



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης  
“Περιβαλλοντική & Υγειονομική Μηχανική”

## Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση όζοντος



Πέτρος Δ. Καραγεώργος  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Επιβλέπων Καθηγητής: Ν.Καλογεράκης

Χανιά , Ιούνιος 2005

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Εισαγωγή	4
1.1 Παραγωγή ελαιολάδου	5
1.2 Διαδικασίες παραγωγής	6
1.2.1 Παραδοσιακά πιεστήρια	7
1.2.2 Ελαιουργεία τριών φάσεων	10
1.2.3 Ελαιουργεία δύο φάσεων	13
1.3 Διαφοροποίηση τεχνολογιών παραγωγής	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων	18
2.1 Γενικά	18
2.2 Σύσταση και ποιοτικά χαρακτηριστικά αποβλήτου	18
2.3 Φαινολικός χαρακτήρας αποβλήτων	20
2.4 Χρώμα αποβλήτου	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τη χρήση όζοντος	23
3.1 Ιδιότητες και χημική συμπεριφορά όζοντος	23
3.2 Παραγωγή του όζοντος	23
3.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χρήσης όζοντος	25
3.4 Μηχανισμοί δράσης όζοντος	26
3.5 Μεταφορά μάζας όζοντος	29

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Πειράματα – Μετρήσεις	31
4.1 Πειραματική διάταξη	31
4.2 Πειραματική διαδικασία	33
4.3 Χαρακτηρισμός αποβλήτων	34
4.4 Μέτρηση χημικά απαιτούμενου οξυγόνου	34
4.5 Ποσοτικό προσδιορισμός φαινολών (Μέθοδος Folin-Ciocalteu)	35
4.6 Μέτρηση απομάκρυνσης χρώματος	37
4.7 Μέτρηση οικοτοξικότητας	37
4.8 Χρωματογραφική ανάλυση- Μέθοδος μεθυλίωσης (derivatisation)	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - Αποτελέσματα και Σχολιασμός	39
5.1 Επίδραση της δόσης όζοντος	39
5.1.1 Απομάκρυνση φαινολών	39
5.1.2 Αποχρωματισμός	42
5.1.3 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο	45
5.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης αποβλήτου	47
5.2.1 Φαινόλες	47
5.2.2 Χρώμα	49
5.2.3 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο	51
5.3 Αποτελέσματα μέτρησης οικοτοξικότητας	53
5.4 Συσχέτιση οικοτοξικότητας με φαινόλες και COD	57
5.5 Αποτελέσματα αναλύσεων GC-MS	59

	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Συμπεράσματα – Προτάσεις	65
Βιβλιογραφία	68

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επεξεργασία των αποβλήτων ελαιουργείου με τη χρήση όζοντος. Τα εν λόγω απόβλητα ελήφθησαν από τις δεξαμενές εναπόθεσης αποβλήτων ελαιουργείων (εξατμισοδεξαμενές) και εισήχθησαν σε αντιδραστήρα στήλης φουσαλίδων (bubble column reactor) στον πυθμένα του οποίου εισάγεται αέριο μίγμα οξυγόνου και όζοντος μέσω κεραμικών διαχυτήρων και υπό μορφή φουσαλίδων. Το οξυγόνο τροφοδοτείται σε μια ειδική συσκευή παραγωγής όζοντος η οποία μετατρέπει ένα μέρος του οξυγόνου σε όζον και κατόπιν το αέριο αυτό μίγμα τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα ο οποίος ήδη περιέχει το υγρό απόβλητο. Για συγκεκριμένη παροχή τροφοδοσίας του καθαρού οξυγόνου και μεταβάλλοντας την ισχύ (variable output) του οζονιστήρα, μεταβάλλεται αντίστοιχα και η συγκέντρωση του όζοντος στο αέριο μίγμα όζοντος/οξυγόνου η οποία μπορεί να ποικίλει από 10 – 70 mg/L. Τα τοιχώματα του αντιδραστήρα είναι κατασκευασμένα από Plexiglass , η εσωτερική διάμετρος είναι ίση με 10.2 cm και το ύψος της στήλης 1,84 m ενώ ο όγκος ισούται με 15 L.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση δύο ειδών αποβλήτων, ενός που είχε αφεθεί στις δεξαμενές των ελαιοτριβείων για 6 μήνες μετά το τέλος της περιόδου παραγωγής ελαιολάδου και το οποίο είχε οργανικό φορτίο σε τιμές COD ίσες με 5200-5500 mg/L ( ονομάστηκε ως OMW1) και ενός άλλου που ελήφθη 1 μήνα πριν το τέλος της περιόδου παραγωγής (ονομάστηκε ως OMW2) και χαρακτηριζόταν από τιμές COD ίσες με 43500-44000 mg/L.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων μεταβλήθηκε τόσο η συγκέντρωση του COD της τροφοδοσίας(πραγματοποιώντας διαφορετικές αραιώσεις στα OMW1 και OMW2) όσο και η συγκέντρωση του όζοντος στο αέριο μίγμα οξυγόνου/όζοντος της τροφοδοσίας. Σε κάθε περίπτωση ελήφθησαν δείγματα του αποβλήτου σε τακτά χρονικά διαστήματα τα οποία μελετήθηκαν ως προς την ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος , την απομάκρυνση των πολυφαινόλων και την ελάττωση του COD. Σε ορισμένα από αυτά μετρήθηκε και η οικοτοξικότητα,

μέσω του δείκτη  $EC_{50}$  ,ενώ παράλληλα διεξήχθησαν και πειράματα αέριας χρωματογραφίας για την ταυτοποίηση ορισμένων οργανικών ενώσεων.

Σε γενικές γραμμές διαπιστώθηκε ότι η ελάττωση του χρώματος και των φαινολών ήταν συνεχής με την πάροδο του χρόνου και έφτασε σε ποσοστά της τάξεως 95% και 90% αντίστοιχα τόσο για το OMW1 όσο και για το OMW2. Αντίθετα για το COD η τελική απομάκρυνση καθίσταται αρκετά μικρότερη και κυμαίνεται στα 4 – 58% ανάλογα με το απόβλητο που εισήχθη στον αντιδραστήρα, την συγκέντρωση του όζοντος και το χρόνο παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα. Επίσης η οξυτοξικότητα ελαττώθηκε σε ικανοποιητικά επίπεδα και φάνηκε να επηρεάζεται αισθητά από την αρχική συγκέντρωση COD του αποβλήτου, αφού σε κάθε περίπτωση το OMW1 μετά από την επεξεργασία καθίστατο λιγότερο τοξικό από το OMW2 για ίδιες δόσεις όζοντος.

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## Κεφάλαιο 1

### Εισαγωγή

Το ελαιόλαδο, δηλαδή το λάδι που παράγεται από την επεξεργασία των καρπών του ελαιόδεντρου, είναι άμεσα συνδεδεμένο με την ιστορία και την παράδοση των μεσογειακών χωρών. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, ο αριθμός των εταιρειών που ασχολούνται με την επεξεργασία της ελιάς και την παραγωγή του ελαιολάδου ανέρχεται στα 2.000.000, ενώ μόνο οι μεσογειακές χώρες καταλαμβάνουν το 80% της παγκόσμιας παραγωγής.

Το ελαιόλαδο αποτελεί ένα βασικό στοιχείο της καθημερινής μας διατροφής καθώς πρόκειται για ένα προϊόν υψηλής διατητητικής και θρεπτικής αξίας. Δρα ευεργετικά στην καταπολέμηση προβλημάτων της υγείας όπως σε καρδιαγγειακά νοσήματα, στην υπέρταση, στην αρτηριοσκλήρωση και ακόμη σε ορισμένες μορφές καρκίνου. Η Ελλάδα αποτελεί την τρίτη σε σειρά χώρα στην παραγωγή ελαιολάδου. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τις μεγάλες ευεργετικές δράσεις του ελαιολάδου και τη συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση, το καθιστούν ως ένα ποίον ζωτικής οικονομικής σημασίας γι τη χώρα μας.

Με την πάροδο των χρόνων, η ζήτηση του ελαιολάδου γίνεται ολοένα αυξανόμενη με αποτέλεσμα να αυξάνεται και το πρόβλημα της ρύπανσης από τα απόβλητα των ελαιουργείων. Περισσότερα από 30 εκατομμύρια m<sup>3</sup> αποβλήτων παράγονται ετησίως από τις μονάδες επεξεργασίας ελιάς. Οι ποσότητες και η σύσταση των αποβλήτων διαφοροποιούνται ανάλογα με την πηγή προέλευσης, όμως το ρυπαντικό τους φορτίο είναι σε κάθε περίπτωση πολύ υψηλό.

Τα απόβλητα των ελαιουργείων είναι δύσκολα βιοδιασπάσιμα και παράλληλα τοξικά προς διάφορους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα η απευθείας διάθεση τους σε μονάδες ενεργούς ιλύος να καθίσταται απαγορευτική. Έτσι η επεξεργασία τους αποτελεί ένα βασικό πρόβλημα που πλήγει τις ελαιοπαραγωγούς χώρες και έχει απασχολήσει ιδιαίτερα τον επιστημονικό τομέα στην αναζήτηση αποτελεσματικών και οικονομικά βιώσιμων λύσεων.



### 1.1 Η παραγωγή ελαιολάδου

Η παραγωγή της ελιάς για κάθε κράτος ξεχωριστά, ποικίλει από έτος σε έτος εξαιτίας της διαφοροποίησης των κλιματολογικών συνθηκών και των ασθενειών των δέντρων. Κατά την περίοδο παραγωγής λαδιού καταναλώνονται ετησίως ~20 εκατομμύρια τόνοι νερού, ενώ παράγονται 30 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων. Οι κύριοι παραγωγοί είναι η Ισπανία, η Ιταλία και η Ελλάδα. Η κατανομή της παραγωγής ανά χώρα για το έτος 2002 παρουσιάζεται αναλυτικά στον πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Κατανομή παραγωγής στις μεγαλύτερες κράτη παραγωγούς της Ε.Ε

Χώρα Προέλευσης	Παραγωγή Ελιάς (tn)	Παραγωγή ελαιολάδου (tn)
Ελλάδα	2.400.000	420.000
Ισπανία	5.040.100	964.400
Ιταλία	2.600.000	475.000
Πορτογαλία	320.000	35.000

Εάν μαζί με τις παραπάνω χώρες συνυπολογιστεί και η παραγωγή διαφόρων άλλων μεσογειακών χωρών, όπως Γαλλία, Τυνησία, Κύπρος τότε η συνολική ετήσια παραγωγή όλων αυτών των χωρών αγγίζει τα 11 εκατομμύρια τόνους ελιάς. Η χώρα μας καταλαμβάνει ένα ποσοστό 12,5 - 15% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση υπάρχουν σήμερα περίπου στα δύο εκατομμύρια επιχειρήσεις που ασχολούνται με τη παραγωγή ελαιολάδου και ελιών. Τα ελαιοτριβεία, στην πλειοψηφία τους, πρόκειται για μικρές επιχειρήσεις και όχι για οργανωμένες βιομηχανίες. Στην Ελλάδα υπάρχουν περίπου 2500 – 3000 ελαιουργεία διαφορετικής δυναμικότητας ενώ τα χαρακτηριζόμενα ως μεγάλα και οργανωμένα ελαιοτριβεία ανέρχονται μόλις στα 20. Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και στην Ιταλία όπου από τα συνολικά 6000 ελαιοτριβεία, ως μεγάλα χαρακτηρίζονται μόνο περίπου 600. Την μοναδική εξαίρεση αποτελεί η Ισπανία στην οποία από τα 837 υπάρχοντα ελαιουργεία, σχεδόν όλα πληρούν τις προδιαγραφές μιας μεγάλης και οργανωμένης μονάδας.

## 1.2 Διαδικασίες Παραγωγής

Οι βασικές μέθοδοι παραγωγής 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.

### Συγκομιδή,καθαρισμός και πλύσιμο των καρπών.

Το πρώτο βασικό και κοινό για όλες τις τεχνικές παραγωγής, στάδιο, 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.



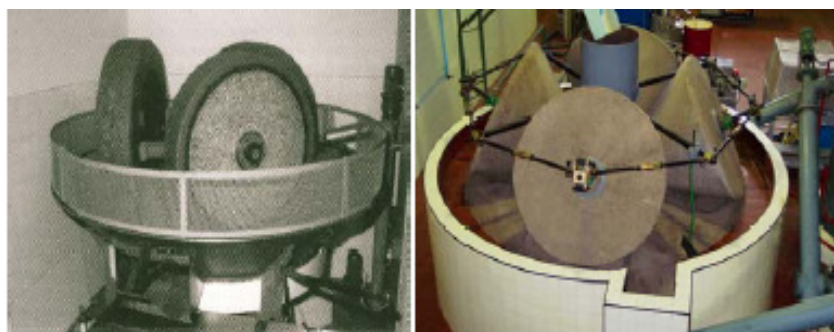
Σχήμα 1.1 : Εγκατάσταση καθαρισμού και πλύσης των καρπών της ελιάς

### 1.2.1 Παραδοσιακά Πιεστήρια

Αν και αποτελούν μια ξεπερασμένη τεχνική παραγωγής και τείνουν να εγκαταλειφθούν, εντούτοις σε ορισμένες περιοχές της Ε.Ε εξακολουθεί να εφαρμόζεται αυτή η μέθοδος, κυρίως στη Πορτογαλία, όπου τα παραδοσιακά πιεστήρια καταλαμβάνουν το 78% της χρησιμοποιούμενης τεχνολογίας παραγωγής. Τα στάδια που ακολουθούνται έχουν ως εξής:

#### Άλεση

Η άλεση πραγματοποιείται σε πετρόμυλους και βασικός σκοπός είναι η θραύση των καρπών της ελιάς ώστε να ελευθερωθούν οι χυμοί τους και να προκύψει ένα είδος ελαιοπολτού ο οποίος μετέπειτα με περαιτέρω άλεση αυξάνει την ποσότητα του σχηματιζόμενου ελαίου. Οι μύλοι αυτοί, αποτελούνται από μια κυλινδρική βάση πάνω στην οποία περιστρέφονται δύο ή τρεις πέτρες κωνικού σχήματος με ταχύτητα 12-15 rpm.



Σχήμα 1.2 : Παραδοσιακοί πετρόμυλοι κυλινδρικής βάσης

#### Μάλαξη

Ο πολτός που παραλαμβάνεται από την άλεση πρέπει να μαλαχτεί. Έτσι οδηγείται αργά και συνεχόμενα σε κυλινδρικούς ή ημισφαιρικούς μαλακτήρες οι οποίοι διαθέτουν σύστημα θέρμανσης με τη χρήση ζεστού ανακυκλώμενου νερού. Η επιθυμητή θερμοκρασία αυτού του σταδίου κυμαίνεται στους 30-35 °C. Επομένως η ελαιόπαστα μετά την συνεχή ανάδευση και θέρμανση της και εξαιτίας της αποσύνθεσης των γαλακτωμάτων νερού/ελαίου, έχει γίνει

περισσότερο μαλακή με αποτέλεσμα να ελευθερώνει περισσότερες και μεγαλύτερες σταγόνες ελαίου και να καθίσταται ευκολότερος ο τελικός διαχωρισμός. Στα πιεστήρια, το στάδιο μάλαξης συνήθως διαρκεί 10-20 min.



Σχήμα 1.3: Κυλινδρικοί μαλακτήρες

### Στάδιο διαχωρισμού (πιεστήρια)

Η χρήση των πιεστήριων αποτελεί την παλαιότερη μέθοδο διαχωρισμού και εξαγωγής του ελαιολάδου. Ο πολτός διαβιβάζεται μέσα από ειδικές στήλες οι οποίες περιέχουν πλαίσια καλυμμένα με ύφασμα, και ασκείται πίεση 150-400 kg/cm<sup>2</sup>. Από ένα διάτρητο σωλήνα στο κέντρο των πλαισίων, ρέει το μίγμα νερού-ελαίου το οποίο έχει έτσι απαλλαχτεί από την παρουσία στερεών. Συνήθως η πίεση επιτελείται σε πρέσες που είναι συνδεδεμένες σε σειρά για επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός.



Σχήμα 1.4: Διάταξη από πρέσες σε σειρά

## Φυγοκέντρηση / διαχωρισμός βαρύτητας

Αφού ολοκληρωθεί η πίεση του ελαιοπολτού μέσα από τις πρέσες, παραλαμβάνεται ένα υγρό το οποίο περιέχει έλαιο, νερό και ορισμένες μικροποσότητες στερεών υπολειμμάτων. Για να απομακρυνθούν αυτές οι μικροποσότητες στερεών, το ρευστό οδηγείται σε ένα δονούμενο κόσκινο. Το υγρό που προκύπτει οδηγείται σε συσκευή φυγοκέντρησης όπου και διαχωρίζεται το λάδι από το απόβλητο νερό εξαιτίας της διαφοράς στη πυκνότητα τους.

Σε ορισμένες περιπτώσεις ο τελικός διαχωρισμός επιτελείται χωρίς τη χρήση συσκευής φυγοκέντρησης αλλά με την βαρύτητα, όπου το ρευστό αφήνεται να έρθει σε ηρεμία και διαχωρίζεται έτσι το λάδι από το νερό (απόβλητο). Το λάδι ρέει από ειδικά σιφόνια στο επάνω μέρος των δοχείων καθίζησης και διαβιβάζεται από το ένα δοχείο στο άλλο, ενώ το νερό ρέει με σιφόνια στο κάτω μέρος της δεξαμενής και προς αντίθετη κατεύθυνση. Το λάδι μεταβιβαζόμενο από το ένα δοχείο στο άλλο και διαχωριζόμενο κάθε φορά με βαρύτητα, καθίσταται όλο και πιο καθαρό, ενώ το νερό (απόβλητο) που προκύπτει από το πυθμένα κάθε δεξαμενής ρέει σε αντίθετη κατεύθυνση συλλέγεται μαζί με τα απόνερα των υπολοίπων δεξαμενών, δημιουργώντας έτσι ένα τελικό ρεύμα αποβλήτου.



Σχήμα 1.5 : Διαχωρισμός βαρύτητας σε παραδοσιακό πιεστήριο

### 1.2.2 Ελαιουργεία τριών φάσεων

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

#### Άλεση

Η άλεση των ελιών 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 1.6 : 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.

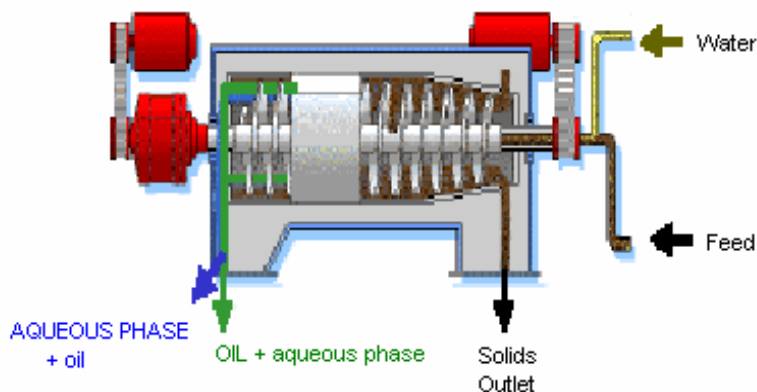


Σχήμα 1.7 : Εσωτερική διάταξη μαλακτήρων.

## 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. Συνήθιακά η συσκευή λειτουργεί ως εξής:



Σχήμα 1.8: 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

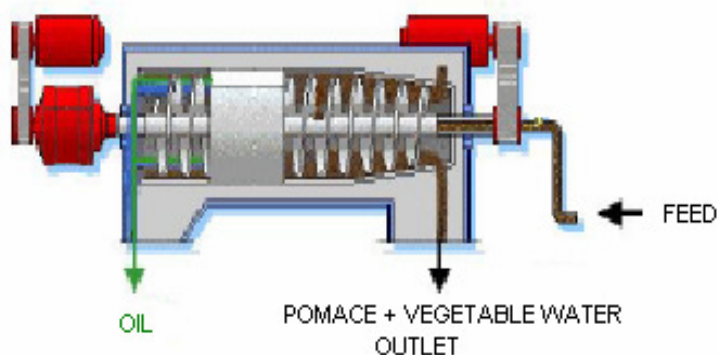


ποσότητας νερού, παραλαμβάνεται ελαιόλαδο καθαρό απαλλαγμένο από υγρασία.

### 1.2.3 Ελαιουργία δύο φάσεων

Οι υψηλές ποσότητες υπολειμματικών απόνερων που παράγονται στα τριφασικά ελαιουργεία, οδήγησε στις αρχές της δεκαετίας του '90 σε υιοθέτηση νέων τεχνικών. Η ουσιαστικότερη εξ' αυτών υπήρξε η δημιουργία ενός διαχωριστήρα (decanter) δύο φάσεων όπου κατά την λειτουργία του δεν απαιτείται η προσθήκη ζεστού νερού.

Επομένως σε αυτή τη διεργασία, στην έξοδο του διαχωριστή υπάρχουν δύο ρεύματα. Ένα ρεύμα που είναι πολύ πλούσιο σε έλαιο και περιέχει μικροποσότητες στερεάς φάσεως και ένα ρεύμα το οποίο βρίσκεται σε μία παχύρρευστη μορφή. Ουσιαστικά με τους διφασικούς διαχωριστές, το ρεύμα που ήταν πλούσιο σε υδατική φάση και εμπεριείχε μικροποσότητες ελαίου (δευτερεύον εξερχόμενο υγρό ρεύμα από διαχωριστή τριών φάσεων) ενώνεται με το στερεό ρεύμα (ελαιοπυρήνας) και δημιουργούν έτσι ένα ενιαίο υπόλειμμα.



Σχήμα 1.9 : Διαχωριστής δύο φάσεων

Κατόπιν το λάδι που εξέρχεται από το διαχωριστή δύο φάσεων, απαλλάσσεται από τις μικροποσότητες στερεά φάσεως με την κυκλοφορία πάνω μία δονούμενη επιφάνεια στην οποία κατακρατούνται τα στερεά ενώ κάτωθεν αυτής ρέει το καθαρό λάδι. Το μίγμα των αποβλήτων που εξέρχεται του διαχωριστή αποτελεί ένα ποσοστό 80 - 90% του αρχικού βάρους των ελιών που εισήχθησαν αρχικά στο ελαιουργείο και περιέχει ~3% υπολειμματικό έλαιο και 60% νερό.

Ως προς τις προγενέστερες διαδικασίες παραγωγής, το διφασικό ελαιουργείο δεν διαφέρει σε κάτι από το τριφασικό. Δηλαδή οι διεργασίες της άλεσης και της μάλαξης επιτελούνται κατά τον ίδιο τρόπο. Επομένως η μόνη ουσιαστική διαφορά τους είναι το στάδιο της φυγοκέντρισης.

