2) / L αποβλήτου αυξάνεται και η απομείωση του COD φτάνοντας έως και 11%. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας αντιδραστηρίων Fenton φαίνεται ότι οδηγεί σε οξείδωση χαμηλότερης κλίμακας για τις ποσότητες 4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (/8 mL H_2O_2) και 5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (/10 mL H_2O_2) / L αποβλήτου. Η προσθήκη ποσοτήτων 7 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (/14 mL H_2O_2) και 9 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (/18 mL H_2O_2) προκαλούν μείωση του COD σε σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα οξείδωσης Fenton. Η αναλογία αντιδραστηρίων που οδηγεί στη μεγαλύτερη μείωση COD είναι αυτή των 7 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (/14 mL H_2O_2) / 1 L αποβλήτου με απόδοση 24%.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των φαινολικών ενώσεων στα επεξεργασμένα απόβλητα όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 4-2 δείχνουν τη συνεχή μείωση των φαινολικών ενώσεων με την αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας αντιδραστηρίων Fenton. Οι αποδόσεις ως προς τη μείωση των φαινολών μέσω της χημικής οξείδωσης κυμαίνονται από 49 μέχρι και 85% ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό απομείωσης αντιστοιχεί στην επεξεργασία με αναλογία 9 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (/18 mL H_2O_2) / L αποβλήτου. Η σχέση μεταξύ απομείωσης των φαινολικών ενώσεων και της ποσότητας αντιδραστηρίων Fenton της επεξεργασίας είναι αναλογική –και παρουσιάζει μικρή κάμψη στις υψηλότερες ποσότητες- με εξαίρεση το τελευταίο σημείο που αντιστοιχεί στην αναλογία 9 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (/18 mL H_2O_2) / L αποβλήτου.

4.2. Ενεργότητα αναερόβιας βιολογικής ιλύος προεπεξεργασμένου και μη απόβλητου ελαιοτριβείου

Προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση των αντιδραστηρίων Fenton στην βιολογική επεξεργασία εφαρμόστηκε αναερόβια βιολογική επεξεργασία στα χημικά προεπεξεργασμένα απόβλητα ελαιοτριβείου.

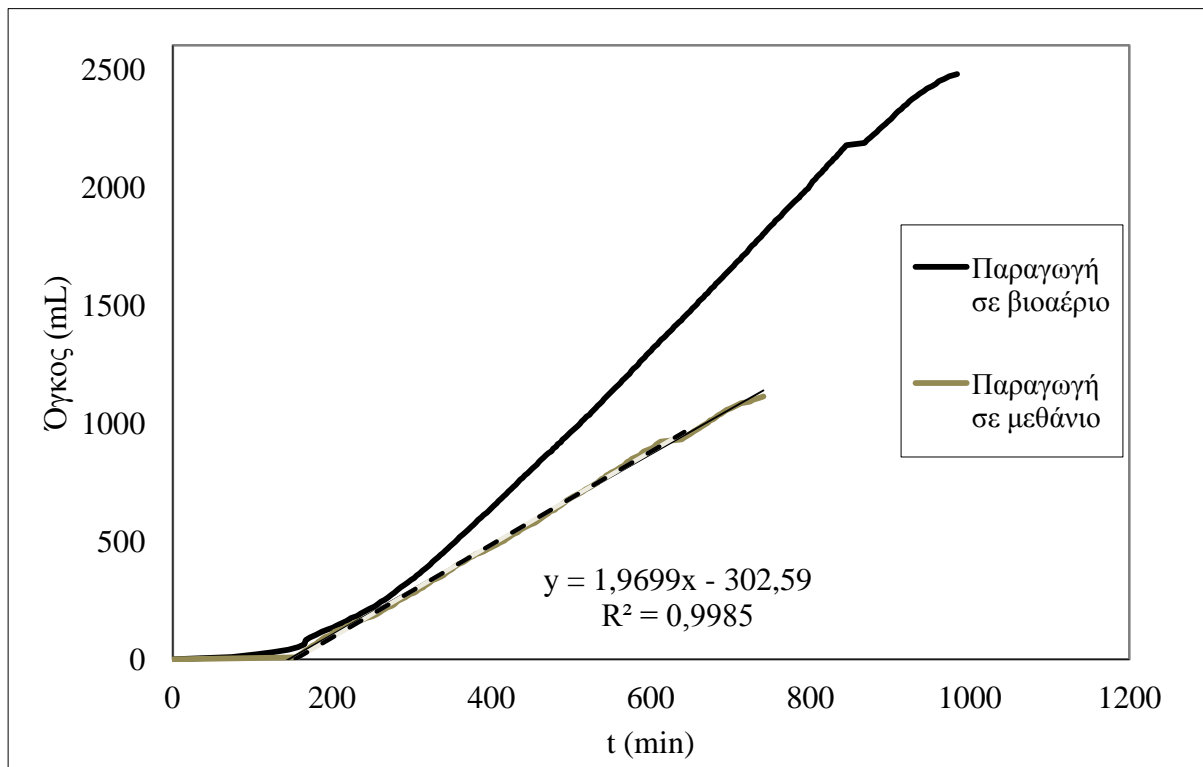
Δεδομένα Χρονικής μεταβολής

Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιούνται τα δεδομένα του όγκου του βιοαερίου και του μεθανίου σε αντιστοιχία με τον χρόνο και δημιουργούνται οι καμπύλες χρονικής μεταβολής της παραγωγής τους. Για κάθε πείραμα χρησιμοποιούνται τα δεδομένα του αντίστοιχου ζεύγους πινάκων στο Παράρτημα I. Η ενεργότητα του υποστρώματος στο κάθε πείραμα αντιστοιχεί στη μέγιστη κλίση της καμπύλης «Παραγωγή σε μεθάνιο».

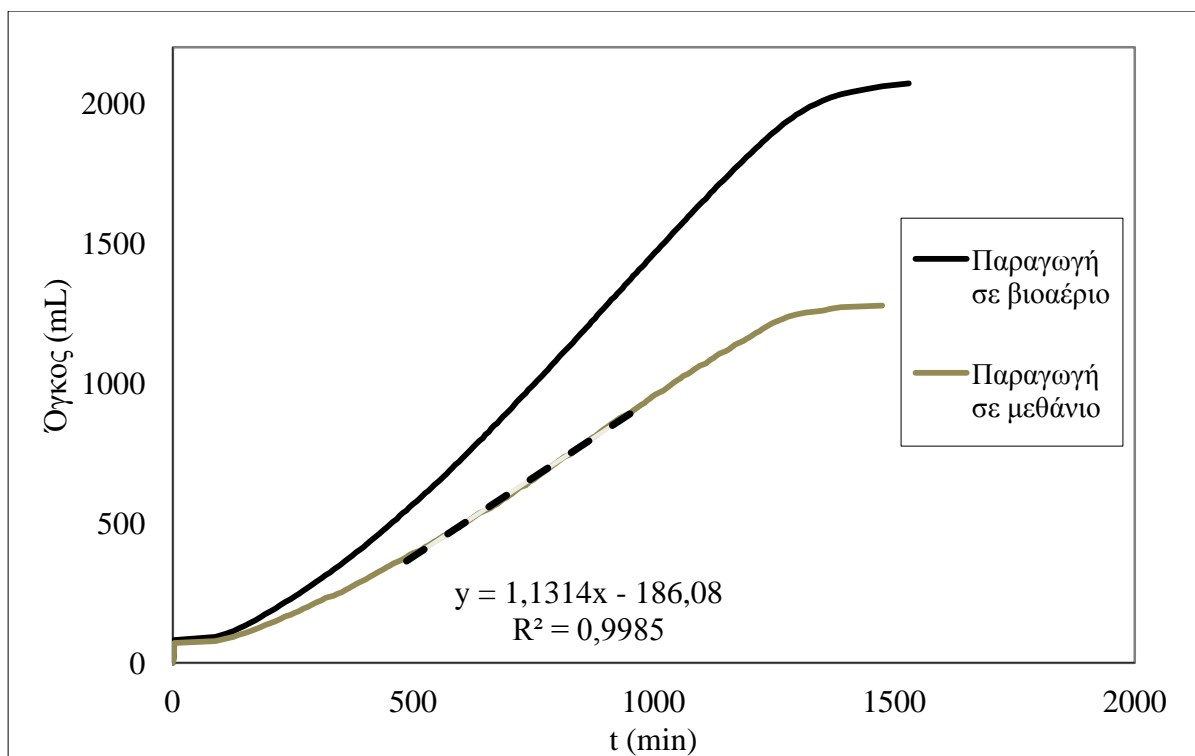
Μέγιστος ρυθμός παραγωγής μεθανίου

Η κλίση υπολογίζεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων που ενσωματώνει το Excel. Επιλέγεται στη καμπύλη «Παραγωγή σε μεθάνιο» μια περιοχή όπου η χρονική μεταβολή του παραγόμενου όγκου εμφανίζει γραμμικότητα και συγκεκριμένα αυτή με τη μέγιστη κλίση. Η γραμμική τάση που προκύπτει έχει ως κλίση το μέγιστο ρυθμό παραγωγής μεθανίου.

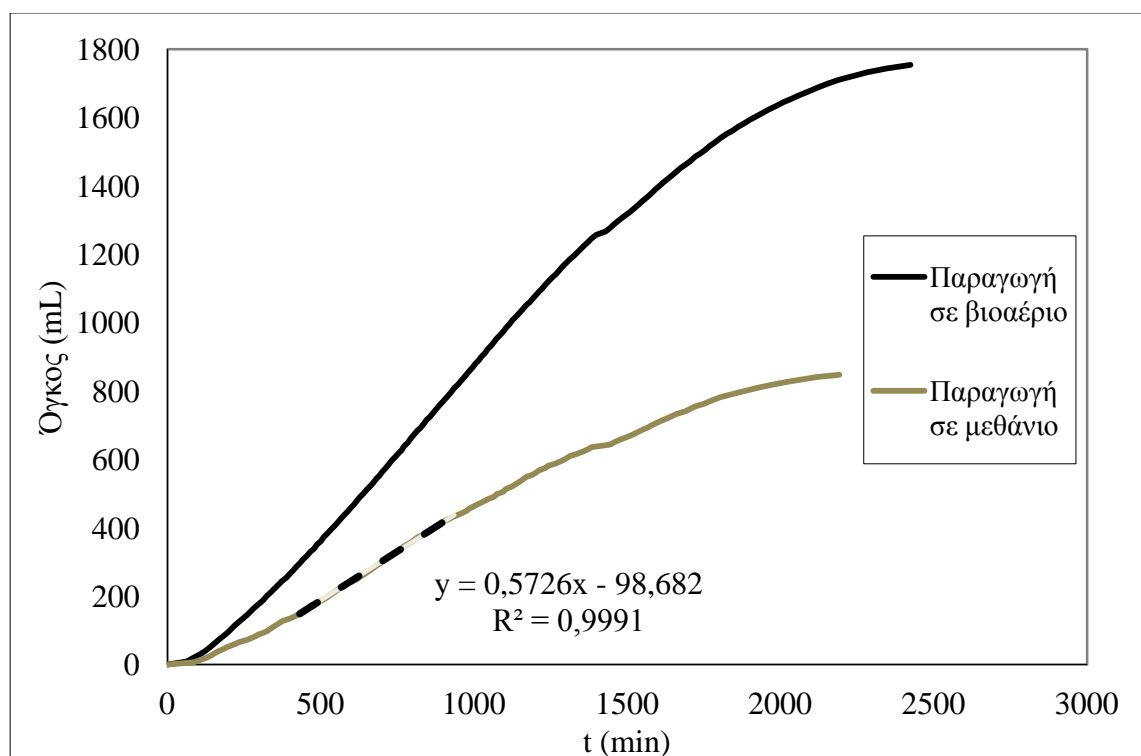
Τα αριθμητικά αποτελέσματα του κάθε πειράματος παρίστανται γραφικά και προκύπτουν οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις (Σχήματα 4-3-4.49).



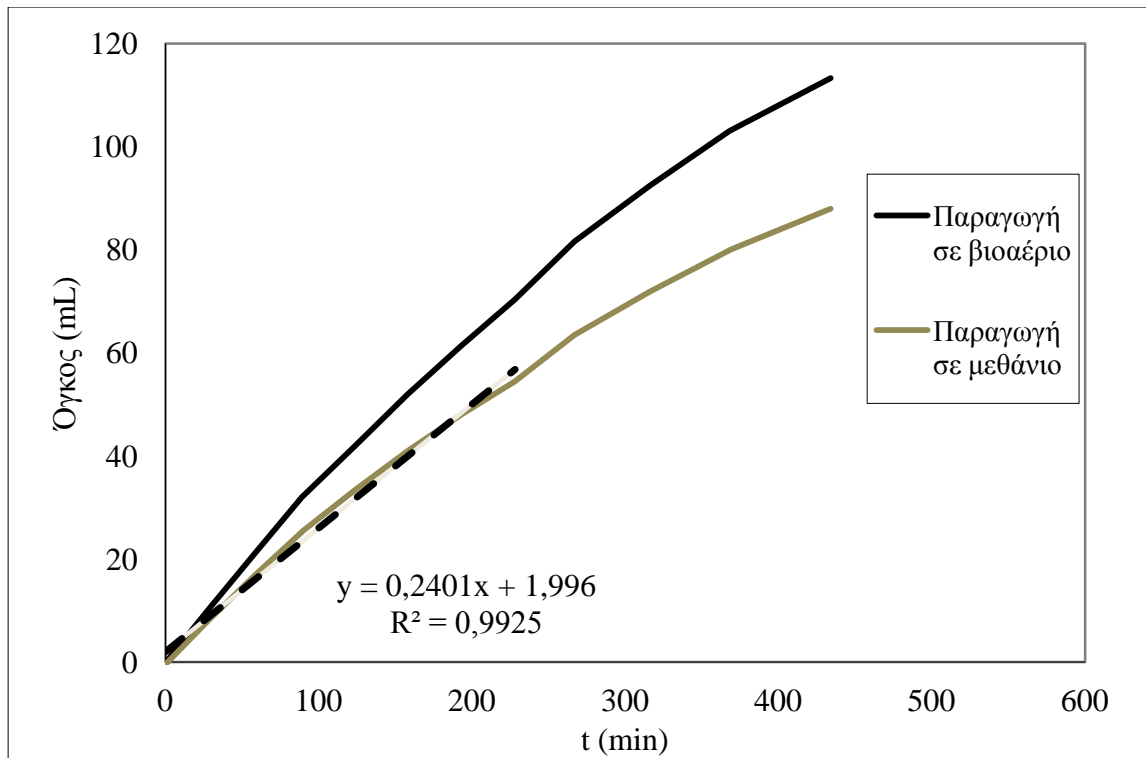
Σχήμα 4-3.Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 1 (10 g CH₃COONa)



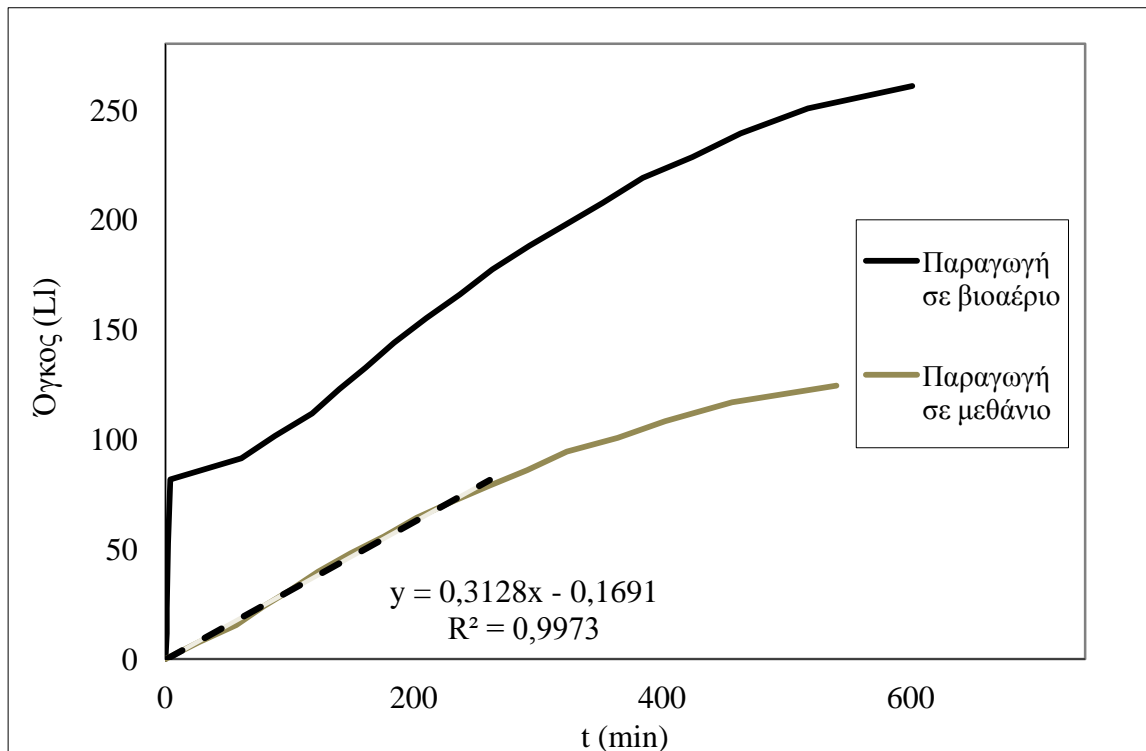
Σχήμα 4-4. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 2 (10 g CH₃COONa)



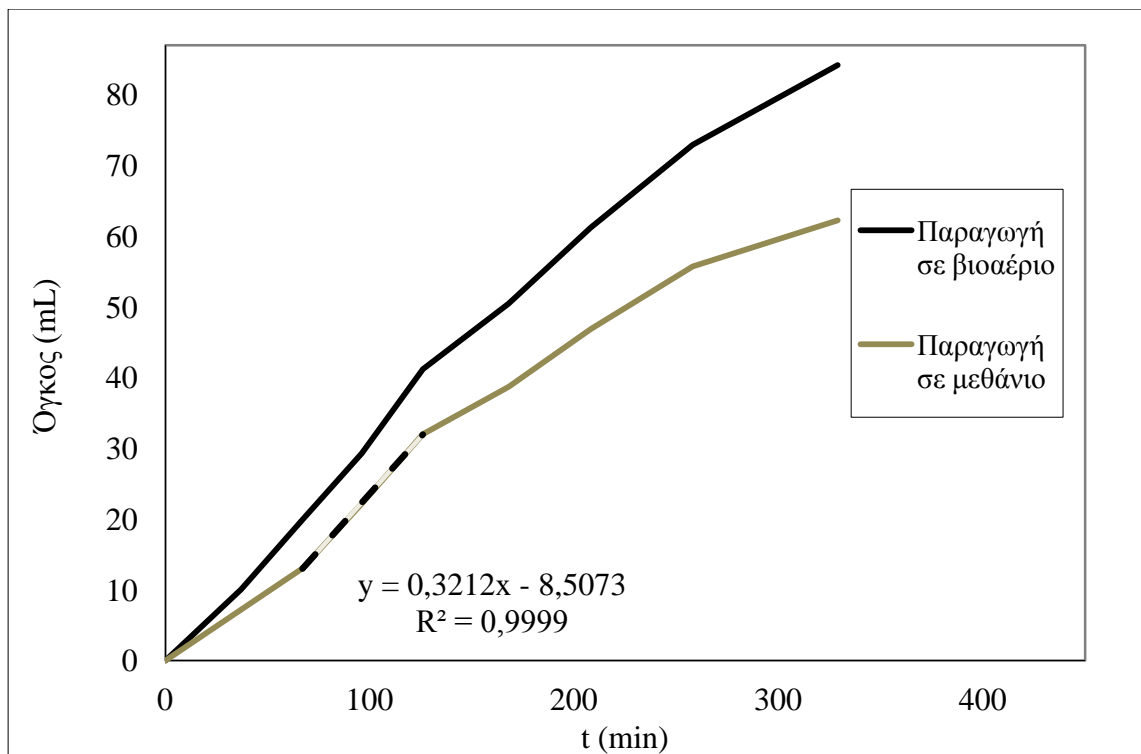
Σχήμα 4-5. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 3 (10 g CH₃COONa)



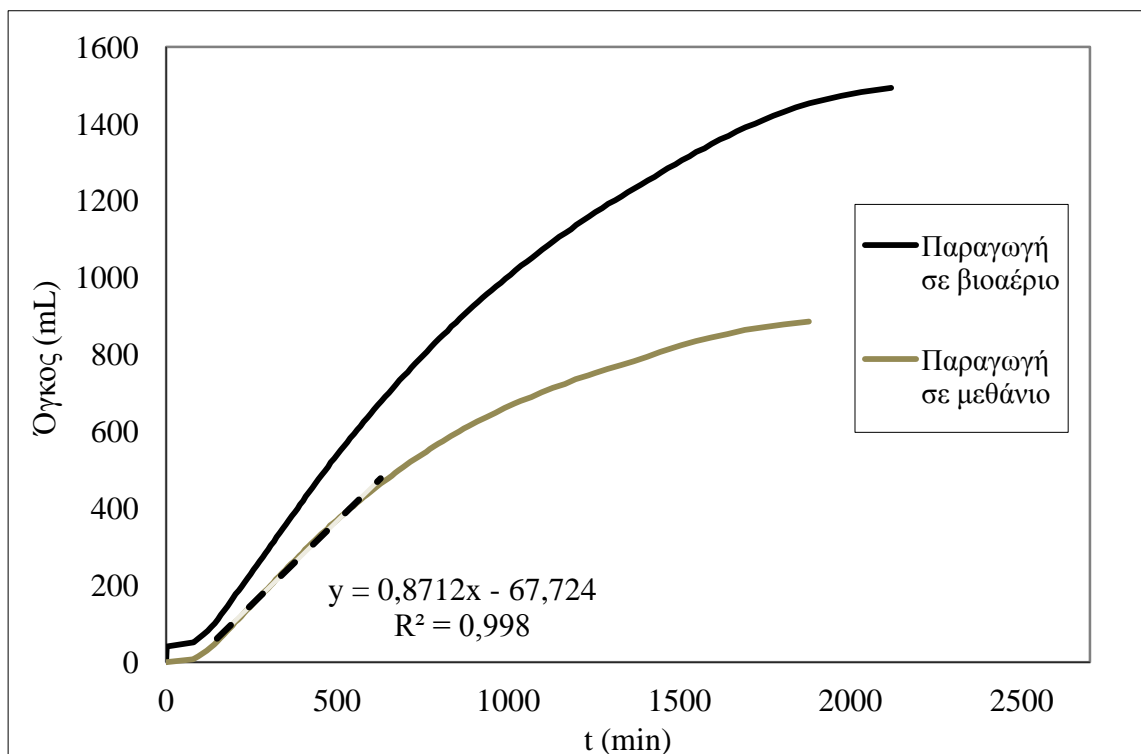
Σχήμα 4-6. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 4 (50 mL αποβλήτου V)



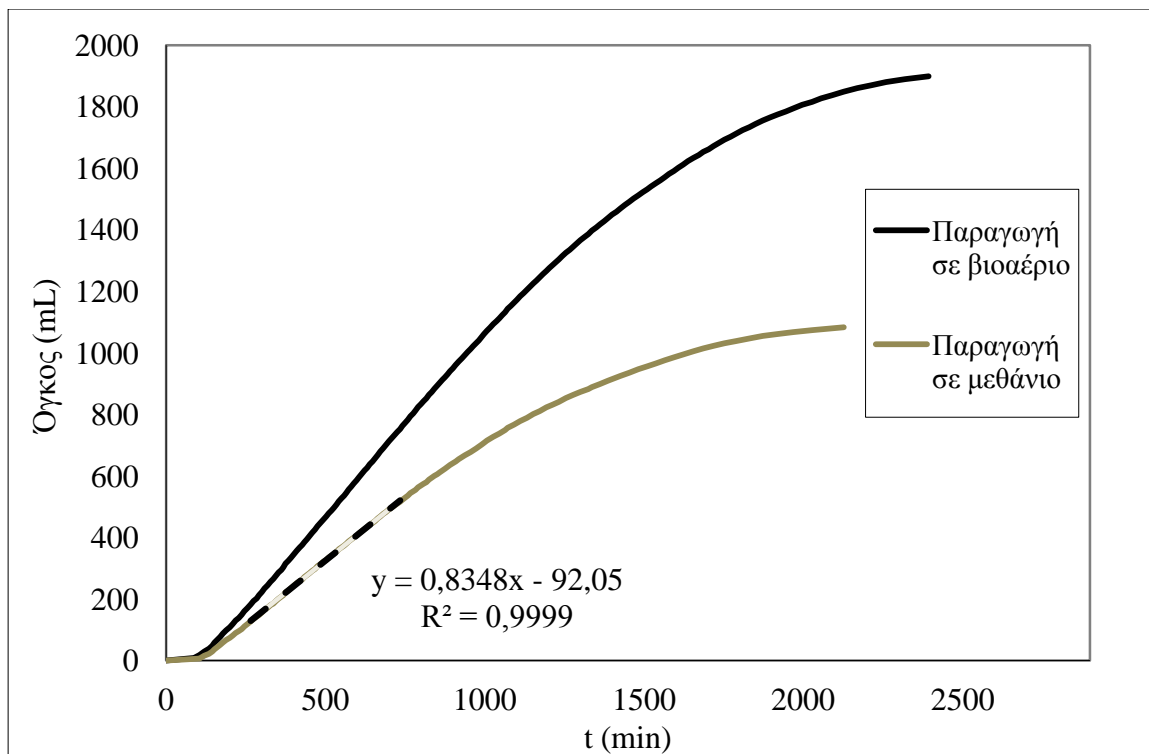
Σχήμα 4-7. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 5 (50 mL αποβλήτου V)



