



Πολυτεχνείο Κρήτης

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Διπλωματική εργασία με τίτλο:



**«Αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων
ελαιοτριβείου με τη χρήση ενεργού ιλύος»**

**Παπαμιχαήλ Βασίλειος
Α.Μ. 1999.05.0014**

**Επιβλέπων Καθηγητής :
Μαντζαβίνος Δ.**

Χανιά, 2008

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιολιπιδίου με τη χρήση ενεργού ιλύος», εκπονήθηκε στο εργαστήριο βιοχημικής μηχανικής, του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Μαντζαβίνο Διονύσιο για την υπόδειξη του θέματος και την άριστη συνεργασία μας.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Χατζησομεών Ευθαλία για την επίβλεψη, καθοδήγηση και την ουσιαστική βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής,

Παπαμιχαήλ Βασίλειος

Οκτώβρης 2008

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της αερόβιας βιοαποδόμησης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με τη χρήση ενεργού ιλύος. Μελετήθηκε κυρίως η μείωση του οργανικού φορτίου και η διάσπαση των φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου, της αρχικής συγκέντρωσης σε απόβλητο, της αρχικής συγκέντρωσης σε ενεργό ιλύ, καθώς και με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης σαν προεπεξεργασία.

Το μεγαλύτερο μέρος των πειραμάτων έλαβε χώρα σε πρότυπο βιοαντιδραστήρα της εταιρίας Brunswick (Bioflo 110 fermentor/bioreactor), όπου το απόβλητο επεξεργάστηκε υπό συνεχή ανάδευση και αερισμό, για χρονικές περιόδους των 15 ημερών, παρουσία ενεργού ιλύος. Στην πρώτη πειραματική σειρά μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του αποβλήτου. Πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα, με ποσοστό ενεργού ιλύος 5%, κατά τα οποία το απόβλητο υπέστη αραιώση 1/50 και 1/4 αντίστοιχα, καθώς και αναραιώτο. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου ήταν 69%, 55% και 56% αντίστοιχα, και συνέβαινε την όγδοη ημέρα των πειραμάτων για τα δύο πρώτα πειράματα, ενώ για το τρίτο την τελευταία ημέρα της διαδικασίας. Στην δεύτερη πειραματική σειρά μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της ενεργού ιλύος, σε αναραιώτο απόβλητο. Πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα με ποσοστά 5%, 10% και 2,5% περιεκτικότητα σε ενεργό ιλύ. Τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου ήταν 56%, 51% και 62% αντίστοιχα, και συνέβαιναν την τελευταία ημέρα της πειραματικής διαδικασίας. Οι φαινολικές ενώσεις είχαν ανάλογα ποσοστά απομάκρυνσης με το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο και για τις δύο πειραματικές σειρές.

Τέλος, μελετήθηκε η αερόβια αποδόμηση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, βάσει του πειραματικού πρωτοκόλλου Zahn-Wellens. Τοποθετήθηκαν δείγματα, τα οποία προεπεξεργάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης για 7 ώρες, δίπλα σε δείγματα που δεν είχαν υποστεί

ηλεκτρόλυση σε μία διάταξη συνεχούς αερισμού και ανάδευσης, παρουσία ενεργού ιλύος για τη μελέτη της αποτελεσματικότητας του συνδυασμού των δύο μεθόδων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περιεχόμενα	i
Θεωρητικό μέρος	1
Κεφάλαιο 1	2
Εισαγωγή	2
Παραγωγή ελαιολάδου	3
Ελαιουργεία τριών φάσεων	4
Κεφάλαιο 2	8
Υγρά απόβλητα ελαιουργείων	8
Σύσταση υγρού αποβλήτου	10
Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τοξικότητα	14
Αποχρωματισμός των φυσικών νερών	14
Ευτροφισμός	14
Τοξικότητα σε οργανισμούς	15
Ποιότητα εδάφους	16
Αδιαπέραστο στρώμα	17
Φυτοτοξικότητα	17
Οσμές	18
Ελαχιστοποίηση της ποσότητας των αποβλήτων	18
Κεφάλαιο 3	20
Μέθοδοι επεξεργασίας	20
Αερόβια αποικοδόμηση	20
Ενεργός ιλύς	20
Ηλεκτροχημικές μέθοδοι επεξεργασίας	30
Πειραματικό μέρος	33
Κεφάλαιο 4	34
Αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιολιβείου	34
Χαρακτηρισμός και προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιολιβείου	34
Πειραματική διάταξη βιοαντιδραστήρα	35

Πειραματική διαδικασία βιοαντιδραστήρα	37
Πειραματικό πρωτόκολλο Zahn-Wellens	38
Πειραματική διαδικασία Zahn-Wellens	40
Αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης	42
Μέτρηση pH	42
Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο	43
Μέτρηση ολικών φαινολών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu	44
Μέτρηση τοξικότητας	46
Κεφάλαιο 5	47
Αποτελέσματα και σχολιασμός	47
Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης αποβλήτου ελαιοτριβείου	47
Επίδραση της συγκέντρωσης ενεργού ιλύος	54
Πειραματική σειρά Zahn-Wellens	60
Μέτρηση τοξικότητας	64
Κεφάλαιο 6	65
Συμπεράσματα και προτάσεις	65
Βιβλιογραφία	67

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Τα ελαιουργεία συγκαταλέγονται στις γεωργικές βιομηχανίες που παράγουν απόβλητα υψηλού οργανικού φορτίου εξαιτίας της φυσικοχημικής σύστασής τους και της περιεκτικότητας μεγάλου ποσοστού οργανικών ουσιών σε σύμπλοκες μορφές, οι οποίες και αποδομούνται με δυσκολία.

Τα τελευταία χρόνια τα απόβλητα των ελαιουργείων έχουν δημιουργήσει πολύ σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, δεδομένου ότι η διάθεσή τους στο περιβάλλον είναι ανεξέλεγκτη, ενώ λόγω της αυξημένης ζήτησης παραγωγής του ελαιολάδου, αλλά και της αντικατάστασης των κλασσικών με φυγοκεντρικά ελαιουργεία, ο όγκος τους διαρκώς αυξάνεται.

Σήμερα η τεχνολογία της αντιρρύπανσης έχει φθάσει σε αρκετά υψηλά επίπεδα και τα υγρά απόβλητα μίας βιομηχανίας μπορούν να γίνουν, με κατάλληλη επεξεργασία ή σειρά επεξεργασιών, εντελώς ακίνδυνα και καθαρά. Το κόστος όμως για μηδενική ρύπανση και σαν επένδυση αλλά κυρίως σαν λειτουργία των απορρυπαντικών εγκαταστάσεων, μπορεί να είναι τόσο υψηλό που η επιχείρηση μην είναι οικονομικά βιώσιμη[1]. Για τον ελαιοπαραγωγικό τομέα η κατάσταση δυσκολεύει, καθώς τα ελαιουργεία είναι μονάδες μικρές, με εποχιακό χαρακτήρα και ειδικά αν σημειωθεί ότι οι περιβαλλοντικοί περιορισμοί που τέθηκαν από την Ευρωπαϊκή Ένωση είναι αυστηροί, ενώ το προνόμιο της επιδότησης για απορρύπανση δεν υπάρχει, αλλά και η επιδότηση του ελαιολάδου δεν θα ισχύει για πολύ ακόμα.

Η μείωση των αποβλήτων με κατάλληλες τροποποιήσεις ή αντικαταστάσεις μέρους των μηχανημάτων του ελαιουργείου, αλλά ακόμα και η παραγωγή κομποστοποιημένων παραπροϊόντων αποτελούν τρόπους, οι οποίοι εφαρμόστηκαν προκειμένου να συμβάλλουν στη μείωση της ποσότητας των αποβλήτων, χωρίς όμως να λύσουν το πρόβλημα, με

αποτέλεσμα η ανάγκη για αποδοτική επεξεργασία των αποβλήτων να παραμένει και να αυξάνεται.

Παραγωγή ελαιολάδου

Οι βασικές μέθοδοι παραγωγής ελαιολάδου χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Παραδοσιακά πιεστήρια
- Ελαιουργεία τριών φάσεων
- Διφασικά Ελαιουργεία

Από τις παραπάνω τεχνικές επικρατούν τα τριφασικά και διφασικά ελαιουργεία ενώ τα παραδοσιακά πιεστήρια σπανίζουν. Η διαφορά μεταξύ ενός τριφασικού και διφασικού ελαιουργείου οφείλεται στην ύπαρξη ενός διαχωριστή τριών και δύο φάσεων αντίστοιχα. Αυτοί διαφοροποιούνται μεταξύ τους τόσο ως προς τις ποσότητες όσο και ως προς την σύνθεση των παραπροϊόντων που προκύπτουν κατά την παραγωγή του ελαιολάδου.

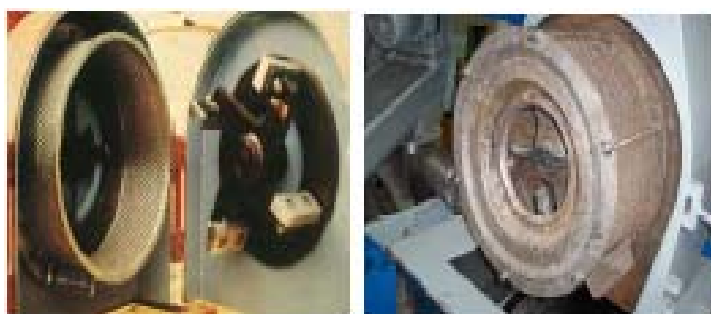
Το πρώτο βασικό και κοινό στάδιο για όλες τις τεχνικές παραγωγής, είναι η συγκομιδή της ελιάς. Οι ελιές συλλέγονται και αποθηκεύονται σε κάδους συλλογής. Κατόπιν, οδηγούνται σε ένα χωνί και μέσω ενός μεταφορικού ιμάντα οδηγούνται στο στάδιο απομάκρυνσης όπου απαλλάσσονται από φύλλα, χώματα, κοτσάνια και άλλες ανεπιθύμητες στερεές ακαθαρσίες. Ακολουθεί η πλύση τους σε ειδικά τύμπανα ή κόσκινα με την χρήση νερού, το οποίο ανακυκλώνεται για λόγους οικονομίας. Για τη πλύση απαιτούνται περίπου 100 kg νερού ανά τόνο ελιών[2].

Ελαιουργία τριών φάσεων

Με αυτή τη μέθοδο παραγωγής ο τελικός διαχωρισμός και παραλαβή του ελαιολάδου επιτελείται μέσω ενός συστήματος φυγοκέντρωσης, από το οποίο προκύπτουν τρεις διαφορετικές φάσεις, δηλαδή τρία διαφορετικά προϊόντα. Αυτά είναι το κύριο προϊόν (λάδι), το πρωτογενές υγρό απόβλητο (κατσιγαρος) και το δευτερογενές στερεό υποπροϊόν (ελαιοπυρήνας). Η συγκεκριμένη μέθοδος χαρακτηρίζεται από συνέχεια ενώ εφαρμόζεται συνήθως σε ελαιουργεία μεγάλης δυναμικότητας. Τα επιμέρους στάδια παραγωγής έχουν ως εξής:

- **Άλεση**

Η άλεση των καρπών της ελιάς επιτυγχάνεται με την χρήση ορισμένων μύλων οι οποίοι διακρίνονται ανάλογα με την μηχανική καταπόνηση που ασκούν (επικρουστικοί, οδοντωτοί, με δίσκους κτλ). Αυτοί που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι οι επικρουστικοί μύλοι, εξαιτίας της μεγάλης μηχανικής καταπόνησης που παρέχουν. Οι ελιές εισέρχονται στον επικρουστικό μύλο μαζί με τα κουκούτσια που περιέχουν και αλέθονται υπό συνεχή ρυθμό αλλά με προσοχή ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία γαλακτωμάτων. Το εσωτερικό ενός επικρουστικού μύλου παριστάνεται στο ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 1.1 : Εσωτερική διάταξη επικρουστικών μύλων

- **Μάλαξη**

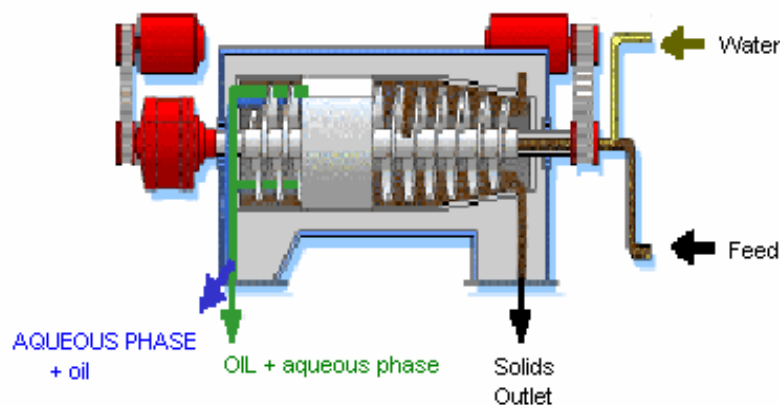
Κατά το στάδιο της άλεσης, όσο καλά και αν έχει επιτελεστεί αυτό, υπάρχουν πολλές πιθανότητες σχηματισμού γαλακτωμάτων. Για αυτό το λόγο οι αλεσμένες ελιές οδηγούνται προς μάλαξη με σκοπό την αύξηση του μεγέθους σταγονιδίων του ελαίου. Η μάλαξη πρέπει να γίνει σε θερμοκρασία δωματίου και να μην διαρκέσει περισσότερο από μία ώρα. Οι διατάξεις μάλαξης αποτελούνται συνήθως από 2 ή 3 μαλακτήρες αποτελούμενους από ημικυλινδρικά δοχεία υψηλής χωρητικότητας συνδεδεμένα με έναν εξωτερικό μανδύα στο εσωτερικό του οποίου ρέει ζεστό νερό. Μία μικρή αύξηση στη θερμοκρασία λειτουργίας της μάλαξης συντελεί στην αύξηση της απόδοσης εξαγωγής ελαίου, κυρίως σε περιπτώσεις όπου η ελιά είναι δύσκολα επεξεργάσιμη. Η πιο αποδοτική θερμοκρασία κυμαίνεται στους 30-35 °C, ενώ η απόδοση σε προϊόν μπορεί να αυξηθεί με χρόνους μάλαξης της ελαιόπαστας μεγαλύτερους από 1 ώρα. Όμως το γεγονός αυτό αντισταθμίζεται από την ελάττωση των φαινολικών συστατικών του ελαίου (σε μεγάλους χρόνους μάλαξης) τα οποία είναι γενικώς επιθυμητά εξαιτίας της υψηλής αντιοξειδωτικής τους δράσης.



Σχήμα 1.2 : Εσωτερική διάταξη μαλακτήρων.

▪ Φυγοκέντριση Ελαιόπαστας

Σε αυτή τη διεργασία οι υγρές φάσεις διαχωρίζονται από τη στερεά με την εφαρμογή φυγοκεντρικής δύναμης, η οποία εκμεταλλεύεται την διαφορά στη πυκνότητα ανάμεσα σε κάθε φάση. Η διεργασία επιτελείται σε οριζόντιους διαχωριστές (decanters), οι οποίοι είναι δοχεία κυλινδρικού σχήματος, ενώ στο εσωτερικό τους υπάρχει ένα κενό κωνικού σχήματος που φέρει ελικοειδείς λεπίδες. Κατά την λειτουργία του διαχωριστή, το εξωτερικό κυλινδρικό περίβλημα περιστρέφεται με μικρότερη ταχύτητα από το εσωτερικό κωνικό κενό (όπου είναι συνδεδεμένες οι λεπίδες), με αποτέλεσμα το στερεό υπόλειμμα να εξέρχεται από το ένα μέρος της συσκευής ενώ από το άλλο να εξέρχονται οι δύο υγρές φάσεις. Σχηματικά, η συσκευή λειτουργεί ως εξής:



Σχήμα 1.3 : Διαχωριστής τριών φάσεων

Ο διαχωρισμός των τριών φάσεων μπορεί να γίνει καλύτερος με τη προσθήκη νερού στην ελαιόπαστα μετά το στάδιο της μάλαξης και πριν τη φυγοκέντριση. Συνήθως η βέλτιστη αναλογία ελαιόπαστας/ νερού κυμαίνεται από 1/0,7 έως 1/1,2 και εκτιμάται εμπειρικά παρατηρώντας τα χαρακτηριστικά των υγρών φάσεων που εξέρχονται από το διαχωριστή.

Όπως παρατηρούμε από το παραπάνω σχήμα, από το διαχωριστή εξέρχονται δύο υγρές φάσεις. Η μία, η οποία φέρει συνήθως ένα πρασινωπό χρώμα, αποτελείται κυρίως από λάδι και από μικροποσότητες ακάθαρτου νερού (αποβλήτου), ενώ η άλλη, η οποία φέρει ένα καφετί χρώμα, αποτελείται

κυρίως από ακάθαρτο νερό (απόβλητο) και μικροποσότητες λαδιού. Το στερεό υπόλειμμα (πυρήνας) είτε τοποθετείται σε συσκευές φυσικής ξήρανσης και στη συνέχεια επεξεργάζεται περαιτέρω για τη χρήση του ως εδαφοβελτιωτικό μέσο είτε αποστέλλεται απευθείας σε πυρηνελαιουργεία.

- **Φυγοκέντριση υγρών φάσεων**

Τα ρεύματα που εξέρχονται από τον διαχωριστή (γνωστά ως νερόλαδα), εισέρχονται σε συσκευές φυγοκέντρισης όπου και επιτελείται ο τελικός διαχωρισμός του λαδιού από τις μικροποσότητες αποβλήτου. Επίσης με αυτό το τρόπο παραλαμβάνεται και η μικροποσότητα λαδιού που υπήρχε στο άλλο ρεύμα εξόδου του διαχωριστή (decanter), και με την προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας νερού, παραλαμβάνεται ελαιόλαδο καθαρό απαλλαγμένο από υγρασία[2].