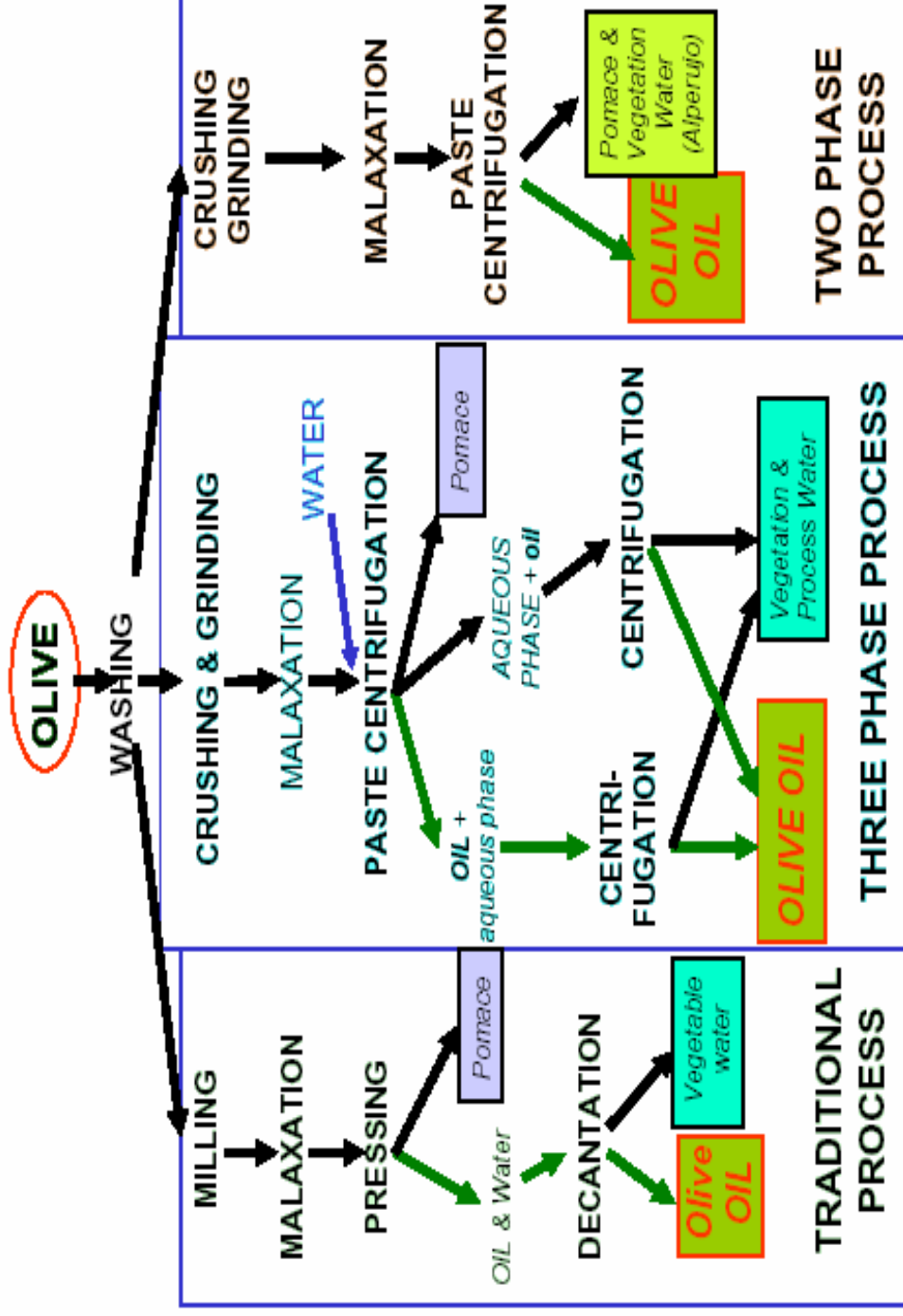
### 1.3 Διαφοροποίηση τεχνολογιών παραγωγής

Η κάθε τεχνολογία παρουσιάζεται αναλυτικότερα στο σχήμα 1.10. Με βάση το σχήμα, παρατηρούμε ότι τόσο στη μέθοδο των παραδοσιακών πιεστήριων όσο και στα τριφασικά ελαιουργεία υπάρχει ένα ρεύμα παραγωγής του κύριου προϊόντος (ελαιολάδου) και δύο ρεύματα αποβλήτων. Αντίθετα στα διφασικά ελαιουργεία παρουσιάζεται ένα ρεύμα δημιουργίας αποβλήτων.

Εκτιμάται ότι από τα παραδοσιακά πιεστήρια, τα οποία λειτουργούν ασυνεχώς, παράγονται περίπου 400 kg υγρών αποβλήτων ανά τόνο επεξεργασμένης ελιάς. Συνήθως οι δυναμικότητες τέτοιων μονάδων κυμαίνονται στα 10 – 20 τόνους ελιάς ανά ημέρα. Επομένως μία μονάδα με δυναμικότητα 20 τόνων ελιάς ανά ημέρα και δεδομένου ότι παράγονται 0.4 m<sup>3</sup> υγρού αποβλήτου ανά τόνο ελιάς, θα παράγει συνολικά 8 m<sup>3</sup> υγρών αποβλήτων ανά ημέρα.

Σε σύγκριση με τα πιεστήρια, τα τριφασικά ελαιουργεία παράγουν περίπου διπλάσιες ποσότητες υγρών αποβλήτων (750 kg αποβλήτων ανά τόνο ελιάς). Έτσι σε ένα τριφασικό ελαιουργείο ίσης δυναμικότητας (δηλαδή 20 τόνους ελιάς ανά ημέρα) και δεδομένου ότι ανά τόνο ελιάς παράγει 1 m<sup>3</sup> αποβλήτων (εξαιτίας των πολλών ποσοτήτων νερού που χρησιμοποιούνται στο στάδιο παραγωγής), θα δημιουργηθούν τελικά 15 m<sup>3</sup> αποβλήτων ανά ημέρα.

Επομένως, θα λέγαμε ότι κατά προσέγγιση η συγκέντρωση των συστατικών των αποβλήτων που προέρχονται από τα πιεστήρια είναι σχεδόν διπλάσια από την αντίστοιχη των τριφασικών ελαιουργείων, αφού τα τελευταία παράγουν μεν διπλάσιους όγκους αποβλήτων αλλά λιγότερα πυκνά απόβλητα.



Σχήμα 1.10 : Διαφοροποίηση μεθόδων παραγωγής ελαιολάδου

Μία συνοπτική ανάλυση εισόδου – εξόδου για τη κάθε τεχνολογία παραγωγής ξεχωριστά, παρατίθεται στον ακόλουθο πίνακα:

**Πίνακας 1.2 : Σύγκριση τεχνολογιών παραγωγής ελαιολάδου**

Μέθοδος παραγωγής	Είσοδος	Εισερχόμενη ποσότητα	Έξοδος	Εξερχόμενη ποσότητα
Παραδοσιακά πιεστήρια	Ελιές Νερό πλύσης Ενέργεια	1000 kg 0.1 - 0.12 m <sup>3</sup> 40 – 63 kWh	Λάδι Στερεό απόβλητο (25% H <sub>2</sub> O + 6% λάδι) Υγρό απόβλητο (~88% H <sub>2</sub> O)	200 kg 400 kg 600 kg
Τριφασικά ελαιουργεία	Ελιές Νερό πλύσης Φρέσκο νερό για διαχωριστή Ενέργεια	1000 kg 0.1 - 0.12 m <sup>3</sup> 0.5 – 1 m <sup>3</sup> 90 – 120 kWh	Λάδι Στερεό απόβλητο (50% H <sub>2</sub> O + 4% λάδι) Υγρό απόβλητο (94% H <sub>2</sub> O + 1% λάδι)	200 kg 500 - 600 kg 1000-1200 kg
Διφασικά ελαιουργεία	Ελιές Νερό πλύσης Ενέργεια	1000 kg 0.1 - 0.12 m <sup>3</sup> <90–120 kWh	Λάδι Στερεό απόβλητο (60% H <sub>2</sub> O + 3% λάδι)	200 kg 800 – 950 kg

Παρατηρώντας προσεκτικά την διαδικασία παραγωγής, την ανάλυση εισόδου – εξόδου και έχοντας υπόψη διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές μπορούμε να καταλήξουμε στα ακόλουθα χρήσιμα συμπεράσματα:

- Τα ελαιουργεία δύο φάσεων καταναλώνουν πολύ μικρότερες ποσότητες H<sub>2</sub>O στα στάδια παραγωγής, με αποτέλεσμα να παράγουν μικρότερες ποσότητες υγρών αποβλήτων.
-

- Στα τριφασικά ελαιουργεία, η απόδοση σε λάδι είναι χαμηλότερη από τα διφασικά, διότι ένα σημαντικό μέρος αυτού κατακρατείται στην στερεά φάση κατά τον διαχωρισμό.
- Στα διφασικά ελαιουργεία δεν απαιτείται δεύτερη φυγόκεντρος για την επεξεργασία της υδατικής φάσεως (νερόλαδα).
- Η χρήση μεγάλων ποσοτήτων νερού στα τριφασικά ελαιουργεία, έχει ως αποτέλεσμα μεγάλο ποσοστό των φαινολών να χάνεται από το λάδι και να μεταφέρεται στα απόβλητα, τα οποία έτσι είναι δυσκολότερα βιοαποδομήσιμα.
- Η ποιότητα του λαδιού στα διφασικά ελαιουργεία είναι γενικά καλύτερη αφού το λάδι εμπεριέχει μεγαλύτερες ποσότητες πολυφαινολών οι οποίες είναι χρήσιμες για τον ανθρώπινο οργανισμό εξαιτίας της αντιοξειδωτικής τους δράσης.
- Ο εξοπλισμός των διφασικών ελαιουργείων είναι λιγότερο πολύπλοκος και η κατανάλωση ενέργειας χαμηλότερη, με αποτέλεσμα να καθίστανται οικονομικότερα των τριφασικών.
- Το απόβλητο των διφασικών ελαιουργείων διακρίνεται από ελαφρώς χαμηλότερες τιμές COD και BOD<sub>5</sub>, όμως είναι σαφώς πιο παχύρρευστο με αποτέλεσμα η διαχείριση του να καθίσταται δυσκολότερη.
- Το στερεό απόβλητο των διφασικών ελαιουργείων περιέχει μικρές ποσότητες ελαίου, με αποτέλεσμα η διάθεση του στα πυρηνελαιουργεία να μην καθίσταται συμφέρουσα, σε αντίθεση με το στερεό απόβλητο των τριφασικών.

## Κεφάλαιο 2

### Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείων

#### 2.1 Γενικά

Η επεξεργασία και η διάθεση των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που αφορούν κυρίως τα μεσογειακά κράτη. Το πρόβλημα αυτό έχει γίνει εντονότερο τα τελευταία τριάντα χρόνια εξαιτίας της σημαντικής αύξησης της παραγωγής ελαιολάδου, αλλά και εξαιτίας της πολυδιασποράς των πηγών ρύπανσης (ελαιουργεία) και των διαφορετικών τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται.

Περισσότερα από τριάντα εκατομμύρια m<sup>3</sup> υγρών και στερεών αποβλήτων παράγονται ετησίως από την επεξεργασία της ελιάς. Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά αυτών των αποβλήτων μεταβάλλονται ποικιλοτρόπως και επηρεάζονται κυρίως από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Είδος της τεχνολογίας παραγωγής
- Σύσταση της ελιάς που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη.
- Κλιματολογικές συνθήκες
- Χρόνος συγκομιδής
- Ηλικία ωρίμανσης των καρπών του ελαιόδεντρου.

Η διαφοροποίηση των παραπάνω παραγόντων έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται μια σημαντική διακύμανση των τιμών των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τη σύσταση των αποβλήτων ελαιοτριβείων.

#### 2.2 Σύσταση και ποιοτικά χαρακτηριστικά αποβλήτου.

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων ουσιαστικά αποτελούν ένα υδατικό διάλυμα των συστατικών της ελιάς. Επομένως τα κύρια συστατικά του πηγάζουν από τα συστατικά που εμπεριέχονται στον καρπό της ελιάς.

Πίνακας 2.1 : Σύσταση της ελιάς (τιμές σε % κ.β)

Συστατικά	Σάρκα	Πυρήνας	Ενδοκάρπιο
Νερό	50 - 60	9.3	30
Λάδι	15 - 30	0.7	27.3
Ενώσεις αζώτου	2 - 5	3.4	10.2
Σάκχαρα	3 - 7.5	41	26.6
Κοτταρίνη	3 - 6	38	1.9
Ανόργανα	1 - 2	4.1	1.5
Πολυφαινόλες	2 - 2.25	0.1	0.5 - 1

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.

Το απόβλητο που προκύπτει από τις διεργασίες παραγωγής ελαιολάδου χαρακτηρίζεται γενικά από τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Έντονα σκούρο χρώμα (μεταξύ καφέ και μαύρου)
- Έντονη οσμή ελιάς (περιβαλλοντικές οχλήσεις)
- Υψηλές τιμές οργανικού φορτίου (τιμές COD από 40 - 200 g/L)
- Τιμές λόγου BOD<sub>5</sub>/COD κυμαινόμενες από 0,2 έως 0,4 (δύσκολα βιοαποδομήσιμο απόβλητο)
- Τιμές pH ίσες με 3 - 6 (όξινος χαρακτήρας)
- Υψηλές συγκεντρώσεις πολυφαινολών (έως και 80 g/L)
- Υψηλή περιεκτικότητα στερεών (έως και 20 g/L)

Εξαιτίας της διαφοροποίησης της % σύστασης των επιμέρους συστατικών της ελιάς, παρατηρείται μια διακόμανση των τιμών των διαφόρων ποιοτικών παραμέτρων των αποβλήτων ελαιουργείων. Ένα εύρος αυτών των τιμών παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.2: Εύρος τιμών ποιοτικών παραμέτρων αποβλήτων ελαιοτριβείου.

Παράμετρος	Εύρος τιμών
pH	3 – 6
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (dS/m)	4 – 14
COD (g/L)	40 – 200
BOD <sub>5</sub> (g/L)	23 – 100
TOC (%)	37 – 54
TSS (g/L)	1 – 104
Λίπη (g/L)	1 – 23
Πολυφαινόλες (g/L)	0.002 – 80
VFA (g/L)	0.8 – 10
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	1.01 – 1.07

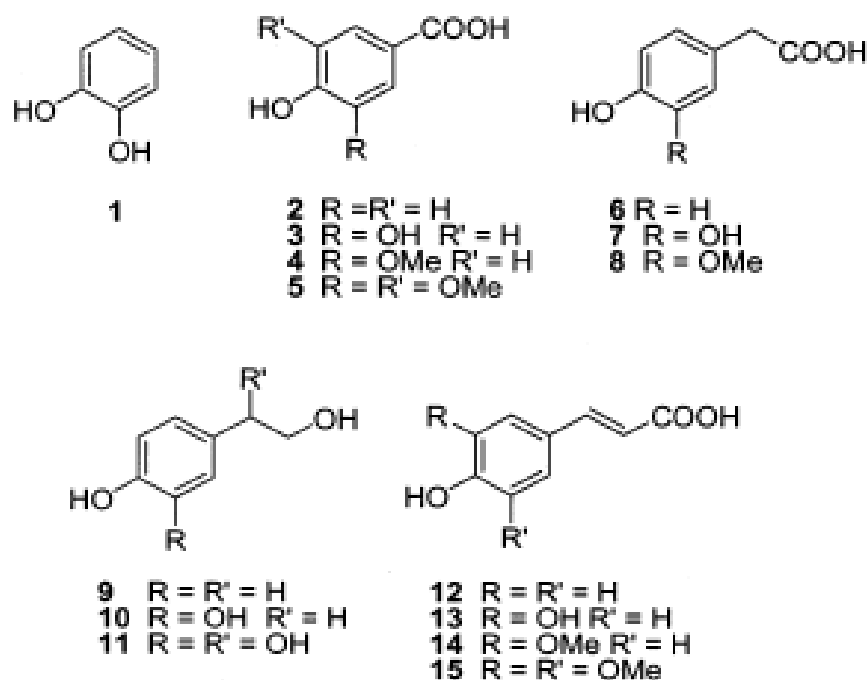
### 2.3 Φαινολικός χαρακτήρας αποβλήτων

Ένα από τα κύρια συστατικά ενός αποβλήτου ελαιοτριβείου είναι και οι πολυφαινόλες. Τα συστατικά αυτά μάλιστα, εξαιτίας της μικρής δυνατότητας βιοαποικοδόμησής τους, όταν εμπεριέχονται στο εν λόγω απόβλητο σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις καθιστούν και το ίδιο ως δύσκολα βιοαποδομήσιμο. Οι συγκεντρώσεις τους ποικίλουν ανάλογα με το είδος της τεχνολογίας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή λαδιού (τα απόβλητα τριφασικών ελαιουργείων είναι πλουσιότερα σε φαινόλες) και την προέλευση της πρώτης ύλης (ελιά).

Οι φαινολικές ενώσεις που συναντώνται στα απόβλητα, βρίσκονται κυρίως στον καρπό και στα φύλλα της ελιάς. Οι ενώσεις αυτές βρίσκονται κυρίως υπό τη μορφή οξέων ή αλκοολών. Γενικότερα, πρόκειται για ενώσεις με έναν φαινολικό δακτύλιο που φέρει ως υποκαταστάτες ένα ή περισσότερα υδροξύλια και μία



λειτουργική ομάδα. Από τα φαινολικά οξέα, αυτά που συναντώνται κυρίως είναι το ελαϊκό οξύ, το συριγλικό, το βανιλικό, το 3,4-διϋδροξυφαινοξικό οξύ, το καφεικό, το σιναμικό και το *p*-κουμαρικό οξύ. Αντίστοιχα, από τις φαινολικές πολυαλκοόλες οι συχνότερα εμφανιζόμενες είναι η κατεχόλη, η τυροσόλη, η υδροξυτυροσόλη κτλ.



catechol (**1**), 4-hydroxybenzoic acid (**2**), protocatechuic acid (**3**), vanillic acid (**4**), syringic acid (**5**), 4-hydroxyphenylacetic acid (**6**), 3,4-dihydroxyphenylacetic acid (**7**), 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid (**8**), tyrosol (**9**), hydroxytyrosol (**10**), 3,4-dihydroxyphenylethylene glycol (**11**), *p*-coumaric acid (**12**), caffeic acid (**13**), ferulic acid (**14**), sinapic acid (**15**)

Σχήμα 2.1 : Βασικές φαινολικές ενώσεις αποβλήτων ελαιοτριβείου.

Οι φαινολικές ενώσεις πρόκειται για υδατοδιαλυτά συστατικά που εμπεριέχονται στον καρπό της ελιάς. Έτσι κατά την παραγωγή του ελαιολάδου, όπου επιτελείται θραύση των ελιών και διαχωρισμός των φάσεων, το μεγαλύτερο μέρος αυτών των ενώσεων διαφεύγει στην υδατοδιαλυτή φάση, δηλαδή 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 2.3 : Συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών αποβλήτων

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

## 2.4 Χρώμα Αποβλήτων

Τα απόβλητα ελαιοτριβείων εκτός από τις υψηλές τιμές BOD, COD και στερεών, χαρακτηρίζονται και από ένα σκούρο καφετί χρώμα. Το χρώμα αυτό σχετίζεται με τον πολυμερισμό φαινολικών ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους (κυρίως τανίνες) ενώ χημικά συνδέεται με παράγωγα της λιγνίνης και διαφόρων χουμικών συστατικών.

Γενικότερα το απόβλητο καθίσταται πιο σκούρο κατά την διάρκεια της αποθήκευσης των αποβλήτων στις εξατμισοδεξαμενές, εξαιτίας των αντιδράσεων οξείδωσης και πολυμερισμού των πολυφαινολών. Επομένως η απομάκρυνση του χρώματος σχετίζεται με την αντίστοιχη απομάκρυνση των περιεχόμενων στο απόβλητο φαινολών, η παρουσία των οποίων συνδέεται με την ύπαρξη φυτοτοξικότητας και την δυσκολία βιοαποδόμησης.

## Κεφάλαιο 3

### Επεξεργασία αποβλήτων με τη χρήση όζοντος

#### 3.1 Ιδιότητες και χημική συμπεριφορά όζοντος.

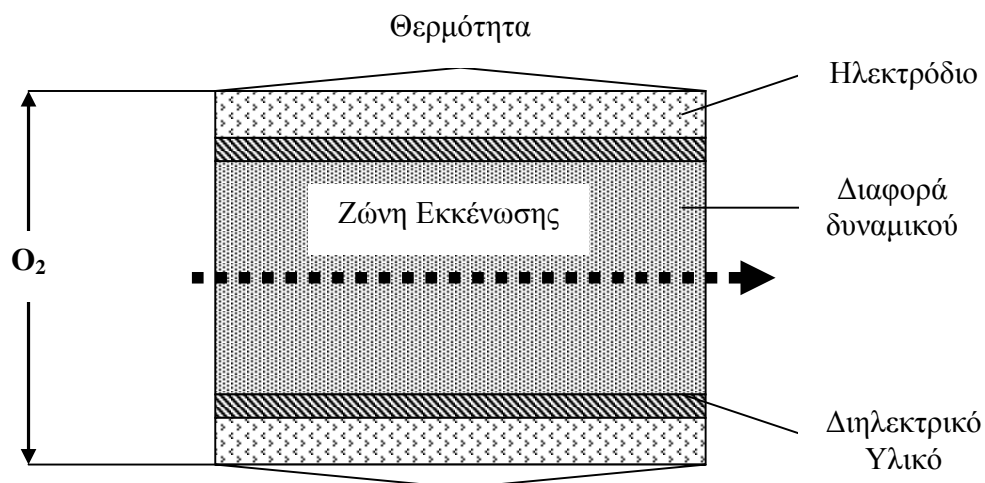
Το όζον είναι μια αλλοτροπική περισσότερο ενεργή μορφή του οξυγόνου με χημικό τύπο  $O_3$ . Στην αέρια μορφή έχει μπλε χρώμα, στην υγρή μαύρο-μπλε και στη στερεά μαύρο. Το σημείο ζέσης του είναι  $-111,5\text{ }^{\circ}C$  και το σημείο τήξης του  $-192,5\text{ }^{\circ}C$ . Είναι 1,6 φορές βαρύτερο από τον αέρα, οπότε σε περιπτώσεις διαρροής όζοντος αυτό συγκεντρώνεται σε χαμηλά σημεία. Η ειδική του μάζα σε  $0\text{ }^{\circ}C$  και πίεση  $1\text{ atm}$  είναι  $2,142\text{ kg/m}^3$ , ενώ η θερμότητα σχηματισμού  $1\text{ mole}$  σε σταθερό όγκο είναι  $143\text{ kJ}$  ( $34,2\text{ kcal}$ ). Έχει μια χαρακτηριστική οσμή, η οποία το καθιστά ανιχνεύσιμο από την ανθρώπινη όσφρηση σε συγκεντρώσεις στον αέρα μεγαλύτερες από  $2\text{ mg/L}$ . Από την ιδιότητά του αυτή έχει πάρει και την ονομασία του.

Το όζον έχει τη τάση να διασπάται γρήγορα προς σχηματισμό οξυγόνου, ενώ παράλληλα ελευθερώνει θερμότητα. Για το λόγο αυτό δεν είναι δυνατό να παράγουμε και στη συνέχεια να αποθηκεύσουμε ή να μεταφέρουμε όζον σε συγκεντρώσεις που θα ήταν πρακτικά χρήσιμες. Σε υψηλές συγκεντρώσεις διασπάται με εκρηκτικό τρόπο, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως είναι οι  $-120\text{ }^{\circ}C$ . Σε χαμηλές συγκεντρώσεις όμως και σε θερμοκρασία δωματίου η διάσπαση γίνεται με μικρότερο ρυθμό. Η διάσπαση μπορεί να επιταχυνθεί από την παρουσία καταλυτών, την υπεριώδη ακτινοβολία και τη θερμότητα.

#### 3.2 Παραγωγή του όζοντος

Το όζον παράγεται με πολλούς τρόπους, από τον αέρα με υπεριώδη ακτινοβολία, με έντονη θέρμανση αερίου οξυγόνου ή σαν παραπροϊόν σε ηλεκτρολυτικές και χημικές διεργασίες. Αυτές οι μέθοδοι όμως δεν έχουν τεχνικό ενδιαφέρον επειδή παράγουν μικρούς όγκους όζοντος και με πολύ μικρή απόδοση.

Βιομηχανικά το όζον παράγεται από καθαρό οξυγόνο ή με την ενεργοποίηση του οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα σε ηλεκτρικό πεδίο. Για να έχουμε συνεχή παραγωγή όζοντος το οξυγόνο ή ο αέρας κυκλοφορούν ανάμεσα σε δύο επίπεδες ή κοίλες αγώγιμες επιφάνειες ή ηλεκτρόδια, τα οποία χωρίζονται από ένα μικρού πλάτους διάστημα ομοιόμορφου πάχους που λέγεται ζώνη εκκένωσης (Σχήμα 3.1). Η μάζα του αερίου που κυκλοφορεί στη ζώνη εκκένωσης, εκτίθεται σε υψηλής τάσης εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η εκλυόμενη δε υπεριώδης λάμψη καθιστά ορατή την ύπαρξη ηλεκτρικής εκκένωσης. Αν υπάρχει μόνο το οξυγόνο ή ο αέρας ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, θα δημιουργηθεί ηλεκτρικό τόξο ισοδύναμο με βραχυκύκλωμα, όταν το ηλεκτρικό πεδίο φθάσει τη διηλεκτρική ισχύ του αερίου στη συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση. Αυτό αποφεύγεται εγκλείοντας το ένα ή και τα δύο ηλεκτρόδια μέσα σε ένα διηλεκτρικό υλικό, το οποίο καθιστά την εκκένωση ομοιόμορφη σε ολόκληρη την επιφάνεια των ηλεκτροδίων



Σχήμα 3.1 : Σχηματική παράσταση παραγωγής όζοντος.