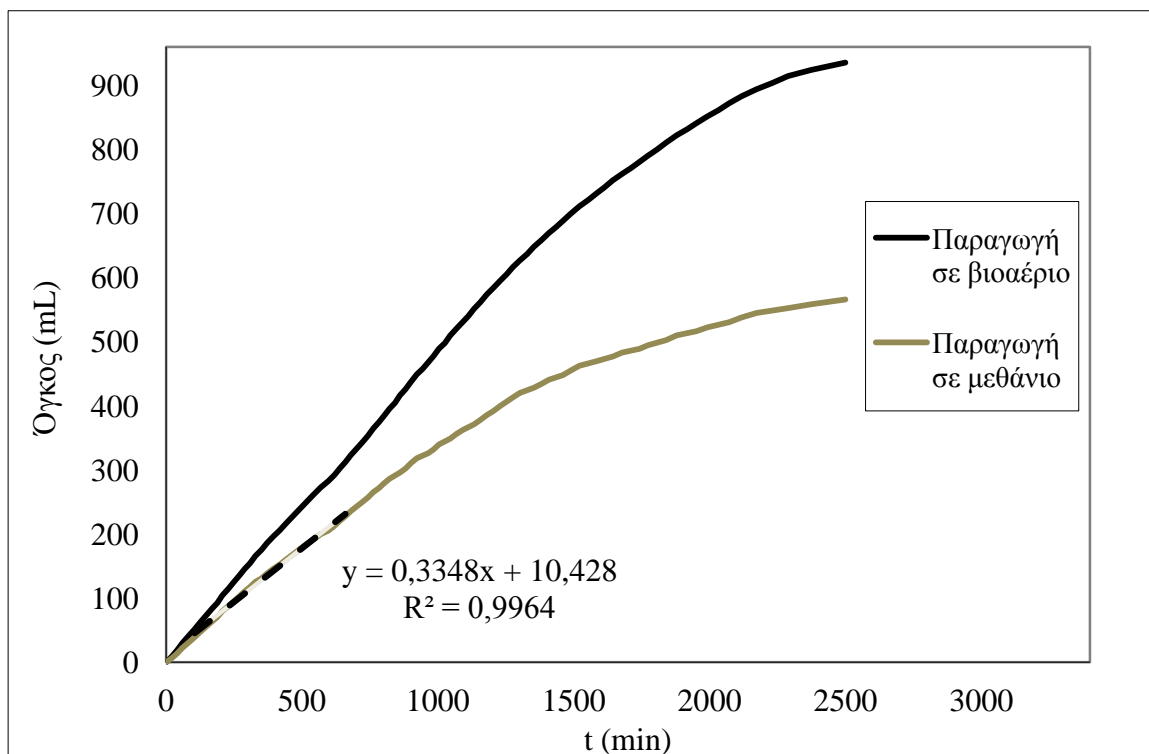
Σχήμα 4-8. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 6 (37 mL αποβλήτου V)



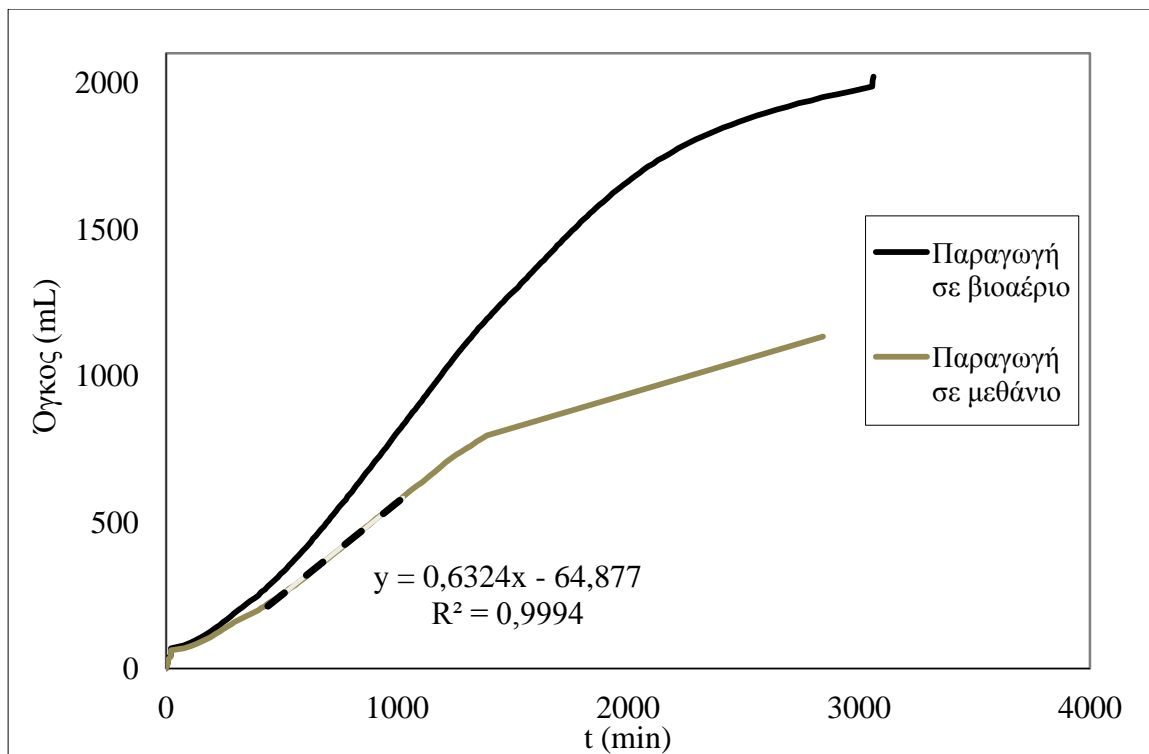
Σχήμα 4-9. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 7 (10 g CH_3COONa)



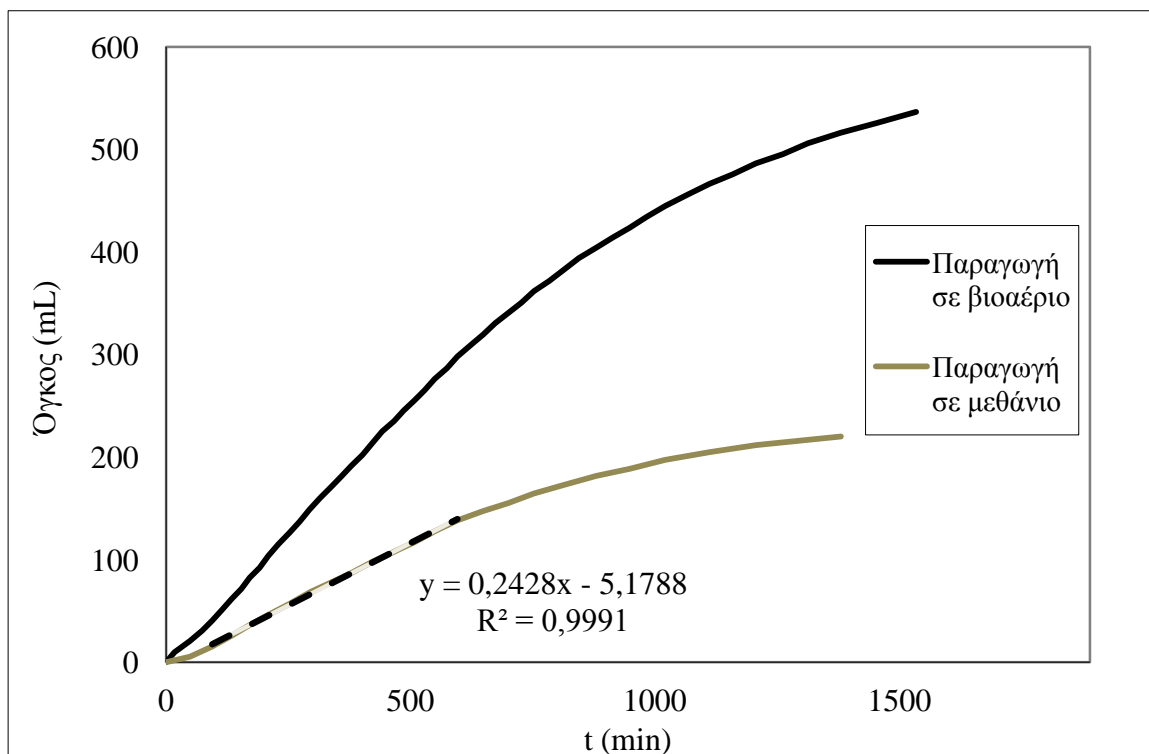
Σχήμα 4-10. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 8 (10 g CH_3COONa)



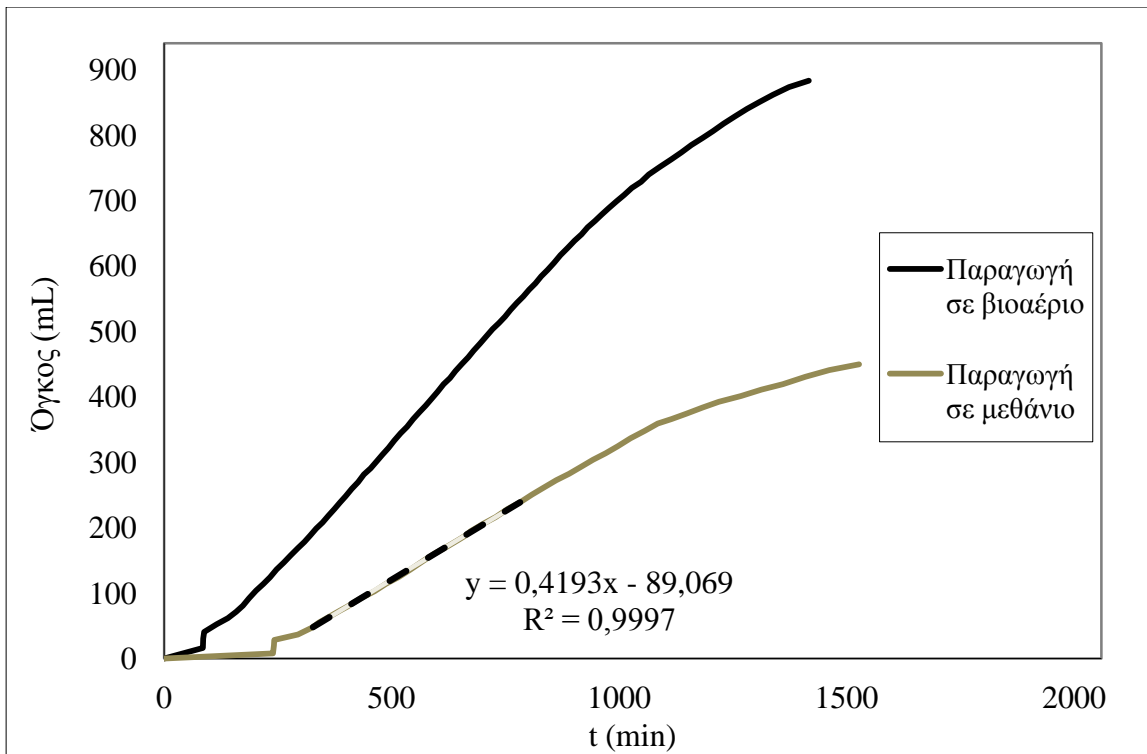
Σχήμα 4-11. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 9 (10 g CH_3COONa)



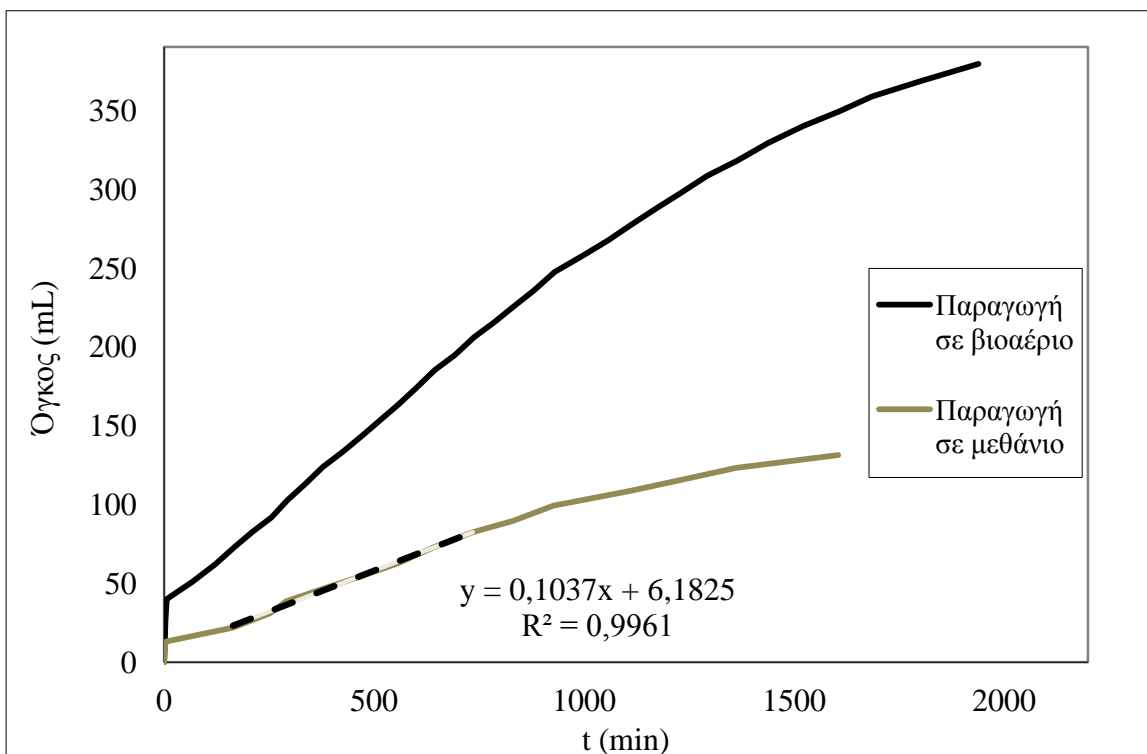
Σχήμα 4-12 Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 10 (8,5 g CH_3COONa + 1 mL CH_3COOH)



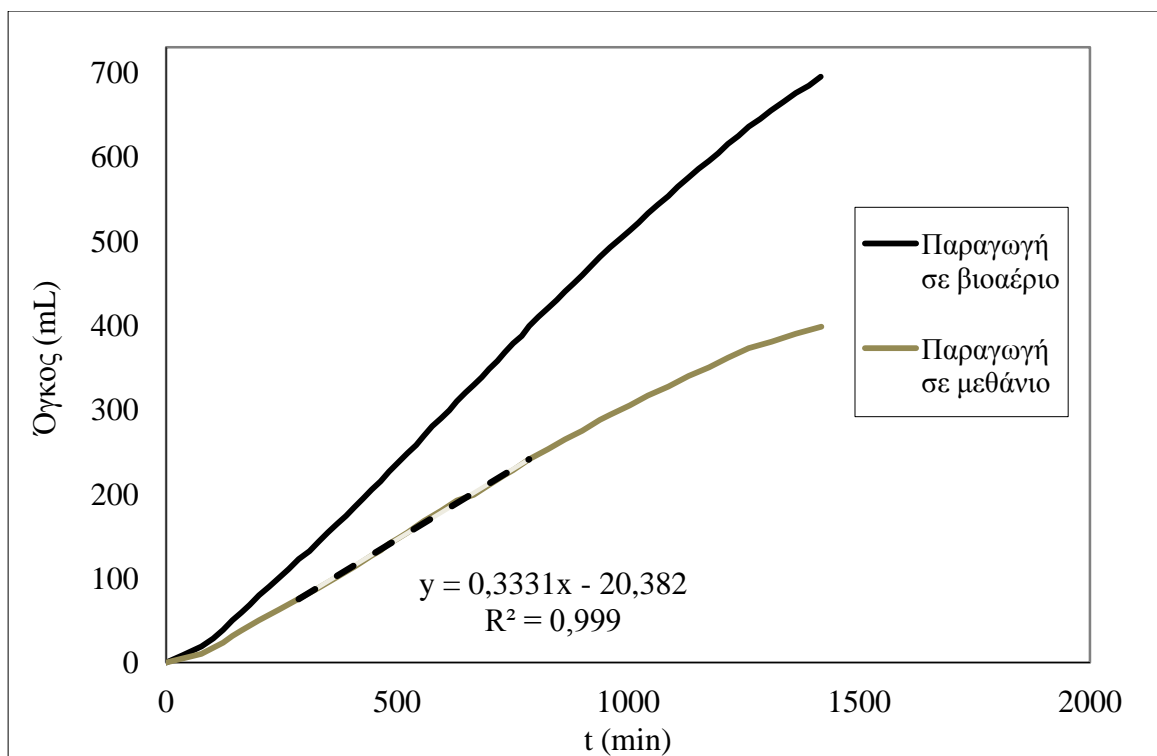
Σχήμα 4-13. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 11 (50 mL αποβλήτου VI)



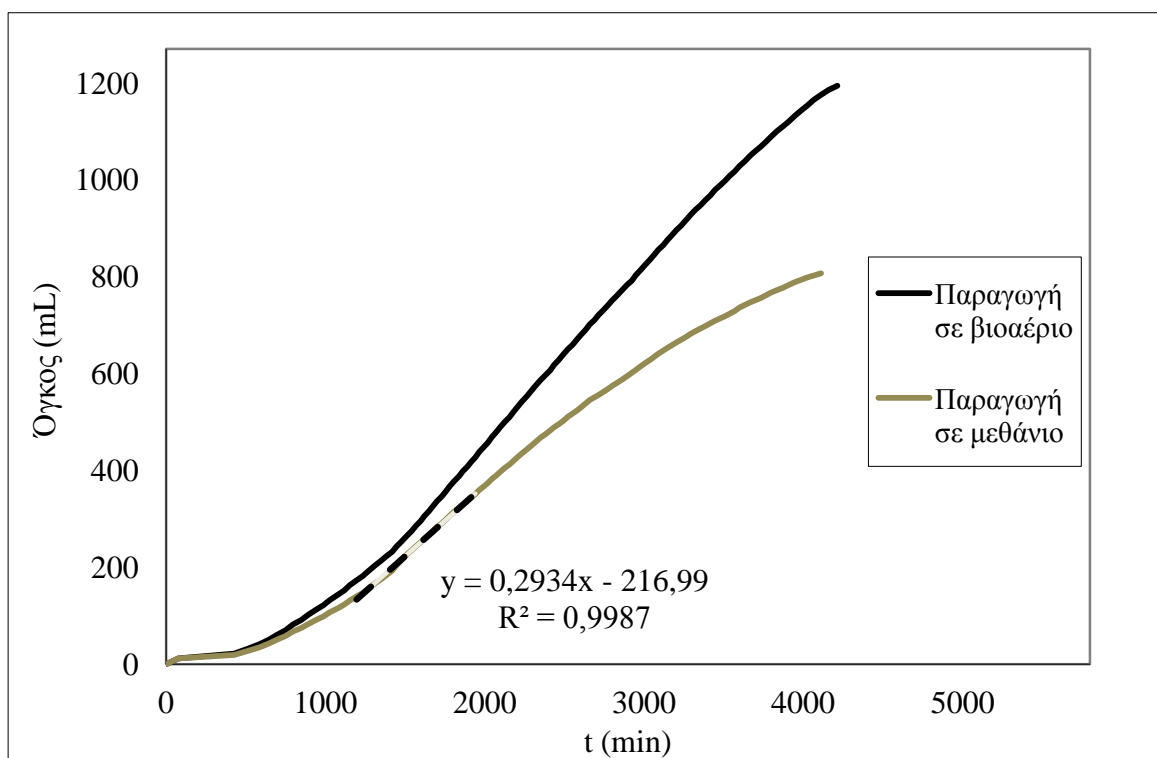
Σχήμα 4-14. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 12 (4,25 g CH₃COONa + 0,5 mL CH₃COOH)



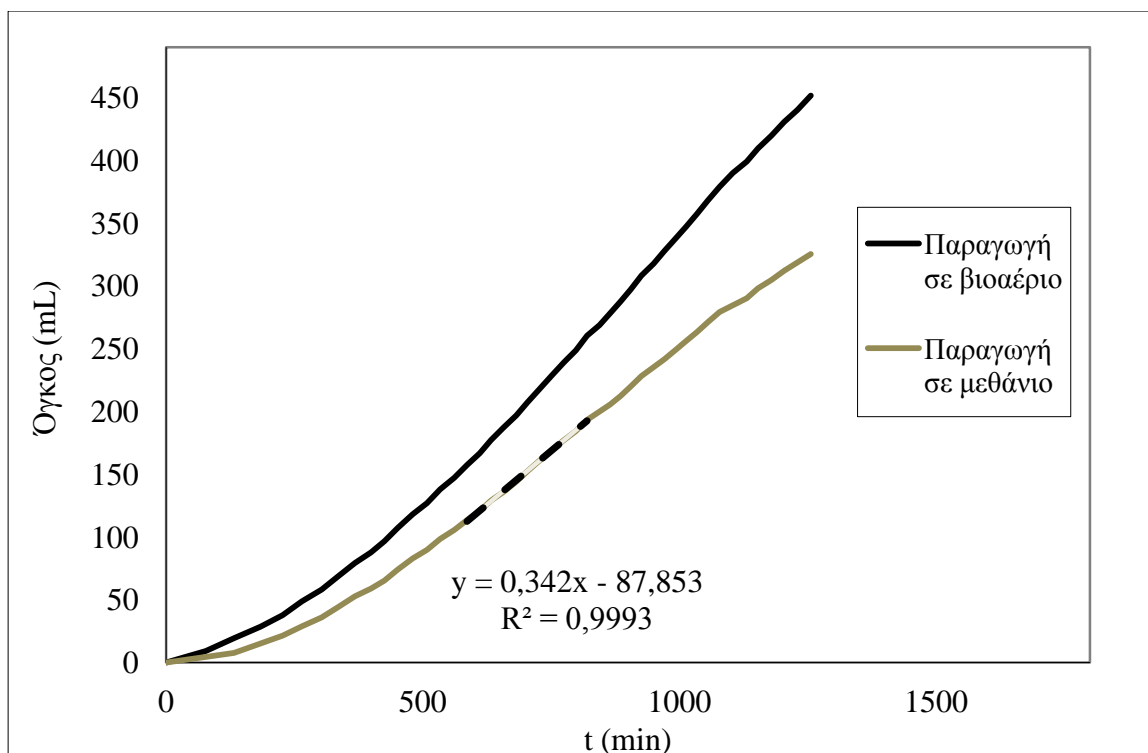
Σχήμα 4-15. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 13 (50 mL αποβλήτου VI)



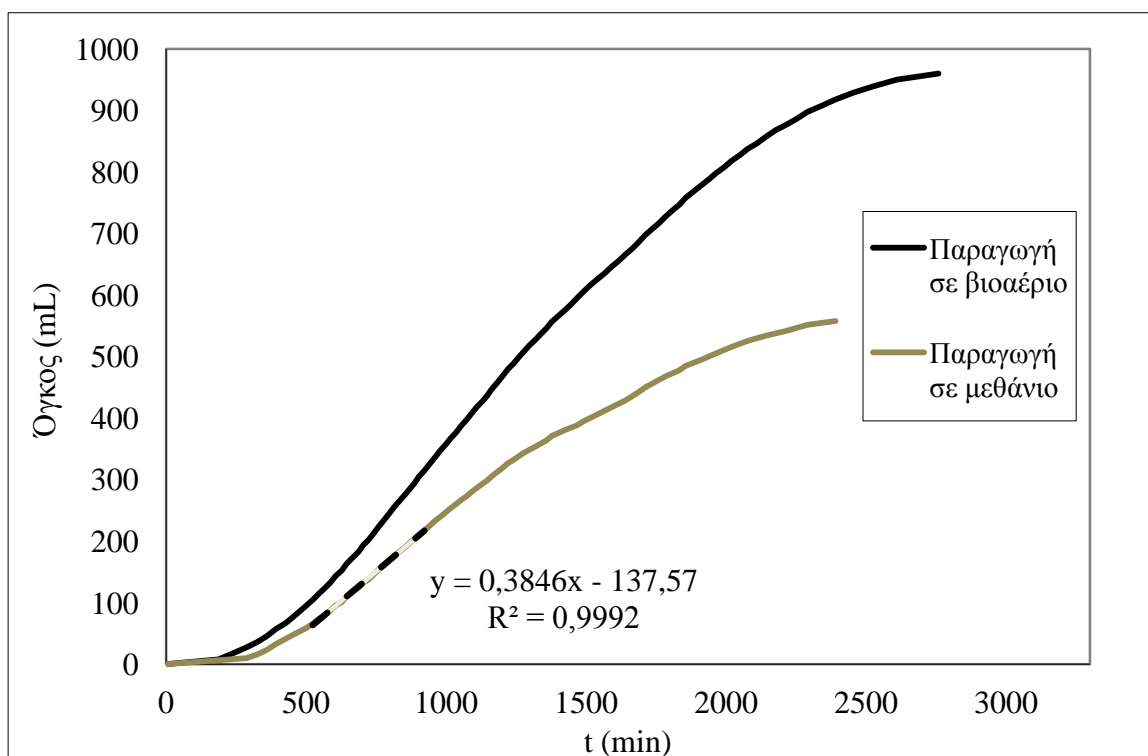
Σχήμα 4-16. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 14 (4,25 g CH_3COONa + 0,5 mL CH_3COOH)



