

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕ ΤΙΤΛΟ**

**‘ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ ΜΕ  
ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΧΡΗΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ  
ΚΡΟΚΙΑΩΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΑΣΕΩΝ’**

**ΑΝΔΡΕΑΣ ΓΚΙΝΟΣ**

***ΧΑΝΙΑ – ΙΟΥΛΙΟΣ 2005***

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία, γίνεται προσπάθεια επεξεργασίας αποβλήτων ελαιοτριβείων με τη μέθοδο της κροκίδωσης – συσσωμάτωσης. Πρόκειται για χημική προεπεξεργασία των αποβλήτων, με σκοπό να μειωθεί το οργανικό φορτίο καθώς και το περιεχόμενο σε στερεά, ώστε ενδεχόμενη αερόβια η αναερόβια δευτεροβάθμια επεξεργασία να καταστεί πιο αποτελεσματική.

Κύριος σκοπός της πειραματικής διαδικασίας είναι ο διαχωρισμός του (συνήθως παχύρρευστου) αποβλήτου σε δύο φάσεις, μία υπερκείμενη όσο το δυνατόν διαυγέστερη και απαλλαγμένη από στερεά, και μία δεύτερη στον πυθμένα του δοχείου, όσο το δυνατόν πιο συμπυκνωμένη.

Για την επίτευξη της θρόμβωσης των αποβλήτων, χρησιμοποιήθηκαν ανόργανα και οργανικά κροκιδωτικά, μόνα τους ή σε διάφορους συνδυασμούς. Τα ανόργανα ήταν άλατα δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, μαγνησίου και αργιλίου καθώς και οξείδιο του ασβεστίου (lime). Τα οργανικά ήταν κατιονικά και ανιονικά πολυμερή. Δοκιμάστηκε επίσης και η αποτελεσματικότητα του αντιδραστηρίου Fenton (ιόντα  $\text{Fe}^{2+}$  &  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) μόνου του αλλά και σε συνδυασμό με κάποια πολυμερή.

Οι παράμετροι οι οποίες μετρούνταν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ήταν η συγκέντρωση των κροκιδωτικών, το pH των αποβλήτων πριν και μετά την επεξεργασία, η συγκέντρωση στερεών (TS), η συγκέντρωση φαινολών, το COD και τέλος ο όγκος της δημιουργηθείσας λάσπης μετά την πάροδο μίας ώρας από τον τερματισμό της ανάδευσης. Για κάποια επιλεγμένα πειράματα, έγινε επιπλέον μέτρηση οικοτοξικότητας και φυτοτοξικότητας. Για την πρώτη, χρησιμοποιήθηκαν τα βακτήρια *Vibrio fischeri* και μετρήθηκαν τα  $\text{EC}_{50}$  και  $\text{EC}_{20}$  ενώ για τη δεύτερη χρησιμοποιήθηκαν σπόροι μαρουλιού.

Σε γενικές γραμμές, η κροκίδωση επιφέρει θεαματικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση των στερεών και στο διαχωρισμό των δύο φάσεων. Όσον αφορά το COD, αυτό μειώνεται μεν, αλλά συνήθως όχι σε ποσοστό που να ξεπερνάει το 40 %. Το pH γενικά μειώνεται με την προσθήκη των ανόργανων (εκτός του lime που το αυξάνει) και μένει πρακτικά αμετάβλητο με την προσθήκη των πολυμερών. Η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μειώνεται αρκετά στα περισσότερα πειράματα.

Τέλος, όσον αφορά την οικοτοξικότητα και τη φυτοτοξικότητα, ο κασίγαρος είναι αρκετά προβληματικό απόβλητο. Ακόμη και μετά την επεξεργασία δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική μεταβολή των δύο αυτών παραμέτρων. Εξαίρεση αποτελεί η συνδυασμένη χρήση πολυηλεκτολύτη και lime που μείωσε αρκετά τη φυτοτοξικότητα του αποβλήτου.

## Αντί προλόγου

Το πρόβλημα της επεξεργασίας και διάθεσης των αποβλήτων ελαιοτριβείων (κατσίγαρος) είναι αρκετά έντονο στην Κρήτη, όπου η καλλιέργεια ελιάς είναι πολύ διαδεδομένη. Για το λόγο αυτό, το Πολυτεχνείο Κρήτης και συγκεκριμένα το τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, δραστηριοποιείται έντονα στον τομέα της έρευνας γύρω από τους τρόπους αντιμετώπισης του συγκεκριμένου προβλήματος.

Έτσι, το Μάρτιο του 2004, μετά από συνεννόηση με τον επ. Καθηγητή κ. Διονύσιο Μαντζαβίνο, μου ανατέθηκε διπλωματική εργασία σχετική με την προεπεξεργασία του κατσίγαρου με διάφορα κροκιδωτικά, ώστε να βρεθεί η βέλτιστη διεργασία μείωσης του οργανικού φορτίου, απομάκρυνσης στερεών και αποδόμησης τοξικών ενώσεων όπως οι φαινόλες.

Για την ανάθεση της διπλωματικής διατριβής και για την άψογη συνεργασία που είχαμε στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μαντζαβίνο, ο οποίος καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνας, μου έδειξε απεριόριστη εμπιστοσύνη και μου έδωσε τη δυνατότητα να πάρω πολλές πρωτοβουλίες σχετικά με την πορεία και τον τρόπο διεξαγωγής των πειραμάτων.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω ολόθερμα τη συνάδελφο Ροίκα Σαρίκα η οποία είχε ασχοληθεί με το ίδιο αντικείμενο πριν από εμένα και με βοήθησε από την αρχή έως το τέλος της εργασίας μου, δείχνοντας μου τις απαραίτητες εργαστηριακές τεχνικές, δίνοντας μου τη σχετική βιβλιογραφία που είχε συλλέξει και μεταδίδοντας μου την εμπειρία που είχε αποκομίσει κατά τη διάρκεια της δικής της διατριβής.

Μεγάλη ήταν επίσης η συμβολή της συναδέλφου Αριάδνης Παντίδου, που με τη μεγάλη εργαστηριακή πείρα της, βοήθησε στο να επιλύονται γρήγορα και αποτελεσματικά τα όποια προβλήματα ανέκυπταν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Θρασύβουλο Μανιό, που έκανε τις μετρήσεις φυτοτοξικότητας στο εργαστήριό του στα ΤΕΙ Ηρακλείου, αλλά και τον post doc φοιτητή Alberto Coz Fernandez, που ασχολήθηκε πρόθυμα με την εξέταση της οικοτοξικότητας των διαφόρων δειγμάτων.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1.</b>	<b>Παραγωγή λαδιού και αποβλήτων – Τρόποι επεξεργασίας</b>	<b>1</b>
1.1	Εισαγωγή	1
1.1.1	Παγκόσμια παραγωγή λαδιού	1
1.1.2	Ευρωπαϊκή παραγωγή λαδιού	1
1.1.3	Παραγωγή λαδιού στην Ελλάδα	1
1.1.4	Γεωγραφική κατανομή της παραγωγής λαδιού στην Ελλάδα	2
1.2	Επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων ελαιουργείων	3
1.2.1	Τύποι, αριθμός και μεγέθη των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα και την Κρήτη	4
1.2.2	Παραγόμενα απόβλητα ελαιοτριβείων	5
1.2.3	Περιβαλλοντικές επιδράσεις των ΑΕ	6
1.2.4	Ποσότητα παραγόμενων ΑΕ στην Ελλάδα	7
1.2.5	Επεξεργασία των ΑΕ	8
1.2.5.1	Εξατμισοδεξαμενές	9
1.2.5.2	Αναερόβια μέθοδος επεξεργασίας	9
1.2.5.3	Αερόβια βιολογική επεξεργασία	9
1.2.5.4	Χημική επεξεργασία	10
1.2.5.5	Φιλτράρισμα (ultrafiltration, membrane filtration)	10
1.2.5.6	Ιζηματοποίηση - Θρόμβωση	10
1.2.5.7	Προσρόφηση	11
1.2.5.8	Άλλες μέθοδοι	11
1.2.6	Πρακτικές διάθεσης των ΑΕ	11
1.2.7	Προϊόντα παραγόμενα κατά την επεξεργασία των ΑΕ και δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης	12
1.2.7.1	Άρδευση	12
1.2.7.2	Λιπασματοποίηση	13
1.2.7.3	Ανάκτηση ενέργειας	13
<b>2.</b>	<b>Κροκίδωση – Συσσωμάτωση</b>	<b>14</b>
2.1	Γενικά	14
2.2	Συστήματα διασποράς στο νερό	14
2.2.1	Φύση και κατάσταση διασποράς των σωματιδίων στο νερό	14
2.2.2	Σταθερότητα συστημάτων διασποράς σωματιδίων στο νερό	14
2.2.3	Προέλευση της διπλοστοιβάδας	15
2.3	Αποσταθεροποίηση συστημάτων διασποράς	16

2.3.1	Μηχανισμοί αποσταθεροποίησης	17
2.3.1.1	Συμπύεση ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας	17
2.3.1.2	Ηλεκτροστατική έλξη	18
2.3.1.3	Παγίδευση σωματιδίων (σάρωση θρόμβων)	19
2.3.2	Διάκριση των όρων κροκίδωση, συσσωμάτωση	20
2.3.3	Θρόμβωση σωματιδίων	21
2.4	Όγκος κατακάθισης και πήξη κολλοειδών	24
2.5	Θρομβωτικές χημικές ενώσεις	27
2.6	Μηχανισμός συσσωματώσεως και κροκιδώσεως	29
<b>3.</b>	<b>Πειραματική διαδικασία – Μέθοδοι μετρήσεων - Όργανα</b>	37
3.1	Γενικά	37
3.2	Jar test	37
3.3	Κροκιδωτικά	38
3.4	Χρήση αντιδραστηρίου Fenton	42
3.5	Μέτρηση ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS)	42
3.6	Μέτρηση COD	43
3.7	Μέτρηση φαινολών (μέθοδος Folin-Ciocalteu)	44
3.8	Μέτρηση Οικοτοξικότητας	45
3.9	Μέτρηση φυτοτοξικότητας	46
3.10	Μορφή κροκιδωμένων δειγμάτων	47
<b>4.</b>	<b>Σχολιασμός αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα</b>	52
4.1	Αποτελεσματικότητα σε : μείωση TSS, COD, φαινολών & συμπύκνωση λάσπης	52
4.1.1	Διερευνητικά πειράματα με ανόργανα κροκιδωτικά	52
4.1.2	Πειράματα συνδυασμένης χρήσης CaO και Fe <sup>2+</sup> με οργανικά πολυμερή	55
4.1.3	Συνέχεια των πειραμάτων συνδυασμένης χρήσης CaO και Fe <sup>2+</sup> με πολυμερή (με νέο κατσίγαρο), και έλεγχος της απόδοσης μεμονωμένων των πολυμερών	59
4.1.4	Χρήση Fenton σε συνδυασμό με πολυμερή	63
4.2	Αποτελέσματα μετρήσεων φυτοτοξικότητας	65
4.3	Αποτελέσματα μετρήσεων οικοτοξικότητας	67
4.4	Σύνοψη συμπερασμάτων	67

# **1. Παραγωγή λαδιού και αποβλήτων – Τρόποι επεξεργασίας**

## **1.1 Εισαγωγή**

### **1.1.1 Παγκόσμια παραγωγή λαδιού**

Η παγκόσμια παραγωγή λαδιού, ξεπερνά κατά μέσο όρο τους 2,4 εκατομμύρια τόνους ανά έτος. Το 78 % αυτής της ποσότητας παράγεται στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Άλλοι κύριοι παραγωγοί είναι η Τυνησία (170.000 τόνοι), η Τουρκία (190.000 τόνοι) και το Μαρόκο (70.000 τόνοι) (*FAO 1998*).

### **1.1.2 Ευρωπαϊκή παραγωγή λαδιού**

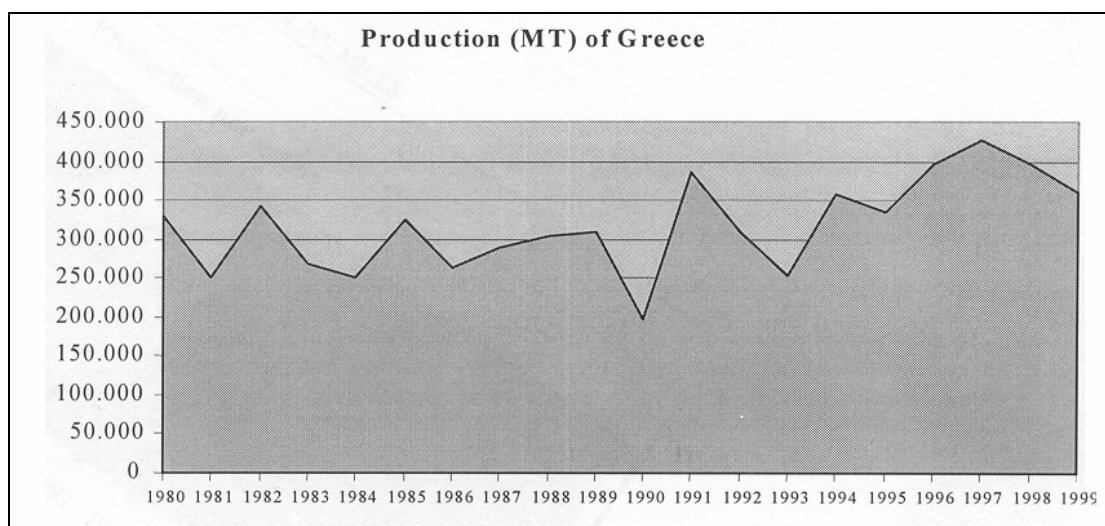
Όπως επισημάνθηκε παραπάνω, η Ευρώπη είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός λαδιού με μέση ετήσια παραγωγή που ανέρχεται σε 1.430.000 τόνους. Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή είναι η Ισπανία, η Ιταλία και η Ελλάδα και ακολουθούν η Πορτογαλία και η Γαλλία.

Στην περιοχή της Μεσογείου συλλέγεται η μεγαλύτερη ποσότητα ελαιοκάρπου παγκοσμίως, με την Ισπανία να κατέχει τα πρωτεία. Περισσότερα από 200 εκατομμύρια δέντρα ελιάς (από 800 εκατομμύρια παγκοσμίως) είναι φυτεμένα στην Ισπανία και από αυτά, τα 130 εκατομμύρια στην περιοχή της Ανδαλουσίας. Συνολικά υπάρχουν 500.000 παραγωγοί στην Ισπανία, το 50 % των οποίων απασχολούνται σε μικρές επιχειρήσεις οι οποίες κατέχουν το 8 % της συνολικής παραγωγής. Η Αφρική και η Ασία έρχονται δεύτερες μετά την Ευρώπη ενώ η Αμερική (περιλαμβανομένης της Αργεντινής που παράγει τις μεγαλύτερες ποσότητες λαδιού στην ήπειρο), έπεται των προηγούμενων.

### **1.1.3 Παραγωγή λαδιού στην Ελλάδα**

Στην Ελλάδα, οι ελαιώνες καλύπτουν το 18,8 % της συνολικής καλλιεργούμενης γης. Το 1996 το ελαιόλαδο αποτελούσε το 13,8 % της συνολικής γεωργικής παραγωγής. Κατά τη διάρκεια των ετών 1994 – 1999 η Ελλάδα παρήγαγε κατά μέσο 317.600 τόνους το χρόνο. Συγκριτικά με τα προηγούμενα χρόνια, η

Ελλάδα ακολουθεί μία ανοδική πορεία στην παραγωγή λαδιού (N.S.S.G, 1999). Το παραγόμενο λάδι είναι κυρίως του τύπου ‘παρθένο ελαιόλαδο’ με οξύτητα 0,1° – 0,5°. Ακόμη, η κατά κεφαλήν κατανάλωση είναι η υψηλότερη στον κόσμο με μέσο όρο τα 20 κιλά. Η παραγωγή λαδιού για τα έτη 1980 έως 1999 φαίνεται στο παρακάτω γράφημα.



**Σχήμα 1.1 :** Εγχώρια παραγωγή λαδιού για την εικοσαετία 1980 – 1999

#### 1.1.4 Γεωγραφική κατανομή της παραγωγής λαδιού στην Ελλάδα

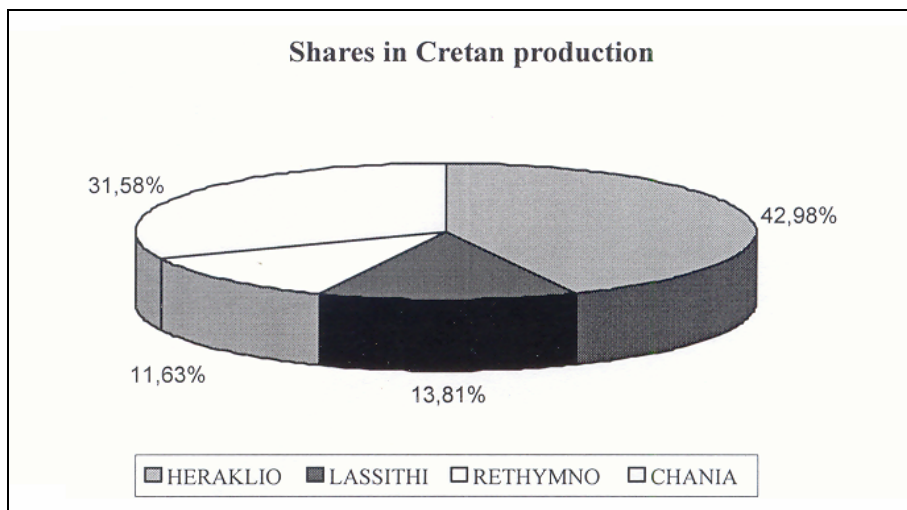
Η Ελλάδα κατέχει το 17 % και το 22 % της παγκόσμιας και της ευρωπαϊκής παραγωγής λαδιού αντίστοιχα. Σε γενικές γραμμές, το προϊόν παράγεται σε όλες τις περιοχές της χώρας, αλλά τα πρωτεία έχουν η Πελοπόννησος και η Κρήτη. Άλλες περιοχές με σημαντική παραγωγή είναι ο νομός Λακωνίας και η Λέσβος.

Συγκεκριμένα για την Κρήτη, η περιοχή του Ηρακλείου βρίσκεται στην πρώτη θέση με 43 % της παραγωγής του νησιού, και ακολουθούν τα Χανιά με 32 %, το Λασιθί με 14 % και τέλος το Ρέθυμνο με 11 %.