Τόσο τα χαρακτηριστικά του ίδιου του ελαιολάδου όσο και τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων που προκύπτουν κατά την παραγωγή του εξαρτώνται από την τεχνολογία εξαγωγής του. Στην Ελλάδα τα διφασικά αλλά κυρίως τα τριφασικά ελαιουργεία επικρατούν. Για το λόγο αυτό περιγράφηκε η λειτουργία αυτού του είδους των ελαιοτριβείων και αργότερα θα αναφερθούν τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων που προκύπτουν από τριφασική διεργασία.

Κεφάλαιο 2

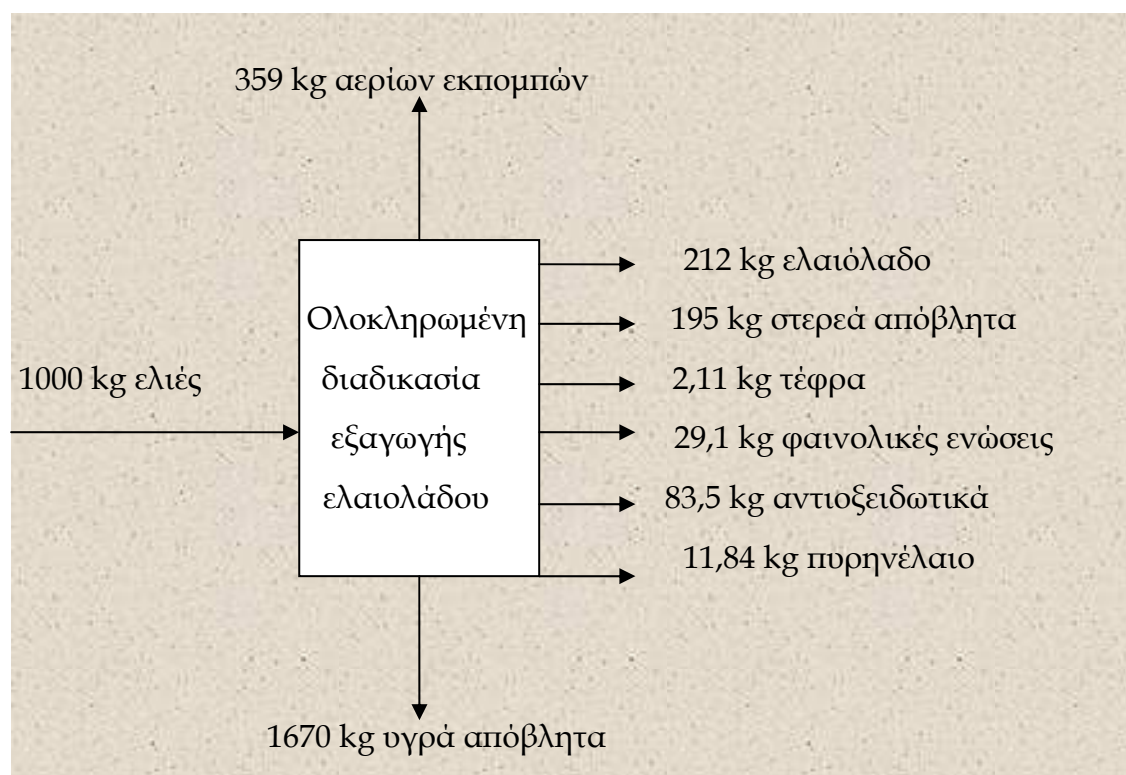
Υγρά απόβλητα ελαιουργείων

Η συνολική ποσότητα παραπροϊόντων που προκύπτει από τη διαδικασία εξαγωγής του ελαιόλαδου στις κατά κόρον παραγωγούς χώρες, δηλαδή τις μεσογειακές, υπερβαίνει τα 30 εκατομμύρια m^3 ετησίως, ενώ η συνολική παραγωγή αποβλήτων ελαιοτριβείων στην Ελλάδα είναι περίπου $1.5 \cdot 10^6 m^3$ κάθε χρόνο, ενώ αριθμούν περίπου 3500 ελαιοτριβεία [3], αφού η Ελλάδα είναι η τρίτη κυριότερη παραγωγός χώρα ελαιόλαδου μετά την Ισπανία και την Ιταλία, με τις Πορτογαλία, Τυνησία, Γαλλία, Κύπρος και Κροατία να ακολουθούν [3,4].

Το στερεό απόβλητο της διεργασίας εξαγωγής ελαιόλαδου (ελαιοπυρήνας) περιέχει υπολείμματα του φλοιού, του πυρήνα και της σάρκας του ελαιοκάρπου και περιεκτικότητα περίπου 25% σε νερό. Πολύ μεγάλη είναι η περιεκτικότητά του σε λιγνίνη. Ο ελαιοπυρήνας μπορεί να ξηρανθεί και να χρησιμοποιηθεί ως στερεό καύσιμο. Το κύριο σε όγκο απόβλητο είναι το υγρό παραπροϊόν της διεργασίας, η επεξεργασία και διάθεση του οποίου καθιστά μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Το υγρό απόβλητο που προκύπτει από την παραγωγή ελαιόλαδου είναι ιδιαίτερα ρυπασμένο και αποτελεί σοβαρή απειλή για την ποιότητα τόσο των επιφανειακών όσο και των υπόγειων νερών, ενώ είναι αιτία πρόκλησης πολύ έντονης δυσσομίας. Είναι το κύριο σε όγκο απόβλητο, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για τριφασικά συστήματα διεργασίας, με πολύ υψηλές τιμές συγκέντρωσης του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD), υψηλότερες και από $200 g l^{-1}$.

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται τα ισοζύγια μάζας προϊόντων και παραπροϊόντων από την διεργασία εξαγωγής του ελαιολάδου.



Σχήμα 2.1 : Ισοζύγια μάζας προϊόντων και παραπροϊόντων από την διεργασία εξαγωγής του ελαιολάδου [5].

Δεδομένου ότι η σύσταση του αποβλήτου εξαρτάται κυρίως από τα συστατικά που περιέχονται στις ελιές, θα λέγαμε ότι πρόκειται για ένα εύκολα βιοαποδομήσιμο απόβλητο. Όμως, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν ορισμένα αποδομήσιμα συστατικά (σάκχαρα, πηκτικές οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους κτλ.), η παρουσία σε μεγάλες συγκεντρώσεις διαφόρων άλλων ενώσεων (πολυφαινόλες, λίπη, κτλ) οι οποίες αποδομούνται με πολύ μικρότερους ρυθμούς, έχει ως αποτέλεσμα το απόβλητο των ελαιουργείων να καθίσταται δύσκολα βιοαποδομήσιμο.

▪ Σύσταση υγρού αποβλήτου

Τα συστατικά που συναντώνται στα υγρά απόβλητα προέρχονται από τις ελιές και το χρησιμοποιούμενο στη διεργασία νερό, είτε είναι επίκτητα κατά τη διεργασία παραγωγής. Βοηθητικοί παράγοντες σπανίως χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του ελαιολάδου, άρα η σύσταση του αποβλήτου εξαρτάται μόνο από τα συστατικά που περιέχονται στις ελιές. Παρόλα αυτά, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων διαφέρουν ανάλογα με το είδος της διεργασίας παραγωγής, την ποικιλία των ελαιοκάρπων, τον τόπο καλλιέργειας και τις κλιματολογικές συνθήκες, τον χρόνο συγκομιδής των καρπών και τη χρήση γεωργικών φαρμάκων. Η διαφοροποίηση των παραπάνω παραγόντων έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται μια σημαντική διακύμανση των τιμών των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τη σύσταση των αποβλήτων ελαιοτριβείων.

Γενικά τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά και ιδιότητες :

- ο Έντονο και σκούρο καφέ (έως μαύρο χρώμα αρκετές φορές)
- ο Έντονη χαρακτηριστική όξινη μυρωδιά του υπολείμματος της ελιάς
- ο Υψηλό οργανικό φορτίο και μικρή δυνατότητα βιοαποδόμησης
- ο Οξύτητα, με τιμές pH ανάμεσα σε 3 και 6
- ο Υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες (μέχρι 80 g/l)
- ο Υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά (μέχρι 20 g/l).

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται το εύρος των τιμών των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν το υγρό απόβλητο των ελαιοτριβείων τριών φάσεων βάσει βιβλιογραφικών πηγών και στοιχείων.

Πίνακας 2.1 : Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων τριών φάσεων(εύρος τιμών).

Παράμετρος	Τιμή
Ολικά στερεά(TS), g/L	39,1 – 87,9
• Ολικά αιωρούμενα στερεά(TSS), g/L	0,6 – 5
Ολικά πτητικά στερεά(TVS), g/L	35,41 – 79,33
Τέφρα, g/L	3,69 – 8,57
Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC), g/L	33,35 – 46,29
pH	3 – 6
BOD ₅ , g/L	37,3 – 53,2
COD, g/L	75 – 110
Ειδικό βάρος, g/cm ³	1,015 – 1,081
Αγωγιμότητα, mmhos/cm	8 – 16
Ολικά σάκχαρα, g/L	10,14 – 21,98
Λίπη και Έλαια, g/L	1 – 2,28
Πολυαλκοόλες, g/L	1,97 – 4,41
Ολικές πρωτεΐνες, g/L	11,03 – 24,79
Οργανικά οξέα, g/L	1,98 – 4,44
Ολικές φαινόλες, g/L	6,57 – 14,73
Ταννίνες, g/L	2,47 – 5,55
Πηκτίνες, g/L	1,39 – 2,91
Ολικό θείο, mg/L	51 – 75
Ολικό χλώριο, mg/L	121 – 147

Πηγή : Προσαρμογή από Vlyssides et al., 2003, [5]

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 1 το υγρό απόβλητο είναι όξινο και εκτός από φαινόλες και άλλες οργανικές ενώσεις περιέχονται, σε ποσοστό 4 - 16 % του αποβλήτου, όπως πηκτίνες, λιπίδια, πρωτεΐνες, πολυαλκοόλες, πολυσακχαρίδια και οργανικά οξέα. Έχουν βρεθεί επιπλέον και αλκοόλες, αλδεΐδες και άλλα οργανικά μόρια μικρού μοριακού βάρους [6].

Οι φαινολικές ενώσεις είναι από τα συστατικά των οποίων η ύπαρξη εξετάζεται, πάντα, τόσο στο ελαιόλαδο όσο και στα υγρά απόβλητα για διαφορετικούς λόγους. Είναι γνωστό ότι οι φαινολικές ενώσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντιοξειδωτική δραστηριότητα και την θρεπτική ικανότητα του ελαιολάδου, ενώ στα απόβλητα η παρουσία τους, τους προσδίδει τοξικό χαρακτήρα.

Οι φαινόλες υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες στα φύλλα και τους καρπούς του ελαιόδεντρου. Ανάμεσά τους πιο σημαντική είναι η ολευροπείνη, καθώς και αρκετά φλαβονοειδή. Στην κατηγορία των φαινολικών ενώσεων ανήκουν πολλές οργανικές ουσίες, με κοινό χαρακτηριστικό τον αρωματικό δακτύλιο που περιέχει έναν ή περισσότερους υποκαταστάτες υδροξυλίου και μια λειτουργική ομάδα.

Οι φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στα απόβλητα ελαιοτριβείου περιλαμβάνουν φαινολικά οξέα, φαινολικές αλκοόλες, σεκοϊριδοειδή και φλαβονοειδή. Μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες: στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα απλά φαινολικά μόρια, οι ταννίνες χαμηλού μοριακού βάρους και τα φλαβονοειδή. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι πολυφαινόλες, που προκύπτουν από τον πολυμερισμό και την αυτοοξειδωση των ενώσεων της πρώτης κατηγορίας. Πρόκειται για σκουρόχρωμα πολυμερή τα οποία προσδίδουν κυρίως το χρώμα στο απόβλητο του ελαιοτριβείου. Το απόβλητο περιέχει σχετικά υψηλές ποσότητες φλαβονοειδών. Τα φλαβονοειδή είναι πολυμερή μόρια με διάταξη δυο βενζολικών δακτυλίων που ενώνονται από μια ευθεία ανθρακική αλυσίδα.

Στα απόβλητα ελαιοτριβείου έχουν ταυτοποιηθεί έως σήμερα περισσότερες από 30 φαινολικές ενώσεις, η παρουσία των οποίων είναι υπεύθυνη για την υψηλή τοξικότητά τους. Οι φαινολικές ενώσεις είναι

υδατοδιαλυτές και απαντώνται κυρίως στην υδατική φάση του αποβλήτου του ελαιοτριβείου, ενώ στο ελαιόλαδο υπάρχουν σε ποσοστό μικρότερο του 1%. Για το λόγο αυτό, το μεγαλύτερο μέρος των φαινολών που βρίσκονται στην ελαιοπάστα καταλήγουν στα υγρά απόβλητα.

Όπως προαναφέρθηκε, η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στα απόβλητα παρουσιάζει διακυμάνσεις. Ένα χαρακτηριστικό εύρος τιμών των συγκεντρώσεων των διαφόρων φαινολικών συστατικών στα απόβλητα παρουσιάζεται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.2 : Συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών αποβλήτων

Φαινολικά Συστατικά	Εύρος Τιμών (mg/L)
tyrosol	5 - 100
hydroxytyrosol	35 - 130
Caffeic acid	4 - 12
Elenolic acid	17 - 1430
luteolin	2 - 623
Cinnamic acid	1 - 118

Πηγή: Προσαρμογή από Lesage - Meessen L., 2001, [7]

Επιπλέον το υγρό απόβλητο περιέχει αιωρούμενη ύλη που αποτελείται από υπολείμματα του ελαιοπολτού, κολλώδεις ουσίες, πηκτίνη και λάδι σε ένα σχετικά σταθερό γαλάκτωμα. Πρέπει να σημειωθεί ακόμη ότι το υγρό απόβλητο των 3 φάσεων περιέχει 83-94% νερό, 4-16% οργανική ύλη και 0,4-2,5% ανόργανη ύλη. [6] Η ανόργανη ύλη περιλαμβάνει άλατα αλλά και ιόντα νατρίου, καλίου, ασβεστίου, σιδήρου, χαλκού, μαγνησίου, μαγγανίου, ψευδαργύρου αλλά και χλωρίου.

Χρώμα του αποβλήτου

Το χρώμα του υγρού αποβλήτου ελαιοτριβείων οφείλεται κυρίως στην παρουσία των φαινολικών μορίων και εξαρτάται από την αναλογία απλών φαινολικών ενώσεων και πολυφαινολών, καθώς οι δεύτερες αποτελούν πολύ σκουρόχρωμες ενώσεις. Γενικά το απόβλητο γίνεται πιο σκούρο κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του λόγω των αντιδράσεων οξείδωσης και πολυμερισμού που λαμβάνουν χώρα.

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

Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τοξικότητα

Αποχρωματισμός των φυσικών νερών

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

Ευτροφισμός

Τα απόβλητα ελαιουργείου περιέχουν σημαντικές ποσότητες απλών σακχάρων. Εάν απορριφθούν σε υδάτινο φορέα, συντελούν στην αύξηση του

μικροβιακού πληθυσμού που τα χρησιμοποιεί σαν θρεπτικό υπόστρωμα. Αυτό επίσης οδηγεί στην κατανάλωση οξυγόνου διαλυμένου στο νερό και άρα στη μείωση του διαθέσιμου οξυγόνου.

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

Τοξικότητα σε οργανισμούς

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

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

Η έκθεση σε τρεις υδρόβιους οργανισμούς (*Vibrio fischeri*, *Thamnocephalus platyurus*, *Daphnia magna*) οδήγησε σε υψηλές τιμές οξείας τοξικότητας, όπως αυτή προσδιορίζεται από τις αντίστοιχες δοκιμές [8].

Επίσης σοβαρή αποδείχθηκε η τοξική επίδραση στο ψάρι *Gambusia affinis* και στο οστρακόδερμο *Daphnia magna* μετά από έκθεση σε συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών συγκέντρωσης 40 mg/l για δεκαπέντε μόλις λεπτά.

Η μελέτη των Fiorentino et Al. (2003) για την επίδραση του υγρού αποβλήτου σε τυπικούς οργανισμούς της τροφικής αλυσίδας στο γλυκό νερό, αποδεικνύει ότι περισσότερο τοξικές είναι οι ενώσεις μικρού μοριακού βάρους του αποβλήτου. Από το κλάσμα αυτό, μεγαλύτερη ήταν η τοξική επίδραση των catechol και hydroxytyrosol, φαινολικών ενώσεων που υπάρχουν σε αφθονία στα περισσότερα δείγματα αποβλήτων ελαιοτριβείου. Είναι όμως δύσκολο να γίνει σύγκριση της σχετικής τοξικότητας του συνόλου των παραπάνω ενώσεων για κάθε είδος οργανισμού [9].

Ποιότητα εδάφους

Το απόβλητο περιέχει πολλά οξέα, άλατα και οργανικές ενώσεις που μπορεί να καταστρέψουν την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στο έδαφος. Αυτό οδηγεί σε μεταβολή της ισορροπίας των μικροοργανισμών, καταστροφή της ισορροπίας εδάφους-αέρα και εδάφους-νερού και επακόλουθη μείωση της ευφορίας του εδάφους. Από τα μέχρι σήμερα πειράματα φαίνεται πως η ρύπανση του εδάφους με απόβλητο ελαιοργείου οδηγεί σε θάνατο κάποιων μικροοργανισμών αλλά σε αύξηση των βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για τη βιοαποικοδόμηση [10].