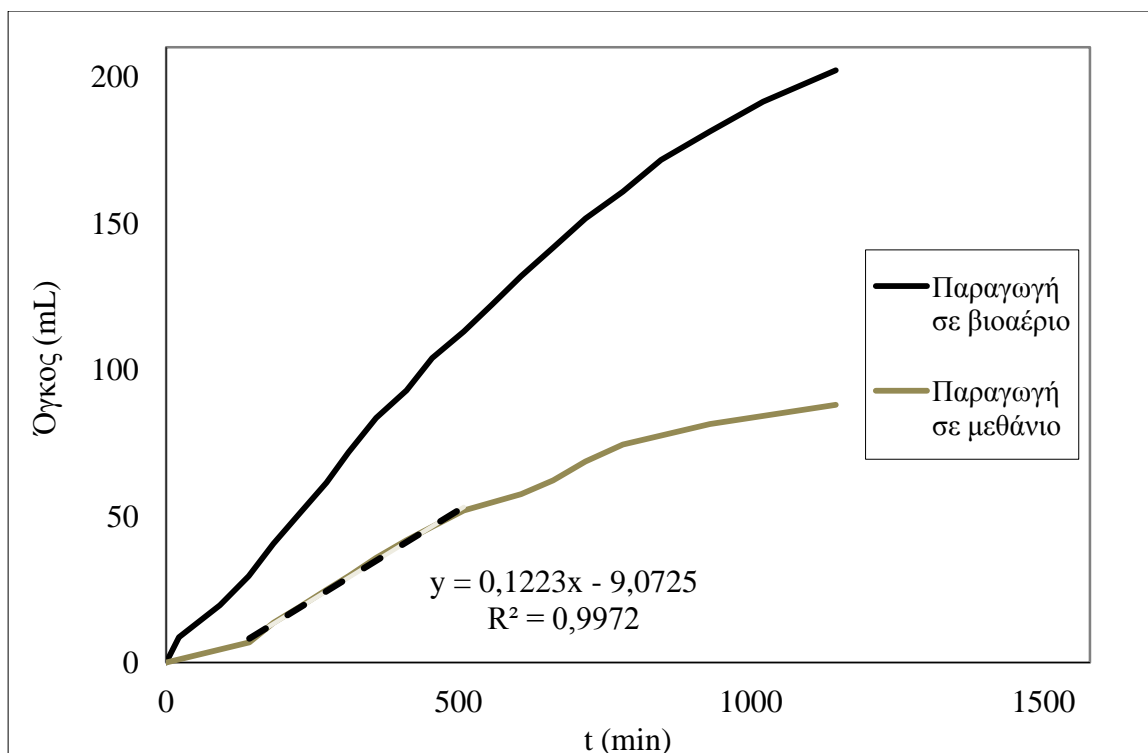
Σχήμα 4-17. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 15 (10 g CH_3COONa)



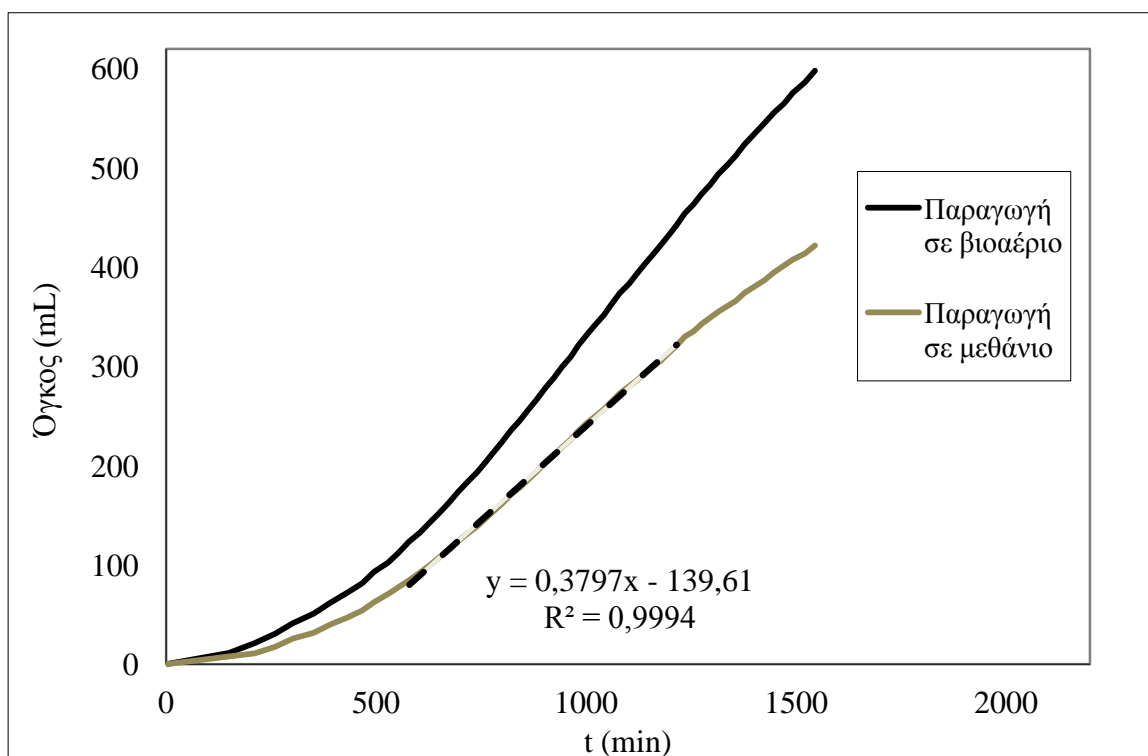
Σχήμα 4-18. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 16 (5 g CH_3COONa + 0,58 mL CH_3COOH)



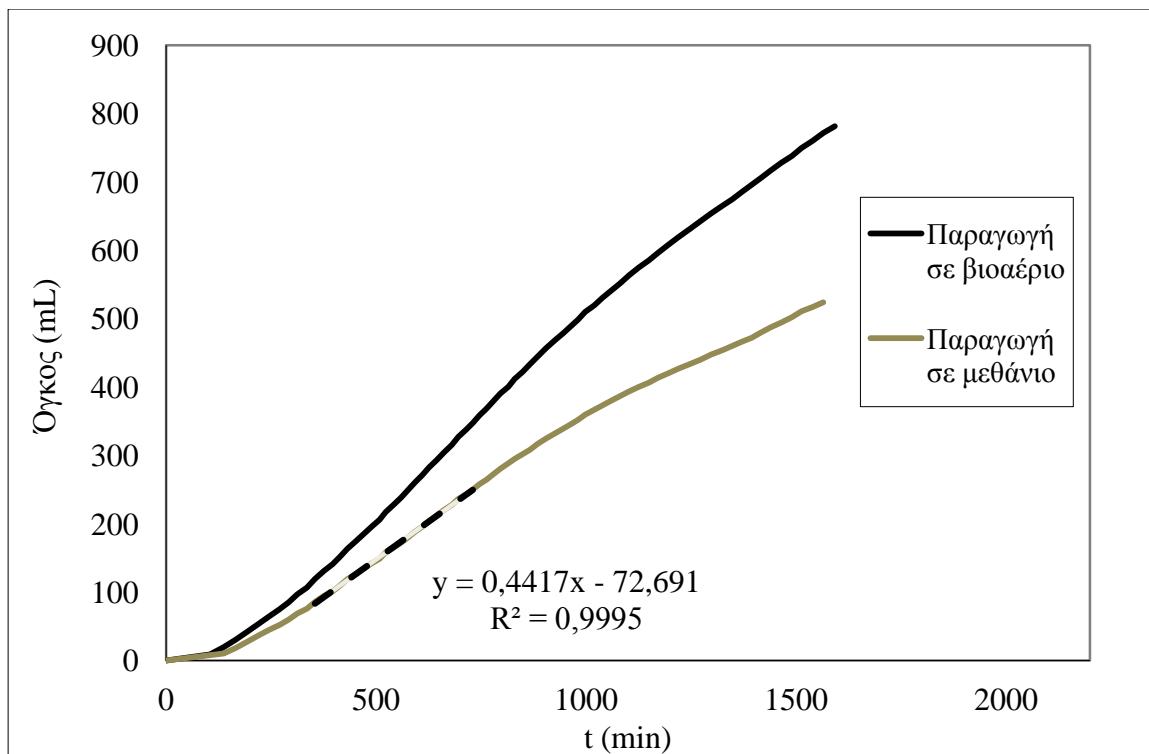
Σχήμα 4-19. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 17 (5 g CH_3COONa + 0,58 mL CH_3COOH)



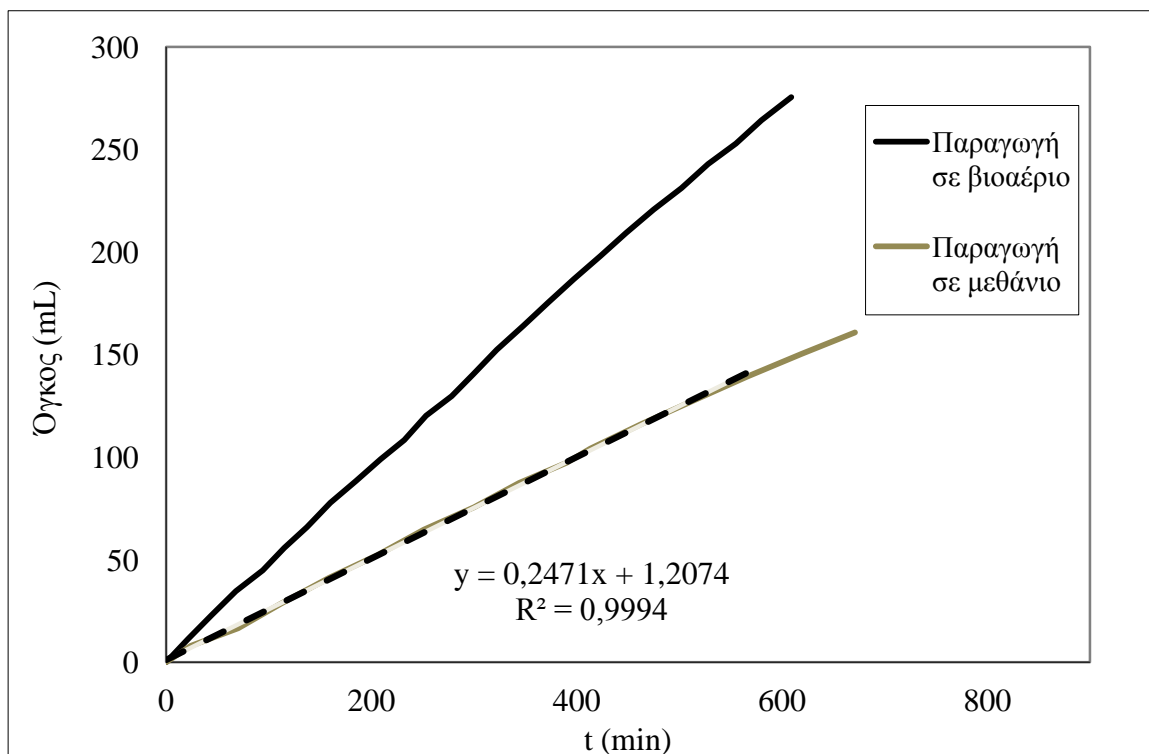
Σχήμα 4-20. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 18 (50 mL αποβλήτου VII)



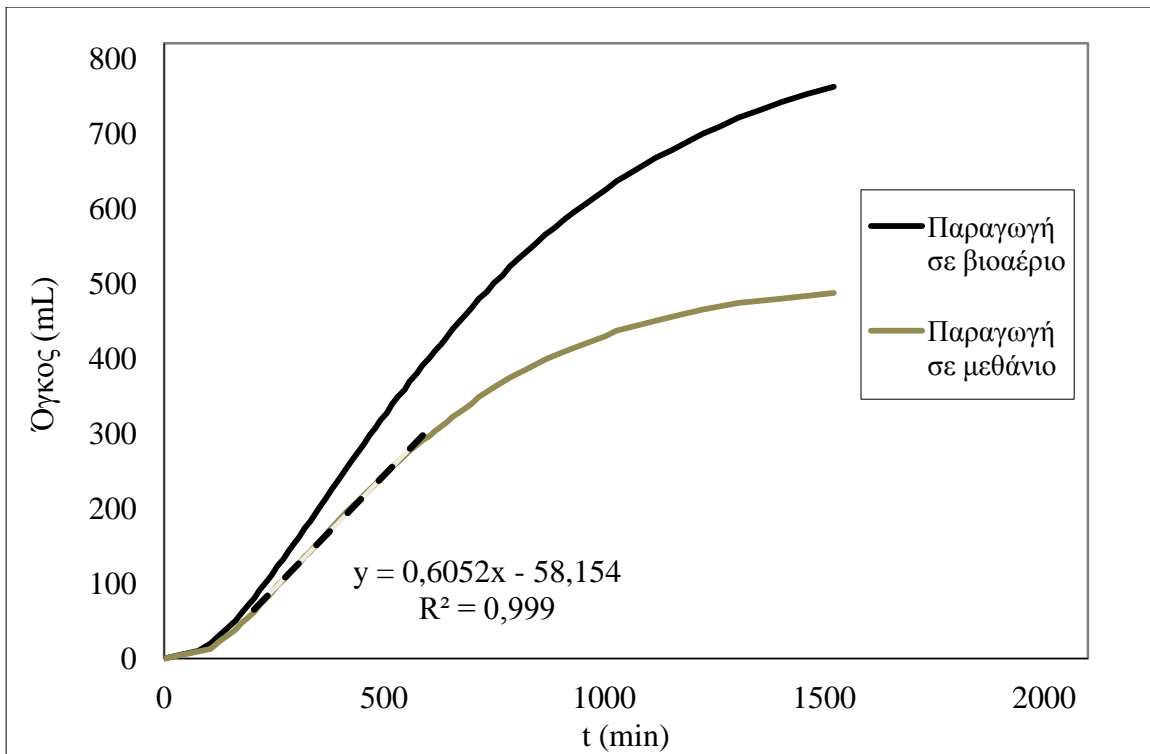
Σχήμα 4-21. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 19 (4,25 g CH_3COONa + 0,5 mL CH_3COOH)



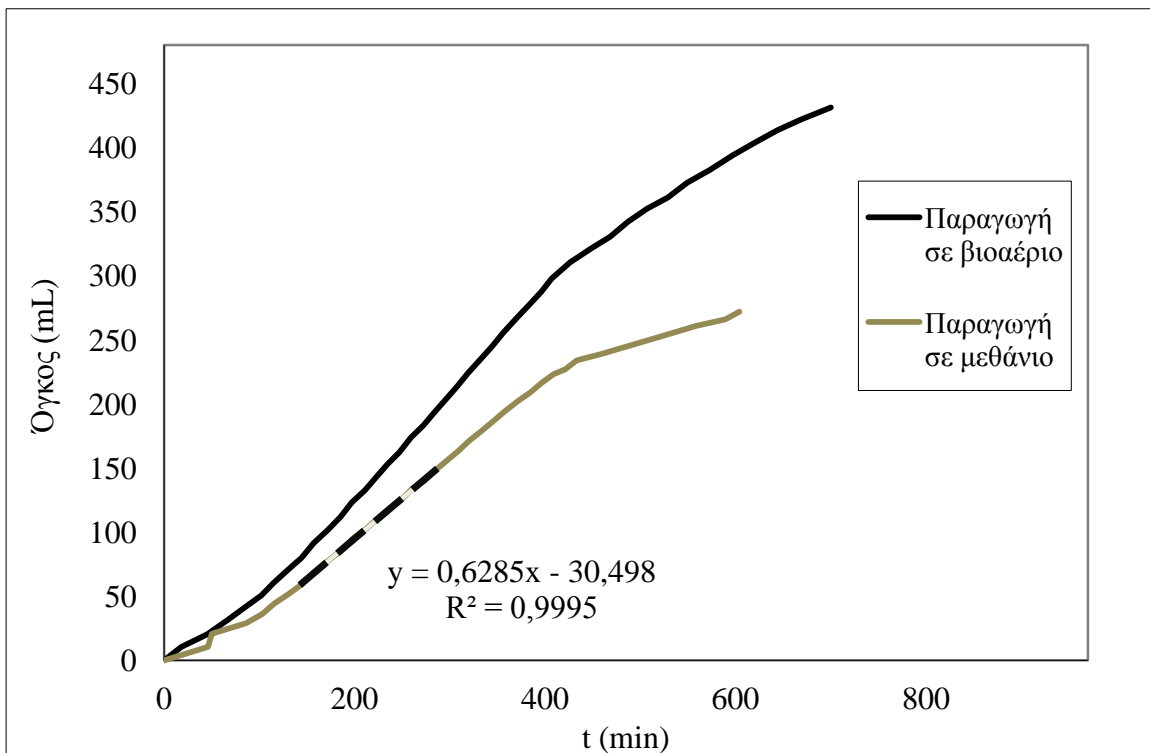
Σχήμα 4-22. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 20 (4,25 g CH_3COONa + 0,5 mL CH_3COOH)



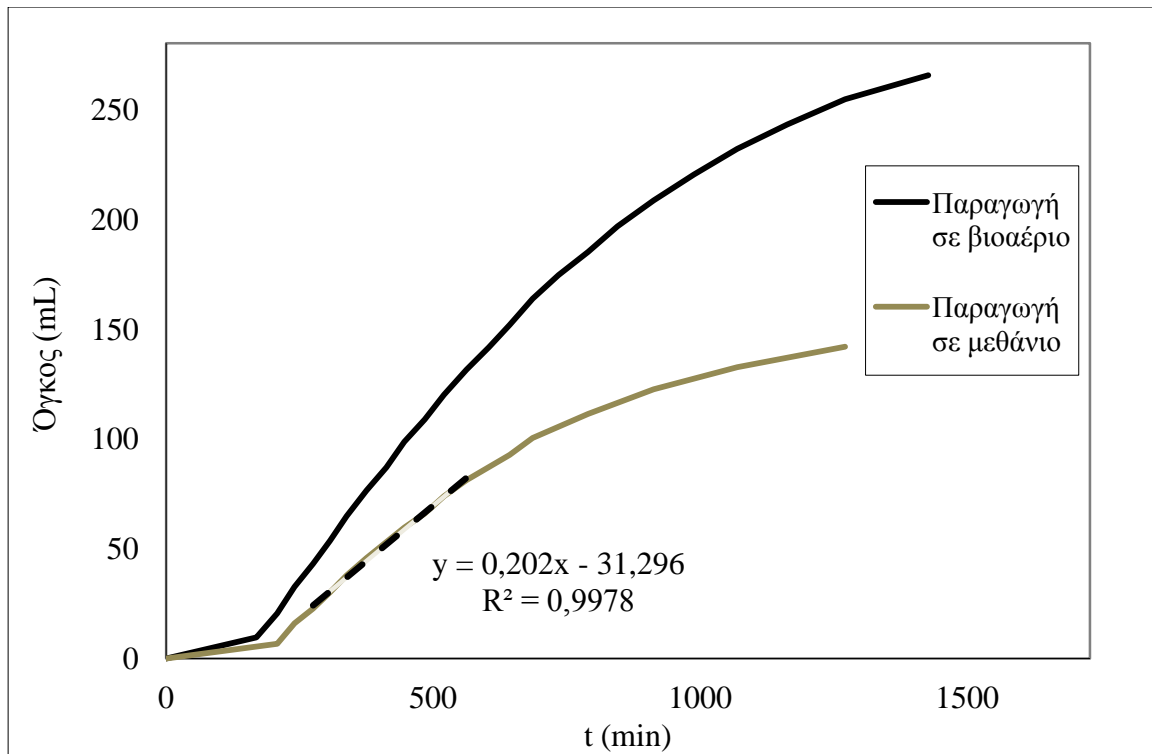
Σχήμα 4-23. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 21 (50 mL αποβλήτου VII)



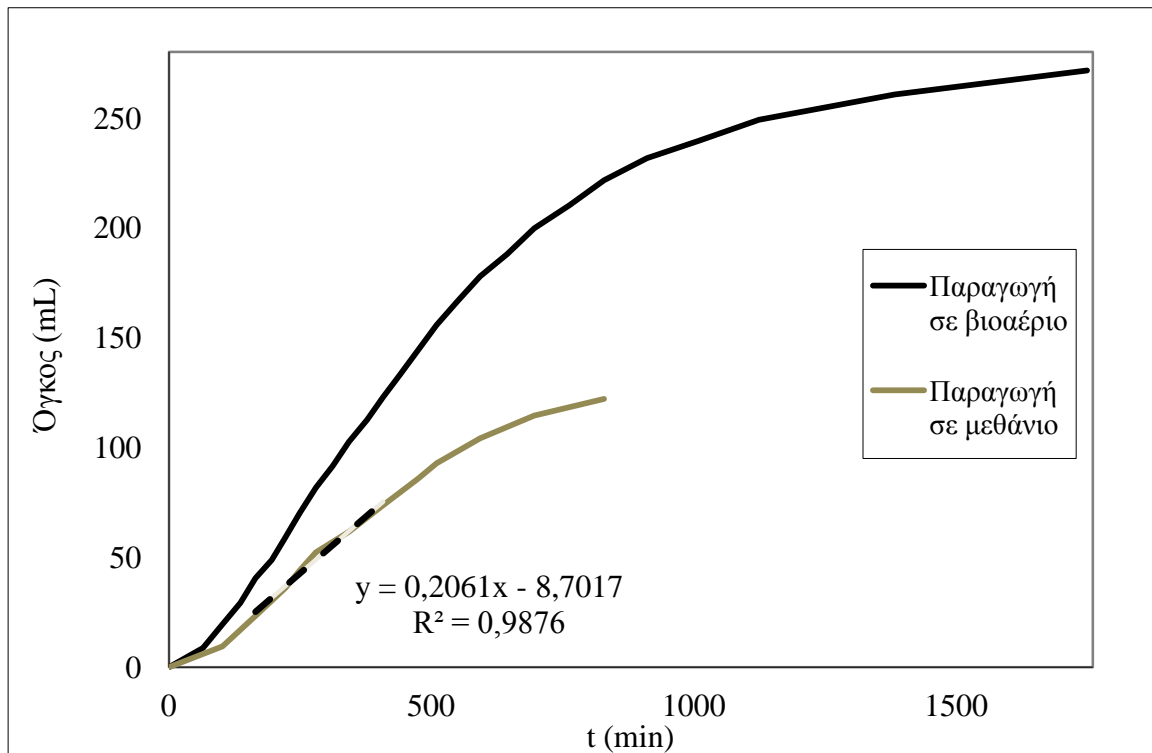
Σχήμα 4-24. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 22 (5 g CH₃COONa)