Η ελιά συναντάται σε όλες σχεδόν τις περιοχές της Κρήτης. Πρόκειται για ένα σύνολο μικρών καλλιεργήσιμων εκτάσεων και η διαδικασία της φροντίδας, της συλλογής του καρπού και της παραγωγής λαδιού μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι εξ'ολοκλήρου οικογενειακή επιχείρηση. Μάλιστα τα τελευταία χρόνια γίνεται στροφή από την καλλιέργεια σταφυλιού προς περαιτέρω καλλιέργεια ελιάς. Έτσι, η παραγόμενη ποσότητα λαδιού αναμένεται να αυξηθεί κι άλλο με αποτέλεσμα η



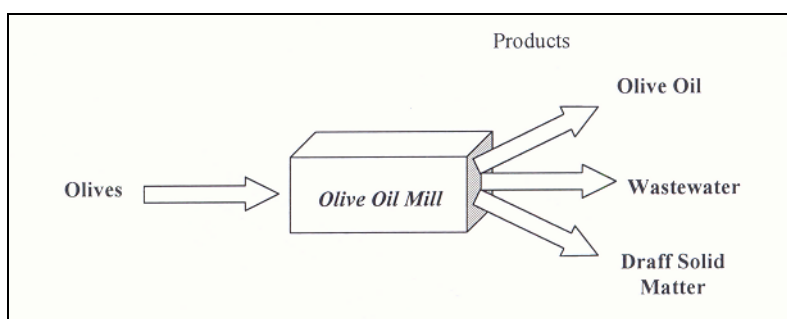
Κρήτη να συνεισφέρει ακόμη περισσότερο στην εγχώρια αλλά και στην παγκόσμια παραγωγή.



Σχήμα 1.2 : Κατανομή παραγωγής λαδιού στους νομούς της Κρήτης

## 1.2 Επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων ελαιουργείων

Το ελαιόλαδο παράγεται σε ελαιοτριβεία όπου γίνεται η επεξεργασία του ελαιοκάρπου. Τα κύρια προϊόντα που προκύπτουν από τη διεργασία είναι : λάδι, στερεό υπόλειμμα και υγρά απόβλητα (σχήμα 1.3). Το στερεό υπόλειμμα υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία στα πυρηνελαιουργεία όπου παράγεται μία μικρή επιπρόσθετη ποσότητα λαδιού. Το τελικό στερεό υπόλειμμα των πυρηνελαιουργείων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμη ύλη για την παραγωγή ενέργειας.



Σχήμα 1.3 : Προϊόντα προκύπτοντα κατά τη διεργασία ελαιοπαραγωγής

Τα υγρά απόβλητα είναι μίγμα του νερού που προστίθεται κατά τη διεργασία, και του νερού και άλλων συστατικών που εξάγονται κατά τη σύνθλιψη του καρπού. Είναι απαραίτητο αυτό το παραπροϊόν να επεξεργαστεί κατάλληλα πριν τη διάθεσή του στο περιβάλλον ώστε να αποφευχθεί η ρύπανση. Οι συνέπειες από τη διάθεση ανεπεξέργαστων αποβλήτων στο περιβάλλον αναμένεται να γίνουν πιο έντονες μελλοντικά αν δε ληφθούν κατάλληλα μέτρα. Αυτό διότι και οι καλλιεργήσιμες εκτάσεις με ελιές αυξάνονται αλλά και τα ελαιοτριβεία γίνονται πιο σύγχρονα και μεγαλύτερης δυναμικότητας με αποτέλεσμα η παραγωγή λαδιού να αυξάνεται και συνεπώς και η ποσότητα των αποβλήτων. Η παραγωγή λαδιού και παραπροϊόντων ανά 100 κιλά ελαιοκάρπου φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 1.1 :** Λάδι και παραπροϊόντα ανά 100 kg ελαιοκάρπου

<b>Λάδι και παραπροϊόντα</b>	<b>Βάρος (kg)</b>
Λάδι	21
Στερεό υπόλειμμα	35 – 45
Υγρό απόβλητο	65 – 175
φύλλα	3 – 5

### **1.2.1 Τύποι, αριθμός και μεγέθη των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα και την Κρήτη**

Τα ελαιοτριβεία μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες σύμφωνα με τη βασική αρχή της διεργασίας εξαγωγής του λαδιού από τον καρπό. Η πρώτη, που είναι η παλαιότερη και θεωρείται ως ο παραδοσιακός τρόπος, είναι τα ελαιοτριβεία πίεσης. Οι πιο μοντέρνες εγκαταστάσεις χρησιμοποιούν τη φυγοκεντρική μέθοδο. Έχει υπολογιστεί ότι στη δεύτερη κατηγορία ανήκει το 83 % του συνόλου των μονάδων.

Στην Κρήτη υπάρχει ένας αξιοσημείωτος αριθμός ελαιοτριβείων. Το Ηράκλειο έρχεται πρώτο έχοντας το 39 % των μονάδων ενώ το υπόλοιπο 61 % μοιράζονται οι άλλοι τρεις νομοί του νησιού. Το αν μία μονάδα θεωρείται μικρή η μεγάλη καθορίζεται από τη δυναμικότητά της. Η μικρότερη παραγωγή λαδιού είναι

τα 800 kg/h και η μέγιστη περίπου 5 tn/h. Το μέσο μέγεθος στην Ελλάδα είναι 2 – 5 tn/h.

### 1.2.2 Παραγόμενα απόβλητα ελαιοτριβείων

Πριν από μερικά χρόνια, ο αριθμός των ελαιοτριβείων ήταν μεγαλύτερος, η δυναμικότητά τους μικρότερη και γι' αυτό η διασπορά των αποβλήτων ήταν καλύτερη κάνοντας έτσι το πρόβλημα της ρύπανσης λιγότερο σοβαρό. Ο Μπαλής (1993) σημειώνει ότι το 1993 υπήρχαν περίπου 2400 ελαιοτριβεία, ενώ δύο δεκαετίες παλαιότερα ο αριθμός τους ήταν 6500.

Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων (ΑΕ) περιέχουν φυτικά συστατικά και είναι καθαρά από παθογόνους οργανισμούς. Επιγραμματικά, τα κύρια χαρακτηριστικά των ΑΕ είναι το υψηλό οργανικό φορτίο, το χαμηλό pH, η φυτοτοξικότητα, η οσμή ελιάς σε σήψη και το έντονο χρώμα. Η μέση σύσταση των ΑΕ δίνεται στον πίνακα 1.2.

**Πίνακας 1.2 :** Μέση σύσταση αποβλήτων ελαιοτριβείων

Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
Νερό	83,2
Ανόργανα	1,8
Οργανικά	15
Λίπη	1
Αζωτούχα συστατικά	2
Σάκχαρα	7,5
Οργανικά οξέα	1,5
Πολυαλκοόλες	1,5
Πεντόζες	1,5

Το ζήτημα λοιπόν της επεξεργασίας των ΑΕ είναι μείζονος σημασίας αφού μέχρι τώρα, παρά το ότι έχουν γίνει αρκετές έρευνες και έχουν στηθεί πολλές πιλοτικές μονάδες, δεν έχει καθιερωθεί κάποια οικονομικά δελεαστική και βιώσιμη λύση. Η λύση στο πρόβλημα φαντάζει ακόμη δυσκολότερη αν συνυπολογιστεί το γεγονός ότι τα ελαιοτριβεία είναι μικρές και αρκετά διεσπαρμένες μονάδες.

Επιπροσθέτως, τα ελαιοτριβεία παράγουν ‘βαρύ’ αγροβιομηχανικό απόβλητο. Ακολούθως παρατίθεται πίνακας με τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων κλασσικού (πίεσης) και τριφασικού ελαιοτριβείου.

**Πίνακας 1.3 :** Χαρακτηριστικά αποβλήτων κλασσικού και σύγχρονου ελαιοτριβείου

		<b>Ελαιοτριβείο πίεσης</b>	<b>Ελαιοτριβείο τριφασικό</b>
COD	(g / L)	120 – 150	45 – 90
BOD <sub>5</sub>	(g / L)	90 – 100	35 – 50
TS	( % )	1 – 20	1 – 20
Οργανικά οξέα	(g / L)	5 – 10	2 – 4
Σάκχαρα	(g / L)	20 – 80	5 – 26
Πολυαλκοόλες	(g / L)	10 – 15	3 – 5
Πολυφαινόλες	(g / L)	10 – 20	1 – 8
Λίπη	(g / L)	0,3 – 10	5 – 23
K	(g / L)	7,2	2,7
Cl <sub>2</sub>	(g / L)	0,3	0,1
SO <sub>3</sub>	(g / L)	3,7	1

### 1.2.3 Περιβαλλοντικές επιδράσεις των ΑΕ

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι τα ΑΕ χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο και πολλές σύνθετες οργανικές ουσίες που προσδίδουν χρώμα στο απόβλητο και είναι εξαιρετικά ανθεκτικές στη βιοαποδόμηση. Οι πιο σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον είναι :

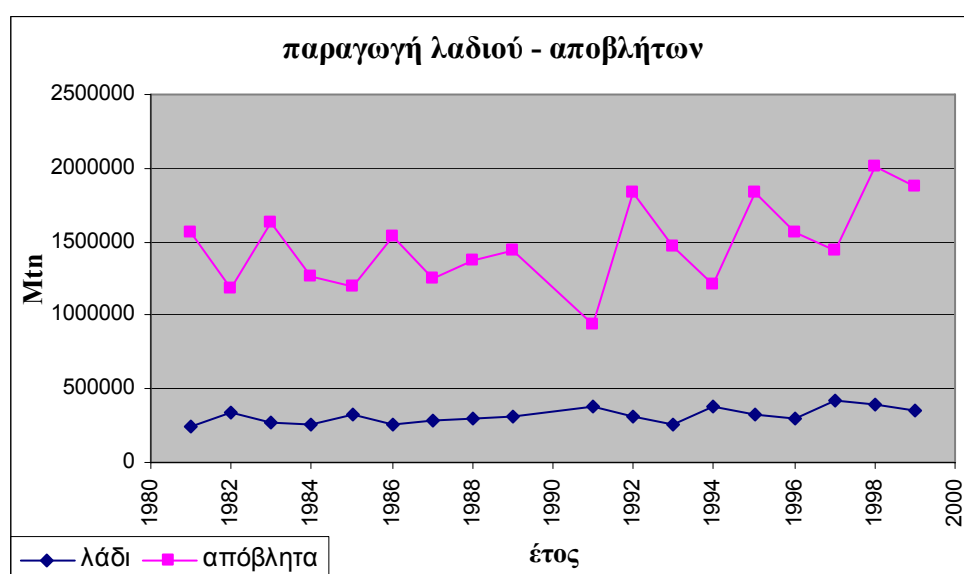
1. Απειλή για τους υδρόβιους οργανισμούς. Τα ΑΕ περιέχουν αξιοσημείωτη ποσότητα ανηγμένων σακχάρων τα οποία αν διατεθούν σε φρέσκα ύδατα προκαλούν την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Η αύξηση αυτή σημαίνει ότι το οξυγόνο που μένει για να μοιραστούν οι υπόλοιποι οργανισμοί μειώνεται. Έτσι διαταράσσεται η ισορροπία όλου του οικοσυστήματος. Η παρουσία μεγάλης ποσότητας θρεπτικών συστατικών στα απόβλητα, προσδίδει ένα τέλειο μέσο για ανάπτυξη και πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών και τελικά μόλυνση των υδάτων.

2. Οσμές. Λόγω της αναερόβιας ζύμωσης των ΑΕ, μεθάνιο και άλλα αέρια πηγάζουν από τις εξατμισοδεξαμενές των ελαιοτριβείων με αποτέλεσμα να υφίστανται έντονη δυσοσμία οι γύρω περιοχές.
3. Αδιαπέραστο φιλμ. Τα λιπίδια των ΑΕ σχηματίζουν στην επιφάνεια των υδάτων ένα αδιαπέραστο από την ηλιακή ακτινοβολία αλλά και το οξυγόνο φιλμ, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ανάπτυξη της βλάστησης στα εδάφη και τελικά να εμφανίζεται και διάβρωση.
4. Χρωματισμός των υδάτων. Οι τανίνες που βρίσκονται στο φλοιό του ελαιοκάρπου, αν και δεν είναι βλαβερές για τον άνθρωπο, τα ζώα και τα φυτά, χρωματίζουν τα νερά καφε-μαύρα.

Είναι φανερό, ότι η δυσκολία στην επεξεργασία των ΑΕ είναι κυρίως το μεγάλο οργανικό φορτίο, το οποίο είναι σε γενικές γραμμές 100 φορές μεγαλύτερο από αυτό των αστικών αποβλήτων.

#### 1.2.4 Ποσότητα παραγόμενων ΑΕ στην Ελλάδα

Για κάθε kg ελαιοκάρπου, παράγονται 1 kg αποβλήτων στα ελαιοτριβεία φυγοκέντρισης και 0,65 kg στα κλασσικά ελαιοτριβεία (πίεσης). Υπολογίζεται ότι το 85 % της συνολικής ποσότητας αποβλήτων παράγεται από μονάδες της πρώτης κατηγορίας. Στο γράφημα 1.4 παρουσιάζεται η παραγωγή λαδιού και αποβλήτων στην Ελλάδα για τα έτη 1981 – 1999.



**Σχήμα 1.4 :** Παραγωγή λαδιού και αποβλήτων για την εικοσαετία 1980 – 2000

Σε όλες τις διεργασίες παραγωγής λαδιού (με πίεση, διφασική και τριφασική φυγοκέντριση), σε κάποιο στάδιο της διαδικασίας χρησιμοποιείται οπωσδήποτε νερό. Το νερό αυτό αναμιγνύεται με συστατικά της ελιάς και αποτελεί εν τέλει το υγρό απόβλητο (ΑΕ). Τα κλασσικού τύπου ελαιοτριβεία παράγουν το πιο βεβαρημένο απόβλητο αφού είναι πολύ συμπυκνωμένο (COD = 100 – 200 g/L). Ανά τόνο ελιάς παράγονται περίπου 400 κιλά αποβλήτων. Αυτού του τύπου οι μονάδες είναι δυναμικότητας 10 – 20 τόνους ελιάς / ημέρα. Οπότε τα απόβλητα στη μέγιστη δυναμικότητα είναι 8 τόνοι / ημέρα. Τα τριφασικά ελαιοτριβεία παράγουν περίπου 750 kg αποβλήτων ανά τόνο ελιάς. Η δυναμικότητα αυτών των μονάδων είναι επίσης 10 – 20 τόνοι / ημέρα, οπότε η ποσότητα των αποβλήτων ανέρχεται σε 15 τόνους / ημέρα στη μέγιστη δυναμικότητα. Παρόλο που εκ πρώτης όψεως όμως φαίνεται ότι οι σύγχρονες μονάδες επιβαρύνουν περισσότερο το περιβάλλον, αυτό τελικά δεν ισχύει γιατί η συγκέντρωση ρύπων στα απόβλητα των κλασσικών ελαιοτριβείων είναι υπερδιπλάσια απ' ότι στα μοντέρνα.

### **1.2.5 Επεξεργασία των ΑΕ**

Η διαδικασία που χρησιμοποιείται στην Ελλάδα για την επεξεργασία των ΑΕ, είναι η συγκέντρωση τους σε μεγάλους λάκκους και η φυσική τους εξάτμιση. Συμβαίνει ακόμη το δυσάρεστο γεγονός, σε αρκετές περιπτώσεις να διατίθενται απευθείας σε επιφανειακά νερά χωρίς καμία πρότερη επεξεργασία, προκαλώντας ανεπανόρθωτες βλάβες στο περιβάλλον. Ακόμη όμως και με το νόμιμο τρόπο διαχείρισης των αποβλήτων στις εξατμισοδεξαμενές, δημιουργείται ρύπανση αφού οι δεξαμενές δεν είναι στεγανές (απλοί χωμάτινοι λάκκοι χωρίς μπετόν ή αδιαπέρατη μεμβράνη) με αποτέλεσμα τα στραγγίσματα να περνούν στον υδροφόρο ορίζοντα.

Πολλές μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί για την επεξεργασία των ΑΕ, βασισμένες σε βιολογικές, χημικές και φυσικές διεργασίες. Η μεγάλη ποικιλία ρυπαντών στα απόβλητα αυτά, απαιτεί συνδυασμό τεχνολογιών ώστε να αντιμετωπιστεί αποτελεσματικά το πρόβλημα. Οι περισσότερες διεργασίες έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να μειώνουν το οργανικό φορτίο και τη μάζα.

### **1.2.5.1 Εξατμισοδεξαμενές**

Η μέθοδος βασίζεται στην εξάτμιση του νερού των αποβλήτων ώστε να μειωθεί ο όγκος και να γίνει δυνατή η διαχείριση της λάσπης. Είναι προφανές, ότι υπάρχει άμεση εξάρτηση από τις κλιματικές συνθήκες και από τη διαθέσιμη έκταση γης. Ακόμη, το έδαφος πρέπει να μην είναι βραχώδες ώστε να είναι εφικτή η εκσκαφή και να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στη στεγανοποίηση. Για να μην υπάρχει υπερχειλίση σε περίπτωση έντονης βροχόπτωσης, η δεξαμενή μπορεί να είναι καλυπτόμενη, πράγμα που ανεβάζει ασφαλώς το κόστος.

Σύμφωνα με πειραματικές εργασίες, η βέλτιστη μείωση στο οργανικό φορτίο επιτυγχάνεται μετά από 3,5 μήνες σε δεξαμενές όπου το ύψος των αποβλήτων είναι 1,2 – 1,5 m. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μπορεί να βελτιωθεί με την προσθήκη CaO μέχρι να προκληθεί ιζηματοποίηση και περιορισμός των οσμών.

### **1.2.5.2 Αναερόβια μέθοδος επεξεργασίας**

Η αναερόβια διεργασία βασίζεται στην αναερόβια χώνευση. Το μεγάλο μειονέκτημα είναι το μεγάλο πάγιο κόστος. Υπάρχει όμως το πλεονέκτημα ότι είναι δυνατή η ανάκτηση ενέργειας από το παραγόμενο βιοαέριο. Για να είναι οικονομικά βιώσιμη η μέθοδος πρέπει να γίνει ενδελεχής μελέτη. Πρέπει να δοθεί προσοχή στα οικονομικά οφέλη από τα παραπροϊόντα της χώνευσης και ιδιαίτερα το βιοαέριο και τη λάσπη. Ανάλογα με το μέγεθος της μονάδας επεξεργασίας, το βιοαέριο θα μπορούσε να διατεθεί και εμπορικά. Ακόμη, η παραγόμενη λάσπη είναι πολύ σταθερή και μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε λίπασμα. Η όλη διεργασία μπορεί να λάβει χώρα σε δεξαμενές εξάτμισης.

Η μέθοδος ενδείκνυται περισσότερο για χώρες με τροπικό ή υποτροπικό κλίμα όπου οι συνθήκες είναι πιο ευνοϊκές απ' ότι στις χώρες της κεντρικής Ευρώπης.

### **1.2.5.3 Αερόβια βιολογική επεξεργασία**

Στην αερόβια επεξεργασία ΑΕ, οι φυσικές διαδικασίες καθαρισμού που λαμβάνουν χώρα στα ποτάμια, αντιγράφονται με βελτιστοποιημένες τεχνικές συνθήκες. Λόγω των οξειδωτικών διαδικασιών αποδόμησης, απαιτείται οξυγόνο για αυτού του τύπου την επεξεργασία. Οι ανάγκες σε οξυγόνο έχουν να κάνουν με το

οργανικό φορτίο των αποβλήτων. Η αερόβια διεργασία πετυχαίνει μόνο όταν το φορτίο είναι χαμηλό, της τάξης του 1 gr/L COD.