Η δημιουργία ηλεκτρικού τόξου, η οποία εμποδίζει την παραγωγή του όζοντος, μπορεί επίσης να αποφευχθεί με την επεξεργασία του αέρα ή του οξυγόνου που χρησιμοποιείται, για την βελτίωση των εξής τριών παραμέτρων:

- Το αέριο πρέπει να είναι πολύ καθαρό και απαλλαγμένο από σκόνη, η οποία μεταφέροντας ηλεκτρικά φορτία ευνοεί τη δημιουργία τόξου καταναλώνοντας πολλή ενέργεια και εμποδίζοντας τη σωστή συμπεριφορά των υλικών. Επίσης δεν πρέπει να περιέχει ίχνη ελαίων, τα οποία μπορεί να εναποτεθούν στις επιφάνειες.
- Το αέριο πρέπει να είναι πολύ ξηρό γιατί οι υδρατμοί ελαττώνουν τη διηλεκτρική ισχύ του ευνοώντας σχηματισμό τόξου. Επίσης, παρουσία νερού, τα οξείδια του αζώτου που προκύπτουν από την ηλεκτρική εκκένωση, ευνοούν τη δημιουργία νιτρικού οξέος που φθείρει τον εξοπλισμό και εμποδίζει τη παραγωγή όζοντος.
- Το αέριο πρέπει να είναι σε θερμοκρασία κοντά ή κάτω από αυτή του περιβάλλοντος, περίπου 20 °C, για να παρεμποδιστεί η υπερθέρμανση που πιθανόν να κατέστρεφε την παραγωγή όζοντος.

### 3.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χρήσης όζοντος

Η σπουδαιότερη ιδιότητα του όζοντος είναι η ισχυρή οξειδωτική του δράση, γεγονός που το καθιστά ως μία από τις πρώτες επιλογές όταν απαιτείται εκτέλεση ισχυρά οξειδωτικών αντιδράσεων. Το όζον δρα πάνω στα αιωρούμενα ή διαλυμένα σωματίδια στο απόβλητο με άμεση ή έμμεση οξείδωση, με οζονόλυση και με κατάλυση. Τα βασικότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει είναι τα ακόλουθα:

- Αποτελεί το ισχυρότερο χημικό οξειδωτικό μέσο. Συγκεκριμένα το δυναμικό οξειδοαναγωγής του  $O_3$  (2,07 – 2,8 V ανάλογα με το μηχανισμό δράσης του), είναι μεγαλύτερο από του  $Cl_2$  (~1.36 V) και του  $H_2O_2$  (~ 1,77 V).
- Μπορεί και έχει δύο μηχανισμούς δράσης, τον μηχανισμό της οζονόλυσης και τον μηχανισμό της παραγωγής υδροξυλικών ριζών. Οπότε παρουσιάζει και μια αυξημένη εκλεκτικότητα ως προς το είδος των οργανικών ενώσεων που οξειδώνει.
- Το όζον παράγεται μόνο επί τόπου και έτσι οι παραγόμενες ποσότητες μπορούν να προσαρμοστούν κάθε φορά στις αντίστοιχες απαιτήσεις της

οξειδωσης των αποβλήτων, δηλαδή μια μονάδα παραγωγής  $O_3$  χαρακτηρίζεται από ευελιξία.

- Δεν απαιτείται η αποθήκευση του σε δεξαμενές, με αποτέλεσμα να εξασφαλίζεται η οικονομία χώρου και η αποφυγή σπατάλης χρημάτων για την αποθήκευση και συντήρηση (σε αντίθεση με το  $H_2O_2$ ).
- Κατά την οξείδωση δεν παράγονται επικίνδυνα ή και καρκινογενή παραπροϊόντα (όπως μπορεί να συμβεί με το  $Cl_2$ ).

Όμως, η χρήση του όζοντος εμφανίζει και ορισμένα μειονεκτήματα, τα σημαντικότερα των οποίων έχουν ως εξής:

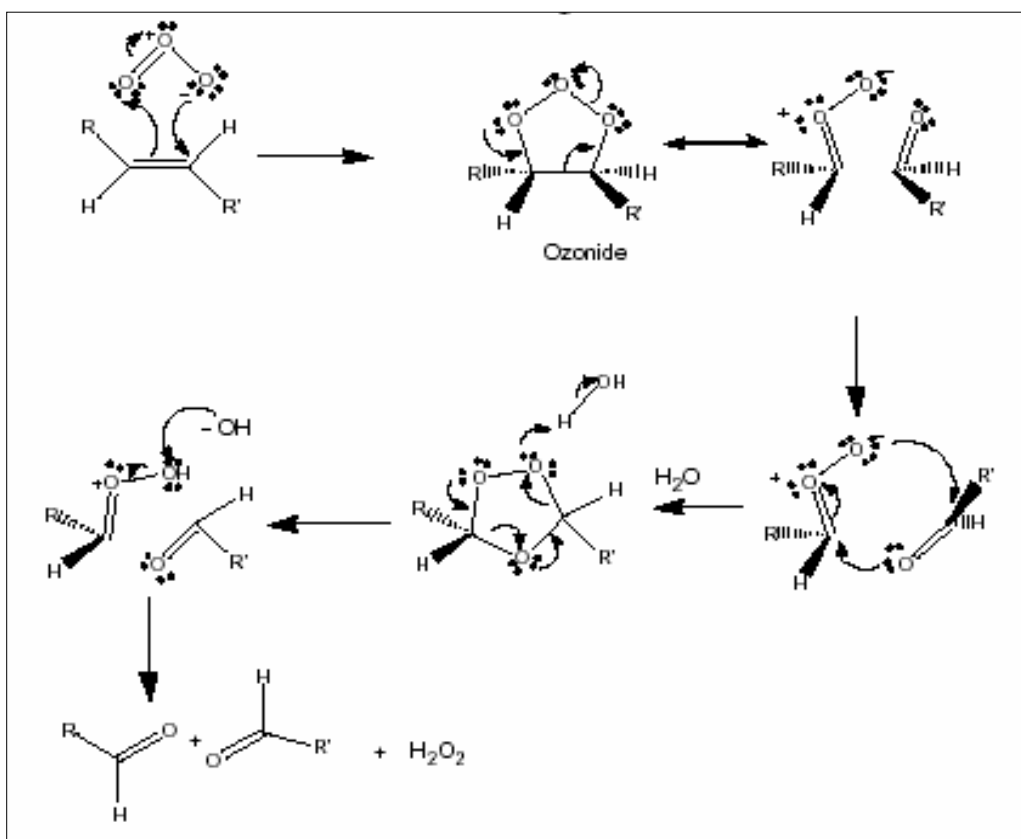
- Η υπολειμματική ποσότητα του όζοντος που δεν διαλύθηκε στο υγρό απόβλητο και έχει μεταβεί στα απαέρια της διεργασίας είτε χρειάζεται καταστροφή, είτε περαιτέρω επεξεργασία αν πρόκειται να ανακυκλωθεί.
- Η συσκευή παραγωγής όζοντος απαιτεί στην τροφοδοσία την ύπαρξη αέρα ή οξυγόνου απαλλαγμένου από κάθε ίχνος υγρασίας ή σκόνης. Ακόμη και μικροποσότητες των τελευταίων μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές ζημιές στην εγκατάσταση.

### 3.4 Μηχανισμοί Δράσης του όζοντος

Η επεξεργασία με  $O_3$  διαφόρων οργανικών συστατικών που εμπεριέχονται στα απόβλητα, πρόκειται για μια βήμα προς βήμα διαδικασία κατά την οποία άτομα οξυγόνου εισάγονται στο μόριο των συστατικών. Έτσι προκύπτουν νέες ενώσεις χαμηλότερου μοριακού βάρους οι οποίες συνήθως εμπεριέχουν μια λειτουργική ομάδα με άτομα οξυγόνου, όπως υδροξύλιο, καρβοξύλιο ή αλδευδομάδα. Οι νέες αυτές ενώσεις που προκύπτουν καθίστανται και ευκολότερα βιοαποδομήσιμες.

Σε σχετικά χαμηλές τιμές pH, δηλαδή σε όξινο περιβάλλον του αποβλήτου, ο επικρατέστερος μηχανισμός είναι η ηλεκτρονιόφιλη δράση του μοριακού όζοντος, που ορίζεται ως οζονόλυση. Πρόκειται για μία εκλεκτική αντίδραση η οποία οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό καρβοξυλικών οξέων (ως τελικά προϊόντα

της οζονόλυσης), τα οποία δεν μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω από το μοριακό όζον. Προϊόντα συναφή με την οζονόλυση είναι ενώσεις που περιέχουν διπλούς δεσμούς C=C, συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες (OH, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>) και άτομα που φέρουν αρνητικό φορτίο (N, P, O, S). Η οζονόλυση ενός αρωματικού υδρογονάνθρακα θα έχει ως αποτέλεσμα είτε την απώλεια των αρωματικών υποκαταστατών είτε την αποκοπή (διάσπαση) του ίδιου του αρωματικού δακτυλίου.

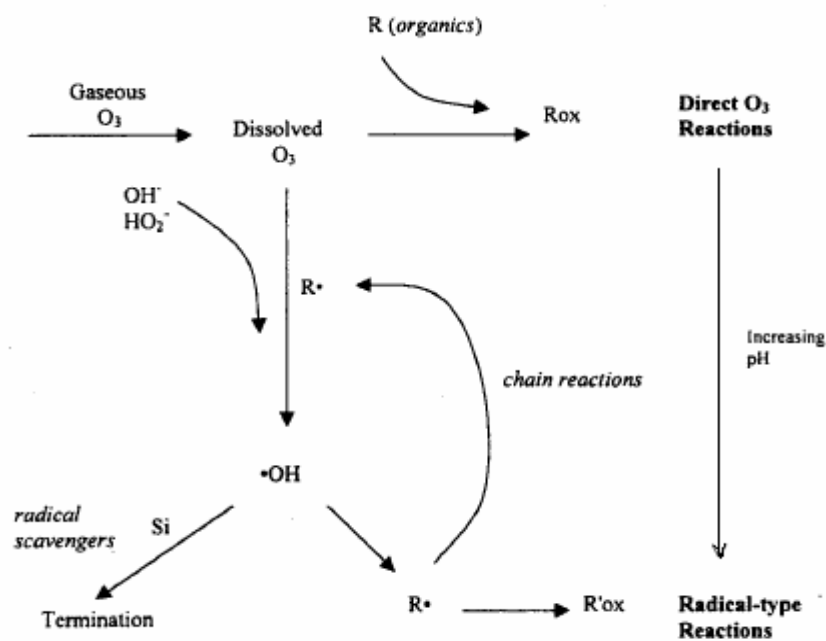


Σχήμα 3.2 : Απεικόνιση του μηχανισμού οζονόλυσης.

Το όζον παράγει επίσης αντιδράσεις έμμεσης οξείδωσης. Ένα μέρος του όζοντος που διαλύεται στο απόβλητο διασπάται και σχηματίζει ελεύθερες υδροξυλικές ρίζες (HO<sup>\*</sup>), οι οποίες αντιδρούν πολύ γρήγορα και οξειδώνουν οργανικές ενώσεις διαλυμένες στο απόβλητο. Η διάσπαση αυτή του όζοντος

επιτυγχάνεται σε υψηλές τιμές pH (αλκαλικό διάλυμα αποβλήτου), οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό των ελευθέρων ριζών .

Γενικότερα, οι ρυθμοί εξουδετέρωσης των διαφόρων οργανικών ενώσεων αυξάνεται με το pH, εξαιτίας του επιταχυνόμενου σχηματισμού ελευθέρων ριζών υπό την παρουσία ιόντων υδροξυλίου. Έτσι δεδομένου ότι οι αντιδράσεις σχηματισμού ελευθέρων ριζών (pH >7) είναι πιο γρήγορες από εκείνες όπου το όζον αντιδρά μοριακά (οζονόλυση), θα λέγαμε ότι μέσω του σχηματισμού ελευθέρων ριζών επιτελείται μια καλύτερη αξιοποίηση του O<sub>3</sub> και ότι απαιτούνται μικρότερες ποσότητες αυτού για την οξείδωση. Όμως διάφορες έρευνες έχουν επιδείξει ότι σε υψηλές τιμές pH (αλκαλικό περιβάλλον) λαμβάνει χώρα μια ελάττωση της αποδοτικότητας του O<sub>3</sub> , διότι οι αυξημένοι ρυθμοί αντίδρασης αντισταθμίζονται από τις μεγαλύτερες απαιτήσεις σε O<sub>3</sub> εξαιτίας της συνεχόμενης διάσπασης αυτού προς σχηματισμό OH<sup>•</sup>. Ένα γενικό σχήμα που παριστάνει τους τρόπους δράσης του O<sub>3</sub> είναι το ακόλουθο:



Σχήμα 3.3 : Μηχανισμοί δράσης του O<sub>3</sub> στην οξείδωση οργανικών ενώσεων R.

Επίσης η παρουσία ενώσεων με καρβονικά ή δικαρβονικά ιόντα (scavengers) οι οποίες έχουν τη τάση να αντιδρούν με υδροξυλικές ρίζες, έχει ως αποτέλεσμα



να ελαττώνεται το ποσοστό των υδροξυλικών ριζών που θα καταναλωθούν από το κύριο συστατικό που θέλουμε να αποδομήσουμε (π.χ. πολυφαινόλες), με αποτέλεσμα την αυξανόμενη ζήτηση σε δόσεις όζοντος προκειμένου να επιτελεστεί η επιθυμητή αποδόμηση του αποβλήτου.

Ο βαθμός στον οποίο το  $O_3$  μπορεί να δράσει αποτελεσματικά ή όχι, εξαρτάται κυρίως από τη μοριακή δομή της ενώσεως που επιθυμούμε να αποδομήσουμε. Έτσι, ενώσεις που διακρίνονται από μία μεγάλη προς το όζον έλξη, όπως είναι αυτές που περιέχουν ομάδες - δότες ηλεκτρονίων ( $OH$ ,  $NH_2$ ) μπορούν να οξειδωθούν μέσω της οζονόλυσης με μεγαλύτερους ρυθμούς από ενώσεις που περιέχουν ομάδες-δέκτες ηλεκτρονίων ( $NO_2$ ,  $Cl$ ). Οι τελευταίες είναι προτιμότερο να οξειδωθούν μέσω του μηχανισμού των ελευθέρων ριζών.

### 3.5 Μεταφορά μάζας του όζοντος.

Το όζον είναι ένα δυσδιάλυτο στο νερό συστατικό και έτσι για αποτελεσματική επεξεργασία ενός υγρού αποβλήτου, πρέπει να διαλυθεί επαρκώς στο απόβλητο, προκειμένου να διασφαλιστεί ένα αποτελεσματικό μέσο μεταφοράς μάζας. Συστήματα εισροής φυσαλίδων στην υγρή φάση μέσω πορωδών διαχυτήρων ή μέσω ειδικών ακροφυσίων αποτελούν τις συνηθέστερες εφαρμογές διασποράς του  $O_3$  στο απόβλητο. Συνήθως, όπου οι αντιδράσεις οζονισμού είναι αργές, ο οζονισμός λαμβάνει χώρα αμιγώς στην υγρή φάση. Αντίθετα, γρήγορες σχετικά αντιδράσεις του όζοντος με ήδη οξειδωμένες ενώσεις, λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια φυσαλίδας αερίου-υγρής φάσεως και επιταχύνεται η απορρόφηση του όζοντος.

Η αξιοποίηση του όζοντος φαίνεται να είναι καλύτερη σε χαμηλές συγκεντρώσεις, όμως τότε απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής προκειμένου να επιτευχθεί ένας ικανοποιητικός βαθμός αποδόμησης του αποβλήτου. Η αποδοτικότητα του όζοντος μπορεί να αυξηθεί με αύξηση της μεταφοράς μάζας η οποία συνήθως επιτυγχάνεται με την εξαγωγή φυσαλίδων αερίου μικρής διαμέτρου. Όταν μεταφορά μάζας του όζοντος από την αέρια στην υγρή φάση είναι αναποτελεσματική, τότε μεγάλες ποσότητες όζοντος

διαφεύγουν στα απαέρια της διεργασίας διχως να έχουν προφτάσει να διαλυθούν στο υγρό απόβλητο. Έτσι σε μια καλά σχεδιασμένη διεργασία, πρέπει να μεγιστοποιηθεί η ποσότητα του όζοντος που διαλύεται στο υγρό απόβλητο, διότι αυτή η ποσότητα του όζοντος θα χρησιμοποιηθεί για την οξείδωση των οργανικών ουσιών.

Η συγκέντρωση  $C_L$  του όζοντος στο απόβλητο, σαν συνάρτηση του χρόνου, εξαρτάται από τις ακόλουθες παραμέτρους:

- Τη συγκέντρωση  $C$  του όζοντος στο απόβλητο στο σημείο επαφής με τη φυσαλίδα.
- Τη συγκέντρωση  $C^*$  του όζοντος στο αέριο μίγμα που περιέχεται στη φυσαλίδα, η οποία βρίσκεται σε επαφή με το απόβλητο.
- Τον ολικό συντελεστή μεταφοράς μάζας  $k_L$ .
- Την ειδική επιφάνεια εναλλαγής της φυσαλίδας,  $a$ .

Όλοι αυτοί οι παράγοντες συνδέονται με την ακόλουθη εξίσωση:

$$dC_L/dt = k_L a (C - C_L) \quad (3.1)$$

Όταν η διάλυση φτάσει στην ισορροπία, η μέγιστη συγκέντρωση του όζοντος,  $C$ , στο φιλμ του αποβλήτου που βρίσκεται σε επαφή με τη φυσαλίδα, είναι ίση με τη συγκέντρωση κορεσμού  $C^*$ , η οποία συνδέεται με τη συγκέντρωση του όζοντος στον αέρα  $C_g$ , σύμφωνα με την εξίσωση:  $C^* = m C_g (P/P_0)$  (3.2), όπου:

$m$  : συντελεστής κατανομής (συντελεστής Henry)

$P_0$  : ατμοσφαιρική πίεση

$P$  : απόλυτη πίεση του αερίου.

Επομένως, η μέγιστη ταχύτητα με την οποία το όζον διαλύεται στο απόβλητο δίνεται από την εξίσωση:

$$dC_L/dt = k_L a (C^* - C_L) = k_L a [m C_g (P/P_0) - C_L] \quad (3.3)$$

Αυτή λοιπόν η ταχύτητα μπορεί να αυξηθεί:

- Αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια επαφής αερίου-υγρού αποβλήτου με την αύξηση της ολικής επιφάνειας επαφής των φυσαλίδων για ένα συγκεκριμένο όγκο αερίου. Αυτό επιτυγχάνεται με τη δημιουργία φυσαλίδων μικρότερης δυνατής διαμέτρου.
- Αυξάνοντας την πίεση  $P$ . Όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση εισαγωγής ή το βάθος του σημείου εισαγωγής του αερίου, τόσο μεγαλύτερη γίνεται και η ταχύτητα διάλυσης. Επιπλέον, εισάγοντας το μίγμα του οζονισμένου αέρα ή οξυγόνου σε μεγάλο βάθος, αυξάνεται ο χρόνος επαφής φυσαλίδας-υγρού αποβλήτου και γίνεται μεγαλύτερη η πιθανότητα διάλυσης του όζοντος που περιέχεται στις φυσαλίδες, οπότε και καλύτερη αξιοποίηση αυτού.
- Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του όζοντος στη φυσαλίδα. Όμως για ένα δεδομένο σύστημα διάχυσης, αύξηση της συγκέντρωσης  $C_g$  σημαίνει μείωση του όγκου του αερίου που διαχέεται και άρα μείωση και της ολικής επιφάνειας  $a$ . Επομένως, υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση  $C_g$  πάνω από την οποία η ταχύτητα διάλυσης του όζοντος μειώνεται.

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## Κεφάλαιο 4

### Πειράματα – Μετρήσεις

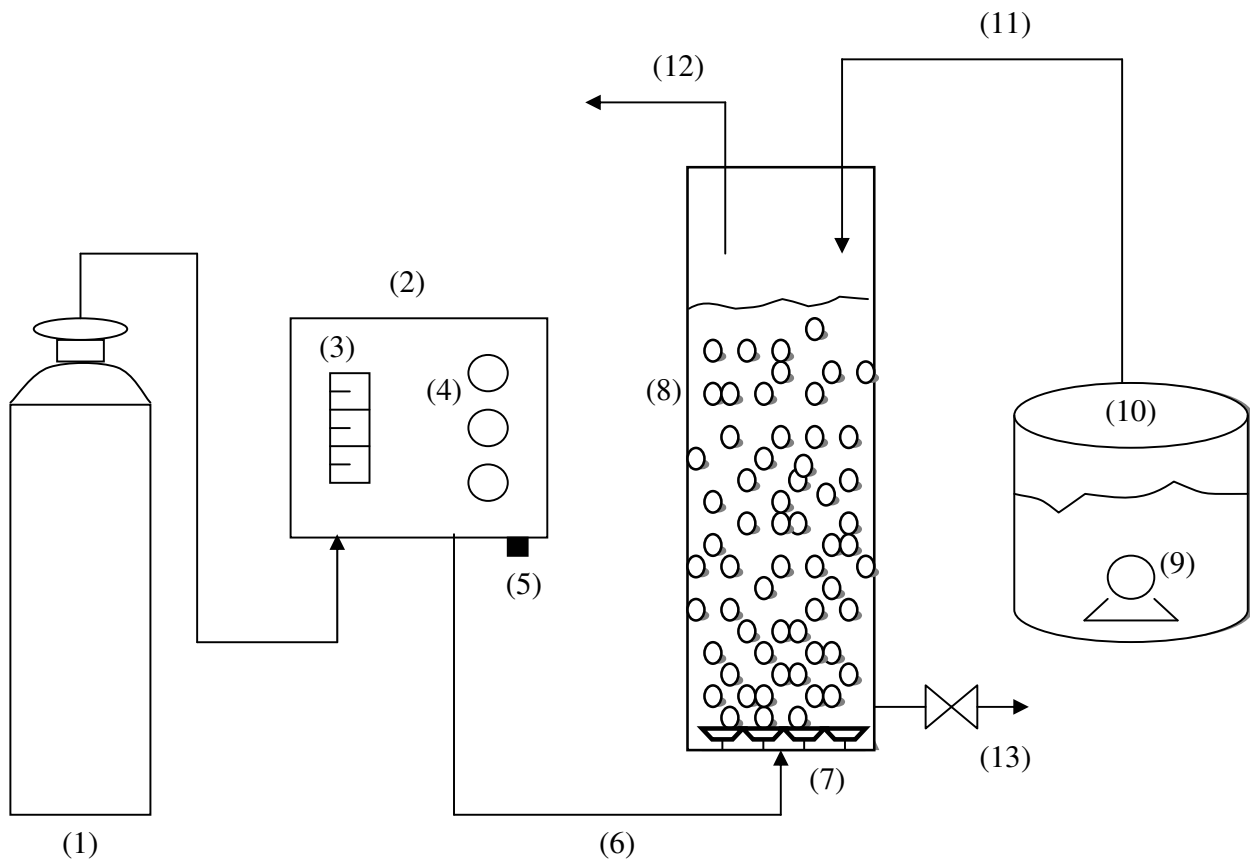
#### 4.1 Πειραματική Διάταξη

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε έναν αντιδραστήρα τύπου στήλης φυσαλίδων (bubble column reactor), μέσα στον οποίο εισάγεται αρχικά μια ποσότητα τροφοδοσίας (υγρό απόβλητο) και κατόπιν με την εισαγωγή ενός μίγματος οξυγόνου/ όζοντος διαμέσω της στήλης λαμβάνει χώρα η μεταφορά μάζας όζοντος από την αέρια στην υγρή φάση, άρα και η οξείδωση του αποβλήτου. Ο αντιδραστήρας πρόκειται για μια κυλινδρική στήλη κατασκευασμένη από Plexiglass με εσωτερική διάμετρο ίση με 10.2 cm ύψος ίσο με 1,84 m και συνολικό όγκο πλήρωσης 15 L.

Αρχικά λοιπόν και αφού ο αντιδραστήρας έχει τροφοδοτηθεί με το υγρό απόβλητο, μέσω μιας φιάλης οξυγόνου, γίνεται μεταβίβαση του καθαρού αερίου οξυγόνου, στην συσκευή παραγωγής όζοντος (OZONIA PLANT LTD), μέσα στην οποία ασκείται το κατάλληλο ηλεκτρικό δυναμικό, το οποίο προκαλεί τον ιονισμό του οξυγόνου και τη μετατροπή ενός μέρους αυτού σε όζον. Έτσι από τον οζονιστήρα εξέρχεται ένα μίγμα οξυγόνου και όζοντος μέσω σωληνώσεων και καταλήγει σε κεραμικούς διαχυτήρες στο πυθμένα του αντιδραστήρα. Οι διαχυτήρες αυτοί έχουν ως αποτέλεσμα την εισαγωγή του αερίου μίγματος στον αντιδραστήρα υπό μορφή μικρών φυσαλίδων, ώστε να επιτελείται ορθά η μεταφορά μάζας.