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

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

Η αιωρούμενη και διαλυμένη οργανική ύλη και τα άλατα του αποβλήτου έχουν επιπτώσεις στα χαρακτηριστικά του εδάφους. Παρατηρείται αύξηση του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα και μείωση του πορώδους του εδάφους. Η μείωση του πορώδους οφείλεται σε μείωση των μεγαλύτερων πόρων και αύξηση του αριθμού των μικρών πόρων. Ως αποτέλεσμα της αύξησης του οργανικού άνθρακα, παρατηρείται επίσης αύξηση των διεργασιών προσρόφησης και αφυδάτωσης. Η μείωση του πορώδους και η αύξηση της τάσης προσρόφησης οδηγεί στην μειωμένη κινητικότητα των ρύπων που τυχόν υπάρχουν στο έδαφος.

Αδιαπέραστο στρώμα

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

Φυτοτοξικότητα

Σημαντικές είναι οι επιπτώσεις του αποβλήτου ελαιοτριβείων στην ανάπτυξη των φυτών. Η τοξικότητα προς τα φυτά αποδίδεται κυρίως στις

φαινολικές ενώσεις του και σε οργανικά οξέα. Έχει διαπιστωθεί ότι η επαφή με το απόβλητο παρεμποδίζει τη βλάστηση των σπόρων και την ανάπτυξη των νεαρών φυτών [11]. Προκαλεί επίσης αποκοπή των φύλλων και των καρπών. Το απόβλητο παραμένει τοξικό προς τα φυτά ακόμα και μετά την απομάκρυνση των φαινολών, υποδεικνύοντας έτσι την συνεισφορά και άλλων ενώσεων στην συνολική φυτοτοξικότητα.

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

Οσμές

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

Ελαχιστοποίηση της ποσότητας των αποβλήτων

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

Μια άλλη πρόταση για την ελαχιστοποίηση των αποβλήτων είναι η αφαίρεση του κουκουτσιού των καρπών πριν τη μάλαξη. Με τον τρόπο αυτό θα μειωνόταν η ποσότητα του αποβλήτου, ενώ ταυτόχρονα θα εξαλείφονταν πολλά από τα τοξικά συστατικά του τελικού αποβλήτου. Η πρακτική αυτή δεν έχει δοκιμαστεί σε πραγματική κλίμακα. Μια ακόμα πρακτική ανάκτησης είναι η εξαγωγή του υπολειμματικού ελαίου από το στερεό απόβλητο. Το

υπόλοιπο στερεό υπόλειμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμη ύλη σε ειδικούς κλιβάνους ή σε συνδυασμό με άλλα καύσιμα.

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

Κεφάλαιο 3

Μέθοδοι επεξεργασίας

Αερόβια Βιοαποδόμηση

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

Οι πολύ υψηλές τιμές COD των αποβλήτων ελαιοτριβείου τα καθιστούν μη κατάλληλα για αερόβια επεξεργασία. Επιπλέον, η αερόβια επεξεργασία τους προκαλεί την παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων ιλύος και η απόδοση του συστήματος είναι χαμηλή για ρυπαντές όπως οι πολυφαινόλες. Επίσης το χρώμα δεν απομακρύνεται, δεδομένου ότι η κινητική απομάκρυνσης του αδρανούς κλάσματος είναι πολύ αργή [12].

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

Ενεργός ιλύς

Το σύστημα ενεργού ιλύος (δεξαμενές αερισμού και ιζηματοποίησης) είναι το κύριο αντιπροσωπευτικό, αερόβιο, ανασταλτικό σύστημα. Η μέθοδος

ενεργού ιλύς είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για να φέρει σταθερότητα στα λύματα έχοντας συστατικά οργανικής ύλης. Η μέθοδος στηρίζεται στο να καταστήσει και να διατηρήσει έναν πληθυσμό από μικροοργανισμούς αποδόμησης και ένα απόθεμα διαλυμένου οξυγόνου. Οι μικροοργανισμοί τρέφονται και μεγαλώνουν πάνω σε οξυγονωμένο υλικό στα λύματα και σχηματίζουν ένα ανασταλτικό συσσωμάτωμα «ενεργού ιλύος» στο νερό. Ο αέρας αφρίζεται στο νερό ή προσροφάται με συνεχή ανανέωση της φυσικής διαχωριστικής επιφάνειας αέρα-νερού αναπληρώνοντας το απαιτούμενο οξυγόνο για την βιολογική οξείδωση. Το μίγμα λυμάτων και ενεργού ιλύς γνωστό ως «αναμιγμένο λικέρ» καθορίζεται τότε να διαχωρίσει τα στερεά της ενεργού ιλύος από το επεξεργασμένο νερό. Μέρος της καθορισμένης ενεργού ιλύος επιστρέφει συνήθως μηχανικά, στο σημείο αερισμού.

Τα στερεά στο σύστημα ενεργού ιλύος τείνουν να συγκεντρωθούν εξαιτίας της συσσωμάτωσης αδρανών υλικών και την αύξηση των μικροοργανισμών. Για να ελέγξουμε το ποσό των στερεών στη διάρκεια του αερισμού τα περριτά υλικά απομακρύνονται από το σύστημα τελείως. Τυπικά ,εισρέοντα λύματα που αναμυγνείονται με περίπου 20-30% όγκου ενεργού ιλύος και προφανώς ίδιου βάρους αιωρούμενων στερεών, τα οποία μπαίνουν στο σύστημα κάθε μέρα, πρέπει να απομακρύνονται σαν περριτή ενεργός ιλύς.

Λύματα ελαιοτριβείου που περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικών ουσιών και μη βιοαποδομήσιμων ουσιών δεν μπορούν να επεξεργαστούν σε βιολογικούς σταθμούς [12]. Ωστόσο , μια βιολογική αποδόμηση των λυμάτων ελαιοτριβείου με τη διαδικασία της ενεργού ιλύος μπορεί να προσφερθεί, αν πούμε ότι τα λύματα αυτά προηγουμένως και κατάλληλα αραιωθούν με εύκολα βιοαποδομήσιμα λύματα όπως αυτά των αστικών υπονόμων. Μετά από μια τέτοια αραιώση, οι βιοτοξικές ενώσεις που περιέχονται στα απόβλητα των ελαιοτριβείων είναι σε χαμηλές συγκεντρώσεις και δεν είναι πλέον ικανές στο να απενεργοποιούν την βακτηριδιακή πανίδα, η οποία ελέγχει την διαδικασία αποδόμησης. Ωστόσο, η αναγκαία τιμή της

αναλογίας «λύμματα ελαιτριβείου/λύμματα αστικά» είναι πολύ μικρή εξ' αιτίας της βιοτοξικότητας των πρώτων. Η χρησιμότητα αυτής της τεχνικής για τα λύμματα των ελαιοτριβείων απαιτεί ένα μεγάλο αριθμό από μικρής χωρητικότητας εγκαταστάσεων βιολογικής επεξεργασίας οι οποίες να βρίσκονται σε περιοχές με χαμηλή δόμηση. Δυστυχώς, σε αυτές τις περιοχές η παραγωγή των αστικών υπονόμων είναι μικρή και συνεπώς ακατάλληλη στο να ικανοποιήσει τέτοιες εγκαταστάσεις. Γι' αυτό το λόγο, αυτή η λύση είναι μόνο επιμέρους, και περιορισμένη σε συγκεκριμένες, τοπικές, ευνοημένες καταστάσεις. Αλλά ακόμα και σε αυτή την περίπτωση, τα λύμματα των ελαιοτριβείων πρέπει να μεταφέρονται στις δικές τους εγκαταστάσεις επεξεργασίας [13].

Ο DE2640156 (1978) περιγράφει μια διαδικασία για την κάθαρση των λυμμάτων ελαιοτριβείου περιέχοντας δύο φάσεις αερισμού με αραίωση από ανακυκλώμενο νερό ενεργού ιλύος. Τα λύμματα περνάνε από μια δεξαμενή αποθήκευσης σε μία πρώτη φάση ενεργοποίησης όπου αραιώνονται από μια αναλογία 1/50 σε μία 1/400 με ανακυκλώμενο νερό ενεργού ιλύος. Μετά από περιοδικό αερισμό σε ένα διάστημα με φορτίο 1-8 BOD₅/m³ ανά ημέρα, άλλη μια αραίωση στην ίδια αναλογία ακολουθεί σε ένα δεύτερο ενεργό στάδιο. Χωρισμός από την ενεργό ιλύ σε μία λεκάνη απορροής ακολουθείται από τελική κάθαρση. Μετά τον αερισμό, μια συνεχής ποσότητα από ενεργό ιλύ ανακυκλώνεται. Καμία διαρρύθμιση με καθαρό νερό δεν χρειάζεται για την αραίωση, και το ανακυκλώμενο νερό από τις δεξαμενές αερισμού αποδεικνύεται ικανοποιητικό. Το σύστημα είναι αποτελεσματικό σε πολύ υψηλά φορτωμένα σχέδια με άριστη οικονομία στη λειτουργία. Στην έξοδο τα BOD₅ και COD μένουν κάτω από 25 και 150 mg/l αντίστοιχα.

Οι Velioğlu S.G. et al. έχουν δείξει ότι αποτελεσματική απομάκρυνση του BOD₅ και υπολειμάτων λαδιού μπορούν να πραγματοποιηθούν χρησιμοποιώντας ένα πλήρως αναμεμιγμένο ενεργό σύστημα με ανακύκλωση λάσπης. Η συνολική συμπεριφορά και ικανότητα απομάκρυνσης του συστήματος έχουν παρατηρηθεί και αξιολογηθεί χρησιμοποιώντας τον χρόνο συγκράτησης στερεών σαν την κύρια παράμετρο ελέγχου. Κινητικοί

συντελεστές, αξιοποιήσιμες αναλογίες O_2 και άλλες σχετικές παράμετροι είναι καθορισμένες να υπηρετήσουν σαν βάση για τον σχεδιασμό τέτοιων συστημάτων. Αν και, τα περιεχόμενα δεδομένα δείχνουν ότι η επεξεργασία ενεργού ιλύος στα απόβλητα των ελαιοτριβείων απομακρύνουν αποτελεσματικά BOD_5 και λάδια, περαιτέρω επεξεργασία της απορροής μπορεί να απαιτείται πριν την τελευταία διάθεση [14].

Οι Borja-Padilla R. et al. (1995a) ερευνήσαν το εφαρμόσιμο στο να χρησιμοποιηθεί ένα πλήρως αναμεμιγμένο σύστημα ενεργού ιλύος για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, τα οποία παράγονται από την κάθαρση παρθένου ελαιόλαδου σε μία διαδικασία απόσταξης δύο φάσεων. Μοντέλα μονό και πολυποστρωμάτων ενεργού ιλύος προστέθηκαν στα δεδομένα παραγόμενα από μονάδες εργαστηριακής κλίμακας, τα οποία λειτουργούν σε 4 διαφορετικές συγκεντρώσεις εισόδου COD και 4 διαφορετικούς χρόνους κατακράτησης στερεών [15].

Τα αποτελέσματα μας δείχνουν ότι πάνω από 93% της συγκέντρωσης εισόδου μπορεί να απομακρυνθεί από τα διάφορα συστήματα ενεργού ιλύος, σε διαστήματα από 4-15 ημέρες και 700-200 $mg\ COD/dm^3$. Κατά συνέπεια, τα αποτελέσματα από τη χρήση ενός πλήρως αναμεμιγμένου συστήματος ενεργού ιλύος για την επεξεργασία ενός τριτοβάθμιου λύμματος από την πλύση παρθένου ελαιόλαδου, για την επίτευξη χαμηλού υπολλείματος COD, είναι υποσχόμενο και εναρμονιζόμενο με αυτά που παρουσιάζονται στην βιβλιογραφία για άλλα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων.

Ενεργή βιομάζα-είδη μικροοργανισμών

Το περιεχόμενο ενός βιοαντιδραστήρα ενεργού ιλύος είναι ένα αιώρημα ενεργής βιομάζας (ενεργός ιλύς) από συσσωματωμένες κροκίδες από μικροοργανισμούς (κυρίως από ετερότροφα βακτηρίδια, ζωντανά ή νεκρά), νερό, αδρανή στερεά (που δεν συμμετέχουν στις βιολογικές διεργασίες), βιοδιασπάσιμα και μη βιοδιασπάσιμα, διαλυμένα, αωρούμενα και κολλοειδή συστατικά.

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

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

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

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

Για την ανάπτυξή τους οι μ/ο χρειάζονται:

1. Πηγή άνθρακα για τη σύνθεση νέων κυττάρων. Οι πιο συνηθισμένες πηγές άνθρακα είναι οι οργανικές ενώσεις (ετεροτροφικοί μ/ο) ή το διοξείδιο του άνθρακα (αυτοτροφικοί μ/ο). Η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε κυτταρική μάζα είναι μια διαδικασία αναγωγής που απαιτεί ενέργεια. Έτσι, οι αυτοτροφικοί μ/ο χρησιμοποιούν την περισσότερη από την ενέργεια που τους διατίθεται για σύνθεση νέων κυττάρων με αποτέλεσμα να έχουν αργότερους ρυθμούς ανάπτυξης από ότι οι ετεροτροφικοί.
2. Πηγή ενέργειας για τη σύνθεση νέων κυττάρων. Αυτή μπορεί να προέρχεται από μια χημική αντίδραση οξείδωσης (χημικοτροφικοί μ/ο) ή και το φως (φωτοτροφικοί μ/ο). Οι χημικοτροφικοί μ/ο μπορεί να είναι αυτοτροφικοί (όπως τα νιτροποιητικά βακτηρίδια) ή ετεροτροφικοί (όπως τα περισσότερα βακτηρίδια, τα πρωτόζωα και οι μύκητες). Όμοια, οι φωτοτροφικοί μ/ο μπορεί να είναι αυτοτροφικοί (άλγη και φωτοσυνθετικά βακτηρίδια) ή ετεροτροφικοί (ορισμένα θειοβακτηρίδια).
3. Θρεπτικά συστατικά για τη σύνθεση των κυττάρων τους, που βρίσκονται στη βιομάζα τους σε σχετικά μεγάλες ποσότητες (όπως π.χ. C, O, H, N, P, S) ή σε μικρές ποσότητες (όπως π.χ. Fe, Ca, Mg, K, Mo, Zn, Co). Οι μ/ο έχουν τη δυνατότητα να αποθηκεύουν στη μάζα τους ενώσεις πλούσιες σε ενέργεια, άνθρακα και θρεπτικά συστατικά. Τις ενώσεις αυτές χρησιμοποιούν για να αναπτυχθούν σε περιόδους που αυτό ευνοείται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες ή και για να επιζήσουν σε περιόδους ανεπάρκειας πηγών ενέργειας, άνθρακα και θρεπτικών συστατικών χρησιμοποιώντας τις ως εσωτερικές πηγές (ενδογενής μεταβολισμός).
4. Πηγή οξυγόνου, ως αποδέκτη ηλεκτρονίων και ως θρεπτικό συστατικό. Χρησιμοποιώντας την παραδοσιακή ορολογία, σε αερόβιες συνθήκες η πηγή οξυγόνου είναι το διαλυμένο οξυγόνο, σε ανοξικές συνθήκες είναι το χημικά δεσμευμένο οξυγόνο των νιτροδών και νιτρικών και σε αναερόβιες συνθήκες είναι το χημικά δεσμευμένο οξυγόνο των θεικών,

ανθρακικών και ανόργανων ενώσεων. Σε ανοξικές και αναερόβιες συνθήκες το οξυγόνο είναι απλώς ένα θρεπτικό συστατικό. Χρησιμοποιώντας τη θεωρία μεταφοράς ηλεκτρονίων, σε αερόβιες συνθήκες ο αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι το διαλυμένο (μοριακό) οξυγόνο, σε ανοξικές συνθήκες είναι το άζωτο με σθένος +5 και +3 (σε νιτρώδη και νιτρική μορφή) και σε αναερόβιες συνθήκες διάφορα στοιχεία, όπως το θείο με σθένος +6 και +4 (σε θειική και θειώδη μορφή) [23].

Δράσεις μικροοργανισμών

Οι κυριότερες δράσεις που πραγματοποιούν οι μ/ο είναι οι ακόλουθες:

1. Ταχεία πρόσληψη μικρών οργανικών μορίων και βραχυπρόθεσμη αποθήκευσή τους στα κύτταρα. Τα μόρια αυτά θα χρησιμοποιηθούν από τους μικροοργανισμούς ως πηγή ενέργειας σε ιδανικές εξωτερικές συνθήκες, δηλ. όταν βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις.
2. Βραδεία πρόσληψη μεγάλων οργανικών μορίων (πολυσακχαρίτες, λιπίδια, πολυφωσφορικά).
3. Ταχεία προσρόφηση κολλοειδών και αιωρούμενων ουσιών των αποβλήτων στη βιομάζα και στη συνέχεια αργή χρησιμοποίησή τους ως τροφή (υδρόλυση). Η διαδικασία της υδρόλυσης είναι ιδιαίτερα αργή σε αναερόβιες ή ανοξικές συνθήκες.
4. Ανάπτυξη και φθορά των κυττάρων των μ/ο.