Η εν λόγω μέθοδος – που κυρίως χρησιμοποιείται για τα αστικά απόβλητα – μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση των ΑΕ μετά από κάποια προεπεξεργασία. Είναι ακόμη απαραίτητη όταν η εκροή πρόκειται να διοχετευθεί σε ευαίσθητο αποδέκτη ή για άρδευση. Η μέθοδος τέλος, χαρακτηρίζεται από υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος, καθώς και από δαπανηρή συντήρηση.

#### **1.2.5.4 Χημική επεξεργασία**

Η χημική επεξεργασία, περιλαμβάνει κυρίως ασβέστη,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , και προσθήκη κροκιδωτικών ώστε να επιτευχθεί καθίζηση των αιωρούμενων στερεών και αύξηση του pH. Το κόστος των χημικών και η μεγάλη ποσότητα της παραγόμενης λάσπης είναι τα κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου.

#### **1.2.5.5 Φιλτράρισμα (ultrafiltration, membrane filtration)**

Στο φιλτράρισμα, τα σωματίδια και το υγρό διαχωρίζονται ως αποτέλεσμα της διαφοράς πίεσης στις δύο πλευρές του φίλτρου, γεγονός που προκαλεί τη μεταφορά νερού διαμέσω του φίλτρου. Οι διεργασίες φιλτραρίσματος χρησιμοποιούνται για να επιτευχθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απομάκρυνση στερεών από τα ΑΕ. Το κύριο μειονέκτημα είναι ο περιορισμός που τίθεται από το συντελεστή συμπύκνωσης. Μπορεί να συμπυκνώσει τα απόβλητα λιγότερο απ' ό,τι οι διεργασίες απόσταξης και τα προϊόντα πρέπει να επεξεργαστούν επιπλέον πριν τη διάθεση τους. Τα προϊόντα είναι αφ' ενός το υπόλειμμα (παχύρρευστο υγρό χωρίς κάποια αξία) και το διήθημα το οποίο έχει COD αρκετά υψηλότερο από τα νόμιμα επίπεδα για απευθείας διάθεση σε αποδέκτες.

#### **1.2.5.6 Ιζηματοποίηση - Θρόμβωση**

Στην ιζηματοποίηση γίνεται μετασχηματισμός των υδατοδιαλυτών συστατικών των ΑΕ σε αδιάλυτη μορφή μέσω κάποιας αντίδρασης. Στη θρόμβωση δεν υπάρχει τέτοιος μετασχηματισμός. Και οι δύο παρεμφερείς μέθοδοι δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές γιατί τα περισσότερα οργανικά, όπως τα σάκχαρα και



πτητικά οξέα, είναι δύσκολο να καθιζήσουν. Η μέθοδος όμως μπορεί να εφαρμοστεί σε προχωρημένο στάδιο της επεξεργασίας για να απομακρυνθούν εναπομείναντες ρυπαντές και στερεά μετά τη βιολογική προεπεξεργασία.

#### **1.2.5.7 Προσρόφηση**

Στην προσρόφηση, λαμβάνει χώρα ‘πρόσδεση’ αδιάλυτων συστατικών στην επιφάνεια κάποιων στερεών σωματιδίων. Μεταξύ 60 και 80 % του οργανικού φορτίου μπορεί να προσροφηθεί από ενεργό άνθρακα. Τα μειονεκτήματα είναι ότι τα ΑΕ πρέπει να επεξεργαστούν προηγουμένως σε δεξαμενή ενεργού ιλύος και ότι ο ενεργός άνθρακας δε μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί.

#### **1.2.5.8 Άλλες μέθοδοι**

Υπάρχουν και κάποιες άλλες μέθοδοι επεξεργασίας όπως αντίστροφη όσμωση, θερμική αποδόμηση, ηλεκτρόλυση και επεξεργασία σε τεχνητές εκτάσεις υψηλής υγρασίας. Οι μέθοδοι όμως αυτές βρίσκονται ακόμα σε πειραματικό στάδιο και δεν έχουν εφαρμοστεί ευρέως όπως οι προαναφερθείσες.

### **1.2.6 Πρακτικές διάθεσης των ΑΕ**

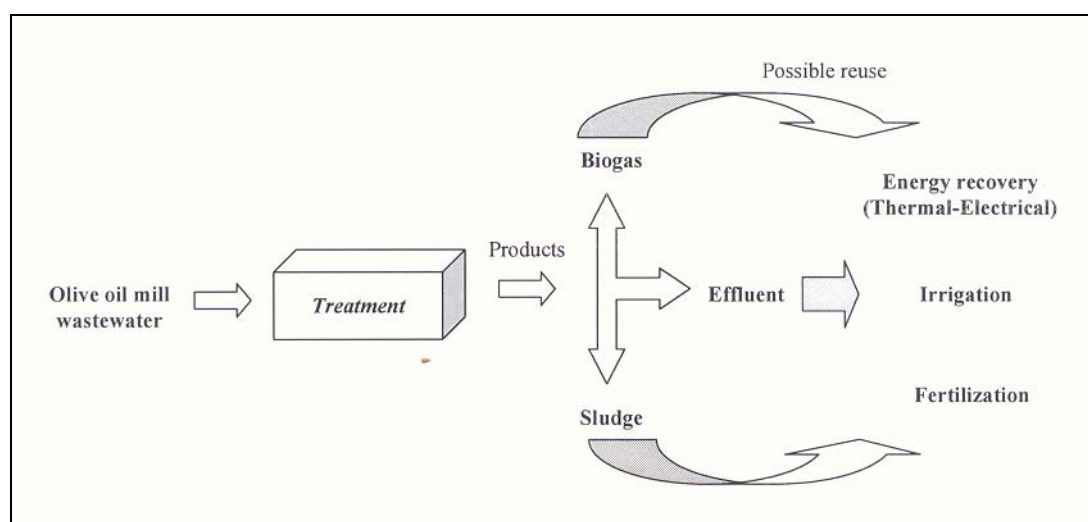
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα ΑΕ προκαλούν σημαντική επιβάρυνση στο περιβάλλον αν διατεθούν ανεπεξέργαστα. Από σχετική έρευνα, προκύπτει ότι η διάθεση των αποβλήτων αυτών γίνεται κυρίως σε μεγάλα ποτάμια ή ρέματα (64 %). Οι ρύποι, αναμειγνύομενοι με το νερό του ποταμιού, εκβάλλονται στη θάλασσα. Όταν δεν υπάρχει ποτάμι κοντά στη μονάδα, τα ΑΕ αποτίθενται στο έδαφος (20 %). Άλλοι τρόποι απόρριψης είναι απ’ ευθείας στη θάλασσα, αποθήκευση σε σηπτικές δεξαμενές και διοχέτευση στο αποχετευτικό σύστημα.

Σε κάθε περίπτωση, όταν τα απόβλητα αναμιγνύονται με φρέσκα νερά, οι επιπτώσεις στη χλωρίδα και στα υδάτινα οικοσυστήματα είναι σοβαρές. Δημιουργούνται συνθήκες έλλειψης οξυγόνου για τους υδρόβιους οργανισμούς, ή ακόμη παράγονται τοξικά παραπροϊόντα για ζώα και φυτά. Ακόμη, το έδαφος επιβαρύνεται σημαντικά και εμφανίζεται φυτοτοξικότητα, ειδικά στα φυτά που

βρίσκονται στο στάδιο της ανάπτυξης. Έτσι, οι επιπτώσεις είναι περιβαλλοντικές, αισθητικές αλλά και οικονομικές.

### 1.2.7 Προϊόντα παραγόμενα κατά την επεξεργασία των ΑΕ και δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης

Η επεξεργασία των ΑΕ δίνει κυρίως τρία προϊόντα : την εκροή (υγρό), τη λάσπη (στερεό) και το βιοαέριο (αέριο). Ανάλογα με τη μέθοδο που θα εφαρμοστεί, τα προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποικιλοτρόπως. Το υγρό, μπορεί να διατεθεί για άρδευση καλλιεργειών, η λάσπη να μετατραπεί σε λίπασμα (περιέχει μεγάλη ποσότητα αζώτου) και το αέριο για θέρμανση ή για ηλεκτροπαραγωγή μετά την εγκατάσταση κατάλληλου εξοπλισμού. Στο σχήμα 1.5 δίνεται παραστατικά η πορεία παραγωγής εμπορικά χρήσιμων προϊόντων από τα ΑΕ.



Σχήμα 1.5 : Παραγωγή εμπορικά χρήσιμων προϊόντων από τα ΑΕ

#### 1.2.7.1 Άρδευση

Η άρδευση με επεξεργασμένα αστικά απόβλητα είναι ευρέως διαδεδομένη σε πολλές χώρες (ΗΠΑ, Ισραήλ, Κύπρος). Η άρδευση όμως με επεξεργασμένα ΑΕ δεν έχει βρει μεγάλη εφαρμογή, γιατί η περιεκτικότητα, ακόμη και των επεξεργασμένων ΑΕ, σε οργανικά, είναι σχετικά υψηλή με αποτέλεσμα πολλές καλλιέργειες να μην είναι δεκτικές σε τέτοιας ποιότητας νερό. Παρ' όλ' αυτά, η απουσία βαρέων

μετάλλων (που υπάρχουν στα αστικά απόβλητα) είναι ένα πλεονέκτημα. Ακόμη, η υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο είναι ευεργετική για τις καλλιέργειες. Φαίνεται πάντως, ότι η χρήση για άρδευση είναι η πιο εφικτή λύση επαναχρησιμοποίησης των εκροών των ελαιοτριβείων.

#### **1.2.7.2 Λιπασματοποίηση**

Με κατάλληλη επεξεργασία (κομποστοποίηση) της λάσπης των ΑΕ, μπορεί να παραχθεί λίπασμα πολύ καλής ποιότητας. Σε πολλές χώρες γίνεται κομποστοποίηση της λάσπης αστικών και αγροβιομηχανικών αποβλήτων, και η όλη διαδικασία μπορεί να είναι εξαιρετικά επικερδής. Το κομπόστ είναι ένα πολύ φθινό λίπασμα. Βέβαια, σε πολλές καλλιέργειες δεν είναι δυνατή η ανάπτυξη της σποράς μόνο με την εφαρμογή κομπόστ (*Βλυσίδης, εφαρμογή σε τομάτες*). Ωστόσο είναι δυνατή η ανάμιξη του κομπόστ με το χώμα ώστε να βελτιωθεί η ποιότητα του εδάφους. Έχουν προταθεί και άλλες χρήσεις της λάσπης, όπως καύση για παραγωγή ενέργειας ή κατασκευή κάποιων δομικών υλικών, αλλά η πιο εφικτή φαίνεται να είναι η λιπασματοποίηση.

#### **1.2.7.3 Ανάκτηση ενέργειας**

Το βιοαέριο που παράγεται από αναερόβια χώνευση, είναι πλούσιο σε μεθάνιο και πολύ εύφλεκτο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή θερμότητας. Ακόμη, με την εγκατάσταση κατάλληλου εξοπλισμού μπορεί να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια. Αν και η ιδέα ανάκτησης ενέργειας προβάλλει ελκυστική λόγω του υψηλού οργανικού περιεχομένου του αερίου, είναι αναγκαία μια προσεκτική μελέτη σκοπιμότητας για να υπολογιστεί αν σε βάθος χρόνου θα αποβεί κερδοφόρα η επένδυση.

Στη χώρα μας υπάρχουν τέτοιες πιλοτικές μονάδες. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι μία πρώτη είναι εγκατεστημένη στην περιοχή των Χανίων, ενώ μία δεύτερη εγκαταστάθηκε το 1993 στα Καλύβια Αττικής.

## **2. Κροκίδωση – Συσσωμάτωση**

### **2.1 Γενικά**

Η κροκίδωση και η συσσωμάτωση είναι από τις πιο σημαντικές διεργασίες επεξεργασίας των αποβλήτων και απαιτούν το συνδυασμό φυσικών και χημικών φαινομένων για την παραγωγή νερού κατάλληλου για χρήση από τον άνθρωπο. Ουσιαστικά είναι τεχνικές επεξεργασίας των αποβλήτων για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών μικρού μεγέθους (μικρότερα από 10 μm). Βασικός σκοπός των διεργασιών κροκίδωση-συσσωμάτωση, είναι η συνένωση μικρών σωματιδίων σε μεγαλύτερα, τα οποία απομακρύνονται στη συνέχεια από το νερό με καθίζηση ή επίπλευση ή διήθηση. Συνεισφέρουν δε ουσιαστικά στον αποτελεσματικό καθαρισμό του νερού και των αποβλήτων με χαμηλό κόστος επεξεργασίας.

### **2.2 Συστήματα διασποράς στο νερό**

Το νερό αποτελεί το μέσο σταθερών συστημάτων διασποράς, όπως τα κολλοειδή και τα αιωρήματα. Στη συνέχεια εξετάζεται η σταθερότητα και οι τρόποι αποσταθεροποίησης των συστημάτων αυτών διασποράς.

#### **2.2.1 Φύση και κατάσταση διασποράς των σωματιδίων στο νερό**

Τα σωματίδια στα απόβλητα διαφέρουν σημαντικά τόσο στην προέλευση, όσο στη συγκέντρωση και στο μέγεθος. Διακρίνονται στα κολλοειδή σωματίδια (5 nm - 1 μm) και στα αιωρούμενα σωματίδια (>5 μm). Τα σωματίδια τα οποία είναι μικρότερα από 5 nm θεωρούνται ότι είναι διαλυμένα.

#### **2.2.2 Σταθερότητα συστημάτων διασποράς σωματιδίων στο νερό**

Τα σωματίδια ανάλογα με τη φύση της διεπιφάνειας στερεού – υγρού διακρίνονται σε υδρόφοβα και υδρόφιλα. Τα υδρόφοβα παρουσιάζουν μία εμφανή διεπιφάνεια στερεού – υγρού και εμφανίζουν ελάχιστη συνάφεια με τα μόρια του

νερού. Τα σωματίδια αυτά είναι θερμοδυναμικά και ενεργειακά ασταθή και θρομβώνονται μη αντιστρεπτά. Είναι κυρίως ανόργανης προέλευσης και περιλαμβάνουν αργίλους, μη ενυδατωμένα μεταλλικά οξείδια, μικροοργανισμούς και ουσιαστικά όλα τα στερεά σωματίδια που υπάρχουν στο φυσικό νερό. Μερικά σωματίδια, όπως τα ενυδατωμένα μεταλλικά οξείδια (οξείδια σιδήρου ή αργιλίου), το διοξείδιο του πυριτίου και οι ίνες αμιάντου, εμφανίζουν υδρόφιλες ιδιότητες επειδή "συνδέονται" στην επιφάνειά τους μόρια νερού. Στην επεξεργασία των αποβλήτων, η κροκίδωση χρησιμοποιείται για να αυξήσει το ρυθμό με τον οποίο συσσωματώνονται τα σωματίδια, δηλαδή για να μετατρέψει ένα σταθερό αιώρημα σε ασταθές.

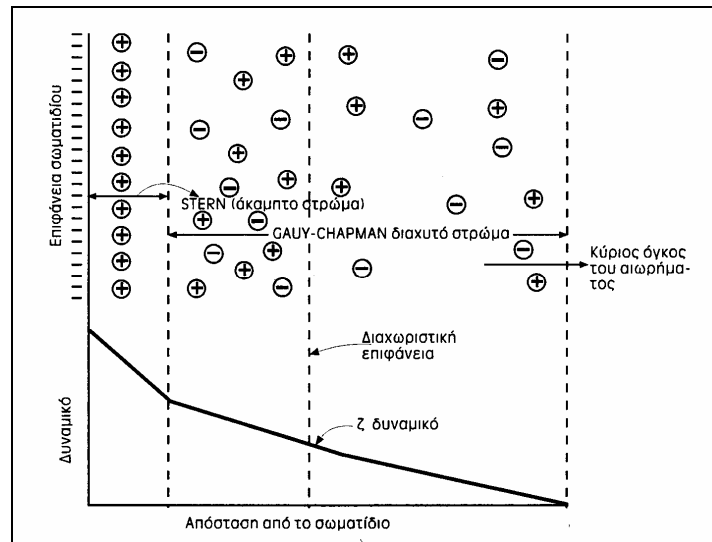
Τα υδρόφιλα σωματίδια δεν εμφανίζουν κάποιο χαρακτηριστικό σύνορο φάσεων και είναι θερμοδυναμικά και ενεργειακά σταθερά. Είναι οργανικής συνήθως προέλευσης και κυρίως διαλύματα μακρομορίων οργανικών ενώσεων, όπως απορρυπαντικά, αμυλώδεις ουσίες, μεγάλα πολυμερή, βιοκολλοειδή (χουμικά και φουλβικά οξέα, ιοί), καθώς επίσης αιωρούμενοι νεκροί ή ζωντανοί μικροοργανισμοί, όπως τα βακτήρια και τα άλγη. Επειδή τα βιοκολλοειδή συνήθως προσκολλώνται στην επιφάνεια ανόργανων σωματιδίων, τα σωματίδια αυτά των νερών εμφανίζουν συχνά ετερογενείς επιφανειακές ιδιότητες.

### 2.2.3 Προέλευση της διπλοστοιβάδας

Όταν τα σωματίδια διασπείρονται στο νερό, συσσωρεύονται στην επιφάνειά τους ιόντα αντίθετου φορτίου, ώστε να υπάρξει ηλεκτρική ουδετερότητα. Αυτή η συσσώρευση των ιόντων εμποδίζεται από την τάση των ιόντων να διαχυθούν στη διεύθυνση όπου μειώνεται η συγκέντρωση (νόμος του Fick). Αυτές οι δύο αντίθετες δυνάμεις, ηλεκτροστατική άπωση και διάχυση, παράγουν ένα διαχεόμενο σύννεφο ιόντων, το οποίο περιβάλλει τα σωματίδια, επεκτείνεται έως και 300 nm προς το διάλυμα και είναι γνωστό σαν ηλεκτρική διπλοστοιβάδα.

Η δομή της διπλοστοιβάδας φαίνεται στο σχήμα 2.1. Εξαιτίας της περίσσειας κατιόντων κοντά στην επιφάνεια εμφανίζεται μία ηλεκτρική διαφορά δυναμικού, η οποία μειώνεται εκθετικά με την απόσταση από την επιφάνεια έχοντας μία μέγιστη τιμή στην επιφάνεια του σωματιδίου (σχήμα 2.1). Η διπλοστοιβάδα αποτελείται από δύο κυρίως περιοχές, μία εσωτερική στοιβάδα όπου συναντώνται προσροφημένα

μόρια και μία εξωτερική στοιβάδα των αντίθετα φορτισμένων σωματιδίων, τα οποία ονομάζονται αντιόντα. Η εσωτερική στοιβάδα ή στοιβάδα Stern, έχει πάχος περίπου 5 nm.



**Σχήμα : 2.1** Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού

Όταν ένα σωματίδιο κινείται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, κάποια μόρια νερού κοντά στην επιφάνεια του σωματιδίου κινούνται μαζί με αυτό, οπότε παρατηρείται η δημιουργία ενός επιπέδου διάτμησης. Το ηλεκτρικό δυναμικό ανάμεσα στο επίπεδο διάτμησης και στον κύριο όγκο του διαλύματος, το οποίο μπορεί να προσδιοριστεί με μετρήσεις ηλεκτροφόρησης, δηλαδή με μέτρηση του ρυθμού της κίνησης των σωματιδίων σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, ονομάζεται δυναμικό ζήτα (ζ-δυναμικό).