Ανάλογα με τις απαιτήσεις του πειράματος ρυθμίζεται η παροχή του αερίου οξυγόνου που εισάγεται στον οζονιστήρα. Ο οζονιστήρας έχει την ικανότητα για συγκεκριμένη παροχή αερίου οξυγόνου και για δεδομένη ασκούμενη ιονική ισχύ, να παράγει ένα μίγμα οξυγόνου και όζοντος συγκεκριμένης κάθε φορά συγκέντρωσης σε όζον. Όπως γίνεται άμεσα αντιληπτό, όσο πιο μικρή είναι η παροχή του οξυγόνου, τόσο αυξάνεται και ο χρόνος παραμονής του οξυγόνου

στον οζονιστήρα, οπότε και μεγαλύτερη ποσότητα αυτού μετατρέπεται σε όζον. Παρακάτω απεικονίζεται αναλυτικά η χρησιμοποιούμενη πειραματική διάταξη:

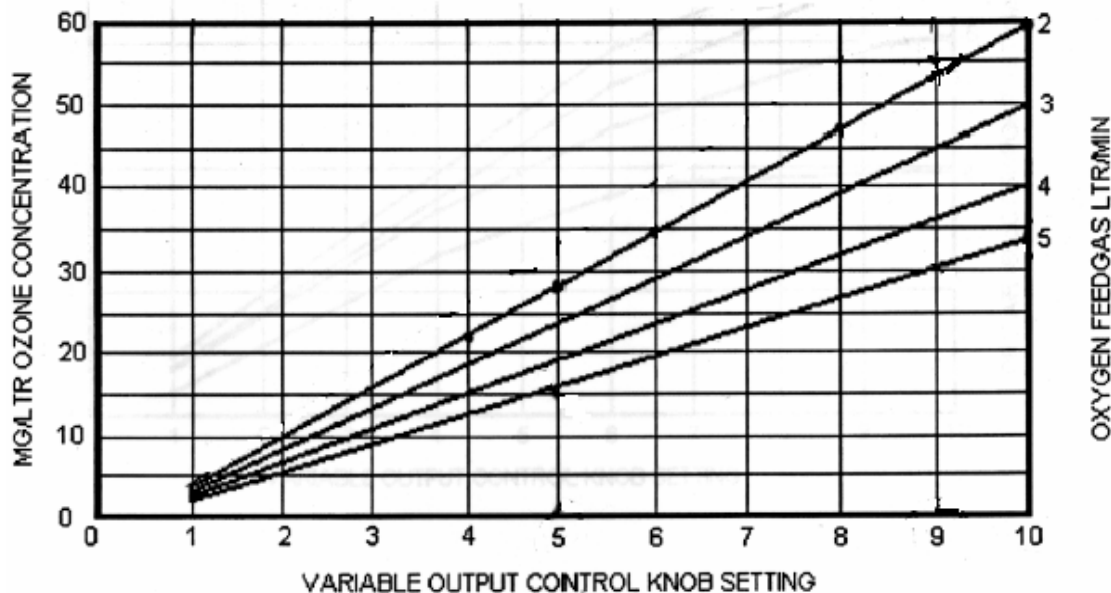


- (1) oxygen tank, (2) ozone generator, (3) flowmeter, (4) ozone on/off,  
 (5) potentiometer, (6)  $O_2/O_3$  gas mixture inlet, (7) ceramic diffusers,  
 (8) bubble column reactor, (9) pump, (10) wastewater tank,  
 (11) wastewater inlet pipe, (12) off-gas outlet, (13) sampling pipe

Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη οζονισμού αποβλήτων ελεiotριβείου.

Ο οζονιστήρας έχει τη ικανότητα να είναι μεταβαλλόμενης ιονικής ισχύος και μάλιστα αυτό να γίνεται μέσω ενός διακόπτη που ρυθμίζεται μεταξύ των θέσεων 1 έως 10., οπότε και σε κάθε πείραμα για δεδομένη παροχή του οξυγόνου και για δεδομένο βαθμό απόδοσης του οζονιστήρα (**Variable Output**), προκύπτει ένα μίγμα οξυγόνου-όζοντος, συγκεκριμένης συγκέντρωσης ως προς το όζον, το

οποίο διαβιβάζεται στο πυθμένα του αντιδραστήρα μέσω τεσσάρων κεραμικών διαχυτήρων. Η συγκέντρωση τροφοδοσίας του  $O_3$  στο αέριο μίγμα υπολογίστηκε για κάθε πείραμα, μέσω του ακόλουθου διαγράμματος:



Σχήμα 4.2 : Διάγραμμα υπολογισμού συγκέντρωσης όζοντος στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα.

#### 4.2 Πειραματική Διαδικασία

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων μεταβλήθηκε τόσο η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας όσο και η συγκέντρωση του όζοντος στο αέριο μίγμα της τροφοδοσίας. Σε κάθε περίπτωση, ελήφθησαν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα στα οποία μετρήθηκε το COD, η συγκέντρωση των φαινολών (ως καφεϊκό οξύ), η % απομάκρυνση χρώματος και η οικοτοξικότητα  $EC_{50}$ . Έτσι καθίσταται δυνατό να γνωρίζουμε πως μεταβάλλονται συναρτήσει του χρόνου, όλοι αυτοί οι παράμετροι καθώς και πως εξαρτώνται από την αρχική συγκέντρωση των δειγμάτων αλλά και από την δόση του όζοντος.

### 4.3 Χαρακτηρισμός Αποβλήτων

Τα δείγματα υγρών αποβλήτων προέρχονται από δύο τριφασικά ελαιουργεία του Νομού Χανίων. Ουσιαστικά έχουμε δύο είδη αποβλήτων. Το ένα συλλέχθηκε από την εξατμισοδεξαμενή ενός ελαιοτριβείου, τον Οκτώβριο του 2004 δηλαδή λίγο πριν αρχίσει η παραγωγή ελαιολάδου της νέας σοδιάς. Πρόκειται δηλαδή για ένα απόβλητο που έχει αφεθεί στις δεξαμενές εξατμίσεως για περίπου 6 μήνες μετά το πέρας της παραγωγής. Άλλωστε για αυτό το λόγο χαρακτηρίζεται από μία αρκετά χαμηλή τιμή COD (~5500 mg/L), αφού λόγω των συνεχών βροχοπτώσεων και της μακροχρόνιας εναπόθεσης του, το απόβλητο είχε ήδη υποστεί οξείδωση και αραίωση. Το απόβλητο αυτό ονομάστηκε ως OMW1.

Το δεύτερο είδος αποβλήτων συλλέχθηκε επίσης από την εξατμισοδεξαμενή ενός τριφασικού ελαιουργείου, τον Μάρτιο του 2005, δηλαδή ένα μήνα περίπου πριν σταματήσει η παραγωγή ελαιολάδου. Το συγκεκριμένο απόβλητο δηλαδή περιείχε ποσότητες αποβλήτου παραγόμενου πριν από 5 μήνες αλλά κάθε φορά αναμιγνυόταν με φρέσκο παραγόμενο απόβλητο. Έτσι ο χρόνος εναπόθεσης του ήταν σαφώς μικρότερος και για αυτό το λόγο το COD (~44000 mg/L) ήταν σαφώς μεγαλύτερο από το πρώτο. Το εν λόγω απόβλητο φέρει την ονομασία OMW2. Τα βασικά χαρακτηριστικά των OMW1 και OMW2 είναι τα ακόλουθα:

Πίνακας 4.1: Ποιοτικά χαρακτηριστικά συλλεγόμενων αποβλήτων

Παράμετρος	OMW1	OMW2
pH	6.73	4.58
COD (mg/L)	5500	44000
TS (g/L)	2.43	5.25
Φαινόλες (g/L)	0.636	2.14
EC <sub>50</sub> (%)	3.68	1.44

### 4.4 Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου.

Το χημικά 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 CO<sub>2</sub> και νερού. Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού του COD περιλαμβάνει τη προσθήκη ενός οξειδωτικού (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), 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.

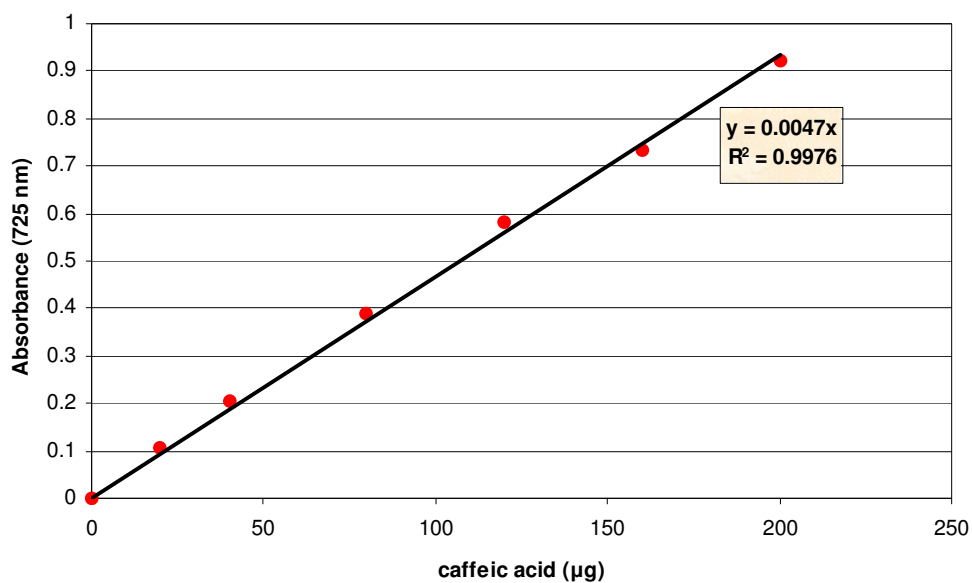
Κατά τον πειραματικό προσδιορισμό του COD, λαμβάνονται 2 ml αραιωμένου δείγματος αποβλήτου και αρχικά φιλτραρισμένου σε φίλτρο των 0,45 μm, τα οποία προστίθενται σε φιαλίδιο που περιέχει το αντιδραστήριο χώνευσης (86% θεικό οξύ, θεικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου) και αφού το μίγμα αναδευτεί 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).

#### 4.5 Ποσοτικός προσδιορισμός φαινολών (μέθοδος Folin-Ciocalteu)

Ο προσδιορισμός των φαινολών βασίζεται στην διαφορετική απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φαινολών (ως καφεϊκό οξύ) κατά την ανάμιξη τους με το αντιδραστήριο Folin. 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.

Για την χάραξη της καμπύλης αναφοράς, αρχικά παρασκευάζεται ένα διάλυμα καφεϊκού οξέος συγκέντρωσης 40 μg/ml. Κατόπιν λαμβάνονται 7 φιάλες των 25 ml και στη καθεμία προστίθενται 10 ml απεσταγμένου νερού. Ύστερα σε 6 φιάλες προστίθενται αντίστοιχα 0,5, 1, 2, 3, 4 και 5 ml από το πρότυπο διάλυμα καφεϊκού οξέος (ισοδύναμες ποσότητες 20, 40, 80, 120 και 150 μg καφεϊκού οξέος) ενώ στην τελευταία φιάλη προστίθεται 1 ml απεσταγμένο νερό (τυφλό). Στη

συνέχεια σε κάθε φιάλη τοποθετείται 0.5 ml αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu και μετά την πάροδο περίπου 3 min εισάγεται 1 ml κορεσμένου διαλύματος  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Η κάθε φιάλη πληρώνεται με απεσταγμένο νερό, αναδεύεται καλά και τοποθετείται σε σκοτεινό χώρο για περίπου 1 ώρα. Έπειτα ακολουθεί μέτρηση της απορρόφησης των διαλυμάτων κάθε φιάλης στα 725 nm όποτε και προκύπτει μια ευθεία της ακόλουθης μορφής:



Σχήμα 4.2: Καμπύλη αναφοράς μεθόδου Folin- Ciocalteu

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φαινολών στα επεξεργασμένα δείγματα του απόβλητου, επιτυγχάνεται με ίδιο τρόπο, μόνο που στη φιάλη των 25 ml θα προστίθεται 1 ml αραιωμένου δείγματος. Η αραιώση γίνεται εμπειρικά ώστε η τελική απορρόφηση του δείγματος να βρίσκεται στη περιοχή τιμών της καμπύλης αναφοράς. Η μετρούμενη απορρόφηση (φασματοφωτόμετρο Helios) μετατρέπεται σε μg καφεϊκού οξέος βάση της εξίσωσης της ευθείας της καμπύλης αναφοράς και κατόπιν πολλαπλασιάζεται με τον βαθμό αραιώσης του δείγματος ώστε να αναχθεί στην τιμή της πραγματικής συγκέντρωσης των φαινολών στο απόβλητο.

#### 4.6 Μέτρηση απομάκρυνσης χρώματος

Το χρώμα είναι απαραίτητο να απομακρυνθεί κατά την επεξεργασία την αποβλήτων πριν την απόρριψη τους σε υδάτινους αποδέκτες. Η ύπαρξή του στο απόβλητο ελαιουργείων οφείλεται στη παρουσία φαινολικών μορίων και εξαρτάται από την αναλογία απλών φαινολικών ενώσεων και πολυφαινολών. Γενικότερα κατά την αποθήκευση του αποβλήτου στις δεξαμενές εξάτμισης, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οξειδωσης και πολυμερισμού οι οποίες καθιστούν το απόβλητο περισσότερο σκούρο ως προς το χρώμα του. Αυτό άλλωστε ήταν και ορατώς εμφανές αφού το OMW1 που είχε αποθηκευτεί για περισσότερους μήνες ήταν περισσότερο σκούρο από το OMW2.

Τα δείγματα των πειραμάτων αφού πρώτα φιλτραρίστηκαν σε φίλτρα των 0.45 μm, κατόπιν αραιώθηκαν σε κάποιο βαθμό και τέλος μετρήθηκε η απορρόφηση τους στα 410 nm. Το φιλτράρισμα των δειγμάτων καθίσταται απαραίτητο για την απομάκρυνση των οποιονδήποτε αιωρούμενων σωματιδίων, ώστε η μετρούμενη απορρόφηση να αντιπροσωπεύει εξολοκλήρου την απορρόφηση του χρώματος και να μην περιλαμβάνει και την απορρόφηση των σωματιδίων. Μετρώντας λοιπόν τις απορροφήσεις των επεξεργασμένων δειγμάτων και της τροφοδοσίας του οζονιστήρα, προσδιορίζουμε απευθείας την ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος ως την % ελάττωση της μετρούμενης απορρόφησης.

#### 4.7 Μέτρηση Οικοτοξικότητας

Τα απόβλητα των ελαιολιτριβείων είναι από τη φύση τους τοξικά προς διάφορους μικροοργανισμούς κυρίως εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων των διαφόρων φαινολικών συστατικών. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος προεπεξεργασίας τους, ώστε μετά από αυτήν να καθίστανται βιοαποδομήσιμα. Δεδομένου ότι το όζον δρα αποτελεσματικά στην ελάττωση των φαινολών, θα περίμενε κανείς να ελαττώνεται και η τοξικότητα των αποβλήτων. Προκειμένου να διαπιστωθούν τα επίπεδα ελάττωσης της τοξικότητας σε δείγματα που ελαττώθηκε η συγκέντρωση φαινολών, διεξήχθησαν πειράματα μέτρησης της οικοτοξικότητας.

Η κύρια αρχή προσδιορισμού της οικοτοξικότητας βασίζεται στην παρεμπόδιση της φωταύγειας των θαλάσσιων βακτηρίων *Vibrio Fischeri*. Τα βακτήρια αυτά που βρίσκονται στο θαλασσινό νερό, έχουν την ικανότητα να εκπέμπουν φως. Όταν όμως έρθουν σε επαφή με ένα τοξικό απόβλητο, η δυνατότητά τους αυτή μειώνεται ανάλογα με τη τοξικότητα του αποβλήτου. Δηλαδή μεγάλη μείωση της φωταύγειας των μικροοργανισμών συνεπάγεται και την ύπαρξη υψηλής τοξικότητας.

Τα βακτήρια εκτίθενται σε μία σειρά αραιωμένων διαλυμάτων των δειγμάτων του αποβλήτου. Κατόπιν προσδιορίζεται ποσοτικά η εκπεμπόμενη ακτινοβολία τους μετά από 15 min επώασης τους στο απόβλητο σε θερμοκρασία 15 °C και συγκρίνεται με την αντίστοιχη τιμή του τυφλού δείγματος. Από τις μετρούμενες τιμές της βιοφωταύγειας μπορούμε να υπολογίσουμε την % παρεμπόδιση ικανότητας εκπομπής φωτός των βακτηρίων και κατόπιν την οικοτοξικότητα εκφρασμένη μέσω του δείκτη  $EC_{50}$ .

Μία τιμή  $EC_{50}$  (%) ερμηνεύεται ως η ενεργή συγκέντρωση του τοξικού ρύπου (υγρό απόβλητο) που είναι ικανή να προκαλέσει προκαλεί 50% ελάττωση του εκπεμπόμενου από τους μικροοργανισμούς φωτός (φωταύγειας). Συνεπώς όσο μικρότερη είναι η μετρούμενη τιμή του  $EC_{50}$  τόσο περισσότερο τοξικό είναι το απόβλητο, αφού μια μικρή συγκέντρωση αυτού μπόρεσε να προκαλέσει 50% μείωση της φωταύγειας των *Vibrio Fischeri*. Αντίθετα, υψηλότερες τιμές του δείκτη  $EC_{50}$  σημαίνουν μικρότερη τοξικότητα αποβλήτου. Οι μετρήσεις έγιναν σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο LUMISTox και χρησιμοποιήθηκαν οι συσκευές LUMISTox LPG321 (μέτρηση φωταύγειας) και LUMISTherm LTG053 (επωαστήριο). Τα λυόφιλα βακτήρια προμηθεύτηκαν από την εταιρεία HACH.

#### **4.8 Χρωματογραφική ανάλυση - Μέθοδος μεθυλίωσης (derivatisation)**

Προκειμένου να προσδιοριστεί η χημική σύνθεση των αρχικών, ενδιάμεσων και τελικών δειγμάτων που προήλθαν από πειράματα οζονισμού, πραγματοποιήθηκε προετοιμασία των δειγμάτων με τη μέθοδο της μεθυλίωσης και κατόπιν η χρωματογραφική τους ανάλυση με GC-MS. Η ανάλυση

πραγματοποιήθηκε στο αρχικό δείγμα και στα δείγματα μετά από 60 min και 240 min , για OMW2 δίχως αραίωση και για OMW2 με αραίωση 1/3 σε νερό και με συγκέντρωση όζοντος στο αέριο τροφοδοσίας του αντιδραστήρα ίση με 60 mg/L.

Για τη μέθοδο της μεθυλίωσης, 100μL δείγματος και 200 μL trimethylsulfonium hydroxide προστέθηκαν σε φιαλίδια των 2 mL και αραιώθηκαν μέχρι όγκου 0.5 mL με την προσθήκη μεθανόλης. Κατόπιν κάθε δείγμα αφέθηκε για 5 min στους 95 °C και κατόπιν μεταφέρθηκε σε λουτρό πάγου όπου και παρέμεινε για επιπλέον 10 min. Κατόπιν ακολούθησε η απομάκρυνση της περίσσειας μεθανόλης με την εναπόθεση του δείγματος μέσα από μικρό ρεύμα αέριου αζώτου. Τελικά 30 μL προστέθηκαν στο δείγμα για την εκχύλιση των συστατικών του και τέλος ελήφθη 1 μL το οποίο και εισήχθη μέσω σύριγγας στον αέριο χρωματογράφο.

Η ανάλυση έγινε με χρωματογράφο μοντέλου QP5050-A της εταιρείας Shimadzu ο οποίος φέρει εσωτερική τριχοειδή στήλη μήκους 30 m και εσωτερικής διαμέτρου 0.25 mm. Η θερμοκρασία στο χώρο εισαγωγής του δείγματος ήταν ίση με 260 °C. Ο χρωματογράφος λειτούργησε χωρίς διαμορισμό (splitless mode) με φέρον αέριο He καθαρότητας >99.99% σε πίεση 88.9 kPa και παροχή 1.2 ml/min. Αρχικά ο φούρνος της χρωματογραφικής στήλης διατηρήθηκε στους 60 °C για 4 min , κατόπιν προγραμματίστηκε στους 150 °C με ρυθμό 5°C/min και τελικά έφτασε στους 300 °C με θερμοκρασιακό ρυθμό 15 °C/min. Η θερμοκρασία επιφανείας τέθηκε στους 310 °C, η τάση λειτουργίας του ανιχνευτή ήταν 1.4 V και η καθυστέρηση για το διαλύτη ρυθμίστηκε στα 7.5 min ενώ οι αναλύσεις έλαβαν χώρα μεταξύ των 7.5 και 45 min. Το εύρος των μαζών που ανιχνεύτηκαν ήταν 50 έως 350 amu. Η ταυτοποίηση των παρατηρούμενων ενώσεων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της βιβλιογραφικής βάσης δεδομένων του λογισμικού που ήταν συνδεδεμένο μέσω H/Y με τον αέριο χρωματογράφο.

## Κεφάλαιο 5

### Αποτελέσματα και σχολιασμός

Για κάθε ένα από τα δύο είδη αποβλήτων εκτελέστηκαν δύο σειρές πειραμάτων. Στη μία σειρά γίνεται μεταβολή της συγκέντρωσης του όζοντος στο αέριο μίγμα οξυγόνου – όζοντος της τροφοδοσίας διατηρώντας τη συγκέντρωση του αραιωμένου αποβλήτου σταθερή, ενώ στην άλλη σειρά μεταβλήθηκε η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου του υγρού αποβλήτου, διατηρώντας τη δόση του όζοντος σταθερή. Έτσι, επιτελέστηκαν συνολικά 4 σειρές πειραμάτων.

#### 5.1 Επίδραση της δόσης του όζοντος

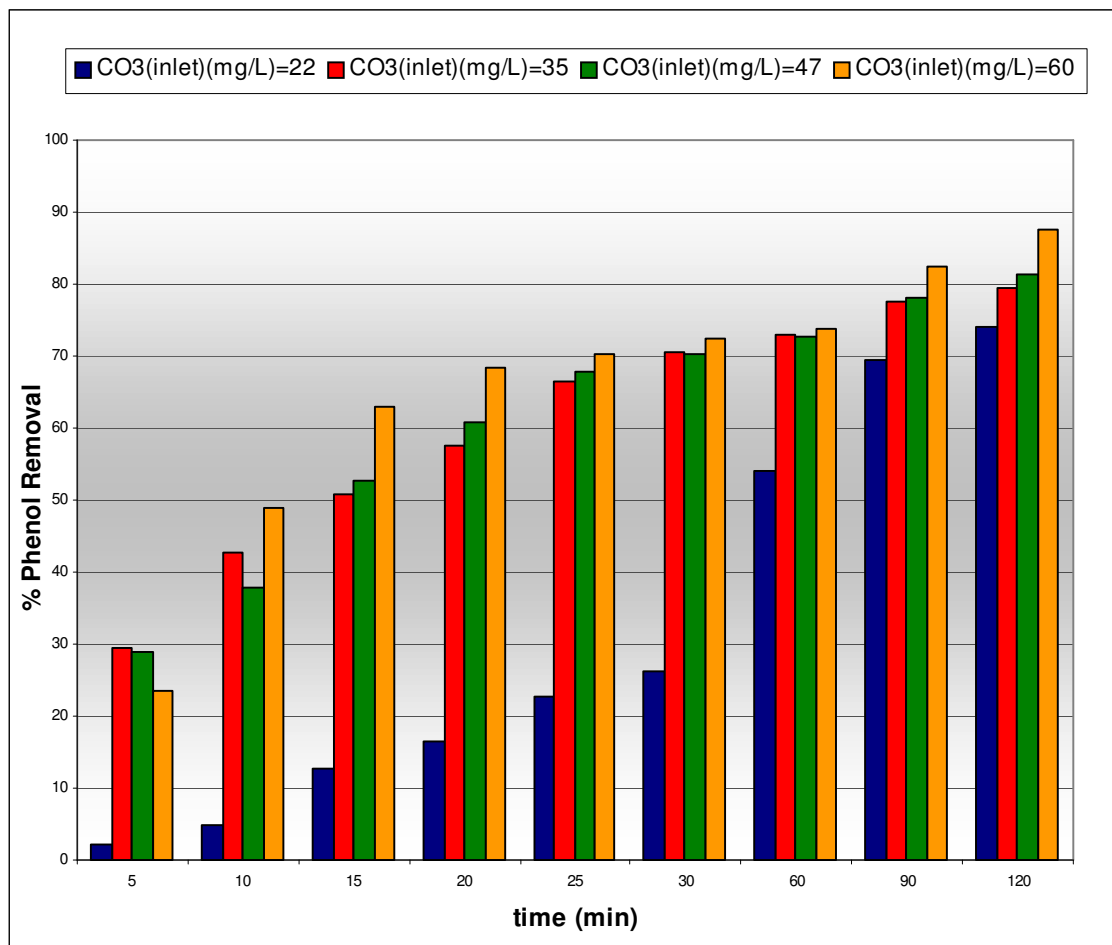
Απόβλητο ελαιοτριβείου πλήρως (OMW1) και μερικώς παλαιωμένο (OMW2), που συλλέχθηκε από εξατμισοδεξαμενές, αφού αραιώθηκε συνολικά 1/5 με νερό, εισήχθη στον αντιδραστήρα και επεξεργάστηκε σε κάθε πείραμα με διαφορετικές δόσεις όζοντος. Δεδομένου ότι τα OMW1 και OMW2 διέπονται από διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά, οι διαφορετικές δόσεις όζοντος θα παρουσιάσουν και διαφορετική επίδραση για το κάθε απόβλητο χωριστά. Αρχικά λοιπόν μελετάται η επίδραση αυτή στο COD, στην δυνατότητα αποχρωματισμού και στην ελάττωση των φαινολών.

Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (~20 °C) και το pH των αποβλήτων δεν μεταβλήθηκε. Η παροχή του αερίου O<sub>2</sub> που εισήχθη στον οξονιστήρα ήταν σταθερή και ίση με 2 L/min και μεταβάλλοντας την απόδοση της συσκευής παραγωγής όζοντος (μεταβολή ασκούμενης ιονικής ισχύος), εξασφαλίστηκε η διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων του O<sub>3</sub> στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας.

##### 5.1.1 Απομάκρυνση Φαινολών.

Σε κάθε είδος αποβλήτων (OMW1 και OMW2), εφαρμόστηκαν τέσσερις διαφορετικές δόσεις όζοντος. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση του όζοντος έλαβε τις τιμές 22, 35, 47 και 60 mg/L. Το απόβλητο OMW1 είχε ένα συνολικό χρόνο

παραμονής στον αντιδραστήρα ίσο με 2 hr, ενώ το OMW2 παρέμεινε για 4 hr. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το OMW1 χαρακτηρίζεται από εμφανώς χαμηλότερες τιμές COD, φαινολών και οικοτοξικότητας. Αραιώνοντας λοιπόν τα δύο απόβλητα τέσσερις φορές με νερό και λαμβάνοντας δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα και προσδιορίζοντας την συγκέντρωση των φαινολών, προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

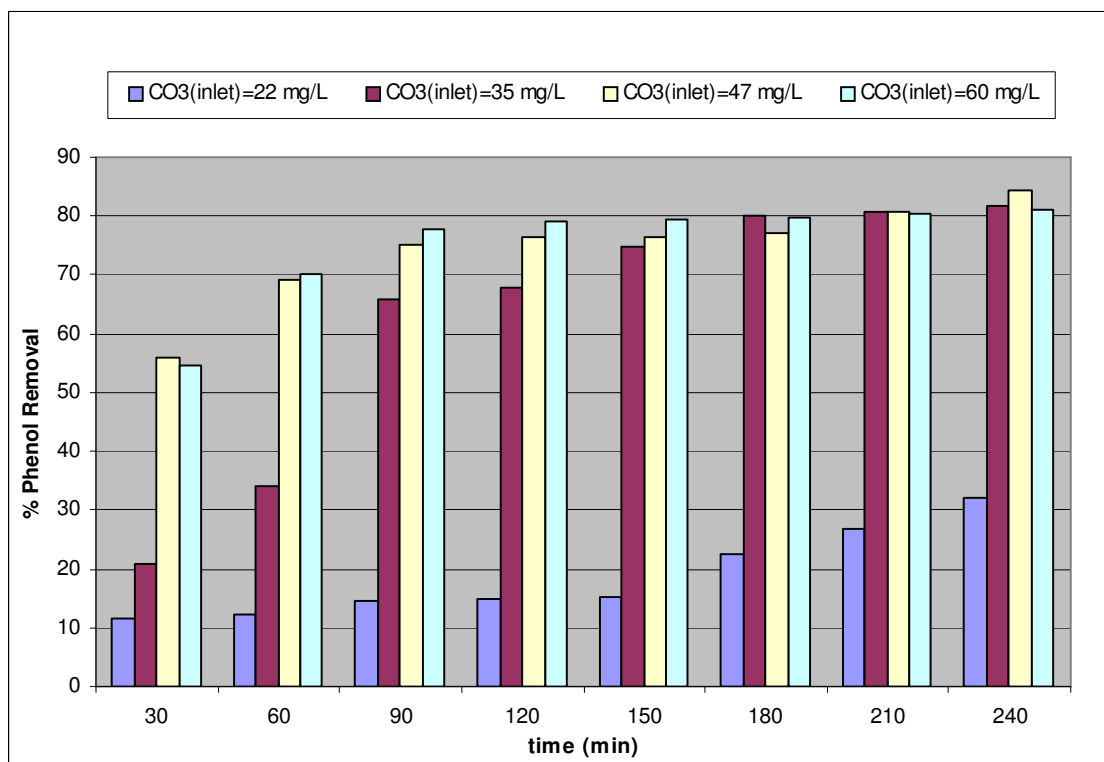


Σχήμα 5.1: Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών για OMW1(αραιωμένου 1/5) σε διαφορετικές δόσεις όζοντος.

Παρατηρούμε ότι για οποιαδήποτε δόση όζοντος, η απομάκρυνση των φαινολών αυξάνεται με το χρόνο. Σε δόση όζοντος 60 mg/L και χρόνο παραμονής 120 min, η απομάκρυνση έφτασε το 87%. Σε κάθε χρονική στιγμή, καθίσταται σαφές ότι η μικρότερη δόση όζοντος (δηλαδή τα 22 mg/L),

προσέφερε και την μικρότερη ελάττωση φαινολών. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος (35,47,60 mg/L) επιτυγχάνεται σε κάθε περίπτωση, μεγαλύτερη απομάκρυνση. Όμως συγκρίνοντας μεταξύ τους αυτές τις δόσεις όζοντος και την αντίστοιχη απομάκρυνση φαινολών που προσφέρουν, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση. Επομένως, το όζον σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 35 mg/L (δηλαδή σε 47 και 60 mg/L), δεν προσφέρει και μεγαλύτερη απομάκρυνση των φαινολών.

Για το απόβλητο OMW2, το οποίο έχει περίπου 8 φορές μεγαλύτερο COD από το OMW1 και παραπάνω από τρεις φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολών προέκυψαν ως προς την απομάκρυνση φαινολών τα εξής:



Σχήμα 5.2: Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών για OMW2(αραιωμένου 1/5) σε διαφορετικές δόσεις όζοντος.

Παρατηρούμε ότι σε χρόνο ίσο με 4 hr, η απομάκρυνση των φαινολών ξεπέρασε το 90% για όλες τις δόσεις όζοντος πλην εκείνης των 22 mg/L. Μάλιστα



αυτό ήταν και αναμενόμενο αφού σε κάθε περίπτωση, η δόση των 22 mg/L προσφέρει σαφώς μικρότερη απομάκρυνση.

Σε συγκεντρώσεις όζοντος 47 και 60 mg/L, οι φαινόλες μειώθηκαν κατά στο μισό της αρχικής τους περιεκτικότητας και σε χρόνο μόλις 30 min. Αυτό σημαίνει ότι παρουσιάζεται μια έντονη κατανάλωση του όζοντος αρχικά με αποτέλεσμα να ελαττώνονται απότομα οι συγκεντρώσεις των φαινολών, αλλά μετά την πάροδο των πρώτων 60 min, η απομάκρυνση καθίσταται σχεδόν ίδια (80 – 90%).

Επίσης, για συγκέντρωση όζοντος 35 mg/L, ενώ στα πρώτα 60 min δεν επιτελείται μια απότομη πτώση των φαινολών (σε αντίθεση με τις δόσεις όζοντος των 47 και 60 mg/L), μετά την πάροδο των πρώτων 90 min η προσφερόμενη απομάκρυνση φαινολών είναι σχεδόν ίδια με εκείνη που προσφέρουν οι μεγαλύτερες δόσεις όζοντος.

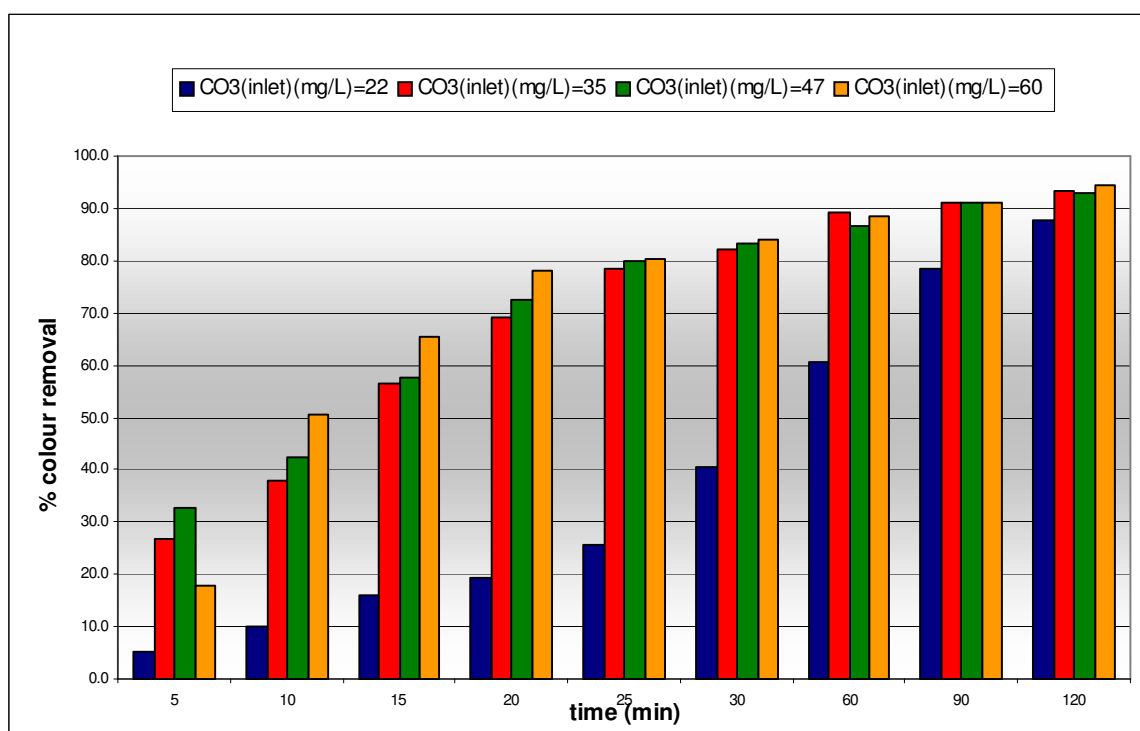
Επομένως, αν επιθυμούμε να έχουμε μία σημαντική πτώση των φαινολών σε σύντομο χρονικό διάστημα (έως 1 hr), θα επιλέγαμε ως καλύτερη συγκέντρωση όζοντος εκείνη των 47 mg/L, αφού προσφέρει την ίδια σχεδόν απομάκρυνση φαινολών με εκείνη των 60 mg/L. Για μεγαλύτερους χρόνους παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα ( $\geq 1,5$  hr), προτείνεται η δόση  $O_3$  των 35 mg/L, αφού προσφέρει σχεδόν την ίδια ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών με εκείνη των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων όζοντος.

### 5.1.2 Αποχρωματισμός

Και τα δύο είδη αποβλήτων που συλλέχθηκαν, διακρίνονται από ένα σκούρο καφέ χρώμα που οφείλεται στον πολυμερισμό των αρωματικών ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους, κατά την διάρκεια εναπόθεσης των αποβλήτων στις δεξαμενές αερισμού. Ο αποχρωματισμός του αποβλήτου συνδέεται με τον αποπολυμερισμό των αρωματικών ενώσεων σε συνδυασμό με την ανοργανοποίηση των μονοαρωματικών ενώσεων.

Επομένως αφού το χρώμα του αποβλήτου συνδέεται άμεσα με την ύπαρξη φαινολικών ενώσεων, θα αναμένουμε μία συνεχή μείωση του χρώματος με την

αύξηση του χρόνου παραμονής του αποβλήτου, κάτι το οποίο διαπιστώθηκε και στα πειράματα μέτρησης των φαινολών. Τα διαγράμματα ποσοστιαίας απομάκρυνσης χρώματος για τα δύο είδη αποβλήτων σε διάφορες συγκεντρώσεις όζοντος και σε διαφορετικούς χρόνους, έχουν ως εξής:



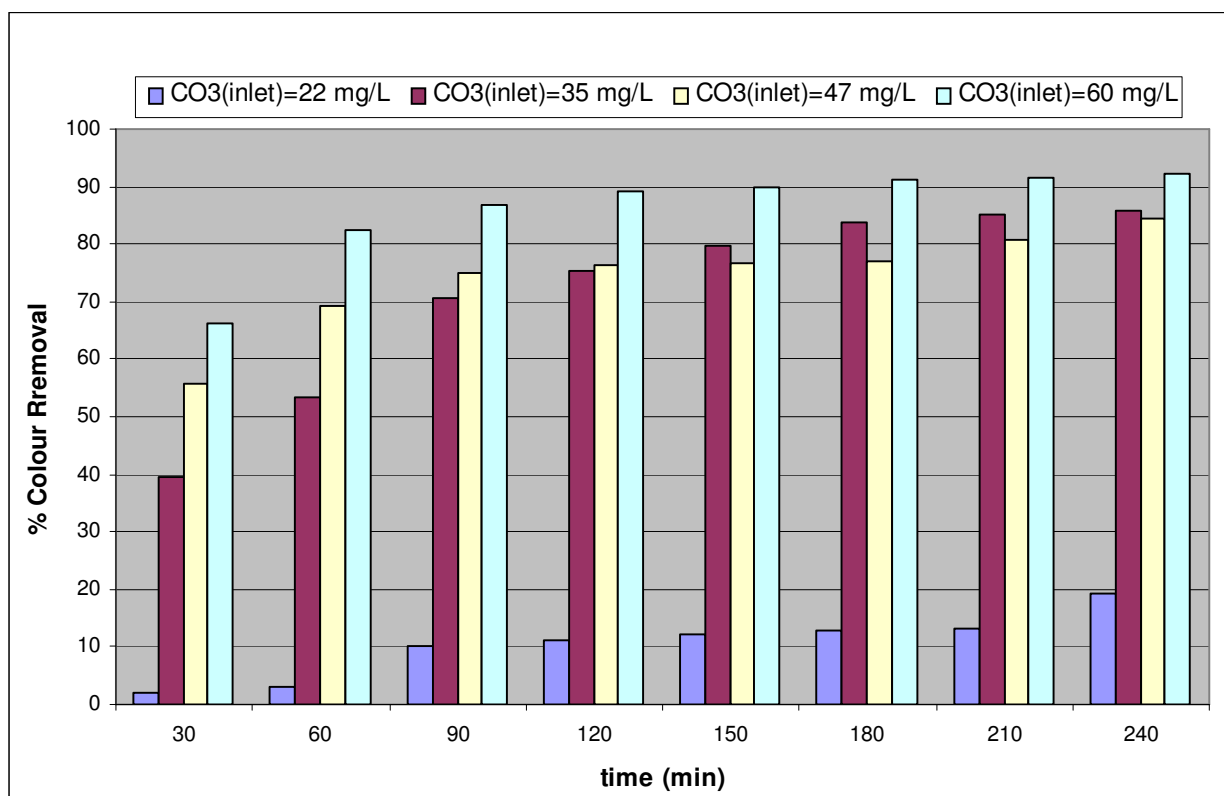
Σχήμα 5.3: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές συγκεντρώσεις όζοντος για OMW1 (αραιωμένο 1/5)

Παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση του χρώματος αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου, κάτι το οποίο καθίσταται περισσότερο ευδιάκριτο για την μικρότερη δόση όζοντος (δηλ. τα 22 mg/L), όπου παρατηρείται μία προοδευτική απομάκρυνση με το χρόνο. Αντίθετα, στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος, ο αποπολυμερισμός των χρωμοφόρων ουσιών καθίσταται απότομος στα πρώτα 20 min και στη συνέχεια αυξάνεται με όχι τόσο μεγάλους ρυθμούς.

Επίσης, το προφίλ των απομακρύνσεων χρώματος για τις διάφορες δόσεις  $O_3$  για το OMW1, φαίνεται να είναι παραπλήσιο με εκείνο των απομακρύνσεων των

φαινολών. Αυτό άλλωστε ήταν και κάτι αναμενόμενο, αφού μεγάλο μέρος των φαινολικών ενώσεων συνεισφέρει στην ύπαρξη χρώματος στο απόβλητο.

Το αντίστοιχο γράφημα για το OMW2 έχει ως εξής:



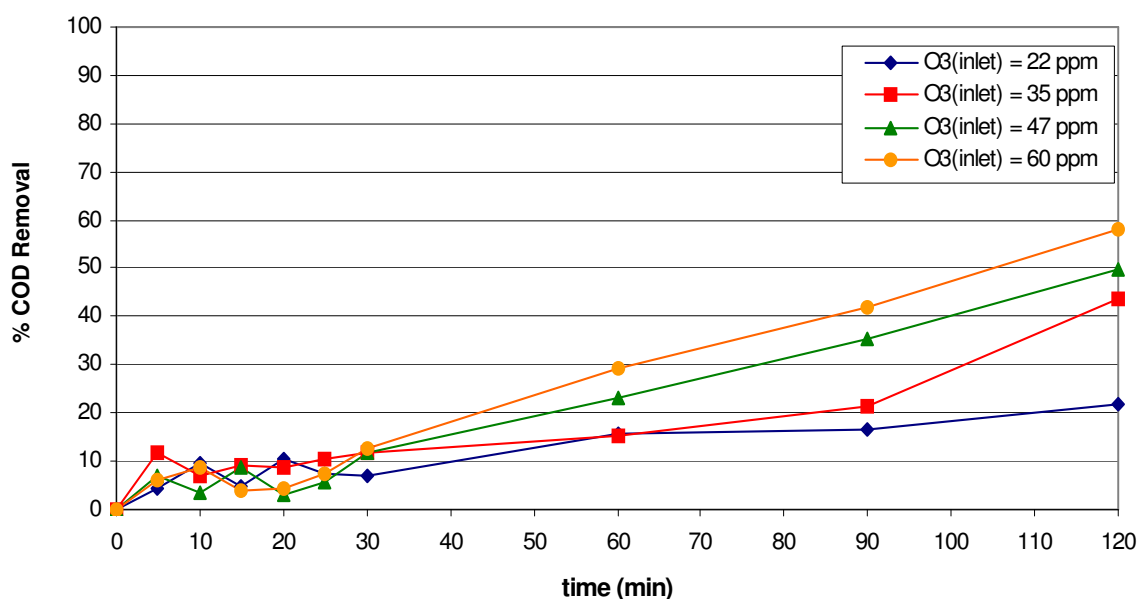
Σχήμα 5.4: Απομάκρυνση χρώματος για διαφορετικές συγκεντρώσεις όζοντος για OMW2 (αραιωμένο 1/5)

Ομοίως και στο OMW2 το προφίλ των απομακρύνσεων του χρώματος, παρουσιάζει παραπλήσια συμπεριφορά με εκείνο της απομάκρυνσης των φαινολών, δηλαδή η μικρή δόση όζοντος (22 mg/L) καθίσταται αναποτελεσματική για όλη τη διάρκεια παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα. Αντίθετα, οι υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος (47 και 60 mg/L) αρχίζουν να απομακρύνουν το χρώμα σε υψηλά ποσοστά (>70%) από τα πρώτα μόλις 60 min και να μην διαφοροποιούνται αισθητά μεταξύ τους αλλά και με την δόση των 35 mgO<sub>3</sub>/L σε χρόνους μεγαλύτερους των 2 hr.

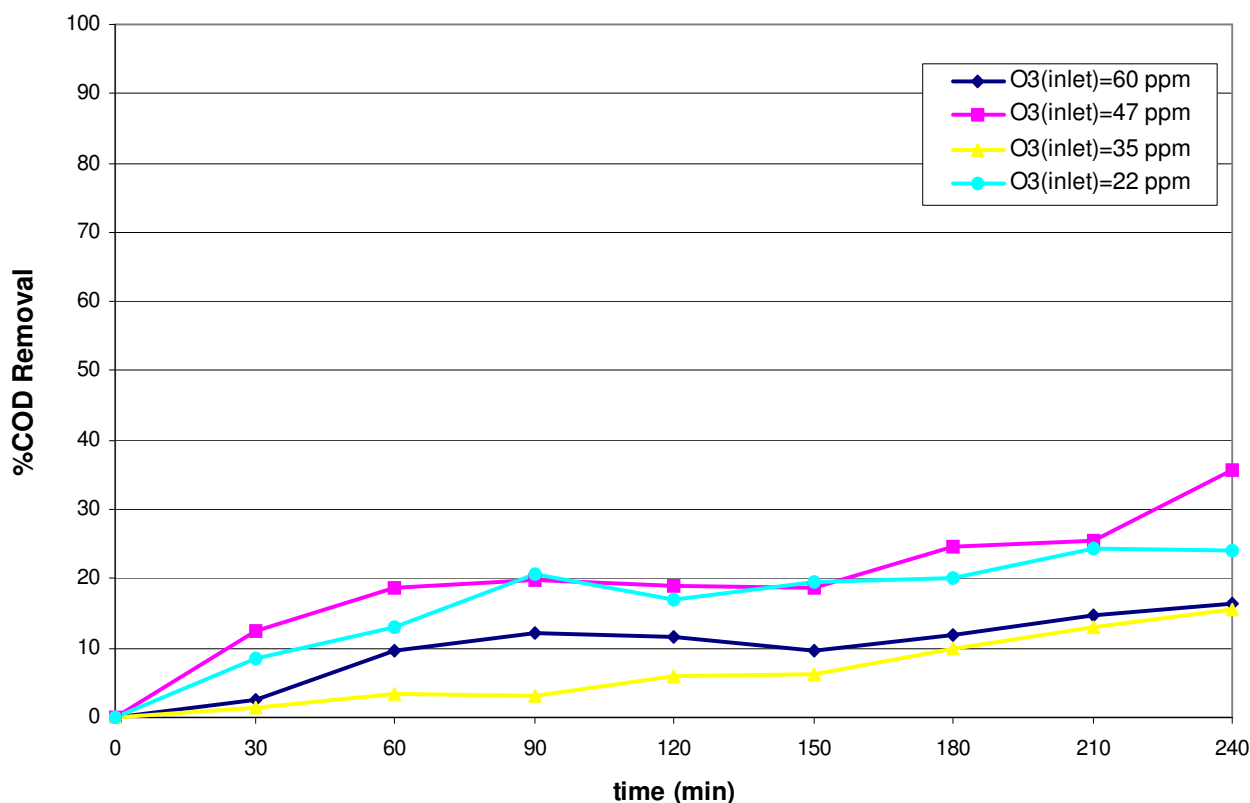
Πάντως σε κάθε περίπτωση τόσο στο OMW1 όσο και στο OMW2 οι τελικές απομακρύνσεις του χρώματος ήταν πολύ υψηλές (ακόμη και μεγαλύτερες από 90%), κάτι που άλλωστε γινόταν και ορατώς αντιληπτό, αφού τα απόβλητα από το αρχικό σκούρο καφέ χρώμα, απέκτησαν τελικά ένα χρώμα μεταξύ πολύ ελαφρώς κίτρινου έως λευκού (σχεδόν άχρωμα δείγματα).

### 5.1.3 Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο

Τα δύο είδη αποβλήτων παρουσίαζαν εξ αρχής μια μεγάλη διαφορά ως προς το οργανικό τους φορτίο. Συγκεκριμένα το OMW1 είχε μια τιμή COD ίση με 5500 mg/L ενώ η τιμή του OMW2 έφτανε τα 44000mg/L. Με αραιώση 1/5 και των δύο αποβλήτων η συγκέντρωση της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα μετρήθηκε και βρέθηκε ίση με 1083 και 8528 mg/L αντίστοιχα. Τα διαγράμματα % απομάκρυνσης COD έχουν ως εξής:



Σχήμα 5.5: Απομάκρυνση COD για OMW1 (1/5 αραιωμένου) σε διάφορες συγκεντρώσεις όζοντος



Σχήμα 5.6: Ποσοστιαία απομάκρυνση COD για OMW2 (1/5 αραιώση) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις όζοντος

Όσον αφορά το απόβλητο OMW1 διαπιστώνουμε ότι για όλες τις δόσεις του όζοντος, στα πρώτα 30 min, παρατηρείται μια αυξομείωση των τιμών του COD, γεγονός που σημαίνει ότι η οξείδωση με το όζον βρίσκεται σε ένα πρώιμο στάδιο με αποτέλεσμα την δημιουργία νέων οργανικών παραπροϊόντων. Όμως μετά τη πάροδο των πρώτων 30 min, η απομάκρυνση του COD αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και μάλιστα σε αυξανόμενες δόσεις όζοντος επιτελείται και μεγαλύτερη ελάττωση του COD. Τελικά σε συγκεντρώσεις όζοντος 22, 35, 47 και 60 mg/L, επιτεύχθηκαν τελικές ποσοστιαίες απομακρύνσεις COD ίσες με 21.8%, 43.5%, 49.7% και 58% αντίστοιχα.

