



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική εργασία:

**«Ανάπτυξη χαμηλού κόστους τεχνολογίας για την προ-
επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων
(ΥΑΕ)»**

Λάμπρος Α. Καραϊσκος

Εξεταστική επιτροπή:

Καθηγητής Κ. Κομνίτσας (επιβλέπων)

Καθηγήτρια Δ. Βάμβουκα

Λέκτορας Δ. Πεντάρη

Χανιά

Οκτωβριος, 2016



Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην Ερευνητική Μονάδα «Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών» της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και εντάσσεται στο πλαίσιο των δραστηριοτήτων του Προγράμματος **LIFE+**, έργο PROSODOL LIFE07 ENV/GR/000280, τίτλος «Στρατηγικές για τη βελτίωση και την προστασία της ποιότητας του εδάφους από τη διάθεση αποβλήτων ελαιοτριβείων στην περιοχή της Μεσογείου», διάρκεια 01/01/2009 έως 31/12/2012.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που συνέβαλλαν ουσιαστικά στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας και κυρίως οφείλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα, επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, για τη συνεχή υποστήριξη, καθοδήγηση, επίβλεψη και την άψογη συνεργασία. Επίσης τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για τις πολύτιμες συμβουλές και τα σχόλιά τους, την Δρ. Δήμητρα Ζαχαράκη για τις συμβουλές και τις προτάσεις κατά την εκτέλεση των πειραμάτων καθώς και κατά τη διάρκεια της συγγραφής της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος θερμές ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω στους γονείς μου για τη συνεχή υποστήριξη και ενθάρρυνση, καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Χανιά, Οκτώβριος 2016

Λάμπρος Α. Καραϊσκος

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	iii
Περίληψη	8
1. Εισαγωγή.....	10
2 Παραγωγή και Διαχείριση ΥΑΕ	16
2.1 Παραγωγική Διαδικασία Ελαιοτριβείων.....	16
2.1.1 Παραλαβή του καρπού	16
2.1.2 Αποφύλλωση, απομάκρυνση ξένων υλών και πλύσιμο	16
2.1.3 Άλεση του καρπού.....	16
2.1.4 Μάλαξη της ελαιοζύμης.....	16
2.1.5 Αραίωση της ελαιοζύμης	17
2.1.6 Εξαγωγή ελαιόλαδου	17
2.1.7 Καθαρισμός ελαιόλαδου.....	17
2.2 Συστήματα παραγωγής ελαιόλαδου.....	18
2.2.1 Παραδοσιακά συστήματα πίεσης	19
2.2.2 Φυγοκεντρικά συστήματα τριών φάσεων	20
2.2.3 Φυγοκεντρικά συστήματα δύο φάσεων.....	22
2.3 Σύγκριση μεθόδων εξαγωγής ελαιόλαδου	24
2.3.1 Παραδοσιακό σύστημα.....	25
2.3.2 Φυγοκεντρικό σύστημα 3-φάσεων.....	25
2.3.3 Φυγοκεντρικό σύστημα 2-φάσεων.....	26
2.4 Παραγωγή Ελαιόλαδου & Περιβάλλον.....	27
2.5 Απόβλητα Ελαιουργείων.....	28
2.5.1 Στερεά απόβλητα	28
2.5.2 Αέρια απόβλητα	29
2.5.3 Υγρά απόβλητα.....	29
2.6 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων	29
2.7 Επεξεργασία, αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίηση ΥΑΕ.....	33
3 Πειραματική διαδικασία.....	34
3.1 Πρώτες ύλες	34
3.2 Πειραματική μεθοδολογία.....	36
3.2.1 Δοκιμές σε αντιδραστήρες (Reactor tests)	36
3.2.2 Δοκιμές σε εργαστηριακές στήλες (Laboratory column tests)	37

3.2.3	Δοκιμές σε χωνιά (Funnel tests).....	38
3.2.4	Φυγοκέντρηση	39
3.2.5	Δοκιμές διάβρωσης χάλυβα (Steel corrosion tests)	40
3.2.6	Δοκιμές καλλιέργειας με χρήση προεπεξεργασμένου κατσίγαρου (Cultivation tests using pre-treated OMW).....	40
3.2.7	Μετρούμενοι παράμετροι	41
4	Αποτελέσματα και συζήτηση	42
4.1	Απομάκρυνση ελαίων/στερεών.....	42
4.2	Απομάκρυνση φαινολών και COD	43
4.2.1	Αρχική αξιολόγηση για την αποτελεσματικότητα των ενεργών υλικών για την απομάκρυνση των φαινολών	43
4.2.2	Προσθήκη $\text{Ca}(\text{OH})_2$	46
4.2.3	Προσθήκη ZVI και H_2O_2	47
4.2.4	Προσθήκη $\text{Ca}(\text{ClO})_2$	52
4.2.5	Αποτελεσματικότητα πιθανών υποστρωμάτων σε εξατμισοδεξαμενές	54
4.3	Σχεδιασμός διαγράμματος ροής για προ-επεξεργασία ΥΑΕ.....	58
4.4	Επίδραση προ-επεξεργασμένων ΥΑΕ στη φυτική ανάπτυξη και ποιότητα του εδάφους..	62
5	Συμπεράσματα.....	66
	Βιβλιογραφία	68

Στους γονείς μου

Περίληψη

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων (ΥΑΕ) παράγονται κατά την εξαγωγή του ελαιόλαδου από τα παραδοσιακά και τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων και αποτελούν ένα σημαντικό και συνεχώς διογκούμενο περιβαλλοντικό πρόβλημα λόγω της μεγάλης ποσότητάς τους, του υψηλού οργανικού ρυπαντικού τους φορτίου και των ιδιαίτερων συστατικών τους (φαινολικές ενώσεις) που είναι δύσκολα αποδομήσιμα.

Το πρόβλημα που δημιουργείται από αυτά τα απόβλητα είναι εντονότερο στις Μεσογειακές χώρες όπου παράγεται το 97% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου. Η μελέτη του προβλήματος καθώς και η αντιμετώπιση του είναι αλληλένδετα και οι λύσεις που χρησιμοποιούνται ποικίλουν όχι μόνο από χώρα σε χώρα αλλά και από περιοχή σε περιοχή. Στη χώρα μας η πιο κοινή μέθοδος διαχείρισης των ΥΑΕ είναι η διάθεσή τους σε εξατμισοδεξαμενές.

Ωστόσο, διάφορες μέθοδοι διαχείρισης έχουν προταθεί για την επεξεργασία των ΥΑΕ, συμπεριλαμβανομένων φυσικών, φυσικοχημικών, βιολογικών, θερμικών και συνδυασμό τους, όπως αραίωση, φυγοκέντρωση, επίπλευση, κροκίδωση/συσσωμάτωση, προσρόφηση, αναερόβια και αερόβια επεξεργασία, εξάτμιση-απόσταξη, καύση-πυρόλυση, κ.ά.

Από τα συστατικά των ΥΑΕ ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι φαινόλες, οι οποίες ως αντιοξειδωτικές ουσίες εμποδίζουν τη διάσπαση των λιπαρών οξέων και βοηθούν στη διατήρηση του λαδιού. Είναι όμως η κύρια ρυπαντική παράμετρος, η οποία ευθύνεται για τις σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων.

Επειδή τα υγρά απόβλητα περιέχουν φαινόλες, οξέα, μεταλλικά στοιχεία και οργανικές ενώσεις, η άμεση διάθεση αυτών των αποβλήτων στο έδαφος, επηρεάζει σημαντικά τις φυσικοχημικές (pH, αγωγιμότητα, συγκέντρωση αμμωνιακού, νιτρικού αζώτου και οργανικού άνθρακα) και βιολογικές (μικροβιακή δραστηριότητα) ιδιότητές του.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη μιας χαμηλού κόστους τεχνολογίας για την προ-επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων με χρήση κυρίως χαμηλού κόστους πρώτων υλών.

1. Εισαγωγή

Η ελιά καλλιεργείται από αρχαιοτάτων χρόνων, έχει υψηλή θρεπτική αξία και παράλληλα αποτελεί βασικό είδος διατροφής του ανθρώπου. Ο αριθμός των ελαιόδεντρων που καλλιεργούνται κάθε χρόνο παγκοσμίως είναι περίπου 750 εκατομμύρια, τα οποία καλύπτουν μία επιφάνεια επτά εκατομμυρίων εκταρίων. Ένα δένδρο ελιάς παράγει 15 έως 40 κιλά ελαιοκάρπου το χρόνο. Το 97% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου παράγεται από τις χώρες της Μεσογείου. Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή είναι η Ισπανία, Ιταλία, Ελλάδα, Τουρκία και Τυνησία και ακολουθούν με μικρότερη παραγωγή η Πορτογαλία, το Μαρόκο και η Αλγερία (Niaounakis and Halvadakis, 2004). Η Ελλάδα είναι η τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα στον κόσμο, μετά την Ισπανία και την Ιταλία με ετήσια παραγωγή 430.000 τόνους ελαιόλαδο και συνεισφέρει στο 15% της παγκόσμιας παραγωγής.

Η ελαιοκαλλιέργεια έχει πολύ μεγάλη κοινωνική και οικονομική σημασία, δεδομένου ότι περίπου 450.000 οικογένειες ασχολούνται με αυτή. Παρόλο που η ελαιοκαλλιέργεια ευδοκίμει σε αρκετά μέρη της Ελλάδας, η Κρήτη και η Πελοπόννησος μοιράζονται το μεγαλύτερο ποσοστό, που είναι το 75% της συνολικής ελληνικής παραγωγής (Agariou et al., 2016). Άλλες σημαντικές περιοχές είναι τα Ιόνια νησιά, η Στερεά Ελλάδα και το Βόρειο Αιγαίο (Μπαλατσούρας, 1997; Niaounakis and Halvadakis, 2004). Στον Πίνακα 1.1. παρουσιάζονται οι Περιφερειακές Ενότητες στην Ελλάδα με τον μεγαλύτερο αριθμό ελαιόδεντρων.

Πίνακας 1.1.: Οι Περιφερειακές Ενότητες στην Ελλάδα με τον μεγαλύτερο αριθμό ελαιόδεντρων (Γενική Γραμματεία Εθνικής Στατιστικής Υπηρεσίας Ελλάδος)

A/A	Περιφερειακή Ενότητα	Αριθμός Ελαιοδέντρων
1	Μεσσηνίας	13.545.000
2	Ηρακλείου	13.378.000
3	Λακωνίας	10.936.000
4	Λέσβου	7.321.000
5	Χανίων	6.914.000
6	Ηλείας	6.382.000
7	Φθιώτιδας	5.530.000
8	Εύβοιας	5.106.000
9	Μαγνησίας	4.627.000
10	Αιτωλοακαρνανίας	3.718.000

11	Κέρκυρας	3.718.000
12	Αχαΐας	3.338.000

Η εντατικοποίηση της καλλιέργειας χρησιμοποιώντας φυτοφάρμακα και λιπάσματα, η άρδευση των ελαιώνων, η φύτευση των ελαιόδεντρων σε περιοχές όπου καλλιεργούνταν άλλο είδος ή δεν καλλιεργούνταν τίποτα και κάποιες πρόσφατες τεχνολογίες επεξεργασίας ελαιοκάρπου, αύξησαν την παραγωγή του ελαιολάδου τα τελευταία δέκα έτη, σε ποσοστό γύρω στο 45% (Paradaki and Mantzouridou, 2016). Η αυξανόμενη παραγωγή οδήγησε στην επιτακτική ανάγκη επεξεργασίας των αποβλήτων των ελαιουργείων. Η ετήσια παραγωγή αποβλήτων ελαιουργείου στις μεσογειακές χώρες ξεπερνά τα τριάντα εκατομμύρια m^3 , τα οποία αν δεν επεξεργαστούν αποτελούν μεγάλη περιβαλλοντική απειλή (Erguder et al., 2000).

Η παραγωγή ελαιολάδου παράγει μεγάλες ποσότητες αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων, υφίστανται εδώ και χιλιάδες χρόνια ως πηγή ρύπανσης. Τα προϊόντα κατά τη διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου βρίσκονται σε τρεις φάσεις:

α) το ελαιόλαδο, που αποτελεί το 20%,

β) τα στερεά απόβλητα, 30%,

γ) υγρά απόβλητα (ΥΑΕ ή κοινώς ονομαζόμενα ως κατσίγαρος), 50%.

Η παραγωγή κατσίγαρου κυμαίνεται από 0.55 έως 2 L / kg ελιάς.

Το υψηλό ρυπαντικό φορτίο και η τοξικότητα του κατσίγαρου αποτελούν δύο περιοριστικούς παράγοντες για την διάθεσή του σε εδάφη ή χείμαρρους χωρίς προεπεξεργασία. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το φορτίο του κατσίγαρου σε φαιολικές ενώσεις είναι περίπου 1000 φορές μεγαλύτερο από αυτό των αστικών υγρών λυμάτων. Σύμφωνα με την υπηρεσία Περιβάλλοντος (EPA) των ΗΠΑ οι φαιολικές ενώσεις βρίσκονται στην ενδέκατη θέση των 126 χημικών ενώσεων. Θεωρούνται δύσκολα βιοδιασπάσιμες γεγονός που αποτελεί κριτήριο για απαγόρευση της λύσης της συνεπεξεργασίας κατσίγαρου με αστικά λύματα στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Γι' αυτό το λόγο η διάθεση και η επεξεργασία του κατσίγαρου αποτελεί βασικό περιβαλλοντικό πρόβλημα των μεσογειακών χωρών.

Οπότε οι δυσκολίες διάθεσης των υγρών αποβλήτων του ελαιουργείου σε διάφορους χείμαρρους και εδάφη οφείλονται:

- Στα υψηλά ρυπαντικά φορτία ($BOD=30000 \text{ mg/L}$ και $COD=80000 \text{ mg/L}$)
- Στη παρουσία φαινολικών ενώσεων, οι οποίες είναι δύσκολα βιοδιασπάσιμες και παρουσιάζουν αντιμικροβιακές και φυτοτοξικές ιδιότητες.
- Τα ελαιοτριβεία είναι πολλά και χωρικά διασκορπισμένα σε διάφορες περιοχές της Ελλάδος, τα οποία είναι μικρές οικογενειακές μονάδες.. Έτσι οι ελαιοπαραγωγοί τα διαθέτουν ακόμα στο έδαφος και στους χείμαρρους, διότι το κόστος επένδυσης και λειτουργίας εγκαταστάσεων επεξεργασίας του κασίγαρου υπερβαίνουν την οικονομική δυνατότητα κάθε ελαιοπαραγωγού.
- Στην αντικατάσταση των κλασικών ελαιοτριβείων, με φυγοκεντρικά με αποτέλεσμα ο όγκος των αποβλήτων να αυξάνεται διαρκώς. Τα φυγοκεντρικά ελαιουργεία για κάθε κιλό ελαιόλαδου, δίνουν 1-1.25 κιλό κασίγαρο (Μπαλατσούρας, 1997).
- Στην εποχιακή λειτουργία των ελαιοτριβείων(3-4 μήνες).
- Την ποικιλία του ελαιοκάρπου, τον τρόπο καλλιέργειας και φροντίδας, το κλίμα και τις καιρικές συνθήκες, το έδαφος του ελαιώνα, η χρήση παρασιτοκτόνων και λιπασμάτων και το στάδιο ωριμότητας του ελαιοκάρπου (Niaounakis and Halvadakis, 2004; Aggoun et al., 2016).

Ωστόσο για να γίνει αποδεκτή μία οποιαδήποτε μέθοδος διάθεσης του κασίγαρου πρέπει να έχει χαμηλό κόστος και να μην επηρεάζει αρνητικά το εισόδημα των αγροτών, να είναι φιλική προς το περιβάλλον χωρίς τη δημιουργία άλλων δευτερογενών προβλημάτων, να είναι εύκολα εφαρμόσιμη και αποτελεσματική από κάθε ελαιοπαραγωγό με χρήση της κατάλληλης τεχνολογίας.

Για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι όπως:

- Η συμπύκνωση με εξάτμιση όπου απαιτούνται μεγάλες εκτάσεις γης και ιδανικές καιρικές συνθήκες.
- Η άμεση χρήση των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων για άρδευση όπου απαιτούνται μεγάλες εκτάσεις καλλιεργήσιμης γης και λόγω μεγάλης τοξικότητας

του κασιόγαρου θα επηρεάζει σημαντικά κάθε είδος καλλιέργειας. Ενώ το χειμώνα όπου θα λειτουργούν τα ελαιοτριβεία δεν θα υπάρχουν μεγάλες απαιτήσεις για πότισμα.

- Η θερμική διεργασία μέσω καύσης ή απόσταξης όπου εκπέμπονται αέριοι ρύποι (CO_2 , CO , C_2H_6), απαίτηση μεγάλων ποσών ενέργειας και ακριβές εγκαταστάσεις.
- Οι βιολογικές (αερόβιες και αναερόβιες) μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από ελαιουργεία. Στην αερόβια επεξεργασία χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί και αέρας. Πλεονέκτημα είναι το μικρό κόστος και οι απλές εγκαταστάσεις, ενώ τα μειονεκτήματα είναι ο μεγάλος χρόνος παραμονής και η απαραίτητη προεπεξεργασία του απόβλητου. Στην αναερόβια επεξεργασία χρησιμοποιούνται αναερόβιοι μικροοργανισμοί και εξαιτίας του μεγάλου χρόνου προσαρμογής τους στο τοξικό περιβάλλον, η επεξεργασία είναι πολύ χρονοβόρα ενώ επίσης παράγεται βιοαέριο ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$). Επειδή στην Ελλάδα υπάρχουν πάρα πολλά ελαιοτριβεία (περίπου 2310) τα οποία είναι χωρικά διασκορπισμένα και έχουν μικρό μέγεθος είναι δύσκολο πρακτικά να εφαρμοστούν αυτές οι διεργασίες. Εφαρμογή έχει σε συλλογή μεγάλου όγκο υγρών αποβλήτων από διάφορα ελαιοτριβεία (μείωση ως και 80% του BOD_5) (Borja et al., 1992; Niaounakis and Halvadakis, 2004)
- Η κομποστοποίηση (composting) έχει στόχο την παραγωγή εδαφοβελτιωτικού υλικού (οργανικού λιπάσματος) από τα στερεά και υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων. Κατά τη διαδικασία της κομποστοποίησης γίνεται η ανάμιξη στερεού και υγρού αποβλήτου σε τακτά χρονικά διαστήματα, με τη βοήθεια ενός υποστρώματος από άχυρο έτσι ώστε να ομογενοποιηθούν και να αεριοποιηθούν. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η άμεση διάθεση στο έδαφος και η καλή παραγόμενη ποιότητα οργανικού λιπάσματος, ενώ μειονέκτημα αποτελεί η μεγάλη διάρκεια που μεσολαβεί, μέχρι την παραγωγή του τελικού προϊόντος (Cegarra et al., 1996).
- Διάθεση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων σε δεξαμενές εξάτμισης σε συνδυασμό με κροκίδωση και στη συνέχεια καθίζηση. Οι δεξαμενές εξάτμισης αποτελούνται από ένα αδιαπέραστο κάλυμμα στον πυθμένα τους, ώστε να αποφεύγεται ενδεχόμενη διαρροή των υγρών αποβλήτων στο έδαφος και κατ' επέκταση στα υπόγεια νερά, έτσι ώστε να μειωθεί το ρυπαντικό φορτίο και να εξουδετερωθεί η

οξύτητά του. Η εξουδετέρωση και η κροκίδωση γίνονται με προσθήκη ασβέστη (lime slurry) στις εξατμισοδεξαμενές διάθεσης κατσίγαρου (Sierra. et al., 2001). Ενώ η νομοθεσία είναι ξεκάθαρη για την εναπόθεση του κατσίγαρου σε δεξαμενές εξάτμισης, σε συνδυασμό με κροκίδωση και καθίζηση, η μέθοδος αυτή δεν εφαρμόζεται από τους ελαιοπαραγωγούς.

- Η χρησιμοποίηση του εδάφους ως φυσικό μέσω διάθεσης του κατσίγαρου κάτω από ορισμένες συνθήκες διάθεσης. Επειδή τα απόβλητα του ελαιοτριβείου περιέχουν υψηλή οργανική ουσία (N 90%) και δεν περιέχουν βαρέα μέταλλα και παθογόνους μικροοργανισμούς, η προσθήκη στα φτωχά εδάφη της Μεσογείου έχει προταθεί ως λύση για τη διάθεσή τους. Με αυτόν τον τρόπο θα εμπλουτίσει τα γεωργικά εδάφη σε οργανική ουσία και θα βελτιώσει τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες (Lopez-Pineiro et al., 2007).

Για την προ-επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εφαρμόζονται τεχνικές που χρησιμοποιούν ενεργά υλικά χαμηλού κόστους τα οποία βρίσκονται σε αφθονία στην Κρήτη και σε άλλες περιοχές της Ελλάδας.

Στόχος της προ-επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση σημαντικού μέρους του ρυπαντικού φορτίου πριν τη διάθεσή τους σε εξατμισοδεξαμενές, η διευκόλυνση της κύριας επεξεργασίας αν αυτό αποφασιστεί (κυρίως σε ευρύτερη κλίμακα και όχι σε κλίμακα ελαιοτριβείου) και ο περιορισμός μεταφοράς των εκχυλισμάτων που περιέχουν τοξικά συστατικά από τις εξατμισοδεξαμενές στα εδάφη και στη συνέχεια στα νερά (υπόγεια και επιφανειακά).

Συνοπτικά, η προ-επεξεργασία του κατσίγαρου περιλαμβάνει διάφορα στάδια, όπως φυγοκέντρηση και προσθήκη πριονιδιού για την απομάκρυνση μεγάλου ποσοστού της ελαιώδους φάσης, προσθήκη κροκιδωτικών μέσων (ενώσεων που συμβάλλουν στην απομάκρυνση στερεών από διαλύματα) και διαφόρων άλλων αντιδραστηρίων όπως επίσης και διήθηση μέσα από στρώμα οργανικού υλικού (π.χ κοπριά) για τη ρύθμιση του pH, την απομάκρυνση των στερεών, σημαντικού μέρους του οργανικού φορτίου και τον αποχρωματισμό. Οι διαδικασίες αυτές βελτιώνουν επίσης σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα του κατσίγαρου σε περίπτωση που αποφασιστεί διάθεσή του σε εδάφη. Για την αποφυγή της μεταφοράς των εκχυλισμάτων από τις εξατμισοδεξαμενές χρησιμοποιήθηκαν διάφορα

φθηνά υλικά ως υπόστρωμα όπως εδαφικά υλικά με υψηλή περιεκτικότητα αργίλων, κοπριά κ.α.

2 Παραγωγή και Διαχείριση ΥΑΕ

2.1 Παραγωγική Διαδικασία Ελαιοτριβείων

Η επεξεργασία του ελαιόλαδου περιλαμβάνει την παραλαβή του καρπού, το πλύσιμο των ελιών, την άλεση του ελαιόκαρπου, τη μάλαξη, την παραλαβή και τέλος τον καθαρισμό του παραγόμενου ελαιόλαδου. Αναλυτικότερα:

2.1.1 Παραλαβή του καρπού

Μετά τη συγκομιδή οι ελιές παραδίδονται στις μεταποιητικές μονάδες για επεξεργασία. Η μεταφορά τους γίνεται σε πλαστικά τελάρα με οπές αερισμού ή πλαστικούς σάκους. Η επεξεργασία πρέπει να γίνει το γρηγορότερο δυνατόν. Σε διαφορετική περίπτωση ο καρπός θα πρέπει να μείνει σε χώρο με καλό αερισμό για μικρό χρονικό διάστημα.