### 2.3 Αποσταθεροποίηση συστημάτων διασποράς

Η ελεύθερη ενέργεια των σωματιδίων διασποράς είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της ουσίας που προήλθαν. Συνεπώς η κατακρήμνισή τους είναι φυσική εξέλιξη που επέρχεται μέσα από τη κίνηση Brown. Ωστόσο η φυσική καταστροφή

αυτού του είδους των συστημάτων διασποράς γίνεται βραδύτατα (πίνακας 2.1) και οι τεχνικές επεξεργασίας έχουν ως στόχο την επιτάχυνσή του.

**Πίνακας 2.1 :** Χαρακτηριστικά καθίζησης αιωρούμενων σωματιδίων

Υλικό	Μέγεθος, $\mu\text{m}$	Χρόνος καθίζησης,(για 1m)
Χαλαζίας	10000	1 s
	1000	10 s
	100	125 s
Ίλύς	10	108 min
Βακτήρια	1	180 hr
Κολλοειδή	0,1	755 d

### 2.3.1 Μηχανισμοί αποσταθεροποίησης

Η αποτελεσματική απομάκρυνση των κολλοειδών και διεσπαρμένων σωματιδίων από τα απόβλητα, εξαρτάται από τη μείωση της σταθερότητάς τους. Μηχανισμοί αποσταθεροποίησης, οι οποίοι οδηγούν στη σωματιδιακή αποσταθεροποίηση ή κροκίδωσή τους, είναι η συμπίεση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, ηλεκτροστατική έλξη, σχηματισμός εσωτερικών μοριακών γεφυρών και παγίδευση σωματιδίων ή σάρωση θρόμβων.

#### 2.3.1.1 Συμπίεση ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας

Είναι γνωστό ότι αύξηση της ιονικής ισχύος οδηγεί στη συμπίεση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας προκαλώντας μια μείωση στο πάχος της. Επίσης είναι πειραματικά αποδεδειγμένο (Kruyt, 1952) ότι όταν το ζ-δυναμικό μεταβάλλεται κατά  $\pm 20 \text{ mV}$ , είναι πιθανόν να συμβεί ταχεία κροκίδωση. Η μείωση του ζ-δυναμικού, επιτρέπει την προσέγγιση των υδρόφοβων σωματιδίων, έτσι ώστε ελκτικές δυνάμεις κυρίως London - Van der Waals μοριακής προέλευσης να οδηγήσουν σε αποτελεσματικές συγκρούσεις. Ωστόσο, το τελικό αποτέλεσμα ποικίλλει στα διάφορα συστήματα διασποράς. Ο αριθμός των ιόντων, ο οποίος προκαλεί αυτήν την ταχεία

κροκίδωση, ονομάζεται Κρίσιμη Συγκέντρωση Κροκίδωσης, ΚΣΚ, (Critical Coagulation Concentration) και εξαρτάται από το είδος των σωματιδίων, καθώς επίσης και από το είδος των διαλυμένων ιόντων.

Τα μοντέλα της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας προβλέπουν για υδρόφοβα σωματίδια ότι η τιμή της ΚΣΚ είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την έκτη δύναμη του φορτίου του ιόντος (νόμος Schulze-Hardy). Επομένως, οι τιμές της ΚΣΚ για μονοσθενή, δισθενή και τρισθενή ιόντα παρουσιάζουν την εξής αναλογία (Kruyt, 1952):  $1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6}$  με τις συγκεντρώσεις σε meq/L. Για παράδειγμα, αν 3000 mg/L NaCl προκαλούν ταχεία κροκίδωση ενός υδρόφοβου συστήματος διασποράς σωματιδίων, τότε τα ίδια αποτελέσματα μπορούν να επιτευχθούν με 44 mg/L CaCl<sub>2</sub>.

### 2.3.1.2 Ηλεκτροστατική έλξη

Τα σωματίδια μπορούν επίσης να αποσταθεροποιηθούν εξαιτίας ηλεκτροστατικής έλξης, η οποία εμφανίζεται όταν δύο επιφάνειες είναι αντίθετα φορτισμένες. Η δράση αυτή ενισχύεται με την προσρόφηση στην επιφάνεια συγκεκριμένων ιόντων. Πολλά σωματίδια που συναντώνται στα απόβλητα παρουσιάζουν επιφανειακό φορτίο, το οποίο εξαρτάται από το pH του διαλύματος και το οποίο μπορεί να είναι θετικό ή αρνητικό. Η τιμή pH που αντιστοιχεί σε μηδενικό επιφανειακό φορτίο ονομάζεται Σημείο Μηδενικού Φορτίου, ΣΜΦ, (Zero Point of Charge). Όταν η τιμή του pH είναι μεγαλύτερη από τη τιμή του ΣΜΦ, το επιφανειακό φορτίο είναι αρνητικό (ανιονικό), ενώ όταν είναι μικρότερη από το ΣΜΦ, το φορτίο είναι θετικό. Στον Πίνακα 2.2 βλέπουμε ότι οι άργιλοι, η πυριτία και πολλά οργανικά υλικά εμφανίζονται αρνητικά φορτισμένα σε ουδέτερο pH. Έτσι, η μείωση του επιφανειακού φορτίου με αλλαγή του pH ή με προσρόφηση ιόντων, μπορεί να οδηγήσει σε εξουδετέρωση του φορτίου και αποσταθεροποίηση των σωματιδίων.



**Πίνακας 2.2 :** Τιμές του σημείου μηδενικού φορτίου διαφόρων ανόργανων και οργανικών συστατικών που απαντούν στα φυσικά νερά (Montgomery, 1985)

Συστατικό	pH <sub>ΣΜΦ</sub>
<i>ΑΝΟΡΓΑΝΑ (υδρόφοβα)</i>	
Al(OH) <sub>3</sub>	7,5-8,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,1
Fe(OH) <sub>3</sub>	8,5
<b>MgO</b>	12,4
MnO <sub>2</sub>	2-4,5
SiO <sub>2</sub>	2-3,5
<i>Άργιλοι</i>	
Καολίνης	3,3-4,6
Μοντμοριλλονίτης	2,5
Αμίαντος (χρυσοτίλης)	10-12
CaCO <sub>3</sub>	8-9
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	6-7
FePO <sub>4</sub>	3
AlPO <sub>4</sub>	4
<i>ΟΡΓΑΝΙΚΑ (υδρόφιλα)</i>	
Άλγη	3-5
Βακτήρια	2-4
Χουμικά οξέα	3
Σταγόνες ελαίου	2-5

### 2.3.1.3 Παγίδευση σωματιδίων (σάρωση θρόμβων)

Στην επεξεργασία των αποβλήτων είναι γνωστό ότι δεν εφαρμόζεται η αποσταθεροποίηση των διασπαρμένων σωματιδίων με ιόντα νατρίου ή ασβεστίου. Συνήθως χρησιμοποιούνται διαλυτά κατιόντα, όπως το αργίλιο και ο σίδηρος, τα οποία υδρολύονται και σχηματίζουν ένα αδιάλυτο ίζημα, μειώνοντας με τον τρόπο αυτό την υπολειμματική συγκέντρωσή τους στο επεξεργαζόμενο απόβλητο. Αυτός ο τύπος αποσταθεροποίησης των συστημάτων διασποράς ονομάζεται μηχανισμός παγίδευσης (*Stumm and O' Melia, 1968*), κατά τον οποίο διασπαρμένα σωματίδια

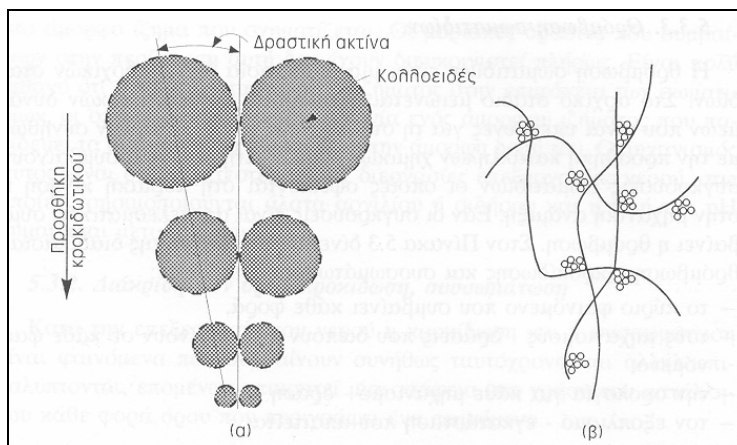
παγιδεύονται στο άμορφο ίζημα που σχηματίζεται. Οι μοριακές δράσεις που συμβαίνουν στην περίπτωση αυτή δεν έχουν διευκρινιστεί πλήρως. Είναι πολύ πιθανό ότι σχηματίζονται πυρήνες ιζήματος στην επιφάνεια των σωματιδίων, οι οποίοι βοηθούν τη δημιουργία ενός άμορφου ιζήματος που παγιδεύει τα διασπαρμένα σωματίδια στην άμορφη δομή του. Ο μηχανισμός αυτός είναι ο επικρατέστερος στις διεργασίες επεξεργασίας νερού και αποβλήτων, στις οποίες χρησιμοποιούνται άλατα αργιλίου ή σιδήρου και η τιμή του pH κυμαίνεται μεταξύ 6 και 8.

### **2.3.2 Διάκριση των όρων κροκίδωση, συσσωμάτωση**

Κατά την επεξεργασία του νερού η κροκίδωση και η συσσωμάτωση είναι φαινόμενα που συμβαίνουν συνήθως ταυτόχρονα και αλληλοεπικαλύπτονται, επομένως επικρατεί μια ασάφεια στη χρήση του κατάλληλου κάθε φορά όρου που περιγράφει ένα φαινόμενο. Κατά την πρόταση του La Mer (1964), οι όροι κροκίδωση (coagulation) και συσσωμάτωση (flocculation) χρησιμοποιούνται για δύο διαφορετικούς μηχανισμούς αντιδράσεων, που κάθε μία μόνη ή και οι δύο μαζί συμβάλλουν στο σχηματισμό θρόμβων, διαφέρουν όμως καθαρά μεταξύ τους στην έκβαση. Έτσι, ο μηχανισμός της κροκίδωσης αναφέρεται όταν συμβαίνει μείωση των απωστικών δυνάμεων των ομώνυμα φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων και ο μηχανισμός της συσσωμάτωσης όταν με τη σύνδεση των κολλοειδών σωματιδίων σχηματίζονται ορατοί θρόμβοι (σχήμα 2.2). Αυτή η αλληλεπικάλυψη των δυο εννοιών και φαινομένων κάνει πρακτικά αδύνατη τη διάκρισή τους με το τρόπο που προτείνει ο La Mer, αν και η διάκριση που κάνει είναι φυσικά και χημικά ορθή.

Ο Hahn (1966) προτείνει μία άλλη διάκριση, η οποία απορρέει από την κινητική της συσσωμάτωσης. Κατά το Hahn σαν συσσωμάτωση εννοείται ο σχηματισμός ορατών θρόμβων. Προϋπόθεση για το σχηματισμό θρόμβων είναι πρώτα η άρση της σταθερότητας του κολλοειδούς και ύστερα η πραγματοποίηση συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό θρόμβων. Έτσι, στη δράση για την άρση της σταθερότητας του κολλοειδούς υπάγεται όχι μόνο η κροκίδωση αλλά και οι πρωτογενείς αντιδράσεις συσσωμάτωσης. Η διάκριση αυτή του Hahn ανταποκρίνεται ορθότερα στη γενική παρατήρηση του τρόπου που χωρεί ο σχηματισμός των θρόμβων. Δε γίνεται λόγος για κροκίδωση ή συσσωμάτωση, αλλά

για άρση της σταθερότητας των κολλοειδών και συνένωση των σωματιδίων μεταξύ τους για σχηματισμό θρόμβων. Με τον όρο θρόμβωση εννοείται συνήθως ο συνδυασμός της κροκίδωσης και συσσωμάτωσης



**Σχήμα 2.2 :** Σχηματική παράσταση α) Κροκίδωσης και β) Συσσωμάτωσης (Kemmer, 1988)

### 2.3.3 Θρόμβωση σωματιδίων

Η θρόμβωση σωματιδίων είναι μια διαδικασία δύο διαδοχικών σταδίων. Στο αρχικό στάδιο μειώνεται η επίδραση των εσωτερικών δυνάμεων που είναι υπεύθυνες για τη σταθερότητα των σωματιδίων συνήθως με την προσθήκη κατάλληλων χημικών ουσιών. Στη συνέχεια συμβαίνουν συγκρούσεις σωματιδίων οι οποίες οφείλονται στη μοριακή κίνηση ή στην μηχανική ανάμιξη. Εάν οι συγκρούσεις είναι αποτελεσματικές, συμβαίνει η θρόμβωση. Στον πίνακα 2.3 δίνεται μια σύνοψη της διαδικασίας θρόμβωσης (κροκίδωσης και συσσωμάτωσης) σχετικά με:

- το κύριο φαινόμενο που συμβαίνει κάθε φορά,
- τους μηχανισμούς - δράσεις που διέπουν ή συμβαίνουν σε κάθε φαινόμενο,
- την ορολογία για κάθε μηχανισμό - δράση και
- τον εξοπλισμό - εγκατάσταση που απαιτείται.

**Πίνακας 2.3 :** Συνοπτική περιγραφή διεργασίας θρόμβωσης

Φαινόμενο	Μηχανισμός-Δράση	Ορολογία
Προσθήκη κροκιδωτικού	Αντίδραση κροκιδωτικού με υποκαταστάτες ( $\text{OH}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ), υδρόλυση, πολυμερισμός, σχηματισμός συμπλόκων.	Ταχεία ανάμιξη
Αποσταθεροποίηση σωματιδίων	Συμπίεση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας με ουδέτερους ηλεκτρολύτες. Ουδετεροποίηση φορτίου με απορρόφηση φορτισμένων σωματιδίων. Ελάττωση δυναμικού επιφάνειας και σχηματισμός εσωτερικών μοριακών γεφυρών. Καθίζηση κροκιδωμάτων και παγίδευση (σάρωση θρόμβων) σωματιδίων.	Κροκίδωση (coagulation)
Συνένωση σωματιδίων	α) Τυχαίες συγκρούσεις εξαιτίας θερμικής κίνησης των μορίων του νερού και διάχυσης ( $d < 1\mu$ ). β) Συγκρούσεις εξαιτίας της διαφορικής ταχύτητας των σωματιδίων που επιτυγχάνονται με ανάμιξη ( $d > 1\mu$ ).	Συσσωμάτωση (flocculation) α) Περικινητική β) Ορθοκινητική

Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την αποσταθεροποίηση των σωματιδίων ονομάζονται κροκιδωτικά. Ο ηλεκτρομηχανολογικός εξοπλισμός πρέπει να σχεδιάζεται ώστε να υπάρχει κατάλληλη προετοιμασία των κροκιδωτικών πριν την προσθήκη τους. Το κροκιδωτικό στη συνέχεια εισέρχεται στην προς επεξεργασία παροχή με τη βοήθεια μιας διάταξης ανάμιξης, η οποία πρέπει να εξασφαλίζει τη γρήγορη και προσεκτική διασπορά του στο νερό. Αυτό το γρήγορο ή αρχικό στάδιο μίξης, το οποίο διαρκεί λιγότερο από 1 min, χρησιμεύει στη βελτιστοποίηση της ικανότητας του κροκιδωτικού για αποσταθεροποίηση των σωματιδίων. Το συγκεκριμένο φαινόμενο ονομάζεται κροκίδωση. Στη συνέχεια απαιτείται ανάμιξη μικρότερης έντασης, ώστε να αυξηθεί ο ρυθμός σύγκρουσης ή οι επαφές των σωματιδίων, χωρίς να διαταραχθούν ή να καταστραφούν οι συναθροίσεις σωματιδίων που έχουν δημιουργηθεί. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται συσσωμάτωση. Για κολλοειδή σωματίδια ( $< 1\mu\text{m}$ ), η κίνηση Brown προκαλεί μεταφορά των σωματιδίων, οπότε έχουμε την περικινητική συσσωμάτωση. Για μεγαλύτερα σωματίδια, η κίνηση Brown είναι αμελητέα, και η μεταφορά απαιτεί ανάμιξη με μηχανικά μέσα. Χρησιμοποιούνται δηλαδή αναδευτήρες για τη δημιουργία συγκρούσεων εξαιτίας της διαφορικής ταχύτητας των σωματιδίων στη δεξαμενή ανάμιξης. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται ορθοκινητική συσσωμάτωση. Απαιτείται κατάλληλος σχεδιασμός της δεξαμενής ανάμιξης και της δεξαμενής θρόμβωσης για να επιτύχουμε βελτιστοποίηση της συσσωμάτωσης των σωματιδίων, ώστε να είναι

αποτελεσματική η απομάκρυνσή τους στη διεργασία διαχωρισμού στερεών - υγρού που ακολουθεί.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2, η προσθήκη του κροκιδωτικού εξουδετερώνει τα φορτία που καλύπτουν τα κολλοειδή και συνεισφέρει στη συσσώρευσή τους. Ο σχηματισμός γεφυρών ανάμεσα στα συσσωρευμένα κολλοειδή σωματίδια και του αντιδραστηρίου συσσωμάτωσης δημιουργεί μεγάλους θρόμβους που καθιζάνουν. Με βάση τα παραπάνω, στον πίνακα 2.4 συνοψίζονται οι διαφορές ανάμεσα στην κροκίδωση και τη συσσωμάτωση.