Ο ρυθμός ανάπτυξης των κυττάρων των μ/ο σε ένα βιοαντιδραστήρα μπορεί να θεωρηθεί ότι αντιπροσωπεύεται από τον ρυθμό αύξησης (r_g) της συγκέντρωσης της μάζας των μ/ο (X) στο βιοαντιδραστήρα, ο οποίος θεωρείται ανάλογος της συγκέντρωσης X , δηλ.

$$r_g = \mu \cdot X \quad (3.1)$$

όπου μ είναι ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης. Ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας διάφορες κινητικές, από τις οποίες συνιστάται η κινητική Monod, πρώτης ή μεγαλύτερης τάξης. Η κινητική Monod k-τάξης έχει το πλεονέκτημα ότι εκφράζει την επίδραση του περιορισμού των συγκεντρώσεων των k απαραίτητων συστατικών για την ανάπτυξη (π.χ. πηγών άνθρακα, ενέργειας, οξυγόνου, θρεπτικών συστατικών) με βάση την ακόλουθη εξίσωση

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \sum_{i=1,k} (B_i / K_{B_i} + B_i) \quad (3.2)$$

όπου B_i είναι η συγκέντρωση του συστατικού i στην εκροή του βιοαντιδραστήρα, K_{B_i} σταθερά και μ_{\max} ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης.

Ο ρυθμός αύξησης (r_g) της μάζας των μ /ο μπορεί να θεωρηθεί ανάλογος του ρυθμού κατανάλωσης (r_{B_u}) της πηγής άνθρακα (B , π.χ. των οργανικών ουσιών) από τους μ /ο, δηλ.

$$r_g = -r_{B_u} \cdot Y \quad (3.3)$$

όπου Y είναι ο συντελεστής παραγωγής βιομάζας (το πρόσημο - εκφράζει μείωση του B).

Σε περιόδους ανεπάρκειας εξωτερικής διαθέσιμης πηγής άνθρακα οι μ /ο χρησιμοποιούν τον άνθρακα των κυττάρων τους (ενδογενής μεταβολισμός) για να επιζήσουν ή πεθαίνουν ή καταναλίσκονται από άλλους μ /ο. Η διαδικασία αυτή της φθοράς-αποσύνθεσης των μ /ο μπορεί να περιγραφεί με την αντίδραση

$$r_d = -k_d \cdot X \quad (3.4)$$

όπου r_d είναι ο ρυθμός φθοράς της μάζας των μ /ο και k_d ο συντελεστής αποσύνθεσης.

Με βάση τις (3.1) και (3.3) ο ρυθμός ολικής αύξησης των μ/ο (r_x) στον βιοαντιδραστήρα προκύπτει ίσος με

$$r_x = (\mu - k_d) \cdot X \quad (3.5)$$

οπότε μπορεί να οριστεί ένας νέος ολικός συντελεστής παραγωγής βιομάζας (Y_0) που λαμβάνει υπόψη και την αποσύνθεση των κυττάρων σύμφωνα με την εξίσωση

$$r_x = Y_0 \cdot r_{Bu} \quad (3.6)$$

Μία από τις περισσότερο βασικές παραμέτρους περιγραφής του συστήματος ενεργού ιλύος είναι ο μέσος χρόνος παραμονής των μ/ο στο βιοαντιδραστήρα που καλείται ηλικία λάσπης (Θ_c) και ορίζεται από την εξίσωση

$$\Theta_c = X / r_x \quad \text{ή}$$
$$\Theta_c = 1 / (\mu - k_d) \quad (3.7)$$

Σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος μπορεί να πραγματοποιηθούν από τα βακτηρίδια οι ακόλουθες δράσεις ανάλογα με το είδος των συνθηκών που επικρατούν στο βιοαντιδραστήρα:

- Σε αερόβιες συνθήκες (στη δεξαμενή αερισμού)
 - ανάπτυξη ετεροτροφικών βακτηριδίων με οξείδωση των οργανικών ενώσεων του άνθρακα.
 - ανάπτυξη αυτοτροφικών βακτηριδίων (νιτροποιητικά βακτηρίδια) με οξείδωση (νιτροποίηση) των ενώσεων αζώτου (αμμωνίας).
 - ταχεία πρόσληψη μικρομοριακών πολυφωσφορικών ενώσεων από τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια.
- Σε ανοξικές συνθήκες

1. ανάπτυξη ετεροτροφικών βακτηριδίων με νιτρικά (απονιτροποίηση)
- Σε αναερόβιες συνθήκες
 - ο αναερόβια ζύμωση άμεσα βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων σε μικρομοριακές
 - ο απο-πολυμερισμός (και έκλυση) πολυφωσφορικών ενώσεων από τα πολυφωσφορικά βακτηρίδια.
 - ο αποθείωση [23].

Στοιχειομετρία

Τα αερόβια, χημικοτροφικά, ετεροτροφικά βακτηρίδια που βρίσκονται στα απόβλητα αναπτύσσονται στη δεξαμενή αερισμού σε συνθήκες επάρκειας πηγής άνθρακα και θρεπτικών συστατικών:

1. χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα τις οργανικές ενώσεις των αποβλήτων (COHNS) για να συνθέσουν νέα κύτταρα (C₅H₇NO₂) και
2. λαμβάνοντας ενέργεια από την οξείδωση των οργανικών ενώσεων του άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση

$$\text{COHNS} + \text{O}_2 + \text{θρεπτικά} + \text{βακτηρίδια} = \text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{άλλα τελικά προϊόντα}$$

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

$$\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2 + 5 \text{O}_2 + \text{βακτηρίδια} = 5 \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{άλλα σταθερά τελικά προϊόντα}$$

Από την οποία υπολογίζεται ότι για την οξείδωση 1g κυττάρου (ως C₅H₇NO₂) απαιτούνται $5 \cdot 32 / 113 = 1,42\text{g O}_2$ [23].

Ρυθμός αύξησης βιομάζας

Ο ειδικός ρυθμός αύξησης της βιομάζας των ετεροτροφικών βακτηριδίων από την οξείδωση των ενώσεων άνθρακα σε μια δεξαμενή αερισμού όγκου $V_{\Delta\Lambda}$ μπορεί να εκφραστεί με απλή κινητική Monod, όπου θεωρείται ότι ο ειδικός ρυθμός αύξησης επηρεάζεται από την πηγή άνθρακα, δηλ. τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων που εκφράζονται από τη συγκέντρωση του BOD_5 (B στην εκροή και B_0 στην εισροή) ως ακολούθως [23].

$$M_{\beta} = \mu_{\max, \beta} * (B / K_B + B) \quad (3.8)$$

Ηλεκτροχημικές μέθοδοι επεξεργασίας

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες βασίζονται στη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης, όπου βρίσκεται ή διέρχεται το λύμα και στις χημικές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (άμεσος ηλεκτροχημικός καθαρισμός) αλλά και στις επακόλουθες φυσικοχημικές δράσεις στο διάλυμα (έμμεσος καθαρισμός) με τη βοήθεια ηλεκτροχημικά παραγόμενων αντιδραστηρίων (ή ηλεκτροεπίπλευση μέσω των εκλυόμενων αερίων) ή τέλος, στην διαφορετική κινητικότητα ιόντων διαμέσω κατάλληλων μεμβρανών παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου της κυψέλης (ηλεκτροδιάλυση). [16]

Η οξείδωση οργανικής ύλης μέσω ηλεκτροχημικής επεξεργασίας μπορεί να διακριθεί σε άμεση οξείδωση στην επιφάνεια της ανόδου του ηλεκτροδίου και σε έμμεση οξείδωση μακριά από την επιφάνεια της ανόδου όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.

Στη μέθοδο της άμεσης ανοδικής οξείδωσης οι ρύποι απορροφούνται πρώτα στην επιφάνεια της ανόδου και στη συνέχεια καταστρέφονται από την αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων που πραγματοποιείται στην άνοδο. Στην

έμμεση μέθοδο οξείδωσης, ισχυρά οξειδωτικά όπως υποχλωρίτες, χλώριο, όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγονται ηλεκτροχημικά. Οι ρύποι τότε καταστρέφονται στο κυρίως διάλυμα με αντίδραση οξείδωσης εξαιτίας των παραγόμενων οξειδωτικών. Όλα τα οξειδωτικά παράγονται in-situ και χρησιμοποιούνται αμέσως [16]. Η απομάκρυνση των ρύπων είναι πιο αποδοτική κυρίως κατά την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση γιατί τα δευτερεύοντα οξειδωτικά δεν είναι ικανά να μετατρέψουν όλα τα οργανικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό [17].

Ο ρυθμός άμεσης οξείδωσης των οργανικών συστατικών του αποβλήτου εξαρτάται από την καταλυτική ικανότητα της ανόδου, τον ρυθμό διάχυσης των οργανικών συστατικών στα ενεργά σημεία της ανόδου και στην εφαρμοζόμενη τάση του ρεύματος. Ο ρυθμός της έμμεσης οξείδωσης εξαρτάται από τον ρυθμό διάχυσης των δευτερογενών οξειδωτικών μέσων στο διάλυμα, τη θερμοκρασία και το pH. Η αποτελεσματική αποδόμηση των συστατικών του αποβλήτου βασίζεται στην άμεση ηλεκτροχημική διαδικασία, επειδή τα δευτερογενή οξειδωτικά μέσα δεν είναι ικανά να μετατρέψουν όλα τα οργανικά σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα [18].

Η συμπεριφορά ενός συστήματος ηλεκτρολυτικής οξείδωσης εξαρτάται από μια σειρά πειραματικών μεταβλητών. Η γενική απόδοση του συστήματος εξαρτάται άμεσα από την περίπλοκη αλληλεπίδραση των παραγόντων αυτών. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν στο μεγαλύτερο βαθμό τον πειραματικό σχεδιασμό ενός συστήματος ηλεκτρολυτικής οξείδωσης είναι οι εξής: [17]

- Εφαρμοζόμενη τάση
- Υλικά χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων
- Χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης
- pH
- Θερμοκρασία
- Συγκέντρωση της προς οξείδωσης ουσίας
- Υποβοηθητική δράση Fe^{2+}

Στην περίπτωση μη-βιοδιασπάσιμων αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι επεξεργασίας χρησιμοποιούνται ως στάδια προεπεξεργασίας αυτών. Με αυτόν τον τρόπο υπάρχει η δυνατότητα απομάκρυνσης μονοαρωματικών, πολυαρωματικών και φαινολικών ενώσεων από το απόβλητο. Έτσι μειώνεται η τοξικότητα αυτών των αποβλήτων, η οποία αποδίδεται κυρίως στο πολυφαινολικό περιεχόμενό τους και συνεπώς αυξάνεται η βιοαποδομησιμότητα αυτών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4

Αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας διεξήχθησαν πειράματα επεξεργασίας αποβλήτων ελαιοτριβείου με τη μεθοδο αερόβιας βιοαποδόμησης παρουσία ενεργού ιλύος. Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής δύο πειραματικές διατάξεις: 1) πρότυπος βιοαντιδραστήρας της εταιρίας Brunswick, και 2) δοχεία 1 λίτρου σε ένα σύστημα αερισμού υπό συνεχή ανάδευση, για την πραγματοποίηση του Zahn-Wellens τεστ. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, όσον αφορά στη μείωση του οργανικού φορτίου και στη διάσπαση των φαινολών. Επίσης μελετήθηκε η βιοαποδομησιμότητα αποβλήτων με το Zahn-Wellens τεστ, τα οποία είχαν προεπεξεργαστεί με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξειδωσης.

Χαρακτηρισμός και προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου

Το υγρό απόβλητο συλλέχθηκε από το τριφασικό ελαιοτριβείο «Φραντζεσκάκης Α.Ε.» της ευρύτερης περιοχής του νομού Χανίων, και διατηρήθηκε σε πλαστικά μπιτόνια.

Το απόβλητο πριν την διεργασία της αερόβιας αποδόμησης υπέστη διήθηση, έτσι ώστε να καθαριστεί πλήρως από την παρουσία των διαλυμένων στερεών. Αραιώση έλαβε χώρα στις δύο πρώτες σειρές των πειραμάτων. Η ενεργός ιλύς συλλέχθηκε από την εγκατάσταση επεξεργασίας δήμου Χανίων και προσθετικά με το απόβλητο ο συνολικός όγκος, ο οποίος τοποθετείτο στο δοχείο, ήταν δύο λίτρα.

Το απόβλητο είχε σκούρο χρώμα και έντονη τη μυρωδιά του λαδιού. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου πριν την επεξεργασία είναι τα

εξής: 1) Το pH μετρήθηκε ίσο με 4,34, 2) το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο ίσο με 38870mg/L, 3) ο ολικός οργανικός άνθρακας μετρήθηκε στα 13850mg/L και οι φαινόλες 3105 mg/L.

Πειραματική διάταξη Βιοαντιδραστήρα

Το μοντέλο της εταιρίας BRUNSWICK είναι το BIOFLO 110 fermentor/bioreactor. Η συγκεκριμένη πειραματική διάταξη περιέχει:

- Κόρια μονάδα ελέγχου (PCU), η οποία έχει τη δυνατότητα να ελέγχει και να δείχνει πάνω από 32 παραμέτρους της διαδικασίας. Το μοντέλο έχει τη δυνατότητα ρύθμισης κάποιων παραμέτρων και αυτόματης διατήρησης στα επιθυμητά επίπεδα (pH, dO₂)



Εικόνα 4.1-Οθόνη κόριας μονάδας ελέγχου BIOFLO 110

Όπως φαίνεται από το σχήμα, οι παράμετροι ρυθμίζονται μέσω της οθόνης της κόριας μονάδας ελέγχου, η οποία περιέχει και το πληκτρολόγιο.

- Διάταξη ρύθμισης pH/dO₂, η οποία συνδέεται με την κεντρική μονάδα ελέγχου, καθώς και διάταξη ρύθμισης θερμοκρασίας,

ανάδευσης και αντλιών αέρα, συνδεδεμένη επίσης με την κεντρική μονάδα ελέγχου.

- Δοχείο όγκου τριών λίτρων, στο οποίο τοποθετούνται το απόβλητο και η ενεργός ιλύς για την εκκίνηση της αερόβιας επεξεργασίας. Το δοχείο στηρίζεται σε μεταλλικό stand, και από πάνω υπάρχει διάταξη με εισόδους για τον αερισμό, καθώς και σύστημα ανάδευσης με έναν κύριο οδηγό, ο οποίος περιστρέφει τον κινητήρα ανάδευσης εντός του δοχείου. Ο οδηγός είναι συνδεδεμένος με τη διάταξη ρύθμισης ανάδευσης, η οποία με τη σειρά της συνδέεται με την κεντρική μονάδα επεξεργασίας για την ρύθμιση και τον έλεγχο των στροφών του κινητήρα ανάδευσης. Τέλος, στη διάταξη περιέχεται σύστημα δειγματοληψίας με σωληνάκι και σύριγγα. Ο αερισμός ελέγχεται χειροκίνητα από μια αντλία αερισμού και έναν ροοστάτη, ο οποίος βρίσκεται στη διάταξη ρύθμισης αερισμού.



Εικόνα 4.2- Ο κινητήρας ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκε είναι ο πρώτος από αριστερά.

- Η διάταξη ρύθμισης αερισμού έχει την ικανότητα να ρυθμίζει αναλογικά δύο με τέσσερα αέρια: αέρα, O_2 , CO_2 , N_2 .



Εικόνα 4.3-Πλήρης απεικόνιση πειραματικής διάταξης BIOFLO 110

Πειραματική διαδικασία βιοαντιδραστήρα.

Στον πρότυπο βιοαντιδραστήρα πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικές σειρές. Ο συνολικός όγκος απόβλητο, ενεργός ιλύς ήταν δύο λίτρα. Λήφθηκαν δείγματα στην αρχή της διαδικασίας, καθώς και σε τακτά χρονικά διαστήματα, σε ένα διάστημα των 15 ημερών, στο οποίο διαρκούσαν τα πειράματα. Ο όγκος των δειγμάτων ήταν 3 με 3,5 ml. Όπου χρειάστηκε,

λόγω εξάτμισης του δείγματος, συμπληρώναμε με απεσταγμένο νερό για να μην αυξηθεί η συγκέντρωση των οργανικών λόγω συμπύκνωσης. Όλες οι αραιώσεις έγιναν με απεσταγμένο νερό.

Πειραματικό πρωτόκολλο Zahn-Wellens

Ο σκοπός της μεθόδου είναι η αξιολόγηση της πιθανής μέγιστης βιοαποδόμησης οργανικών ενώσεων, διαλυτών στο νερό και μη πτητικών, όταν εκτίθενται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις μικροοργανισμών σε στατικό τεστ.

Φυσικοχημική προσρόφηση πάνω στα αιωρούμενα στερεά μπορεί να λάβει χώρα, και αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Οι ουσίες που πρόκειται να μελετηθούν χρησιμοποιούνται σε συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν σε τιμές DOC (διαλυμένος οργανικός άνθρακας) 50 με 400 mg/litre ή σε τιμές COD (χημικά απαιτούμενο οξυγόνο) 100 με 1000 mg/litre. Αυτές οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις έχουν το πλεονέκτημα της αξιόπιστης ανάλυσης. Ενώσεις με τοξικά στοιχεία ίσως καθυστερήσουν ή εμποδίσουν την διαδικασία αποδόμησης. Σε αυτή τη μέθοδο η μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της μέγιστης βιοαποδόμησης του τεστ [19,20].