2.1.2 Αποφύλλωση, απομάκρυνση ξένων υλών και πλύσιμο

Οι ξένες προσμίξεις εάν αλεσθούν μαζί με τον ελαιόκαρπο, επηρεάζουν αρνητικά το άρωμα του ελαιόλαδου και αυξάνουν την οξύτητά του. Γι' αυτό το λόγο οι ελιές τοποθετούνται αρχικά στη χοάνη παραλαβής ελαιόκαρπου και στη συνέχεια στο αποφυλλωτήριο, για την απομάκρυνση των φύλλων και άλλων φερτών υλικών. Στη συνέχεια ακολουθεί πλύσιμο για την απομάκρυνση ξένων υλών (λάσπη, γαιώδη συστατικά, σκόνη, χώμα). Στα Σχήματα 2.1 και 2.2 παρουσιάζονται εικόνες από τη μεταφορά, αποφύλλωση, πλύσιμο και άλεση των ελαιόκαρπων.

2.1.3 Άλεση του καρπού

Στις σύγχρονες εγκαταστάσεις η άλεση γίνεται σε μεταλλικούς μύλους, σφυρόμυλους και σπαστήρες με αντίθετα περιστρεφόμενους οδοντωτούς δίσκους ή κυλινδροσπαστήρες, ενώ στα παραδοσιακά ελαιοτριβεία η άλεση του καρπού γίνεται με κυλινδρικές μυλόπετρες.

2.1.4 Μάλαξη της ελαιοζύμης

Μετά την άλεση, η ελαιοζύμη αναμινύεται στο μαλακτήρα (Στο Σχήμα 2.3 φαίνονται οι ανοξείδωτες δεξαμενές με διπλά τοιχώματα που θερμαίνονται με κυκλοφορία ζεστού

νερού του οποίου η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπερνά τους 25° C). Η μάλαξη αποτελεί βασικό στάδιο της επεξεργασίας, διαρκεί συνήθως 30 λεπτά και συντελεί στην συνένωση των μικρών ελαιοσταγονιδίων σε μεγαλύτερες σταγόνες λαδιού.



Σχήμα 2.1: Μεταφορά, αποφύλλωση και πλύσιμο ελαιόκαρπων



Σχήμα 2.2: Άλεση ελαιόκαρπου σε σπαστήρα

2.1.5 Αραίωση της ελαιοζύμης

Στο μαλακτήρα προστίθεται νερό μέχρι και 100% της ποσότητας της ελαιοζύμης (ανάλογα την ωριμότητα του ελαιόκαρπου), πριν την εξαγωγή του ελαιόλαδου σε διφασικούς ή τριφασικούς φυγοκεντρικούς διαχωριστές. Η θερμοκρασία του νερού δεν πρέπει να ξεπερνά τους 30 °C.

2.1.6 Εξαγωγή ελαιόλαδου

Η παραλαβή του ελαιόλαδου γίνεται με τρεις μεθόδους επεξεργασίας. Την παραδοσιακή μέθοδο, τη 2-φασική και την 3-φασική διαδικασία. Στο Σχήμα 2.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται ένας τυπικός φυγοκεντρικός διαχωριστής ελαιοτριβείου.

2.1.7 Καθαρισμός ελαιόλαδου

Το τελευταίο στάδιο της παραγωγής ελαιόλαδου περιλαμβάνει τον καθαρισμό του από στερεά σωματίδια (τεμάχια σάρκας, φλοιού, θρύμματα πυρηνόξυλου, κλπ) που βρίσκονται διαλυμένα στην υγρή φάση. Το βάρος των σωματιδίων αυτών υπολογίζεται σε ποσοστό 0.5 – 1 % του συνολικού βάρους της υγρής φάσεως και απομακρύνονται με την χρήση παλινδρομικά κινούμενων κόσκινων (κόσκινα απολάσπωσης). Τέλος, ακολουθεί ο τελικός

διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τα φυτικά υγρά με την χρήση φυγοκεντρικών διαχωριστών.



Σχήμα 2.3: Δεξαμενές για τη μάλαξη της ελαιοζύμης



Σχήμα 2.4: Φυγοκεντρικός διαχωριστής (Decanter)

2.2 Συστήματα παραγωγής ελαιόλαδου

Στις σύγχρονες μονάδες επεξεργασίας ελαιόκαρπου η παραγωγή ελαιόλαδου βασίζεται στις εξής βασικές αρχές:

- Πίεσης (παραδοσιακά ή κλασσικά συστήματα)
- Φυγοκέντρωσης (συνεχή συστήματα) που με την σειρά τους χωρίζονται σε
 - Τριών φάσεων
 - Δύο φάσεων
- Επιλεκτικού φιλτραρίσματος
- Χημικού διαχωρισμού
- Διαδικασία απομάκρυνσης λίθων

Οι πιο ευρέως διαδεδομένες μέθοδοι είναι αυτές της φυγοκέντρωσης και η κλασσική παραδοσιακή μέθοδος της πίεσης. Στα συστήματα πίεσης και στα 3-φασικά φυγοκεντρικά συστήματα, τα απόβλητα είναι και υγρά και στερεά (κατσίγαρος και ελαιοπυρήνας) ενώ στα 2-φασικά συστήματα το απόβλητο που προκύπτει είναι υγρή ελαιοπυρήνα.

2.2.1 Παραδοσιακά συστήματα πίεσης

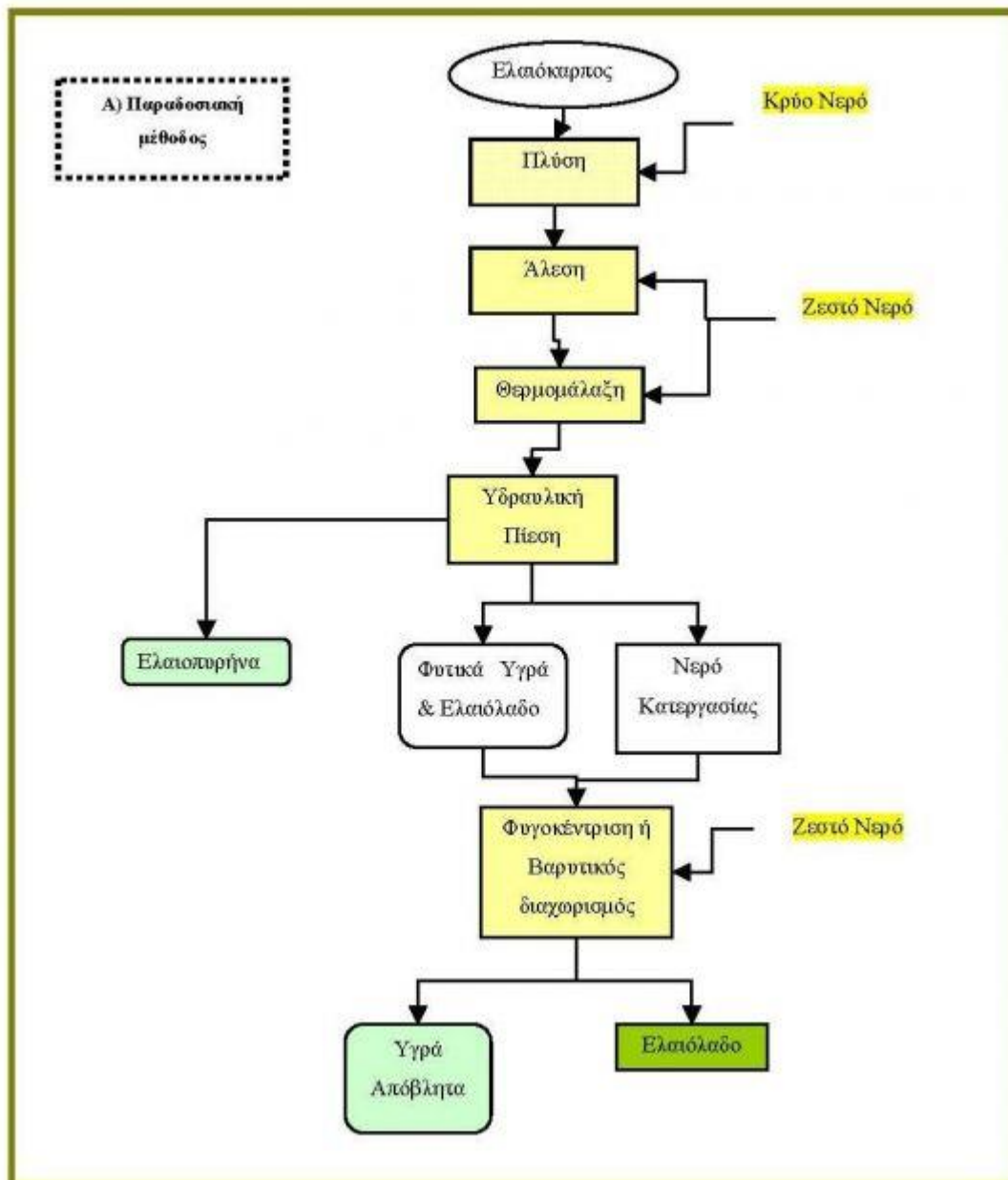
Η παλαιότερη μέθοδος επεξεργασίας ελαιόλαδου είναι μια ασυνεχής (batch) διαδικασία κατά την οποία παράγονται ελαιόλαδο, υγρά απόβλητα (κατσίγαρος) και στερεά απόβλητα (ελαιοπυρήνας). Ο ελαιόκαρπος υπόκειται σε υδραυλική πίεση που σταδιακά φτάνει τα $300 - 500 \text{ kg/cm}^2$ ανάλογα με τα χαρακτηριστικά που καρπού, όπως η ωριμότητά του και το είδος του. Κατά τη διάρκεια της συμπίεσης του ελαιόκαρπου, το μίγμα ελαιόλαδο – νερό κυλάει και συλλέγεται στο κέντρο των μύλων. Έτσι με αυτόν τον τρόπο, τα στερεά υπολείμματα διαχωρίζονται από το μίγμα ελαιόλαδου–νερού. Το μίγμα αυτό επεξεργάζεται περαιτέρω με τη μέθοδο της καθίζησης και αργότερα με φυγοκέντρωση.

Μια πιο σύγχρονη παραλλαγή της μεθόδου υδραυλικής πίεσης, επιτυγχάνεται με τη χρήση διαδοχικών πιεστηρίων με διαφορετική πίεση. Η αποδοτικότητα των ελαιοτριβείων εξαρτάται άμεσα από τον αριθμό των πιεστηρίων που διαθέτει η κάθε μονάδα.

Στην Ελλάδα, τα κλασσικού τύπου ελαιοτριβεία αποτελούν το 20% περίπου του συνολικού αριθμού ελαιοτριβείων. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου που αναφέρθηκε, είναι ότι δεν απαιτείται μεγάλη προσθήκη νερού στην ελαιοζύμη. Εάν οι ελαιόκαρποι είναι δύσκολο να επεξεργαστούν (πολύ ώριμοι καρποί) και η ελαιώδης φάση είναι δύσκολο να διαχωριστεί από τις άλλες φάσεις τότε κρίνεται σκόπιμη η προσθήκη μικρών ποσοτήτων νερού ($3-5 \text{ L/100 kg}$ καρπών) κατά τη διαδικασία της σύνθλιψης, ζύμωσης και πλύσης των μύλων μετά την πίεση των kg ελαιοκάρπων.

Σε γενικές γραμμές, η διαδικασία της πίεσης για την εξαγωγή του ελαιόλαδου, παράγει υγρά απόβλητα με υψηλό ρυπαντικό φορτίο, με τιμές COD μέχρι 20 g/L . Από 1.000 kg ελιών, παράγονται περίπου 350 kg στερεού κλάσματος (περιεκτικότητα νερού περίπου 25%) και περίπου 450 kg υγρών αποβλήτων. Όμως αυτή η διαδικασία συνδέεται επίσης και με την παραγωγή ελαιόλαδου υψηλής ποιότητας, εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας που απαιτείται για τη εξαγωγή του, υπό την προϋπόθεση ότι διατηρείται ο χώρος πάντα όσο πιο καθαρός γίνεται. Εάν οι συνθήκες υγιεινής στις εγκαταστάσεις δεν είναι ικανοποιητικές και τα πιεστήρια δεν καθαρίζονται συχνά, παράγεται ελαιόλαδο λιγότερο καλής ποιότητας καθώς το προϊόν έρχεται σε επαφή με τα ήδη οξειδωμένα παλαιά σωματίδια. Η συμβατική μέθοδος εξαγωγής του ελαιόλαδου παραμένει η οικονομικότερη

από πλευράς εξοπλισμού αλλά όχι και από πλευράς εργατικών χεριών και συντήρησης. Τέλος θα πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι η παραδοσιακή μέθοδος είναι μια ασυνεχής διαδικασία και συνεπώς δεν αποτελεί πλεονέκτημα για τη σύγχρονη βιομηχανία.

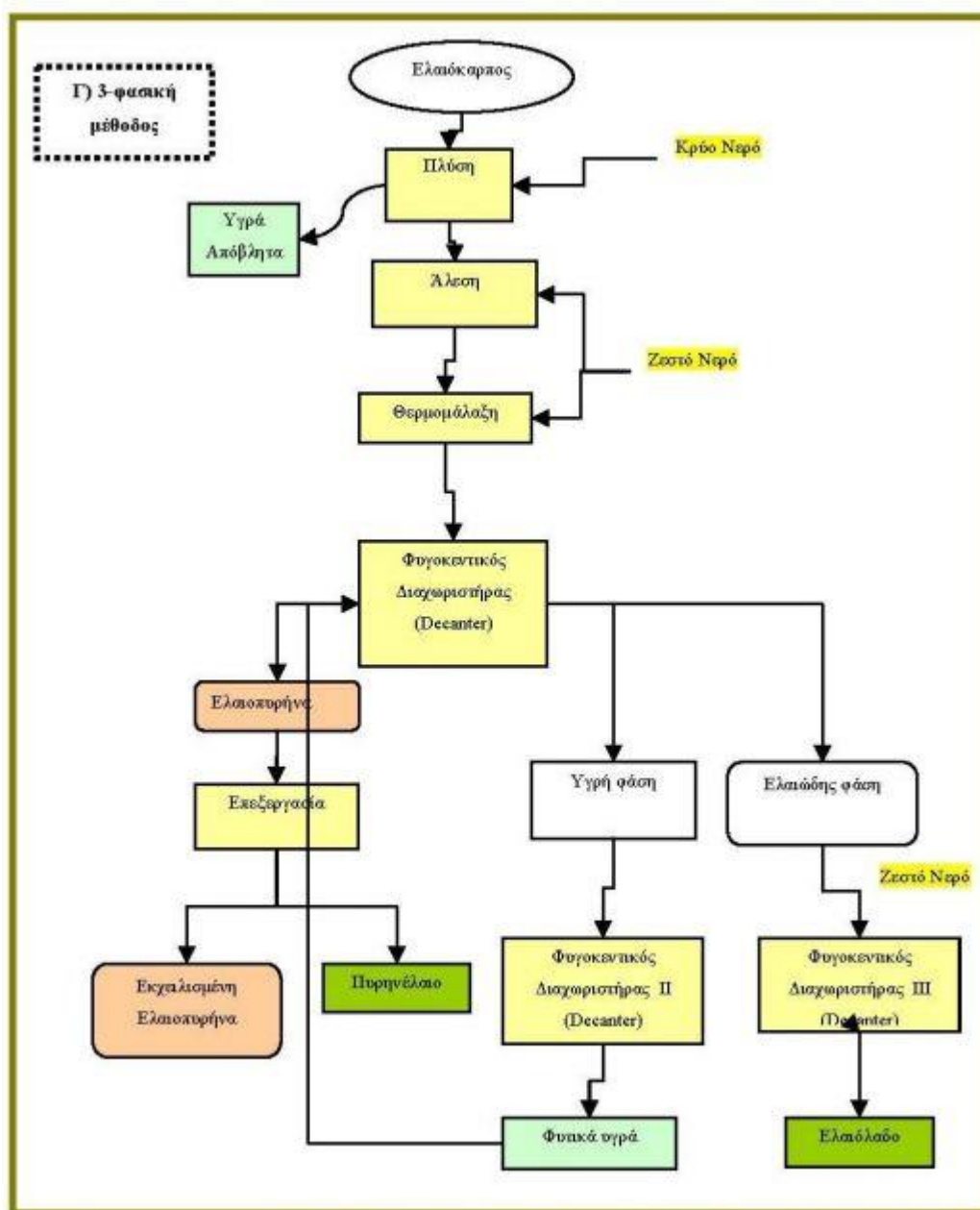


Σχήμα 2.5: Διάγραμμα της διαδικασίας που ακολουθείται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου με τη χρήση συμβατικών πιεστηρίων (<http://www.prosodol.gr/?q=el/node/470>)

2.2.2 Φυγοκεντρικά συστήματα τριών φάσεων

Η 3-φασική διαδικασία, η οποία αντικαθιστά την παραδοσιακή μέθοδο, χρησιμοποιείται ευρέως σήμερα για την εξαγωγή του ελαιόλαδου και χρονολογείται από τη δεκαετία του 1960. Η μέθοδος αυτή ουσιαστικά εκμεταλλεύεται τη διαφορά ειδικού βάρους του νερού

και του ελαιολάδου. Η παραγωγική ικανότητα των ελαιοτριβείων φυγοκεντρικού τύπου εξαρτάται άμεσα από την απόδοση των οριζόντιων φυγοκεντρικών διαχωριστήρων.



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα της διαδικασίας που ακολουθείται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου με την χρήση 3-φασικού συστήματος (<http://www.prosodol.gr/?q=el/node/470>)

Όλοι οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές ελαιοζύμης χαρακτηρίζονται από ένα οριζόντιο άξονα και οριζόντιο τύμπανο και έναν εξωθητικό κοχλία, που περιστρέφεται με ελαφρά λιγότερες στροφές, αλλά κατά την ίδια φορά με το τύμπανο, έτσι ώστε να μετατοπίζει συνεχώς τις στερεές ύλες προς το άκρο του τυμπάνου. Ο φυγοκεντρικός αυτός διαχωριστής χωρίζει την ελαιοζύμη σε τρεις φάσεις, την ελαιοπυρήνα, το ελαιόλαδο και τα

φυτικά υγρά και νερά. Είναι συνεχούς λειτουργίας (continuous flow), με τη λάσπη (ελαιοπυρήνα), να ωθείται συνεχώς έξω από τον ελαιοδιαχωριστή, με τη βοήθεια κοχλία μεταφοράς.

Τα μηχανήματα είναι συνδεδεμένα υπό μορφή συνεχούς γραμμής, πλήρως αυτοματοποιημένης σε ότι αφορά τη λειτουργία με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται συνεχής ροή του υλικού από το στάδιο του καρπού ως τα τελικά προϊόντα, το ελαιόλαδο και την ελαιοπυρήνα. Η ελαιοπυρήνα περιέχει 12% περίπου ελαιόλαδο, γεγονός που την καθιστά αξιοποιήσιμη και για αυτό το λόγο οδηγείται στα πυρηνελαιουργεία για εξαγωγή πυρηνελαίου με εκχύλιση. Το κατάλοιπο της διαδικασίας αυτής είναι το πυρηνόξυλο, υλικό με εμπορική αξία αφού χρησιμοποιείται για θέρμανση.

Από τις πρώτες κιόλας εφαρμογές, που πραγματοποιήθηκαν, δεν υπήρξαν βασικές διαφορές όσον αφορά στην ποσότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου. Το κύριο μειονέκτημα όμως αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη ποσότητα ζεστού νερού που απαιτείται και συνεπώς η μεγάλη παραγωγή υγρών αποβλήτων.

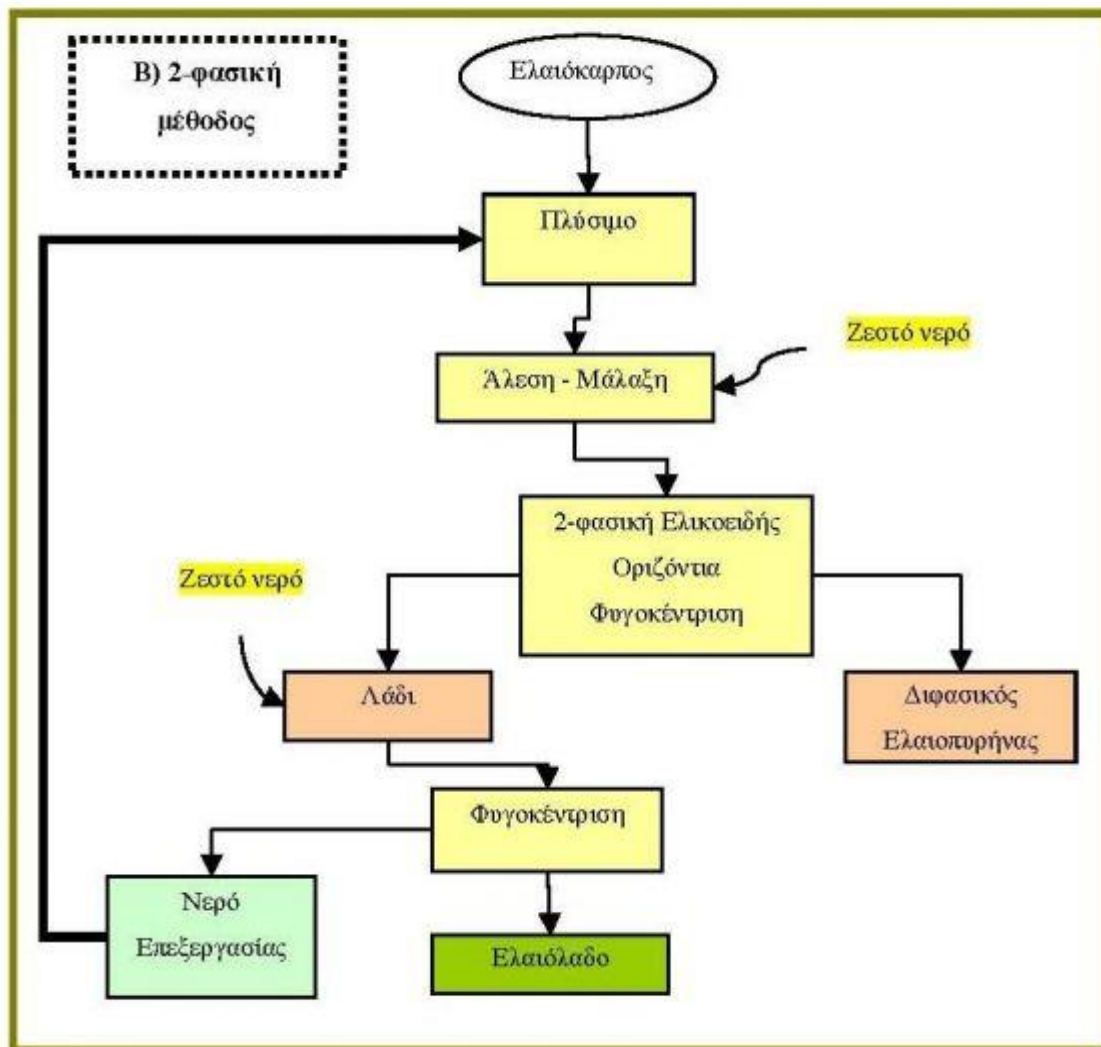
2.2.3 Φυγοκεντρικά συστήματα δύο φάσεων

Τα τελευταία χρόνια, εμφανίστηκε στην αγορά 2-φασικό σύστημα παραγωγής ελαιολάδου (αποκαλούμενο επίσης και "οικολογικό σύστημα") από την εταιρία Westfalia Separator A.G. Βασική διαφορά των 2-φασικών συστημάτων από τα 3-φασικά είναι ότι ο φυγοκεντρητής δεν χρειάζεται αραίωση της ελαιοζύμης με νερό και τη διαχωρίζει τελικά σε δύο μέρη σε αντίθεση με τα 2-φασικά στα οποία για την παραλαβή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο απαιτείται αραίωση της ελαιοζύμης με μεγάλη ποσότητα νερού. Με τη νέα αυτή μέθοδο τα τελικά προϊόντα είναι το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας στον οποίο ενσωματώνονται τα απόνερα.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα του συστήματος είναι η μειωμένη κατανάλωση νερού και η έλλειψη υγρών αποβλήτων, το πρόβλημα όμως της διαχείρισης των αποβλήτων μετατοπίζεται από τα υγρά στα στερεά απόβλητα.