Στο απόβλητο OMW2 οι απομακρύνσεις COD, είναι σημαντικά μικρότερες σε σχέση με το OMW1, κάτι άλλωστε αναμενόμενο αφού το OMW2 έχει σχεδόν 8 φορές μεγαλύτερη αρχική τιμή COD από το OMW1. Τα προφίλ των καμπυλών για το OMW2 στις διάφορες δόσεις O<sub>3</sub>, παρουσιάζουν μια παραπλήσια

συμπεριφορά. Στα πρώτα 60 min αρχίζει να ελαττώνεται το COD, σε διάστημα από 60 έως 150 min παρατηρείται μία στασιμότητα τιμών απομακρύνσεων και μετά τα 150 min μία μικρή περαιτέρω αύξηση απομάκρυνσης. Σε αντίθεση με το OMW1, στο OMW2 παρατηρούμε ότι αυξημένες δόσεις O<sub>3</sub> δεν οδήγησαν και σε αυξανόμενες απομακρύνσεις COD.

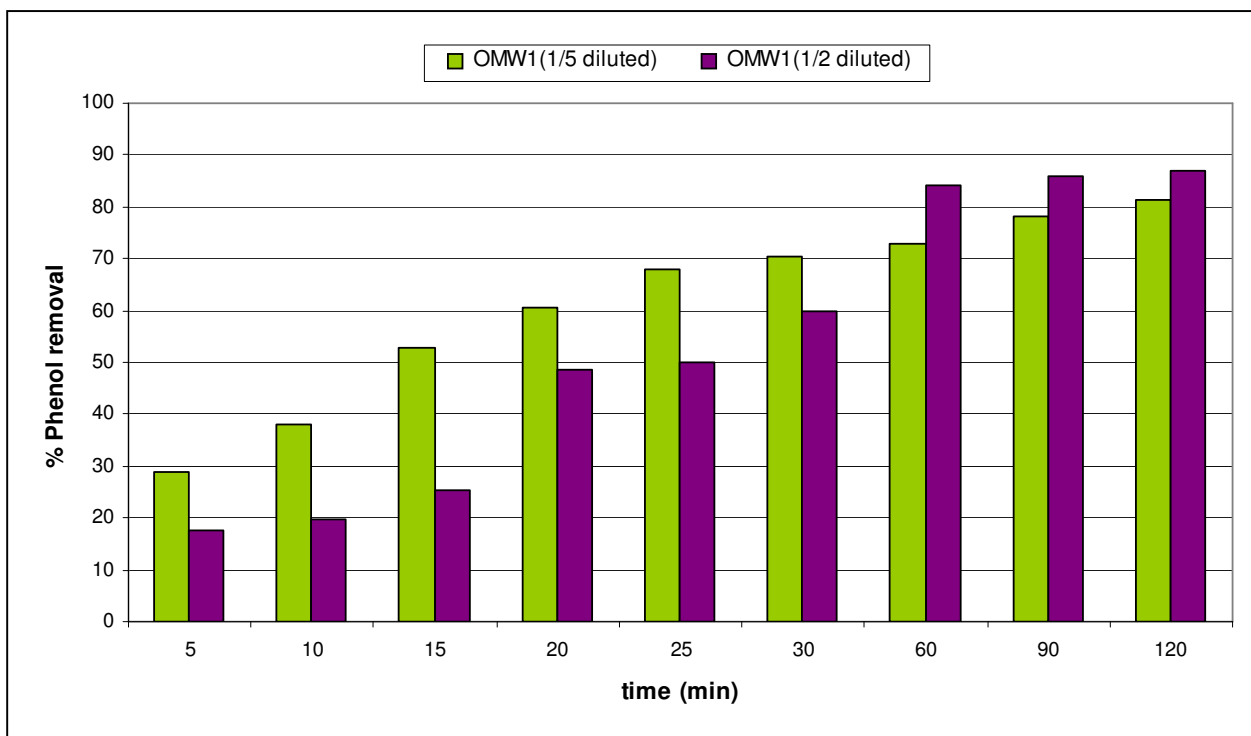
## 5.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης αποβλήτου.

Μεταβάλλοντας την συγκέντρωση οργανικού φορτίου των αποβλήτων (κάνοντας διαφορετικές αραιώσεις) τροφοδοσίας του αντιδραστήρα και εφαρμόζοντας μία σταθερή συγκέντρωση όζοντος μπορούμε να μελετήσουμε την αποτελεσματικότητα δράσης του O<sub>3</sub> για απόβλητα μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης οργανικής ύλης.

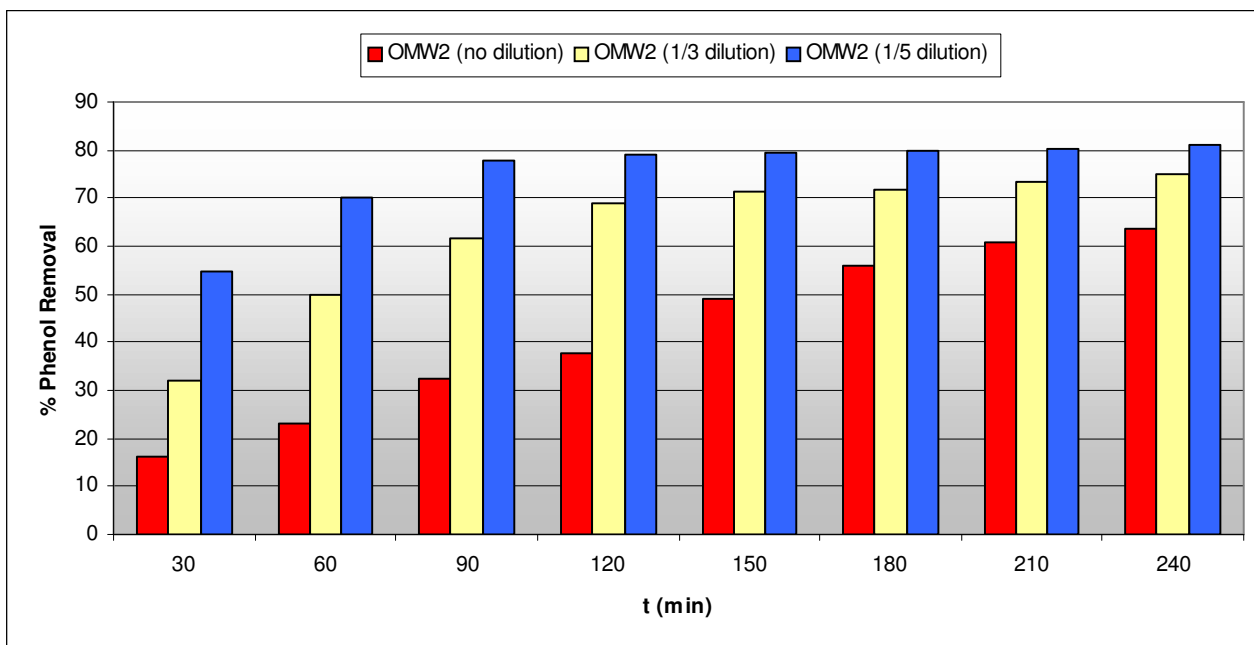
Συγκεκριμένα το απόβλητο OMW1 δοκιμάστηκε σε δύο διαφορετικές αραιώσεις τροφοδοσίας (1/2 και 1/5), ενώ το OMW2 σε τρεις αρχικές συγκεντρώσεις (χωρίς αραιώση, αραιώση 1/3, αραιώση 1/5). Στο OMW2 η επεξεργασία έγινε με αέριο μίγμα οξυγόνου-όζοντος με συγκέντρωση 60 ppm ως προς το όζον, ενώ στο OMW1 εφαρμόστηκε συγκέντρωση όζοντος 47 ppm. Ελήφθησαν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα και μετρήθηκαν ως προς το COD, τις φαινόλες, το χρώμα και την οικοτοξικότητα.

### 5.2.1 Φαινόλες

Μετρώντας την περιεκτικότητα σε φαινόλες της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα και των λαμβανόμενων δειγμάτων, υπολογίστηκε για κάθε χρονική στιγμή και για κάθε διαφορετική τροφοδοσία η ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών. Τα αποτελέσματα παριστάνονται αναλυτικά στα παρακάτω γραφήματα:



Σχήμα 5.7: Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών σε διαφορετικές αραιώσεις OMW1 και σταθερή δόση όζοντος (47 mg/L)



Σχήμα 5.8: Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών σε διαφορετικές αραιώσεις OMW2 και σταθερή δόση όζοντος (60 mg/L)

Για το απόβλητο OMW1 διαπιστώνουμε ότι μέχρι τα πρώτα 30 min, η αραιώση 1/5 προσφέρει μια μεγαλύτερη απομάκρυνση φαινολών από την αραιώση 1/2. Όμως μετά την πάροδο των 30 min, το φαινόμενο αυτό αντιστρέφεται, δηλαδή το 1/2 αραιωμένο απόβλητο παρουσιάζει μεγαλύτερες απομακρύνσεις από το 1/5.

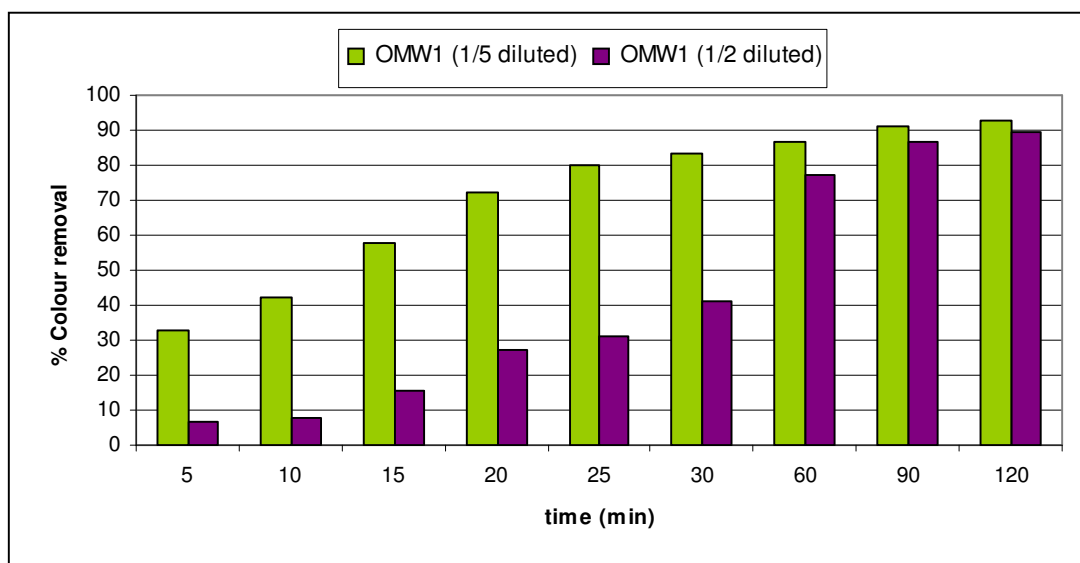
Έτσι το περισσότερο αραιωμένο απόβλητο (αρχική συγκέντρωση φαινολών ίση με 0.13 g/L) φαίνεται να αντιδρά γρήγορα με το όζον στα πρώτα 30 min όπου και απομακρύνεται το μεγαλύτερο ποσοστό των φαινολών (~70%) , ενώ στην υπόλοιπη 1.5 hr επεξεργασίας η απομάκρυνση πραγματοποιήθηκε με μικρότερους ρυθμούς. Αντίθετα στο 1/2 αραιωμένο απόβλητο η απομάκρυνση αυξάνεται προοδευτικά με το χρόνο, εξαιτίας της υψηλότερης αρχικής συγκέντρωσης φαινολών (0.42 g/L) με αποτέλεσμα το όζον να χρειάζεται ένα σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα προκειμένου να ελαττώσει τις φαινόλες σε ένα ικανοποιητικό επίπεδο.

Στο OMW2 τα πράγματα φαίνεται να είναι πιο ξεκάθαρα αφού σε κάθε χρονική στιγμή το περισσότερο αραιωμένο απόβλητο προσέφερε κάθε φορά και τη μεγαλύτερη απομάκρυνση. Επίσης η απομάκρυνση των φαινολών στα αραιωμένα απόβλητα καθίσταται απότομη αρχικά ενώ φαίνεται να σταθεροποιείται μετά την πάροδο των πρώτων 120 min. Αντίθετα το αναραιωτο απόβλητο παρουσίασε μία συνεχώς αυξανόμενη απομάκρυνση με τη πάροδο του χρόνου.

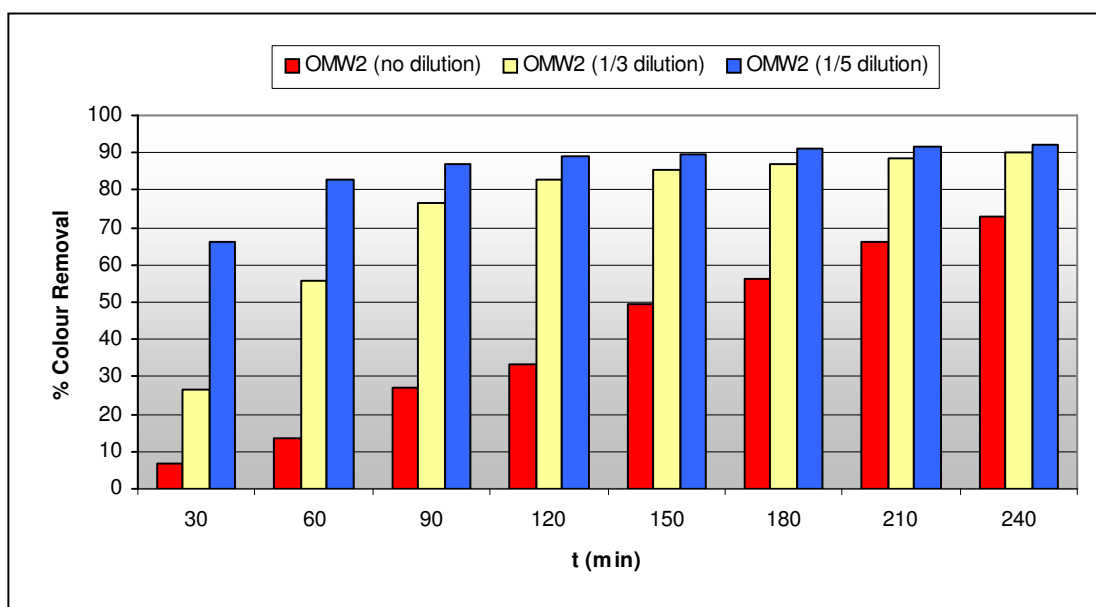
### 5.2.2 Χρώμα

Τα γραφήματα που προέκυψαν από τα πειράματα απομάκρυνσης χρώματος έχουν ως εξής:





Σχήμα 5.9: Απομάκρυνση χρώματος σε διαφορετικές αραιώσεις OMW1 και σταθερή δόση όζοντος (47 mg/L)



Σχήμα 5.10: Απομάκρυνση χρώματος σε διαφορετικές αραιώσεις OMW2 και σταθερή δόση όζοντος (60 mg/L)

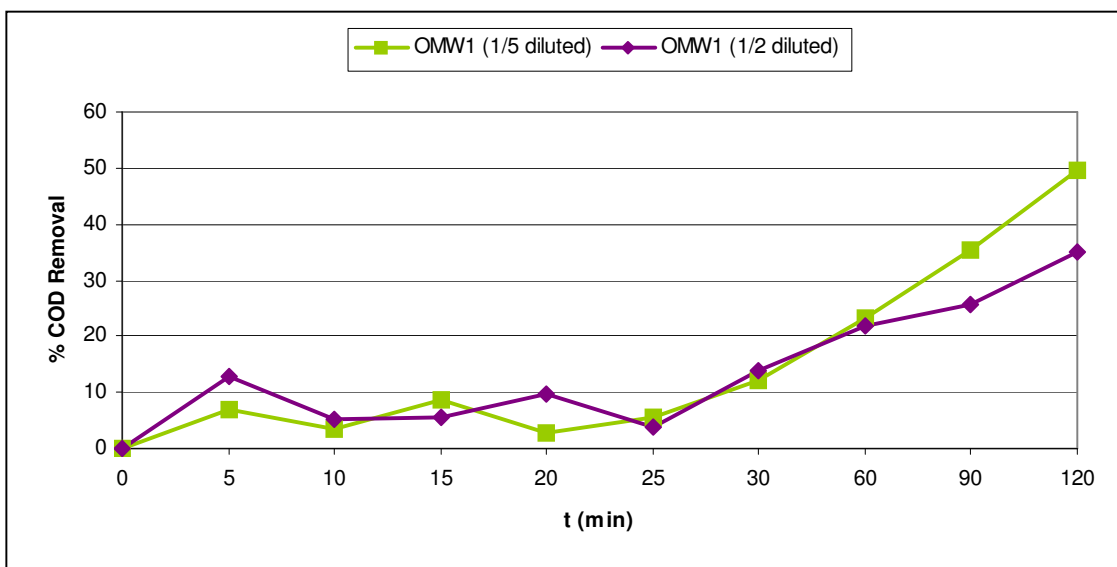
Για το OMW1 παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη αραιώση είχε αποτέλεσμα και την ύπαρξη μεγαλύτερων απομακρύνσεων. Το φαινόμενο αυτό γίνεται περισσότερο αντιληπτό στα πρώτα 30 min ενώ μετά τη πάροδο 1 hr ο

αποχρωματισμός φαίνεται να είναι σχεδόν ίδιος και να μην επηρεάζεται από την αρχική αραιώση του OMW1. Δηλαδή καταγράφεται μια συμπεριφορά παρόμοια με εκείνη που παρουσιάστηκε στο αντίστοιχο γράφημα απομάκρυνσης φαινολών.

Ομοίως και στο OMW2 διαπιστώνουμε ότι σε κάθε χρονική στιγμή, μεγαλύτερες αρχικές αραιώσεις του αποβλήτου οδήγησαν και σε μεγαλύτερο αποχρωματισμό. Όπως στο αντίστοιχο γράφημα των φαινολών, έτσι και στον αποχρωματισμό, οι αραιώσεις 1/3 και 1/5 του OMW2 δεν διαφοροποιούνται σημαντικά μετά την πάροδο των πρώτων 120 min αφού το μεγαλύτερο ποσοστό χρώματος έχει ήδη απομακρυνθεί. Αντίθετα το αναραιωτό OMW2 παρουσίασε μία προοδευτική απομάκρυνση του χρώματος με τη πάροδο του χρόνου.

### 5.2.3 Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο

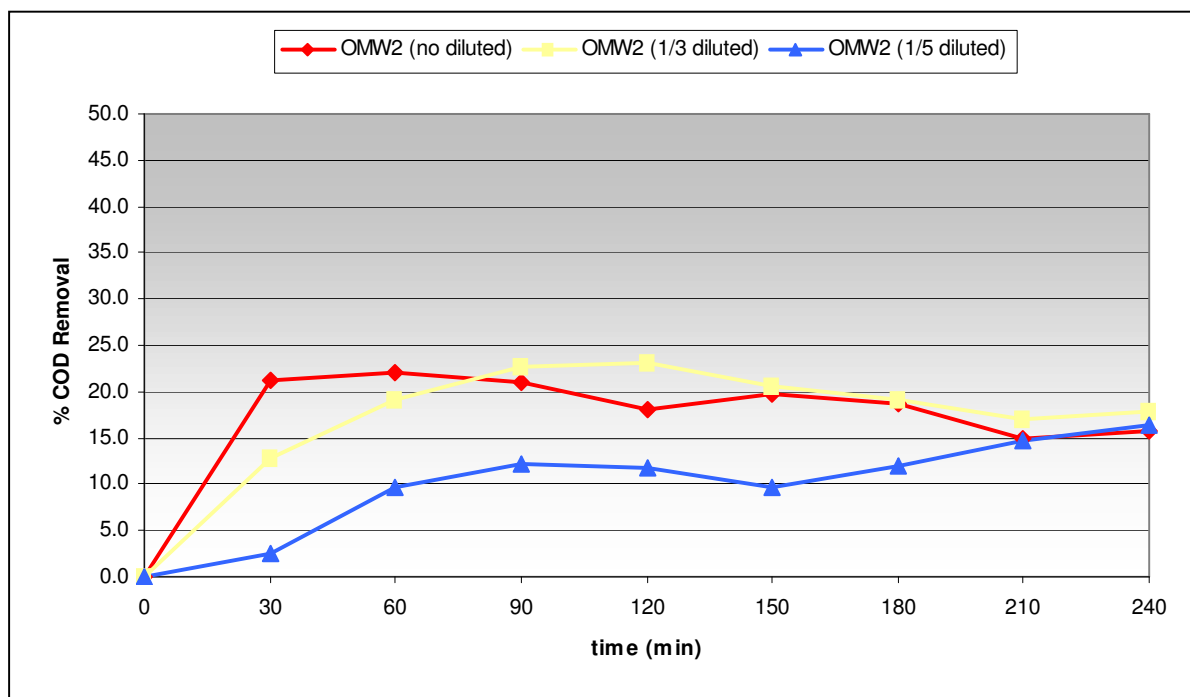
Οι αραιώσεις 1/5 και 1/2 του OMW1 στα πειράματα οδήγησαν σε αρχική συγκέντρωση σε COD ίση με 1058 mg/L και 2660 mg/L αντίστοιχα. Έτσι για σταθερή δόση όζοντος και ίση με 47 ppm και μετρώντας το COD των διαφόρων δειγμάτων προέκυψε το ακόλουθο διάγραμμα:



Σχήμα 5.9: Ποσοστιαία ελάττωση COD σε διαφορετικές αραιώσεις OMW1 και σταθερή δόση όζοντος (47 mg/L)

Από το παραπάνω γράφημα διαπιστώνουμε ότι η διαφορετική αραιώση του OMW1 δεν οδήγησε σε σημαντικές διαφορές στην ελάττωση του COD. Μάλιστα τα πρώτα 30 min επεξεργασίας με όζον οι απομακρύνσεις διακρίνονται από ενδιάμεσες αυξομειώσεις και κυμαίνονται μεταξύ 5 και 13%. Μετά την πάροδο μίας ώρας επεξεργασίας το COD αρχίζει να ελαττώνεται φτάνοντας τελικά έπειτα από 2 ώρες σε ποσοστό ελάττωσης ~50% και ~35% για το 1/5 και 1/2 αραιωμένο απόβλητο αντίστοιχα.