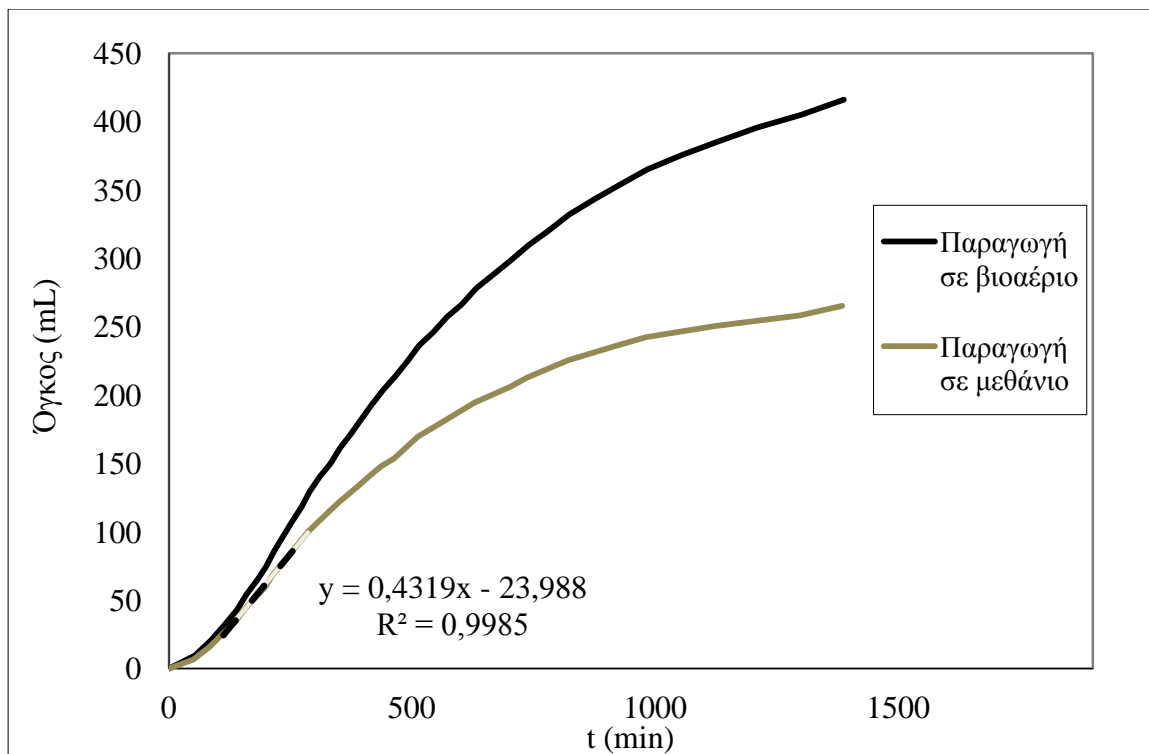
Σχήμα 4-25. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 23 (5 g CH₃COONa)



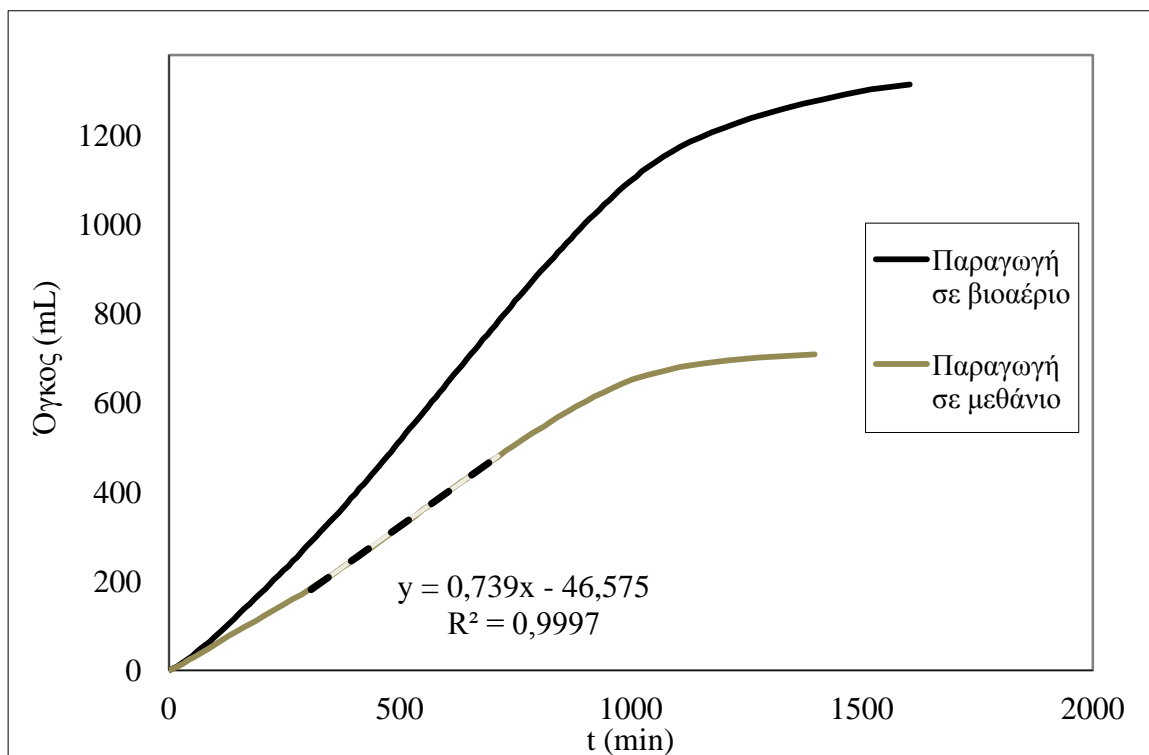
Σχήμα 4-26. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 24 (50 mL αποβλήτου IV)



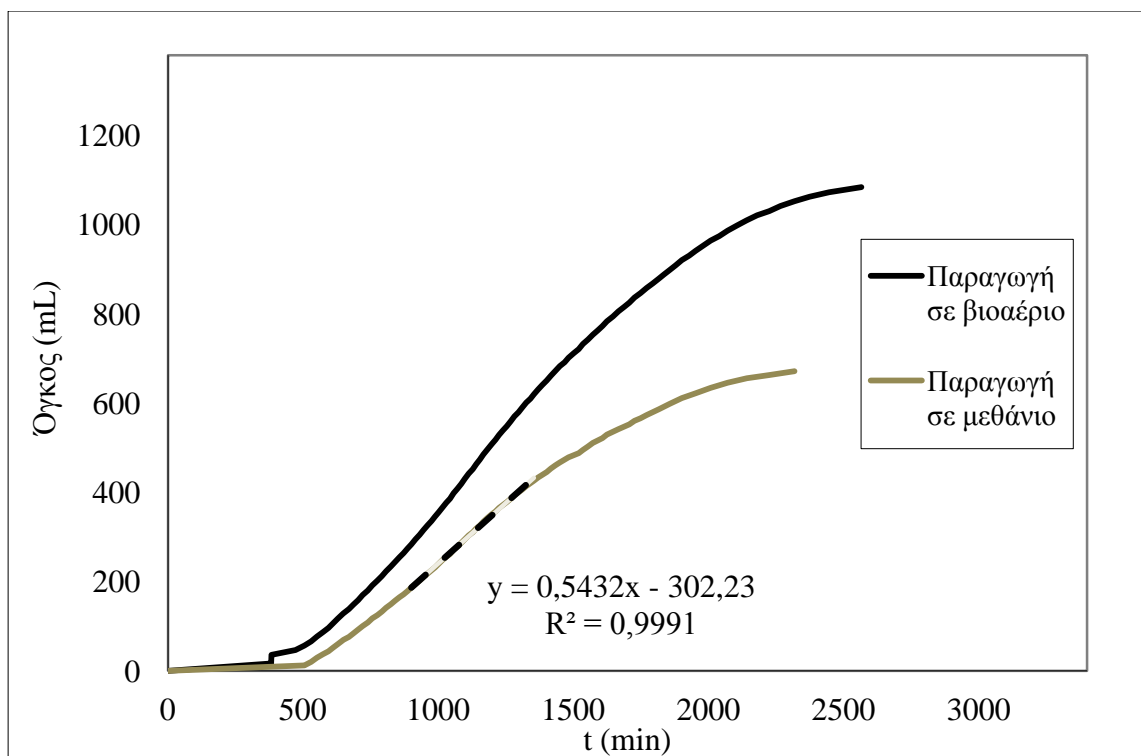
Σχήμα 4-27. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 25 (50 mL αποβλήτου IV)



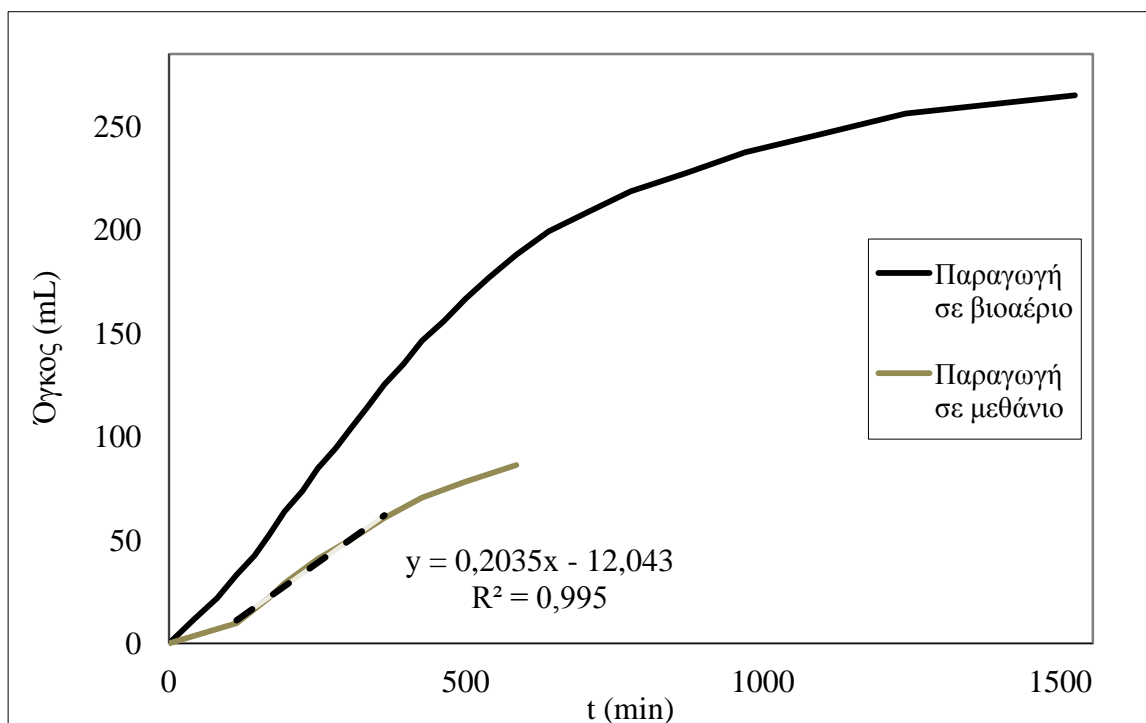
Σχήμα 4-28. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 26 (50 mL αποβλήτου IV)



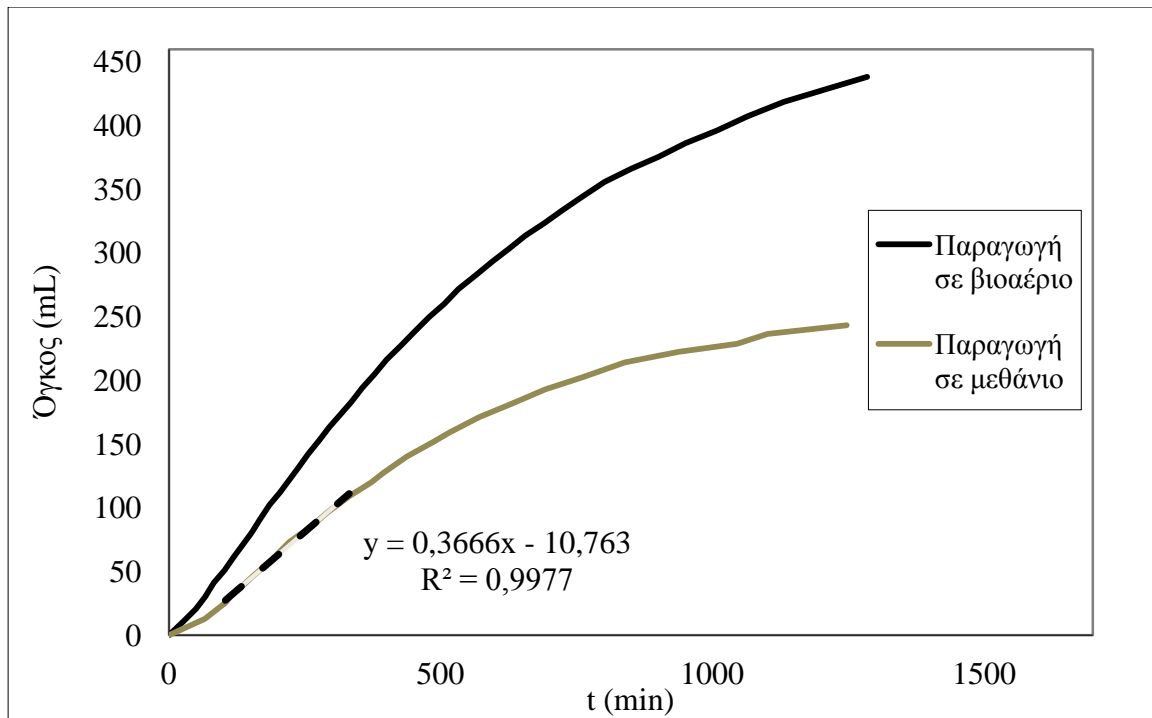
Σχήμα 4-29. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 27 (4,25 g CH_3COONa + 0,5 mL CH_3COOH)



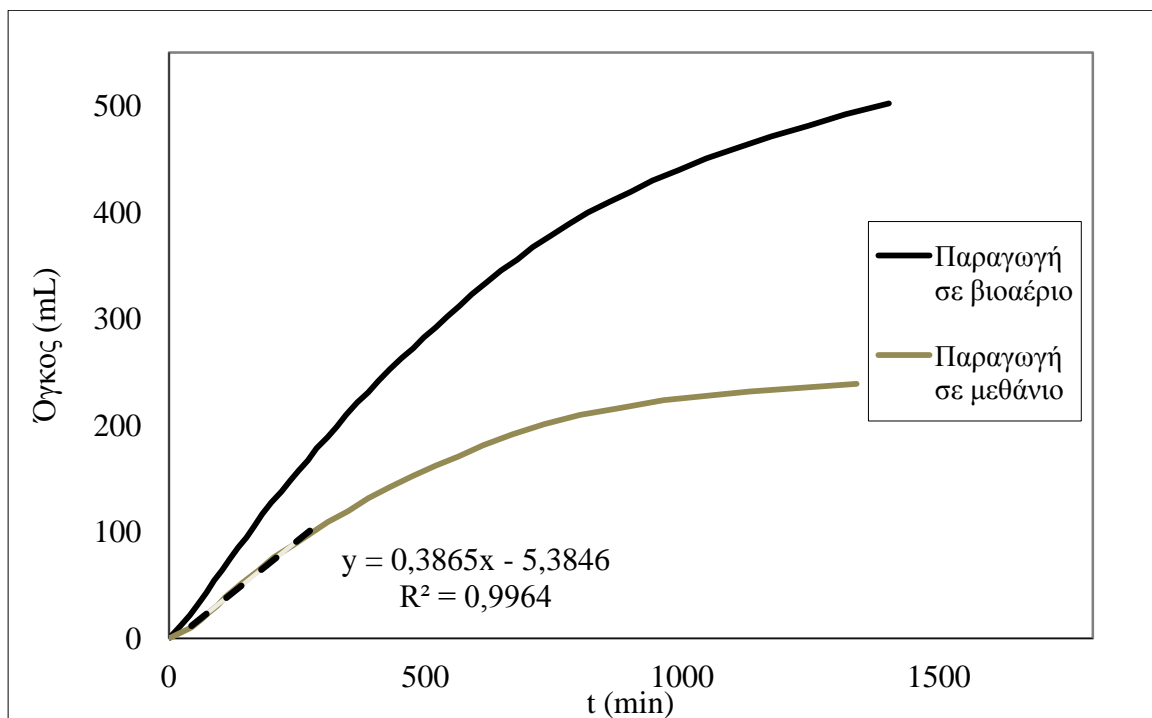
Σχήμα 4-30. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 28 (4,25 g CH₃COONa +0,5 mL CH₃COOH)



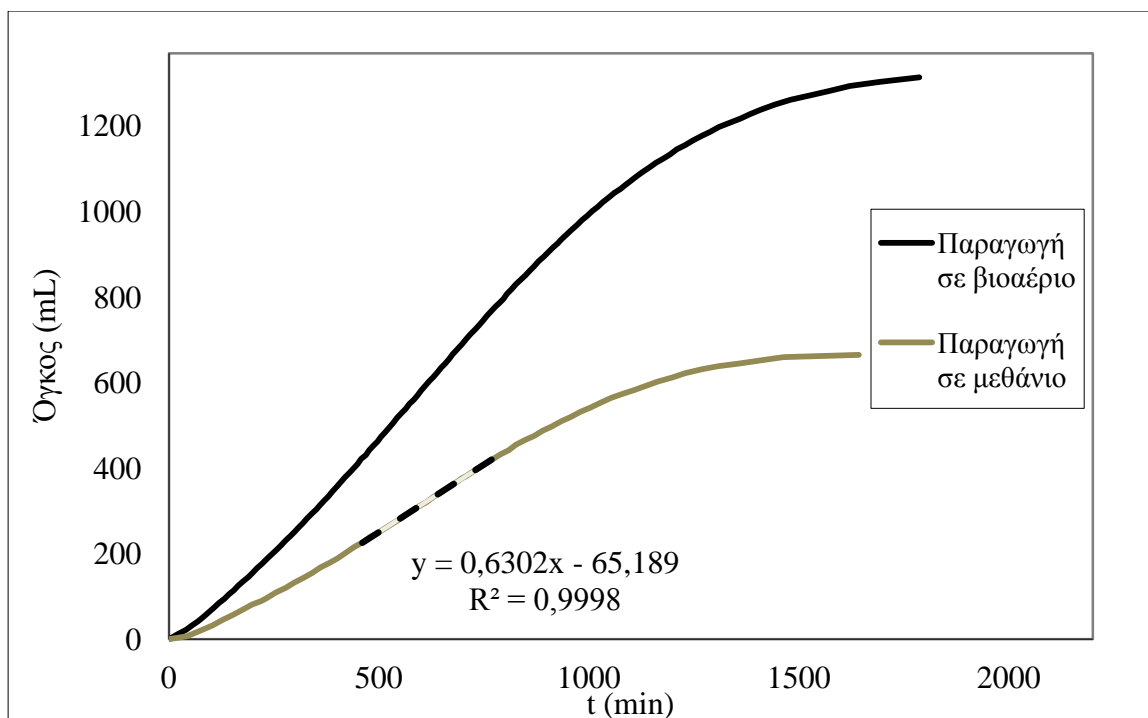
Σχήμα 4-31. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 29 (50 mL αποβλήτου III)



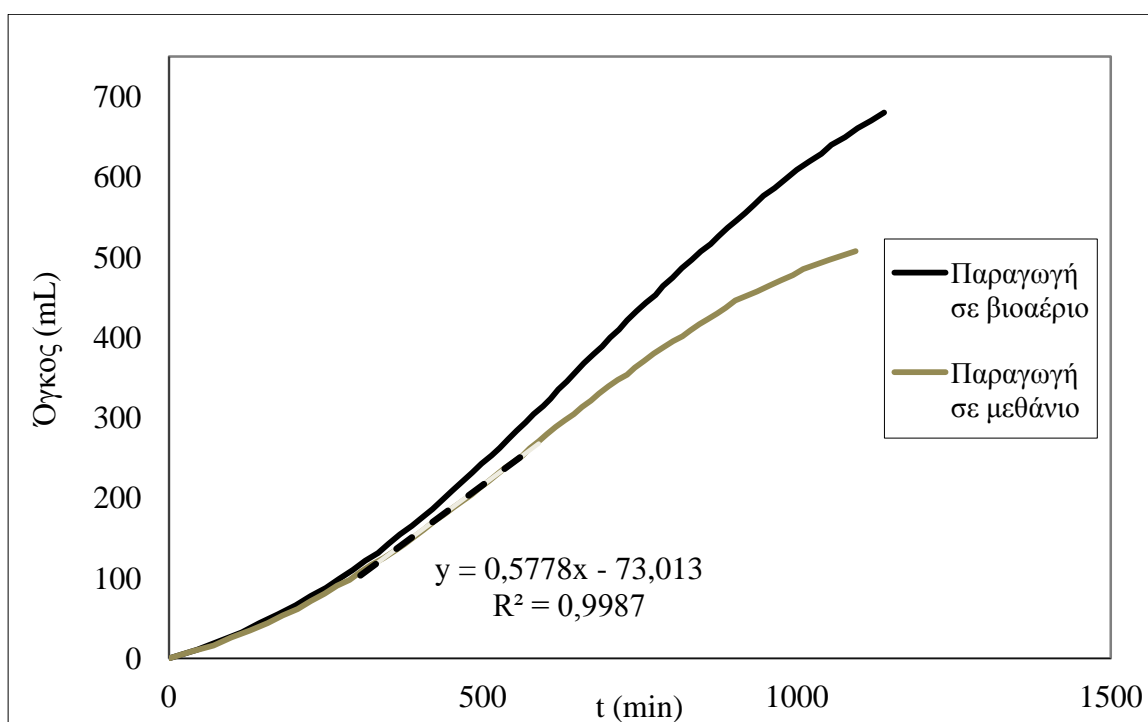
Σχήμα 4-32 Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 30 (50 mL αποβλήτου III)



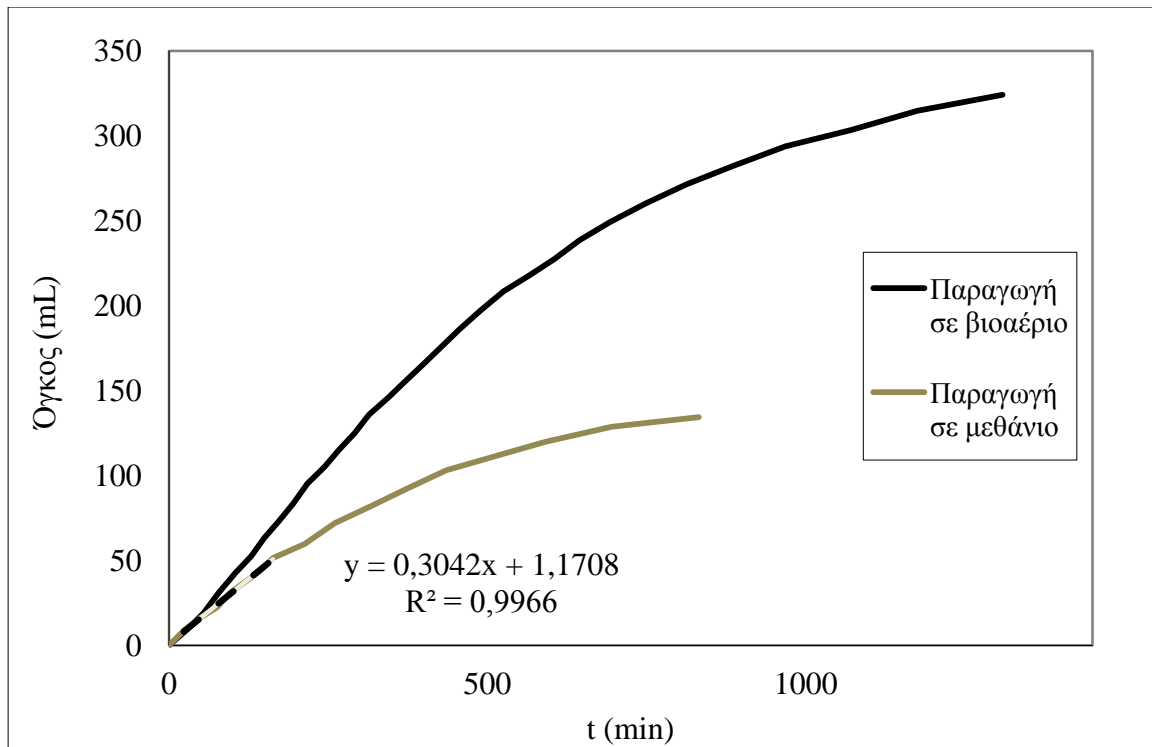
Σχήμα 4-33. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 31 (50 mL αποβλήτου III)