Η ταυτόχρονη χρήση της συγκεκριμένης αναλυτικής μεθόδου ίσως επιτρέπει την εκτίμηση της αρχικής βιοαποδόμησης της ουσίας (εξαφάνιση της αρχικής δομής). Η μέθοδος είναι εφαρμόσιμη μόνο σε εκείνες τις οργανικές ενώσεις οι οποίες

- Είναι διαλυτές στο νερό στις συνθήκες του τεστ
- Έχουν αμελητέα τάση ατμών στις συνθήκες του τεστ
- Δεν είναι ανασταλτικές στα βακτήρια
- Προσροφούνται μέσα στο σύστημα μέχρι ενός οριακού σημείου
- Δε χάνονται από αφρίσμα από το διάλυμα του τεστ

Εξίσωση αποδόμησης

Το ποσό της αποδόμησης που πραγματοποιείται στο τέλος του τεστ δημοσιεύεται σαν ' βιοαποδομησιμότητα στο Zahn - Wellens test'.

$$D_t = [1 - (C_T - C_B) / (C_A - C_{BA})] * 100$$

D_t = βιοαποδόμηση (%) στο χρόνο t

C_A = COD ή DOC τιμές στα μίγματα του τεστ μετρημένες 3 ώρες μετά την έναρξη του τεστ

C_T = DOC ή COD τιμές την ώρα της δειγματοληψίας

C_B = DOC ή COD τιμή του τυφλού διαλύματος την ώρα της δειγματοληψίας

C_{BA} = DOC ή COD τιμή του τυφλού διαλύματος , μετρημένη 3 ώρες μετά την έναρξη του τεστ

Η έκταση της αποδόμησης στρογγυλοποιείται στο κοντινότερο νούμερο επί τοις εκατό [19,20].

Αρχή της μεθόδου

Ενεργός υλός, αερόβια θρεπτικά και το υλικό του τεστ σαν η βασική πηγή άνθρακα σε ένα υδατικό διάλυμα τοποθετούνται μαζί σε ένα εως τεσσάρων λίτρων γυάλινο δοχείο εξοπλισμένο με έναν αναδευτήρα και συσκευή παροχής αέρα. Το μίγμα αναδεύεται και αερίζεται στους 20 με 25 βαθμούς κελσίου κάτω από διάχυτο φωτισμό ή σε ένα σκοτεινό μέρος για ένα διάστημα 28 ημερών. Η διαδικασία αποδόμησης παρακολουθείται καθορίζοντας τις τιμές του COD ή DOC του διαλύματος καθημερινά ή όπως έχει οριστεί. Ο λόγος του απομακρυσμένου COD ή DOC μετά από κάθε μέτρηση με την τιμή 3 ώρες μετά την έναρξη εκφράζεται σαν ποσοστό

βιοαποδόμησης και εξυπηρετεί σαν την μέτρηση της έκτασης της αποδόμησης μέχρι εκείνη τη στιγμή. Το αποτέλεσμα παριστάνεται γραφικά ως προς τον χρόνο για να μας δώσει την καμπύλη βιοαποδόμησης [19,20].

Πειραματική διαδικασία Zahn - Wellens

Με τη μέθοδο Zahn-Wellens μελετήθηκε ο ρυθμός αερόβιας βιοαποδόμησης υγρών αποβλήτων ελαιολαδιού, τα οποία είχαν προεπεξεργαστεί με ηλεκτρόλυση στα 20 Amperes για 7 ώρες, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο ανόδου boron doped diamond (BDD) και προσθήκη ηλεκτρολύτη θεικού νατρίου 1%, δίπλα σε δείγματα όμοιας αρχικής συγκέντρωσης COD, τα οποία δεν είχαν προεπεξεργαστεί με ηλεκτρόλυση.

Απαραίτητο συστατικό για την προετοιμασία του Zahn-Wellens τεστ είναι το test water το οποίο αποτελείται από

- Πόσιμο νερό με περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα <math><5\text{mg/lit}</math>. Η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου δεν πρέπει να ξεπερνούν τα $2,7\text{ mmole/lit}$. Αλλιώς απαιτείται αραίωση με απιονισμένο νερό. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν εμφιαλωμένο της εταιρίας Σαμαριά και ικανοποιούσε τις προδιαγραφές.
 - Θεικό οξύ 97% καθαρό σε ποσότητα 50g/lit .
 - Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου σε ποσότητα 40g/lit .

Ένα ακόμη συστατικό για την προετοιμασία του του Zahn-Wellens τεστ είναι το διάλυμα των αερόβιων θρεπτικών, το οποίο αποτελείται από (σε 100 ml απιονισμένου νερού)

- Χλωριούχο αμμώνιο (Ammonium chloride)- NH_4Cl : $3,85\text{ gr}$

- Διυδρογονοφωσφορικό νάτριο- NaH_2PO_4 : 3,34 gr
- Διυδρογονοφωσφορικό κάλιο- KH_2PO_4 : 0,85 gr
- Μονουδρογονοφωσφορικό δικάλιο- K_2HPO_4 : 2,175 gr

Το μίγμα προσφέρεται τόσο σαν θρεπτικό όσο και σαν ρυθμιστικό διάλυμα.

Εξοπλισμός

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση του Zahn-Wellens τεστ περιγράφεται παρακάτω

- Πλαστικά κυλινδρικά δοχεία όγκου 1 λίτρου
- Σύστημα αναδευτήρων με κατάλληλο άξονα, οι οποίοι περιστρέφονται 5 με 10 εκατοστά πάνω από τον πάτο του δοχείου. Το σύστημα έχει την ικανότητα να ρυθμίζει και τον αριθμό των στροφών των αναδευτήρων.
- Τέλος διάταξη σωλήνων αερισμού, διαμέτρου 2 με 4 χιλιοστά, προσαρμοσμένη κατάλληλα, έτσι ώστε οι σωλήνες να βρίσκονται ένα εκατοστό πάνω από τον πάτο του δοχείου.

Προετοιμασία διαλυμάτων

Αρχικά ενεργός ιλύς από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων του δήμου Χανίων ξεπλένεται με test water. Η ποσότητα ενεργού ιλύος που χρειάζεται για κάθε δοχείο είναι ένα γραμμάριο επί ξηρού. Προσθέτουμε ακόμα, 500 ml test water και 2,5 ml αερόβιων θρεπτικών. Επειδή το COD πρέπει να κυμαίνεται στα 1000 mg/L , σε κάθε δοχείο έγιναν οι κατάλληλες αραιώσεις του αποβλήτου για να επιτευχθεί το επιθυμητό όριο. Τέλος συμπληρώνουμε με test water μέχρι το ένα λίτρο.

Πιο συγκεκριμένα

- Το τυφλό διάλυμα περιέχει 2,5 ml θρεπτικά , 1 gr λάσπη και 997,5 ml test water
- Το πρώτο δοχείο με απόβλητο αρχικού COD 5000 mg/L περίπου, το οποίο υπέστη αραίωση 1/6 και περιέχει 2,5 ml θρεπτικά , 1 gr λάσπη , 170 ml υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου και 827,5 ml test water.
- Το δεύτερο δοχείο περιέχει απόβλητο αρχικού COD 5000 mg/L , το οποίο έχει υποστεί ηλεκτρόλυση. Η αραίωση είναι πάλι 1/6 αλλά λόγω της ηλεκτρόλυσης αναμένουμε μικρότερο αρχικό COD από το πρώτο δοχείο. Οι ποσότητες που περιέχονται είναι 2,5 ml θρεπτικά , 1 gr λάσπη , 170 ml υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου και 827,5 ml test water.
- Το τρίτο δοχείο περιέχει απόβλητο αρχικού COD 10000 mg/L περίπου, και η αραίωση στην οποία υποβλήθηκε είναι της τάξης του 1/13. Οι ποσότητες που περιέχονται είναι 2,5 ml θρεπτικά , 1 gr λάσπη , 79 ml αραιωμένο απόβλητο και 918,5 ml test water.
- Το τέταρτο και τελευταίο δοχείο περιέχει απόβλητο αρχικού COD 10000 mg/L το οποίο είχε υποστεί ηλεκτρόλυση , αραιώθηκε στο 1/13 και και το αρχικό COD αναμένεται μικρότερο του τρίτου λόγω της ηλεκτρόλυσης. Οι ποσότητες που περιέχονται είναι 2,5 ml θρεπτικά , 1 gr λάσπη , 79 ml αραιωμένο απόβλητο και 918,5 ml test water.

Αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης

Μέτρηση pH

Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε σε ψηφιακό πεχάμετρο, pH Meter 225, της εταιρείας Mettler – Toledo instruments.



Εικόνα 4.4-Ψηφιακό pH-meter 225, Mettler - Toledo instruments

Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο - COD

Το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους και ευρέως χρησιμοποιούμενους δείκτες μέτρησης του οργανικού φορτίου ενός αποβλήτου. Αποτελεί το οξυγόνο που απαιτείται έτσι ώστε η χημική οξείδωση του αποβλήτου να είναι πλήρης και να οδηγήσει στο σχηματισμό CO₂ και νερού. Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού του COD περιλαμβάνει τη προσθήκη ενός οξειδωτικού (Cr₂O₇²⁻), ενός καταλύτη (συνήθως άλας Ag) και θεικού οξέος σε ένα υδατικό διάλυμα του αποβλήτου.

Κατόπιν ακολουθεί η θέρμανση του δείγματος για 2 ώρες στους 150 °C και τέλος μέσω της μέτρησης της απορρόφησης προσδιορίζεται το COD.

Κατά τον πειραματικό προσδιορισμό του COD, λαμβάνονται 2 ml αραιωμένου δείγματος αποβλήτου φιλτραρισμένου σε φίλτρο των 0,45 μm και μη, τα οποία προστίθενται σε φιαλίδιο που περιέχει το αντιδραστήριο χώνευσης (86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξειδίο του χρωμίου) και αφού το μίγμα αναδευτεί καλά αφήνεται να θερμανθεί στους 150 °C για 2 ώρες. Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση σε φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 620 nm. Η αραιώση που είχε αρχικά επιτελεστεί πρέπει να είναι τέτοια ώστε η ένδειξη του COD να βρίσκεται στην περιοχή μέτρησης του οργάνου, δηλαδή 0-1500 mg/L (COD Reactor HACH 45600).

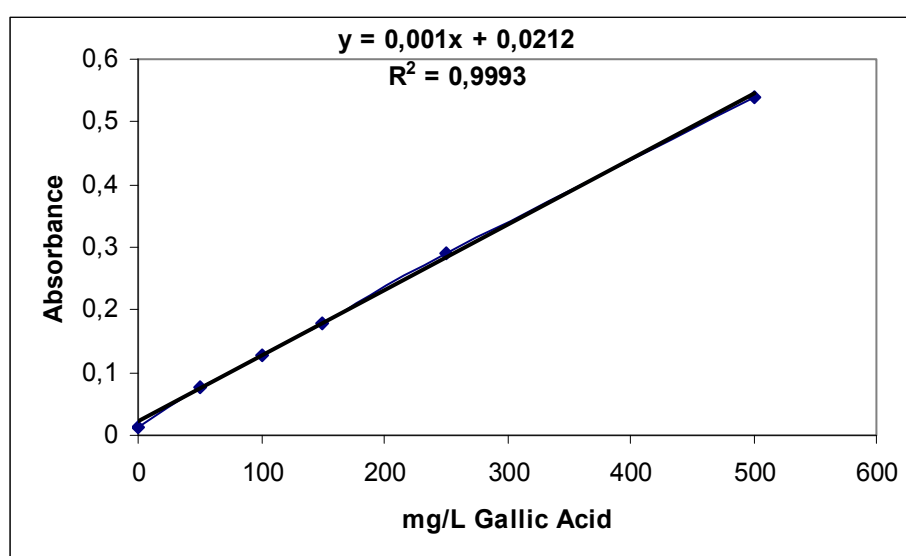


Εικόνα 4.5- COD Reactor της εταιρίας HACH, Model 45600 (α), Portable Data logging spectrophotometer της εταιρίας HACH, DR/2010 (β).

Μέτρηση ολικών φαινολών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu

Ο προσδιορισμός των φαινολών βασίζεται στην διαφορετική απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φαινολών (ως

γαλλικό οξύ) κατά την ανάμιξη τους με το αντιδραστήριο Folin [24]. Η διαφορετική συγκέντρωση των φαινολών έχει ως αποτέλεσμα τα διαλύματα να διακρίνονται κάθε φορά από διαφορετικό χρώμα, οπότε και διαφορετική απορρόφηση. Έτσι με χάραξη της πρότυπης καμπύλης απορρόφησης συναρτήσει συγκέντρωσης, επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός ενός αγνώστου δείγματος μέσω της μέτρησης απορρόφησης. Η καμπύλη αναφοράς κατασκευάζεται με την εξής διαδικασία: Αρχικά παρασκευάζεται ένα διάλυμα γαλλικού οξέος συγκέντρωσης 40 $\mu\text{g}/\text{L}$. Κατόπιν λαμβάνονται 6 φιάλες των 25mL και στη καθεμία προστίθενται 10mL απιονισμένου νερού. Ύστερα στις 6 φιάλες προστίθενται αντίστοιχα 0,5, 1, 1,5, 2,5, και 5mL από το πρότυπο διάλυμα γαλλικού οξέος ενώ στην τελευταία φιάλη προστίθεται 1mL απιονισμένου νερού (τυφλό). Στη συνέχεια σε κάθε φιάλη τοποθετείται 0,5mL αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu και μετά την πάροδο περίπου 3min εισάγεται 1mL κορεσμένου διαλύματος Na_2CO_3 . Η κάθε φιάλη πληρώνεται με απιονισμένο νερό, αναδεύεται καλά και τοποθετείται σε σκοτεινό χώρο για περίπου 1 ώρα. Έπειτα ακολουθεί μέτρηση της απορρόφησης των διαλυμάτων κάθε φιάλης στα 765nm όποτε και προκύπτει μια ευθεία της ακόλουθης μορφής :



Σχήμα 4.1- Καμπύλη αναφοράς μεθόδου Folin- Ciocalteu

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φαινολών στα επεξεργασμένα δείγματα του αποβλήτου, επιτυγχάνεται με ίδιο τρόπο, μόνο που χρησιμοποιούνται πλαστικές κυψελίδες 2 mL όπου προστίθεται 20 μL δείγματος, 1,58 mL αποιονισμένου νερού, 100 μL αντιδραστηρίου Folin και 300 μL Na_2CO_3 . Αφού προσθέσουμε όλα τα παραπάνω οι κυψελίδες τοποθετούνται σε σκοτεινό μέρος για δύο ώρες και στην συνέχεια μετράται η απορρόφησή τους στα 765 nm. Η μετρούμενη απορρόφηση μετατρέπεται σε mg γαλλικού οξέος βάσει της εξίσωσης της ευθείας της καμπύλης αναφοράς. Η μέτρηση των ολικών φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα στηρίζεται στην επιλεκτική αντίδρασή τους με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Οι μετρήσεις των διαλυμάτων έγιναν σε φασματοφωτόμετρο UVmini 1240 της εταιρείας Shimadzu.

Μέτρηση τοξικότητας

Οι βιοδοκιμές πραγματοποιούνται σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ISO 1138-2 σε LumiStox LPG321 LUMIStherm LTG053. Αυτές βασίζονται στη διακοπή της ακτινοβολίας που εκπέμπουν τα θαλάσσια βακτήρια *Vibrio Fischeri*. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σαν τιμές EC50 και EC20. Η τιμή EC εκφράζει τη συγκέντρωση του δείγματος που προκαλεί 20% (EC20) ή 50% (EC50) παρεμπόδιση του φθορισμού των *Vibrio Fischeri*. (EC=αποτελεσματική συγκέντρωση). Όσο μικρότερη είναι η τιμή του EC50 , τόσο υψηλότερη είναι η τοξικότητα του δείγματος.

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα και σχολιασμός

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων, με στόχο τη διερεύνηση της αποδοτικότητας, της αερόβιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων με τη χρήση ενεργού ιλύος. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η βιοαποδόμηση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αποβλήτου, καθώς και σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ενεργού ιλύος. Πραγματοποιήθηκε επίσης, μια σειρά πειραμάτων με βάση το πειραματικό πρωτόκολλο Zahn - Wellens, το οποίο περιγράφεται σε προηγούμενο κεφάλαιο, κατά την οποία μελετήθηκε η βιοαποδομησιμότητα αποβλήτων, που είχαν ύποστη ηλεκτρολυτική επεξεργασία, καθώς και μη επεξεργασμένα.

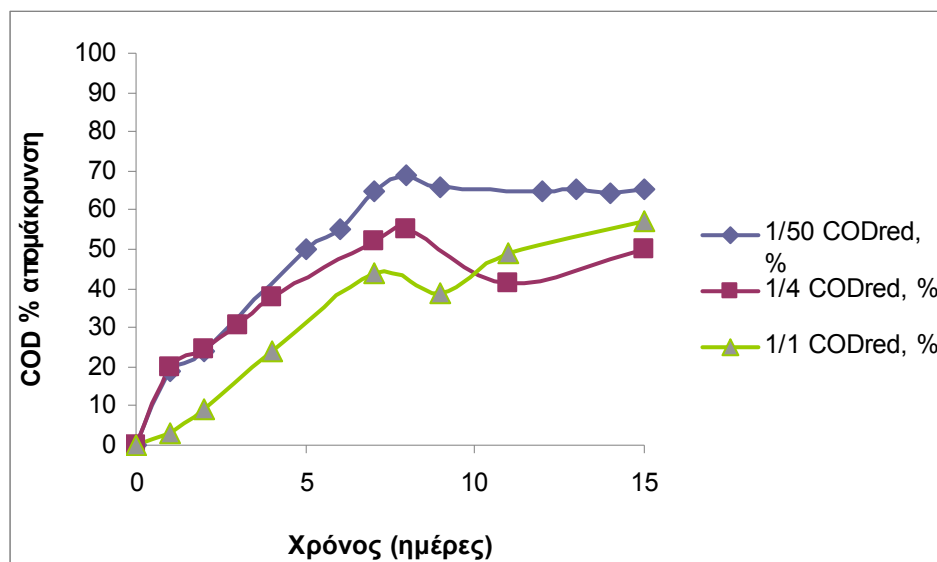
1.Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του αποβλήτου ελαιοτριβείου

Στην πρώτη πειραματική σειρά μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του αποβλήτου ελαιοτριβείου, στο ρυθμό βιοαποδόμησής του, καθώς και στο βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου του. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι κύριες παράμετροι σε βιοαντιδραστήρα και απόβλητο, για την πραγματοποίηση της πρώτης πειραματικής σειράς.