Για το OMW2 οι αραιώσεις 1/3 και 1/5 οδήγησαν σε αρχικές τιμές COD ίσες με 14670 mg/L και 8176 mg/L ενώ το χωρίς αραιώση απόβλητο είχε τιμή COD ίση με 43880 mg/L. Για σταθερή δόση όζοντος και ίση με 60 mg/L, προέκυψε το ακόλουθο γράφημα:



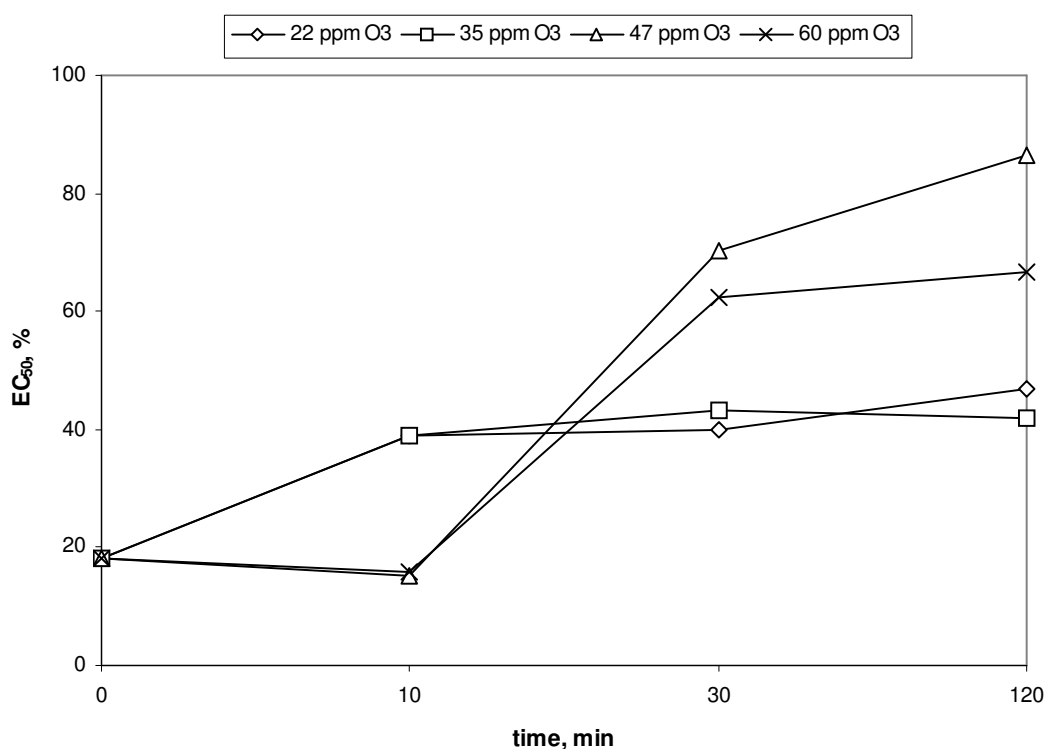
Σχήμα 5.10: Ποσοστιαία ελάττωση COD σε διαφορετικές αραιώσεις OMW2 και σταθερή δόση όζοντος (60 mg/L)

Παρατηρούμε λοιπόν ότι σε αντίθεση με το χρώμα και τις φαινόλες, το COD δεν παρουσιάζει σημαντική ελάττωση. Επίσης η αραιώση δεν είχε σημαντική επίδραση στον ρυθμό ελάττωσης του COD, αφού οι επιμέρους απομακρύνσεις

COD δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές. Το μόνο ίσως αξιοσημείωτο γεγονός είναι ότι στις πρώτες 2 ώρες επεξεργασίας με όζον, η ελάττωση του COD γίνεται περισσότερο αντιληπτή για αναραιώτο και 1/3 αραιωμένο απόβλητο.

### 5.3 Αποτελέσματα μέτρησης Οικοτοξικότητας

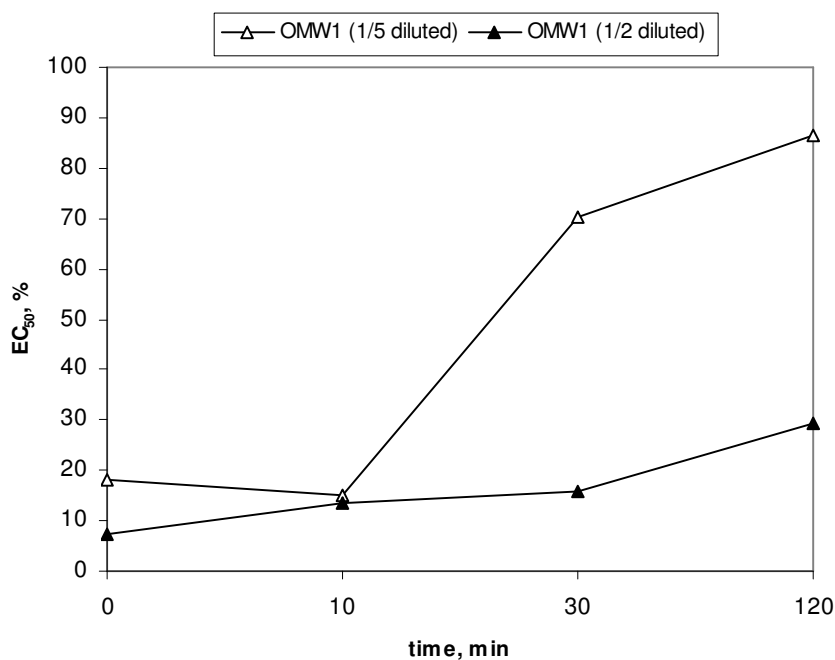
Ορισμένα από τα δείγματα που μετρήθηκαν έως τώρα ως προς το COD, τις φαινόλες και το χρώμα, μελετήθηκαν και ως προς τη τοξικότητα τους μέσω του δείκτη  $EC_{50}$  (%). Συγκεκριμένα για το OMW1 μετρήθηκαν όλα τα δείγματα των χρονικών στιγμών 0, 10, 30, 120 min τόσο στα πειράματα με διαφορετικές δόσεις όζοντος και ίδια αραιώση τροφοδοσίας, όσο και στα πειράματα με ίδια δόση όζοντος και διαφορετική αραιώση OMW1. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο ακόλουθο γράφημα:



Σχήμα 5.11: Τιμές οικοτοξικότητας για OMW1 (1/5 αραιώση) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις όζοντος.

Όλα τα παραπάνω πειράματα διεξήχθησαν σε απόβλητο αραιωμένο 1/5 με αρχικές τιμές COD για κάθε τροφοδοσία ~1100 mg/L και αρχική τιμή  $EC_{50}$  ίση με ~18-19%. Παρατηρούμε λοιπόν ότι γενικά παρατηρείται μια σχετική ελάττωση της τοξικότητας με τον χρόνο. Αυτό καθίσταται περισσότερο εμφανές στις μεγαλύτερες δόσεις όζοντος (47 και 60 ppm  $O_3$ ) όπου μετά την πάροδο των πρώτων 10 min παρατηρείται μία εμφανής αύξηση τομών  $EC_{50}$  και συνεπώς φανερή ελάττωση της τοξικότητας. Τελικά σε χρόνο παραμονής του αποβλήτου 120 min, ο δείκτης  $EC_{50}$  φτάνει σε τιμές 67% και 86,5% για συγκεντρώσεις όζοντος 60 και 47 ppm αντίστοιχα. Αντίθετα στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος (22 και 35 mg/L) φαίνεται να επιτελείται μια ελάττωση της τοξικότητας μόνο στα πρώτα 10 min ( $EC_{50}$  =39%) αφού από εκεί και ύστερα παρατηρείται μια σταθεροποίηση τιμών τοξικότητας και όχι περαιτέρω ελάττωση.

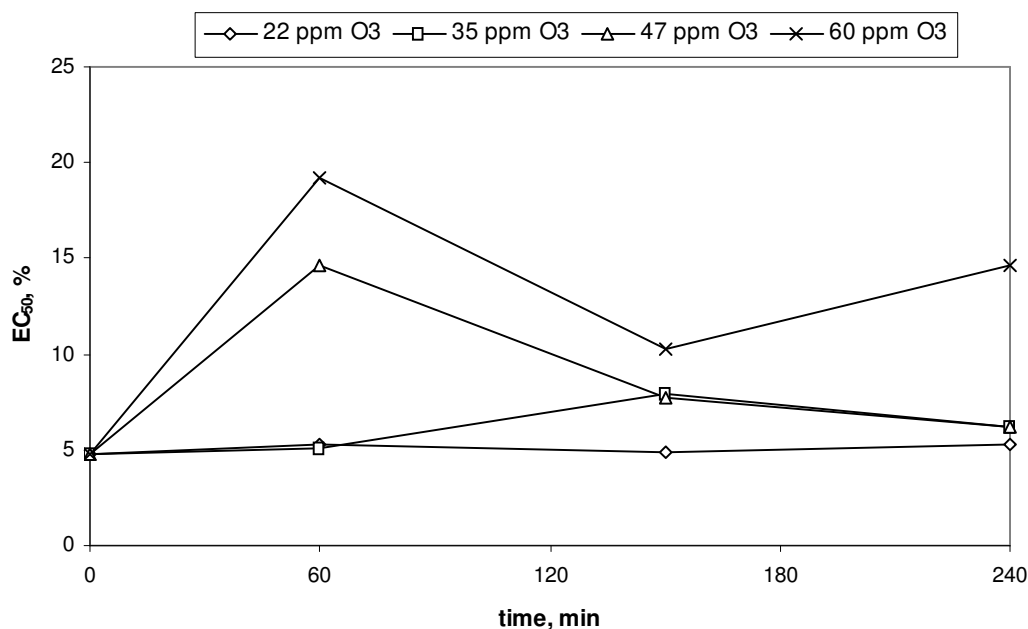
Θέλοντας να εξακριβώσουμε κατά πόσο επηρεάζεται η τοξικότητα από την συγκέντρωση της οργανικής ύλης του αποβλήτου, έγινε και ένα πείραμα στην ίδια συγκέντρωση όζοντος αλλά με αραιώση 1/2 του αποβλήτου τροφοδοσίας του αντιδραστήρα (τιμές COD=2660 mg/L και  $EC_{50}$ =7.34). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 5.12: Τιμές οικοτοξικότητας για διαφορετική αραιώση OMW1 και ίδια συγκέντρωση όζοντος (47 mg/L)

Παρατηρούμε λοιπόν ότι η αρχική αραίωση του ΟΜW1 έχει σημαντική επίδραση στην οικοτοξικότητα αφού στο 1/5 αραιωμένο απόβλητο παρατηρείται σημαντική ελάττωση της τοξικότητας σε αντίθεση με το 1/2 όπου η τοξικότητα ελαττώνεται σε σχετικά μικρό βαθμό.

Ομοίως και για το ΟΜW2 ορισμένα από τα δείγματα των πειραμάτων μεταβλητής συγκέντρωσης όζοντος σε απόβλητο αραιωμένο 1/5, μετρήθηκαν ως προς την οικοτοξικότητά τους. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν όλα τα δείγματα των χρονικών στιγμών 0, 60, 150 και 240 min. Τελικά προέκυψε το ακόλουθο διάγραμμα:



Σχήμα 5.13: Τιμές οικοτοξικότητας για ΟΜW2 (1/5 αραίωση) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις όζοντος.

Το 1/5 αραιωμένο ΟΜW2 χαρακτηρίζεται από οργανικό φορτίο σε COD ~ 8500 mg/L και οικοτοξικότητα σε EC<sub>50</sub> ~ 4.7%. Αντιλαμβανόμαστε λοιπόν ότι πρόκειται για ένα σαφώς περισσότερο τοξικό απόβλητο από το 1/5 αραιωμένο ΟΜW1, με αποτέλεσμα οι ίδιες ασκούμενες συγκεντρώσεις όζοντος να καθίστανται λιγότερο αποτελεσματικές. Αυτό άλλωστε απεικονίζεται και στο παραπάνω γράφημα το οποίο συγκρινόμενο με το αντίστοιχο για το ΟΜW1

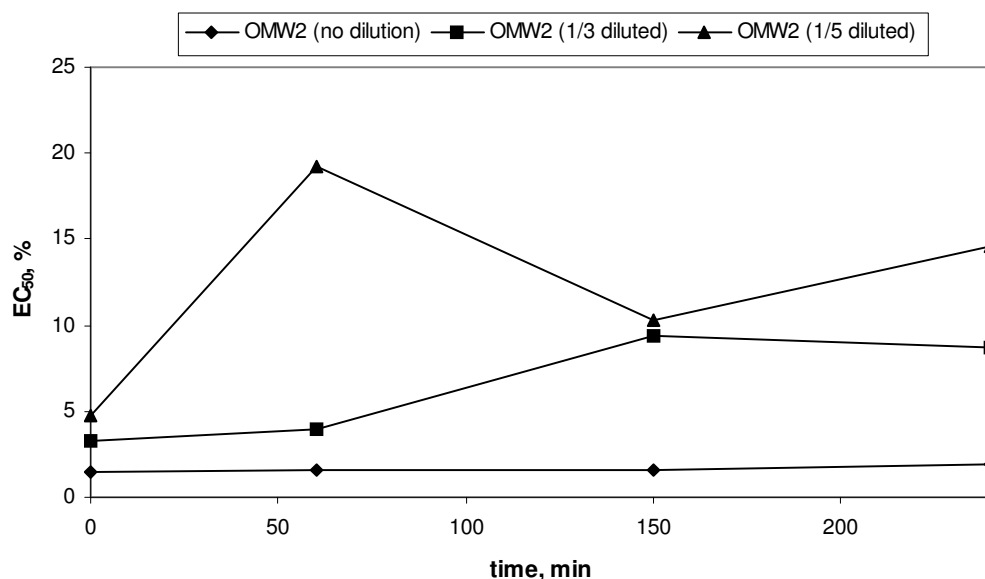
χαρακτηρίζεται από ανικανότητα του όζοντος να ελαττώσει την τοξικότητα σε αισθητά επίπεδα.

Έτσι στις μικρότερες συγκεντρώσεις όζοντος (22 και 35 mg/L) παρατηρείται στασιμότητα των τιμών  $EC_{50}$  με αποτέλεσμα το απόβλητο να παραμένει στα ίδια επίπεδα τοξικότητας. Στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος (47 και 60 mg/L) ενώ σε χρόνο 60 min παρατηρείται μία σχετική αύξηση του  $EC_{50}$  (συνεπώς και ελάττωση οικοτοξικότητας) στη συνέχεια η αύξηση παύει να διατηρείται αφού παρατηρείται μία σχετική πτώση τιμών  $EC_{50}$ .

Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι το όζον αντιδρά βίαια στα πρώτα 60 min αποδομώντας τοξικές ενώσεις, αλλά με τη πάροδο του χρόνου μετριάζεται αυτή του η ικανότητα. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την ύπαρξη ενδεχομένων νέων ενδιάμεσων παραπροϊόντων προερχόμενων από τις αντιδράσεις του όζοντος με τις διάφορες οργανικές ενώσεις, συντελεί στην περιορισμένη δυνατότητα ελάττωσης της οικοτοξικότητας.

Ορισμένα από τα δείγματα των πειραμάτων διαφορετικής αρχικής αραιώσης του OMW2 σε σταθερή συγκέντρωση όζοντος και ίση με 60 mg/L μετρήθηκαν ως προς την οικοτοξικότητα τους. Συγκεκριμένα ελήφθησαν δείγματα τις χρονικές στιγμές 0, 60, 150 και 240 min σε συνθήκες μηδενικής, 1/3 και 1/5 αραιώσης. Το αναραιωτό απόβλητο αντιστοιχεί σε αρχική τιμή COD ίση με 44000 mg/L και  $EC_{50} \sim 1.44\%$ . Το 1/3 αραιωμένο OMW2 έχει COD=14670 mg/L και  $EC_{50} = 3.27\%$  ενώ στην 1/5 αρχική αραιώση μετρήθηκαν τιμές COD=8176 mg/L και  $EC_{50} = 4.76\%$ .

Για το OMW1 διαπιστώσαμε ότι η δυνατότητα ελάττωσης της τοξικότητας του αποβλήτου κατά την επεξεργασία του με όζον μειώνεται με την αντίστοιχη μείωση της αραιώσης του αποβλήτου. Κάτι αντίστοιχο προκύπτει και για το OMW2 όπως φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 5.14: Τιμές οικότοξικότητας για διαφορετική αραιώση OMW2 και σταθερή συγκέντρωση όζοντος (60 mg/L)

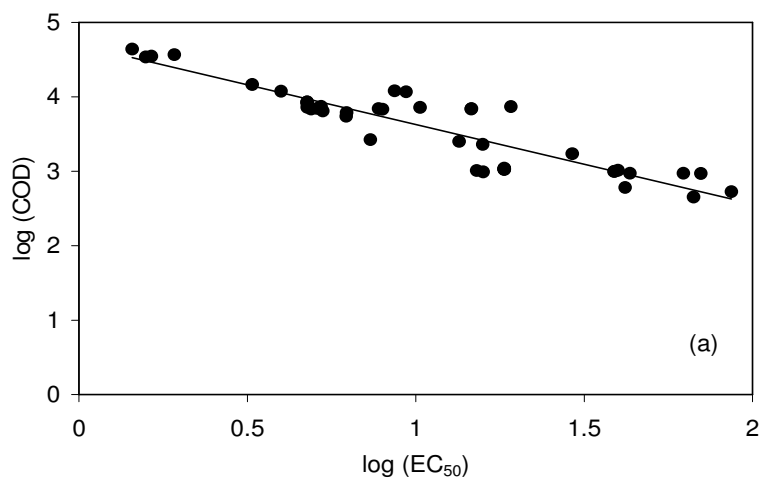
Παρατηρούμε λοιπόν ότι στο αναραιωτο OMW2, το όζον δεν είχε καμία απολύτως επίδραση στην οικότοξικότητα αφού αυτή παρέμεινε σταθερή με το χρόνο. Στην 1/3 αραιώση παρουσιάζεται μια μικρή ελάττωση της τοξικότητας με το δείκτη EC<sub>50</sub> να φτάνει σε χρόνο 150 min σε τιμή ~ 9.5% από 3.27% που ήταν αρχικά, αλλά τελικά να μην παρουσιάζεται περαιτέρω αύξηση χρόνους μεγαλύτερους των 150 min. Τέλος στην 1/5 αραιώση ενώ αρχικά σε χρόνο 60 min επιτελείται μία αξιοσημείωτη ελάττωση της τοξικότητας (ο δείκτης EC<sub>50</sub> φτάνει το 19.2% από 4.76% που ήταν αρχικά) στη συνέχεια η αύξηση παύει να διατηρείται με αποτέλεσμα η τελική τιμή EC<sub>50</sub> σε χρόνο 240 min να φτάνει στο 14.6%.

#### 5.4 Συσχέτιση οικότοξικότητας με φαινόλες και COD

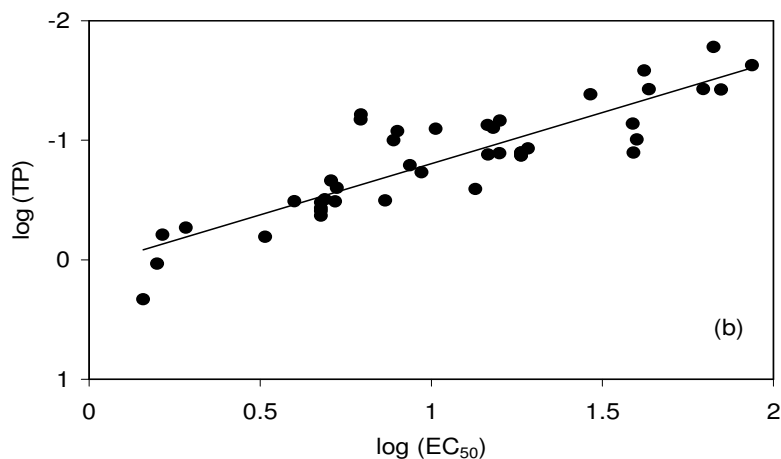
Γενικότερα από τα πειράματα διαπιστώθηκε ότι η οικότοξικότητα επηρεάζεται άμεσα από το βαθμό αραιώσης του αρχικού αποβλήτου, είτε πρόκειται για το OMW1 είτε για το OMW2. Έτσι λοιπόν παρατηρήθηκε ότι για μεγαλύτερες αραιώσεις του αρχικού αποβλήτου, το όζον δρα αποτελεσματικότερα και επέρχεται μεγαλύτερη ελάττωση της οικότοξικότητας. Θέλοντας λοιπόν να



καταγράφουμε το προφίλ τιμών της οικοτοξικότητας συναρτήσει του COD και της φαινολικής συγκέντρωσης των αποβλήτων, χαράχθηκαν τα αντίστοιχα γραφήματα. Στα γραφήματα αυτά περιλαμβάνονται όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν τόσο για το OMW1 όσο και για το OMW2 ανεξάρτητα από την αρχική αραιώση και από τη δόση όζοντος που εφαρμόστηκε:



Σχήμα 5.15: Μεταβολή οικοτοξικότητας των μ.ο V.fisheri συναρτήσει  
αντίστοιχων τιμών COD



Σχήμα 5.15: Μεταβολή οικοτοξικότητας των μ.ο V.fisheri συναρτήσει  
αντίστοιχων συγκεντρώσεων φαινολών

Γενικά λοιπόν διαπιστώνουμε ότι η οικοτοξικότητα ελαττώνεται με την ελάττωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου (είτε αυτό καταγράφεται ως COD είτε ως συγκέντρωση φαινολών). Από τα παραπάνω γραφήματα, τα σημεία που αποκλίνουν περισσότερο από τη σχηματιζόμενη γραμμή τάσης, είναι εκείνα που αντιστοιχούν στο OMW2 με μηδενική ή με 1/3 αρχική αραιώση, δηλαδή αυτά που αντιστοιχούν στα απόβλητα με τις υψηλότερες αρχικές τιμές COD και TP (Total Phenols).

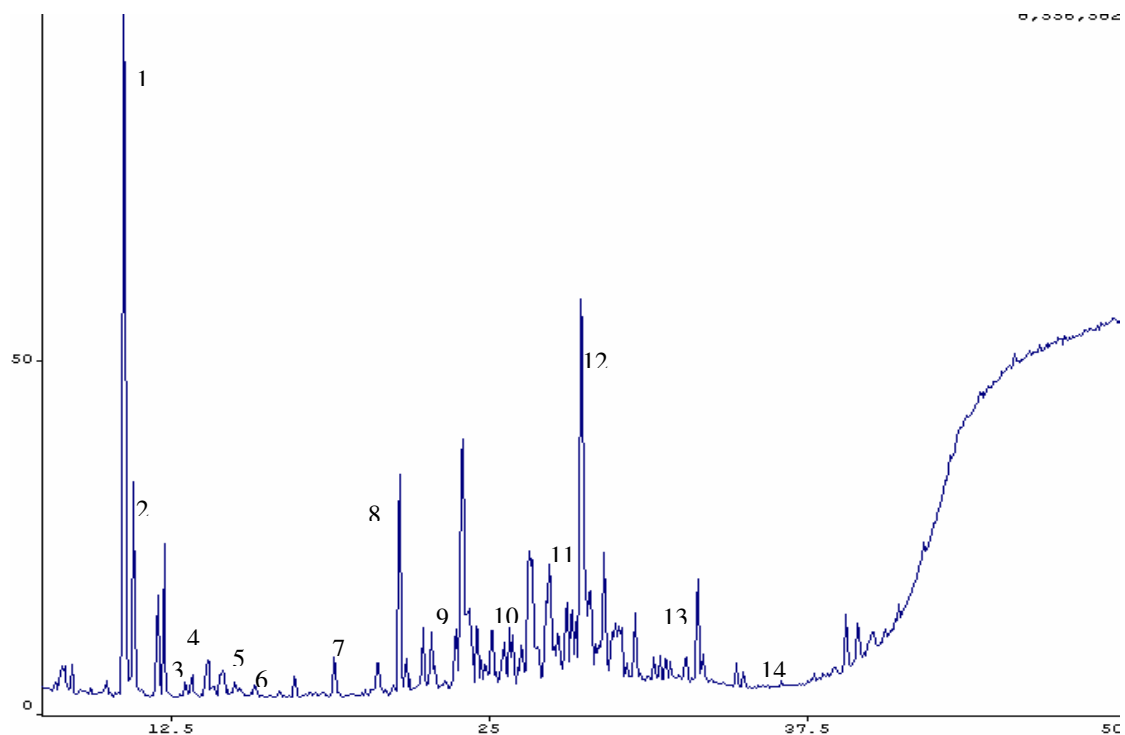
Αυτό θα λέγαμε ότι ήταν σχετικά αναμενόμενο αφού κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι για απόβλητα με υψηλό αρχικό οργανικό φορτίο (OMW2 μηδενικής ή 1/3 αραιώσης) η μεγάλη μείωση των φαινολών (60-70%) και η σχετική ελάττωση του COD (15-20%) δεν συνδυάστηκε με αντίστοιχη ελάττωση της τοξικότητας. Αντίθετα για τα απόβλητα με χαμηλότερο αρχικό οργανικό φορτίο (OMW1 σε κάθε αραιώση και OMW2 1/5 αραιωμένο) η παρατηρούμενη υψηλή ελάττωση φαινολών (80-90%) και η ελάττωση του COD (15-50%) συνδυάζεται με μία ελάττωση της οικοτοξικότητας. Στα απόβλητα αυτά ανήκουν και τα σημεία που φαίνονται να προσεγγίζουν καλύτερα την γραμμή τάσης των παραπάνω γραφημάτων και να μην αποκλίνουν σημαντικά.

### **5.5 Αποτελέσματα αναλύσεων GC-MS.**

Προκειμένου να ταυτοποιηθούν οι ενώσεις που υπάρχουν στο απόβλητο OMW2, έλαβε χώρα η χρωματογραφική ανάλυση δειγμάτων αυτού ύστερα από διαφορετικούς χρόνους επεξεργασίας με όζον. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η σειρά των πειραμάτων όπου το OMW2 εισήχθη στον αντιδραστήρα αραιωμένο 1/3 και η συγκέντρωση όζοντος στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας ήταν 60 mg/L. Αναλύθηκαν συνολικά τρία δείγματα αποβλήτου, σε χρόνους 0 min (τροφοδοσία), 60 min και 240 min. Κάθε δείγμα προετοιμάστηκε αρχικά μέσω της αντίδρασης μεθυλίωσης και κατόπιν εισήχθη στον αέριο χρωματογράφο.