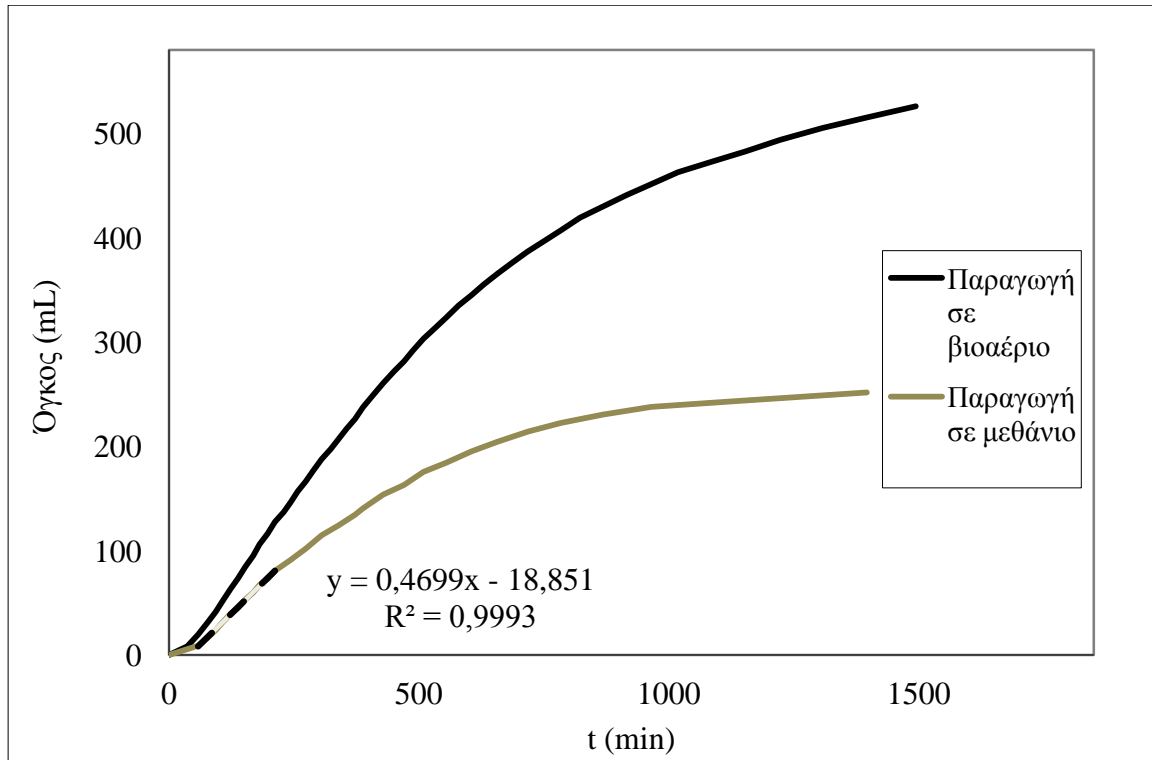
Σχήμα 4-34. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 32 (4,25 g CH_3COONa + 0,5 mL CH_3COOH)



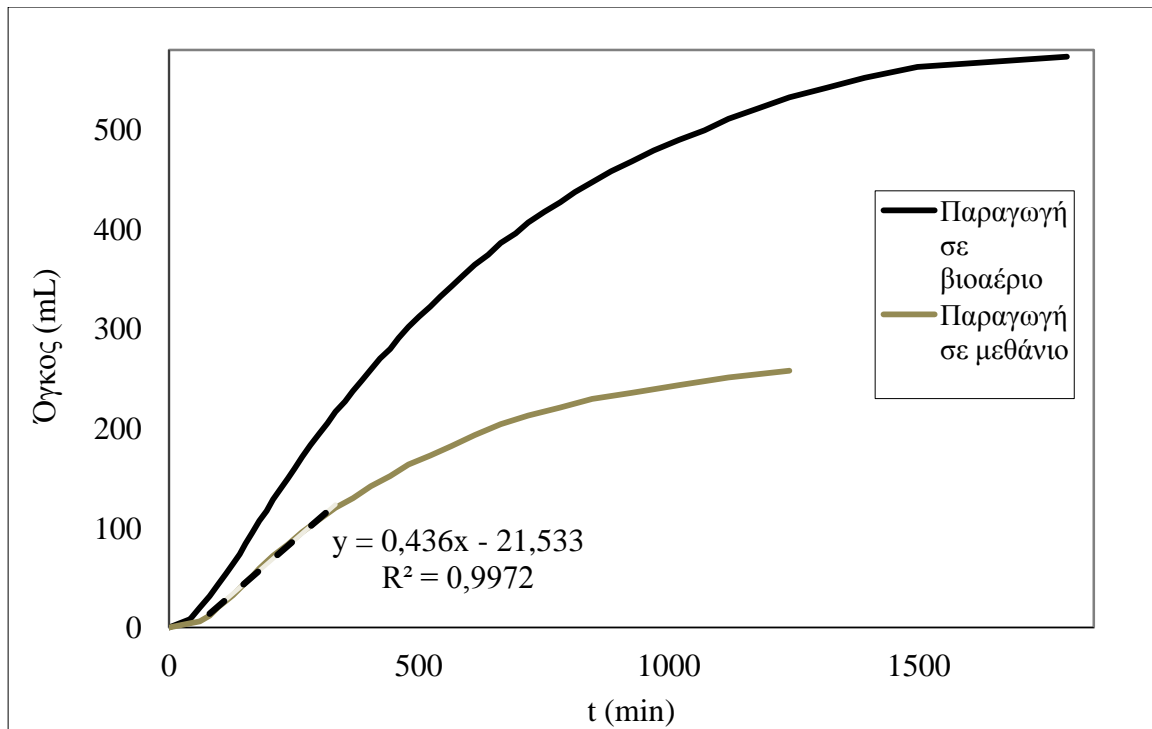
Σχήμα 4-35. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 33 (5 g CH_3COONa)



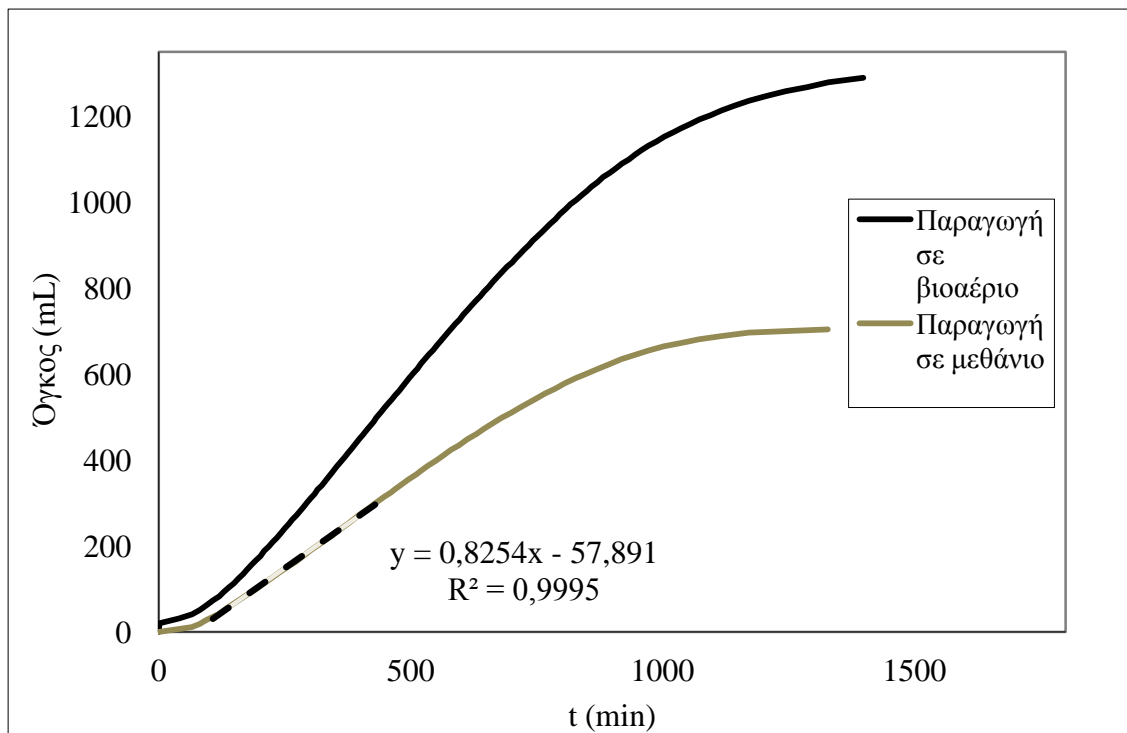
Σχήμα 4-36. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 34 (50 mL αποβλήτου II)



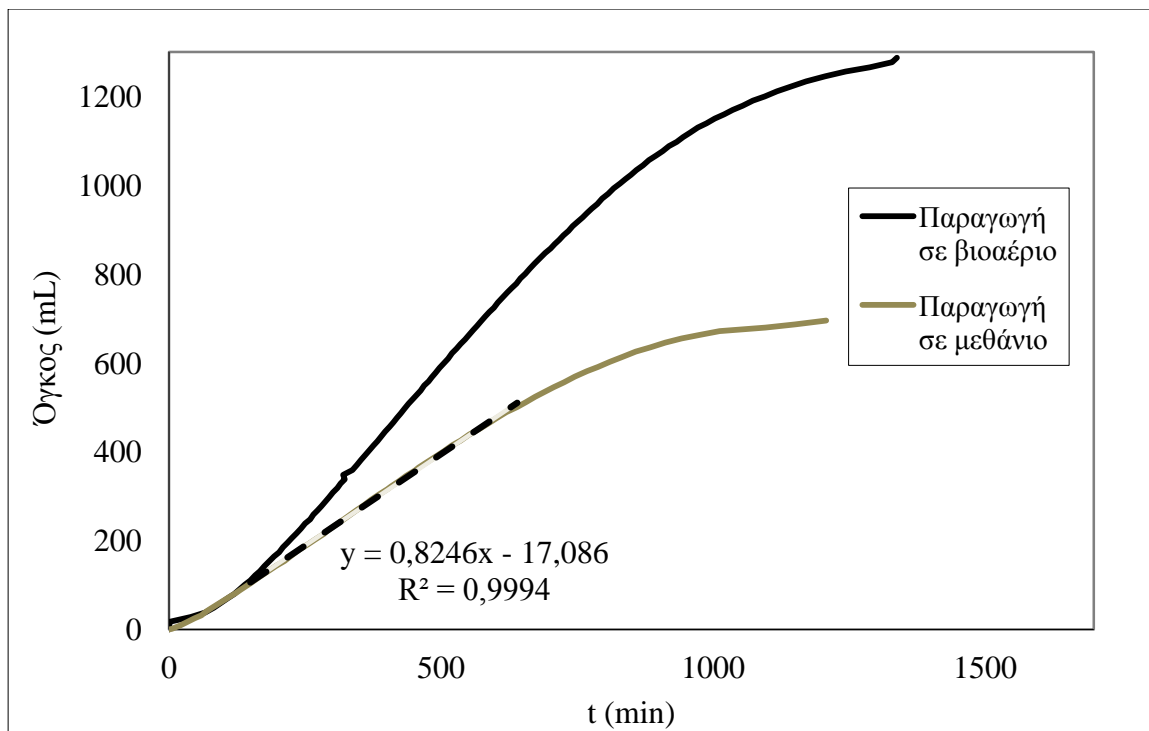
Σχήμα 4-37. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 35 (50 mL αποβλήτου II)



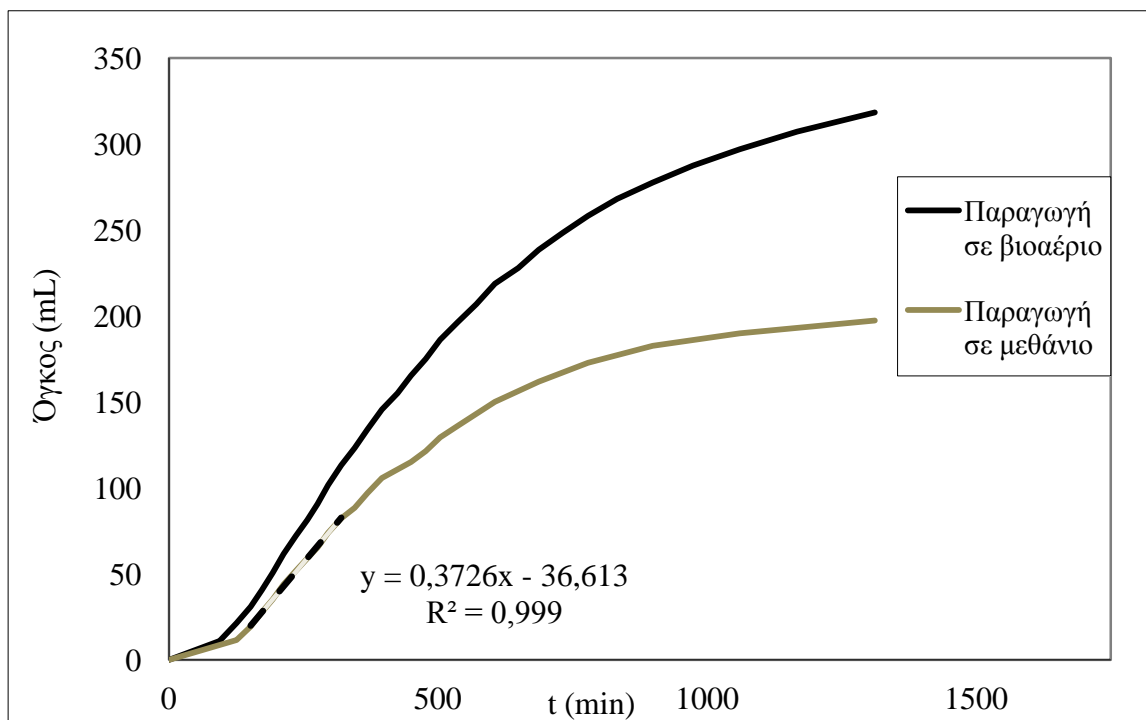
Σχήμα 4-38. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 36 (50 mL αποβλήτου II)



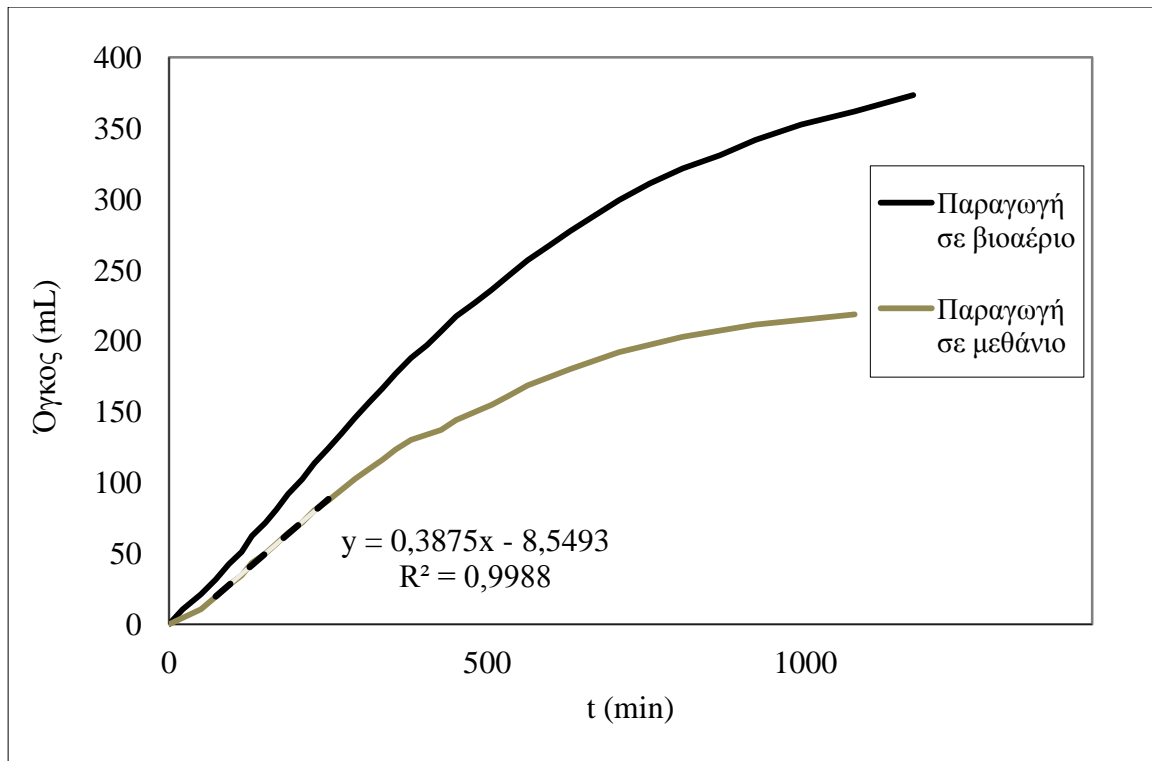
Σχήμα 4-39. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 37 (4,25 g CH_3COONa + 0,5 mL CH_3COOH)



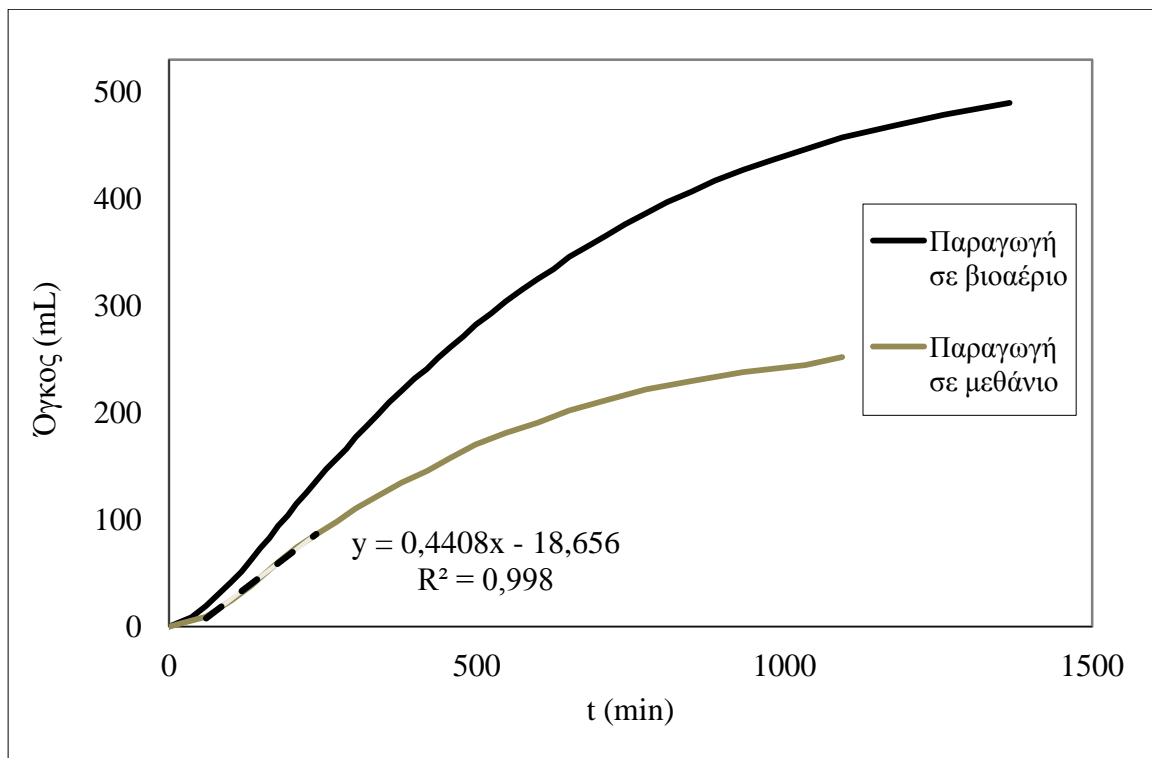
Σχήμα 4-40. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 38 (4,25 g CH₃COONa +0,5 mL CH₃COOH)



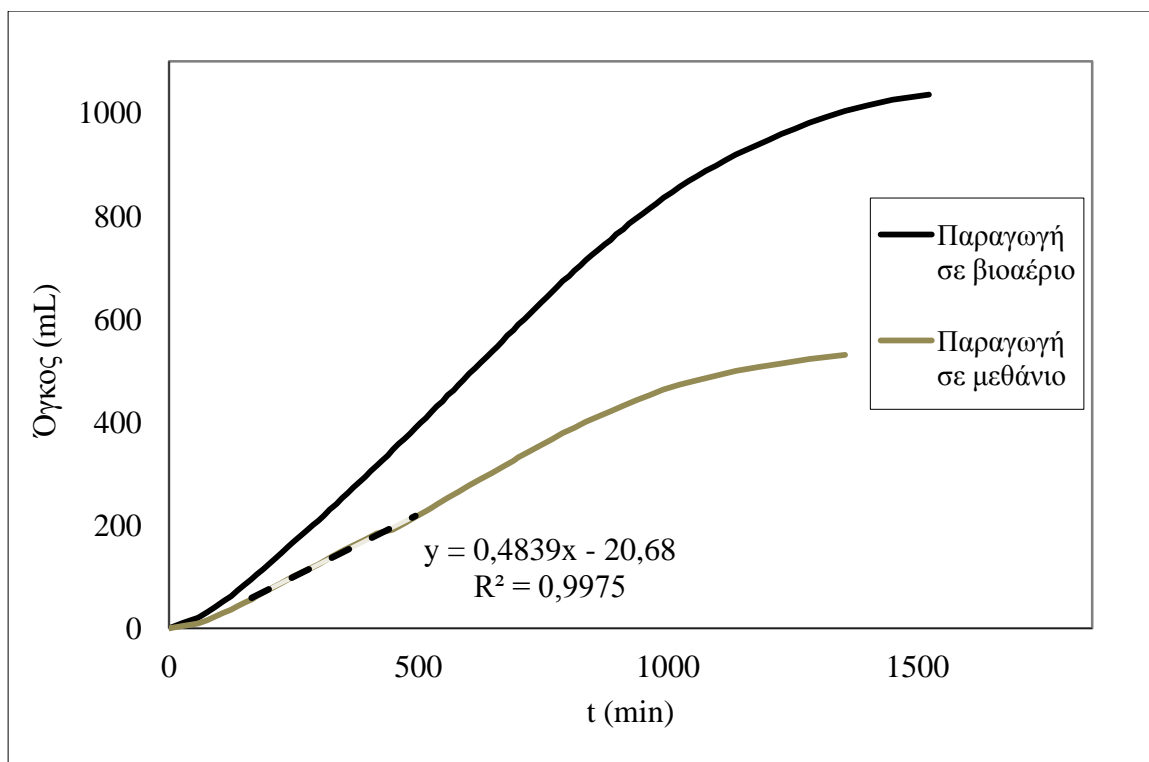
Σχήμα 4-41. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 39 (50 mL αποβλήτου Ι)



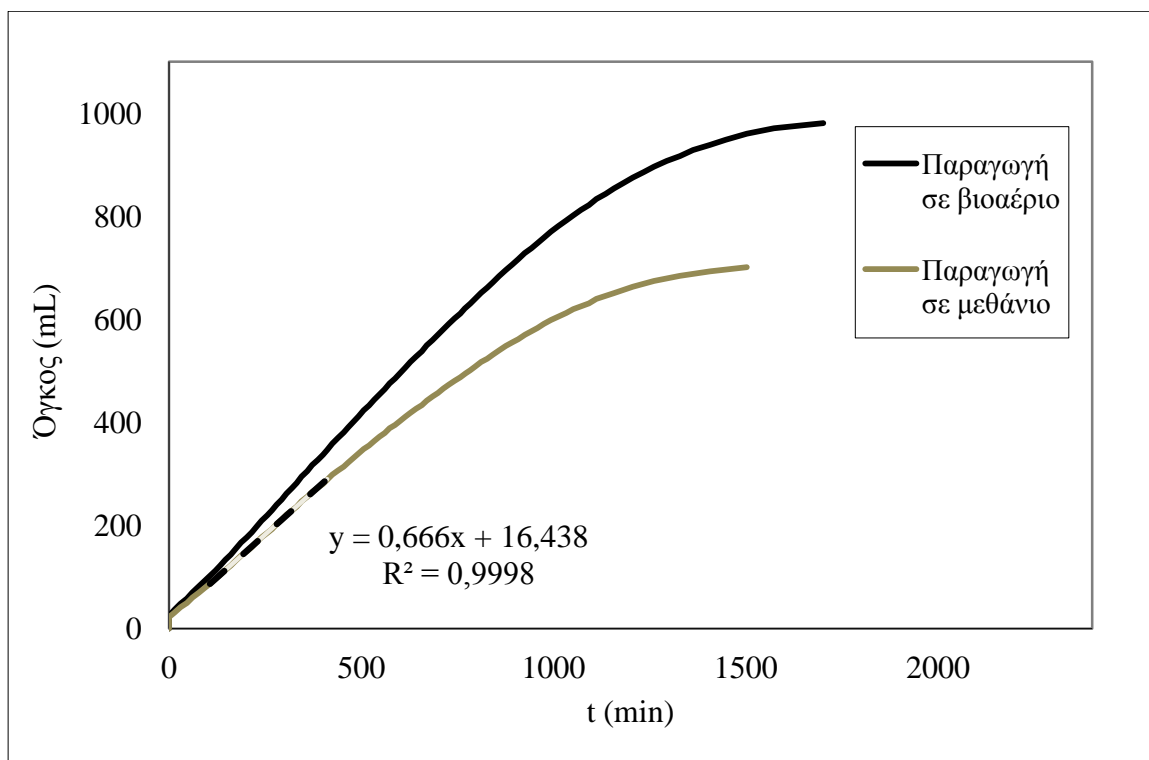
Σχήμα 4-42. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 40 (50 mL αποβλήτου Ι)