**Πίνακας 2.4 :** Χαρακτηριστικές τιμές των παραμέτρων κροκίδωσης και συσσωμάτωσης

	<b>Κροκίδωση</b>	<b>Συσσωμάτωση</b>
Φύση σωματιδίων	Αρκετά μικρά σωματίδια	Διάσπαρτα ιζήματα σε μορφή gel
Είδος προστιθέμενου χημικού	Χαμηλού μοριακού βάρους για εξουδετέρωση φορτίου	Υψηλού μοριακού βάρους ουσία για σύνδεση σωματιδίων
Απαίτηση ενέργειας	Ταχεία ανάμιξη	Αργή ανάδευση
Χρόνος διεργασίας	Έως 5 min	10-30 min
Περιφεριακή ταχύτητα αναδευτήρα	Περίπου 5 m/s	0,5-1,5 m/s
Ισχύς ανάδευσης	50-200 W/m <sup>3</sup>	10-30 W/m <sup>3</sup>
Βαθμίδα ταχύτητας (G)	200-1000 s <sup>-1</sup>	20-100 s <sup>-1</sup>

Η κίνηση των διασπαρμένων σωματιδίων οδηγεί σε ελαστικές ή μη συγκρούσεις μεταξύ τους. Ο βαθμός κατά τον οποίο επιτυγχάνεται η άρση της σταθερότητας του συστήματος διασποράς χαρακτηρίζει την αποτελεσματικότητα των συγκρούσεων, δηλαδή πόσες από τις συγκρούσεις που πραγματοποιούνται καταλήγουν σε συσσωμάτωση και πόσες είναι ελαστικές. Ο βαθμός αποτελεσματικότητας ( $\alpha$ ) παριστάνει το κλάσμα των ενεργών συγκρούσεων που οδηγούν σε συσσωμάτωση και περικλείει το σύνολο των φυσικοχημικών παραμέτρων που επηρεάζουν τη θρόμβωση. Στο σημείο αυτό θα γίνει εκτενέστερη αναφορά στο

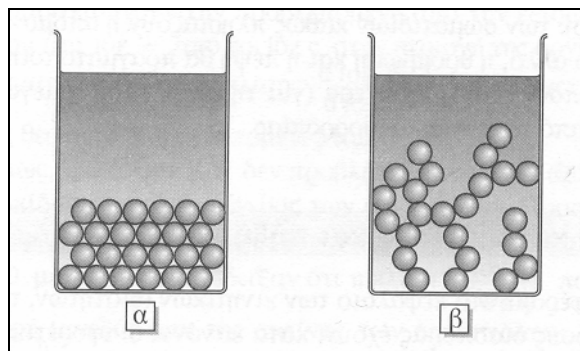
μηχανισμό και στους νόμους που διέπουν την ορθοκίνητική συσσωμάτωση, γιατί απ'τη στιγμή που χρησιμοποιείται ανάδευση στα πειράματά μας, παύει να υπάρχει συνεισφορά της κίνησης Brown στην όλη διεργασία.

## 2.4 Όγκος κατακάθισης και πήξη κολλοειδών

Όπως αναφέραμε στο κεφάλαιο των κινητικών ιδιοτήτων, τα σωματίδια μιας κολλοειδούς διασποράς έχουν, κατά κανόνα, διαφορετική πυκνότητα από εκείνη του μέσου διασποράς, οπότε, εμφανίζουν την τάση να συσσωρεύονται υπό την επίδραση της βαρύτητας είτε στον πυθμένα (κατακάθιση) ή στην επιφάνεια (κορυφή). Η συσσωμάτωση των κολλοειδών, φυσικά, ενισχύει την τάση αυτή της κατακάθισης.

Όταν πραγματοποιείται κατακάθιση, ο τελικός όγκος του κατακαθίματος εξαρτάται από την έκταση της συσσωμάτωσης του κολλοειδούς. Το τελικό αποτέλεσμα μιας συσσωμάτωσης κολλοειδών σωματιδίων εξαρτάται επίσης από τις διεργασίες που λαβαίνουν χώρα μετά την αρχική σύζευξη. Ειδικότερα στην περίπτωση της αναντίστρεπτης κροκίδωσης στερεών σωματιδίων το σύστημα βρίσκεται συχνά "παγιδευμένο" κινητικά στην αρχική διαμόρφωση. Το γεγονός αυτό έχει σημαντικές επιπτώσεις στην φύση των συσσωματωμάτων και στην κινητική της σύζευξης καθώς η συσσωμάτωση προχωρά. Η κατάσταση ισορροπίας είναι η πυκνή σύνταξη του συσσωματώματος, όπως στον πλακούντα. Όταν όμως υπάρχουν κινητικοί περιορισμοί στην ανακατανομή των σωματιδίων και το σύστημα παγιδεύεται στην αρχική διαμόρφωση τότε προκύπτουν οι χαλαρές δομές σαν αυτή του σχήματος 2.3β. Σχετικά μεγάλα κολλοειδή σωματίδια, τα οποία έχουν υποστεί πέψη δημιουργούν συνήθως ένα πολύ πυκνό κατακάθημα, το οποίο είναι δύσκολο να επαναδιασπαρεί (σχήμα 2.3α). Το πυκνό αυτό καθίζημα αναφέρεται συχνά ως πλακούντας (cake) και είναι ιδιαίτερα ανεπιθύμητος στις φαρμακευτικές διασπορές. Αντίθετα, συσσωματώματα μικρών κολλοειδών σωματιδίων γεφυρώνονται σχετικά εύκολα και δίνουν ένα χαλαρό κατακάθημα (σχήμα 2.3β), το οποίο επαναδιασπείρεται, κατά κανόνα, σχετικά εύκολα. Σε ακραίες περιπτώσεις, ο όγκος του κατακαθίματος είναι ίσος με τον όγκο της αρχικής διασποράς ή ακόμη και μεγαλύτερος. Συνήθως ελαφρά ανάδευση μειώνει τον όγκο του κατακαθίματος. Η πυκνή ή χαλαρή δομή των κατακαθιμάτων έχει μεγάλη πρακτική σημασία σε συστήματα φυσικών κολλοειδών όπως είναι το χόμα

(ιδιαίτερα το καλλιεργούμενο) αλλά και σε "συνθετικά" κολλοειδή, όπως είναι τα υδροχρώματα και τα πλαστικά χρώματα. Ο σχηματισμός του πλακούντα είναι ιδιαίτερα ανεπιθύμητος στα φαρμακευτικά αιωρήματα.



**Σχήμα 2.3 :** Όγκοι κατακάθισης για :  
 α) κολλοειδές μετά από πέψη,  
 β) χαλαρό κατακάθημα.

Ένα χρήσιμο μέγεθος για τον χαρακτηρισμό της κατακάθισης ενός κολλοειδούς είναι ο βαθμός κατακάθισης  $\xi$ , ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του καθιζήματος  $v_k$  προς τον αρχικό όγκο της διασποράς  $v_0$ , δηλαδή :

$$\xi = \frac{v_k}{v_0} \quad (2.1)$$

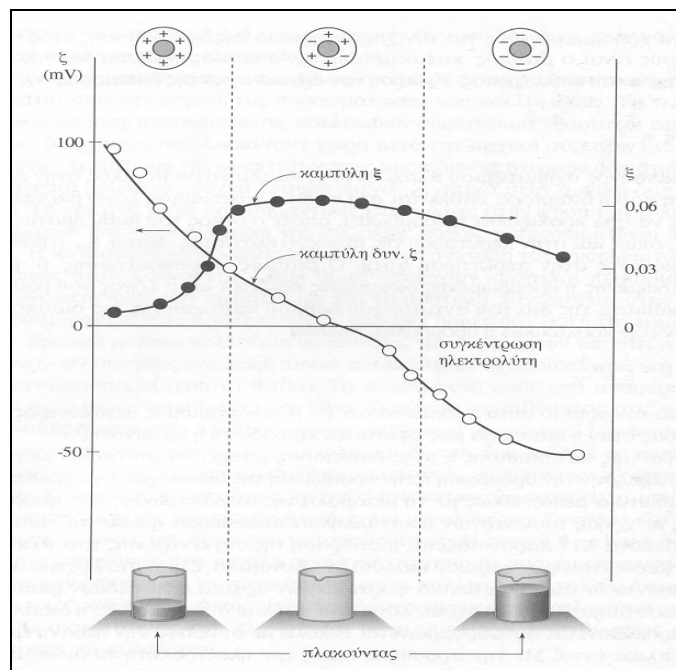
Ο κίνδυνος σχηματισμού πλακούντα είναι ιδιαίτερα μεγάλος στην περίπτωση που η διασπορά υπόκειται στη φυσική κατακάθιση λόγω βαρύτητας χωρίς να έχει κροκιδωθεί ή θρομβωθεί, οπότε ο όγκος του καθιζήματος  $v_\infty$  είναι, όπως και στην περίπτωση της πέψης, ο ελάχιστος. Έστω  $\xi_\infty$  ο βαθμός κατακάθισης στην περίπτωση αυτή. Ο βαθμός συσσωμάτωσης  $\beta$  μιας κροκιδωμένης ή θρομβωμένης διασποράς ορίζεται ως ο λόγος του βαθμού κατακάθισης της δια του αντίστοιχου βαθμού κατακάθισης της διασποράς αν δεν είχε κροκιδωθεί ή θρομβωθεί, δηλαδή :

$$\beta = \frac{\xi}{\xi_\infty} = \frac{v_k}{v_\infty} \quad (2.2)$$

Από τον ορισμό αυτό προκύπτει ότι το  $\beta$  είναι αριθμός μεγαλύτερος της μονάδας όταν η διασπορά μας υφίσταται κροκίδωση ή θρόμβωση.

Ο βαθμός κατακάθισης  $\xi$  μιας διασποράς μπορεί να ρυθμισθεί με μέσα που ρυθμίζουν την θρόμβωση ή την κροκίδωση της διασποράς (θρομβωτικά ή κροκιδωτικά μέσα), όπως με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, με χρήση τασιενεργών ή κατάλληλων πολυμερών (βλέπε παρακάτω).

Στο σχήμα 2.4 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (δισόξινου φωσφορικού καλίου) στο δυναμικό  $\zeta$  και στον σχηματισμό πλακούντα σε αιώρημα θετικά φορτισμένων αρχικά σωματιδίων (βασικού νιτρικού βισμούθιου). Αρχικά, λόγω του υψηλού δυναμικού  $\zeta$  η διασπορά δεν κροκιδώνεται ούτε θρομβώνεται εύκολα με συνέπεια την πιθανή εμφάνιση πλακούντα. Με την προσθήκη όμως του ηλεκτρολύτη το δυναμικό  $\zeta$  μειώνεται με συνεπακόλουθο την κροκίδωση του κolloειδούς, την αύξηση του όγκου του καθιζήματος και την απουσία πλακούντα. Περαιτέρω προσθήκη ηλεκτρολύτη οδηγεί σε σημαντικά υψηλές αρνητικές τιμές του δυναμικού  $\zeta$  οπότε δυσκολεύεται η κροκίδωση ή η θρόμβωση και διευκολύνεται ο σχηματισμός πλακούντα.



**Σχήμα 2.4 :** Η μεταβολή του δυναμικού  $\zeta$  και του βαθμού κατακάθισης  $\xi$  με τη συγκέντρωση  $c$  του ηλεκτρολύτη σε αιώρημα θετικά φορτισμένων αρχικά σωματιδίων.



## 2.5 Θρομβωτικές χημικές ενώσεις

Στη διεργασία κροκίδωσης-συσσωμάτωσης το κύριο λειτουργικό κόστος οφείλεται στη χρήση χημικών θρομβωτικών ενώσεων. Η κατάλληλη επιλογή επομένως θρομβωτικών συνεισφέρει στη μείωση του κόστους λειτουργίας με παράλληλη βελτιστοποίηση της επεξεργασίας των αποβλήτων.

Οι δύο κύριες λειτουργίες των θρομβωτικών είναι η αποσταθεροποίηση των σωματιδίων και η ισχυροποίηση των σχηματιζόμενων θρόμβων, ώστε να μειωθεί η πιθανότητα διάσπασής τους. Οι χημικές ουσίες οι οποίες εξυπηρετούν τον ένα ή και τους δύο παραπάνω σκοπούς, πρέπει να πληρούν και αρκετούς πρακτικούς περιορισμούς όπως:

- χαμηλό κόστος,
- εύκολη χρήση,
- διαθεσιμότητα και
- χημική σταθερότητα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.

Επιπλέον, το θρομβωτικό πρέπει να σχηματίζει εξαιρετικά αδιάλυτες ενώσεις ή να απορροφάται ισχυρά στην επιφάνεια των σωματιδίων, έτσι ώστε η συγκέντρωση των διαλυτών υπολειμμάτων, τα οποία επιβαρύνουν το νερό κατά την επεξεργασία του, να είναι ελάχιστη.

Στην επεξεργασία των αποβλήτων χρησιμοποιούνται τόσο ανόργανα όσο και οργανικά θρομβωτικά ανάλογα με την περίπτωση.

Για να γίνει η συσσωμάτωση και η κροκίδωση των κολλοειδών διαλυμάτων χρησιμοποιούνται συνήθως ενώσεις του αργιλίου και σιδήρου καθώς και ορισμένες άλλες ουσίες που φαίνονται στον πίνακα 2.5.

**Πίνακας 2.5 :** Συνηθισμένα υλικά συσσωματώσεως

Ουσία	Χημικός τύπος	Μοριακό Βάρος	Ισοδύναμο Βάρος **
1. Θεϊκό αργίλιο	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ *	666,7	111,1
2. Θεϊκός σίδηρος	$Fe_2(SO_4)_3$	400	66,7
3. Θεϊκός υποσίδηρος	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278	139
4. Χλωριούχος σίδηρος	$FeCl_3$	162,1	54,1
5. Χλωριωμένος θεϊκός υποσίδηρος (μίγμα)	$6FeSO_4 + 3Cl_2 \leftrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeCl_3$	-	-
6. Αργλικό νάτριο	$NaAlO_2$	82	-
7. Υδροξείδιο ασβεστίου	$Ca(OH)_2$	74,1	37
8. Θεϊκό οξύ	$H_2SO_4$	98,1	49
9. Διοξείδιο του θείου	$SO_2$	64,1	-

\* Τα ενωμένα μόρια του νερού κυμαίνονται από 13 έως 18.

\*\* Το ισοδύναμο βάρος ισούται με το Μ.Β διαιρεμένο με τον αριθμό των θετικών ή αρνητικών ηλεκτρικών φορτίων.

Η αξία της κροκιδώσεως (flocculation value) εκφράζει την απαιτούμενη ποσότητα του ηλεκτρολύτη και εξαρτάται κυρίως από το σθένος των ιόντων και κατά δεύτερο λόγο από το σύστημα. Η μεταβολή της αξίας με το σθένος δεν είναι ανάλογη, αλλά πολλαπλάσια.

Έτσι η μέση αναλογία για μονο - δι - και τρισθενή ιόντα είναι περίπου 600:8:1. Επομένως τα τρισθενή ιόντα είναι πολύ περισσότερο αποτελεσματικά, αφού απαιτείται το 1/800 της ποσότητας των μονοσθενών.

Για τα διαλύματα των υδροξειδίων του αργιλίου και σιδήρου η αξία κροκιδώσεως είναι:

Για μονοσθενείς ηλεκτρολύτες 10-50 mmoles/l

Για δισθενείς ηλεκτρολύτες  $\leq 1$  mmoles/l

Για τρισθενείς ηλεκτρολύτες  $\leq 0,1$  mmoles/l

Συμπληρωματικά σημειώνεται στον πίνακα 2.6 η σχετική ισχύς συσσωματώσεως (coagulating power) ορισμένων ηλεκτρολυτών, από την οποία φαίνεται καθαρά η πολλαπλάσια υπεροχή των τρισθενών ιόντων ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) και ο λόγος προτιμήσεώς τους στην πρακτική της χημικής κατακρημνίσεως.

**Πίνακας 2.6 :** Σχετική ισχύς\* συσσωμάτωσης ηλεκτρολυτών

Ηλεκτρολύτης	Χημικός Τύπος	Σχετική ισχύς συσσωμάτωσης	
		Θετικά κολλοειδή	Αρνητικά κολλοειδή
1. Θεικό αργίλιο	$Al_2(SO_4)_3$	30	1000
2. Θεικός σίδηρος	$Fe_2(SO_4)_3$	30	1000
3. Χλωριούχο αργίλιο	$AlCl_3$	1	1000
4. Χλωριούχος σίδηρος	$FeCl_3$	1	1000
5. Φωσφορικό νάτριο	$Na_3PO_4$	1000	1
6. Θεικό μαγνήσιο	$MgSO_4$	30	30
7. Θεικό νάτριο	$Na_2SO_4$	30	1
8. Χλωριούχο νάτριο	$NaCl$	1	1

\* Οι τιμές είναι προσεγγιστικές για διαλύματα με ισοδύναμη ιοντική ισχύ.

## 2.6 Μηχανισμός συσσωματώσεως και κροκιδώσεως

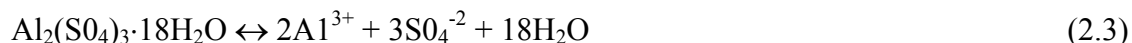
Η διαδικασία της αποσταθεροποίησης και κροκιδώσεως γίνεται σ' ένα σύστημα σύνθετης ισορροπίας μεταξύ (1) της κολλοειδούς ουσίας, που βρίσκεται σε λεπτό καταμερισμό, (2) του νερού, που αποτελεί το μέσο διασποράς και (3) του υλικού συσσωματώσεως, που αποτελεί τον παράγοντα αποσταθεροποίησης.

Κατά την επεξεργασία της χημικής κατακρημνίσεως στο νερό ή τα απόβλητα αντιμετωπίζονται δύο κύριοι τύποι κολλοειδών:

- Τα κολλοειδή, που υπάρχουν φυσικά στο νερό, που πρόκειται να υποβληθεί σε επεξεργασία και είναι συνήθως άργιλοι και οργανικά χρώματα ή – προκειμένου για απόβλητα - κολλοειδείς πρωτεΐνες και άλλες ουσίες.

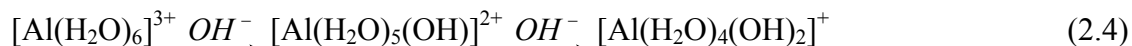
- Τα κολλοειδή, που σχηματίζονται από τις προστιθέμενες χημικές ουσίες συσσωματώσεως, όπως είναι τα υδροξείδια των μετάλλων (Al, Fe), που είναι γενικά θετικά φορτισμένα και σχηματίζονται από τις αντιδράσεις με τα ιόντα στο νερό.

Τα άλατα του αργιλίου και του σιδήρου θεωρείται, ότι συμβάλλουν με τρεις τρόπους στη συσσωμάτωση και κροκίδωση των κολλοειδών, όταν προστεθούν στο νερό, όπου υφίστανται αρχικά ιονισμό και δίνουν ισχυρά τρισθενή ιόντα:



I. Μερικά από τα τρισθενή αυτά ιόντα έρχονται σ' επαφή με αντίστοιχα αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή του διαλύματος και εξουδετερώνουν αμοιβαία τα ηλεκτρικά φορτία τους διευκολύνοντας την προσέγγιση και συνένωση μεταξύ τους (κροκίδωση).

II. Τα περισσότερα τρισθενή ιόντα αντιδρούν με τα διαθέσιμα στο νερό υδροξύλια ιόντα ( $\text{OH}^-$ ) και παράγουν κολλοειδή μεταλλικά υδροξείδια, που έχουν ένα θετικό φορτίο, π.χ. κατά το υποθετικό σχήμα:



Η ποσότητα των πιο πάνω θετικά φορτισμένων μεταλλικών υδροξειδίων είναι κανονικά μεγαλύτερη από την ποσότητα, που απαιτείται για να αντιδράσει με τα αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή του διαλύματος, που τυχόν διέφυγαν την εξουδετέρωση από τα τρισθενή μεταλλικά ιόντα (περίπτωση I).

III. Η περίσσια αυτή ποσότητα κολλοειδών των μεταλλικών υδροξειδίων εξουδετερώνεται από τα αρνητικά ιόντα του μεταλλικού άλατος και γιαυτό, αν χρησιμοποιούνται δισθενή θειικά ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) αντί για μονοσθενή χλωριούχα ( $\text{Cl}^-$ ), γίνεται ευκολότερα η εξουδετέρωση των θετικών μεταλλικών κολλοειδών και η ολοκλήρωση της συσσωματώσεως και κροκιδώσεως του συστήματος.