Πίνακας 5.1- Κύριες παράμετροι βιοαντιδραστήρα και αποβλήτου

1 ^η σειρά πειραμάτων	Αραίωση αποβλήτου	Περιεκτικότητα % σε ενεργό ιλύ	Αέρας (L/min)	Ανάδευση (rpm)
1 ^ο πείραμα	1/50	5%	1,5	300
2 ^ο πείραμα	1/4	5%	1,5	300
3 ^ο πείραμα	1/1	5%	1,5	300

Η πρώτη παράμετρος αξιολόγησης της αποδόμησης του αποβλήτου είναι το COD και παρακάτω παρουσιάζεται η % απομάκρυνσή του με το χρόνο.



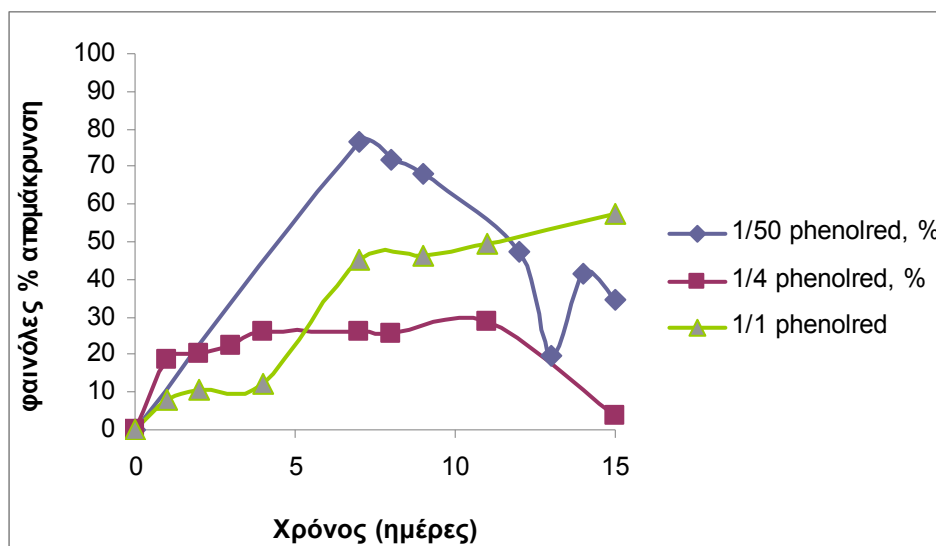
Διάγραμμα 5.1: % Απομάκρυνση του COD συναρτήσει του χρόνου κατά την αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με αρχικό COD 40000mg/L και χρήση 5% ενεργού ιλύος.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, ο ρυθμός απομάκρυνσης του COD για το 1^ο πείραμα, είναι αυξητικός μέχρι την 8^η ημέρα, όπου παρατηρείται και το μέγιστο στην απομάκρυνση του COD, με ποσοστό 69%. Από εκεί και έπειτα φαίνεται ότι οι μικροοργανισμοί παύουν να βρίσκονται σε ενεργή φάση ή δεν έχουν δυνατότητα να διασπάσουν άλλα οργανικά μόρια, για την περαιτέρω βιοαποδόμηση του αποβλήτου και την ολοκλήρωση της οξειδωσης. Παρατηρείται από το διάγραμμα για το 2^ο πείραμα όπως και στο 1^ο ότι, η απομάκρυνση του COD συμβαίνει αυξητικά μέχρι την 8^η ημέρα, όπου παρατηρείται το μέγιστο της απομάκρυνσης με ποσοστό αυτή τη φορά 55%.

Το παραπάνω δείχνει ότι η δράση των μικροοργανισμών λαμβάνει χώρα, άσχετα με την αραιώση που έχει υποστεί το απόβλητο. Μάλιστα, φαίνεται ότι η δράση τους, όπως και στο πρώτο πείραμα, σταματά μετά την 8^η μέρα της διαδικασίας, δηλαδή βρίσκονται σε ενεργή φάση την ίδια χρονική περίοδο. Το ποσοστό απομάκρυνσης φαίνεται μειωμένο σε σχέση με την πρώτη αραιώση, και αυτό ίσως να οφείλεται στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οργανικά. Η διαφορά είναι της τάξης του 10%. Στο τρίτο πείραμα όπου το απόβλητο επεξεργάστηκε αναραιώτο η μέγιστη βιοαποδομησιμότητα παρατηρήθηκε την 15^η ημέρα με ποσοστό 56%. Φαίνεται ότι οι μικροοργανισμοί λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας του αποβλήτου σε οργανικό φορτίο χρειάστηκαν περισσότερο χρόνο για την μέγιστη δυνατή απομάκρυνση του COD, η οποία κυμαίνεται στα ίδια ποσοστά με το 2^ο πείραμα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων δεν έλαβε χώρα καμία ρύθμιση παραμέτρων, όπως το pH ή ο λόγος C/N, οι οποίοι θα μπορούσαν να βελτιώσουν την βιολογική δράση των μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση της απομάκρυνσης του COD και, κυρίως, την αύξηση του ποσοστού διάσπασης των φαινολικών ενώσεων, όπως έχουν δείξει οι H. El Hajjouji et al. σε σχετική δημοσίευση για την βελτιστοποίηση των συνθηκών της βιοαποδόμησης σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων [21].

Οι φαινολικές ενώσεις ευθύνονται κατά κύριο λόγο για την τοξικότητα των αποβλήτων που προέρχονται από τα ελαιοτριβεία. Η απομάκρυνσή τους σε σχέση με τον χρόνο παρουσιάζεται στο επόμενο διάγραμμα.



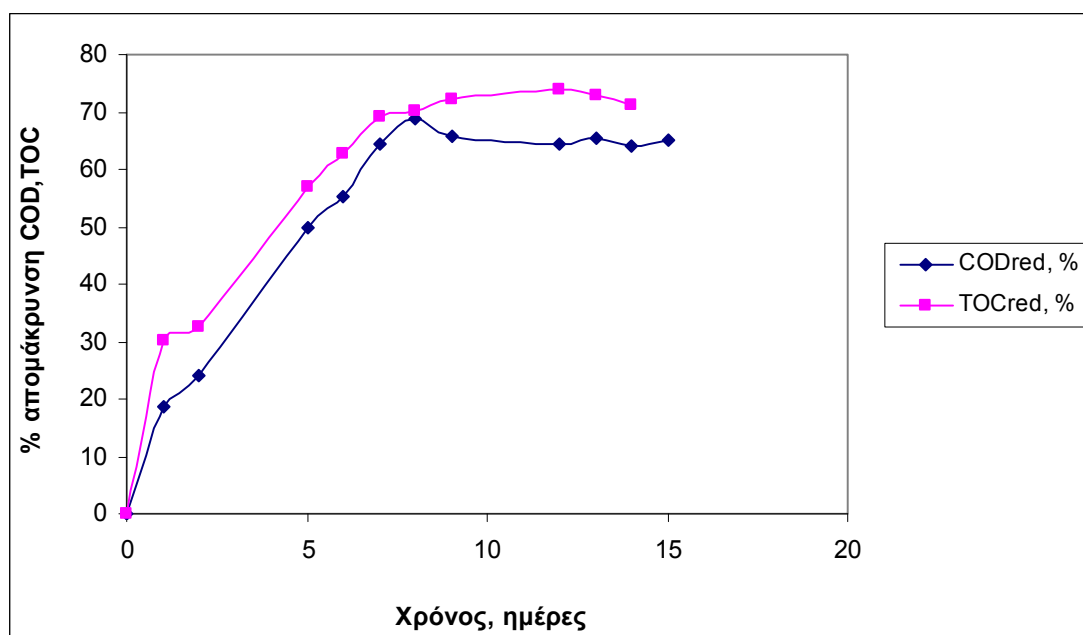
Διάγραμμα 5.2: % Απομάκρυνση των φαινολών συναρτήσει του χρόνου κατά την αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με αρχικό COD 40000mg/L και χρήση 5% ενεργού ιλύος.

Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μέγιστο ποσοστό διάσπασης των φαινολικών ενώσεων συμβαίνει την 7^η ημέρα του πρώτου πειράματος και είναι της τάξης του 77%. Όπως και στην περίπτωση του COD η δράση των μικροοργανισμών στάματα περίπου την 8^η ημέρα της διαδικασίας. Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την μέτρηση των φαινολών, και ειδικά τις τελευταίες ημέρες της πειραματικής διαδικασίας, παρατηρήθηκε αύξηση στην συγκέντρωσή τους, και αυτό διότι ο όγκος του υδάτινου μέρους στο δοχείο μειώθηκε λόγω εξάτμισης, με αποτέλεσμα την συμπύκνωση του αποβλήτου. Για τις πρώτες μέρες δεν λήφθηκαν μετρήσεις. Πρέπει να σημειωθεί ότι, ακόμα και με το παραμένον ποσοστό φαινολών, το απόβλητο βρίσκεται σε αρκετά τοξική κατάσταση και αυτό λόγω της υψηλής αρχικής συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων.

Για το 2^ο πείραμα το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών, αγγίζει τη μέγιστη τιμή του την 11^η ημέρα με ποσοστό απομάκρυνσης 29%. Όπως και για το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο, έτσι και για τις φαινόλες, παρατηρείται μείωση στο ποσοστό απομάκρυνσης σε σχέση με το πρώτο πείραμα. Η μείωση αυτή, εκτός λόγω αλλαγής της αραίωσης, μπορεί να οφείλεται και στην αρχική συγκέντρωση πολυφαινολών που περιείχε το απόβλητο σε σχέση με το

πρώτο. Αν και, το υγρό απόβλητο πάρθηκε από το ίδιο ελαιοτριβείο και την ίδια χρονική περίοδο, οπότε κατά πάσα πιθανότητα η αρχική συγκέντρωση σε φαινόλες είναι η ίδια. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι οι μετρήσεις που λήφθηκαν για τον προσδιορισμό των φαινολών, δεν βρίσκονται στο επιθυμητό εύρος τιμών, μεταξύ (0,1), στο οποίο οι μετρήσεις θεωρούνται αξιόπιστες για το συγκεκριμένο μηχάνημα που πάρθηκαν. Γι' αυτό το λόγο ίσως στο 2^ο πείραμα το ποσοστό απομάκρυνσης για τις φαινόλες διαφέρει, αρκετά, από το 1^ο. Τέλος, στο τρίτο πείραμα αναλογικά με το COD, το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης για τις φαινόλες παρατηρήθηκε την 15^η ημέρα με τιμή 56%.

Μια ακόμη σημαντική μέτρηση που πραγματοποιήθηκε είναι αυτή του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα σε σχέση με το χρόνο για το πρώτο πείραμα παρουσιάζεται παρακάτω.

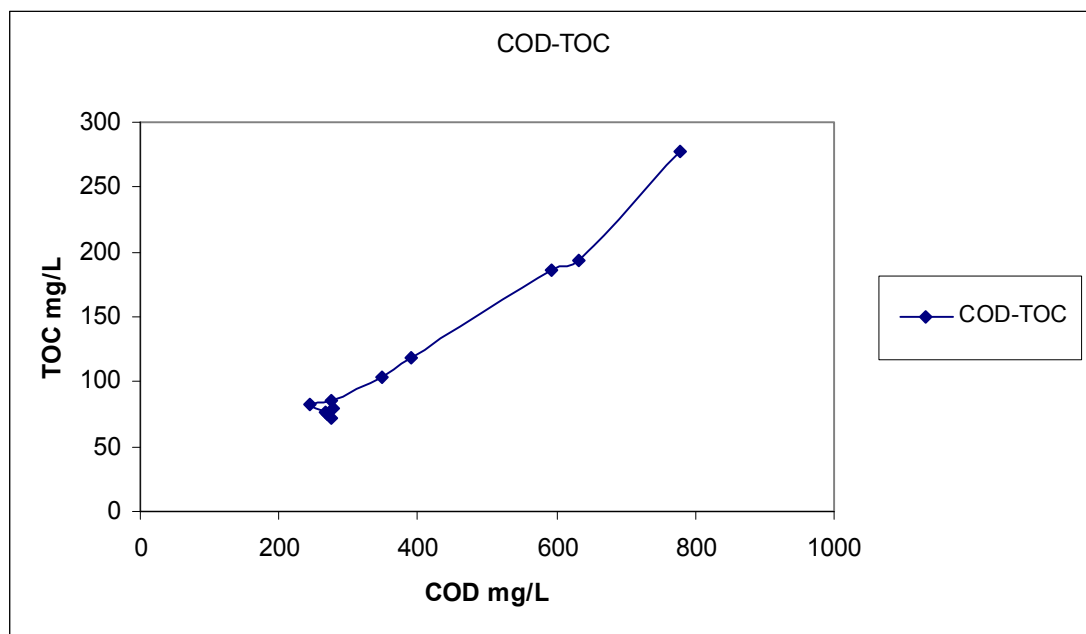


Διάγραμμα 5.3: % Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα συναρτήσει του χρόνου.

Παρατηρείται από το διάγραμμα, ότι το μέγιστο της απομάκρυνσης του TOC συμβαίνει την 13^η ημέρα και φτάνει το 74%. Φαίνεται επίσης μια αναλογία στα ποσοστά απομάκρυνσης COD και TOC. Για τα επόμενα δύο πειράματα οι παρατηρήσεις είναι όμοιες. Έχουν την ίδια αναλογία μείωσης στο ποσοστό απομάκρυνσης του TOC, σε σχέση με το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο. Στο δεύτερο πείραμα το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης για το TOC συμβαίνει την 8^η ημέρα, όπως και για το COD, και έχει τιμή 69%, ενώ στο τρίτο το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης για τον ολικό οργανικό άνθρακα είναι 53% και παρατηρείται την 9^η ημέρα.

Η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα σε συνδυασμό με το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο μας δίνει πληροφορίες για το πως τείνει να πραγματοποιηθεί η οξείδωση.

Στο επόμενο διάγραμμα φαίνεται εάν η οξείδωση που συμβαίνει είναι κατά κύριο λόγο ολική ή μερική ή συμβαίνουν και οι δύο περιπτώσεις.



Διάγραμμα 5.4: Διάγραμμα COD-TOC για το πρώτο πείραμα

Το διάγραμμα δείχνει ότι η οξείδωση που λαμβάνει χώρα, είναι κατά κύριο λόγο ολική, δηλαδή οι μικροοργανισμοί έχουν την τάση να

βιοαποδομούν πλήρως κάποιο ποσοστό του οργανικού φορτίου, ενώ στο υπόλοιπο έχουν καμία ή ελάχιστη επίδραση.

Σε πραγματικές συνθήκες, μια τέτοια αραιώση του 1/50 των υγρών αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία καθίσταται πρακτικά αδύνατη, διότι θα χρειαζόταν τεράστιες ποσότητες νερού για την αραιώση τόνων αποβλήτου. Μια λύση, που έχει προταθεί είναι η χρησιμοποίηση της εκροής των βιολογικών καθαρισμών, για την πραγματοποίηση της επιθυμητής αραιώσης. Αυτή η λύση όμως, δεν μπορεί να εφαρμοστεί για όλη την ποσότητα των αποβλήτων, αφενώς, και αφετέρου είναι λύση εφαρμόσιμη σε ειδικές περιπτώσεις, καθώς η πλειονότητα των ελαιοτριβείων βρίσκεται διάσπαρτη στον Ελλαδικό χώρο. Ένα ακόμα μεγάλο πρόβλημα, το οποίο εμποδίζει τη διάθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείων στους βιολογικούς σταθμούς, εκτός του υψηλού οργανικού φορτίου, είναι η τοξικότητά του, η οποία οφείλεται στη μεγάλη περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις, οι οποίες του προσδίδουν και το χαρακτηριστικό χρώμα. Το γεγονός ότι οι μικροοργανισμοί δραστηριοποιούνται σε ικανοποιητικά ποσοστά, αποδομώντας το απόβλητο χωρίς να χρειάζονται μεγάλη αραιώση, όπως φαίνεται από το δεύτερο και το τρίτο πείραμα, δίνει μια πρώτη εντύπωση ότι η μέθοδος της αερόβιας αποδόμησης με τη χρήση ενεργού ιλύος μπορεί να βρει εφαρμογή σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων, αρκεί να κατασκευαστεί εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού κυρίως για αυτό το σκοπό. Χρειάζονται ίσως και κάποια βελτιωτικά στοιχεία για την πλήρη εξυγίανση του αποβλήτου και να ληφθούν υπόψη και άλλες παράμετροι, και κυρίως ο συντελεστής κόστους-απόδοσης. Στη συνέχεια αναλύονται απόβλητα ελαιοτριβείων, τα οποία δεν υπέστησαν αραιώση, άλλαζε όμως η περιεκτικότητα σε ενεργό ιλύ, για μια πληρέστερη εικόνα της αερόβιας αποδόμησης με τη χρήση ενεργού ιλύος στα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων.