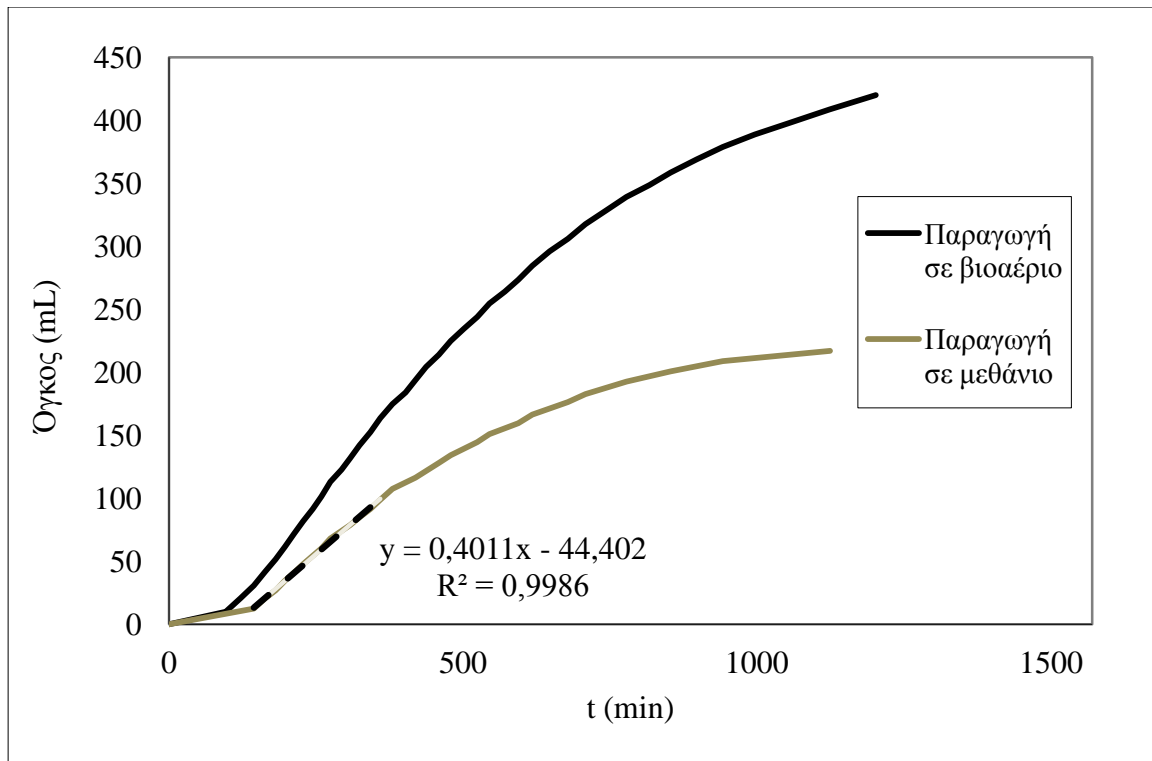
Σχήμα 4-43. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 41 (50 mL αποβλήτου Ι)



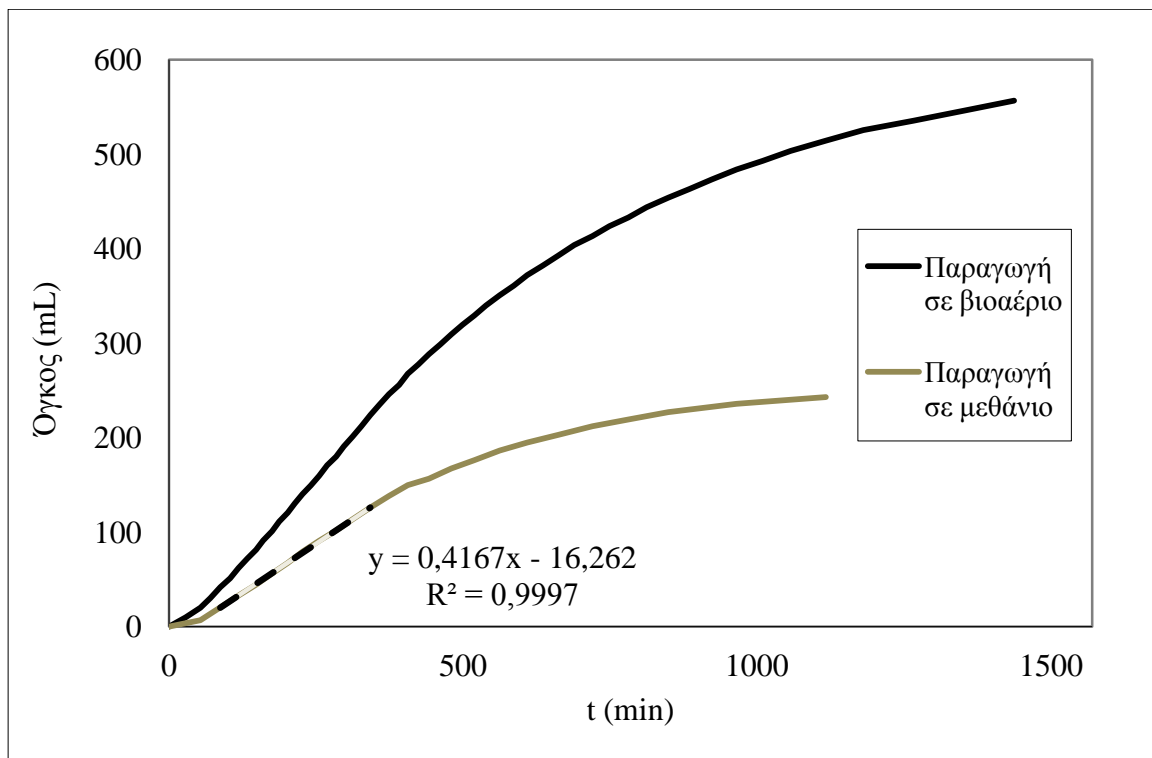
Σχήμα 4-44. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 42 (4,25 g CH₃COONa +0,5 mL CH₃COOH)



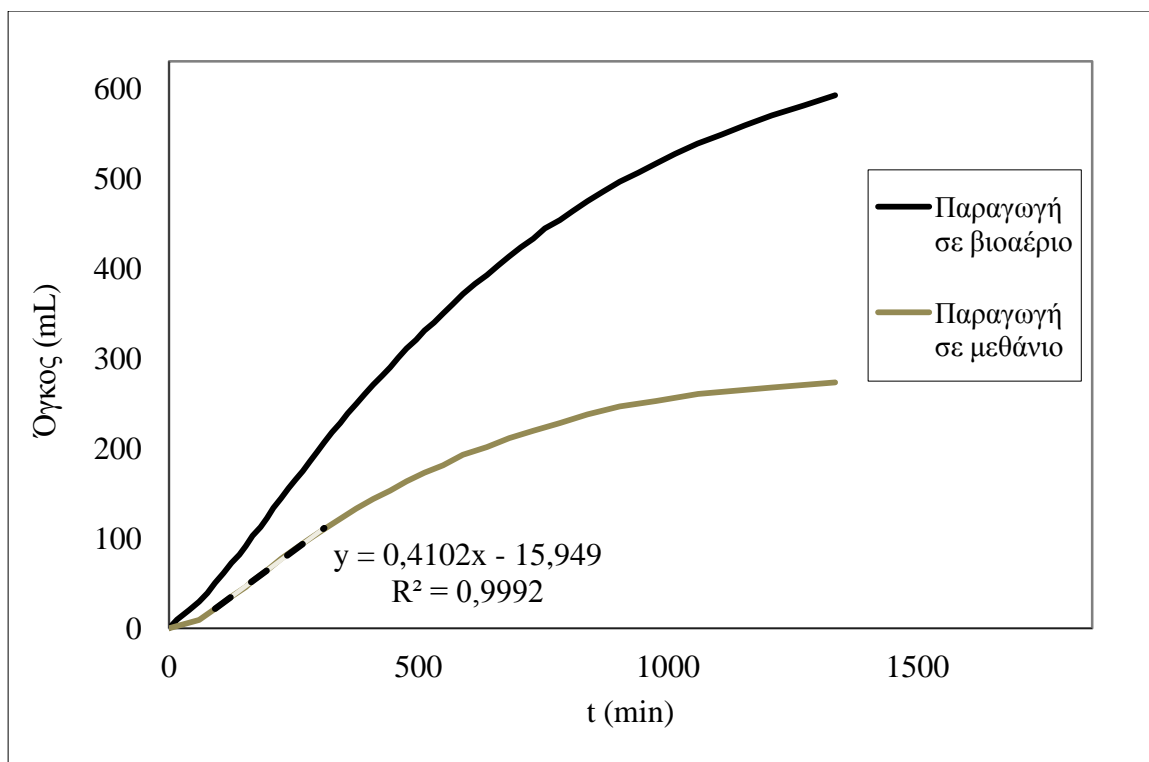
Σχήμα 4-45 Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 43 (4,25 g CH₃COONa +0,5 mL CH₃COOH)



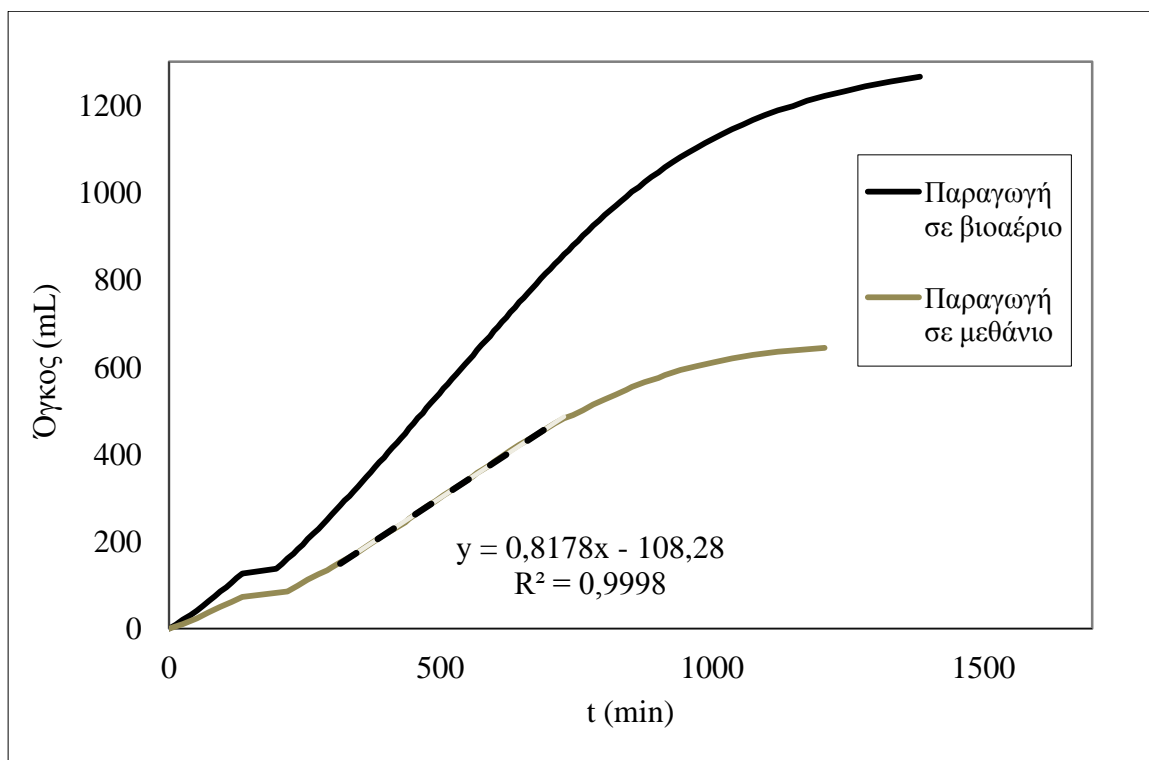
Σχήμα 4-46. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 44 (50 mL ανεπεξέργαστου αποβλήτου)



Σχήμα 4-47. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 45 (50 mL ανεπεξέργαστου αποβλήτου)



Σχήμα 4-48. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 46 (50 mL ανεπεξέργαστου αποβλήτου)



Σχήμα 4-49. Χρονική μεταβολή της παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου κατά τη διάρκεια του Πειράματος 47 (4,25 g CH₃COONa +0,5 mL CH₃COOH)

Στον ακόλουθο πίνακα εκτός του μέγιστου ρυθμού παραγωγής μεθανίου παρουσιάζονται για κάθε πείραμα και η τιμή pH που μετρήθηκε στο εσωτερικό του αναερόβιου αντιδραστήρα, η

συνολική ποσότητα μεθανίου και βιοαερίου σε mL που παρήχθησαν στο συγκεκριμένο πείραμα, ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής μεθανίου σε mL μεθανίου ανά min καθώς και η συνολική διάρκεια του πειράματος σε min.

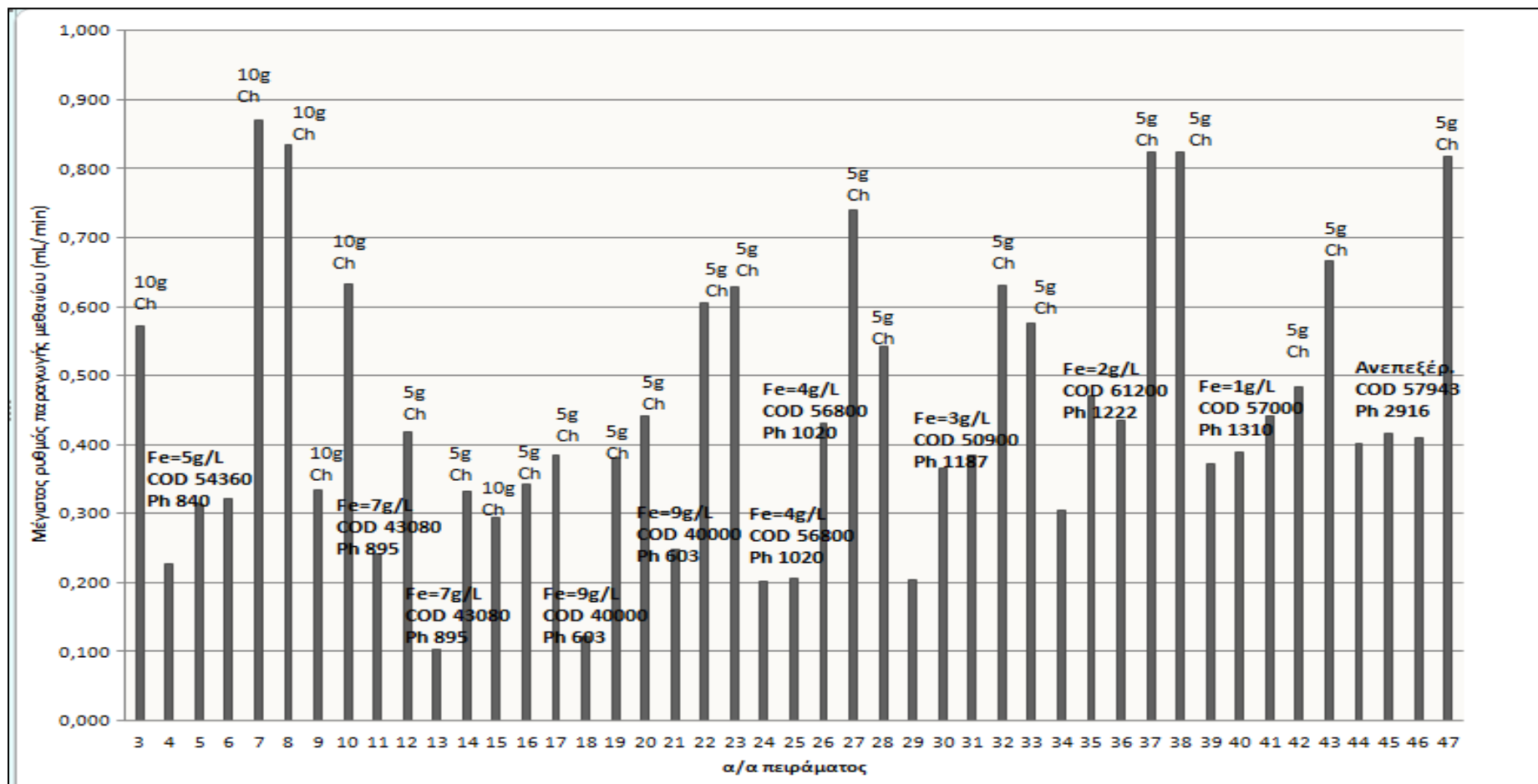
Πίνακας 4-1. Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων των πειραμάτων της αναερόβιας χώνευσης.

Πείραμα	Περιγραφή πειράματος	pH	Συνολική παραγωγή βιοαερίου (mL)	Συνολική παραγωγή μεθανίου (mL)	Μέγιστος ρυθμός παραγωγής μεθανίου (mL/min)	Συνολική διάρκεια πειράματος (min)
<u>1</u>	Εισαγωγή λάσπης και 10 g CH ₃ COONa	8,17	984	113	1,970	2479
<u>2</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	8,45	1530	1277	1,131	2071
<u>3</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	8,17	1754	848	0,573	2424
<u>4</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. V	8,52	113	88	0,240	434
<u>5</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. V	8,21	261	124	0,313	601
<u>6</u>	Εισαγωγή 37 mL αποβλ. V	8,14	84	62	0,321	329
<u>7</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	8,13	1493	868	0,871	2119
<u>8</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	8,35	1899	1084	0,835	2393
<u>9</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	8,35	936	566	0,335	2499
<u>10</u>	Εισαγωγή 8,5 g CH ₃ COONa +1 mL CH ₃ COOH	8,37	2021	1134	0,632	3062
<u>11</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. VI	8,45	537	220	0,243	1534
<u>12</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	8,44	883	450	0,419	1417
<u>13</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. VI	8,37	379	131	0,104	1939
<u>14</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa	8,4	695	399	0,333	1417

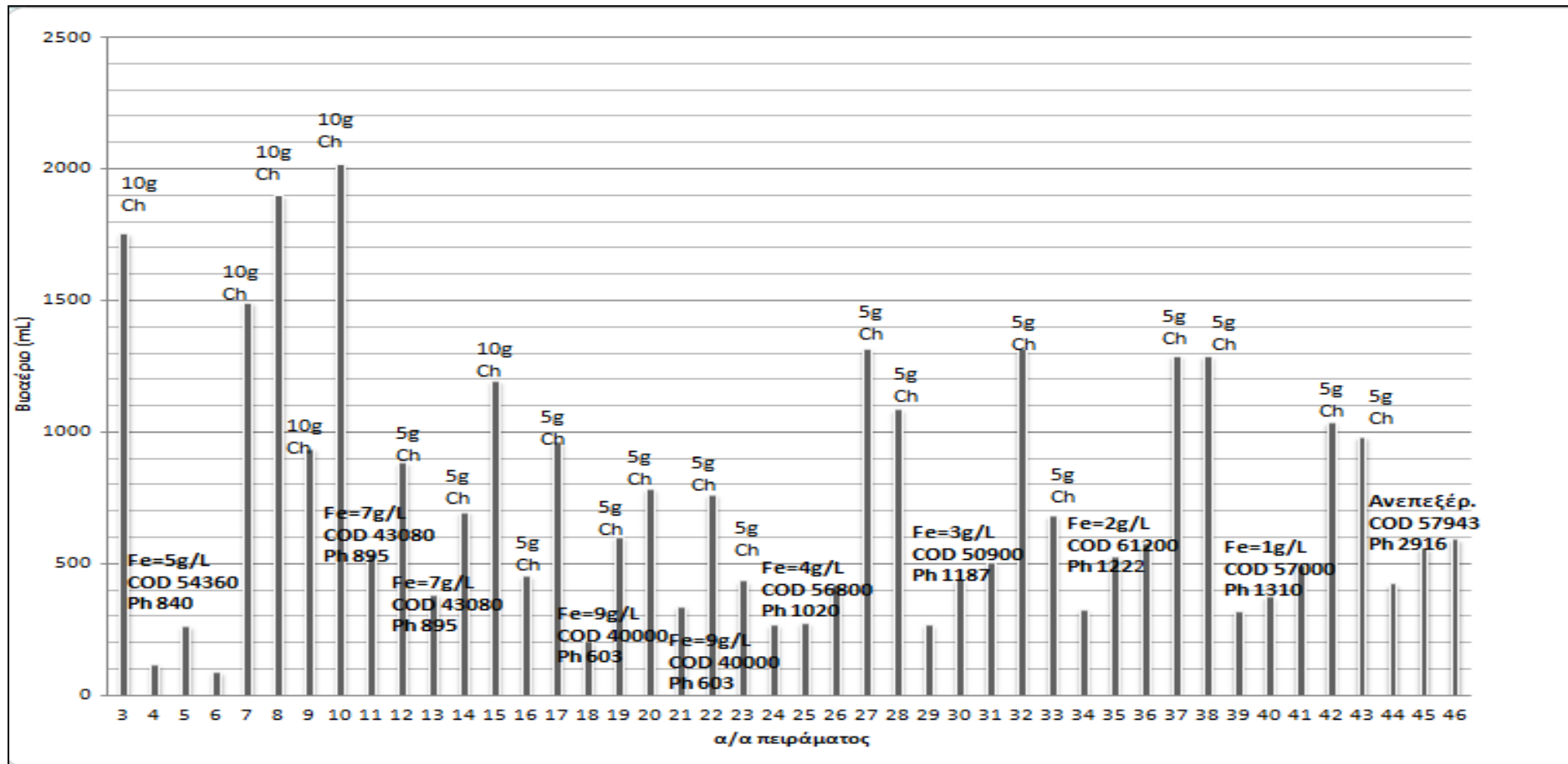
	+0,5 mL CH ₃ COOH					
<u>15</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	8,19	1194	807	0,294	4213
<u>16</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa +0,58 mL CH ₃ COOH	8,36	451	325	0,342	1256
<u>17</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa +0,58 mL CH ₃ COOH	8,18	960	558	0,385	2759
<u>18</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. VII	8,24	202	88	0,122	1145
<u>19</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	7,8	598	422	0,380	1545
<u>20</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	7,88	782	524	0,442	1592
<u>21</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. VII	7,93	335	161	0,247	2154
<u>22</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa	8,10	762	488	0,605	1522
<u>23</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa	8,08	431	272	0,629	700
<u>24</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. IV	8,13	265	142	0,202	1427
<u>25</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. IV	8,17	272	122	0,206	1749
<u>26</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. IV	8,03	1314	709	0,739	1604
<u>27</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	7,96	1084	672	0,543	2565
<u>28</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	8,01	1084	672	0,543	2565
<u>29</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. III	8,10	265	86	0,204	1525
<u>30</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. III	8,11	438	243	0,367	1285

<u>31</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. ΙΙΙ	8,03	502	239	0,386	1403
<u>32</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	7,99	1314	664	0,630	1787
<u>33</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa	8,02	680	507	0,577	1139
<u>34</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. ΙΙ	8,09	324	134	0,304	1309
<u>35</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. ΙΙ	8,13	526	252	0,470	1494
<u>36</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. ΙΙ	8,10	1084	672	0,543	2565
<u>37</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	7,99	573	258	0,436	1796
<u>38</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	8,00	1880	980	0,447	3951
<u>39</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. Ι	8,12	318	197	0,373	1312
<u>40</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. Ι	8,09	373	219	0,388	1169
<u>41</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. Ι	8,09	490	252	0,441	1366
<u>42</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	7,99	1036	530	0,484	1523
<u>43</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	8,00	981	702	0,666	1701
<u>44</u>	Εισαγωγή 50 mL ανεπ. απ.	8,04	420	217	0,401	1202
<u>45</u>	Εισαγωγή 50 mL ανεπ. απ.	8,07	557	243	0,417	1437
<u>46</u>	Εισαγωγή 50 mL ανεπ. απ.	8,04	592	273	0,4102	1335
<u>47</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH.	7,97	1266	644	0,817	1383

Οι ενεργότητες που εμφανίζει η ιλύς στον αντιδραστήρα εκφραζόμενες σε μονάδες ρυθμού παραγωγής μεθανίου και η παραγωγή βιοαερίου σε mL απεικονίζονται γραφικά για όλα τα πειράματα στα Σχήματα 4-50 και 4-51 αντίστοιχα. Οι τιμές τους αντιστοιχίζονται στο εκάστοτε πείραμα στο οποίο έχουν παρατηρηθεί.



Σχήμα 4-50. Σχηματική απεικόνιση των ενεργοτήτων της αναερόβιας υλός για το σύνολο των πειραμάτων τροφοδοσίες που αποτελούν επεξεργασμένο απόβλητο συμβολίζονται με Fe. Σημειώνεται η αναλογία g σιδήρου/ L στο πείραμα χημικής οξείδωσης που αντιστοιχούν και εμφανίζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσής τους ως προς τη συγκέντρωση φαινολών Ph(ppm) και COD(ppm). Οι τροφοδοσίες του οξικού νατρίου συμβολίζονται με Ch και εμφανίζεται η ποσότητά τους σε g.