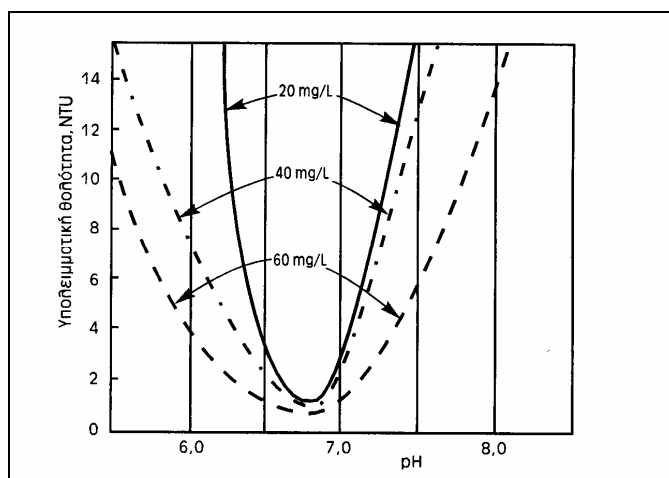
Όπως προκύπτει από τις σταθερές γινομένου διαλυτότητας, η διαλυτότητα των υδροξειδίων του σιδήρου ( $K_{sp} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 10^{-38}$ ) και του αργιλίου ( $K_{sp} \text{Al}(\text{OH})_3 = 10^{-33}$ ) είναι πάρα πολύ χαμηλή. Κατά συνέπεια στην περιοχή pH που γίνεται η επεξεργασία των αποβλήτων οι συγκεντρώσεις των διαλυτών μεταλλικών ιόντων σε ισορροπία με

τα υδροξειδία τους είναι ασήμαντα χαμηλές. Επομένως στην πράξη τα πολυπυρηνικά υδροξυμεταλλικά σύμπλοκα είναι ενδιάμεσα προϊόντα κατά την κινητική της μετάβασης από τα μεταλλοϊόντα στα αδιάλυτα υδροξειδία. Είναι εύλογο η άρση της σταθερότητας των κolloειδών να αποδίδεται στα πολυπυρηνικά σύμπλοκα:

α) γιατί με τη βοήθεια γεφυρών υδρογόνου μπορούν να προσροφηθούν στις επιφάνειες των κolloειδών σωματιδίων, και

β) γιατί με την προοδευτική υδροξυλίωσή τους ελαττώνεται η τάση ενυδάτωσής τους και έτσι γίνονται πιο υδρόφοβα και μπορούν να πάρουν κάποια θέση στη στερεά επιφάνεια των κolloειδών σωματιδίων, αποσταθεροποιώντας τα.

Οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την άρση της σταθερότητας των συστημάτων διασποράς με άλατα  $Al^{3+}$  και  $Fe^{3+}$  είναι η δόση του θρομβωτικού, το pH και η συγκέντρωση των διασπαρμένων σωματιδίων. Συνήθως υπάρχει μία άριστη συγκέντρωση θρομβωτικού που προκαλεί θρόμβωση. Σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις δεν αποσταθεροποιούν το σύστημα διασποράς, ενώ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ενδεχομένως να το επανασταθεροποιούν. Πάρα πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις θρομβωτικού σχηματίζουν γρήγορα μεγάλες ποσότητες ιζήματος που συμπαρασύρουν τα σωματίδια, οπότε έχουμε κατακρήμνιση και όχι συσσωμάτωση. Η τιμή pH για βέλτιστη απόδοση του θρομβωτικού είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωσή του. Όσο όμως ελαττώνεται η συγκέντρωση του θρομβωτικού, τόσο περιορίζεται η περιοχή pH βέλτιστης απόδοσής του (σχήμα 2.5).



**Σχήμα 2.5 :** Επίδραση της δόσης  $Al_2(SO_4)_3$  στην περιοχή pH βέλτιστης απόδοσης.

Η μελέτη των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε ανόργανα θρομβωτικά και στην επιφάνεια των σωματιδίων, έδειξε ότι άλλες μορφές ανόργανων θρομβωτικών μπορούν να οδηγήσουν σε μεγαλύτερη απόδοση. Για παράδειγμα η χρήση του χλωριούχου πολυαργιλίου (PAC) , παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με το  $Al_2(SO_4)_3$  στην απομάκρυνση οργανικών ενώσεων, όταν ο κύριος μηχανισμός αποσταθεροποίησης των σωματιδίων είναι η εξουδετέρωση του φορτίου (*Dempsey et al., 1984*).

## **Οργανικά θρομβωτικά**

### I. Φυσικά οργανικά πολυμερή

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες φυσικών οργανικών υδατοδιαλυτών ενώσεων οι οποίες χρησιμοποιούνται σαν θρομβωτικά. Η πρώτη είναι τα πολυσακχαρίδια, ενώ η δεύτερη είναι τα οργανικά πολυμερή φυσικών πρωτεϊνών. Για την παρασκευή δραστικότερων υλικών γίνεται χημική επεξεργασία των φυσικών προϊόντων, με σκοπό την προσθήκη ενεργών ομάδων. Παράδειγμα η εισαγωγή της καρβοξυλικής ομάδας στην κυτταρίνη δίνει την καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη. Η δράση των ενώσεων αυτών εξηγείται με τον σχηματισμό γεφυρών μεταξύ διασπαρμένων σωματιδίων, ενώ και στην περίπτωση αυτή μπορεί να υπάρξει επανασταθεροποίησή τους.

Μεγάλη είναι η σημασία των ανιονικών φυσικών οργανικών πολυμερών στην άρση της σταθερότητας αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων σε βιολογικά συστήματα. Πολλά βακτηρίδια και άλγη έχουν την τάση να κολλούν σε επιφάνειες και μεταξύ τους. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται βιοσυσσωμάτωση. Τα φυσικά πολυμερή που σχηματίζουν κατά τον μεταβολισμό τους οι μικροοργανισμοί, τα οποία είτε τα εκκρίνουν, είτε τα εκθέτουν στις επιφάνειες των κυττάρων τους, μπορούν να χρησιμεύσουν για τη συσσωμάτωση τόσο των μικροοργανισμών μεταξύ τους, όσο και των μικροοργανισμών με άλλα οργανικά κολλοειδή.

## II. Συνθετικά οργανικά πολυμερή

Τα συνθετικά οργανικά πολυμερή αποτελούνται από μακρομόρια, τα οποία δημιουργούνται από επαναλαμβανόμενα άτομα συγκεκριμένης δομής, ώστε να προσδίδουν χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες στο πολυμερές. Ανάλογα με το φορτίο του μεγαλομορίου μετά την υδρόλυσή του, διακρίνονται σε κατιονικά, ανιονικά και ουδέτερα πολυμερή, για το λόγο δε αυτό ονομάζονται και πολυηλεκτρολύτες.

Για να έχουμε επιτυχημένη χρήση των πολυμερών, πρέπει να διασφαλίζεται η κατάλληλη διασπορά τους, ώστε να δημιουργείται ομοιόμορφη προσρόφηση. Πρέπει επίσης να καθορισθεί η άριστη δόση του πολυμερούς, αφού η άριστη δόση βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία με τη συγκέντρωση των σωματιδίων. Τα συνθετικά πολυμερή, σε αντίθεση με τα ιόντα αργιλίου και σιδήρου, δε δημιουργούν ογκώδεις θρόμβους. Γιαυτό χρησιμοποιούνται σε διεργασίες όπου απαιτούνται μικροί θρόμβοι, ή χρησιμοποιούνται φίλτρα με κοκκώδες πληρωτικό υλικό για την απομάκρυνση των σωματιδίων. Σήμερα όμως, η χρήση των πολυμερών έχει περιοριστεί, εξαιτίας του υψηλού κόστους και της δημιουργίας ανεπιθύμητων προϊόντων κατά τη σύνθεσή τους. Ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής τους τα πολυμερή περιέχουν λίγο ή πολύ μονομερές. Οι χρησιμοποιούμενες δόσεις των διάφορων πολυηλεκτρολυτών κυμαίνονται από 1-5 mg/L. Στον πίνακα 2.6 δίνονται μερικά συνθετικά οργανικά πολυμερή, οι χρήσεις τους, καθώς επίσης και χρήσιμες παρατηρήσεις για τη χρησιμοποίησή τους.

**Πίνακας 2.6 :** Συνθετικά οργανικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως θρομβωτικά

Είδος	Παράδειγμα	Μορ.Βάρος	Χρήσεις	Παρατηρήσεις
Ουδέτερος	<p>Πολυακρυλαμίδιο</p> $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$	$10^5 - 10^7$	Θρομβωτικό, βοηθητικό διήθησης	Χρήση για ισχυροποίηση θρόμβων, διατίθεται ως σκόνη ή γαλάκτωμα
Ανιονικός	<p>Υδρολυμένο πολυακρυλαμίδιο</p> $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{CH} - \\   \quad \quad   \\ \text{C} = \text{O} \quad \text{C} = \text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{NH}_2 \quad \text{ONa} \end{array} \right]_n$	$10^4 - 10^7$	Θρομβωτικό, βοηθητικό διήθησης, αφυδάτωσης λάσπης	Παράγεται με ελεγχόμενη υδρόλυση, έχει μεγάλο εύρος MB, μεγάλη πυκνότητα φορτίου και εξάρτηση φορτίου από το pH
Κατιονικός	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{N}^+ \quad \text{Cl}^- \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	$10^4 - 10^6$	Θρομβωτικό, απομάκρυνση θολερότητας και χρώματος, αφυδάτωση λάσπης	Ανθεκτικό στο χλώριο, πυκνότητα φορτίου που δεν εξαρτάται από το pH, διατίθεται ως υγρό και χρησιμοποιείται σε θρομβωτικό μαζί με ανόργανα θρομβωτικά
Κατιονικός	<p>Τεταρτοταγείς πολυαμίνες</p> $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} - \\   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	$10^4 - 10^5$	Κροκιδωτικό, απομάκρυνση θολερότητας και χρώματος	Χρησιμοποιείται κυρίως για απομάκρυνση χρώματος
Κατιονικός	<p>Πολυαμίνες</p> $\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \right]_n$	$10^4 - 10^7$	Θρομβωτικό	Περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό πολυμερών, αντιδρά με χλώριο, το φορτίο του εξαρτάται από το pH



Όσον αφορά τη δράση των πολυμερών, η αποσταθεροποίηση των σωματιδίων συμβαίνει χάρη σε δύο κυρίως μηχανισμούς:

Την εξουδετέρωση φορτίου. Επειδή τα περισσότερα σωματίδια του νερού (άργιλοι, χουμικά οξέα, βακτήρια) έχουν αρνητικό φορτίο, οι κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται για την αποσταθεροποίησή τους διαμέσου της εξουδετέρωσης του φορτίου τους. Η δόση του προστιθέμενου πολυμερούς εξαρτάται κυρίως από την πυκνότητα του φορτίου, η οποία ανάλογα με το πολυμερές εξαρτάται ή όχι από το pH του διαλύματος. Από τα προηγούμενα προκύπτει ότι, επειδή τα κατιονικά πολυμερή προσροφώνται από τα σωματίδια, δεν χρειάζεται να έχουν μεγάλο ( $MB < 106$ ) μοριακό βάρος για να είναι ενεργά.

Τη δημιουργία γεφυρών. Στην περίπτωση αυτή αλυσίδες πολυμερών προσροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων σε ένα ή και σε περισσότερα σημεία της αλυσίδας. Το υπόλοιπο μέρος της αλυσίδας παραμένει ελεύθερο στο διάλυμα, οπότε μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια άλλων σωματιδίων, δημιουργώντας μία "γέφυρα" ανάμεσα στις επιφάνειες (σχήμα 2.2β). Εάν η εκτεθειμένη αλυσίδα του πολυμερούς δεν μπορεί να συναντήσει κενές επιφάνειες σωματιδίων δεν δημιουργείται "γέφυρα". Επομένως, στο μηχανισμό αυτό έχουμε μόνο χημικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία μεγάλων και ισχυρών θρόμβων. Στο σχηματισμό γεφυρών μπορούν να οδηγήσουν όλα τα συνθετικά είδη πολυμερών, ωστόσο όμως χρησιμοποιούνται κυρίως ανιονικοί και ουδέτεροι πολυηλεκτρολύτες μεγάλους μοριακού βάρους.

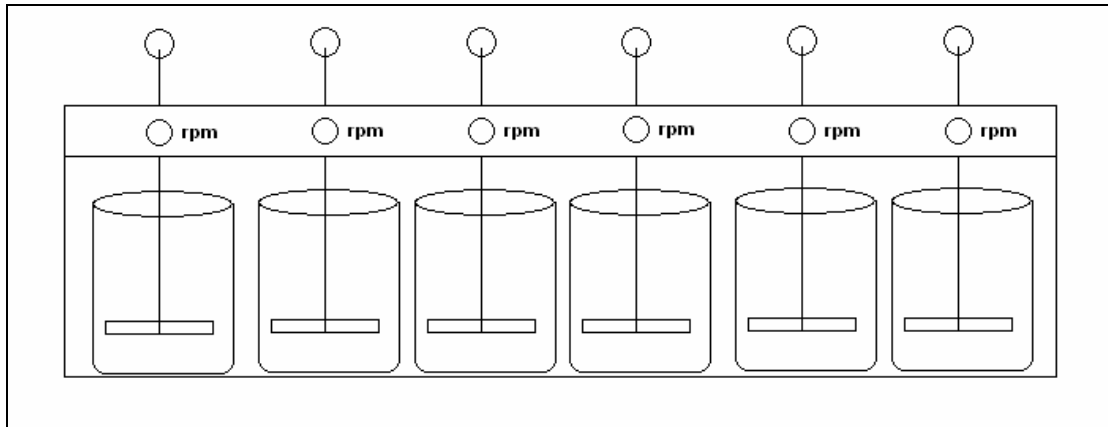
### **3. Πειραματική διαδικασία – Μέθοδοι μετρήσεων - Όργανα**

#### **3.1 Γενικά**

Το κυρίως τμήμα της όλης διαδικασίας, είναι η κροκίδωση του κατσίγαρου. Η κροκίδωση λαμβάνει χώρα σε γυάλινα δοχεία των 800 ml όπου τοποθετούνται 500 ml κατσίγαρου. Σε μία σειρά πειραμάτων διεξάγονται ταυτόχρονα συνήθως έξι πειράματα, αφού η συσκευή ανάδευσης (jar test) έχει έξι διαθέσιμες θέσεις για δοχεία. Τα δοχεία έχουν πάντα 500 ml αποβλήτου και η συσκευή τίθεται σε λειτουργία αναδεύοντας το απόβλητο σε χαμηλές στροφές (90 rpm) ώστε αυτό να είναι ομογενοποιημένο τη στιγμή που προστίθενται τα χημικά. Η ανάδευση γίνεται με διπτερυγιοφόρο στρόβιλο καθέτων πτερυγίων. Όταν προστεθεί το κροκιδωτικό, η ταχύτητα ανάδευσης τοποθετείται στο maximum (200 rpm) για 1 min ώστε να αποσταθεροποιηθεί η διασπορά. Ακολουθεί ανάδευση σε χαμηλότερη ένταση (90 rpm) για 15 min ώστε να συσσωματωθούν οι μικρού μεγέθους θρόμβοι που δημιουργήθηκαν στο προηγούμενο στάδιο, και τέλος, ο επεξεργασμένος κατσίγαρος αφήνεται σε ηρεμία για μία ώρα περίπου ώστε να καθιζήσουν οι θρόμβοι. Μετά την πάροδο της μίας ώρας λαμβάνεται δείγμα από την υπερκείμενη (διαυγέστερη) στοιβάδα, για τις διάφορες μετρήσεις. Μετράται το COD, τα στερεά, οι φαινόλες, το pH και το ποσοστό συμπύκνωσης της λάσπης. Σε ορισμένα χαρακτηριστικά πειράματα, μετράται η οικοτοξικότητα του επεξεργασμένου αποβλήτου ή η φυτοτοξικότητά του. Στα παραρτήματα Α, Β και Γ παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων.

#### **3.2 Jar test**

Όπως προαναφέρθηκε, η κροκίδωση γίνεται σε συσκευή ανάδευσης έξι δοχείων. Το μοντέλο που χρησιμοποιείται είναι το jar test FC6S της VELP SCIENTIFICA. Η ταχύτητα του κάθε αναδευτήρα επιλέγεται από το χρήστη και μπορεί να είναι 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 και 200 rpm. Ο άξονας του στρόβιλου μετακινείται σε κάθετη διεύθυνση ώστε να δημιουργείται περιδίνηση σε όποιο ύψος του δοχείου είναι επιθυμητό. Σχηματική απεικόνιση της συσκευής φαίνεται παρακάτω.



### 3.3 Κροκιδωτικά

Τα χρησιμοποιούμενα κροκιδωτικά χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες : στα ανόργανα και στα οργανικά. Ακόμη, ανάλογα με τη φυσική σύσταση, χωρίζονται σε στερεά και σε διαλύματα στερεών. Το σύνολο των χρησιμοποιούμενων ουσιών παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 3.1 :** Χρησιμοποιούμενα κροκιδωτικά

κροκιδωτικό	ηλεκτρολύτης	Όνομασία
PAC	Al <sup>3+</sup>	Χλωριούχο πολυαργίλιο
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Fe <sup>3+</sup>	Χλωριούχος σίδηρος
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Fe <sup>2+</sup>	Θεικός σίδηρος
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Mg <sup>2+</sup>	Θεικό μαγνήσιο
CaO	Ca <sup>2+</sup>	Οξείδιο του ασβεστίου
FO-4700-SH (K1)	Κατιονικό πολυμερές	
FO-4490-SH (K2)	Κατιονικό πολυμερές	
FO-4350-SHU (K3)	Κατιονικό πολυμερές	
FO-4190-SH (K4)	Κατιονικό πολυμερές	
AN 934 SH (A1)	Ανιονικό πολυμερές	
FLOCAN 23 (A2)	Ανιονικό πολυμερές	

Το PAC είναι πυκνό διάλυμα. Η χρήση του μπορεί να γίνει απ' ευθείας ή με παρασκευή αραιότερων διαλυμάτων. Προτιμήθηκε η απ' ευθείας χρήση, γιατί να μην απαιτείται προσοχή στην ποσότητα των ml που θα ληφθούν από το πυκνό διάλυμα ώστε να έχουμε την επιθυμητή συγκέντρωση κροκιδωτικού στο υπό επεξεργασία απόβλητο, αλλά αποφεύγεται η διαρκής παρασκευή αραιών διαλυμάτων αφού αυτά έχουν διάρκεια ζωής το πολύ μία εβδομάδα και ως εκ τούτου, η ποσότητα που περισσεύει πρέπει να απορριφθεί.