Υπολογίζεται ότι για κάθε κιλό επεξεργασμένου ελαιόκαρπου παράγονται 800 κιλά υγρής ελαιοπυρήνας. Σοβαρό όμως μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η ελαιοπυρήνα που

προκύπτει (alperujo) έχει αυξημένη υγρασία και είναι δύσκολο να διαχειριστεί, να μεταφερθεί και να επεξεργαστεί. Επιπλέον, ξηραίνεται με αργό ρυθμό και έχει υψηλό ρυπαντικό φορτίο.



Σχήμα 2.7: Διάγραμμα της διαδικασίας που ακολουθείται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου με την χρήση 2-φασικού συστήματος (<http://www.prosodol.gr/?q=el/node/470>)

Συγκριτικά, η 2-φασική επεξεργασία παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα σε σχέση με τα 3-φασικά συστήματα:

- έχει διαπιστωθεί ότι το ελαιόλαδο που παράγεται από τα 2-φασικά ελαιοτριβεία είναι καλύτερης ποιότητας, έχει υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα και καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.
- δεν απαιτείται η προσθήκη επιπλέον ποσοτήτων νερού για την παραγωγή της ελαιόπαστας ελαττώνοντας έτσι το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης. Η

απαίτηση των 2-φασικών συστημάτων σε ενέργεια είναι μικρότερη, λόγω της μικρότερης ποσότητας ελαιόπαστας που πρέπει να επεξεργαστεί.

- δεν απαιτείται επιπλέον φυγοκεντρωτής για την επεξεργασία των φυτικών υγρών που παράγονται, καθώς αυτά ανακυκλώνονται.
- στα 3-φασικά συστήματα πριν τη δεύτερη φυγοκέντρωση απαιτείται η ανάμιξη των φυτικών υγρών και του ελαιόλαδου. Πτητικά συστατικά είναι πιθανόν να δημιουργήσουν κολλώδες ίζημα στον φυγοκεντρητή.
- η κατασκευή του 2-φασικού φυγοκεντρητή είναι λιγότερο περίπλοκη, κάνοντάς τον πιο αξιόπιστο λειτουργικά και περισσότερο οικονομικό από τον 3- φασικό.

Παρόλα αυτά υπάρχουν και μερικά μειονεκτήματα του 2-φασικού συστήματος έναντι των 3-φασικών. Τα κυριότερα είναι τα εξής:

- η 2-φασική τεχνολογία επεξεργασίας ελαιόλαδου, ουσιαστικά μετατοπίζει το πρόβλημα των αποβλήτων που παράγονται από τα ελαιοτριβεία, στις ραφιναρίες. Η ελαιόπαστα που παράγεται πρέπει να υποστεί επεξεργασία για την εξαγωγή του ελαίου που περιέχει, με συχνά αρκετά δαπανηρές σε ενέργεια και κόστος διαδικασίες.
- τα απόβλητα των 2-φασικών ελαιοτριβείων είναι μια σχετικά νέα μορφή αποβλήτων η οποία δεν έχει πλήρως χαρακτηριστεί και μελετηθεί. Γενικά πάντως έχει διαπιστωθεί ότι πρόκειται για απόβλητα με υψηλό COD, υψηλό δείκτη θολότητας, είναι πλούσια σε λίπη, ξηρό περιεχόμενο, και φαινόλες.
- τα απόβλητα των 2-φασικών ελαιοτριβείων περιέχουν 55-70% υγρασία, ενώ το στερεό υπόλειμμα των παραδοσιακών πιεστηρίων περιέχει μόλις 20-25% και των 3-φασικών 40-45%. Αυτό το χαρακτηριστικό των αποβλήτων τα καθιστά ασταθή στο χειρισμό, τη μεταφορά και την αποθήκευσή τους.

2.3 Σύγκριση μεθόδων εξαγωγής ελαιόλαδου

Όπως προαναφέρθηκε, στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου, συνήθως εφαρμόζονται τρεις διαφορετικές μέθοδοι επεξεργασίας για την παραλαβή του ελαιόλαδου. Η παραδοσιακή μέθοδος με τη χρήση υδραυλικών κυρίως πιεστηρίων, η 2-φασική και η 3-φασική διαδικασία με χρήση πολλών φυγοκεντρικών διαχωριστήρων στη σειρά. Ένα κοινό

χαρακτηριστικό όλων των παραπάνω συστημάτων επεξεργασίας είναι ότι δεν υπάρχουν ουσιαστικά μεγάλες διαφορές σε ότι αφορά στην ποσότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου. Υπάρχουν όμως σημαντικές διαφορές ως προς την ποσότητα, το είδος και συνεπώς τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων που παράγονται. Επιγραμματικά αναφέρονται τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων.

2.3.1 Παραδοσιακό σύστημα

Πλεονεκτήματα:

- ✓ Σημαντικά μικρότερο κόστος αγοράς
- ✓ Μικρότερο ποσοστό υγρασίας στον ελαιοπυρήνα
- ✓ Κόστος αντικατάστασης ελαιοσφυρίδων
- ✓ Κατασκευασμένα από σίδηρο

Μειονεκτήματα:

- Μεγάλο κόστος εργατικών
- Μικρή απόδοση σε ελαιόλαδο

2.3.2 Φυγοκεντρικό σύστημα 3-φάσεων

Πλεονεκτήματα:

- ✓ Μικρότερη απαίτηση σε εργατικά χέρια
- ✓ Αυτοματοποιημένη λειτουργία
- ✓ Μεγαλύτερη απόδοση σε ελαιόλαδο
- ✓ Εξασφαλίζει συνθήκες για τήρηση της καθαριότητας σε όλη την παραγωγική γραμμή

Μειονεκτήματα:

- Μεγαλύτερο κόστος αγοράς, εγκατάστασης και συντήρησης του απαιτούμενου εξοπλισμού
- Απαιτείται εξειδικευμένο προσωπικό
- Μεγαλύτερη απαίτηση σε ηλεκτρική ενέργεια και νερό

- Παρουσιάζει αραίωση των φυσικών αντιοξειδωτικών και συνεπώς μείωση του ποσοστού τους το οποίο παραμένει στο ελαιόλαδο

2.3.3 Φυγοκεντρικό σύστημα 2-φάσεων

Πλεονεκτήματα:

- ✓ Παράγεται πολύ μικρότερη ποσότητα υγρών αποβλήτων
- ✓ Η ποιότητα του παρθένου ελαιόλαδου είναι ανώτερη από εκείνη των τριών φάσεων κυρίως σε ότι αφορά την περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες και αντιοξειδωτικά.

Μειονεκτήματα:

- Ο ελαιοπυρήνας που παράγεται έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία (55 – 65%)
- Η επεξεργασία του αποβλήτου για την εξαγωγή ελαίου είναι δύσκολη. Προκειμένου η ελαιοπυρήνα να επεξεργαστεί σε πυρηνελαιουργείο, πρέπει η υγρασία της να ελαττωθεί από 50-65% σε μόλις 11%. Η δαπάνη για την εγκατάσταση κατάλληλων ξηραντηρίων και τα καύσιμα που απαιτούνται για τη μείωση της υγρασίας είναι δυσβάστακτη και για το λόγο αυτό η ελαιοπυρήνα μένει πολλές φορές ανεπεξέργαστη και διατίθεται στο περιβάλλον ως έχει.
- Λόγω αυτής της αδυναμίας μετατροπής των υφιστάμενων πυρηνελαιουργείων σε μονάδες ικανές να επεξεργάζονται την ελαιοπυρήνα του decanter των δύο φάσεων, η αφυδάτωση της επιτυγχάνεται με δεύτερη και πολλές φορές τρίτη φυγοκέντρωση για την παραγωγή αποξηραμένης ελαιοπυρήνας (<http://www.prosodol.gr/?q=el/node/470>).

Ο Πίνακας 2.1 που ακολουθεί παρουσιάζει τις βασικότερες διαφορές μεταξύ των τριών διαδικασιών σε ότι αφορά την ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων.

Πίνακας 2.1. Βασικές διαφορές μεταξύ των συστημάτων εξαγωγής ελαιολάδου

Χαρακτηριστικά	Είσοδος	Ποσότητα στην είσοδο	Έξοδος	Ποσότητα στην έξοδο
Παραδοσιακό σύστημα	ελαιόκαρπος	1 t	ελαιόλαδο	200 kg
			στερεά απόβλητα (ΟΗ)	400 kg
	νερό πλύσης	0,1- 0,12 m ³	υγρά απόβλητα (ΟΜWW)	400-600 L
3-φασικό σύστημα	ελαιόκαρπος	1 t	ελαιόλαδο	200 kg
	νερό πλύσης	0,1-0,12 m ³	στερεά απόβλητα (ΟΗ)	500-600 kg
	νερό από Decanter	0,5-1 m ³	υγρά απόβλητα (ΟΜWW)	1000-1200 L
2-φασικό σύστημα			ελαιόλαδο	200 kg
	ελαιόλαδο	1 t	στερεά απόβλητα (ΟΗ)	400 kg
	νερό πλύσης	0,1-0,12 m ³	υγρά απόβλητα (ΟΜWW)	85-110 L

Αυτό που παρατηρείται με βάση τον παραπάνω πίνακα, είναι ότι το 2-φασικό σύστημα παράγει μεγαλύτερες ποσότητες στερεού υπολείμματος, παράγοντας ταυτόχρονα και μικρότερες ποσότητες υγρών αποβλήτων με χαμηλότερο ρυπαντικό φορτίο. Είναι επίσης αξιοσημείωτη η διαφορά στην περιεκτικότητα των πολυφαινολών, η συγκέντρωση των οποίων είναι σαφώς μικρότερη στο ελαιόλαδο που προέρχεται από την 3-φασική τεχνολογία. Αυτό οφείλεται στις μεγάλες ποσότητες νερού που απαιτείται να προστεθεί σε αυτή την επεξεργασία.

2.4 Παραγωγή Ελαιολάδου & Περιβάλλον

Τα απόβλητα ελαιοτριβείων και η διάθεση αυτών είναι ένα δυσεπίλυτο πρόβλημα το οποίο επιφέρει περιβαλλοντικές, κοινωνικές και οικονομικές επιπτώσεις στις ελαιοπαραγωγικές περιοχές.

Όσον αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, αυτές καθορίζονται κυρίως από τον τρόπο διάθεσής τους στο περιβάλλον και τις επιπτώσεις που επιφέρει στους αποδέκτες οι οποίοι συνήθως είναι το έδαφος και τα επιφανειακά υδατικά συστήματα.

Οι κοινωνικές επιπτώσεις αφορούν κυρίως στις εντάσεις που δημιουργούνται μεταξύ των μελών των τοπικών κοινωνιών και αφορούν στον τρόπο διάθεσης των αποβλήτων και τους πιθανούς κινδύνους για την υγεία και το περιβάλλον, αλλά και εξαιτίας της γενικότερης υποβάθμισης των περιοχών όπου συμβαίνει ανεξέλεγκτη διάθεση (υποβάθμιση τοπίου, οσμές, κ.α).

Οι οικονομικές επιπτώσεις αφορούν τις συνέπειες από τη γενικότερη υποβάθμιση του περιβάλλοντος και περιλαμβάνουν για παράδειγμα, παρεμπόδιση αξιοποίησης φυσικών πόρων, μείωση παραγωγικών και εμπορικών δραστηριοτήτων εξαρτώμενων από τους άμεσους και έμμεσους αποδέκτες των αποβλήτων, επιπτώσεις στην τουριστική δραστηριότητα, απαξίωση της γης, κ.α.

2.5 Απόβλητα Ελαιουργείων

Στα ελαιοτριβεία κατά την επεξεργασία του ελαιόκαρπου εκτός από τα φύλλα των ελαιόδεντρων, τα κλαδιά και τον ελαιοπυρήνα, παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων, με υψηλό βιολογικό φορτίο και χωρίζονται σε τρία τμήματα: τα στερεά απόβλητα, τα αέρια απόβλητα και τα υγρά απόβλητα.

2.5.1 Στερεά απόβλητα

Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται από ένα μίγμα στερεών συστατικών, όπως την ελαιοπυρήνα και τα φύλλα των ελαιόδεντρων που συλλέχθηκαν κατά τη συγκομιδή του ελαιοκάρπου. Ο ελαιοπυρήνας μεταφέρεται σε ειδικές εγκαταστάσεις (πυρηνελουργεία), μετά από ξήρανση στους 60°C, εξάγεται με διάλυμα εξανίου για την παραγωγή του πυρηνέλαιου. Από τη διαδικασία αυτή παράγεται λάδι και πυρηνόξυλο το οποίο χρησιμοποιείται ως καύσιμο και καλύπτει πλήρως ή μερικώς τις ενεργειακές ανάγκες των ελαιοτριβείων, σε φούρνους, σε ειδικά ημιαυτόματα συστήματα κεντρικής θέρμανσης σπιτιών, θερμοκηπίων, ακόμη σε μονάδες παραγωγής ασβέστη και για κομποστοποίηση ως εδαφοβελτιωτικό. Συνήθως η μεταφορά και η επεξεργασία του ελαιοπυρήνα από τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία είναι ασύμφορη, λόγω μεγάλης απόστασης των ελαιουργείων από τα πυρηνελουργεία και λόγω υψηλής υγρασίας του πυρήνα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο ελαιοπυρήνας να μένει ανεκμετάλλευτος και να δημιουργούνται εστίες ρύπανσης. Τα φύλλα των ελαιόδεντρων και τα κλαδιά, σε ένα μικρό μέρος τους χρησιμοποιούνταν ως

ζωοτροφή. Τα τελευταία χρόνια άρχισε η περαιτέρω αξιοποίησή τους για την παρασκευή χουμικών και εδαφοβελτιωτικών υλικών διότι η περιεκτικότητα των φύλλων σε άζωτο και κάλιο είναι πλούσια (Gendebien, 2001).

2.5.2 Αέρια απόβλητα

Τα μοναδικά αέρια που παράγονται κατά την παραγωγική διαδικασία των ελαιοτριβείων προέρχονται από τα μηχανήματα εσωτερικής καύσης και τα καυσαέρια καύσης του ελαιοπυρήνα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα περισσότερα ελαιοτριβεία λειτουργούν εκτός αστικών περιοχών, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει επιβάρυνση για τις κατοικημένες περιοχές. Για αυτούς τους αέριους ρύπους που εκπέμπονται σε σχέση με τον όγκο του ατμοσφαιρικού αποδέκτη, προκύπτει ότι η επιβάρυνση της ατμόσφαιράς από τις αέριες εκπομπές των ελαιοτριβείων θεωρούνται αμελητέες.

2.5.3 Υγρά απόβλητα

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοουργείων, τα οποία ονομάζονται λιοζούμια ή κατσίγαρος παράγονται από την αραίωση της ελαιοζύμης με νερό, από το πλύσιμο του ελαιοκάρπου, των διαφόρων μηχανημάτων και ολόκληρου του περιβάλλοντα χώρου του ελαιοτριβείου. Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων (ΥΑΕ) παράγονται κυρίως από φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων και προέρχονται από το υγρό κλάσμα του χυμού του ελαιοκάρπου και του νερού που προστίθεται κατά την πλύση του καρπού, τη μάλαξη, τη φυγοκέντρωση στον οριζόντιο φυγοκεντρικό διαχωριστήρα και στον ελαιοδιαχωριστήρα κατά το διαχωρισμό του ελαιολάδου. Η επεξεργασία τους είναι ιδιαίτερα δύσκολη λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου τους και των μεγάλων ποσοτήτων τους (Fiestas et al., 1992).

2.6 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων των ελαιοουργείων

Στις μεσογειακές χώρες η συνολική ποσότητα παραγωγής υγρών αποβλήτων ξεπερνά τα 30 εκατομμύρια κυβικών μέτρων κάθε χρόνο. Στην Ελλάδα η συνολική παραγωγή υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι περίπου 1.5 εκατομμύριο κυβικά μέτρα ετησίως, αφού υπάρχουν γύρω στα 2.500 ελαιοτριβεία σε ολόκληρη την Ελλάδα.

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων αποτελούν πηγή ρύπανσης των εδαφών και των υδάτινων πόρων εξαιτίας του υψηλού οργανικού φορτίου που έχουν. Το οργανικό φορτίο αποτελείται από δύσκολες αλλά και εύκολα βιοδιασπώμενες ενώσεις (Vlyssides et al., 1996). Τα περισσότερα ελαιουργεία, παραδοσιακά και τριφασικά είναι δυναμικότητας 10-20 t ελαιόκαρπου ανά ημέρα. Το γεγονός αυτό έχει ως συνέπεια να προκύπτουν ημερησίως 8 - 15 m³ υγρά απόβλητα.

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Έντονο σκούρο καφέ έως σχεδόν μαύρο χρώμα
- Έντονο χαρακτηριστικό άρωμα
- Υψηλό οργανικό φορτίο, όπου μέρος αυτού είναι δύσκολα αποδομήσιμο με την αναλογία COD/BOD₅ να κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 5
- pH που κυμαίνεται από 3 έως 6 (ελαφρώς όξινο έως όξινο)
- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Υψηλό περιεχόμενο σε πολυφαινόλες
- Υψηλό περιεχόμενο σε στερεή ύλη

Τα υγρά απόβλητα του ελαιοτριβείου ανήκουν στη κατηγορία των γεωργικών αποβλήτων. Επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες για αυτό το λόγω υπάρχει ένα εύρος των τιμών των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τη σύσταση του κατσίγαρου:

- Ποικιλία των ελιών
- Ηλικία ωρίμανσης των καρπών των ελαιόδεντρων
- Κλιματολογικές συνθήκες
- Τύπος εδάφους
- Τεχνολογία παραγωγής και τρόπος διαχωρισμού ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη
- Χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων
- Χρόνο συγκομιδής και αποθήκευσης πριν την επεξεργασία

Οι χαρακτηριστικές παράμετροι των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων και το εύρος τιμών τους παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.2. και 2.3.

Πίνακας 2.2 Γενικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων (Sierra et al., 2001)

Παράμετροι	Τιμές
pH	4,5-6
EC ₂₅ (dS/m)	8-22
BOD ₅ (mg/L)	35000-100000
COD (mg/L)	40000-195000
Lipids (mg/L)	300-23000
Organic matter (g/L)	40-165
Mineral matter (g/L)	5-14
Polyphenols (mg/L)	3000-24000
N (g/L)	5-15
P (g/L)	0,3-1,1
K (g/L)	2,7-7,2
Ca (g/L)	0,12-0,75
Mg (g/L)	0,10-0,40
Na (g/L)	0,04-0,90
Solids (%)	5,5-17,6

Η σύνθεση του υγρού αποβλήτου των ελαιοτριβείων αποτελείται από 83-94% νερό, 4-16% οργανική ύλη (πηκτίνες, λιπίδια, πρωτεΐνες, πολυαλκοόλες, πολυσακχαρίδια, οργανικά οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, οργανικά μόρια χαμηλού μοριακού βάρους) και 0,4-2,5% ανόργανη ύλη που βρίσκεται υπό μορφή ανόργανων αλάτων (άλατα του ανθρακικού οξέος, φωσφορικά άλατα, ιόντα νατρίου, καλίου, ασβεστίου, σιδήρου, χαλκού, μαγνησίου, μαγγανίου, ψευδαργύρου και χλωρίου).

Το πιο σημαντικό μέρος του οργανικού κλάσματος από ποσοτικής απόψεως, καταλαμβάνουν τα σάκχαρα, ενώ οι πολυφαινόλες και οι λιπαρές ουσίες, μολονότι υποδεέστερες ποσοτικά, από ποιοτικής απόψεως είναι τα πιο σημαντικά συστατικά, διότι σε αυτά οφείλονται οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Οι φαινολικές ενώσεις είναι ευρέως διαδεδομένες στα φυτικά προϊόντα και περιλαμβάνουν, απλές φαινόλες, φαινολικά οξέα, φαινυλο-αλκοόλες και φλαβονοειδή.

Πίνακας 2.3 Γενικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των κλασσικών και φυγοκεντρικών ελαιοτριβείων
(Fiestas et al., 1994)

Παράμετρος	Μονάδες	Κλασικό ελαιοουργείο	Φυγοκεντρικό ελαιοουργείο
pH		4,5-5	4,7-5,2
BOD	g/L	90-100	35-48
COD	g/L	120-130	45-60
Στερεά αιωρούμενα	%	0,1	0,9
Στερεά ολικά	%	12	6
Στερεά οργανικά	%	10,5	3,5
Στερεά ανόργανα	%	1,5	0,5
Οργανική ουσία			
Ολικά σάκχαρα	%	5	1
Αζωτούχες ουσίες	%	1,2	0,28
Οργανικά οξέα	%	0,7	0,3
Πολυαλκοόλες	%	1,8	1,1
Πολυπηκτίνες τανίνες	%	1	1,37
Πολυφαινόλες	%	1	1,37
Ανόργανα στοιχεία			
P	ppm	500	96
K	ppm	3000	1200
Ca	ppm	350	120
Mg	ppm	200	48
Na	ppm	450	245
Fe	ppm	35	16

Οι οργανικές ουσίες των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων μπορούν να διαχωρισθούν σε ενώσεις: α) εύκολης και άμεσης αφομοίωσης από οργανισμούς, όπως σάκχαρα, οργανικά οξέα, αμινοξέα, β) πολυμερή ή βιοαποδομήσιμα, όπως πρωτεΐνες, ημικυταρρίνες, πηκτίνες γ) δύσκολα διασπώμενα συστατικά όπως φαινόλες, τανίνες, μεγαλομοριακές λιπαρές ουσίες (Οιχαλιώτης και Ζερβάκης, 1999).

Το COD των αποβλήτων του φυγοκεντρικού ελαιοτριβείου έχει μικρότερη τιμή από το κλασικό, λόγω της αραίωσης του με μεγαλύτερες ποσότητες νερού. Τα παραδοσιακά ελαιοτριβεία παράγουν περίπου 400 L υγρών αποβλήτων ανά τόνο ελαιόκαρπου, ενώ τα

φυγοκεντρικά 1000 L υγρών αποβλήτων ανά τόνο ελαιόκαρπου, λόγω της μεγάλης χρησιμοποίησης νερού κατά την εξαγωγή του ελαιόλαδου (Rana et al., 2003).

2.7 Επεξεργασία, αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίηση ΥΑΕ

Για την επεξεργασία, αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίηση των ΥΑΕ έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι. Ωστόσο, οι διάφορες φυσικές, φυσικο-χημικές, βιολογικές και θερμικές μέθοδοι, όταν χρησιμοποιούνται μεμονωμένα παρουσιάζουν πολλά μειονεκτήματα, όπως π.χ. χαμηλή αποδοτικότητα ή υψηλό κόστος (Zaharaki and Komnitsas, 2009; Caputo et al., 2014).

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, η πιο κοινή χρησιμοποιούμενη μέθοδος διαχείρισης των ΥΑΕ στην περιοχή της Μεσογείου είναι η διάθεση σε εξατμισοδεξαμενές ή αγροτικά εδάφη, εξαιτίας του χαμηλού κόστους και της μεγάλης διασποράς των ελαιοπαραγωγικών μονάδων οι οποίες είναι συνήθως μικρές οικογενειακές επιχειρήσεις. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται ο όγκος των ΥΑΕ μέσω εξάτμισης του νερού. Από την άλλη, εξαιτίας της συνεχούς και απευθείας διάθεσης των ΥΑΕ υπάρχει πιθανότητα να επηρεαστούν ιδιότητες του εδάφους, όπως είναι η υφή, η περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά και σε οργανική ύλη, καθώς και η βλάστηση και η παραγωγικότητα (Karellakis et al., 2006).