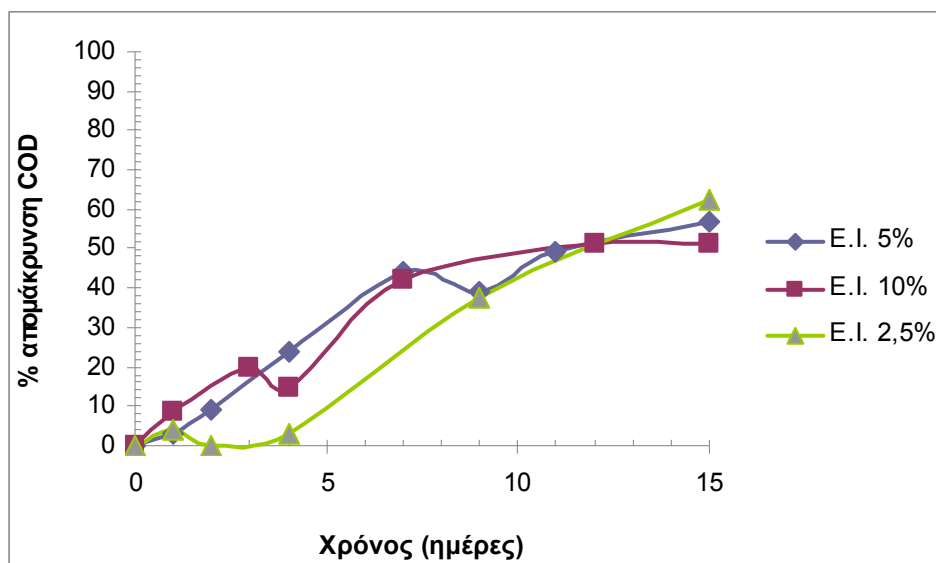
2.Επίδραση της συγκέντρωσης ενεργού ιλύος

Η δεύτερη πειραματική σειρά, που πραγματοποιήθηκε στο βιοαντιδραστήρα BIOFLO 110, έγινε χωρίς αραίωση του αποβλήτου. Η παράμετρος, η οποία άλλαζε, ήταν η περιεκτικότητα σε ενεργό ιλύ. Αφενώς για να μελετηθεί η απόδοση της βιοαποδόμησης σε αναραιώτο απόβλητο, και αφετέρου να εξεταστεί το κατά πόσο η αλλαγή της ποσότητας της ενεργού ιλύος, αλλάζει την απόδοση της βιοαποδόμησης. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι κύριες ρυθμίσεις των παραμέτρων για τη δεύτερη πειραματική σειρά.

Πίνακας 5.2-ρυθμίσεις παραμέτρων 2^{ης} πειραματικής σειράς

2 ^η σειρά πειραμάτων	Αραίωση αποβλήτου	Περιεκτικότητα% σε ενεργό ιλύ	Αέρας (L/min)	Ανάδευση (rpm)
1 ^ο πείραμα	1/1	5%	1,5	300
2 ^ο πείραμα	1/1	10%	1,5	300
3 ^ο πείραμα	1/1	2,5%	1,5	300

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα της επί τοις εκατό απομάκρυνσης για το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο.



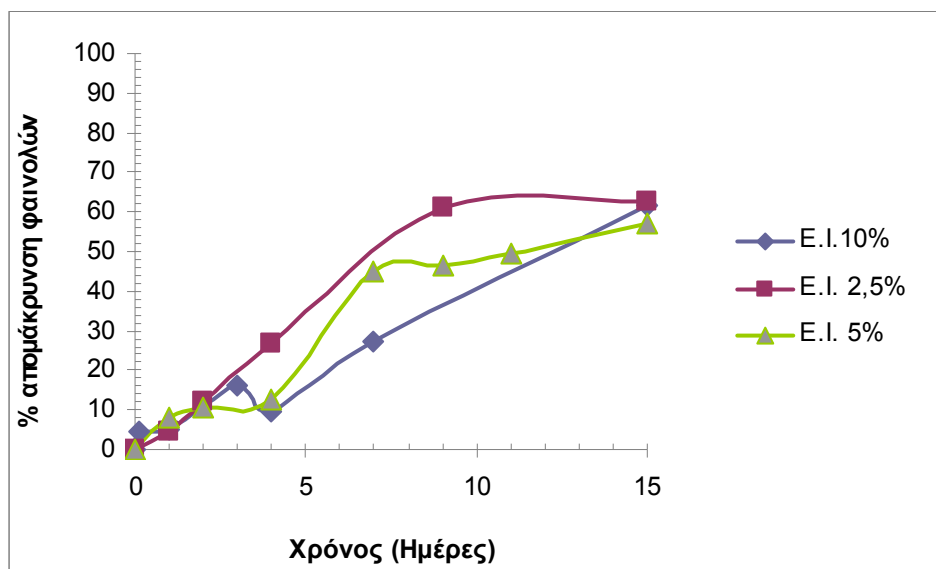
Διάγραμμα 5.5: % Απομάκρυνση του COD συναρτήσει του χρόνου κατά την αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιολιτριβείου με αρχικό COD 40000mg/L και χρήση 5%,10%και 2,5% ενεργού ιλύος. (E.I.=ενεργός ιλύς)

Τα μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης για το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο, όπως φαίνονται από τα διαγράμματα είναι αντίστοιχα 56%, 51% και 62%. Η βιοαποδόμηση και για τις τρεις περιπτώσεις αυξάνεται μέχρι το πέρας των πειραμάτων, όπου παρατηρείται και το μέγιστο της απομάκρυνσης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι μικροοργανισμοί αποδομούν το οργανικό φορτίο στον ίδιο περίπου βαθμό,άσχετα με την ποσότητα που περιέχονται στο απόβλητο. Αυτό δείχνει ότι η βέλτιστη βιοαποδόμηση πραγματοποιήθηκε στο τρίτο πείραμα με ποσοστό ενεργού ιλύος 2,5% επί του συνολικού όγκου, αφού χρειάστηκε τη μικρότερη ποσότητα και έδωσε το μέγιστο αποτέλεσμα.

Από την πρώτη πειραματική σειρά, όπου μελετήθηκε η βιοαποδόμηση του αποβλήτου μετά από αραιώσεις, φαίνεται ότι το ποσοστό της μέγιστης αποδόμησης λαμβάνει χώρα στις πρώτες 8 ημέρες, ενώ στα πειράματα με αναραίωτο το απόβλητο με το πέρας των 15 ημερών παρατηρείται το μέγιστο αυτής. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό του ότι η οξείδωση που λαμβάνει χώρα είναι κυρίως ολική, δείχνει ότι οι μικροοργανισμοί, αφενώς στα

πειράματα με αραιωμένο το απόβλητο βιοαποδομούν πιο γρήγορα το οργανικό φορτίο, όπου η συγκέντρωση είναι μικρότερη και αφετέρου, δρουν σε συγκεκριμένο ποσοστό οργανικού φορτίου το οποίο, αν βιοαποδομήσουν σταματά η δράση τους, και όχι αναγκαστικά λόγω θανάτου τους. Ίσως σε κάποια οργανικά μόρια του αποβλήτου, οι μικροοργανισμοί να έχουν καμία ή ελάχιστη επίδραση.

Έχει αναφερθεί ότι ελέγχοντας κάποιες παραμέτρους του συστήματος μπορεί να βελτιστοποιηθεί η βιοαποδόμηση, και κυρίως η οξείδωση των φαινολικών ενώσεων, κάνοντας πιο ενεργούς τους μικροοργανισμούς. Στα παρόντα πειράματα δεν έγινε κάποια βελτιστοποίηση του συστήματος, μελετήθηκε η οξείδωση των φαινολικών ενώσεων, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στην τοξικότητα του αποβλήτου, στις αρχικές συνθήκες που βρίσκονται ενεργός ιλύς και απόβλητο, σε ένα σύστημα αερόβιας βιοαποδόμησης. Τα αποτελέσματα απομάκρυνσης για τις φαινόλες παρουσιάζονται παρακάτω.



Διάγραμμα 5.6: % Απομάκρυνση των φαινολών συναρτήσεϊ του χρόνου κατά την αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με αρχικό COD 40000mg/L και χρήση 5%,10% και 2,5% ενεργού ιλύος. (E.I.=ενεργός ιλύς)

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα, τα ποσοστά απομάκρυνσης των φαινολικών ενώσεων συμβαδίζουν, με τα ποσοστά απομάκρυνσης για το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο, δηλαδή παρατηρείται μια αυξητική τάση απομάκρυνσης μέχρι το τέλος των 15 ημερών, όπου μετριέται η μέγιστη βιοαποδόμηση των φαινολών. Έτσι, τα αποτελέσματα για τη μέγιστη αποδόμηση των φαινολών είναι 53%, 61% και 62% για τα πειράματα με περιεκτικότητα σε ενεργό ιλύ 5%, 10% και 2,5% αντίστοιχα.

Η αποδόμηση των φαινολών πλησιάζει το μέγιστο ποσοστό που παρατηρήθηκε στις πειραματικές σειρές με αραιωμένο το απόβλητο, απλώς όπως συμβαίνει και με το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο, λόγω μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε οργανικά, η βιοαποδόμηση που δύναται να πραγματοποιηθεί από τους μικροοργανισμούς χρειάζεται περισσότερο χρόνο. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα τις πρώτες μέρες της διαδικασίας οι ρυθμοί αποδόμησης προχωρούν με αργό ρυθμό, από την 7^η ημέρα και μετά όμως, παρατηρείται μια αύξηση στο ρυθμό απομάκρυνσης, μέχρι την 15^η ημέρα που παρατηρείται το μέγιστο, σε αντίθεση με το αραιωμένο απόβλητο, όπου στην 8^η ημέρα η αποδόμηση έφτανε το μέγιστο.

Πρέπει να αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών, λόγω εξατμίσου του υδάτινου μέρους του μίγματος χρειάστηκε πριν από κάθε μέτρηση, συμπλήρωση του εξατμιζόμενου μέρους με απεσταγμένο νερό, έτσι ώστε να μην έχουμε αλλοίωση των μετρήσεων, λόγω αύξησης της συγκέντρωσης των οργανικών, τα οποία θεωρούνται μη πιητικές ενώσεις. Λάμβανε χώρα λοιπόν, σταθεροποίηση του όγκου του μίγματος.

Και από τα αποτελέσματα των φαινολών, βγαίνει το συμπέρασμα ότι το βέλτιστο πείραμα, το οποίο πραγματοποιήθηκε, ήταν αυτό με περιεκτικότητα 2,5% σε ενεργό ιλύ, αφού έδωσε τα ίδια αποτελέσματα με τα άλλα, που είχαν μεγαλύτερη ποσότητα σε ενεργό ιλύ.

Για τα παραπάνω πειράματα μετρήθηκε επίσης και ο ολικός, οργανικός άνθρακας. Για κάθε ένα πείραμα πάρθηκαν μετρήσεις στην αρχή, στο τέλος, καθώς και δύο μετρήσεις ενδιάμεσα της χρονικής περιόδου των 15

ημερών. Τα αποτελέσματα του ποσοστού απομάκρυνσης και για τις τρία πειράματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 5.3: % απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα σε σχέση με το χρόνο

DAYS	TOC 5%	TOC 10%	TOC 2,5%
	ενεργός ιλύ %απομάκρυνση	ενεργός ιλύ %απομάκρυνση	ενεργός ιλύ %απομάκρυνση
0	0	0	0
4	51	10	14
9	53	63	36
15	45	54	59

Φαίνεται ότι η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα είναι ανάλογη με το ποσοστό απομάκρυνσης του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου για κάθε πείραμα ξεχωριστά, πράγμα που δείχνει, σε αντιστοιχία με την προηγούμενη πειραματική σειρά, ότι η οξείδωση που συμβαίνει είναι κυρίως ολική.

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων, γνωστά και ως «κατσιγαρος», αποτελούν μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα, και ιδιαίτερα στις χώρες τις Μεσογείου, οι οποίες είναι οι κύριες παράγωγοι λαδιού σε όλο τον κόσμο. Στην Ελλάδα, η κύρια λύση επεξεργασίας των αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία είναι η τοποθέτησή τους σε δεξαμενές εξατμισοδιαπνοής, όπου το απόβλητο αφήνεται μέχρι εξάτμισης του υγρού μέρους και τη δημιουργία «κρούστας» από τα στερεά υπολείμματα. Στη συνέχεια το στερεό υπόλειμμα μεταφέρεται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Υπάρχουν δύο προβλήματα με τη μέθοδο των δεξαμενών. Πρώτον, η πιθανότητα ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα, λόγω ανεπαρκούς κατασκευής του υποστρώματος της δεξαμενής ή ελλιπούς συντήρησης και δεύτερον οι οσμές, οι οποίες κάνουν αισθητή την

παρουσία τους κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της εξάτμισης. Επίσης, επιβαρύνονται σε μεγάλο βαθμό και οι χώροι υγειονομικής ταφής.

Αναφέρθηκε στη πρώτη πειραματική σειρά ότι, αραίωση του αποβλήτου και τοποθέτηση του σε βιολογικό σταθμό, με στόχο την αποδόμηση του οργανικού φορτίου είναι μία λύση με μεγάλες τεχνικές δυσκολίες. Τα παρόντα αποτελέσματα δείχνουν ότι το απόβλητο μπορεί να αποδομηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό, χωρίς την αραίωσή του. Βέβαια, χρειάζεται η δημιουργία εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού αποκλειστικά για αυτό το σκοπό, καθώς και συνδυασμός επιμέρους μεθόδων για την πλήρη εξυγίανση του αποβλήτου και ίσως για τη χρησιμοποίηση κάποιων ουσιών, όπως οι πολυφαινολικές ενώσεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται στη συντήρηση των τροφών και στα καλλυντικά. Μια λύση, η οποία είναι πιο φιλική για το περιβάλλον σε σχέση με τις λίμνες εξατμισοδιαπνοής. Εκτός όμως του υψηλού κόστους κατασκευής των εγκαταστάσεων, στον Ελλαδικό χώρο υπάρχει και πρόβλημα στο ότι, τα ελαιοτριβεία δεν βρίσκονται σε κοντινές αποστάσεις μεταξύ τους και έτσι εμποδίζεται η κατασκευή μιας μονάδας, που θα εξυπηρετεί όλα τα ελαιοτριβεία. Για αυτούς τους λόγους προς το παρόν προτιμούνται οι λίμνες εξατμισοδιαπνοής για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων.

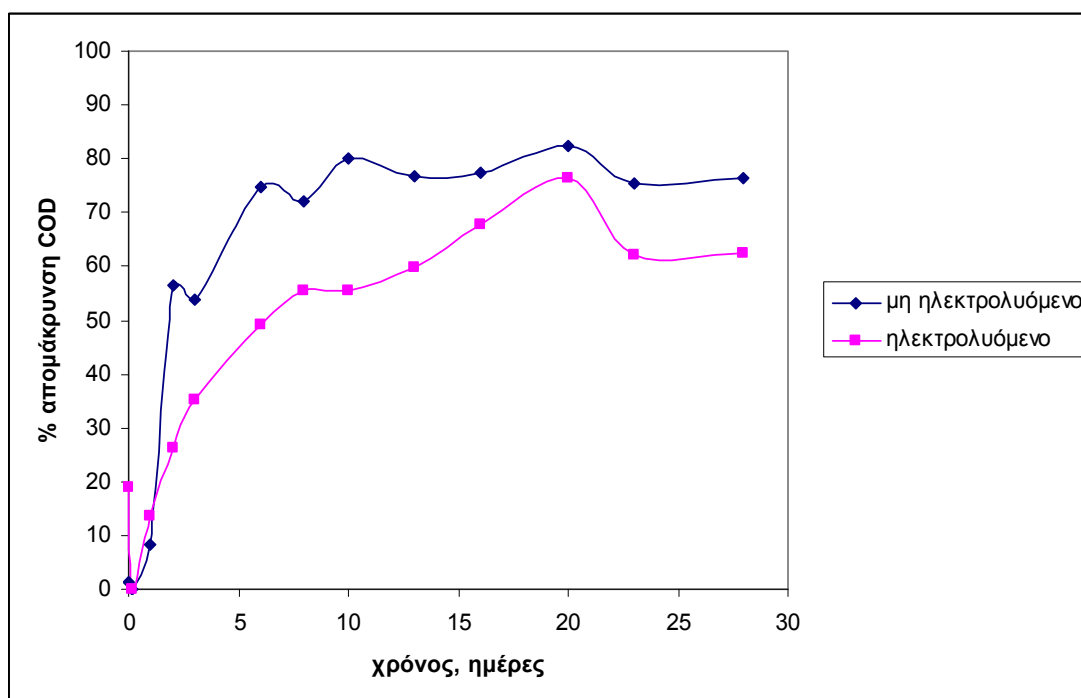
Πειραματική σειρά Zahn-Wellens

Η παρούσα πειραματική σειρά πραγματοποιήθηκε βάσει του πειραματικού πρωτοκόλλου Zahn-Wellens, το οποίο έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Συνοπτικά αναφέρεται ότι, τοποθετήθηκαν δείγματα σε ένα σύστημα συνεχούς αερισμού και ανάδευσης, παρουσία ενεργού ιλός και θρεπτικών, για τη μελέτη κυρίως του βαθμού βιοαποδόμησης δειγμάτων, τα οποία προεπεξεργάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξειδωσης.