Τα  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  και τα πολυμερή είναι σε στερεή μορφή. Τα τέσσερα ανόργανα προστίθενται όπως είναι αφού βέβαια πρώτα υπολογιστεί η ποσότητα της ουσίας που περιέχει τόσο ηλεκτρολύτη όσο χρειάζεται για να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση στο απόβλητο. Τα  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  είναι εργαστηριακά αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας. Το  $\text{CaO}$  είναι ασβέστης εμπορίου αγορασμένος από μάντρα δομικών υλικών (σακί 25 kg). Τα πολυμερή είναι της εταιρίας SNF FLOERGER και απαιτείται η παρασκευή αρκετά αραιού διαλύματος για να είναι δυνατή η χρήση τους. Αυτό διότι τα υδατικά τους διαλύματα είναι πολύ παχύρρευστα και κατά την προσθήκη τους μεγάλη ποσότητα της ουσίας μένει προσκολλημένη στα τοιχώματα του δοχείου. Ακόμη, αν προστεθεί παχύρρευστο το πολυμερές στον κατσίγαρο, δε θα προκύψει ομογενοποιημένο διάλυμα.

### Υπολογισμός ποσοτήτων κροκιδωτικών

#### 1. Στερεά ανόργανα

Μία κατηγορία κροκιδωτικών, όπως αναφέρθηκε, είναι τα ανόργανα κροκιδωτικά που είναι σε στερεή μορφή. Έστω για παράδειγμα ότι θέλουμε στο απόβλητο να έχουμε 1000 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ . Η διαθέσιμη ουσία είναι η  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Το μοριακό της βάρος είναι :  $24,312 + 32,064 + 4 \cdot 16 + 18 \cdot 1 + 7 \cdot 16 = 250,376 \text{ gr / mol}$ .

$$\text{Ακόμη : } \frac{250,376}{24,312} = 10,3.$$

Θέλουμε 1000 ppm σε  $\text{Mg}^{2+}$ . Δηλαδή 1000 mg / L. Συνεπώς 500 mg στα 500 ml αποβλήτου που είναι στο δοχείο. Επειδή ο λόγος του μοριακού βάρους της ουσίας προς το ατομικό βάρος του μαγνησίου είναι περίπου 10, πρέπει να προστεθούν  $10 \cdot 500 \text{ mg} = 5 \text{ gr}$  ουσίας.

Για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις πλέον οι υπολογισμοί είναι εύκολοι. Π.χ για 2000 ppm  $Mg^{2+}$  προσθέτουμε 10 gr ουσίας και ούτω καθεξής.

## 2. Πυκνά διαλύματα ανόργανων

Άλλα κροκιδωτικά βρίσκονται σε μορφή πυκνών διαλυμάτων. Π.χ το PAC είναι πυκνό διάλυμα περιεκτικότητας 14 % w / v σε ιόντα  $Al^{3+}$ . Έστω ότι θέλουμε συγκέντρωση 1000 ppm σε  $Al^{3+}$  στο απόβλητο. Δηλαδή 1 gr / L ή 500 mg / 500 ml.

Οπότε : Σε 100 ml π. διαλύματος περιέχονται 14 gr  $Al^{3+}$  }  
Σε x ml π. διαλύματος περιέχονται 0,5 gr  $Al^{3+}$  }  $x = 3,57$  ml

Οι υπόλοιπες συγκεντρώσεις υπολογίζονται πλέον εύκολα όπως και προηγουμένως. Π.χ για 2000 ppm  $Al^{3+}$  προσθέτουμε 7,14 ml πυκνού διαλύματος και ούτω καθεξής.

## 3. Διαλύματα πολυμερών

Λίγο πιο περίπλοκη είναι η χρήση των οργανικών κροκιδωτικών. Οι ουσίες αυτές, όπως αναφέρθηκε, δημιουργούν παχύρρευστα υδατικά διαλύματα κολλώδους υφής. Έτσι είναι απαραίτητη η παρασκευή πολύ αραιών διαλυμάτων. Πρακτικά βρέθηκε ότι πρέπει να παρασκευάζονται διαλύματα 1 ‰. Συγκεκριμένα, σε 100 ml απεσταγμένου νερού προστίθεται 0,1 gr πολυμερούς. Ακολουθεί θέρμανση του δοχείου σε θερμομαντική πλάκα και συνεχής ανάδευση του διαλύματος. Το ρευστό δεν γίνεται εξολοκλήρου διαυγές, αλλά είναι ορατοί μικροί λευκοί κόκκοι σε αιώρηση (σε μορφή νιφάδας). Όταν πλέον το ιξώδες μειωθεί τόσο ώστε το υγρό να μην προσκολλάται στη μεταλλική ράβδο ανάδευσης, θεωρούμε ότι είναι έτοιμο να προστεθεί στο απόβλητο. Η προσθήκη γίνεται απ' ευθείας από το βαθμονομημένο ποτήρι. Αν προστεθούν π.χ 50 ml, ο τελικός όγκος του αποβλήτου θα είναι 500 + 50

$$= 550 \text{ ml. Ισχύει ότι : } C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow C_2 = C_1 \frac{V_1}{V_2}$$

Άρα η τελική συγκέντρωση είναι :  $(1000 \text{ ppm}) \cdot (50/550) \approx 90 \text{ ppm}$

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι όγκοι που προστίθενται στα πειράματα και η τελική συγκέντρωση που προκύπτει σε πολυμερές.

**Πίνακας 3.2 :** Συγκέντρωση πολυμερούς στα πειράματα

V αρ. δ/τος πολυμερούς (ml)	Προκύπτων V αποβλήτου (ml)	C τελική (ppm)
25	525	47,6
50	550	90,1
75	575	130,4
100	600	166,7
125	625	200
150	650	230,8
175	675	259,3
200	700	285,7

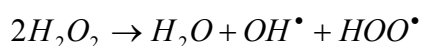
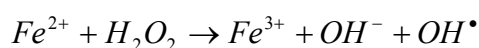
*Σειρά προσθήκης κροκιδωτικών*

Στις περιπτώσεις που γίνεται συνδυασμένη χρήση ανόργανου και οργανικού κροκιδωτικού, το πρώτο που προστίθεται είναι το ανόργανο. Αυτό διότι το κυρίως αποτέλεσμα στη διεργασία το επιφέρει το πολυμερές. Αν λοιπόν προστεθεί το οργανικό πρώτο, το ανόργανο δεν επιφέρει καμία βελτίωση στην εικόνα του αποβλήτου. Προστίθεται λοιπόν πρώτα το ανόργανο ώστε να επέλθει η μέγιστη δυνατή αποσταθεροποίηση της διασποράς και συνεπώς να χρειαστεί όσο το δυνατόν λιγότερη ποσότητα πολυμερούς. Άλλωστε αυτό που κοστίζει αρκετά είναι το πολυμερές.

Στα πειράματα που συνδυάζεται αντιδραστήριο Fenton με πολυμερές, πάλι το πολυμερές έπεται. Σ' αυτή την περίπτωση, αν προστεθεί το υπεροξείδιο μετά το πολυμερές θα καταστραφούν οι δημιουργηθέντες θρόμβοι. Μάλιστα, βρέθηκε πρακτικά ότι είναι καλύτερο να μένει το απόβλητο 24 ώρες με το Fenton και μετά να γίνεται η προσθήκη του πολυμερούς. Έτσι, αποφεύγεται η ύπαρξη υπολειμματικού υπεροξειδίου στο απόβλητο κατά την εισαγωγή του κροκιδωτικού με αποτέλεσμα να μην καταστρέφεται μέρος του πολυμερούς και να επιτυγχάνεται το βέλτιστο αποτέλεσμα.

### 3.4 Χρήση αντιδραστηρίου Fenton

Το αντιδραστήριο Fenton είναι ο συνδυασμός ιόντων δισθενούς σιδήρου ( $Fe^{2+}$ ) και υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ). Το αντιδραστήριο Fenton έχει την ιδιότητα να διασπά πολύ σταθερές ενώσεις και χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση των μη βιοδιασπόμενων ρύπων. Η τρόπος δράσης του φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις.



Οι ρίζες που παράγονται είναι πολύ δραστικές και είναι αυτές που επιφέρουν οξείδωση στους ανθεκτικούς ρυπαντές. Στην περίπτωση του κατσίγαρου, μπορούν διασπάσουν σε ικανοποιητικό βαθμό τις πολυφαινόλες. Για παράδειγμα, οι ρίζες υδροξυλίου είναι δραστικότερες ακόμα και σε σύγκριση με το όζον.

Η βέλτιστη απόδοση εξαρτάται κυρίως από το pH και την αναλογία ιόντων σιδήρου – υπεροξειδίου. Θεωρητικά, το pH πρέπει να είναι 3 – 4 και η αναλογία 1 : 5. Ανάλογα με την περίπτωση του ρύπου όμως αυτά μπορεί να διαφέρουν κάπως. Στην περίπτωση μας για παράδειγμα, η αναλογία μπορεί να είναι 1 : 4 ή 1 : 1 ή ακόμα και 5 : 1, αντίστροφη δηλαδή από τη θεωρητικά βέλτιστη. Αυτό διότι ο σίδηρος που προστίθεται έχει διττή χρήση. Αφ' ενός αντιδρά με το υπεροξείδιο και αφ' εταίρου προκαλεί από μόνος του θρόμβωση. Οπότε χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα. Όσον αφορά το pH, αυτό είναι ούτως ή άλλως χαμηλό στον κατσίγαρο (περίπου 5) και με την προσθήκη του σιδήρου μειώνεται ακόμη περισσότερο.

### 3.5 Μέτρηση ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS)

Τα στερεά που απομακρύνονται κατά τη διεργασία της κροκίδωσης είναι ίσως η σημαντικότερη παράμετρος για τα πειράματα, γιατί η διαύγηση του αποβλήτου αποτελεί και το βασικό στόχο της διεργασίας. Ως ολικά αιωρούμενα στερεά, ορίζεται το υπόλειμμα δείγματος αποβλήτων (διάμετρος σωματιδίων  $> 10^{-3}$  m), που

συγκρατούνται μετά από διήθηση σε ειδικό φίλτρο από ίνες υάλου (Pall : τύπου A / E). Η διαδικασία γίνεται με βάση τα Standard Methods (20<sup>th</sup> Edition) 2540 D.

Όταν έχει παρέλθει η μία ώρα που απαιτείται για να καθιζήσουν οι θρόμβοι στο επεξεργασμένο απόβλητο, λαμβάνονται 2 ml από την υπερκείμενη στοιβάδα και διηθούνται υπό κενό με το φίλτρο ινών υάλου που προαναφέρθηκε (το φίλτρο έχει ξηραθεί για περίπου μισή ώρα στους 105 °C για να φύγει η υγρασία του και έχει ζυγιστεί). Ακολούθως το φίλτρο τοποθετείται εκ νέου στο φούρνο στους 105 °C για μία ώρα και μετά ξαναζυγίζεται. Η διαφορά βάρους μεταξύ των δύο ζυγίσεων, είναι το βάρος των στερεών που περιέχονται σε 2 ml υγρού. Το νούμερο αυτό πολλαπλασιασμένο επί 500 μας δίνει τα TSS σε gr / L.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Π.χ: ζύγιση 1}^{\eta} = 0,1190 \text{ gr} \\ \text{ζύγιση 2}^{\eta} = 0,1170 \text{ gr} \end{array} \right\} \Delta\zeta = 0,002 \text{ gr} \xrightarrow{\times 500} 1 \text{ gr / L}$$

Έστω ότι κασίγαρος έχει TSS = 50 gr / L.

Προκύπτει λοιπόν μείωση στερεών 98 %.

### 3.6 Μέτρηση COD

Το COD (χημικά απαιτούμενο οξυγόνο) είναι ο περισσότερο χρησιμοποιούμενος δείκτης για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων. Ορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών ουσιών ενός αποβλήτου σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό από ισχυρό οξειδωτικό μέσο (διχρωμικό κάλιο), σε όξινες συνθήκες και με την παρουσία καταλύτη (θειικός άργυρος).

Η μέτρηση του COD πραγματοποιήθηκε με βάση τα Standard Methods (20<sup>th</sup> Edition) 5220 D. Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε (διχρωμικά ιόντα, θειικό οξύ 86 %, θειικός υδράργυρος) για την οξείδωση της οργανικής ύλης, ήταν το Digestion Solution for COD (0 – 1500 ppm) της εταιρίας HACH.

Λαμβάνεται δείγμα από την υπερκείμενη στοιβάδα (1 ml) και αραιώνεται 100 φορές. Η αραιώση γίνεται γιατί το φασματοφωτόμετρο που δίνει την ένδειξη του COD, έχει maximum το 1500 mg / L. Επειδή όμως η τιμή που περιμένουμε είναι

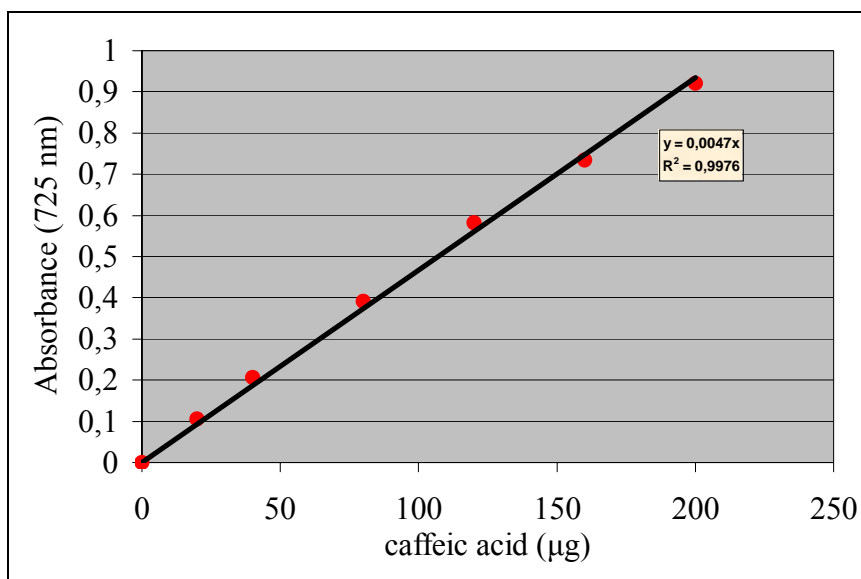


πολύ μεγαλύτερη, κάνουμε την αραιώση και μετά πολλαπλασιάζουμε την ένδειξη με 100. Το αραιωμένο απόβλητο διηθείται (με φίλτρα από ίνες υάλου Sartorius RC 0,45 μm) και λαμβάνονται 2 ml τα οποία τοποθετούνται στο φιαλίδιο με τα αντιδραστήρια. Το φιαλίδιο πωματίζεται και θερμαίνεται για 120 min στους 150 °C, στη συσκευή COD reactor της HACH. Για τη μέτρηση της απορρόφησης χρησιμοποιείται το φωτόμετρο HACH DR / 2010 Spectrophotometer στα 620 nm.

### **3.7 Μέτρηση φαινολών (μέθοδος Folin-Ciocalteu)**

Ο προσδιορισμός των φαινολών βασίζεται στην διαφορετική απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φαινολών (ως καφεϊκό οξύ) κατά την ανάμιξη τους με το αντιδραστήριο Folin. Η διαφορετική συγκέντρωση των φαινολών έχει ως αποτέλεσμα τα διαλύματα να διακρίνονται κάθε φορά από διαφορετικό χρώμα, οπότε και διαφορετική απορρόφηση. Έτσι με χάραξη της πρότυπης καμπύλης απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης καφεϊκού οξέος, επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός ενός αγνώστου δείγματος μέσω της μέτρησης απορρόφησης.

Για την χάραξη της καμπύλης αναφοράς, αρχικά παρασκευάζεται ένα διάλυμα καφεϊκού οξέος συγκέντρωσης 40 μg / ml. Κατόπιν λαμβάνονται 7 φιάλες των 25 ml και στη καθεμία προστίθενται 10 ml απεσταγμένου νερού. Ύστερα σε 6 φιάλες προστίθενται αντίστοιχα 0.5, 1, 2, 3, 4 και 5 ml από το πρότυπο διάλυμα καφεϊκού οξέος (ισοδύναμες ποσότητες 20, 40, 80, 120, 160 και 200 μg καφεϊκού οξέος) ενώ στην τελευταία φιάλη προστίθεται 1 ml απεσταγμένο νερό (τυφλό). Στη συνέχεια σε κάθε φιάλη τοποθετείται 0.5 ml αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu και μετά την πάροδο περίπου 3 min εισάγεται 1 ml κορεσμένου διαλύματος  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Η κάθε φιάλη πληρώνεται με απεσταγμένο νερό, αναδεύεται καλά και τοποθετείται σε σκοτεινό χώρο για περίπου 1 ώρα. Έπειτα ακολουθεί μέτρηση της απορρόφησης των διαλυμάτων κάθε φιάλης στα 725 nm όποτε και προκύπτει μια ευθεία της ακόλουθης μορφής:



**Σχήμα 3.1 :** Καμπύλη αναφοράς μεθόδου Folin- Ciocalteau

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

### 3.8 Μέτρηση Οικοτοξικότητας

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

Η κύρια αρχή προσδιορισμού της οικοτοξικότητας βασίζεται στην ελάττωση της φωταύγειας των θαλάσσιων βακτηρίων *Vibrio Fischeri*. Τα βακτήρια αυτά που βρίσκονται στο θαλασσινό νερό, έχουν την ικανότητα να εκπέμπουν φως. Όταν όμως

έρθουν σε επαφή με ένα τοξικό απόβλητο, ένα ποσοστό του συνόλου των οργανισμών πεθαίνει με αποτέλεσμα η φωταύγεια να ελαττώνεται. Δηλαδή μεγάλη μείωση της φωταύγειας των μικροοργανισμών συνεπάγεται και την ύπαρξη υψηλής τοξικότητας.

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

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

Στο παράρτημα Γ παρατίθεται πίνακας με τα αποτελέσματα των μετρήσεων οικοτοξικότητας.

### 3.9 Μέτρηση φυτοτοξικότητας

Στο πρώτο κεφάλαιο της θεωρίας (§ 1.2.7.1), επισημάνθηκε η ανάγκη για επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων ελαιοτριβείων στην άρδευση καλλιεργειών. Είναι αυτονόητο όμως ότι πριν γίνει κάτι τέτοιο πρέπει να διαπιστωθεί ο βαθμός τοξικότητας του αποβλήτου απέναντι στα φυτά (φυτοτοξικότητα).

Οι μετρήσεις φυτοτοξικότητας έγιναν σε σπόρους μαρουλιού. Ο δείκτης που μετρήθηκε είναι ο 'δείκτης βλαστικότητας' ή GI (Germination Index) και ορίζεται :

$$\%GI = 100 \cdot \frac{S_D}{S_B} \cdot \frac{L_D}{L_B}$$

L<sub>D</sub> , L<sub>B</sub> : μέσο μήκος ριζών σε δείγμα και τυφλό αντίστοιχα

S<sub>D</sub> , S<sub>B</sub> : αριθμός σπόρων που αναπτύχθηκαν σε δείγμα και τυφλό αντίστοιχα

Η μέθοδος είναι συνοπτικά η εξής :

25 σπόροι μαρουλιού τοποθετούνται σε ειδικό δισκίο επώασης και ποτίζονται με νερό (τυφλό) ή με το δείγμα. Όσον αφορά το δείγμα, σε όλα τα πειράματα, προστίθεται αναραίωτο ( $D = 0$ ), αραιωμένο 1 : 2 ( $D = 2$ ), και αραιωμένο 1 : 4 ( $D = 4$ ). Κάθε πείραμα γίνεται τρεις φορές (τριβλείο I, τριβλείο II και τριβλείο III) και λαμβάνεται ο μέσος όρος των μετρήσεων. Αυτό που ελέγχεται μετά από 72 ώρες επώασης των σπόρων, είναι αφ' ενός το πόσοι σπόροι βλάστησαν (ΑΣ) και αφ' εταίρου το μέσο μήκος των ριζών αυτών που αναπτύχθηκαν (MOM). Τα νούμερα που προκύπτουν εισάγονται στον παραπάνω τύπο και προκύπτει το % GI για κάθε ένα από τα τρία τριβλεία. Ο μέσος όρος των τριών GI είναι το AGI. Όσο μεγαλύτερο προκύψει, τόσο λιγότερο τοξικό είναι το δείγμα.