Στην Ελλάδα, η διαχείριση των ΥΑΕ περιλαμβάνει εξουδετέρωση με υδράσβεστο και στη συνέχεια διάθεση σε εξατμισοδεξαμενές, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις η διάθεση λαμβάνει χώρα στη θάλασσα, σε ποταμούς ή εδάφη. Η κατασκευή των εξατμισοδεξαμενών σπάνια συμμορφώνεται με τους κανόνες ασφαλούς διάθεσης των ΥΑΕ, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται φαινόμενα υπερχείλισης των ΥΑΕ επηρεάζοντας τις γειτνιάζουσες περιοχές (αγροτικά εδάφη, επιφανειακά και υπόγεια νερά). Ο πυθμένας των δεξαμενών είναι συνήθως διαπερατός και η πιθανότητα ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα είναι υψηλή (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006; Oreopoulou and Russ, 2007; Kavvadias et al., 2010).

3 Πειραματική διαδικασία

3.1 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (ΥΑΕ) που χρησιμοποιήθηκαν στις εργαστηριακές καθώς και τις δοκιμές πεδίου ελήφθησαν από ένα ελαιοτριβείο τριών φάσεων που λειτουργεί στο χωριό Άγιος Κωνσταντίνος, στο νομό Ρεθύμνου, το οποίο έχει μια μέση ετήσια παραγωγή 2000 m³ αποβλήτων. Τα δείγματα των αποβλήτων από το ελαιοτριβείο αποθηκεύτηκαν στους 4 °C πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων, εξαιτίας της τάσης τους για ζύμωση. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζεται μια σύγκριση της ποιότητας των υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία με την ποιότητα των αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν σε άλλες μελέτες.

Πίνακας 3.1. Ποιότητα υγρών αποβλήτων της παρούσας εργασίας και άλλων πρόσφατων μελετών

Παράμετρος	Παρούσα μελέτη	Άλλες μελέτες *	Παράμετρος	Παρούσα μελέτη	Άλλες μελέτες *
pH	4.6±0.4	4.0-5.8	Phenols, g/L	0.4±0.04	0.5-24
EC, mS/cm	11±2.8	3-22	Cu, mg/L	2.3±0.3	1.4-23
COD, g/L	103±14	25-220	Zn, mg/L	3.8±0.4	5-32
BOD, g/L	14±3.1	13-110	Cd, mg/L	0.1±0.02	0.01-0.1
TS, g/L	92±8.5	14-103	Fe, mg/L	6.4±0.8	8-42
N, mg/L	202±22	300-1200	Mn, mg/L	4.2±0.5	0.9-6
P, mg/L	660±52	300-1100	Ni, mg/L	0.5±0.05	1-4
K, mg/L	340±28	700-8500	Cr, mg/L	0.15±0.02	0.9-2

* Niaounakis and Halvadakis, 2006; Sánchez-Arias et al., 2008; Boukhoubza et al., 2009; Danellakis et al., 2011

Στα πειράματα της προ-επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων χρησιμοποιήθηκαν διάφορα υλικά, όπως παρουσιάζεται παρακάτω, για τη διερεύνηση της ρόφησης οργανικών ρύπων, την αύξηση του pH, την καθίζηση μετάλλων σε σταθερές μορφές και/ή την απομάκρυνση στερεών. Τα περισσότερα από αυτά τα υλικά είναι χαμηλού κόστους, παραπροϊόντα από άλλες βιομηχανικές διεργασίες και είναι άφθονα στην Κρήτη καθώς και σε άλλα μέρη της Ελλάδας.

- Η κατσικίσια κοπριά (GOM) είναι ένα οργανικό λίπασμα αναμειγμένο με εδαφικό υλικό με την εμπορική ονομασία “Viol-Li Natural Organic Fertilizer”. Χαρακτηρίζεται από pH 7 και περιέχει 47% οργανική ύλη, $16 \cdot 10^7$ μικροοργανισμούς /g και ίχνη από Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, B, Mo και Zn.
- Στοιχειακός σίδηρος (Zero valent iron, ZVI) λαμβάνεται ως παραπροϊόν από διάφορες διαδικασίες που αφορούν κατεργασία εξαρτημάτων σιδήρου. Ο ZVI που χρησιμοποιήθηκε αγοράστηκε από την Gotthart Maier Company στη Γερμανία. Επίσης τα fillings σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από τοπικό σιδηρουργείο και εμβαπτίστηκαν για 24 h σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 0.1 N ώστε να απομακρυνθούν ενδεχόμενα προϊόντα οξείδωσης.
- Πριονίδι, το οποίο ελήφθη από τοπικό ξυλουργείο.
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Fluka purum) και βιομηχανική άσβεστος.
- Διάφορες χημικές ουσίες όπως $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck), H_2O_2 (Sigma Aldrich, 30% w/w), $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (Sigma Aldrich technical grade) και $(\text{AlCl}_3, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}, \text{FeCl}_3$ και $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$.
- Διάφορα άλλα υλικά από την Ελλάδα όπως (α) παραπροϊόντα μαγνησίτη από λατομείο της Γερακινής στη Χαλκιδική (Β. Ελλάδα) (ΑΔΡΑΝΕΣ: ένα αδρανές υλικό που προκύπτει από μεταλλευτικές δραστηριότητες, 83CR: ένα προϊόν μαγνησίτη σταθερής ποιότητας, FPU: σκόνη μαγνησίτη 164 μm , d50: 20 μm), (β) φυσικός ζεόλιθος από την εταιρία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε στη Μήλο, (γ) ασβεστόλιθος από το λατομείο αδρανών Φινομπετόν Α.Ε. στο Χορδάκι Χανίων και (δ) δυο διαφορετικοί τύποι εδαφών (ένα πλούσιο σε χαλαζία P1 και ένα πλούσιο σε μοσχοβίτη P2 από την περιοχή Παλαιόχωρα της Δ. Κρήτης).
- Ο ενεργός άνθρακας (AC) χρησιμοποιείται συνήθως εξαιτίας της υψηλής ικανότητας προσρόφησης που διαθέτει (μεγάλη επιφάνεια, περίπου 900 m^2/g) στην επί τόπου επεξεργασία λυμάτων και/ή ρυπασμένων διαλυμάτων. Ο ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιήθηκε αγοράστηκε από την εταιρία Donau Chemie στην Αυστρία.

3.2 Πειραματική μεθοδολογία

Τα πειράματα προ-επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (ΥΑΕ) σε μεγάλη εργαστηριακή κλίμακα διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ΥΑΕ καθώς και συνθετικά διαλύματα φαινόλης. Οι στόχοι των πειραματικών δοκιμών είναι:

- Απομάκρυνση των ελαίων, της πάστας και των ολικών στερεών (total solids, TS) που περιέχονται στα ΥΑΕ
- Αύξηση του pH και καταβύθιση των ρύπων
- Μείωση του COD και της συγκέντρωσης των φαινολών
- Ρόφηση οργανικών ρύπων από διάφορα υλικά
- Αποχρωματισμός των ΥΑΕ
- Βελτίωση της ποιότητας των εκχυλισμάτων που διεισδύουν σε βαθύτερους εδαφικούς ορίζοντες και υπόγεια ύδατα
- Χρήση των προ-επεξεργασμένων ΥΑΕ για άρδευση

3.2.1 Δοκιμές σε αντιδραστήρες (Reactor tests)

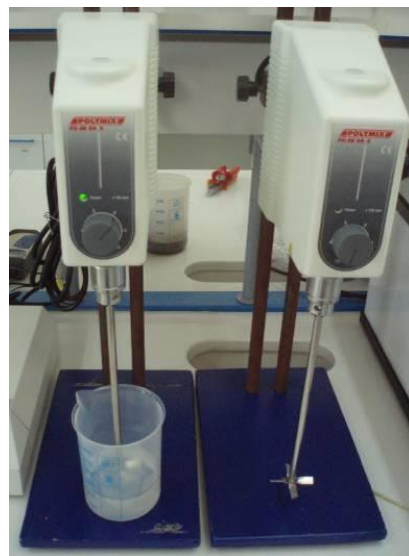
Προκαταρκτικές δοκιμές διεξήχθησαν σε γυάλινα ποτήρια ζέσεως των 250 mL και γυάλινο αντιδραστήρα (Σχήμα 3.1a) όγκου 500 mL ώστε να ληφθούν δεδομένα σχετικά με την κινητική της διεργασίας απομάκρυνσης των διαφόρων ρύπων.

Στο γυάλινο αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν ένας ρυθμιστής θερμοκρασίας (temperature controller) καθώς και ένα θερμόμετρο για την καταγραφή της επίδρασης της θερμοκρασίας (25-60 °C) και της ταχύτητας ανάδευσης της διεργασίας.

Διεξήχθησαν δοκιμές (Σχήμα 3.1b) σε δοχεία 1, 2, 5 και 10 L χρησιμοποιώντας μεταλλικούς αναδευτήρες Polymix PX-SR50 E και διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης (100-600 rpm) με σκοπό την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των ενεργών υλικών (παρα-προϊόντα μαγνησίτη, ZVI και H₂O₂) στην απομάκρυνση ρύπων από συνθετικά διαλύματα ή από κοινά ΥΑΕ, να προσδιοριστούν οι μηχανισμοί ρόφησης και να εξαχθούν κινητικά δεδομένα. Ο όγκος των διαλυμάτων στους αντιδραστήρες αυξήθηκε σταδιακά για να εξαχθούν ασφαλή και αξιόπιστα συμπεράσματα για τις δοκιμές πεδίου.



(a)



(b)

Σχήμα 3.1: Δοκιμές σε αντιδραστήρες

Οι δοκιμές έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου, αφού η θερμοκρασία είχε μικρό αντίκτυπο (θετικό) στην κινητική των αντιδράσεων και την απομάκρυνση των ρύπων. Εξάλλου η χρήση μεγαλύτερης θερμοκρασίας δεν είναι επιθυμητή στα ελαιοτριβεία αφού για να επιτευχθεί απαιτείται επιπλέον κόστος (ηλεκτρικό ρεύμα για θέρμανση στην αρχή και για μείωση της θερμοκρασίας κατά το τέλος της εργασίας) και προκαλεί άλλες δυσάρεστες επιπτώσεις όπως οσμές κλπ.

3.2.2 Δοκιμές σε εργαστηριακές στήλες (Laboratory column tests)

Η αποδοτικότητα του καθαρισμού των ΥΑΕ, μελετήθηκε σε εργαστηριακές στήλες για να διερευνηθεί η ρόφηση οργανικών ρύπων από τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και η αύξηση του pH.

Χρησιμοποιήθηκαν εργαστηριακές στήλες από Plexiglas (εσωτερικής διαμέτρου 2 cm και ύψους 20 cm) οι οποίες πληρώθηκαν με λεπτόκοκκο ασβεστόλιθο, κασικίσια κοπριά, φυσικό ζεόλιθο και άλλα υλικά που πακτώθηκαν ώστε να προσομοιάζουν σε ένα βαθμό τις συνθήκες περιβάλλοντος, όπως φαίνονται στο Σχήμα 3.2.

Αφού εξήχθησαν χρήσιμα συμπεράσματα, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με μεγαλύτερη κλίμακα, σε στήλες μήκους 40 cm και εσωτερικής διαμέτρου 5 cm. Οι στήλες αυτές χρησιμοποιούνται ευρέως σε αντίστοιχες δοκιμές και θεωρούνται οι πλέον κατάλληλες.



Σχήμα 3.2. Εργαστηριακές στήλες ελεύθερης ροής, πληρωμένες με ενεργά υλικά

Τα συνθετικά διαλύματα συγκέντρωσης 100 mg/L φαινόλης, αντλούνταν στην στήλη με χρήση περισταλτικών αντλιών, σε διαφορετικούς ρυθμούς άντλησης (διαφορετικές παροχές). Στο Σχήμα 3.3 φαίνονται οι εργαστηριακές στήλες, πληρωμένες με ασβεστόλιθο και κατσικίσια κοπριά.

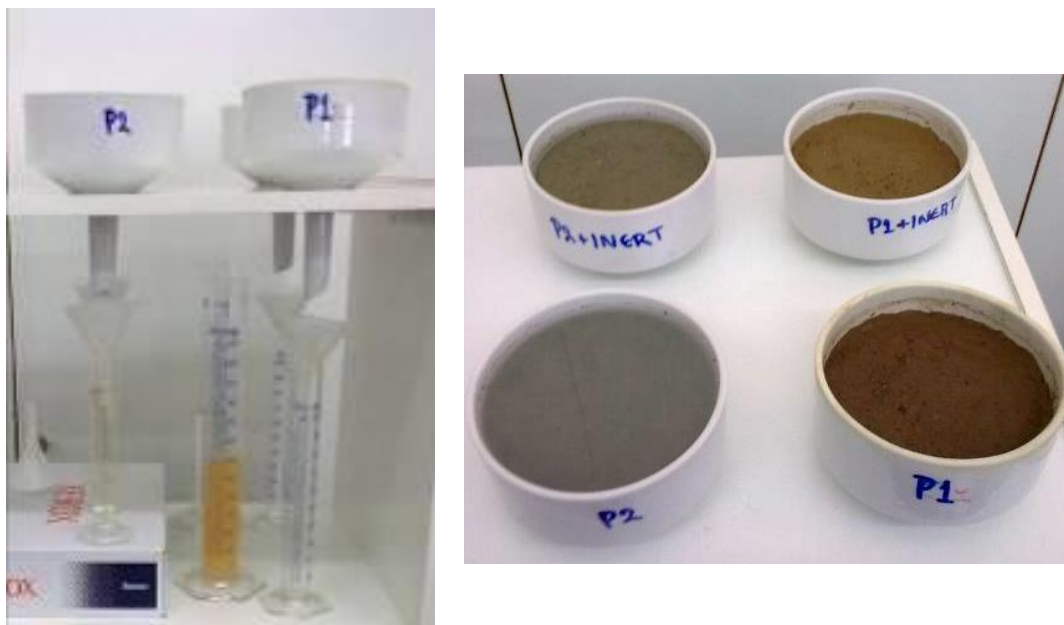


Σχήμα 3.3. Εργαστηριακές στήλες (5 cm εσωτερική διάμετρος και 40 cm ύψος) πληρωμένες με ασβεστόλιθο και κατσικίσια κοπριά (από αριστερά προς δεξιά) στα οποία διέρχεται διάλυμα φαινόλης 100 mg/L, με χρήση περισταλτικών αντλιών

3.2.3 Δοκιμές σε χωνιά (Funnel tests)

Για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας πιθανών υποστρωμάτων σε λίμνες εξάτμισης χρησιμοποιήθηκαν χωνιά ελεύθερης ροής (Σχήμα 3.4). Τα χωνιά 13,5 cm εσωτερικής διαμέτρου και ύψους 6 cm πληρώθηκαν με εδάφη P1, P2 και αδρανές υλικό

και στη συνέχεια άρχισε η εφαρμογή/διαβροχή συνθετικού διαλύματος φαινόλης ή κατσίγαρου (ΥΑΕ).



Σχήμα 3.4: Δοκιμές σε χωνιά ελεύθερης ροής

3.2.4 Φυγοκέντρηση

Η φυγοκέντρηση των ΥΑΕ έγινε σε διάφορα πειραματικά στάδια για την απομάκρυνση της ελαιώδους φάσεως και των στερεών. Χρησιμοποιήθηκε φυγόκεντρος “Thermo Scientific Heraeus Megafuge 40”, με τέσσερα δοχεία και συνολική χωρητικότητα 3L (Σχήμα 3.5). Δοκιμάστηκαν διάφοροι χρόνοι φυγοκέντρησης (από 5 έως 30 λεπτά), σε ταχύτητα 4700 rpm.



Σχήμα 5. Φυγόκεντρος “Thermo Scientific Heraeus Megafuge 40”

3.2.5 Δοκιμές διάβρωσης χάλυβα (Steel corrosion tests)

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διάβρωσης χάλυβα για να προσδιοριστεί ο βαθμός για την πιθανή διάβρωση των χαλύβδινων μερών του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται στα ελαιοτριβεία. Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικοί τύποι χάλυβα (316L, 316, 304 και carbon steel) οι οποίοι εμβαπτίζονται σε διάφορα διαλύματα (0.4M FeCl_3 - ASTM G48 corrosion test καθώς επίσης και αραιωμένα 0.04 M, ΥΑΕ, συνθετικά διαλύματα φαινολών μέχρι 10 g/L όπως και θαλασσινό νερό). Οι δοκιμές διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και σε θερμοκρασία 40 °C, σε λουτρό νερού με ελαφριά ανάδευση. Η δοκιμές αυτές έγιναν διότι στις αναλύσεις εδαφών από τις περιοχές πλησίον των λιμνών όπου αποτίθενται ΥΑΕ διαπιστώθηκε αυξημένη συγκέντρωση Cr και Ni, μέταλλα που υπάρχουν στον χάλυβα.



Σχήμα 6. Δοκιμές διάβρωσης χάλυβα σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C)

3.2.6 Δοκιμές καλλιέργειας με χρήση προεπεξεργασμένου κατσίγαρου (Cultivation tests using pre-treated OMW)

Για να μελετηθεί η επίδραση της χρήσης του προεπεξεργασμένου κατσίγαρου, που παράχθηκε στο εργαστήριο, στην ανάπτυξη των φυτών, φυτεύτηκαν σε πλαστικά δοχεία (0.5x0.5x0.2 m) σπανάκι και παντζάρια (*spinacia oleracea* και *beta vulgaris*). Τα δοχεία ήταν γεμισμένα με ένα τυπικό έδαφος που συλλέχθηκε από την περιοχή των Κουνουπιδιανών, Χανιά, (pH 7.9, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) 0.3 mS/cm, οργανική ύλη (OM) 3.6% και ιοντοεναλλακτική ικανότητα (CEC) 52 meq/100g).

Φυτεύτηκαν 50 σπόροι από κάθε είδος και η ανάπτυξή τους μελετήθηκε για μια περίοδο 6 μηνών (Οκτώβριος 2011-Μάρτιος 2012). Η εφαρμογή κατσίγαρου ήταν 4, 10 και 20 L ανά m².

Όλα τα δοχεία ποτιζόταν δύο φορές τη βδομάδα με 3.75L νερού ώστε να προσομοιωθεί η μέση βροχόπτωση στη Κρήτη (περίπου 700 mm/έτος). Δεν χρησιμοποιήθηκαν λιπάσματα ή άλλα πρόσθετα, ενώ τα δοχεία είχαν τρύπες στο κάτω μέρος για την αποστράγγιση του νερού.

Για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε μια σειρά με τα ίδια χαρακτηριστικά αλλά χωρίς την προσθήκη κατσίγαρου, ενώ όλα τα πειράματα έγιναν δύο φορές και σε προστατευμένες συνθήκες περιβάλλοντος.

3.2.7 Μετρούμενοι παράμετροι

Στα εκχυλίσματα που παραγόταν σε κάθε δοκιμή μετρούνταν παράμετροι όπως pH, δυναμικό οξειδοαναγωγής (Hanna 211 pH/Eh meter), EC (Hanna EC215 conductivity meter), χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) σύμφωνα με το Reactor Digestion Method (Hach, 2010) και συγκέντρωση φαινολών (LaMotte Smart2 [1919-EX2] colorimeter).

Το BOD προσδιοριζόταν με stirred Velp Sensor System 6 χρησιμοποιώντας ένα FTC 90E incubator.

Τα ολικά στερεά (TS) προσδιοριζόταν μετά από ξήρανση όλου του όγκου του κατσίγαρου στους 105°C για ένα βράδυ (APHA, 1995).

Οι παράμετροι που μετρούνταν για την καλλιέργεια των φυτών ήταν η % βλάστηση, το μέγεθος των φυτών, το μέγεθος των ριζών και η μάζα των φυτών πάνω από το έδαφος. Επίσης το pH και η αγωγιμότητα του εδάφους, το CEC σύμφωνα με την μεθοδολογία του Charman (1965); OM σύμφωνα με την μεθοδολογία των Perie and Ouimet (2008), TOC με χρήση Shimadzu 5050 analyzer, διαθέσιμο P, συνολικό N και ανταλλάξιμο K στα εδάφη σύμφωνα με την μεθοδολογία του Clesceri et al. (1998) και ένα LaMotte Smart2 [1919-EX2] χρωματόμετρο.

4 Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Απομάκρυνση ελαίων/στερεών

Τα παρακάτω βήματα θα πρέπει να ληφθούν υπόψη για να αφαιρεθούν έλαια/στερεά από τα ΥΑΕ:

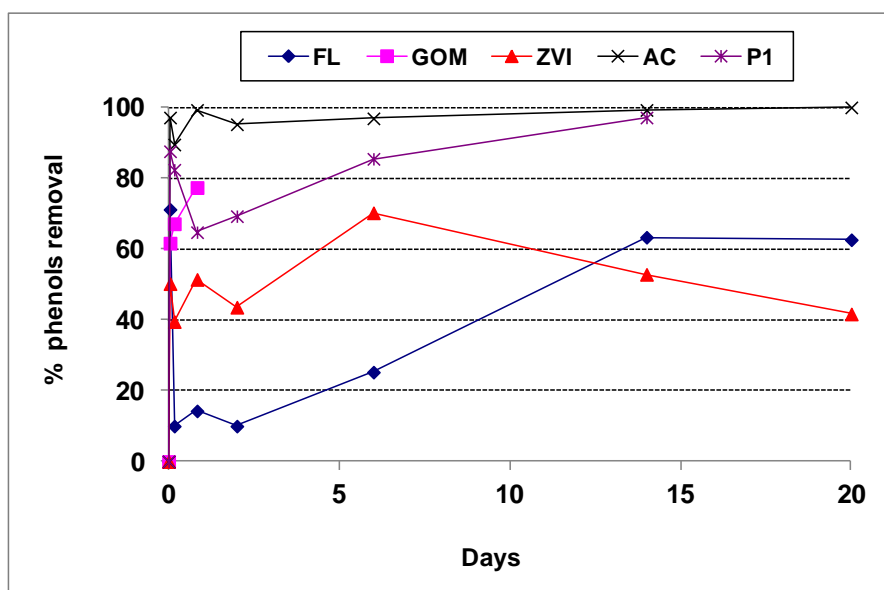
- Φυγοκέντρηση των ΥΑΕ για 5 λεπτά για τη συγκέντρωση και επίπλευση ελαίων (3-6% κ.β.) τα οποία συλλέγονται και απομακρύνονται από την επιφάνεια της δεξαμενής. Στερεά και άλλες ακαθαρσίες καθιζάνουν και απομακρύνονται (περίπου 15% κ.β.). Είναι γνωστό ότι η παρουσία λαδιού και αιωρούμενων στερεών στην επιφάνεια των ΥΑΕ όταν απορρίπτονται σε εξατμισοδεξαμενές εμποδίζουν τη βιοαποδόμηση, αφού μειώνουν την επίδραση της ηλιακής ενέργειας και αποτρέπουν τη διάχυση του οξυγόνου.
- Προσθήκη πριονιδιών στην επιφάνεια των ΥΑΕ για να αφαιρεθούν τα εναπομείναντα έλαια και στερεά. Η βέλτιστη ποσότητα πριονιδιού που προστίθεται στην επιφάνεια των ΥΑΕ είναι περίπου 2 g/L και απαιτείται περίπου μία ώρα για τις φάσεις λαδιού να προσροφηθούν από το πριονίδι. Το βάρος του λαδιού και της πάστας που αφαιρείται μετά τη φυγοκέντρηση υπολογίζεται σε 15-40 kg ανά kg πριονιδιού.
- Η προσθήκη των κροκιδωτικών μέσων (AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 και $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) σε ΥΑΕ σε διάφορες συγκεντρώσεις (2 έως 20 g/L) επιτρέπει την απομάκρυνση των στερεών και/ή την καθίζηση άλλων ρύπων. Η προσθήκη 7 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ή AlCl_3 είναι η πιο αποτελεσματική συγκέντρωση όσον αφορά την απομάκρυνση φαινολών και COD καθώς και κροκίδωση των ΥΑΕ μετά τη μίξη για περίπου 5 λεπτά. Μετά εκτελείται φυγοκέντρηση για 5 λεπτά για να γίνει καθίζηση στερεών. Κροκίδωση δεν παρατηρείται όταν προστίθεται $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ σε συγκεντρώσεις μέχρι 20 g/L. Η προσθήκη FeCl_3 σε διάφορες συγκεντρώσεις μέχρι 10 g/L έχει σαν αποτέλεσμα μίας πολύ σκούρας φάσης, με τιμή pH 2 και δεν παρατηρείται κροκίδωση.