Για τα μίγματα του πειραματικού πρωτοκόλου Zahn-Wellens απαιτείται το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο να βρίσκεται σε τιμές μεταξύ των 0 έως 1000 mg/l. Τα πρώτα δύο μίγματα εκτός του τυφλού είχαν αρχικό COD περίπου ίσο με 5000mg/l, οπότε χρειάστηκε αραιώση της τάξης του 1/6, για να προσεγγιστεί το επιθυμητό όριο. Το ένα από τα δύο πρώτα μίγματα είχε προεπεξεργαστεί με ηλεκτρόλυση στα 20 Amperes για 7 ώρες, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο ανόδου Boron Doped Diamond (BDD) και προσθήκη ηλεκτρολύτη Na_2SO_4 , και έτσι το αρχικό COD μετρήθηκε 489 mg/l, σαφώς μικρότερο από το μίγμα, το οποίο δεν υφίσταντο τέτοια προεπεξεργασία και το αρχικό του COD μετρήθηκε 929 mg/l μετά την αραιώση. Για τα επόμενα δύο μίγματα οι συνθήκες που άλλαξαν, είναι το αρχικό τους COD, το οποίο ισούται περίπου με 10000 mg/l, οπότε χρειάστηκε αραιώση 1/13 για να προσεγγιστεί το επιθυμητό εύρος τιμών 0 έως 1000 mg/l. Για το μίγμα που προεπεξεργάστηκε με ηλεκτρόλυση το αρχικό COD μετρήθηκε 659 mg/l μετά την αραιώση, και για το μη ηλεκτρολυόμενο το αρχικό COD μετρήθηκε 995 mg/l. Η παροχή αέρα ορίστηκε στο 1,5 l/min, η ανάδευση στα 120 rpm, η ενεργός ιλύς τοποθετήθηκε στα μίγματα και η ποσότητά της για όλα τα δοχεία ήταν 1gr επί ξηρού. Πριν από κάθε δειγματοληψία, εκτός της αρχικής, γινόταν συμπλήρωση με απεσταγμένο νερό, για να διατηρηθεί ο όγκος του μίγματος σε σταθερό επίπεδο, αφού λάμβανε χώρα εξάτμιση του υδάτινου μέρους, η οποία θα είχε σαν αποτέλεσμα αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών, τα οποία είναι μη

πητικές ενώσεις και αλλοίωση της μέτρησης του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης για τα δύο πρώτα μίγματα με αρχικό COD περίπου ίσο με 5000 mg/l, εκ των οποίων το ένα προεπεξεργάστηκε με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης.

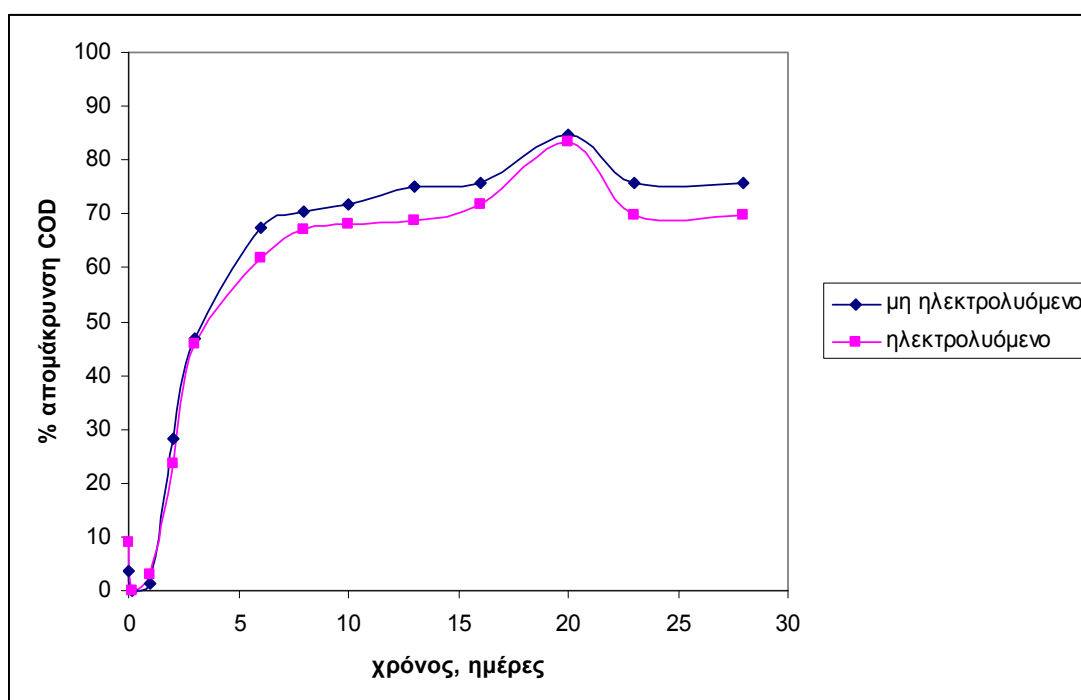


Διάγραμμα 5.7: % Απομάκρυνση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου κατά την αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με αρχικό COD 5000mg/l.

Οι ρυθμοί βιοαποδόμησης που παρουσιάζονται στο διάγραμμα, φαίνονται σχεδόν όμοιοι. Μάλιστα παρουσιάζουν τη μέγιστη βιοαποδομησιμότητα την ίδια μέρα με ποσοστό 82% για το μη ηλεκτρολυόμενο και 76% για το μίγμα, που είχε προεπεξεργαστεί με ηλεκτρόλυση. Το μέγιστο ποσοστό για το προεπεξεργασμένο δείγμα φαίνεται να ξεφεύγει λίγο από τις γειτονικές τιμές του, και αυτό ίσως γιατί κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, μετά την προσθήκη απεσταγμένου νερού για την κάλυψη του εξατμιζόμενου υδάτινου μέρους, χρειαζόταν περισσότερο

χρόνο στην ανάδευση, για να γίνει ομοιογενές το μίγμα και να μετρηθούν όλα τα οργανικά. Παρατηρείται ότι η ελάχιστη τιμή για το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο και για τα δύο μίγματα, μετρήθηκε περίπου η ίδια οπότε μπορεί να βγει το συμπέρασμα, ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση σαν προεπεξεργασία δεν βοήθησε τους μικροοργανισμούς να πραγματοποιήσουν περαιτέρω διάσπαση του οργανικού φορτίου, όπως αναμενόταν. Φαίνεται λοιπόν, ότι ακόμα και με 7 ώρες ηλεκτρόλυση ως προεπεξεργασία, οι μικροοργανισμοί βιοαποδομούν το οργανικό φορτίο μέχρι ενός συγκεκριμένου σημείου. Γι' αυτό το λόγο και η απόδοση του μη ηλεκτρολυόμενου μίγματος κυμαίνεται σε μεγαλύτερα ποσοστά, αφού οι μικροοργανισμοί είχαν να διασπάσουν περισσότερο αρχικό, οργανικό φορτίο.

Το διάγραμμα με τα ποσοστά αποδόμησης για τα επόμενα δύο μίγματα με αρχικό COD 10000 mg/l περίπου, εκ των οποίων το ένα προεπεξεργάστηκε με ηλεκτρόλυση, παρουσιάζεται παρακάτω.



Διάγραμμα 5.8: % Απομάκρυνση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου κατά την αερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με αρχικό COD 10000mg/l.

Παρατηρούνται για αυτό το ζευγάρι μιγμάτων πολλές ομοιότητες με το προηγούμενο. Η απόδοση βιοαποδόμησης για το προεπεξεργασμένο μίγμα αυτού του ζευγαριού, φαίνεται να είναι ελαφρώς αυξημένη με τιμή 83%, ενώ η τιμή της μέγιστης αποδόμησης για το μη ηλεκτρολυόμενο είναι σχεδόν η ίδια με το αντίστοιχο παραπάνω, με τιμή 84%. Οι μέγιστες τιμές και για τα δύο διαγράμματα προκύπτει ότι συμβαίνουν την 20^η ημέρα της διαδικασίας. Σε εκείνη τη συγκεκριμένη δειγματοληψία, λόγω μεγάλης εξάτμισης και συμπλήρωσης ίσης ποσότητας με απεσταγμένο, χρειαζόταν όπως προαναφέρθηκε περισσότερη ανάδευση, για την μέτρηση όλων των οργανικών. Γι, αυτό ίσως οι τιμές να ξεφεύγουν σε μικρό βαθμό ποσοτικά από τις γειτονικές τους. Το γεγονός τούτο δεν εμποδίζει στο να βγει το συμπέρασμα ότι 7 ώρες ηλεκτρόλυση σαν προεπεξεργασία, τελικώς, δεν οδηγεί σε περαιτέρω διάσπαση του οργανικού φορτίου για ένα σύστημα αερόβιας βιοαποδόμησης με τη χρήση ενεργού ιλύος. Ίσως εάν η μέθοδος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης εφαρμοστεί μετά την αερόβια αποδόμηση, να δώσει καλύτερα αποτελέσματα ο συνδυασμός των δύο μεθόδων ή ακόμα, εάν η ηλεκτροχημική οξείδωση εφαρμοστεί περισσότερες ώρες σαν προεπεξεργασία και διασπαστούν σε μεγαλύτερο ποσοστό οι φαινολικές ενώσεις, οι οποίες λόγω της τοξικότητάς τους εμποδίζουν τις διεργασίες αποδόμησης.

Μέτρηση τοξικότητας

Η τοξικότητα μετρήθηκε ενδεικτικά για το πρώτο και τρίτο πείραμα της δεύτερης πειραματικής σειράς. Τα δείγματα, των οποίων μετρήθηκε η τοξικότητα ήταν το αρχικό που είναι όμοιο και για τα δύο (αναραιώτο, ανεπεξέργαστο απόβλητο), καθώς και τα τελικά δείγματα των παραπάνω πειραμάτων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.4: Υπολογισμός δεικτών τοξικότητας

	EC50	EC20
Αρχικό (αναραιώτο) 2^{ης} πειραματικής σειράς	0,217%	0,029%
Τελικό 1^ο πειράματος (5% ενεργός ιλύς)	1,57%	0,486%
Τελικό 3^ο πειράματος (2,5% ενεργός ιλύς)	4,469%	0,328%

Από τα αποτελέσματα των δεικτών τοξικότητας φαίνεται ότι τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων είναι πολύ τοξικές ενώσεις. Μάλιστα, ακόμη και μετά την απομάκρυνση υψηλού ποσοστού φαινολικών ενώσεων παρατηρείται υψηλή τοξικότητα, πράγμα που δείχνει ότι οι φαινολικές ενώσεις ακόμα και με υψηλή διάσπαση των μορίων τους διατηρούν τοξικό χαρακτήρα.

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα και προτάσεις

- Στην πρώτη πειραματική σειρά, κατά την οποία το απόβλητο μελετήθηκε μετά από αραιώσεις, τα ποσοστά απομάκρυνσης για το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο και για τις φαινολικές ενώσεις κυμάνθηκαν σε υψηλά επίπεδα. Ιδιαίτερα στο πρώτο πείραμα με αραιώση 1/50, τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν 69% και 77%, αντίστοιχα για COD και φαινόλες. Η απομάκρυνση του COD για το πείραμα με αραιώση 1/4 ήταν 55%, αποτέλεσμα που δείχνει την αποτελεσματικότητα της αερόβιας βιοαποδόμησης σε πυκνότερο απόβλητο ελαιοτριβείου.
- Στην δεύτερη πειραματική σειρά το απόβλητο επεξεργάστηκε αναραιώτο, με διαφορετικές συγκεντρώσεις ενεργού ιλύος. Τα ποσοστά απομάκρυνσης για COD και φαινόλες κυμάνθηκαν και για τα τρία πειράματα της σειράς στα ίδια επίπεδα (κοντά στο 60%), αποτέλεσμα που επιβεβαιώνει την σταθερή δράση των μικροοργανισμών ανεξαρτήτου αραιώσης και περιεκτικότητας του αποβλήτου σε ενεργό ιλό.
- Στην πειραματική σειρά Zahn-Wellens εξετάστηκαν απόβλητα, τα οποία είχαν προεπεξεργαστεί με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης δίπλα σε απόβλητα ίδιου αρχικού COD, τα οποία δεν υπέστησαν προεπεξεργασία. Τα ποσοστά απομάκρυνσης για το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο κυμάνθηκαν σε υψηλότερα επίπεδα από τις προηγούμενες σειρές (κοντά στο 80%), αφενώς λόγω προεπεξεργασίας και αφετέρου λόγω καλύτερων συνθηκών (θρεπτικές ουσίες για τους μικροοργανισμούς, μεγαλύτερη διάρκεια παραμονής του αποβλήτου στην αερόβια επεξεργασία). Τελικώς όμως, προεπεξεργασμένο απόβλητο και μη προεπεξεργασμένο έφτασαν στο ίδιο περίπου ποσοστό απομάκρυνσης του COD. Ίσως

με περισσότερη ώρα στην προεπεξεργασία ή η ηλεκτροχημική οξείδωση να λάβει χώρα μετά την αερόβια αποδόμηση, ο συνδυασμός των δύο μεθόδων να έχει καλύτερα αποτελέσματα.

Είναι γνωστό ότι τα απόβλητα των ελαιοτριβείων δεν μπορούν να αναμιχθούν με τα αστικά απόβλητα για προεπεξεργασία σε εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού, λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου και τοξικότητας. Αραιώση σε μεγάλα επίπεδα είναι μία λύση δύσκολη στην πράξη και εφαρμόσιμη μόνο σε ειδικές περιπτώσεις. Τα πειράματα απέδειξαν ότι το απόβλητο μπορεί να επεξεργαστεί αναραιώτο ή με μικρές αραιώσεις σε ικανοποιητικό βαθμό, αρκεί να δημιουργηθούν εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού κυρίως για αυτό το σκοπό, σε συνδυασμό με επιμέρους μεθόδους για την πλήρη εξυγίανση του αποβλήτου.

Βιβλιογραφία

1. Στεφανουδάκη - Κατζουράκη Ε., και Κουτσαυτάκης Α., (1994), « Διαχείριση Αποβλήτων Ελαιουργείων », Πρακτικά διεθνούς διημερίδας, Γεωτεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος.
2. Καραγεώργος Π., « Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση όζον», (2005), Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
3. Vlyssides A. G., Bouranis D. L., Loizidou M., Karvouni G., (1996), «Study of a demonstration plant for the co-composting of olive-oil-processing wastewater and solid residue», *Bioresource Technology*, 56, 187-193.
4. FAOSTAT Database, 2002 (<http://apps.fao.org>)
5. Vlyssides A. G., Loizides M., Karlis P. K.,(2004), «Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by - products», *Journal of Cleaner Production*, 12, 603 - 611.
6. Cabrera F., López R., Martínez-Bordiú A., Dupuy de Lome E. & J.M. Murillo, (1996), «Land treatment of olive oil mill wastewater», *Int. Biodeterioration & Biodegradation*, 38, 215-225.
7. Lesage - Meessen L., Navarro D., Maunier S., Sigoillot J - C., Lorquin J., Dellattre M., Simon J - L., Asther M., Labat M., (2001), « Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems», *Food Chemistry*, 75, 501 - 507.
8. Paixão S.M., Mendonça E., Picado A. & Anselmo A.M., 1999. Acute toxicity evaluation of Olive Mill Wastewaters: A comparative study of three aquatic organisms. *Inc. Environ. Toxicol.* 14: 263-269.
9. Fiorentino A., Gentili A., Isidori M., Monaco P., Nardelli A., Parrella A. & F. Temussi, 2003. Environmental effects caused by olive mill

wastewaters: Toxicity comparison of low-molecular weight phenol components. *J. Agric. Food Chem.* 51: 1005-1009.

10. Paredes M.J., Monteoliva-Sánchez M., Moreno E., Pérez J.D., Ramos-Cormezana A. & Martínez J., 1986. Effect of wastewaters from olive mill extraction plants on the bacterial population of soil. *Chemosphere* 15: 659-664.
11. Della Greca M., Monaco P., Pinto G., Pollio A., Previtiera L. & Temussi F., 2001. Phytotoxicity of low-molecular-weight phenols from olive mill waste waters. *Bull. Environ. Toxicology* 67 (3): 352-359.
12. Rozzi A. & F. Malpei, 1996. Treatment and disposal of olive mill effluents. *Int. Biodeterioration & Biodegradation* 38: 135-144.
13. Mascolo, A., Cucurachi, A., Di Giovacchino L., & Ranalli, A. (1990). Disposal of waste water from olive oil production, by means of activated sludge plants for treatment of urban sewage. *Annali dell'Istituto Sperimentale per la Elaiotecnica*, 9-1981-1983, pub. 1990 (in Italian).
14. Velioglu, S.G., Curi, K., & Camillar, S.R. (1992). Activated sludge treatability of olive oil-bearing wastewater. *Water Res.*, 26 (10), 1415-1420. Verde Carmona, A., Gutierrez Gonzalez -Quijano, R., & Flores Lague, V. (1972). Hexane
15. Borja-Padilla, R., Alba-Mendoza, J., & Banks, C.J. (1995a). Activated sludge treatment of wash waters derived from the purification of virgin olive oil in a new manufacturing process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 64 (1), 25-30.
16. Σωτηρόπουλος Σ., (2004), «Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημικής Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων», Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
17. Βλυσσιδης Α., (2004), «Εφαρμογές Ηλεκτροχημικής Οξειδωσης στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων», Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

18. Israilides C. J., Vlyssides A. G., Mourafeti V. N., Karvouni G., (1997), «Olive oil wastewater with the use of an electrolysis system», *Bioresource Technology*, 61, 163-170.
19. OECD, Paris, 1981, Test Guideline 302 B, Decision of the Council C(81) 30 final.
20. Annex V C.9 Degradation: Chemical Oxygen Demand, Commission Directive 84/449/EEC, Official Journal of the European Communities, No L 251,19.9.1984.
21. H. EL Hajjouji et al. Optimisation of biodegradation for the treatment of olive mill wastewater, *Bioresource technology* 99 (2008) 5505-5510.
22. Κόττα Ευθυμία, «Ηλεκτρολυτική απομάκρυνση φαινολών από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου», (2005) Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
23. Α.Ι. Στάμου, Β' Έκδοση «Βιολογικός καθαρισμός αστικών αποβλήτων», Εκδόσεις Παπασωτηρίου.