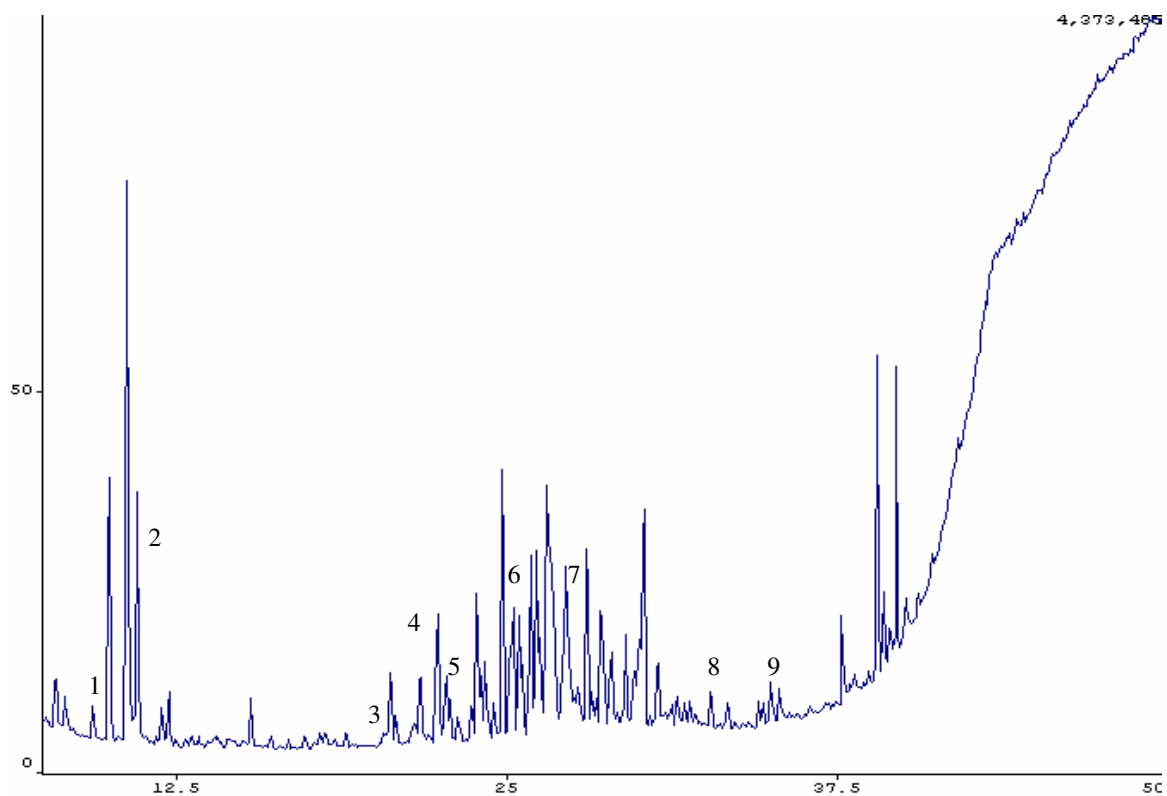
Παρακάτω απεικονίζονται αναλυτικά τα φάσματα του αρχικού δείγματος και των αντίστοιχων δειγμάτων μετά από 60 και 240 min επεξεργασίας με όζον. Στον άξονα χ παριστάνεται ο χρόνος κατακράτησης (min) και στον άξονα ψ η ένταση

του σήματος (mAU). Κάτω από κάθε φάσμα απεικονίζονται οι αντίστοιχες ενώσεις που ανιχνεύτηκαν, το μοριακό τους βάρος και ο βαθμός ομοιότητας, όπως προέκυψαν από τη βιβλιοθήκη της βάσης δεδομένων του λογισμικού.



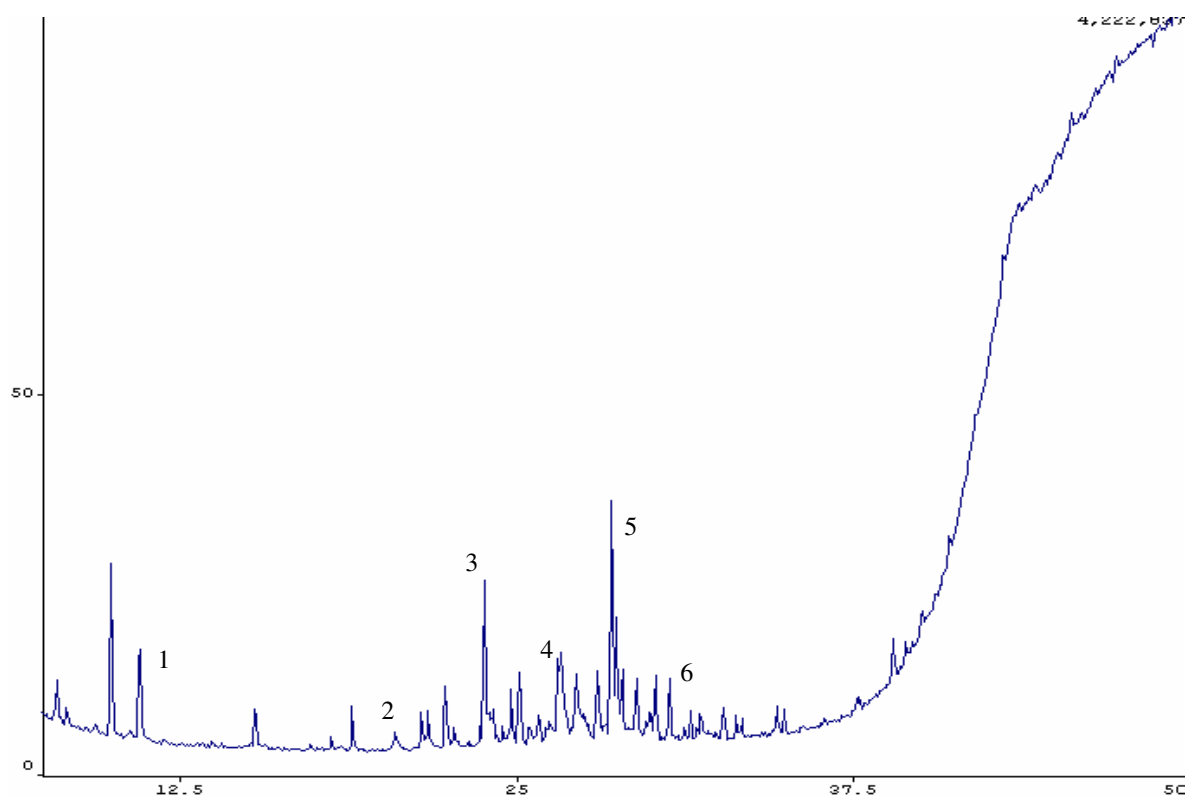
A/A	Ένωση	Μοριακό Βάρος	Βαθμός Ομοιότητας
1	1,2-ethanedithiol	122	90
2	Butanodioic acid	146	94
3	Benzoic acid	136	91
4	3-oxo-butanoic acid 1,1-dimethyl	158	83
5	5,6-dimethyl decane	170	89
6	Nonanoic acid	172	87
7	4-hydroxy-benzeneacetic acid	166	91
8	2-[4-hydroxyphenyl]ethanol	152	95
9	4,4-dimethyl-9-decenoic acid	212	82
10	4-hydroxy-benzenepropanoic acid	194	81
11	1,2,3,4-butanetetraol	178	84
12	1,9-hexadecadiene	222	87
13	Tridacanoic acid	228	90
14	Octadecenoic acid	296	91

Σχήμα 5.16 : Ταυτοποίηση ενώσεων αρχικού δείγματος



A/A	Ένωση	Μοριακό Βάρος	Βαθμός Ομοιότητας
1	2-(2-hydroxyethoxy)-1-ethanol	120	86
2	Butanodioic acid	146	94
3	4-hydroxy-benzeneacetic acid	166	91
4	1,2,3-propanetricarboxylic acid	218	82
5	Nonanoic acid	172	87
6	1,2,3,4-butanetetraol	178	84
7	2-ethyl-1,3 hexanediol	174	82
8	Tridacanoic acid	228	90
9	Octadecenoic acid	296	91

**Σχήμα 5.17 : Ταυτοποίηση ενώσεων δείγματος μετά από επεξεργασία με όζον για 60 min**



A/A	Ένωση	Μοριακό Βάρος	Βαθμός Ομοιότητας
1	Butanodioic acid	146	94
2	2-[4-hydroxyphenyl]ethanol	152	95
3	2-octenoic acid	142	83
4	3-methyl-1,5 pentanediol	132	84
5	1,9-hexadecadiene	222	87
6	Decanoic acid	172	89

**Σχήμα 5.18 : Ταυτοποίηση ενώσεων δείγματος μετά από επεξεργασία με όζον για 240 min**

Παρατηρώντας με μια πρώτη ματιά τα φάσματα που προέκυψαν παρατηρούμε ότι για αυξανόμενο χρόνο επεξεργασίας του δείγματος με όζον, μειώνεται και το πλήθος των κορυφών στα αντίστοιχα φάσματα. Έτσι λοιπόν για βαθμό ομοιότητας για κάθε ένωση >80%, διαπιστώνουμε σε χρόνο 0 min την ύπαρξη 14 ενώσεων μεταξύ των οποίων οι πιο αξιοσημείωτες είναι αυτές που περιέχουν φαινολικούς δακτυλίους στο μόριο τους (Benzoic acid, 4-hydroxy-benzeneacetic acid, 2-[4-hydroxyphenyl]ethanol). Επίσης παρατηρείται η ύπαρξη διαφόρων οργανικών οξέων (Nonanoic acid, Butanodioic acid, Tridacanoic acid, Octadecenoic acid) και υδρογονανθράκων (5,6-dimethyl decane, 1,9-hexadecadiene) τα οποία ενδεχομένως να έχουν προκύψει από την φυσική αποδόμηση του αποβλήτου κατά τη διάρκεια παραμονής του στις εξατμισοδεξαμενές. Ως αξιοσημείωτη ένωση θα μπορούσε επίσης να χαρακτηριστεί και η 1,2-ethanedithiol στην οποία ενδεχομένως να οφείλεται και μέρος της δυσσομίας του αποβλήτου.

Σε χρόνο 60 min, ο αριθμός των ενώσεων ελαττώθηκε στις 9, μεταξύ των οποίων κυρίως συναντώνται τα ίδια οξέα που παρατηρήθηκαν και στο αρχικό δείγμα καθώς και μία πολυαλκοόλη (1,2,3,4-butanetetraol) . Από τις 3 αρχικές ενώσεις με βενζολικό δακτύλιο, σε χρόνο 60 min παρατηρήθηκε η ύπαρξη μόνο του 4-hydroxy-benzeneacetic acid . Τέλος σε χρόνο 240 min ο αριθμός των παρατηρούμενων ενώσεων με βαθμό ομοιότητας έφτασε στις 6. Μεταξύ αυτών παρατηρήθηκε η ύπαρξη ορισμένων οξέων και υδρογονανθράκων που είχαν εμφανιστεί και πριν (Butanodioic acid , 1,9-hexadecadiene) αλλά και ορισμένων νέων ενώσεων (3-methyl-1,5 pentanediol, 2-octenoic acid ) τα οποία ενδεχομένως να αποτελούν προϊόντα διάσπασης προγενέστερων ενώσεων.

Ένας συγκεντρωτικός πίνακας σύγκρισης των ενώσεων που ανιχνεύτηκαν στο αρχικό δείγμα και στα δείγματα των 60 και 240 min απεικονίζεται παρακάτω:

Πίνακας 5.1: Σύγκριση ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν σε κάθε δείγμα

Συστατικό	Αρχικό δείγμα	60 min	240 min
1,2-Ethanedithiol	•		
Butanodioic acid	•	•	•
Benzoic acid	•		
3-Oxo-butanoic acid 1,1-dimetyl ester	•		
5,6 Dimethyl decane	•		
Nonanoic acid	•	•	
4-Hydroxy benzeneacetic acid	•	•	
2-[4-Hydroxyphenyl] ethanol	•		•
4,4-Dimethyl-9-decenoic acid	•		
4-Hydroxy-benzenepropanoic acid	•		
1,2,3,4-Butanetraol	•	•	
1,9-Hexadecadiene	•		•
Tridacanoic acid	•	•	
Octadecenoic acid	•	•	
2-Octenoic acid			•
3-Methyl-1,5,-pentanediol			•
Decanoic acid			•
2-(2-Hydroxyethoxy)-1-ethanol		•	
1,2,3-Propanetricarboxylic acid		•	
2-Ethyl-1,3-hexanediol		•	

## Κεφάλαιο 6

### Συμπεράσματα – Προτάσεις

Τα βασικότερα συμπεράσματα στα οποία μπορούμε να καταλήξουμε μέσω των πειραματικών αποτελεσμάτων είναι τα εξής:

- Η μέθοδος της επεξεργασίας των αποβλήτων ελαιουργείου με χρήση όζοντος φαίνεται να είναι αποτελεσματική ως προεπεξεργασία του αποβλήτου, διότι περιορίζει σε πολύ σημαντικό βαθμό την ύπαρξη φαινολικών ενώσεων. Τα ποσοστά απομάκρυνσης των φαινολών και του χρώματος κυμάνθηκαν σε πολύ υψηλά επίπεδα ακόμη και για μικρούς χρόνους παραμονής του αποβλήτου. Έτσι θα λέγαμε ότι το απόβλητο καθίσταται ευκολότερα βιοαποδομήσιμο.

- Όσον αφορά την απομάκρυνση των φαινολών και του χρώματος, διαπιστώθηκε ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος δρουν αποτελεσματικά (Removal >70%) ακόμη και σε μικρούς χρόνους παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα, απομακρύνοντας έτσι απότομα το χρώμα και τις φαινόλες ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους παραμονής η απομάκρυνση σταθεροποιείται σε υψηλά επίπεδα (85-90%). Αντίθετα για μικρότερες συγκεντρώσεις όζοντος η απομάκρυνση αυξάνεται προοδευτικά με το χρόνο, ενώ τα τελικά ποσοστά απομάκρυνσης δεν διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με εκείνα που επιτεύχθηκαν με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος.
- Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και με το βαθμό αραιώσης του αποβλήτου. Σε μεγαλύτερες αραιώσεις ο αποχρωματισμός και η απομάκρυνση φαινολών επιτελείται με γρηγορότερους ρυθμούς αρχικά ενώ με τη πάροδο του χρόνου σταθεροποιείται σε υψηλά επίπεδα. Για μικρές αραιώσεις παρατηρείται προοδευτική απομάκρυνση χρώματος και φαινολών, δηλαδή αύξηση απομάκρυνσης με την αύξηση του χρόνου παραμονής.
- Τα προφίλ απομάκρυνσης χρώματος και φαινολών φάνηκαν να παρουσιάζουν μία ομοιότητα μεταξύ τους. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι ένα μεγάλο μέρος των ενώσεων που συνεισφέρουν στην ύπαρξη χρώματος στο απόβλητο περιλαμβάνονται στις φαινολικές ενώσεις.
- Οι υψηλές απομακρύνσεις φαινολών και χρώματος δεν συνδυάστηκαν με αντίστοιχες υψηλές απομακρύνσεις COD. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι το όζον αντιδρά εκλεκτικά έναντι των φαινολών και όχι άλλων ενώσεων, με αποτέλεσμα να οξειδώνονται κυρίως οι φαινόλες και όχι οι λοιπές οργανικές ενώσεις του αποβλήτου. Το συμπέρασμα αυτό ισχυροποιείται ακόμη περισσότερο από το γεγονός ότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε όξινο περιβάλλον (pH<7), με αποτέλεσμα το όζον να αντιδρά μοριακά μέσω του μηχανισμού της οζονόλυσης. Ο τρόπος



αυτός δράσης του όζοντος είναι χαρακτηριστικός ως προς την εκλεκτικότητα που παρουσιάζει έναντι των φαινολικών ενώσεων.

- Για το απόβλητο OMW1 διαπιστώνουμε ότι μετά την πάροδο των πρώτων 30 min, η απομάκρυνση του COD αυξάνεται με το χρόνο και μάλιστα σε αυξανόμενες δόσεις όζοντος επιτελείται και μεγαλύτερη ελάττωση του COD. Τελικά σε συγκεντρώσεις όζοντος 22, 35, 47 και 60 mg/L, επιτεύχθηκαν τελικές ποσοστιαίες απομακρύνσεις COD ίσες με 21.8%, 43.5%, 49.7% και 58% αντίστοιχα. Κάτι αντίστοιχο όμως δεν παρατηρήθηκε και για το OMW2 αφού και η ελάττωση COD κυμάνθηκε σε χαμηλότερα επίπεδα αλλά και αυξημένες συγκεντρώσεις όζοντος δεν οδήγησαν και σε μεγαλύτερες απομακρύνσεις COD. Σημαντικό ρόλο σε αυτή την εξέλιξη παίζει το γεγονός ότι το OMW2 έχει σχεδόν 8 φορές μεγαλύτερη αρχική τιμή COD από το OMW1.
- Όσον αφορά την οικοτοξικότητα, διαπιστώθηκε ότι η δυνατότητα ελάττωσης της τοξικότητας του αποβλήτου κατά την επεξεργασία του με όζον μειώνεται με την αντίστοιχη μείωση της αραίωσης του αποβλήτου. Έτσι για τα απόβλητα με τις χαμηλότερες αρχικές τιμές οργανικού φορτίου (OMW1 σε οποιαδήποτε αραίωση και OMW2 1/5 αραιωμένο) η πτώση των φαινολών και του COD συνοδεύτηκε και με μια ελάττωση της οικοτοξικότητας. Αντίθετα για τα απόβλητα με τις υψηλότερες αρχικές τιμές οργανικού φορτίου (OMW2 αναραιώτο ή 1/3 αραιωμένο) η μείωση φαινολών και COD δεν συνδυάστηκαν με ελάττωση της οικοτοξικότητας. Αυτό εξακριβώθηκε άλλωστε και από τις γραφικές παραστάσεις της οικοτοξικότητας συναρτήσει του COD και TP (Total Phenols), όπου διαπιστώθηκε ότι τα σημεία που αποκλίνουν περισσότερο από τη γραμμή τάσης των γραφικών παραστάσεων είναι αυτά που αντιστοιχούν στα δείγματα των αποβλήτων με υψηλό αρχικό οργανικό φορτίο.
- Οι συγκεντρώσεις όζοντος φάνηκε να επιδρούν στην οικοτοξικότητα μόνο για τα απόβλητα με τις χαμηλότερες αρχικές τιμές οργανικού φορτίου (OMW1 σε οποιαδήποτε αραίωση και OMW2 1/5 αραιωμένο) όπου και

- υψηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος οδήγησαν σε μεγαλύτερες μειώσεις οικοτοξικότητας. Κάτι τέτοιο δεν φάνηκε για απόβλητα με υψηλότερες αρχικές τιμές οργανικού φορτίου (OMW2 αναραιώτο ή 1/3 αραιωμένο), αφού ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση όζοντος η οικοτοξικότητα παρέμεινε σχεδόν σταθερή.
- Στις αναλύσεις GC/MS διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση του χρόνου παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα, μειώνεται και το πλήθος των παρατηρούμενων ενώσεων στα αντίστοιχα φάσματα. Έτσι το τελικό δείγμα φαίνεται να αποτελείται από λιγότερες φαινολικές ενώσεις αλλά και από οργανικά οξέα μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας σε σχέση με το αρχικό. Έτσι φαίνεται να επαληθεύεται το γεγονός ότι το όζον διασπά τις μακρομοριακές οργανικές ενώσεις σε ενώσεις χαμηλότερου μοριακού βάρους δίχως όμως να μπορεί να τις αποδομήσει πλήρως.

## Βιβλιογραφία

1. Adams C.D, Correns R.A , Kim B.J, Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenols. *Water Research*,31, 2655-2663 (1997)
2. Alvares B.C, C.Diaper, S.A. Parsons, Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewater- A review, *Environmental Technology*, vol.22, pp.409-427 (2000)
3. Andreozzi R., Longo G., Majone M., Integrated treatment of olive oil mill effluents (ome): Study of ozonation coupled with anaerobic digestion, *Water research*, 32(8), 2357-2364 (1998)
4. Azbar N., A review of waste management options in olive oil production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34 : 209-247 (2004)
5. Beltran-Heredia J, Torregrosa J, Dominguez JR, et al., Treatment of black-olive wastewaters by ozonation and aerobic biological degradation, *Water Research*, 34 (14): 3515-3522 ,(2000)
6. Benitez FJ, BeltranHeredia J, Torregrosa J, et al. , Improvement of the anaerobic biodegradation of olive mill wastewaters by prior ozonation pretreatment, *Bioprocess Eng.* 17 (3): 169-175, (1997)
7. Benitez FJ, BeltranHeredia J, Acero JL, Pinilla ML., Ozonation kinetics of phenolic acids present in wastewaters from olive oil mills, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (3): 638-644, (1997)
8. Beccari M., Garucci G., Majone M., Role of lipids and phenolic compounds in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Environmental Technology*, 20(1), 105-110 (1999)
9. Beccari M., Majone M., Riccardi C., Integrated treatment of olive oil mill effluents: Effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability. *Water Science&Technology*, 40(1),347-355 (1999)
10. Benitez F.J.,Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Treatment of olive mill wastewater by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 639-646 (1999)

11. FAIR CT96-1420, Annex A2, "Improvements of treatments and validation of the liquid-solid waste from the two-phase olive oil extraction", [www.nf-2000.org/publications/1420fin.pdf](http://www.nf-2000.org/publications/1420fin.pdf)
12. Fiorentino A., Gentili A., Isidori M., Monaco P., Nardelli A., Temussi F., Environmental effects caused by olive mill wastewaters: Toxicity comparison of low-molecular weight phenol components. *J.Agric.Food Chem.*, 51: 1005-1009
13. Flouri F., Sotirchos D., Ioannidou S., Balis C., Decolorisation of olive oil mill liquid wastes by chemical and biological means, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 189-192 (1997)
14. Mantzavinos D., Kalogerakis N., "Treatment of olive mill effluents, Part I: organic matter degradation by chemical and biological processes-an overview" *Environ. Int.*, 31(2): 289-295
15. Mantzavinos D., Psillakis E., "Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pretreatment", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79(5): 431-454
16. Mitrakas M., Papageorgiou G., Docoslis A., Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastewaters. *Eur. Water Pollution Control*, 6(6) : 10-16
17. Mulinacci N., Romani A., Pinelli P., Giaccherini C., "Polyphenolic content in olive oil wastewaters and related olive samples", *J. Agric. Food Chem.*, 49(8) : 3509-3514
18. Niaounakis M., C.P. Halvadakis, Olive mill waste management literature review and patent survey. Typothito-George Dardanos Rublications, Athens, 2004
19. Paredes M.J., Montoeliva-Sanchez M., Moreno E., Perez J.D., Ramos-Cormezana A., Effect of wastewaters from olive mill extraction plants on the bacterial population of soil., *Chemosphere*, 15: 659-664
20. Paredes C., Cegarra J., Roig A., Bernal M.P., "Characterization of olive mill wastewater and its sludge for agricultural purposes", *Bioresource Technology* 67 : 111-115 (1999)

21. Rivas J, Beltran F, Acedo B, et al., Two-step wastewater treatment: Sequential ozonation – aerobic biodegradation, *Ozone-Sci Eng.*, 22 (6): 617-636, (2000)
22. Rozzi A., Malpei F., treatment and disposal of olive mill effluents, *Int. Biodeterioration and Biodegradation*, 38: 135-144 (1996)
23. Santos MM, Venceslada JLB, Martin AM, et al., Estimating the selectivity of ozone in the removal of poluphenols from vinasse, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80 (4): 433-438, (2005)
24. Santos Martin MA, Bocanegra Fernandez JL, Martin A, Garcia I, Ozonation of vinasse in acid and alkaline media, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 78: 1121-1127, (2003)
25. Sayadi S., Allouche N., Jaoua M., Aloui F., Detrimental effects of high molecular-mass phenols on olive mill wastewater biotreatment, *Process Biochemistry*, 35: 725-735, (2000)
26. Vitolo S., Petarca L., Bresci B., Treatment of olive oil industry wastes, *Bioresource Technology*, 67: 129-137
27. Vassilakis Constantinos, Pantidou Ariadni, Elefteria Psilakis, Kalogerakis Nicolas, Mantzavinos Dionissios, Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability, *Water Research*, 38: 3110-3118, (2004)