4.2 Απομάκρυνση φαινολών και COD

4.2.1 Αρχική αξιολόγηση για την αποτελεσματικότητα των ενεργών υλικών για την απομάκρυνση των φαινολών

Τα Σχήματα 4.1 και 4.2 δείχνουν την προοδευτική ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου σε περίοδο μέχρι 20 ημέρες με χρήση συγκέντρωσης φαινολών 50 mg/L σε πειράματα σε ελεύθερες στήλες αποστράγγισης.

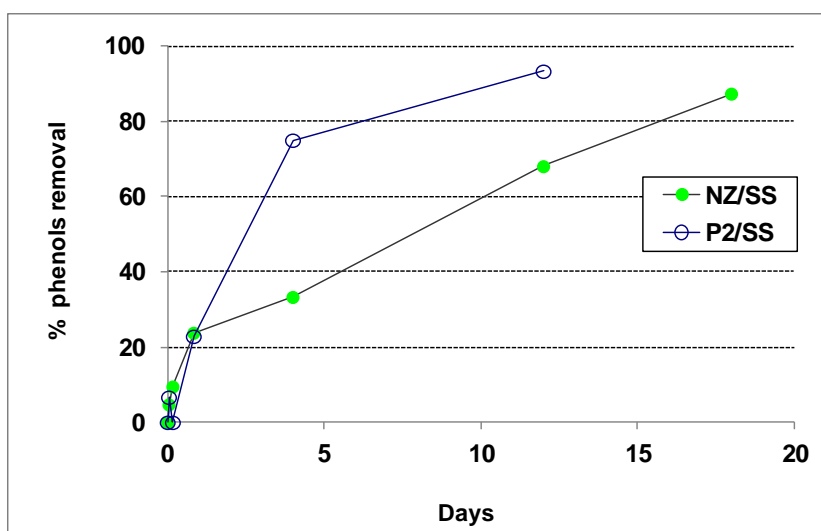
Ο ενεργός άνθρακας έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη απομάκρυνση φαινολών μετά από 20 ώρες και μέχρι το τέλος του πειράματος μετά από 20 ημέρες. 0.0678 mg φαινολών απομακρύνονται ανά g AC. Τα εξαιρετικά αποτελέσματα που εμφανίζονται οφείλονται στην πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα ($900.67 \text{ m}^2/\text{g}$). Το pH του εκχυλίσματος αυξάνεται από 5.43 σε περίπου 9.5 μετά από 20 ώρες.



Σχήμα 4.1. Προοδευτική ποσοστιαία απομάκρυνση των φαινολών σε εργαστηριακά πειράματα στήλης (FL: λεπτόκοκκος ασβεστόλιθος, GOM: κατσικίσια κοπριά, ZVI: στοιχειακός σίδηρος, AC: ενεργός άνθρακας, P1: έδαφος πλούσιο σε χαλαζία)

Το έδαφος πλούσιο σε χαλαζία (P1) καθώς και το μείγμα εδάφους πλούσιο σε μοσχοβίτη με πυριτική άμμο (P2/SS) δείχνουν πολύ καλή αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης. Αυτό οφείλεται κυρίως στην προσρόφηση του μοσχοβίτη που περιέχεται και στα δύο είδη εδαφών (18 και 39% σε έδαφος P1 και P2, αντίστοιχα). Οι φαινόλες του εδάφους P1 απομακρύνονται κατά 87% εντός μίας ώρας και μετά από μερικές διακυμάνσεις το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει το 97% μετά από 14 ημέρες. Οι φαινόλες απομακρύνονται

σταδιακά σε P2/SS. Μόνο το 23% αφαιρείται μετά από 20 ώρες ενώ μετά από 4 και 12 ημέρες παρουσιάζεται μία μεγάλη αύξηση μέχρι 75 και 93% αντίστοιχα. Οι αναλογίες απομάκρυνσης είναι της τάξης 0.021 και 0.0178 φαινολών ανά g εδάφους P1 ή μείγματος P2/SS, αντίστοιχα. Και για τα δύο εδάφη, το pH των εκχυλισμάτων φτάνει περίπου στο 7.5 όταν απομακρύνονται οι φαινόλες.



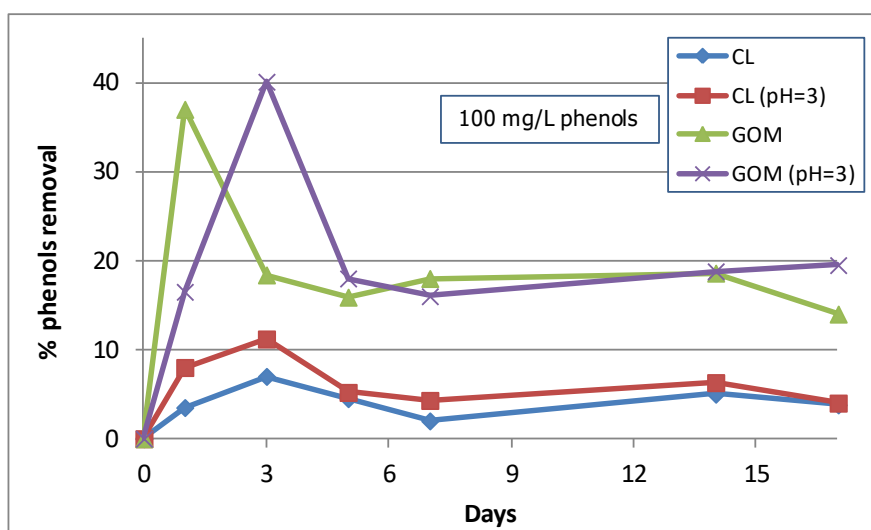
Σχήμα 4.2. Προοδευτική ποσοστιαία απομάκρυνση των φαινολών σε εργαστηριακά πειράματα στήλης (FL: λεπτόκοκκος ασβεστόλιθος, GOM: κατσικίσια κοπριά, ZVI: στοιχειακός σίδηρος, AC: ενεργός άνθρακας, P1: έδαφος πλούσιο σε χαλαζία)

Ο φυσικός ζεόλιθος αναμεμειγμένος με πυριτική άμμο (NZ/SS, αναλογία 1:2) δείχνει επίσης καλή προοδευτική αποτελεσματικότητα. Το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών φτάνει το 10% μετά από τις πρώτες 4 ώρες και μετά αυξάνεται στο 33% μετά από 4 ημέρες και 87% μετά από 18 ημέρες. Το τελικό pH είναι περίπου 8 και 0.0184 mg φαινολών απομακρύνονται ανά g του ενεργού υλικού.

Η κατσικίσια κοπριά έχει ως αποτέλεσμα απομάκρυνση 62% των φαινολών άμεσα (εντός μίας ώρας) και μέχρι 77% μετά από 20 ώρες. Μετά δεν παράχθηκαν εκχυλίσματα. Η κατσικίσια κοπριά λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων, προάγει την καθίζηση μετάλλων ως οξείδια/υδροξείδια και επίσης παράγει και αλκαλικότητα. Φαίνεται ότι το pH αυξάνεται από 5.43 έως περίπου το 7. Απομακρύνονται 0.0258 mg φαινολών ανά g κοπριάς κατσίικας μετά από 20 ώρες. Η αποτελεσματικότητα της κατσικίσιας κοπριάς για την απομάκρυνση των φαινολών έχει επίσης δοκιμαστεί σε πειράματα στήλης κλίμακας μετά από προεπεξεργασία ακατέργαστων Υ.Ε.Α.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών στη στήλη γεμάτη με ZVI, μετά από μερικές διακυμάνσεις ανάμεσα σε 40 και 50% για τις πρώτες δύο ημέρες, φτάνει το 70% μετά από 6 ημέρες (0.0155 mg φαινολών ανά g ZVI), όταν το pH του εκχυλίσματος είναι περίπου 5.5. Μετά η αποτελεσματικότητα πέφτει ξανά στο 42% (έπειτα από 20 ημέρες). Σημειώνεται ότι με την παρουσία H_2O_2 η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης είναι πολύ μεγαλύτερη εξαιτίας της έναρξης της αντίδρασης Fenton.

Σε μεγαλύτερα πειράματα, μεγαλύτερες στήλες πληρώθηκαν με χοντρόκοκκο ασβεστόλιθο και κασικίσια κοπριά και διάλυμα που περιείχε 100 mg/L φαινολών αντλήθηκε προς τα επάνω με χρήση περισταλτικών αντλιών. Το Σχήμα 4.3 δείχνει την προοδευτική ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών σε μία περίοδο μέχρι 17 ημέρες (με χρήση pH 6 στο αρχικό διάλυμα και pH που έχει ρυθμιστεί στο 3).



Σχήμα 4.3. Προοδευτική ποσοστιαία απομάκρυνση των φαινολών (μεγαλύτερα πειράματα στήλης)

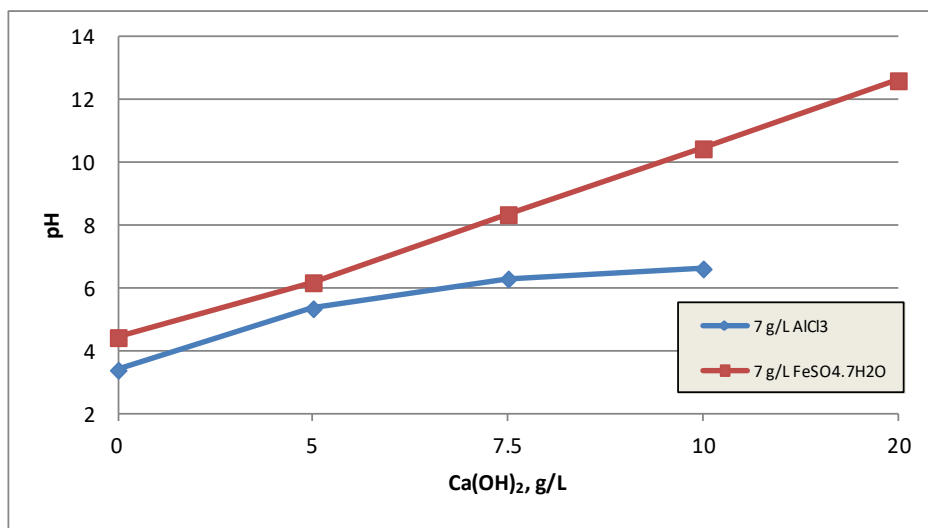
Το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών των στηλών CL και CL (pH=3) είναι περιορισμένο. Αυξάνεται αρχικά (μετά από 3 ημέρες) σε 6 και 12% και μετά πέφτει σε 3 και 6% αντίστοιχα. Πιστεύεται ότι δεν λαμβάνει χώρα καμία προσρόφηση στην επιφάνεια του χοντρόκοκκου ασβεστόλιθου που επίσης χαρακτηρίζεται από χαμηλή ειδική επιφάνεια.

Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης φαινολών στη στήλη GOM, φτάνει τη μέγιστη τιμή 36% μετά την πρώτη ημέρα, αλλά μετά από 3 ημέρες πέφτει στο 17% και παραμένει σε αυτή την τιμή για περίπου 17 ημέρες. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζεται στη στήλη

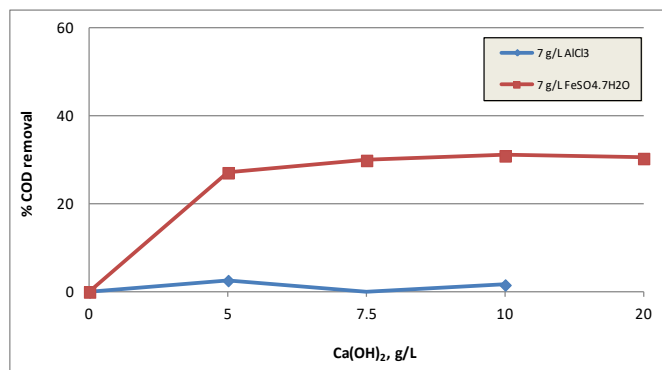
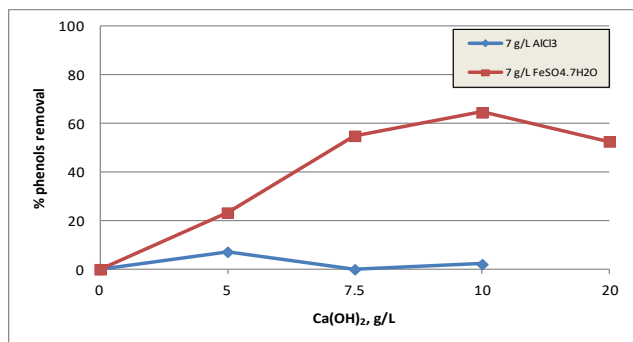
GOM ($\text{pH}=3$). Η μέγιστη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φαινολών είναι 40%. Πιστεύεται ότι αυτό το διάλυμα pH και η παρουσία των ελαίων και στερεών στα ΥΑΕ επηρεάζουν την προσρόφηση των φαινολών.

4.2.2 Προσθήκη $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Μετά την προσθήκη της βέλτιστης ποσότητας κροκιδωτικών (7 g/L AlCl_3 ή $7 \text{ g/L FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), προστέθηκε $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στα ΥΑΕ σε συγκεντρώσεις μεταξύ 5 και 20 g/L και αναμείχθηκαν για 5-10 λεπτά για να παρέχουν αλκαλικότητα στο σύστημα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.4 και 4.5. Μετά την προσθήκη 7 g/L AlCl_3 , το pH του ΥΑΕ αυξάνεται σταδιακά με αυξημένη συγκέντρωση $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και φτάνει σχεδόν 6.5 όταν προστίθενται $10 \text{ g/L Ca}(\text{OH})_2$ (Σχήμα 4.4). Όμως η απομάκρυνση φαινολών και COD περιορίζεται και δεν υπερβαίνει το 7 και 3% αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5. Η προσθήκη $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στα ΥΑΕ μετά την προσθήκη $7 \text{ g/L FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ως κροκιδωτικό βελτιώνει σημαντικά την ποιότητα των ΥΑΕ Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4, το pH αυξάνεται σταδιακά και φτάνει σε 10.5 και 12.6 με την προσθήκη 10 και $20 \text{ g/L Ca}(\text{OH})_2$, αντίστοιχα. Η βέλτιστη απομάκρυνση φαινολών και COD φτάνει έως 65 και 31% αντίστοιχα, όταν προστεθούν $10 \text{ g/L Ca}(\text{OH})_2$ (Σχήμα 4.5).



Σχήμα 4.4. pH ΥΑΕ έναντι προσθήκης $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (7 g/L AlCl_3 ή $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ προστέθηκαν προηγουμένως ως κροκιδωτικά)



Σχήμα 4.5. Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών και COD από ΥΑΕ έναντι προσθήκης $\text{Ca}(\text{OH})_2$, αριστερά προς τα δεξιά (7 g/L AlCl_3 ή $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ προστέθηκαν προηγουμένως ως κροκιδωτικά)

Αναφέρεται ότι σε προηγούμενες μελέτες έχει αναφερθεί η επίδραση του ασβέστη στην προ-επεξεργασία ΥΑΕ ως αποτέλεσμα του πολυμερισμού (Esra Aktas et al., 2001; Khoufi et al., 2008). Όμως, στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε ότι όταν χρησιμοποιείται συγκέντρωση υψηλότερη από 10 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$, η αποτελεσματικότητα επεξεργασίας μειώνεται σταδιακά και το διάλυμα αποκτά ένα μαύρο χρώμα, όπως αναφέρεται και από άλλους ερευνητές (Boukhoubza et al., 2009).

4.2.3 Προσθήκη ZVI και H_2O_2

Τα πειραματικά αποτελέσματα από δοκιμές σε αντιδραστήρα έχουν δείξει ότι όταν χρησιμοποιούνται ZVI και H_2O_2 , οι φαινόλες απομακρύνονται αποτελεσματικά από συνθετικά διαλύματα (500 μέχρι 5000 mg/L φαινολών) καθώς και από μη επεξεργασμένα ΥΑΕ.

Όταν τα συνθετικά διαλύματα φαινολών ή τα μη εξεπεργασμένα ΥΑΕ αναμειγνύονται με ZVI και H_2O_2 , λαμβάνει χώρα η αντίδραση του Fenton. Το H_2O_2 αποσυντίθεται καταλυτικά για να δημιουργήσει ρίζες OH^\bullet ικανές για να διασπάσουν έναν αριθμό οργανικών και ανόργανων ρύπων. Αυτή η διαδικασία εκτελείται από ένα μεταβατικό μέταλλο όπως δισθενές σίδηρος (Fe^{2+}), όπως φαίνεται στην αντίδραση [1]. Αναφέρεται ότι το H_2O_2 είναι περιβαλλοντικά φιλικό αφού αποσυντίθεται αργά σε οξυγόνο και νερό. Ο Fe^{2+} είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο μεταβατικό μέταλλο για τις εφαρμογές της αντίδρασης του Fenton αφού δεν είναι τοξικός και μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα από το νερό.

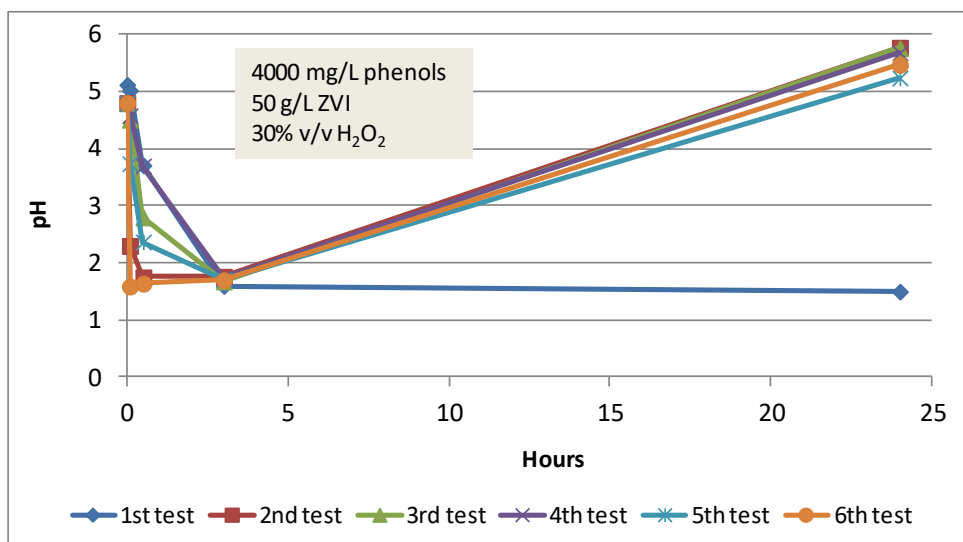
Με βάση μία σειρά αντιδράσεων Fenton (αντιδράσεις [2], [3] και [4]) το μεγαλύτερο μέρος των Fe^{2+} και H_2O_2 καταναλώνονται και παράγονται ρίζες OH^\bullet (Burbano et al., 2005).



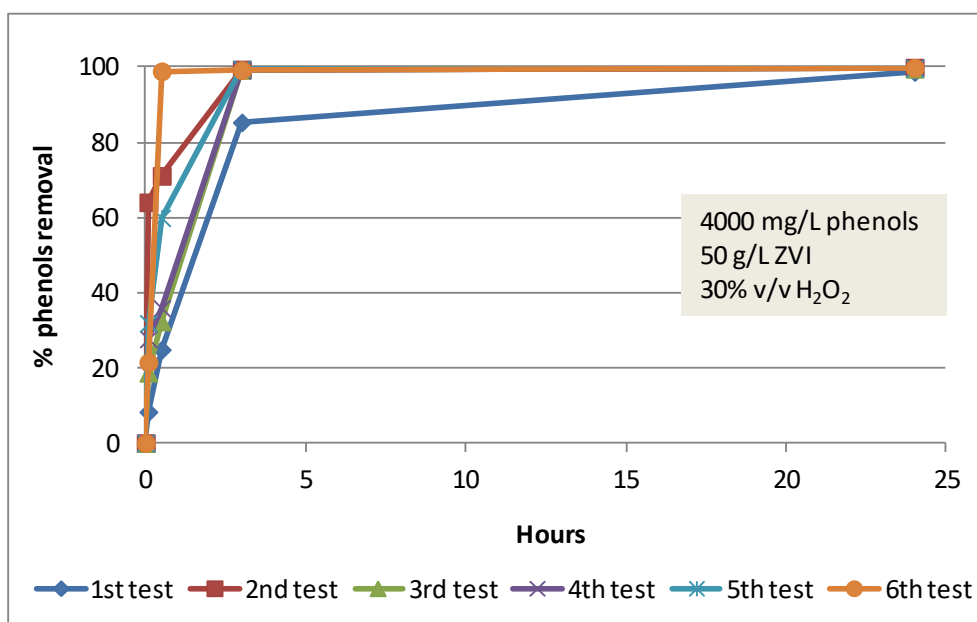
Τα Σχήματα 4.6 και 4.7 δείχνουν τη μεταβολή του pH καθώς και την ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών συναρτήσει του χρόνου από ένα συνθετικό διάλυμα φαινολών 4000 mg/L. Χρησιμοποιούνται 50g/L ZVI σε κάθε επακόλουθο πείραμα με την προσθήκη 30% ν/ν H_2O_2 . Μετά από 24 ώρες, επιτυγχάνεται ισορροπία και συλλέγεται ο ZVI, ξεπλένεται με αραιό υδροχλωρικό οξύ και επαναχρησιμοποιείται στο επόμενο πείραμα. Εκτελέστηκαν συνολικά έξι πειράματα.

Από το Σχήμα 4.7 φαίνεται ότι το pH μειώνεται σταδιακά από περίπου 5 στο 1.7 μετά από τρεις ώρες. Στη συνέχεια, το pH παραμένει σε αυτή την τιμή για τις υπόλοιπες 24 ώρες για το πρώτο πείραμα, ενώ για τα άλλα πειράματα το pH κυμαίνεται ανάμεσα σε 5 και 6. Το Σχήμα 4.7 δείχνει ότι για το πρώτο πείραμα απομακρύνεται σχεδόν το 85% των φαινολών εντός τριών ωρών και παρατηρείται απομάκρυνση 99% μετά από 24 ώρες. Σε άλλα πειράματα, ο ZVI διατηρεί την αντιδραστικότητα του και εντός 3 ωρών απομακρύνεται το 99% των φαινολών. Μετά από 24 ώρες λαμβάνει χώρα πλήρης απομάκρυνση. Η εξαιρετική συμπεριφορά του ZVI στα ακόλουθα πειράματα οφείλεται στη διάβρωση του, η οποία αυξάνει την επιφάνεια του επιτρέποντας έτσι απορρόφηση και πλήρη απομάκρυνση των φαινολών.

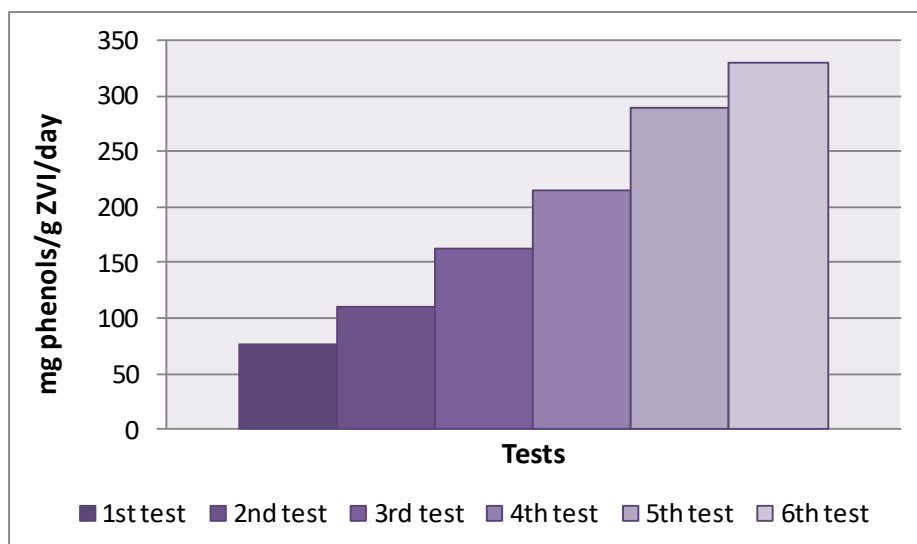
Η συμπεριφορά του ZVI μετά τις δοκιμές αντίδρασης φαίνεται γραφικά στο Σχήμα 4.8, με βάση το ρυθμό απομάκρυνσης των φαινολών (mg φαινολών ανά g ZVI ανά ημέρα) για κάθε δοκιμή. Φαίνεται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης αυξάνεται από 76 mg φαινολών/g ZVI/ημέρα για την 1η δοκιμή σε 329 mg φαινολών/g ZVI/ημέρα για την 6η δοκιμή.