Σχήμα 4-51 Σχηματική απεικόνιση του παραγόμενου βιοαερίου για το σύνολο των πειραμάτων. Οι τροφοδοσίες που αποτελούν επεξεργασμένο απόβλητο συμβολίζονται με Fe. Σημειώνεται η αναλογία g σιδήρου/ L στο πείραμα χημικής οξείδωσης που αντιστοιχούν και εμφανίζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσής τους ως προς τη συγκέντρωση φαινολών Ph(ppm) και COD(ppm). Οι τροφοδοσίες του οξικού νατρίου συμβολίζονται με Ch και εμφανίζεται η ποσότητά τους σε g.

4.3. Υπολογισμός της συνολικής ποσότητας VSS στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Η χωρητικότητα του αντιδραστήρα είναι 4,5 L. Εκτιμάται ότι υπάρχουν δύο φάσεις εκ των οποίων η μία αντιστοιχεί στη κορυφή του αντιδραστήρα (και περιέχει μικρή ποσότητα ιλύος) και η άλλη στο κατώτερο τμήμα του αντιδραστήρα όπου περιέχεται ο κύριος όγκος της ενεργούς ιλύος. Τα δεδομένα προέρχονται από το Πίνακα 3-5 και οι υπολογισμοί ακολουθούν την εξής σειρά:

Ολική ποσότητα TSS: Όγκος φάσης κορυφής *Συγκέντρωση TSS_{κορυφ.} + Όγκος φάσης πυθμένα*Συγκέντρωση TSS_{πυθ.}

Λόγος συγκέντρωσης VSS/TSS στον αντιδραστήρα : Συγκέντρωση VSS_{κορυφ.}/ Συγκέντρωση TSS_{κορ}

Ολική ποσότητα VSS: Λόγος συγκέντρωσης VSS/TSS* Ολική ποσότητα TSS

Οι τιμές που προκύπτουν υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4-3: Ολική ποσότητα αιωρούμενων πτητικών στερεών

Ολική ποσότητα TSS (mg)	Λόγος συγκέντρωσης VSS/TSS	Ολική ποσότητα VSS (mg)
28222	0,208	5644

4.4. Βιολογική ενεργότητα αναερόβιας λάσπης

Η ενεργότητα της ιλύος υπολογίστηκε από το λόγο του μέγιστου ρυθμού παραγωγής μεθανίου προς τη συνολική ποσότητα VSS που υπολογίστηκε στην Ενότητα 4.3.

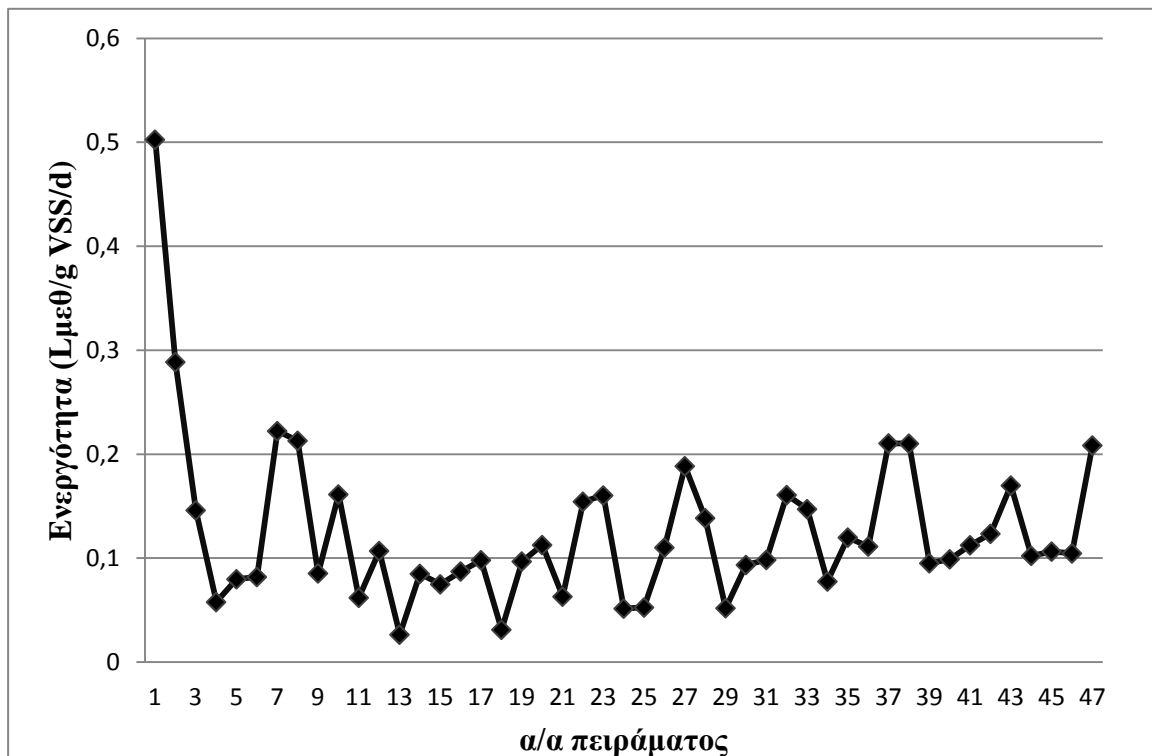
Οι τιμές της ενεργότητας ανά πείραμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-4. Η χρονική μεταβολή της ενεργότητας της ιλύος που βρίσκεται στον αντιδραστήρα απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 4-52.

Πίνακας 4.4. Ενεργότητα για το σύνολο των πειραμάτων.

Πείραμα	Περιγραφή πειράματος	Ενεργότητα (L _{μεθ.} /gVSS/ημέρα)
<u>1</u>	Εισαγωγή λάσπης και 10 g CH ₃ COONa	0,503
<u>2</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	0,289
<u>3</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	0,146
<u>4</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. V	0,061

<u>5</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. V	0,080
<u>6</u>	Εισαγωγή 37 mL αποβλ. V	0,082
<u>7</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	0,222
<u>8</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	0,213
<u>9</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	0,085
<u>10</u>	Εισαγωγή 8,5 g CH ₃ COONa +1 mL CH ₃ COOH	0,161
<u>11</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. VI	0,062
<u>12</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	0,107
<u>13</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. VI	0,026
<u>14</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	0,085
<u>15</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	0,075
<u>16</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa +0,58 mL CH ₃ COOH	0,087
<u>17</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa +0,58 mL CH ₃ COOH	0,098
<u>18</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. VII	0,031
<u>19</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	0,097
<u>20</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	0,113
<u>21</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. VII	0,063
<u>22</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa	0,154
<u>23</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa	0,160
<u>24</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. IV	0,052
<u>25</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. IV	0,053
<u>26</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. IV	0,110
<u>27</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	0,189
<u>28</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	0,139
<u>29</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. III	0,052
<u>30</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. III	0,094
<u>31</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. III	0,098
<u>32</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	0,161

<u>33</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa	0,147
<u>34</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. ΙΙ	0,078
<u>35</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. ΙΙ	0,120
<u>36</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. ΙΙ	0,111
<u>37</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	0,210
<u>38</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	0,210
<u>39</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. Ι	0,095
<u>40</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. Ι	0,099
<u>41</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. Ι	0,113
<u>42</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	0,123
<u>43</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	0,170
<u>44</u>	Εισαγωγή 50 mL ανεπ. απ.	0,102
<u>45</u>	Εισαγωγή 50 mL ανεπ. απ.	0,106
<u>46</u>	Εισαγωγή 50 mL ανεπ. απ.	0,105
<u>47</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	0,208

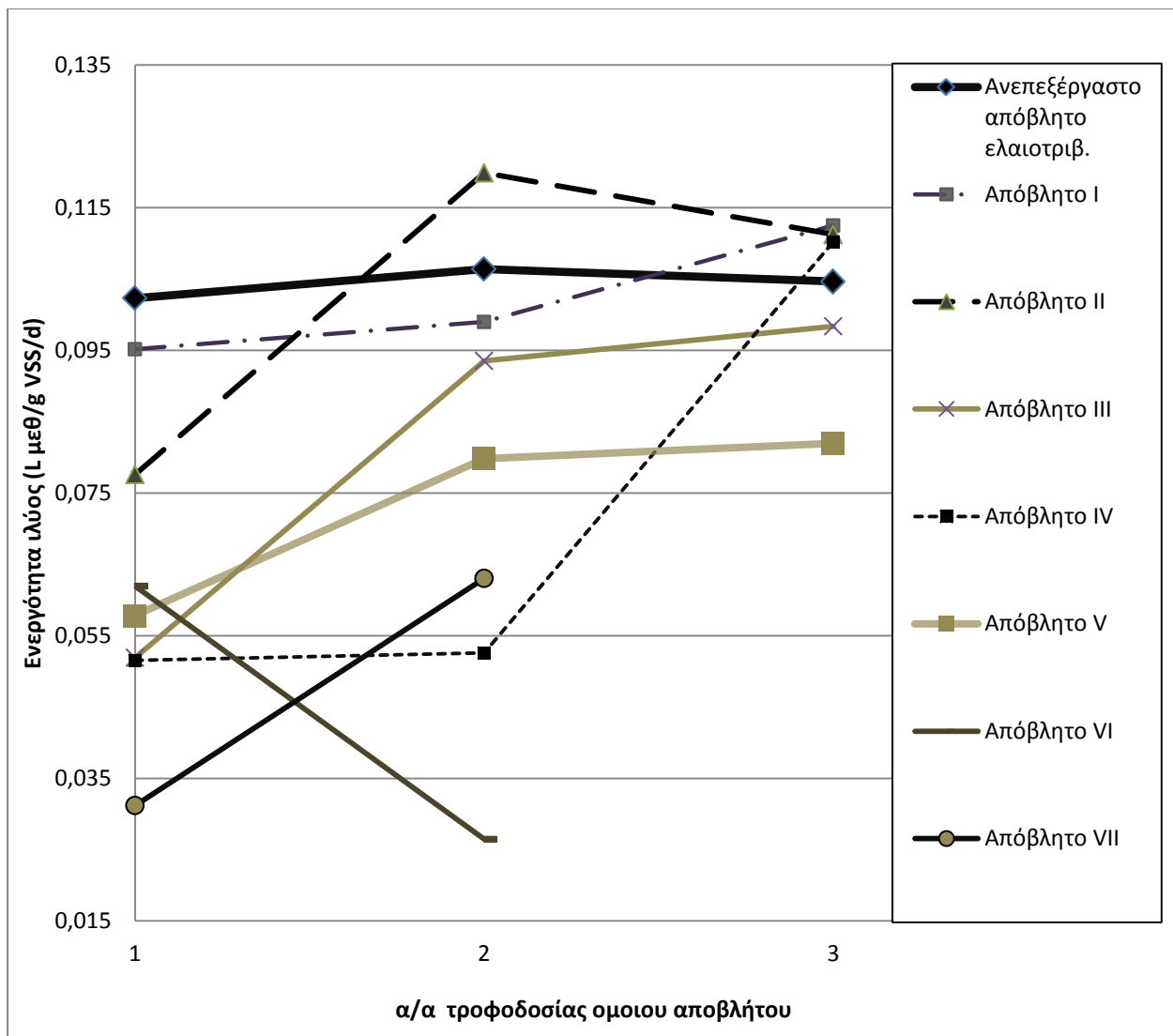


Σχήμα 4-52. Σχηματική απεικόνιση της μεταβολής της ενεργότητας της αναερόβιας βιολογικής υλός κατά τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών. Ο άξονας x απεικονίζει τους αριθμούς- σύμβολα των πειραμάτων της αναερόβιας χώνευσης.

Μέχρι και το 15ο πείραμα στα επαναλαμβανόμενα πειράματα με τροφοδοσία οξικού νατρίου παρατηρήθηκε συνεχής πτώση της ενεργότητας της λάσπης (Πίνακας 4-4) η οποία αποδόθηκε σε συσσώρευση του Na από το οξικό νάτριο της τροφοδοσίας. Από αυτό το σημείο και μετά μεταξύ δύο διαδοχικών πειραμάτων με τροφοδοσία οξικού νατρίου -όπως φαίνεται και στο πίνακα 2-2 - παρεμβλήθηκε συνεχής τροφοδοσία νερού σε χαμηλή παροχή η οποία στόχο είχε να απομακρύνει τις ποσότητες νατρίου που παρέμειναν κατά τη πρώτη τροφοδοσία και να εμποδίζεται η συσσώρευσή του.

Η λύση που υιοθετήθηκε έδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα καθώς στη συνέχεια διαδοχικά πειράματα με τροφοδοσία οξικού νατρίου είχαν συγκρίσιμες τιμές ενεργότητες, εντός των αποδεκτών ορίων πειραματικού σφάλματος. Στον αναερόβιο αντιδραστήρα τροφοδοτήθηκε το προεπεξεργασμένο απόβλητο ξεκινώντας από αυτό με τη μικρότερη συγκέντρωση φαινολών προς τη μεγαλύτερη, προκειμένου να μην τοξικοποιηθεί η λάσπη. Το γεγονός αυτό έδωσε τη δυνατότητα στους αναερόβιους μικροοργανισμούς να προσαρμοστούν στη βιοαποικοδόμηση του συγκεκριμένου τύπου αποβλήτου. Για το λόγο αυτό τίθεται ο προβληματισμός αν οι υψηλότερες ενεργότητες που μετρήθηκαν σε απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις φαινολών είναι πραγματικά μεγέθη ή αποτέλεσμα της προσαρμογής της βιολογικής ιλύος.

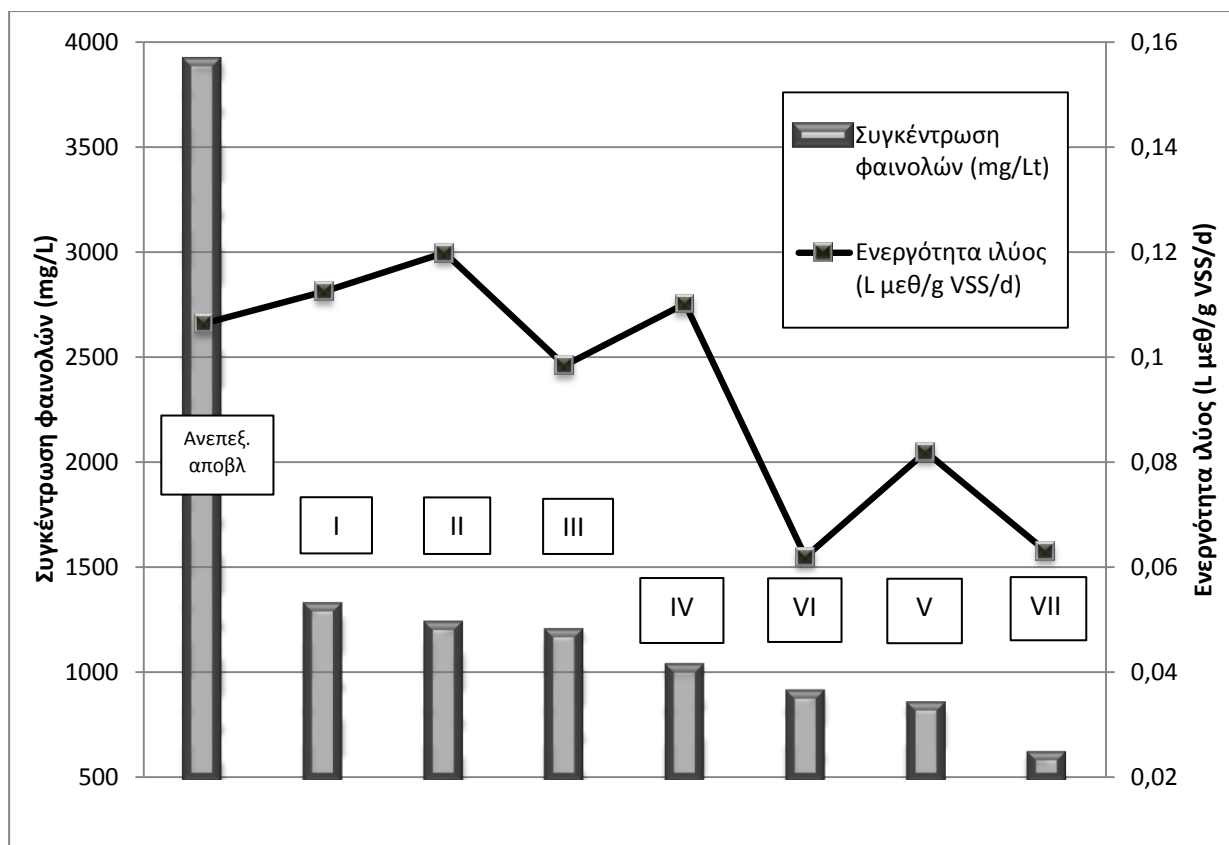
Οι τιμές των ενεργοτήτων της ιλύος που προέκυψαν από τα πειράματα στα οποία τροφοδοτήθηκε στον αντιδραστήρα προεπεξεργασμένο με αντιδραστήρια Fenton απόβλητο εμφανίζονται στον Πίνακα 4-4. Στο ακόλουθο σχήμα γίνεται σχηματική αναπαράσταση των ενεργοτήτων για τα πειράματα στα οποία είχε χρησιμοποιηθεί ίδια τροφοδοσία.



Σχήμα 4-53. Τιμές ενεργότητας υλός για κάθε είδος επεξεργασμένου αποβλήτου σε χρονική σειρά. Το κάθε είδος επεξεργασμένου αποβλήτου τροφοδοτήθηκε τουλάχιστον δύο φορές.

Στο Σχήμα 4-53 παρατηρούμε την προσαρμογή της αναερόβιας λάσπης στην κατανάλωση του κάθε υποστρώματος. Σε όλα τα δείγματα εκτός του VI η διαδοχική επιβολή του ίδιου δείγματος βελτιώνει την ενεργότητα της λάσπης με αυτή του ανεπεξέργαστου αποβλήτου να παραμένει σχεδόν αμετάβλητη χρονικά. Παρατηρείται η σύγκλιση των τελικών τιμών για τις καμπύλες της τροφοδοσίας I, II, III, IV και ανεπεξέργαστου αποβλήτου στη περιοχή 0,098-0,111 L μεθ/g VSS/d.

Τα απόβλητα που επεξεργάστηκαν περιέχουν υπολειμματικές ποσότητες φαινολών μετά από τη χημική τους οξείδωση. Στο Σχήμα 4-54 αντιπαραβάλλονται η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στο τροφοδοτούμενο απόβλητο με την αντίστοιχη ενεργότητα που μετρήθηκε.



Σχήμα 4-54. Μεταβολή της ενεργότητας της ιλύος του αντιδραστήρα σε σχέση με τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στο επεξεργασμένο απόβλητο.

Η αύξηση της ποσότητας των χημικών κατά την επεξεργασία αντιστοιχεί σε μείωση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων. Παραπάνω παρατηρείται η βαθμιαία αύξηση της ενεργότητας της ιλύος στον αντιδραστήρα (0,106-0,119 mL μεθ/gr VSS/d) για τα απόβλητα των πειραμάτων (ανεπεξεργαστο, I και II) με την παράλληλη μείωση της τιμών των φαινολικών ενώσεων. Στη συνέχεια όμως τα αποτελέσματα δείχνουν πως η μείωση της ποσότητας των φαινολών στο απόβλητο δεν οδηγεί απαραίτητα και σε αύξηση της ενεργότητας. Οι πιο χαμηλές τιμές ενεργότητας (0,062 μεθ/gr VSS/d, 0,063 μεθ/gr VSS/d) αντιστοιχούν στις τιμές TPC 895 και 603 ppm αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στις υπολοιπούμενες ποσότητες αντιδραστηρίων Fenton στο τροφοδοτούμενο απόβλητο οι οποίες θα μπορούσαν εν δυνάμει να αποτελέσουν τοξικούς παράγοντες για την βιολογική αποδόμηση.

4.5.Ισοζύγιο άνθρακα μεταξύ εισόδου και εξόδου αντιδραστήρα

Η ποσότητα άνθρακα που εισέρχεται στον αντιδραστήρα υπολογίζεται διαφορετικά ανάλογα με το είδος της τροφοδοσίας που επιλέγεται για κάθε συγκεκριμένο πείραμα.

- Υπολογισμός άνθρακα σε τροφοδοσία που περιέχει CH_3COONa (και CH_3COOH)

$$m_C^{in}: (24/82)*m_{CH_3COONa}^{in} + (24/60)*m_{CH_3COOH}^{in}$$

- Υπολογισμός άνθρακα σε τροφοδοσία επεξεργασμένου αποβλήτου

$$m_C^{in}: (12/32)*COD_{αποβλ} * V_{αποβλ}^{in}$$

- Η ποσότητα άνθρακα που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα βρίσκεται στην αέρια φάση και περιέχεται στο βιοαέριο το οποίο έχει υπολογιστεί συνολικά σε κάθε πείραμα ως εξής:
- Υπολογισμός άνθρακα σε ποσότητα εξερχόμενου βιοαερίου

$$m_C^{out}: (12/1)*V_{bio,g}/(22,4 \frac{Lt}{mol_{bio}})$$

Οι τιμές άνθρακα που εισέρχονται και εξέρχονται από τον αντιδραστήρα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

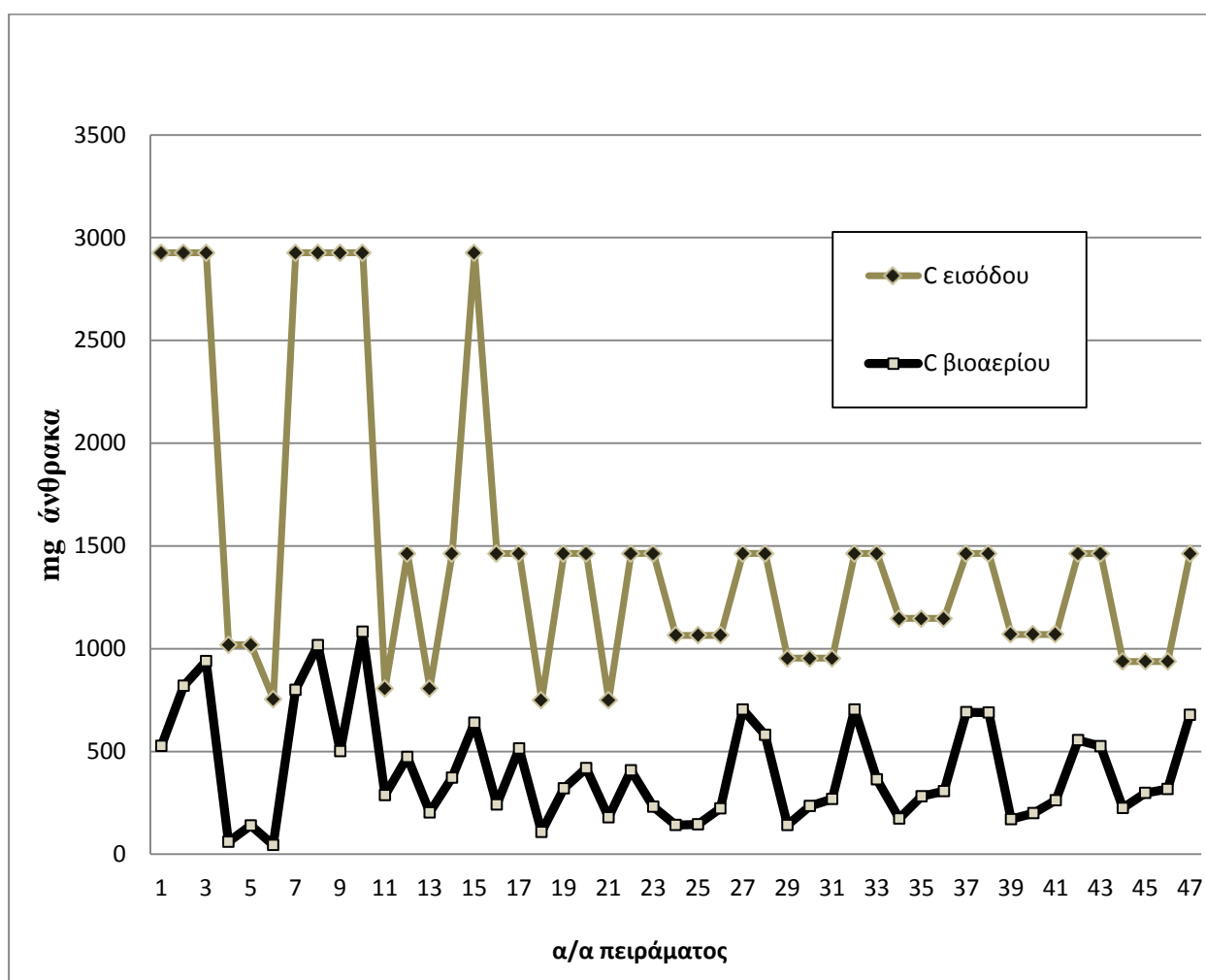
Πίνακας 4-5. Αποτελέσματα υπολογισμών ισοζυγίου άνθρακα στον αντιδραστήρα.