Σχήμα 4.6. Μεταβολή pH από ένα συνθετικό διάλυμα φαινολών αρχικής συγκέντρωσης 4000 mg/L (50 g/L ZVI, 30% v/v H_2O_2).

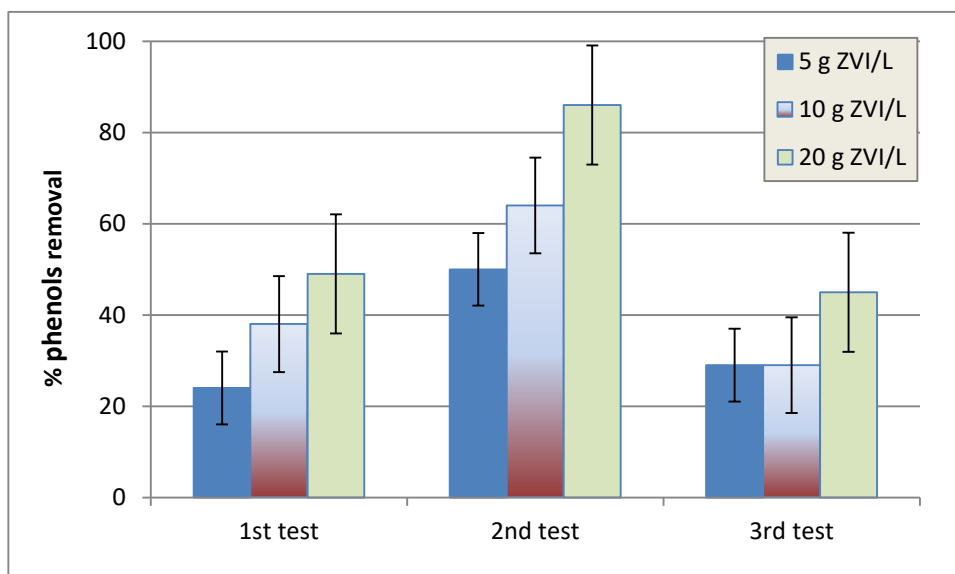


Σχήμα 4.7. Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών για ένα συνθετικό διάλυμα φαινολών αρχικής συγκέντρωσης 4000 mg/L (50 g/L ZVI, 30% v/v H_2O_2).



Σχήμα 4.8. Ρυθμός απομάκρυνσης φαινολών σε mg/g ZVI/ημέρα μετά από 6 συνεχείς δοκιμές (4000 mg/L φαινολών, 50 g/L ZVI, 30% ν/ν H_2O_2)

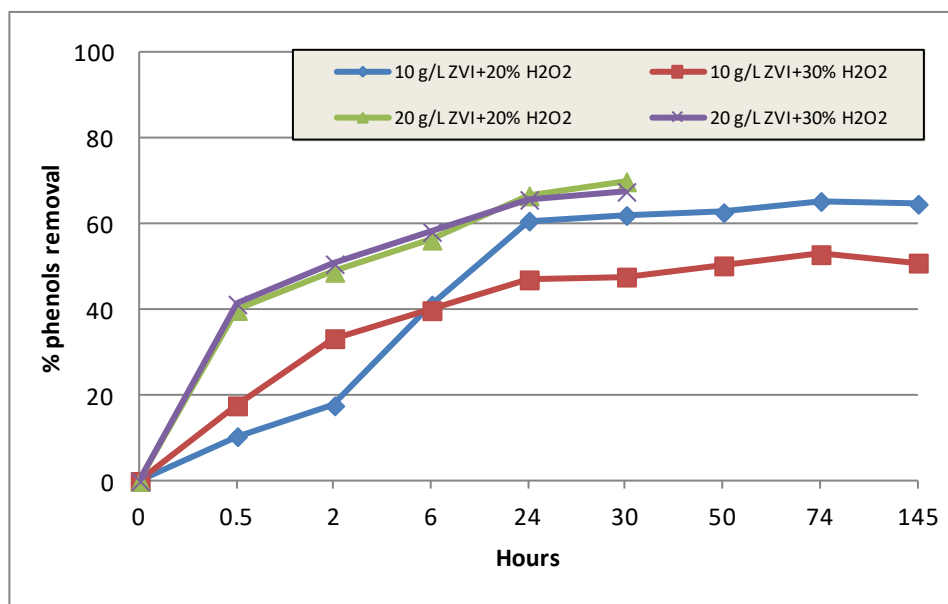
Οι δοκιμές αντίδρασης (τρεις συνολικά) εκτελέστηκαν για να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα του ZVI για την απομάκρυνση των φαινολών από ακατέργαστα ΥΑΕ. Χρησιμοποιήθηκαν 5, 10 και 20 g ZVI/L σε παρουσία 10% κ.ο. H_2O_2 για μία περίοδο 24 ωρών. Το Σχήμα 4.9 δείχνει την ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών από ακατέργαστο Υ.Α.Ε. που περιέχει περίπου 400 mg/L φαινολών. Διαπιστώνεται ότι όταν η συγκέντρωση του προστιθέμενου ZVI αυξάνεται από 5 σε 20 g/L η ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών αυξάνεται αντίστοιχα για τις δύο πρώτες δοκιμές. Η μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών του 83% επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιούνται 20 g ZVI/L. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του ZVI στην 3η δοκιμή μειώνεται σε περίπου 30, 30 και 50% όταν χρησιμοποιούνται 5, 10 και 20 g ZVI/L αντίστοιχα.



Σχήμα 4.9. Απομάκρυνση των φαινολών από μη επεξεργασμένα ΥΑΕ (400 mg/L φαινολών) όταν χρησιμοποιούνται 5, 10 ή 20 g ZVI/L σε παρουσία 10% κ.ο. H_2O_2 , μετά από τρεις επακόλουθες δοκιμές αντίδρασης.

Το Σχήμα 4.10 δείχνει την προοδευτική ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών από ΥΑΕ, όταν προστίθενται 10 ή 20 g/L ZVI και 20 ή 30% κ.ο. H_2O_2 σε ΥΑΕ μετά την προ-επεξεργασία με 7 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ και 10 g/L $Ca(OH)_2$. Εμφανίζεται αυξημένη ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών για όλους τους χρησιμοποιούμενους συνδυασμούς. Όταν χρησιμοποιούνται 20 g/L ZVI και 20 ή 30% κ.ο. H_2O_2 αφαιρείται το 65% των φαινολών μετά από 24 ώρες. Συγκρίσιμα αποτελέσματα (60% απομάκρυνσης φαινολών) εμφανίζονται επίσης όταν χρησιμοποιούνται 10 g/L ZVI και 20% v/v H_2O_2 . Η χαμηλότερη αναλογία απομάκρυνσης φαινολών που δεν υπερβαίνει το 50% επιτυγχάνεται για 10 g/L ZVI και 30% κ.ο. H_2O_2 . Η απομάκρυνση του COD περιορίζεται σε όλες τις περιπτώσεις και δεν υπερβαίνει το 7%.

Συμπεραίνεται συνεπώς, ότι η προσθήκη 10 g/L ZVI και 20% κ.ο. H_2O_2 σε ΥΑΕ έχει ως αποτέλεσμα η απομάκρυνση φαινολών και COD να είναι της τάξης του 60% και 7%, αντίστοιχα.



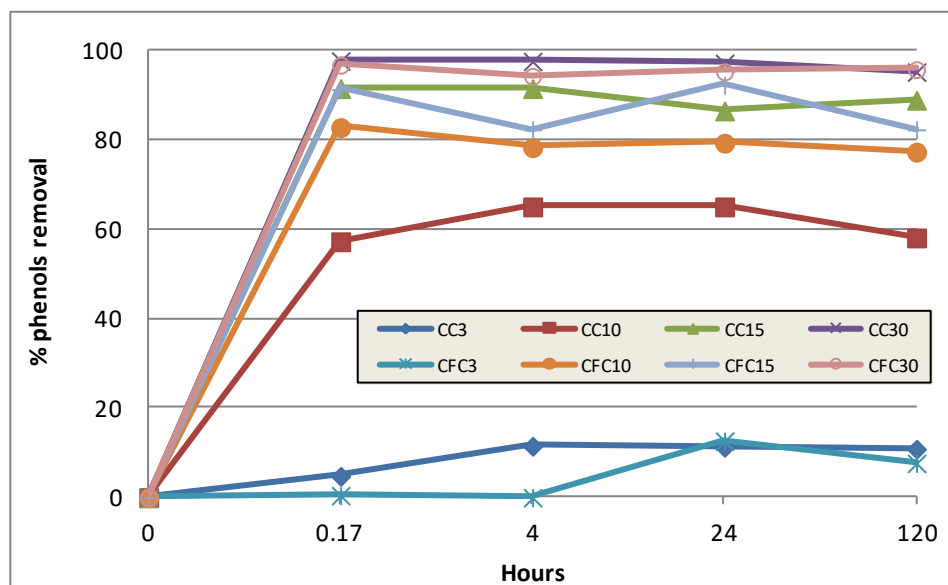
Σχήμα 4.10. Ποσοστιαία απομάκρυνση των φαινολών από ΥΑΕ, όταν προστίθενται 10 ή 20 g/L ZVI και 20 ή 30% κ.ο. H_2O_2 .

4.2.4 Προσθήκη $Ca(ClO)_2$

Ένα άλλο στάδιο επεξεργασίας μελετήθηκε προσθέτοντας υποχλωριώδες ασβέστιο $Ca(ClO)_2$ μετά από την προσθήκη ασβέστη, για την απομάκρυνση φαινολών, COD καθώς και για τον αποχρωματισμό των ΥΑΕ. Το $Ca(ClO)_2$ χρησιμοποιείται ευρέως εξαιτίας της λευκαντικής του ικανότητας ή ως απολυμαντικό για την επεξεργασία μολυσμένου νερού που περιέχει παθογόνες ουσίες. Αυτές οι επιδράσεις οφείλονται στην οξειδωτική του ικανότητα ως προς ανθεκτικές ουσίες. Όμως, έχει επιβληθεί ένας αριθμός περιορισμών για τη χρήση του, οι οποίοι σχετίζονται με το σχηματισμό άλλων οργανοχλωριούχων ενώσεων των οποίων η διάρκεια ζωής είναι πολύ μεγάλη και μπορούν να μολύνουν το περιβάλλον (Gribble, 2003; Crebellia et al., 2005; Guzzella et al., 2005).

Προστέθηκε $Ca(ClO)_2$ σε ΥΑΕ σε διάφορες συγκεντρώσεις (3-30 g/L) μετά: (α) από επεξεργασία με 10 g/L με ασβέστη (CC) ή (β) κροκίδωση με 7 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ και μετά επεξεργασία με 10 g/L ασβέστη (CFC). Παρατηρείται ότι η προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας $Ca(ClO)_2$ έχει ως αποτέλεσμα πολύ γρήγορη καθίζηση αιωρούμενων στερεών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11, όταν η συγκέντρωση του $Ca(ClO)_2$ αυξάνεται από 3 σε 30 g/L (γραμμές CC3 έως CC30) η απομάκρυνση των φαινολών αυξάνεται ανάλογα, από 5 έως 98% για επεξεργασία CC, μετά από 10 λεπτά ανάμειξης. Απομάκρυνση των φαινολών από 0.5 σε 97% εμφανίζεται επίσης για την επεξεργασία με CFC, αντίστοιχα. Μετά και μέχρι το

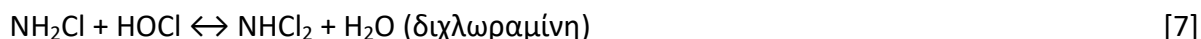
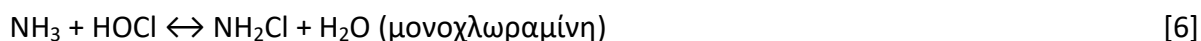
τέλος του πειράματος, μετά από 120 ώρες, τα ποσοστά απομάκρυνσης φαινολών δεν βελτιώνονται ιδιαίτερα.



Σχήμα 4.11. Προοδευτική ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών, όταν προστίθεται 3-30 g/L $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ σε ΥΑΕ μετά από (α) από επεξεργασία με 10 g/L με ασβέστη (CC) ή (β) κροκίδωση με 7 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και μετά επεξεργασία με 10 g/L ασβέστη (CFC)

Μετά από 10 λεπτά από την προσθήκη της βέλτιστης ποσότητας $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (30 g/L) η συγκέντρωση ελεύθερου χλωρίου, η οποία σχετίζεται με το σχηματισμό χλωραμινών, φτάνει τα 97 mg/L. Αυτές οι τιμές, όμως, σταδιακά μειώνονται με το πέρασμα του χρόνου και μετά από τέσσερις ημέρες πέφτουν σε 0.6 και 1.1 mg/L, αντίστοιχα, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι χλωραμίνες καταστρέφονται. Η συνολική συγκέντρωση αζώτου μειώνεται ελαφρά από 250 σε 200 mg/L, 10 λεπτά μετά την προσθήκη των 30 g/L $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ και παραμένει σε αυτό το επίπεδο μετά από τέσσερις ημέρες. Είναι γνωστό ότι η υπερβολική χρήση χλωρίου καταστρέφει τις χλωραμίνες οξειδώνοντάς τες σε N_2 (Boukhoubza et al., 2009).

Η αντίδραση του υποχλωριώδους ασβεστίου με το νερό (αντίδραση [5]) οδηγεί στο σχηματισμό υποχλωρικού οξέως (HOCl). Παρουσία NH_3 , όπως στην περίπτωση ΥΑΕ, το HOCl αντιδρά και έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό χλωραμινών σύμφωνα με τις αντιδράσεις [6]-[8]. Όταν απορροφάται η NH_3 , το HOCl οξειδώνει μονο-χλωραμίνες με αποτέλεσμα τη μείωση της συνδυασμένης συγκέντρωσης χλωρίου (αντίδραση [9]) (Valentine et al., 1988; WEF, 1996).



Σημειώνεται ότι η προσθήκη 30 g/L $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ έχει ως αποτέλεσμα σημαντικό αποχρωματισμό των ΥΑΕ, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.12 (α και β), εξαιτίας της ελαχιστοποίησης της συγκέντρωσης φαινολών, όπως αναφέρεται από τους Inan et al. (2003). Όμως, ο αποχρωματισμός είναι προσωρινός και μετά από μία ώρα τα ΥΑΕ αποκτούν ξανά ένα σκούρο χρώμα (Σχήμα 4.12 γ).



(α)



(β)



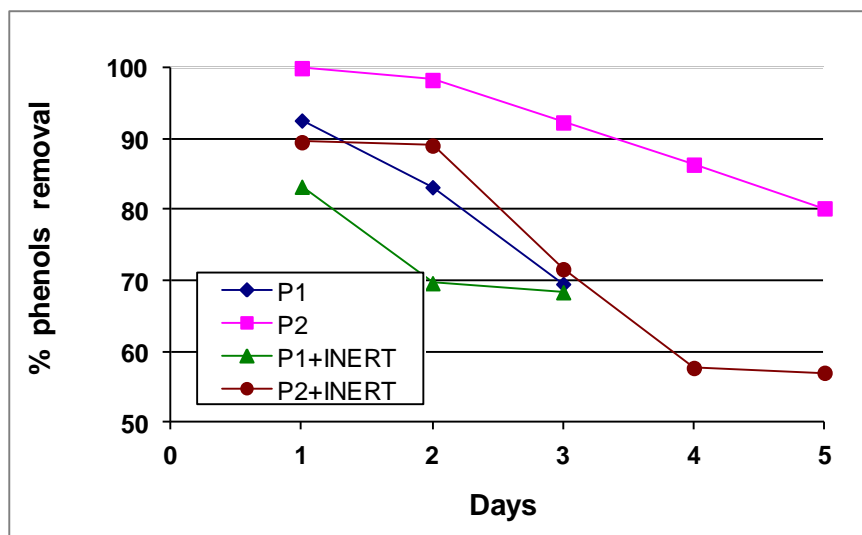
(γ)

Σχήμα 4.12. Επεξεργασία ΥΑΕ με 10 g/L με ασθέστη (CC): (α) πριν και 10 λεπτά μετά την προσθήκη 30 g/L $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, αριστερά προς δεξιά, (β) 20 λεπτά μετά την προσθήκη 30 g/L $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ και διήθηση και (γ) περίπου μία ώρα μετά την προσθήκη 30 g/L $\text{Ca}(\text{ClO})_2$

4.2.5 Αποτελεσματικότητα πιθανών υποστρωμάτων σε εξατμισοδεξαμενές

Το Σχήμα 4.13 δείχνει την ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών στα εκχυλίσματα που συλλέγονται προοδευτικά από χοάνες αποστράγγισης γεμάτες με έδαφος P1, P2 και μείγματα εδάφους με αδρανή υλικά (P1+ΑΔΡΑΝΗ και P2+ΑΔΡΑΝΗ, αντίστοιχα). Τα εδάφη P2 δείχνουν πολύ καλή αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φαινολών εξαιτίας της προσρόφησης στην επίπεδη επιφάνεια του μοσχοβίτη που υπάρχει σε υψηλό ποσοστό (39%) στο έδαφος. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μειώνεται σταδιακά από το 100% μετά την 1 ημέρα (όπου δεν παράγονται εκχυλίσματα) στο 80% μετά από 5 ημέρες, όταν 23% του προστιθέμενου όγκου είναι εκχυλίσματα. Η αποτελεσματικότητα

απομάκρυνσης του P2+ΑΔΡΑΝΗ διαρκεί μία περίοδο 5 ημερών. Για τις πρώτες 2 ημέρες η αποτελεσματικότητα είναι 89%, και μετά πέφτει απότομα μετά από 4 ημέρες στο 58% και σταθεροποιείται.



Σχήμα 4.13. Ποσοστιαία απομάκρυνση των φαινολών (P1: έδαφος πλούσιο σε χαλαζία, P2: έδαφος πλούσιο σε μοσχοβίτη, P1+ΑΔΡΑΝΗ: μείγμα εδάφους πλούσιο σε χαλαζία και αδρανή υλικά (1:1), P2+ΑΔΡΑΝΗ: μείγμα εδάφους πλούσιο σε μοσχοβίτη και αδρανή υλικά (1:1))

Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φαινολών του εδάφους P1 μειώνεται γρήγορα από 93 σε 70% μετά από 3 ημέρες. Για το P1+ΑΔΡΑΝΗ η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης είναι 83% και 70% μετά από μία και δύο ημέρες, αντίστοιχα. Το ποσοστό απομάκρυνσης μετά από 3 ημέρες είναι επίσης 70%. Η αυξημένη διαπερατότητα του εδάφους πλούσιου σε χαλαζία P1 έχει ως αποτέλεσμα τη μηδενική αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης και σε χοάνες που περιέχουν έδαφος P1 ή μείγμα εδάφους P1 και αδρανών υλικών, μετά από 3 ημέρες όταν σχεδόν όλος ο προστιθέμενος όγκος έχει εκχυλιστεί (δεν παρουσιάζονται τα δεδομένα).

Συμπεραίνεται συνεπώς, ότι το έδαφος P1 ή μείγμα του εδάφους με αδρανή υλικά (1:1) δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα εδάφους, εξαιτίας της αυξημένης διαπερατότητας και της μηδενικής αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης φαινολών μετά από 5 ημέρες. Το έδαφος P2 καθώς και το P2+ΑΔΡΑΝΗ εμφανίζουν περιορισμένη διαπερατότητα και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά ως υποστρώματα σε λίμνες εξάτμισης για να αποτρέψουν την αποστράγγιση των αποβαλλόμενων ΥΑΕ. Δεν σχηματίζονται ρωγμές όταν το διάλυμα εφαρμόζεται κάθε μέρα και το υπόστρωμα

διατηρεί έναν ικανοποιητικό βαθμό κορεσμού. Θεωρείται επίσης ότι η υψηλή περιεκτικότητα μοσχοβίτη στα υποστρώματα εδάφους P2 συμβάλλει σε επαρκή απομάκρυνση φαινολών μετά από 5 ημέρες.

Έχει δοκιμαστεί επίσης κασικίσια κοπριά ως πιθανό υπόστρωμα σε λίμνες εξάτμισης για την αποτροπή της αποστράγγισης ΥΑΕ. Μεγάλες εργαστηριακές στήλες αποστράγγισης γεμίστηκαν με 500 g κοπριάς κασίικας και συμπίεστηκαν για προσομοίωση των συνθηκών πεδίου. Χρησιμοποιήθηκαν ΥΑΕ όπως προκύπτουν μετά την εφαρμογή τριών διαφορετικών μεθοδολογιών επεξεργασίας.

Μεθοδολογία 1: Φυγοκέντρηση για 5 λεπτά, επιφανειακή προσθήκη πριονιδιών (4.4 g/L) για μία ώρα και φυγοκέντρηση για 5 λεπτά (C1)

Μεθοδολογία 2: Φυγοκέντρηση για 5 λεπτά, επιφανειακή προσθήκη πριονιδιών (4.4 g/L) για μία ώρα και φυγοκέντρηση για 5 λεπτά, προσθήκη 7 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και ανάμειξη για 5 λεπτά και φυγοκέντρηση για 5 λεπτά (C2)

Μεθοδολογία 3: Φυγοκέντρηση για 5 λεπτά, επιφανειακή προσθήκη πριονιδιών (4.4 g/L) για μία ώρα, φυγοκέντρηση για 5 λεπτά, προσθήκη 7 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και ανάμειξη για 5 λεπτά, φυγοκέντρηση για 5 λεπτά, προσθήκη 10 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και ανάμειξη για 10 λεπτά και φυγοκέντρηση για 5 λεπτά (C3)

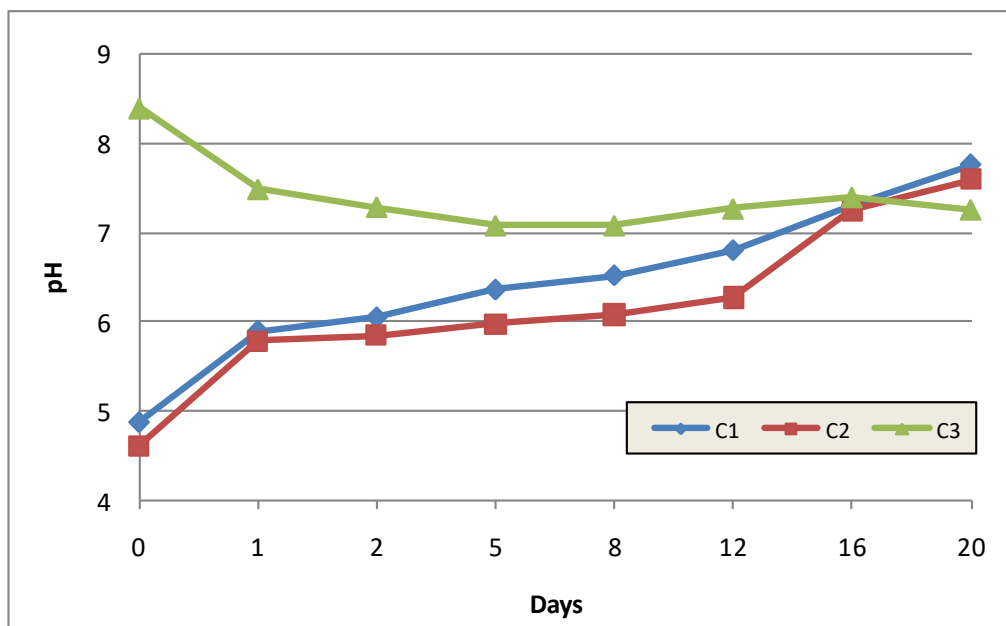
Συλλέχθηκαν εκχυλίσματα περιοδικά από το κάτω μέρος της στήλης, σε μία περίοδο 20 ημερών.

Τα Σχήματα 4.14 και 4.15 δείχνουν την εξέλιξη του pH και την ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών σε μία περίοδο 20 ημερών. Στα εκχυλίσματα που παράχθηκαν από τις στήλες C1 και C2, το pH αυξάνεται σταδιακά από περίπου 4.7 στο 7.7 μετά από 20 ημέρες. Τα εκχυλίσματα που παράχθηκαν από τη στήλη C3, έχουν αρχικό υψηλό pH της τάξης του 8.5 εξαιτίας της προσθήκης 10 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ως το τελευταίο βήμα προ-επεξεργασίας. Το pH μειώνεται σε 7.5 μετά από μία ημέρα και μετά κυμαίνεται ανάμεσα σε 7 και 7.4.

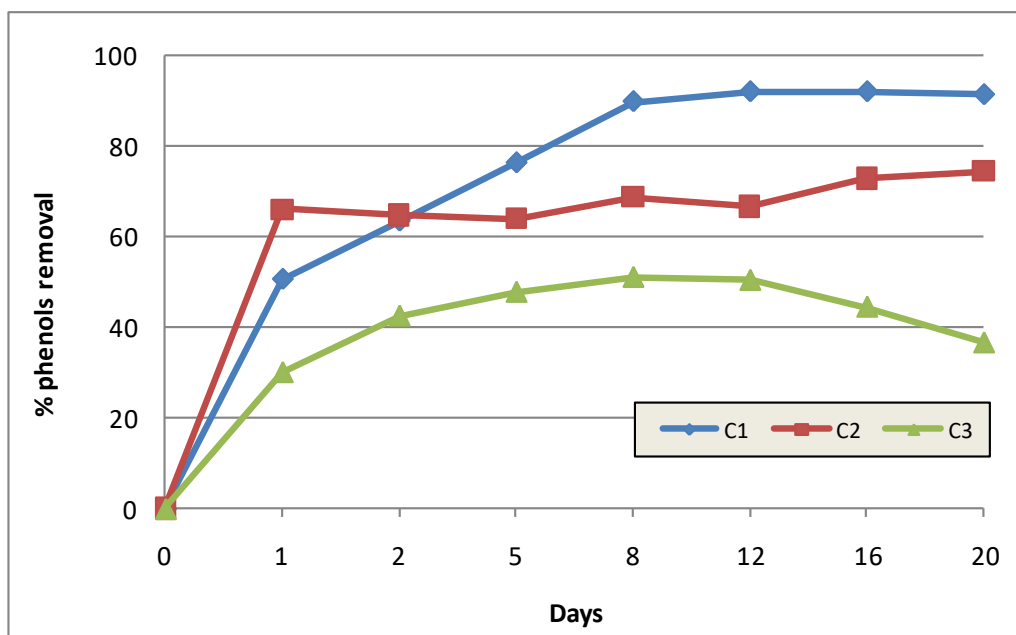
Οι φαινόλες απομακρύνονται αποτελεσματικά από τα εκχυλίσματα που παράγονται από τη στήλη C1, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.15, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει το

90% μετά από 8 ημέρες. Δεν εμφανίζεται σημαντική απομάκρυνση μετά από αυτό. Στα εκχυλίσματα που παράχθηκαν από τη στήλη C2 η απομάκρυνση των φαινόλων είναι της τάξης του 66% μετά από μία ημέρα και μετά αυξάνεται αργά και φτάνει το 75% μετά από 20 ημέρες. Οι φαινόλες απομακρύνονται σταδιακά από τα εκχυλίσματα που παράχθηκαν στη στήλη C3, φτάνοντας ένα 51% σε μία περίοδο 8 ημερών και μετά η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φτάνει το 37% μετά από 20 ημέρες.

Μετά από 8 ημέρες η απομάκρυνση COD φτάνει το 25, 5 και 14% για τα εκχυλίσματα που παράγονται από τις στήλες C1, C2 και C3, αντίστοιχα. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης COD ενισχύεται ελαφρά μετά από 20 ημέρες.



Σχήμα 4.14. pH των εκχυλισμάτων που συλλέγονται σταδιακά από τις πειραματικές στήλες C1, C2 και C3.



Σχήμα 4.15. Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινολών στα εκχυλίσματα που συλλέγονται σταδιακά από τις πειραματικές στήλες C1, C2 και C3.

Συμπεραίνεται συνεπώς ότι η κατσικίσια κοπριά μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως υπόστρωμα σε εξατμισοδεξεμένες. Όταν χρησιμοποιούνται ΥΑΕ μετά από φυγοκέντρηση για 5 λεπτά, επιφανειακή προσθήκη πριονιδιού (4.4 g/L) για μία ώρα και ξανά φυγοκέντρηση για 5 λεπτά, οι ρύποι απορροφώνται και η ποιότητα των εκχυλισμάτων που διηθούνται προς βαθύτερους ορίζοντες εδάφους και υπόγεια ύδατα βελτιώνεται σημαντικά.

4.3 Σχεδιασμός διαγράμματος ροής για προ-επεξεργασία ΥΑΕ

Η προ-επεξεργασία ΥΑΕ είναι πολύ σημαντική ώστε να αυξηθεί το pH και να αφαιρεθεί το οργανικό και ανόργανο φορτίο έτσι ώστε να διευκολυνθεί η περαιτέρω επεξεργασία, καθώς και να περιοριστούν οι επιπτώσεις σε εδάφη, ύδατα και οικοσυστήματα όταν διατίθενται τα ΥΑΕ σε ειδικά σχεδιασμένες δεξαμενές ή σε αγροτικά εδάφη.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρθηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια, τρεις διαφορετικές επιλογές προ-επεξεργασίας έχουν ληφθεί υπόψη όπως φαίνεται από το διάγραμμα ροής στο Σχήμα 4.16. Η φυγοκέντρηση και προσθήκη πριονιδίων (2 g/L ΥΑΕ) θεωρούνται ως σημαντικά αρχικά στάδια αφού συμβάλλουν στην απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους ελαίων και στερεών και βελτιώνουν το διαχωρισμό στερεών/υγρών (S/L) και την αποτελεσματικότητα των μεταγενέστερων σταδίων, μειώνοντας έτσι την

κατανάλωση αντιδραστηρίων. Παράμετροι όπως pH, συγκέντρωση φαινολών, απομάκρυνση BOD και COD δεν επηρεάζονται από τη φυγοκέντρωση, όπως αναμένεται, αλλά επιτυγχάνεται απομάκρυνση TS 20% εντός 5 λεπτών. Τα έλαια που συλλέγονται (περίπου 3% w/w της τροφοδοσίας) μπορούν να επεξεργαστούν περαιτέρω και πιθανώς να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή άλλων προϊόντων όπως λιπαντικών, συντηρητικών ή καλλυντικών.

Η προσθήκη 7 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ στο επόμενο στάδιο της πρώτης επιλογής προ-επεξεργασίας έχει ως αποτέλεσμα στην κροκίδωση και συσσωρευτική απομάκρυνση των TS μέχρι 35% w/w. Όπως φαίνεται στο παρακάτω στάδιο, η προσθήκη 10 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ προσθέτει αλκαλικότητα στο σύστημα (το pH αυξάνεται από 4.7 σχεδόν σε 8) και επίσης έχει ως αποτέλεσμα σημαντική απομάκρυνση φαινολών και COD (μέχρι 65% και 30%, αντίστοιχα). Τέλος, η προσθήκη ρινισμάτων σιδήρου (10 g/L) και 10% κ.ο. H_2O_2 (30% κ.β.) έχει ως αποτέλεσμα επιπλέον απομάκρυνση φαινολών της τάξης του 60%. Τα ρινίσματα σιδήρου μπορούν να ανακτηθούν εύκολα και να επαναχρησιμοποιηθούν πολλές φορές μέχρι την εξάντληση τους.

Η δεύτερη επιλογή προ-επεξεργασίας εμπεριέχει προσθήκη 10 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 30 g/L $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των φαινολών κατά 98% και αποχρωματισμό των ΥΑΕ Τα TS και BOD απομακρύνονται επίσης σε μεγάλο βαθμό.

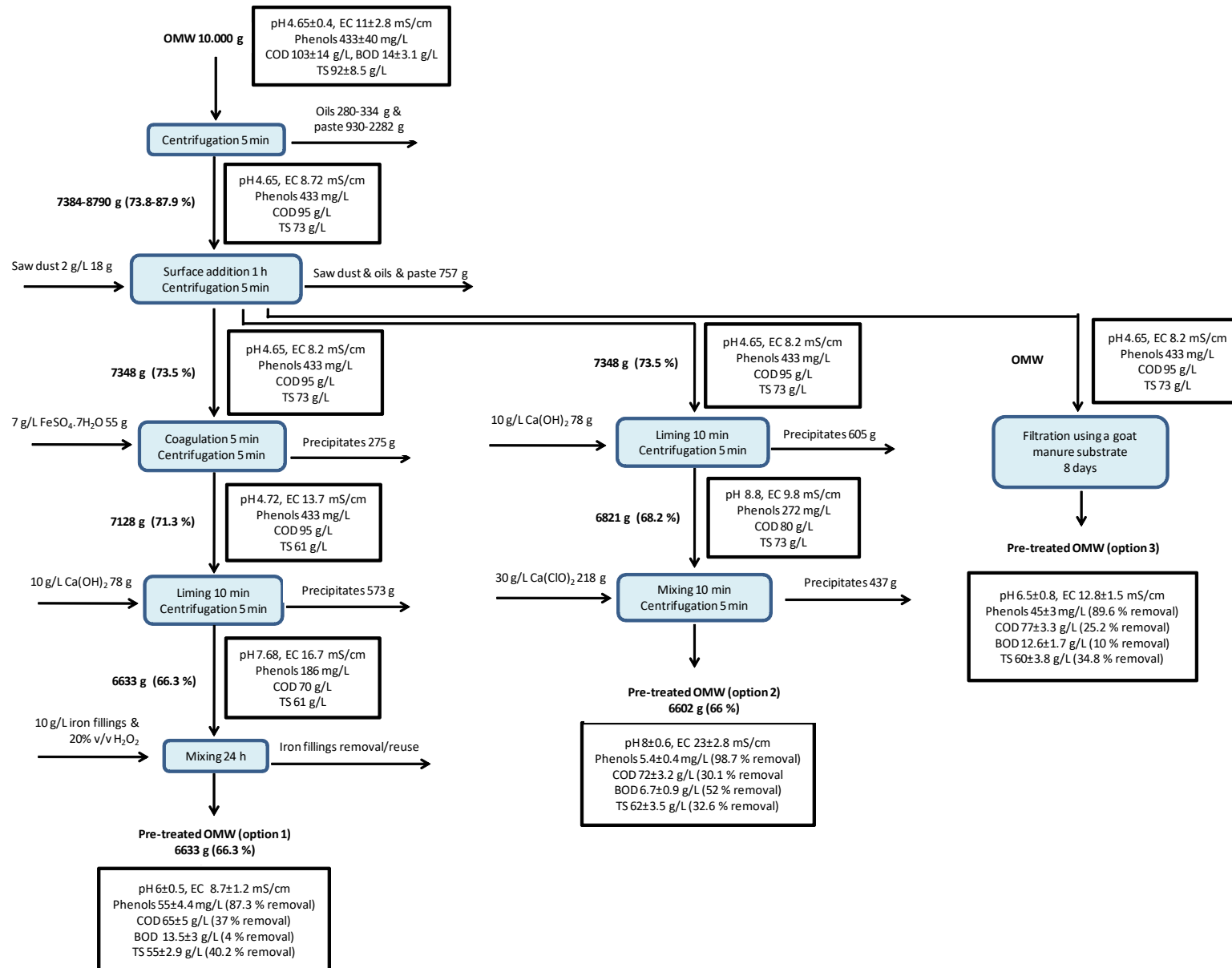
Στην τρίτη επιλογή προ-επεξεργασίας, τα ΥΑΕ φιλτραρίστηκαν μέσα από υπόστρωμα κοπριάς κασίικας 20 cm μετά από μία περίοδο κατακράτησης 8 ημερών και η ποιότητα του τελικού υγρού είναι βελτιωμένη σε μεγάλο βαθμό ($\text{pH} \sim 6.5$, απομάκρυνση φαινολών και COD κατά 90% και 25%, αντίστοιχα). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η κασικίικα κοπριά, η οποία είναι διαθέσιμη σε μεγάλες ποσότητες στις αγροτικές περιοχές της Κρήτης, μπορεί να θεωρηθεί ως ένα πιθανό υπόστρωμα για εξατμισοδεξεμενές που είναι ικανό να μειώσει τον όγκο και να βελτιώσει την ποιότητα των παραγόμενων εκχυλισμάτων και έτσι να ελαχιστοποιήσει τον κίνδυνο ρύπανσης του εδάφους και των υπόγειων υδάτων.

Τα ιζήματα (ιλύς) που συλλέγονται μετά από κάθε στάδιο επεξεργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή κομπόστας, μετά την ανάμειξη άλλων αγροτικών

αποβλήτων όπως άχυρο, κλαδιών και φύλλων ελιάς, με την προϋπόθεση ότι εκτελούνται εξετάσεις φυτοτοξικότητας πριν από τη χρήση της ως βελτιωτικό εδάφους.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.16 και οι τρεις επιλογές προ-επεξεργασίας είχαν ως αποτέλεσμα την παραγωγή ΥΑΕ με σχετικά παρόμοια ποιότητα. Η τρίτη επιλογή προ-επεξεργασίας είχε ως αποτέλεσμα σε μεγαλύτερη απομάκρυνση COD και TS (37% και 40% αντίστοιχα), ενώ η απομάκρυνση των φαινολών φτάνει το 87%. Η δεύτερη επιλογή προ-επεξεργασίας είναι πιο αποτελεσματική όσον αφορά την απομάκρυνση φαινολών (99%), ενώ COD, BOD και TS απομακρύνονται κατά 30%, 52% και 33%, αντίστοιχα. Η τρίτη επιλογή προ-επεξεργασίας, εμπεριέχει μόνο φυγοκέντρωση, προσθήκη πριονιδιού και χρήση κοπριάς κατσίκας ως στρώμα αντίδρασης και έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση φαινολών, COD, BOD και TS κατά 89%, 25%, 10% και 35% αντίστοιχα, και μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε κλίμακα εργοστασίου επεξεργασίας.

Η προ-επεξεργασία δεν έχει πρακτικά καμία επίπτωση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των ΥΑΕ, η οποία μειώνεται ελαφρά μετά την πρώτη επιλογή ενώ αυξάνεται όταν λαμβάνονται υπόψη η δεύτερη και η τρίτη. Αυτά τα αποτελέσματα αναμενόταν αφού προστέθηκαν χημικά στοιχεία κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Αυτό αποτελεί ένα θέμα το οποίο πρέπει να εξεταστεί περισσότερο όταν τα ΥΑΕ εφαρμόζονται σε εδάφη αφού η υπερβολική περιεκτικότητα σε άλατα έχει ουσιαστικά απαγορευτική επίδραση στην ανάπτυξη των φυτών και τη λειτουργικότητα εδάφους.



Σχήμα 4.16. Διάγραμμα ροής που αντιπροσωπεύει διαφορετικές επιλογές προ-επεξεργασίας ΥΑΕ (σημείωση: η ποσοστιαία απομάκρυνση αναφέρεται σε αρχικές συγκεντρώσεις)

4.4 Επίδραση προ-επεξεργασμένων ΥΑΕ στη φυτική ανάπτυξη και ποιότητα του εδάφους

Για να αξιολογηθεί η ποιότητα των προ-επεξεργασμένων ΥΑΕ καθώς και να μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης τους στην ανάπτυξη των φυτών που επιλέχθηκαν, πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές χρησιμοποιώντας σπανάκι και παντζάρι. Ο Πίνακας 4.1 δείχνει την επίδραση των προ-επεξεργασμένων ΥΑΕ, σύμφωνα με την πρώτη επιλογή στο Σχήμα 4.16 στην ανάπτυξη σπανακιού και παντζαριού.

Πίνακας 4.1: Επίδραση των προ-επεξεργασμένων ΥΑΕ σε σπανάκι και παντζάρι

	Σπανάκι				Παντζάρι			
	Control	C1 ¹	C2 ²	C3 ³	Control	C1 ¹	C2 ²	C3 ³
Ημέρες βλάστησης από το έδαφος	8	19	15	10	10	20	16	12
Ημέρες μέχρι τη μέγιστη ανάπτυξη	72	90	80	80	80	95	87	87
% εδάφους Βλάστηση	92	67	85	92	92	50	67	92
Ποσοστιαίο ύψος φυτού σε σύγκριση με το control	100	67	70	91	100	38	63	88
Ποσοστιαίο μήκος ριζών σε σύγκριση με το control	100	60	73	98	100	50	63	88
Ποσοστιαίος μέσος όρος πάνω από τη βιομάζα εδάφους σε σύγκριση με το control	100	76	84	98	100	58	70	93
pH	7,9	8,8	8,5	8,2	7,9	8,8	8,5	8,2
EC (mS/cm)	0,3	5,8	4,6	2,7	0,3	5,7	4,4	2,6
OM (%)	3,6	4,9	4,1	3,8	3,6	4,9	4,1	3,8
CEC (meq/100g)	20	40	34	26	20	38	33	26
Φαινόλες (mg/kg)	30	61	45	33	28	58	42	34
N _{tot} (mg/kg)	2800	9600	6570	4200	2800	10400	6280	4410
P _{avail} (mg/kg)	14	78	43	22	14	72	39	20
K _{exc} (mg/kg)	1410	5740	1900	1720	1450	5760	1940	1735

¹ προσθήκη 20 L/m² ΥΑΕ, ² 10 L/m², ³ 4 L/m²

Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η βλάστηση για το σπανάκι και το παντζάρι καθυστερεί σχεδόν 2, 8 και 12 ημέρες σε σύγκριση με το control όταν εφαρμόζονται αυξημένη εφαρμογή αναλογιών ΥΑΕ. Καταγράφεται ποσοστιαία καθυστέρηση επίσης για τις ημέρες της μέγιστης ανάπτυξης. Σχετικά με τον αριθμό των παραγόμενων σπόρων, είναι εμφανές ότι το παντζάρι επηρεάζεται πιο δυσμενώς από το σπανάκι, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται υψηλότερες αναλογίες ΥΑΕ. Όμως, η ανάπτυξη και των δύο ειδών εξελίσσεται καλά μέχρι τη συγκομιδή, και έτσι θεωρείται ότι η παροχή θρεπτικών συστατικών από ΥΑΕ στο έδαφος αντισταθμίζει μερικές από τις πιθανές αρνητικές επιπτώσεις της εφαρμογής.

Το υψηλότερο ποσοστό πάνω υπέργειας βιομάζα, 98% και 93% για το σπανάκι και παντζάρι αντίστοιχα σε σύγκριση με τον έλεγχο, καταγράφηκε σε εδάφη όπου χρησιμοποιήθηκε η χαμηλότερη αναλογία εφαρμογής ΥΑΕ (4 L/m^2). Όταν χρησιμοποιήθηκε η μέγιστη αναλογία ΥΑΕ (20 L/m^2), η επίδραση στην παραπάνω βιομάζα, ύψος φυτών και μήκος ριζών και για τα δύο φυτά ήταν ακόμη περισσότερο αξιοσημείωτη. Πρέπει να αναφερθεί όμως ότι για ολόκληρη την περίοδο πειραμάτων δεν παρατηρήθηκαν επιπτώσεις φυτοτοξικότητας, όπως χλώρωση ή σεπτωρίαση. Εκτελέστηκαν επίσης δοκιμές τοξικότητας του εδάφους και δεν ανιχνεύθηκε τοξικότητα για τα στοιχεία Cd, Cr και Pb σε δοκιμές EPA.

Το pH αυξήθηκε ελαφρά στο επιφανειακό έδαφος (βάθος δειγματοληψίας 5 cm) από 7.9 σε 8.8, ενώ η αγωγιμότητα αυξήθηκε ουσιαστικά όταν χρησιμοποιήθηκαν υψηλές αναλογίες εφαρμογής και έφτασαν το 5.8 mS/cm . Αυτές οι τιμές EC δείχνουν ότι τα εδάφη θεωρούνται αλατούχα και η απόδοση των ευαίσθητων φυτών θα είναι σίγουρα περιορισμένη. Πολλές άλλες μελέτες επιβεβαιώνουν τα ευρήματα αυτής της εργασίας και δείχνουν ότι όταν εφαρμόζονται υψηλές αναλογίες ΥΑΕ η αύξηση της αγωγιμότητας, ειδικά στο ανώτερο ορίζοντα εδάφους, μπορεί να είναι μεγάλη (Mechri et al., 2008; Kanvadias et al., 2010; Aranda et al., 2016). Η αλατότητα του εδάφους στις δοκιμές, όταν χρησιμοποιήθηκε η χαμηλότερη αναλογία ΥΑΕ, κυμαινόταν ανάμεσα σε 2.6 και 2.7 mS/cm , η οποία βρίσκεται εντός του μέσου εύρους αλατότητας ($2-6 \text{ mS/cm}$). Αυτό σημαίνει ότι η διάθεση των επεξεργασμένων ΥΑΕ μπορεί να ληφθεί υπόψη σε κατεργασίες

εδάφους για να ελαχιστοποιηθεί ο μακροπρόθεσμος κίνδυνος αλάτωσης και να αποφευχθούν οι περιορισμοί απόδοσης. Αναφέρεται ότι για τα είδη που εξετάστηκαν σε αυτή τη εργασία, το παντζάρι περιλαμβάνεται στις καλλιέργειες που είναι ανθεκτικές στα άλατα ενώ το σπανάκι σε αυτές με χαμηλή ανθεκτικότητα στα άλατα (Τμήμα Φυσικών Πόρων και Υδάτων, Πολιτεία της Queensland, Αυστραλία, 2007).

Η εφαρμογή προ-επεξεργασμένων ΥΑΕ στο έδαφος αύξησε την περιεκτικότητα ΟΜ στο επιφανειακό έδαφος. Όταν αυξήθηκε η αναλογία εφαρμογής ΥΑΕ, η περιεκτικότητα ΟΜ έφτασε στο 4.9% και στις δύο περιπτώσεις. Σημειώνεται ότι η χαμηλότερη περιεκτικότητα ΟΜ καθορίστηκε σε μεγαλύτερο βάθος (20 cm) όπου η κίνηση των οργανικών μορίων ήταν αρκετά δύσκολη. Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι μία επαρκής περιεκτικότητα ΟΜ στο έδαφος κυμαίνεται ανάμεσα σε 3% και 5%. Οι οργανικές ουσίες του εδάφους θεωρούνται μία πολύ σημαντική παράμετρος αφού επιδρά σε όλες τις λειτουργίες του εδάφους (Kay et al., 1988). Μία παρόμοια τάση ισχύει και για άλλες παραμέτρους πιο συγκεκριμένα για φαινόλες, ολικό N, διαθέσιμο P και ανταλλάξιμο K. Σχετικά με τις φαινόλες οι τιμές που καταγράφηκαν σε επιφανειακά εδάφη όταν χρησιμοποιήθηκαν χαμηλές και μέσες αναλογίες εφαρμογής ΥΑΕ (4 ή 10 L/m²) είναι κοντά στις Ολλανδικές οικοτοξικολογικές τιμές αναφοράς (Swartjes, 1999). Υψηλές αναλογίες εφαρμογής ΥΑΕ (20 L/m²) είχαν ως αποτέλεσμα αυξημένη περιεκτικότητα φαινολών στο έδαφος. Έχει αναφερθεί σε άλλες μελέτες ότι οι διαλυτές φαινολικές ουσίες μπορούν να διηθηθούν και να διαφύγουν σε βαθύτερους εδαφικούς ορίζοντες ακόμη και σε εδάφη πλούσια σε άργιλο, αφού η αντίδραση των ΥΑΕ με άργιλο μπορεί να συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των ανθρακικών, αυξάνοντας έτσι το πορώδες και την διαπερατότητα του εδάφους (Jarboui et al., 2008).