Πείραμα	Περιγραφή πειράματος	m_C^{in} (mg)	m_C^{out} (mg)	Ποσοστό μετατροπής εισερχόμενου άνθρακα σε βιοαέριο %
<u>1</u>	Εισαγωγή λάσπης και 10 g CH ₃ COONa	2927	527	18
<u>2</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	2927	820	28
<u>3</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	2927	940	32
<u>4</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. V	1019	61	6
<u>5</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. V	1019	140	14
<u>6</u>	Εισαγωγή 37 mL αποβλ. V	754	45	6
<u>7</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	2927	800	27
<u>8</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	2927	1017	35
<u>9</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	2927	501	17
<u>10</u>	Εισαγωγή 8,5 g CH ₃ COONa +1 mL CH ₃ COOH	2927	1083	37
<u>11</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. VI	808	287	36
<u>12</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1463	473	32
<u>13</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. VI	808	203	25
<u>14</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1463	372	25
<u>15</u>	Εισαγωγή 10 g CH ₃ COONa	2927	640	22

<u>16</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa +0,58 mL CH ₃ COOH	1463	242	17
<u>17</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa +0,58 mL CH ₃ COOH	1463	514	35
<u>18</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. VII	750	108	14
<u>19</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1463	320	22
<u>20</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1463	419	29
<u>21</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. VII	750	179	24
<u>22</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa	1463	408	28
<u>23</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa	1463	231	16
<u>24</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. IV	1065	142	13
<u>25</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. IV	1065	145	14
<u>26</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. IV	1065	223	21
<u>27</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1463	704	48
<u>28</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1463	581	40
<u>29</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. III	954	142	15
<u>30</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. III	954	235	25
<u>31</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. III	954	269	28
<u>32</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1463	704	48
<u>33</u>	Εισαγωγή 5 g CH ₃ COONa	1463	364	25
<u>34</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. II	1148	174	15
<u>35</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. II	1148	282	25
<u>36</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. II	1148	307	27
<u>37</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1463	691	47
<u>38</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1463	689	47
<u>39</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. I	1069	170	16
<u>40</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. I	1069	200	19
<u>41</u>	Εισαγωγή 50 mL αποβλ. I	1069	263	25
<u>42</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1463	555	38

<u>43</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1463	526	36
<u>44</u>	Εισαγωγή 50 mL ανεπ. απ.	938	225	24
<u>45</u>	Εισαγωγή 50 mL ανεπ. απ.	938	298	32
<u>46</u>	Εισαγωγή 50 mL ανεπ. απ.	938	317	34
<u>47</u>	Εισαγωγή 4,25 g CH ₃ COONa +0,5 mL CH ₃ COOH	1463	678	46

Στο ακόλουθο σχήμα απεικονίζονται οι ποσότητες εισερχόμενου και εξερχόμενου άνθρακα στον αντιδραστήρα για κάθε πείραμα όπως υπολογίστηκαν παραπάνω.



Σχήμα 4-55. Σχηματική απεικόνιση των ποσοτήτων άνθρακα που εισέρχονται και εξέρχονται (συμβολίζονται ως C εισόδου και C βιοαερίου αντίστοιχα) από τον αντιδραστήρα. Ο άξονας x απεικονίζει τους αριθμούς- σύμβολα των πειραμάτων της αναερόβιας χώνευσης.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί από το 15ο πείραμα και έπειτα ελαχιστοποιείται η συσσώρευση του Na στον αντιδραστήρα. Παρατηρείται από το πείραμα 15 και έπειτα αύξηση της ποσότητας

βιοαερίου που παράγεται από τον αντιδραστήρα σε όρους μάζας εξερχόμενου άνθρακα (mg) και επομένως αύξηση του ποσοστού της τροφοδοσίας που μετατρέται σε βιοαέριο (Πίνακας 4-5).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η χημική οξείδωση με αντιδραστήρια Fenton σε απόβλητα ελαιοτριβείου και στη συνέχεια η επίδραση της χημικής οξείδωσης στην βιοαποικοδομησιμότητα του αποβλήτου με τη μέτρηση της ενεργότητας αναερόβιας βιολογικής ιλύος .

Καταρχάς πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης όπου επιβεβαιώθηκε το υψηλό οργανικό φορτίο των εν λόγω αποβλήτων (COD= 57943 mg/L) καθώς και η υψηλή συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων (TPC=2916 mg/L), στην οποία αποδίδεται συνήθως η τοξικότητα των αποβλήτων αυτών

Μετα τον αρχικό χαρακτηρισμό του αποβλήτου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα χημικής οξείδωσης με χρήση σταθερής αναλογίας των αντιδραστηρίων ($1/2 \text{ Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$) και σταδιακής αύξησης των συγκεντρώσεων. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν πειράματα χημικής οξείδωσης με χρήση $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ σε συγκεντρώσεις 1,2,3,4,5,7,9g/L. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων χημικής οξείδωσης παρατηρήθηκε μικρή μείωση του COD που κυμάνθηκε από 3 έως 24%. Όσον αφορά τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων παρατηρήθηκε σημαντική μείωση τους. Συγκεκριμένα, οι αποδόσεις ως προς τη μείωση των φαινολών μέσω της χημικής οξείδωσης κυμαίνονται από 49 μέχρι και 85% ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό απομείωσης αντιστοιχεί στην επεξεργασία με αναλογία 9 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (/18 mL H_2O_2) / L αποβλήτου.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αναερόβιο χωνευτήρα προκειμένου να υπολογιστεί η ενεργότητα της αναερόβιας λάσπης. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων προέκυψαν τα ακόλουθα:

- Κατά την τροφοδοσία του αντιδραστήρα με το ίδιο υπόστρωμα παρατηρήθηκε βελτίωση της ενεργότητας της λάσπης και κατ' επέκταση οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η αναερόβια λάσπη προσαρμόστηκε στην κατανάλωση του κάθε υποστρώματος.
- Οι τιμές των ενεργοτήτων για τα πειράματα I και II ήταν οι υψηλότερες και ίσες με 0,113 και 0,111 L μεθ/g VSS/d αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι ο συνδυασμός των δύο τεχνολογιών χημικής οξείδωσης Fenton και αναερόβιας χώνευσης μπορεί να επιτύχει

βέλτιστα αποτελέσματα σε συγκεντρώσεις θειικού υποσιδήρου 1-2 g/L και υπεροξειδίου του υδρογόνου 2-4mL/L.

Συμπερασματικά, από τα αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας αυτής καθίσταται σαφές ότι η εφαρμογή της οξειδωσης με αντιδραστήρια Fenton είναι δυνατόν να οδηγήσει σε σημαντική μείωση των ρυπαντικών παραμέτρων με πολύ υψηλές αποδόσεις για τις φαινολικές ενώσεις. Η απόδοση όμως της βιοαπαικοδόμησης του αποβλήτου επηρεάζεται θετικά για ορισμένες μόνο αναλογίες αντιδραστηρίων Fenton ώστε να μπορούν στη συνέχεια να οδηγηθούν σε αναερόβιο χωνευτήρα.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βλυσίδης Α.**, Εργαστηριακές Ασκήσεις στο μάθημα Σχεδιασμός Εγκαταστάσεων Καθαρών Βιομηχανιών, Αθήνα 2005, Εκδόσεις Ε.Μ.Π. παραγοντικό.
- Βλυσίδης Α.**, Βιομηχανική ρύπανση, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2006).
- Aktas E. S., Imre S. and Ersoy L.** (2001) Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Res.*, 35(9), 2336-2340.
- Al-Malah K., Azzam M. O. J. and Abu-Lail N. I.** (2000) Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Separ. Purif. Technol.*, 20 (2), 225-234.
- Balice V., Carrieri C. και Cera O.** (1990) Caratteristiche analitiche delle acque de vegetazione. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 67 (LXVII) (1), 9-16 (in Italian).
- Benitez F. J., Be Lran-Heredia A. J. και Acero J. L.** (1996a) Oxidation of vanillic acid as a model of polyphenolic compounds in olive oil wastewaters. III. Combined UV radiation-hydrogen peroxide oxidation, *Toxicol. Environ. Chem.*, 56 (14), 199-210.
- Bertin L., Majone M., Di Gioia D., and Fava F** (2001) An aerobic fixed-phase biofilm reactor system for the degradation of the low-molecular weight aromatic compounds occurring in the effluents of anaerobic digestors treating olive mill wastewaters. *Biotechnology* 87 (2). 161-177.
- Boari G. and Mancini I. M.** (1990) Combined treatments of urban and olive mill effluents in Apulia, Italy. *Proc. IAWPRC Symp. on Waste Management Problems in Agro-Industries; Istanbul, Turkey, Sep. 25-27, 1989. Water Sci. Technol.*, 22 (9), 235- 240.
- Bruce, A. M.; Kouzeli-Katsiri, A.; Newman, P. J.; Editors.** Anaerobic Digestion of Sewage Sludge και Organic Agricu Lural Wastes. [1984; Athens, Greece In: Comm. Eur. Communities (Rep) EUR 9751; 1986]. (1986), pp. 155.
- Buxton G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B.** (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513-886.
- Carrieri C.** (1978) U Lrafi Lration of vegetation waters from olive oil extraction plants; preliminary experiences. *Olii grassi derivat.*, 14. 29-31.
- Comninellis Ch. and Pulgarin C.,** (1991) *Anodic Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment*, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 21, pp. 703-708.
- Di Giacomo G., Brandani V. and Del Re G.** (1991) Evaporation of olive oil mill vegetation waters. *Proc. 12th Int. Symp. on Desalination and Water Reuse; Ma La, Apr., 15-18 1991. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 1* (125), 249-259; pub. by Inst. of Chemical Engineers, Rugby, England. *Desalination* (1991), 81 (1-3), 249-259.

- Dupla, M.;** Conte, T.; Bouvier, J. C.; Bernet, N.; Steyer, J. P. Dynamic evaluation of a fixed bed anaerobic digestion process in response to organic overloads and toxicant shock loads. *Water Science and Technology* (2004), 49(1), 61-68.
- Elefsiniotis, P.;** Oldham, William K. Anaerobic acidogenesis of primary sludge: the role of solids retention time. *Biotechnology and Bioengineering* (1994), 44(1), 7-13.
- Escolano Bueno A.** (1975) Tests on removal of waste liquid from olive oil extraction (alpechin) by disposal in ponds or lagoons for percolation and evaporation. *Grasas y Aceites*, 26 (6), 387-396.
- Fiestas Ros de Ursinos J. A.** and Borja-Padilla R. (1992) Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites*, 43 (2), 101-106 (in Spanish).
- Fiestas Ros de Ursinos J. A.** (1981b) Differentes utilisations des margines: Recherches en cours, resu Lats obtenus et applications. *Seminaire Int. sur la Valorisation de Sous-Produits de l' Olivier*; "Several uses of olive oil effluents. Current research, obtained resu Ls and applications. *Proc. Int. Symp. on the Reuse of Olive tree by-Products*". FAO-PNUD/COI; Tunisia. Dec., 1981, 93-110 (in French).
- Fiestas Ros de Ursinos J. A.** (1961a) Estudio del alpechin para su aprovechamiento industrial. V. Cinetica del desarrollo de la levadura *Torulopsis utilis* en el alpechin. *Grasas y Aceites*. 12 (2), 57-66 (in Spanish).
- Fukuzaki, Satoshi;** Nishio, Naomichi; Nagai, Shiro. Chemical composition and kinetic properties of granular methanogenic sludge grown on propionate, *Journal of Fermentation and Bioengineering* (1991), 72(5), 405-7.
- Galiatsatou P.,** Metaxas M., Kasselouri-Rigopoulou V. (2001) Mesoporous activated carbon from agricultural by-products. *Microchimica Acta*, 136, (3/4) 147-152.
- Gallard H., De Laat J.** and Legube B. (1999) Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions, *Water Res.* 33, 2929-2936.
- Garrido-Fernandez A. (1975)** Tratamiento de las aguas residuales de la industria del alderozo. Metodo para su eliminacion o reacondicionamiento para su posterior empleo. *Grasas y Aceites*, 26 (4), 237.
- Georgacakis D.** and Christopoulou N. (2002) Olive oil wastewaters treatment and disposal. A case application study at Samos island. *Research report on the resu Ls of a full scale demonstration installation at Marathokampos of Samos island*. Laboratory of agricultural Structures, Agricultural University of Athens.
- Georgacakis D.** and Dalis D. (1993) Controlled anaerobic digestion of settled olive oil wastewater. *Bioresource Technol. Biomass Bioenergy Biowastes Convers. Technol. Biotransform. Prod. Technol.* 46 (3), 221-226.
- Ghangrekar, M.M.;** Asolekar, S.R.; Joshi, S.G. Characteristics of sludge developed under different loading conditions during UASB reactor start-up and granulation, *Water Research* (2005), 39(6), 1123-1133.
- Gonzalez, J. S.;** Rivera, A.; Borja, R.; Sanchez, E. Influence of organic volumetric loading rate, nutrient balance and alkalinity: COD ratio on the anaerobic sludge granulation of an UASB reactor treating sugar cane molasses. *International Biodeterioration & Biodegradation* (1998), 41(2), 127-131.
- Gonzalez-Gil, G.;** Jansen, S.; Zandvoort, M. H.; van Leeuwen, H. P. Effect of yeast extract on speciation and bioavailability of nickel and cobalt in anaerobic bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering* (2003), 82(2), 134-142.
- Hansen, K.d.;** Angelidaki, Irini; Ahring, Birgitte Kiaer. Anaerobic digestion of swine manure : inhibition by ammonia. *Water Research* (1998), 32(1), 5-12.

- Hansen, K.;** Angelidaki, Irini; Ahring, Birgitte Kiaer. Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure, *Water Research* (1999), 33(8), 1805-1810.
- Hyun-Joon, La;** Kyoung-Ho, Kim; Zhe-Xue, Quan; Young-Gyun, Cho; Sung-Taik, Lee. Enhancement of sulfate reduction activity using granular sludge in anaerobic treatment of acid mine drainage, *Biotechnology Letters* (2003), 25, 503-508.
- Isik, M.;** Sponza, Delia Teresa. Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye. *Bioresource Technology* (2005), 96(5), 633-643.
- Jayson G.G.,** Parsons, B.J., and Swallow, A.J. (1973) Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution, *J. Chem. Soc.* 1597-1607.
- Ju-Shend, Huang;** Charng-Gwo, Jih; Shin-Dow, Lin; Wen-Huei, Ting. Process kinetics of UASB reactors treating non-inhibitory substrate, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2003), 78, 762-772.
- Kalogo, Y;** MBouche, J.H.; Verstraete, W. Physical and biological performance of self-inoculated UASB reactor treating raw domestic sewage, *Journal of environmental engineering* (2001), 121(2), 179-183.
- Kapellakis I.E.,** Tsagarakis K.P. and Crowther J.C. (2008) Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7, 1-26.
- Karri, S.;** Sierra-Alvarez, Reyes; Field, Jim A. Zero valent iron as an electron - donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge. *Biotechnology and Bioengineering* (2005), 92(7), 810-819.
- Kochany J.** and Lugowski, A. (1998) Application of Fenton's reagent and activated carbon for removal of nitrification inhibitors, *Environ. Technol.* 19, 425-429.
- Kraisha Y. M.,** Hamdan M. A., Qalalweh H. S. (1998) Direct combustion of olive cake using fluidized bed combustor. *Energy Sources*, 21, 319.
- Lagoudianaki E.,** Manios T., Geniatakis M., Frantzeskaki N., and Manions V. (2003) Odor control in evaporation ponds treating olive wastewater through the use of Ca(OH)₂. *J. Environ. Sci. Hea Lh Part A: Toxic Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 38 (11), 2537-2547.
- Lahav, O.;** Morgan, Barak; Loewenthal, Richard. Rapid, Simple and accurate Method for measurement of VFA and carbonate alkalinity in anaerobic reactors, *Environment Science Technology* (2002), 36, 2736-2741
- Liu, Yu;** Xu, Hai-Lou; Yang, Shu-Fang; Tay, Joo-Hwa. Mechanisms and models for anaerobic granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor, *Water research* (2003), 37(3), 661-73.
- Maestro-Duran R.,** Borja-Padilla R., Martin M. A., Fiestas Ros de Ursinos J. A. and Alba-Mendoza J. (1991) Biodegradacion de los compuestos lenolicos presentes en al alpechin. "Biodegradation of phenolic compounds in olive oil mill wastewater". *Grassas y Aceites*, 42 (4), 271-276 (in Spanish).
- Mameri N.,** Aiouche F., Belhocine D., Grib H., Lounici H., Piron D. L. and Yahiat Y. (2000a) Preparation of activated carbon from olive solid residue. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 75 (7). 625-631
- Mantzavinos D.,** Hellenbrand R., Metcalfe I. S. and Livingston A. G. (1996a) Partial wet oxidation of p-coumaric acid: Oxidation intermediates, reaction pathways and implications for wastewater treatment. *Water. Res.*, 30 (12), 2969-2976.
- Mantzavinos D.,** Hellenbrand R., Livingston A. G. (1996b) Catalytic wet oxidation of p-coumaric acid: Partial oxidation intermediates, reaction pathways and catalyst leaching. *Appl. Catal. B-Environ.*, 7 (3-4), 379-396.
- Marchaim, U;** Krause, Carsten. Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion. *Bioresource Technology* (1992), Volume Date 1993, 43(3), 195-203.

- Mc Carty, P.L.;** McKinney, R.E., Sa L toxicity in Anaerobic digestion, *Journal of water pollution Control federation* (1961), 33, 399.
- Metcalf & Eddy Inc. Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse.** McGrawHill International Editions 3th ed. (1991), pp. 1298.
- Mitrakas M.,** Papageorgiou G., Docoslis A. and Sakellaropoulos G. (1996) Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill waste-waters. *Eur. Water Pollut. Control.*, 6 (6), 10-16.
- Moonil, Kim;** Young-Ho, Ahn; Speece, R.E. Comparative process and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic, *Water Research* (2002), 36(17), 4369-4385.
- Moreno-Castilla C.,** Carrasco-Marin, Lopez-Ramon M. V. and Alvarez - Merino M. A. (2001) Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*, 39 (9), 1415-1420.
- Niaounakis M. and** Halvadakis P. C. (2004) *Olive-Mill Waste Management: Literature Review και Patent Survey*, Tybothito-George Dardanos, Athens
- Olori L.,** Fulvio S. de Morgia P. (1990) Acque di vegetazione. Le problematiche ambientali e gli aspetti igienico-sanitari. *Inquinamento*, 1, 40-46 (in Italian).
- Pankow, James F.;** Morgan, James J. Dissolution of tetragonal ferrous sulfide (mackinawite) in anoxic aqueous systems. 1. Dissolution rate as a function of pH, temperature, and ionic strength. *Environmental Science και Technology* (1979), 13(10), 1248-55.
- Paulo Paula L;** Jiang Bo; Cysneiros Denise; Stams Alfons J M; Lettinga Gatzke Effect of cobalt on the anaerobic thermophilic conversion of methanol. *Biotechnology and bioengineering* (2004), 85(4), 434-41.
- Perrone S.** (1983) Purification and sewage disposal of water from olive oil extraction. *Ind. Aliment.*, (Pinerolo, Italy), 22 (5), 353-356.
- Pompei C. και** Codovilli F. (1974) Risu Lati preliminari sul trattamento di depurazione delle acque di vegetazione delle olive per osmosi inversa. "Preliminary results concerning the depuration treatment of olive vegetation waters by reverse osmosis". *Scienza e Tecnologica degli Alimenti*, 4 (IV) (6), 363-364 (in Italian).
- Ragazzi E. και** Veronese G. (1982) Indagini sui componenti fenolici degli oli di oliva. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 10, 443-452 (in Italian).
- Rozzi A. και** Malpei F. (1996) Treatment and disposal of olive mill effluents, *Proc. Olive Oil Processes and By-Products Recycling*, Granada, Spain, Sep. 10-13, 1995. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 1996, 38 (3-4), 135-144.
- Schmidt, Jens E.;** Ahring, Birgitte K. Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnology και Bioengineering* (1996), 49(3), 229-46.
- Schulz, K. G.;** Riebesell, U.; Rost, B.; Thoms, S.; Zeebe, R. E. Determination of the rate constants for the carbon dioxide to bicarbonate inter - conversion in pH - buffered seawater systems. *Marine Chemistry* (2006), 100(1-2), 53-65.
- Trnovec, W.;** Britz, T. J. Influence of organic loading rate and hydraulic retention time on the efficiency of a UASB bioreactor treating a canning factory effluent. *Water SA* (1998), 24(2), 147-152
- Tsonis S. P.,** Tsola V. P. and Grigoropoulos S. G. (1987) Systematic characterization and chemical treatment of olive oil mill wastewater. *Proc. 4th Int. Congress on Environ. Pollut. και its Impact on Life in the Mediterranean Region*, Kavala, Greece, 6-11 Sep., 1987. *Toxicol., Environ. Chem.*, (1989), 20-21, 437-457.
- Uemura, S.;** Tseng, I-Cheng; Harada, Hideki. Effect of temperature elevation from 55oC to 65oC on the performance of a thermophilic UASB reactor and characteristics of methanogenic granular sludge, *Environmental Technology* (1995), 16, 987-994.
- Velioglu S. G.,** Curi K. και Camillar S. R. (1987) Laboratory experiments on the physical treatment of olive oil wastewater. *Int. J. Dev. Technol.*, 5 (1), 49-57.

- Vigo F.** και **Gagliari M.** (1999) Photocatalytic oxidation applied to olive mill wastewaters treatment. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 76(9), 345-353.
- Vlyssides A.G.**, Loizidou M., Gimouhopoulos K. and Zorpas A. (1998) Olive oil processing wastes production and their characteristics in relation to olive oil extraction methods. *Fresen. Environ. Bull.*, 7 (5-6), 308-313.
- Vlyssides A.G.**, Loizidou M. και Zorpas A. (1999) Characteristics of solid residues from olive oil processing as bulking material for co-composting with industrial wastewaters. *J. Environ. Sci. Hea Lh Part A*, 34 (3), 737-748.
- Vlyssides A.G.**, Loukakis H.N., Karlis P.K., Barampouti E.M.P. και Mai S.T. (2004) Olive mill wastewater detoxification by applying pH related fenton oxidation process. *Fres. Environ. Bul.*, 13 (6), 501-504.
- Vlyssides A.G.**, Barampouti E.M., Mai S., Stamatoglou A., Skouroumounis D. (2008) Fenton oxidation and biological treatment on pharmaceutical wastewater. *WIT Transactions on Ecology και the Environment*, 109, 771-780.
- Von Sonntag C.** και **Schuchmann H.P.** (1997) Peroxyl radicals in aqueous solutions. In *Peroxyl Radicals*, Z. B. Alfassi, ed., John Wiley και Sons, New York, 173–234.
- Young-Ho, Ahn.** Physicochemical and microbial aspects of anaerobic granular biopellets, *Journal of Environmental Science και Hea Lh*, Part A (2000), 35(9), 1617-1635.
- Yu, Liu;** Hai-Lou, Xu; Kuan-Yeow, Show; Joo-Hwa, Tay Anaerobic granulation technology for wastewater treatment, *World Journal of Microbiology & Biotechnology* (2002), 18, 99-113
- Zhou, Ping;** Su, Chengyi; Li, Binwei; Qian, Yi. Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater και removal of antibiotics in anaerobic and aerobic biological treatment processes. *Journal of Environmental Engineering* (Reston, VA, United States) (2006), 132(1), 129-136.
- Wanpeng Z.**, Zhihua Y. και Li W. (1996) Application of ferrous-hydrogen peroxide for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater, *Water Res.* 30, 2949–2954.
- Weijma J;** Stams A J; Hulshoff Pol L W; Lettinga G Thermophilic sulfate reduction and methanogenesis with methanol in a high rate anaerobic reactor. *Biotechnology και bioengineering* (2000), 67(3), 354-63.
- APHA, AWWA-WPCF (1989)**, Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, U.S.A.: American Public Health Association.
- ES2116923 A**, Vega Cardenas Enrique, (16-07-1998) “Process from obtaining recyclable waste products derived from olives”
- ES2024369 A**, De Lara Garcia Rafael, (16-02-1992) “Simultaneous combustion process applied to a treatment for the purification of olive mill wastewater and the equipment used”
- ES2084564 A**, Lara Feria Antonio, et al., (01-07-1996) “Process for the purification and utilization of liquid and solid waste products produced by an olive mill”
- ES2009267 A**, Jimenez Rodriguez Jose Luis, (16-05-1989) “Process for obtaining oil from olive pomace”
- GR8770652 A**, Grappelli Adriana et. al., (30-06-1987) “Process for purification of agricultural vegetable waste fluids in particular of vegetation waters”
- GR88100203 A**, Murena Fabio et. al., (31-01-1989) “Oil press mill waste purification”
- WO9211206 A**, Knudsen Carl Henrik et. al., (09-07-1992) “Process and plant for purification of agricultural waste material”