Υψηλές αναλογίες εφαρμογής ΥΑΕ έχουν ως αποτέλεσμα αυξημένη συνολική περιεκτικότητα αζώτου, που φτάνει τα 10400 mg/kg. Αναφέρεται ότι ένα έδαφος είναι επαρκές σε άζωτο εάν η περιεκτικότητά του κυμαίνεται ανάμεσα σε 2000 με 3000 mg/kg. Η περιεκτικότητα σε νιτρικά κυμάνθηκε ανάμεσα σε 40-150 mg/kg. Πιστεύεται έτσι ότι ο κίνδυνος της ρύπανσης των υπογείων υδάτων, στην

περίπτωση που χρησιμοποιηθεί η χαμηλή αναλογία εφαρμογής, είναι αρκετά χαμηλός. Σχετικά με τα επίπεδα του P, φαίνεται ότι το έδαφος που χρησιμοποιείται είχε ήδη χαρακτηριστεί ως μερικώς επαρκές (10-30 mg/kg P). Έτσι αναμενόταν ότι η εφαρμογή ΥΑΕ θα αύξανε τα επίπεδα διαθέσιμου P σε αρκετά υψηλές τιμές, μέχρι 78 mg/kg. Όταν εφαρμόζονται ΥΑΕ σε αναλογίες μέχρι 10 L/m², η περιεκτικότητα ανταλλάξιμου K φτάνει τα 1900 mg/kg η οποία είναι η μέση τιμή επάρκειας (1000-2400 mg/kg). Για υψηλότερη αναλογία εφαρμογής ΥΑΕ (20 L/m²) επιτυγχάνονται πολύ υψηλά επίπεδα K (5740 mg/kg).

Συνεπώς προκύπτει ότι χαμηλές αναλογίες εφαρμογής ΥΑΕ (4L/m² ή 40 m³/ha) έχουν μάλλον περιορισμένη επίδραση στην ανάπτυξη του σπανακιού και παντζαριού, τουλάχιστον για την περίοδο καλλιέργειας που λαμβάνεται υπόψη σε αυτή τη μελέτη, τους 6 μήνες. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με το χρόνο που έχει περάσει ανάμεσα στην εφαρμογή ΥΑΕ και της σποράς, δηλαδή 6 και 3 μήνες αντίστοιχα, η οποία επέτρεψε τη βελτίωση των πιθανών αντίξων επιδράσεων. Όταν λαμβάνονται υπόψη υψηλότερες αναλογίες εφαρμογής ΥΑΕ (C2, 10 L/m² και C1, 20 L/m² αντίστοιχα) η ανάπτυξη των φυτών επηρεάζεται αρνητικά, ειδικά για τα παντζάρια. Σε μία άλλη μελέτη (Asfi et al., 2012), σχετικά με το πότισμα εδαφών με ακατέργαστα και 1:20 διαλυμένα ΥΑΕ, οι επιδράσεις στην ανάπτυξη του σπανακιού αξιολογήθηκαν ως επιζήμιες. Σε αυτή τη μελέτη δεν εκτελέστηκε καμία προεπεξεργασία για να αφαιρεθούν έλαια και στερεά ενώ το πότισμα του εδάφους με ΥΑΕ (pH 5.2) ήταν πολύ συχνό (κάθε δεύτερη μέρα) και εντός μίας πολύ μικρής περιόδου (ένα μήνα).

Οι Moraetis et al. (2011) μελέτησαν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις του ποτίσματος ενός χωραφιού με καλαμπόκι με ΥΑΕ για 5 έτη. Στα ΥΑΕ προστέθηκε υδράσβεστος, αφέθηκαν να ωριμάσουν για μία συγκεκριμένη περίοδο και αναμείχθηκαν με φρέσκο νερό σε μία αναλογία 1:4 για να λιπανθεί και να ποτιστεί ένα χωράφι με καλαμπόκι. Το συνολικό ποσό ΥΑΕ που χρησιμοποιήθηκε ήταν 465 mm/εποχή. Το κύριο αποτέλεσμα αυτής της μελέτης ήταν ότι οι επιδράσεις στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα ήταν πολύ περιορισμένες.

5 Συμπεράσματα

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, προτείνονται τρεις διαφορετικές επιλογές προ-επεξεργασίας. Και οι τρεις επιλογές έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή ΥΑΕ με σχετικά παρόμοια ποιότητα.

Η τρίτη επιλογή προ-επεξεργασίας είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη απομάκρυνση COD και TS ενώ η απομάκρυνση των φαινολών φτάνει το 87%. Η δεύτερη επιλογή προ-επεξεργασίας είναι πιο αποτελεσματική όσον αφορά την απομάκρυνση φαινολών (99%), ενώ COD, BOD και TS απομακρύνονται κατά 30%, 52% και 33%, αντίστοιχα. Η πρώτη επιλογή προ-επεξεργασίας, εμπεριέχει μόνο φυγοκέντρηση, προσθήκη πριονιδιού και χρήση κοπριάς κατσίκας ως στρώμα αντίδρασης και έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση φαινολών, COD, BOD και TS κατά 89%, 25%, 10% και 35% αντίστοιχα, και μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε πιλοτική κλίμακα. Η προ-επεξεργασία δεν έχει πρακτικά καμία επίπτωση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των ΥΑΕ. Μειώνεται ελαφρά μετά την πρώτη επιλογή ενώ αυξάνεται όταν λαμβάνονται υπόψη η δεύτερη και η τρίτη.

Συμπερασματικά:

- ✓ Η φυγοκέντρηση και προσθήκη πριονιδίων (2 g/L ΥΑΕ) θεωρούνται ως σημαντικά αρχικά στάδια αφού συμβάλουν στην απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους ελαίων και στερεών και βελτιώνουν το διαχωρισμό στερεών/υγρών (S/L) και την αποτελεσματικότητα των μεταγενέστερων σταδίων, μειώνοντας έτσι την κατανάλωση αντιδραστηρίων.
- ✓ Επιτυγχάνεται απομάκρυνση TS 20% εντός 5 λεπτών. Τα έλαια που συλλέγονται (περίπου 3% w/w της τροφοδοσίας) μπορούν να επεξεργαστούν περαιτέρω και πιθανώς να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή άλλων προϊόντων όπως λιπαντικών, συντηρητικών ή καλλυντικών.
- ✓ Η προσθήκη 7 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ στο επόμενο στάδιο της πρώτης επιλογής προ-επεξεργασίας έχει ως αποτέλεσμα την κροκίδωση και συσσωρευτική απομάκρυνση των TS μέχρι 35% w/w.

- ✓ Η προσθήκη 10 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ προσθέτει αλκαλικότητα στο σύστημα (το pH αυξάνεται από 4.7 σχεδόν σε 8) και επίσης έχει ως αποτέλεσμα σημαντική απομάκρυνση φαινολών και COD (μέχρι 65% και 30% αντίστοιχα).
- ✓ Τέλος, η προσθήκη ρινισμάτων σιδήρου (10 g/L) και 10% κ.ο. H_2O_2 (30% κ.β.) έχει ως αποτέλεσμα επιπλέον απομάκρυνση φαινολών της τάξης του 60%. Τα ρινίσματα σιδήρου μπορούν να ανακτηθούν εύκολα και να επαναχρησιμοποιηθούν πολλές φορές μέχρι την εξάντληση τους.
- ✓ Η δεύτερη επιλογή προ-επεξεργασίας περιλαμβάνει προσθήκη 10 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και προσθήκη 30 g/L $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των φαινολών κατά 98% και αποχρωματισμό των ΥΑΕ. Τα TS και BOD απομακρύνονται επίσης σε μεγάλο βαθμό.
- ✓ Στην τρίτη επιλογή προ-επεξεργασίας, τα ΥΑΕ φιλτραρίστηκαν μέσα από υπόστρωμα κοπριάς κασίικας 20 cm μετά από μία περίοδο παραμονής 8 ημερών η ποιότητα του τελικού υγρού είναι βελτιωμένη σε μεγάλο βαθμό (pH~6.5, απομάκρυνση φαινολών και COD κατά 90% και 25%, αντίστοιχα).
- ✓ Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η κασικίικα κοπριά, η οποία είναι διαθέσιμη σε μεγάλες ποσότητες στις αγροτικές περιοχές της Κρήτης, μπορεί να θεωρηθεί ως ένα πιθανό υπόστρωμα για εξατμισοδεξεμενές που είναι ικανό να μειώσει τον όγκο και να βελτιώσει την ποιότητα των παραγόμενων εκχυλισμάτων και έτσι να ελαχιστοποιήσει τον κίνδυνο ρύπανσης του εδάφους και των υπόγειων υδάτων.
- ✓ Τα ιζήματα (ιλύς) που συλλέγονται μετά από κάθε στάδιο επεξεργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή κομπόστας, μετά την ανάμειξη άλλων αγροτικών αποβλήτων όπως άχυρου, κλαδιών και φύλλων ελιάς, με την προϋπόθεση ότι εκτελούνται δοκιμές φυτοτοξικότητας πριν από τη χρήση της ως βελτιωτικό εδάφους.
- ✓ Χαμηλές αναλογίες εφαρμογής ΥΑΕ (4L/m^2 ή $40\text{ m}^3/\text{ha}$) έχουν μάλλον περιορισμένη επίδραση στην ανάπτυξη του σπανακιού και παντζαριού, τουλάχιστον για την περίοδο καλλιέργειας που λαμβάνεται υπόψη σε αυτή τη εργασία, τους 6 μήνες.

Βιβλιογραφία

1. Agapiou A., Papadopoulos N., Sarris A., 2016. Monitoring olive mills waste disposal areas in Crete using very high resolution satellite data, *The Egyptian Journal of Remote Sensing and Space Science*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejrs.2016.03.003>.
2. Aggoun M., Arhab R., Cornu A., Portelli J., Barkat M. and Graulet B., 2016. Olive mill wastewater microconstituents composition according to olive variety and extraction process, *Food Chemistry*, 209, 72-80.
3. APHA, AWWA, WEF, 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed. Washington, DC, USA: American Public Health Association.
4. Aranda V., Calero J., Plaza I. and Ontiveros-Ortega A., 2016. Long-term effects of olive mill pomace co-compost on wettability and soil quality in olive groves, *Geoderma*, 267, 185-195.
5. Asfi M., Ouzounidou G., Panajiotidis S., Therios I. and Moustakas M., 2012. Toxicity effects of olive-mill wastewater on growth, photosynthesis and pollen morphology of spinach plants, *Ecotox Environ Safe* 80, 69-75.
6. Bonari E., Macchia M., Angelini L.G. and Ceccerini L., 1993. The waste waters from olive oil extraction: their influence on the germinative characteristics of some cultivated and weed species. *Agricoltura Mediterranea* 123, 273-280.
7. Borja R, Martin A, Maestro R, Alba J. and J.A. Fiestas, 1992. Enhancement of the anaerobic digestion of olive mill wastewater by the removal of phenolic inhibitors. *Process Biochemistry* Vol 27, Issue 4, July 1992, Pages 231-237
8. Boukhoubza F., Jail A., Korchi F., Loukili Idrissi L., Hannache H., Duarte J.C., Hassani L. and Nejmeddine A., 2009. Application of lime and calcium hypochlorite in the dephenolisation and discolouration of olive mill wastewater, *J Environ Manage* 91, 124-132.
9. Burbano A.A., Dionysiou D.D., Suidan M.T. and Richardson T.L., 2005. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reaction, *Water Res* 39, 107-118.
10. Caputo M. C., De Girolamo A.M. and Volpe A., 2014. Soil amendment with olive mill wastes: Impact on groundwater, *Journal of Environmental Management*, 131, 216-221.
11. Cegarra, J, Paredes, C, Roing. A, Bernal, M.P. and D. Garcia, 1996. Use of olive mill wastewater compost for crop production. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38(3-4): 193-203.
12. Chapman, H.D. 1965. Cation Exchange Capacity. In *Methods of Soil Analysis* (Black, C.A. Ed.), American Society of Agronomy: Madison, WI.
13. Clesceri L.S., Greenberg A.E. and Eaton A.D. (editors), 1998. *Standard Methods*

- for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition, American Public Health Association, Washington DC, p.1325.
14. Crebellia R., Contia L., Monarcab S., Ferettib D., Zerbinib I., Zanib C., Veschetti E., Cuttilic D. and Ottavianic M., 2005. Genotoxicity of the disinfection by-products resulting from peracetic acid- or hypochlorite-disinfected sewage wastewater, *Wat Res* 39, 1105-1113.
 15. Danellakis D., Ntaikou I., Kornaros M. and Dailianis S., 2011. Olive oil mill wastewater toxicity in the marine environment: Alterations of stress indices in tissues of mussel *Mytilus galloprovincialis*, *Aquat Toxicol* 101, 358-366.
 16. Defra (Department for Environment, Food and Rural Affairs), 2009. Protecting our Water, Soil and Air - A Code of Good Agricultural Practice for farmers, growers and land managers, published by The Stationery Office (TSO), Norwich, United Kingdom.
 17. Deliverable "Report on the design and operation of a prototype waste pre-treatment system", in the line of Action 13: Pre-treatment of OMW, PROSODOL project LIFE07 ENV/GR/000280, 2012.
 18. Department of Natural Resources and Water, 2007. The State of Queensland, Australia. Measuring salinity, Factsheet, 2007, <http://www.derm.qld.gov.au/factsheets/pdf/land/l137.pdf> (accessed on July 26, 2012).
 19. Directive 1999/31/EC on the landfill of waste.
 20. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water policy.
 21. Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council on the protection of groundwater against pollution and deterioration.
 22. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council on waste and repealing certain Directives.
 23. Directive 79/409/EEC on the conservation of wild birds.
 24. Directive 91/271/EEC concerning urban wastewater treatment.
 25. Directive 91/676/EEC of the European Council concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources as amended by Regulations 1882/2003/EC and 1137/2008/EC.
 26. Directive 92/43/EEC on the conservation of natural habitats and of wild fauna and flora.
 27. Directive COM, 2006. 232 of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the protection of soil and amending Directive 2004/35/EC.
 28. Erguder T.H., E.Guven, G.N. Demier , 2000. Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochemistry*, vol.36,pp.243-348.
 29. Esra Aktas, S., Sedat I. and Ersoy L., 2001. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater, *Wat Res* 35(9), 2336-2340.

30. European Commission, Directorate General Environment, 2010. LIFE among the olives. Good practice in improving environmental performance in the olive oil sector, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Union, printed in Belgium.
31. Fiestas Ros de Ursinos, J.A. and R. BorjaPadilla, 1992. Use and treatment of olivemill wastewater: current situation and prospects in Spain. *Gracas y Aceites* 43, 101-106.
32. Fiestas, J. A., and J. Lopez Camino, 1994. Evaluacion de la experiencia de las plantas prototipo de depuracion de alpechines en la cuenca del rio Gualdalquivir. *Πρακτικά Διημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων Σητεία* σελ. 102-124
33. Gendebien A. 2001 European Communities Survey of Wastes Spread on Land-Final Report Luxembourg Office of the Official Publication of the European Communities, 34-35
34. Greek Law 1650/86 for environmental protection, Greek Government Gazette A' 160/15-16.10.1986.
35. Greek Law 3010/02 for Harmonization of Law 1650/86 with the EU directives 97/11 and 96/61 EU Process delineation and regulation issues for streams and other provisions, Greek Government Gazette 91, 25-4-2002.
36. Gribble G.W., 2003. The diversity of naturally produced organohalogens, *Chemosphere* 52, 289-297.
37. Guzzella L., Rosscioni C., Vigano L., Saha M., Sarkar S.K. and Bhattacharya A., 2005. Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCH, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India, *Environ Intern* 31(4), 523-534.
38. Hach DR/2010 Spectrophotometer Instrument Manual, available online at: <http://www.hach.com/dr-2010-spectrophotometer/product-downloads?id=7640439031>.
39. IMPEL OLIVE OIL Project European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law 2003
40. Inan H., Dimoglo A., Simsek H. and Karpuzcu M., 2003. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, *Sep Purif Technol* 36, 23-31.
41. Jarboui R., Sellam F., Kharroubi A., Gharsallah N. and Ammar E., 2008. Olive mill wastewater stabilization in open-air ponds: Impact on clay-sandy soil, *Bioresource Technol* 99, 7699-7708.
42. Kapellakis I.E., Tsagarakis K.P., Avramaki Ch. and Angelakis A.N., 2006. Olive mill wastewater management in river basins: A case study in Greece, *Agr Water Manage* 82(3), 354-370.
43. Kavvadias V., Doula M. and Komnitsas K., 2011. Long term effects of olive mill wastes disposal on soil fertility and productivity. In: Hazardous Materials:

- Types, Risks and Control, Satinder Kaor Brar (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., ISBN: 978-1-61324-425-8, pp. 433-471.
44. Kavvadias V., Doula M.K., Komnitsas K. and Liakopoulou N., 2010. Disposal of olive oil mill wastes in evaporation ponds: Effects on soil properties, *J Hazard Mater* 182, 144-155.
 45. Kavvadias V., Doula M.K., Komnitsas K. and Liakopoulou N., 2010a. Disposal of olive oil mill wastes in evaporation ponds: Effects on soil properties, *J Hazard Mater* 182, 144-155.
 46. Kavvadias V., Komnitsas K. and Doula M., 2011. Long Term Effects of Olive Mill Wastes Disposal on Soil Fertility and Productivity, in Hazardous Materials: Types, Risks and Control, ed. Satinder Kaor Brar, Nova Science Publishers, Inc.
 47. Kavvadias V., Sarris A., Doula M., Zaharaki D., Theocharopoulos S. and Komnitsas K., 2010b. Soil quality monitoring in olive oil mill waste disposal sites. Proc. 2nd Int. Conf. Hazardous and Industrial Waste Management CRETE 2010 in CD-ROM, Chania, Crete, Greece, 5-8 October, pp. 485-487.
 48. Kay B.D., Angers D.A., Groenevelt P.H. and Baldock J.A., 1988. Quantifying the influence of cropping history on soil structure, *Can J Soil Sci* 68(2), 359-368.
 49. Khoufi S., Aloui F. and Sayadi S., 2008. Extraction of antioxidants from olive mill wastewater and electro-coagulation of exhausted fraction to reduce its toxicity on anaerobic digestion, *J Hazard Mater* 151(2-3), 531-539.
 50. Komnitsas K. and Zaharaki, D. 2012. Pre-treatment of olive mill wastewaters at laboratory and mill scale and subsequent use in agriculture: Legislative framework and proposed soil quality indicators, *Resour Conserv Recy* 69, 82-89.
 51. Komnitsas K., Zaharaki D., Doula M. and Kavvadias V., 2011. Origin of Recalcitrant Heavy Metals Present in Olive Mill Wastewater Evaporation Ponds and Nearby Agricultural Soils, *Environ Forensics* 12, 1-8.
 52. Lopez-Pineiro, A., Murillo S., Barreto C., Munoz A, Rato Jose M, Albarran A. and A. Garcia, 2007. Changes in organic matter and residual effect of amendment with two-phase olive-mill waste on degraded agricultural soils. *Science of the Total Environment* 378, 84-89
 53. Mechri B., Ben Mariem F., Braham M., Ben Elhadj S. and Hammami M., 2008. Changes in soil properties and the soil microbial community following land spreading of olive mill wastewater affects olive trees key physiological parameters and the abundance of arbuscular mycorrhizal fungi, *Soil Biol Biochem* 40, 152-161.
 54. Moraetis D., Stamati F.E., Nikolaidis N.P. and Kalogerakis N., 2011. Olive mill wastewater irrigation of maize: Impacts on soil and groundwater, *Agr Water Manage* 98, 1125-1132.
 55. Niaounakis M. and Halvadakis CP., 2006. Olive processing waste management, Literature Review and Patent Survey, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam.

56. Niaounakis, M. and Halvadakis, C.P., 2004. "Olive Mill Waste Management. Literature Review and Patent Survey" Typothito-George Dardanos, Athens, Greece
57. Oreopoulou V. and Russ W., 2007. Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry, Series editor: Kristberg Kristbergsson, Springer.com.
58. Papadaki E. and Mantzouridou F., 2016. Current status and future challenges of table olive processing wastewater valorization, *Biochemical Engineering Journal*, 112, 103-113, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2016.04.008>.
59. Paraskeva P. and Diamadopoulos E., 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review, *J Chem Technol Biotechnol* 81, 1475-1485.
60. Paredes C., Cegarra J., Bernal M.P. and Roig A., 2005. Influence of olive mill wastewater in composting and impact of the compost on Swiss chard crop and soil properties, *Environ Int* 31, 305-312.
61. Paredes, M. J., Moreno, E., Ramos – Cormenzana, A. and J. Martinez (1987) Characteristics of soil after pollution with wastewaters from olive oil extraction plants. *Chemosphere* 16: 1557-1564.
62. Paredes, M. J., Monteoliva – Sanchez, M., Moreno, E., Perez, J., Ramos – Cormenzana, A. and J. Martinez, 1986. Effect of wastewaters from olive oil extraction plants on the bacterial population of soil. *Chemosphere* 15: 59-664.
63. Perie C. and Ouimet R., 2008. Organic carbon, organic matter and bulk density relationships in boreal forest soils, *Can J Soil Sci* 88, 315-325.
64. Rana G., Rinaldi M. and Introna M., 2003. Volatilisation of substances after spreading olive oil waste water on the soil in a Mediterranean environment. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 96, 49–58.
65. Sánchez-Arias V., Fernández F.J., Villaseñor J. and Rodríguez L., 2008. Enhancing the co-composting of olive mill wastes and sewage sludge by the addition of an industrial waste, *Bioresource Technol* 99, 6346-6353.
66. Sierra J., Marti E., Garau A.M. and Cruañas R., 2007. Effects of the agronomic use of olive oil mill wastewater: field experiment, *Sci Total Environ* 378, 90-94.
67. Sierra J., Marti E., Montserrat G., Cruanas R. and Garnu M.A., 2001. Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal, *Sci Total Environ* 279, 207-214.
68. Sierra. J, Marti, E, Montserrat, G, Cruanas, R, and A. Garau. (2001). Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal. *The Science of the Total Environment* 279 2001 207_214
69. Swartjes FA., 1999. Risk-based assessment of soil and groundwater quality in the Netherlands: standards and remediation urgency, *Risk Anal* 19, 1235-1249.
70. Valentine R.L., Jafvert C.T. and Leung S.W., 1988. Evaluation of a chloramines decomposition model incorporating general acid and catalysis, *Wat Res* 22(9),

1147-1153.

71. Vlyssides, A.G., Bouranis, D.L., Loizidou, M. and G. Karvouni (1996), Study of a demonstration plant for the co-composting of olive-oilprocessing wastewater and solid residue. *Bioresource Technology* 56, 187-193.
72. WEF (Water Environment Federation), 1996. *Wastewater Disinfection. Manual of Practice No. FD-10*, Alexandria, Va: Water Environment Federation.
73. Zaharaki D. and Komnitsas K., 2009. Existing and emerging technologies for the treatment of olive oil mill wastewaters, *International Conference AMIREG 2009 "Towards sustainable development: Assessing the footprint of resource utilization and hazardous waste management"* Athens, Greece (7 - 9 September).
74. Μπαλατσούρας Γ., 1997. Το Ελαιόλαδο. Αθήνα.
75. Οιχαλιώτης, Κ. Δ. Και Γ. Ζερβάκης, 1999. Τα απόβλητα και παραπροϊόντα των ελαιοτριβείων δύο και τριών φάσεων. Μια αξιολόγηση της υφιστάμενης κατάστασης. *Ελιά και Ελαιόλαδο* 14, 52-61.