Στο παράρτημα Β παρατίθεται πίνακας με τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

### 3.10 Μορφή κροκιδωμένων δειγμάτων

Η μορφή που έχουν τα διάφορα επεξεργασμένα δείγματα μετά την κροκίδωση δεν είναι η ίδια. Ανάλογα με τον κατσίγαρο που χρησιμοποιείται, το κροκιδωτικό και την ποσότητα αυτού, αλλάζει η ποιότητα του αποτελέσματος. Παρακάτω παρατίθενται δώδεκα χαρακτηριστικές φωτογραφίες που τραβήχτηκαν μετά από μίας ώρας καθίζηση.

1. Στην εικόνα 3.1 έχουμε μία χαρακτηριστική περίπτωση κροκίδωσης με CaO. Το χρώμα είναι καφέ – καφεκίτρινο, οι θρόμβοι λεπτόκοκκοι αλλά η συμπίκνωση λάσπης προβληματική.
2. Στην εικόνα 3.2 φαίνεται η πολύ καλή δράση του συνδυασμού σιδήρου και πολυμερούς. Οι θρόμβοι είναι χοντροί και μπορούν με εύκολη διεργασία φιλτραρίσματος να απομακρυνθούν. Η προκύπτουσα λάσπη είναι πολύ συμπακνωμένη.
3. Στην εικόνα 3.3 έχουμε μείωση του πολυμερούς σε σχέση με την 3.2. Είναι εμφανές ότι οι θρόμβοι είναι πιο λεπτοί και η διεργασία διαχωρισμού είναι δυσκολότερη. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι δεν έχουμε καθίζηση αλλά επίπλευση των θρόμβων.

4. Στην εικόνα 3.4 μειώνεται κι άλλο το πολυμερές σε σχέση με την 3.3. Δεν υπάρχει πλέον διαχωρισμός στοιβάδων. Το μίγμα είναι εντελώς άμορφο με κάποιες ζώνες διαυγούς υγρού να είναι διακριτές.
5. Στην εικόνα 3.5 έχει προστεθεί μικρή ποσότητα ανιονικού πολυμερούς. Είναι μία από τις περιπτώσεις που ουσιαστικά δεν έχουμε κροκίδωση.
6. Στην εικόνα 3.6 έχει προστεθεί η ίδια ποσότητα πολυμερούς αλλά αυτή τη φορά κατιονικού. Το αποτέλεσμα είναι σαφώς καλύτερο.
7. Στην εικόνα 3.7 φαίνεται η συμπυκνωμένη λάσπη μετά από διαχωρισμό με κόσκινο λεπτών οπών. Προέρχεται από πείραμα παρεμφερές, αυτού της εικόνας 3.2.
8. Αποτέλεσμα προσθήκης σιδήρου το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα. Διακρίνεται πολύ λεπτή υπερκείμενη διαυγής στοιβάδα. Μη ικανοποιητικό αποτέλεσμα.
9. Στην εικόνα 3.9 παρουσιάζεται και πάλι το πράσινο χρώμα που προκαλεί ο σίδηρος. Έχουν σχηματιστεί θρόμβοι αλλά η συμπύκνωση λάσπης δεν είναι καλή.
10. Το καλύτερο αποτέλεσμα που μπορεί να προκύψει. Συνδυασμός δύο κατιονικών πολυμερών και σχηματισμός χοντρών θρόμβων εύκολα απομακρυνόμενων και πολύ διαυγές υγρό.
11. Στην εικόνα 3.11 έχουμε Fenton και πολυμερές. Μαυροπράσινο χρώμα, χαρακτηριστικό της οξειδωσης και παρουσία θρόμβων. Όχι καλή συμπύκνωση.
12. Στην εικόνα 3.12 έχουμε μόνο Fenton. Το αποτέλεσμα δεν είναι ικανοποιητικό αφού έχουμε μόνο οξείδωση και όχι κροκίδωση.



**Εικόνα 3.1 :** 15.000 ppm CaO  
& 90 ppm K1



**Εικόνα 3.2 :** 2500 ppm Fe<sup>2+</sup>  
& 231 ppm K1



**Εικόνα 3.3 :** 2.500 ppm Fe<sup>2+</sup> &  
167 ppm K1



**Εικόνα 3.4 :** 2.500 ppm Fe<sup>2+</sup> &  
90 ppm K1



Εικόνα 3.5 : 286 ppm A1



Εικόνα 3.6 : 286 ppm K1



Εικόνα 3.7 : Συμπυκνωμένη λάσπη



Εικόνα 3.8 : 2.500 ppm Fe<sup>2+</sup>





**Εικόνα 3.9 :** 2.500 ppm  $\text{Fe}^{2+}$  & 231 ppm K2



**Εικόνα 3.10 :** 143 ppm K1 & 143 ppm K2



**Εικόνα 3.11 :** 2.500 ppm  $\text{Fe}^{2+}$  & 500 ppm  $\text{H}_2\text{O}_2$  & 231 ppm K1



**Εικόνα 3.12 :** 2.500 ppm  $\text{Fe}^{2+}$  & 500 ppm  $\text{H}_2\text{O}_2$



## 4. Σχολιασμός αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα

### 4.1 Αποτελεσματικότητα σε : μείωση TSS, COD, φαινολών & συμπύκνωση λάσπης

#### 4.1.1 Διερευνητικά πειράματα με ανόργανα κροκιδωτικά

Στα πρώτα πειράματα που διεξήχθησαν, χρησιμοποιήθηκε κασίγαρος από το ελαιοτριβείο ΜΑΚΟ ΑΕΒΕ (βλ. παράρτημα Α) και δοκιμάστηκε η αποτελεσματικότητα του CaO. Το συγκεκριμένο απόβλητο όμως ήταν αραιωμένο σε μεγάλο βαθμό και είχε πολύ χαμηλό οργανικό φορτίο (COD = 9850 mg / L). Έτσι αποφασίστηκε να μη ληφθούν υπ' όψιν τα αποτελέσματα.

Ακολούθως χρησιμοποιήθηκε κασίγαρος με COD 65100 mg / L (Μπόζης 29/11/04) και έγινε μία σειρά 'αναγνωριστικών' πειραμάτων (screening experiments) με διάφορα κροκιδωτικά ώστε να αποφασιστεί με ποια από αυτά θα συνεχιστεί η έρευνα. Δοκιμάστηκε CaO, Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> και Fe<sup>3+</sup>. Στα γραφήματα που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα όσον αφορά τη μείωση των COD, TSS και φαινολών, καθώς και το ποσοστό της παραγόμενης λάσπης επί του συνολικού όγκου.

Ο ασβέστης (σχήμα 4.1) δίνει καλή συμπύκνωση λάσπης και στις τρεις συγκεντρώσεις που δοκιμάστηκαν, της τάξης του 40 % επί του συνολικού όγκου του αποβλήτου. Τα στερεά απομακρύνονται σε ποσοστό 40 – 50 %. Το COD εμφανίζει μείωση περίπου 50 % μόνο στα 60.000 ppm. Στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις δεν υπάρχει κανένα αποτέλεσμα. Όσον αφορά τις φαινόλες, στα 20.000 ppm δεν υπάρχει μείωση, αλλά στα 40.000 και 60.000 ppm υπάρχει απομάκρυνση της τάξεως του 35 %.

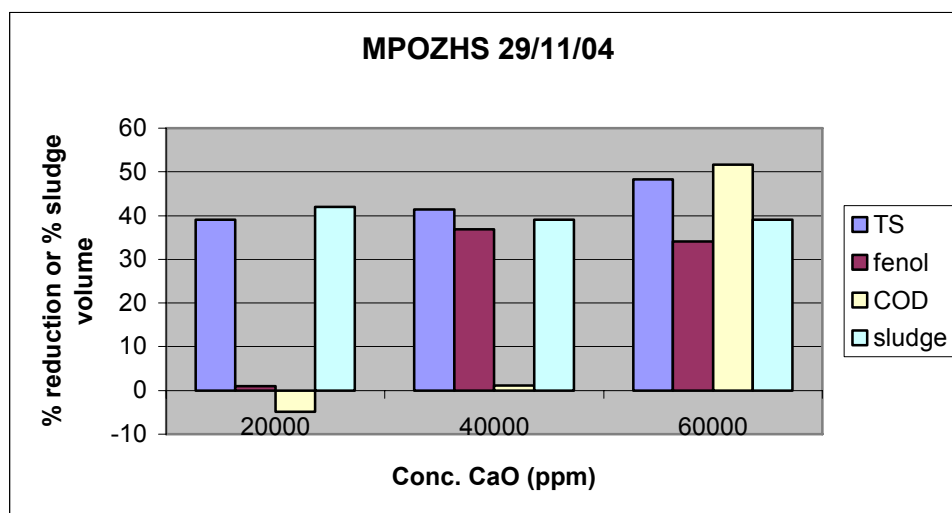
Ο δισθενής σίδηρος (σχήμα 4.2), φαίνεται να είναι αρκετά αποτελεσματικός στα στερεά αφού με μόλις 100 ppm έχουμε πάνω από 40 % απομάκρυνση. Οι φαινόλες εμφανίζουν μικρή μείωση της τάξης του 20 % στα 1000 ppm ενώ το COD παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητο. Προβληματική είναι και η συμπύκνωση της λάσπης. Ενώ υπάρχει σημαντική απομάκρυνση στερεών, δεν παρατηρείται σχηματισμός ευμεγεθών θρόμβων και διαχωρισμός στοιβάδων.

Το αργίλιο (PAC) έδωσε πολύ αποθαρρυντικά αποτελέσματα. Παρουσίασε άστατη συμπεριφορά, αφού στα 1000 ppm είχαμε απομάκρυνση στερεών περίπου 60

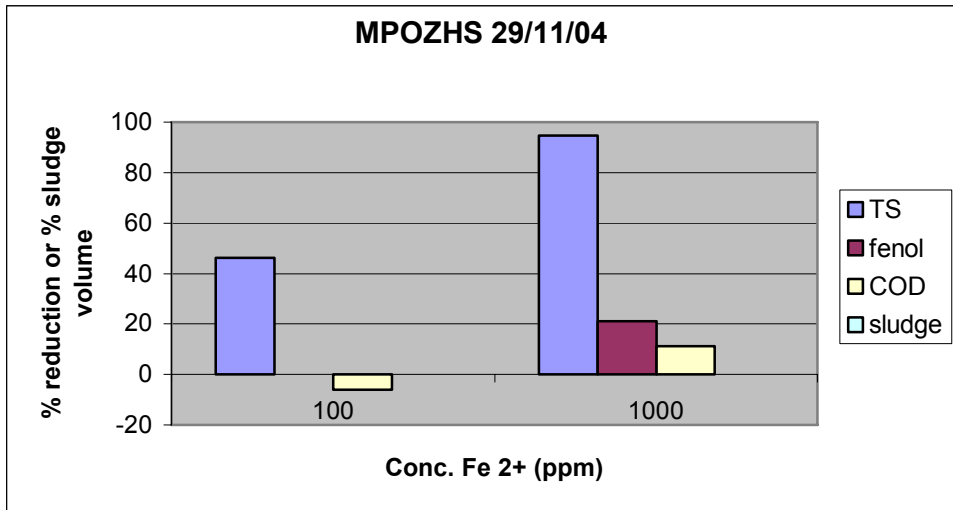
% ενώ στα 2000 ppm δεν έγινε καθόλου κροκίδωση. Η μείωση του COD είχε maximum περίπου το 10 %. Η συμπύκνωση της λάσπης τέλος ήταν ικανοποιητική αφού δεν ξεπέρασε το 30 %.

Όσον αφορά το μαγνήσιο (σχήμα 4.4), βλέπουμε ότι μέχρι τις 4000 ppm απομακρύνονται ικανοποιητικά τα στερεά. Η συμπύκνωση λάσπης δεν είναι καλή αφού ξεπερνά το 60 %. Μάλιστα στα 3000 και 4000 ppm δεν έγινε διαχωρισμός φάσεων. Το COD ουσιαστικά δε μεταβάλλεται και οι φαινόλες εμφανίζουν σχετικά σταθερή μείωση 25 – 35 %. Γενικά η συμπεριφορά είναι προβληματική επειδή παρατηρείται μία αστάθεια. Δεν υπάρχει λογική ακολουθία αποτελεσμάτων μεταξύ των χρησιμοποιηθέντων συγκεντρώσεων.

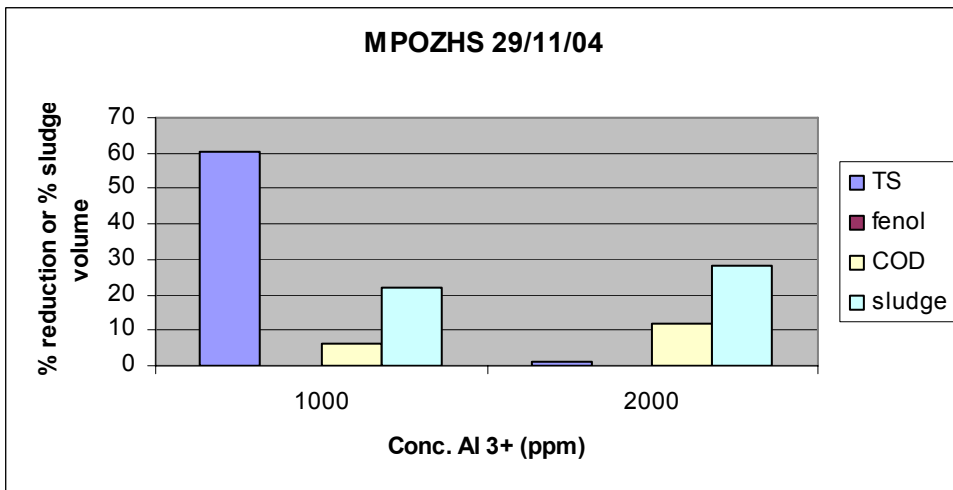
Ο τρισθενής σίδηρος τέλος (σχήμα 4.5), παρουσιάζει τα χειρότερα ίσως αποτελέσματα από τα πέντε ανόργανα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν. Μηδαμινή απομάκρυνση στερεών, φαινολών και COD (εξαιρέση στα 1000 ppm που μειώθηκε κατά 50 %), ενώ η παραγόμενη λάσπη είναι πολύ αραιή με πυκνότητα που κυμαίνεται στο 50 με 70 %.



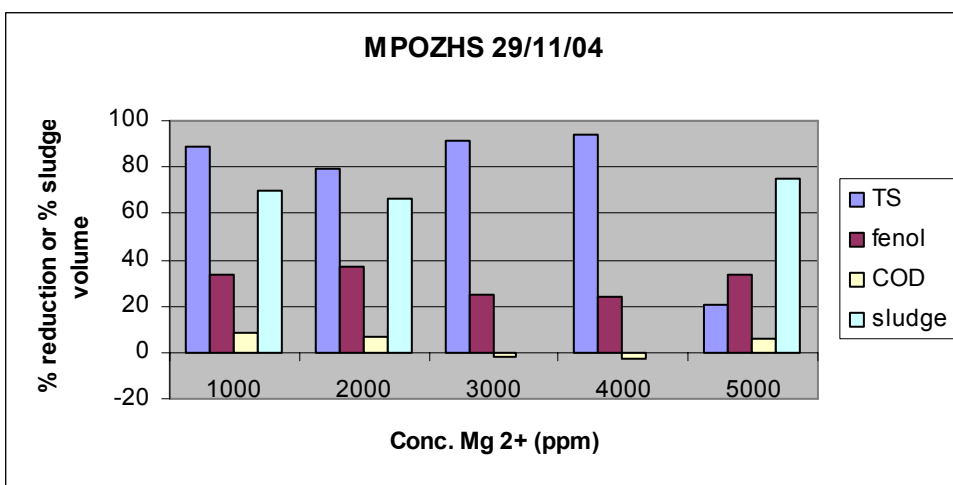
Σχήμα 4.1 : Αποτελεσματικότητα CaO



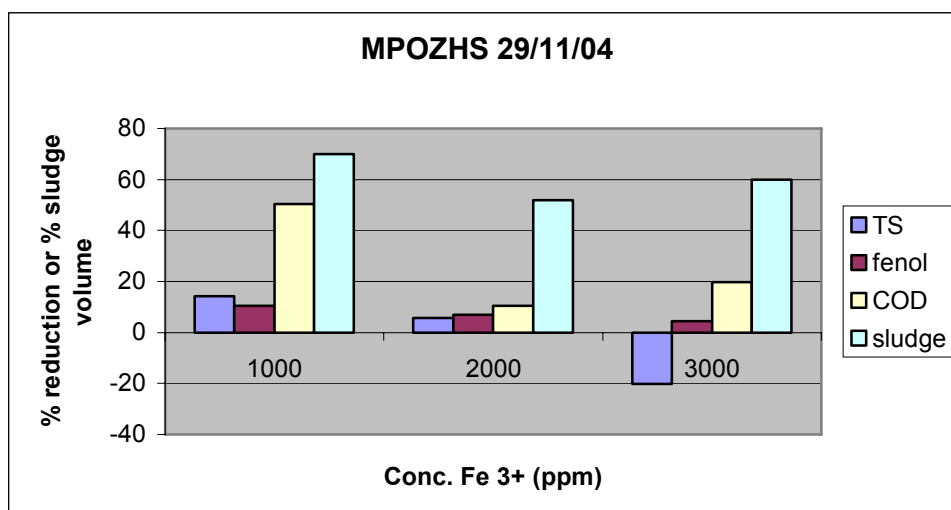
Σχήμα 4.2 : Αποτελεσματικότητα Fe<sup>2+</sup>



Σχήμα 4.3 : Αποτελεσματικότητα Al<sup>3+</sup>



Σχήμα 4.4 : Αποτελεσματικότητα Mg<sup>2+</sup>



**Σχήμα 4.5 :** Αποτελεσματικότητα Fe<sup>3+</sup>

Από τα παραπάνω γίνεται εύκολα αντιληπτό πως το αποτελεσματικότερο ανόργανο κροκιδωτικό είναι ο ασβέστης. Παρουσιάζει σε γενικές γραμμές καλή απόδοση σε όλες τις παραμέτρους στα 60.000 ppm και είναι και οικονομικό υλικό.

Ο δισθενής σίδηρος, αν και προβληματικός σε κάποιες παραμέτρους, θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια γιατί είναι δυνατός ο συνδυασμός του με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> αλλά και διότι είναι πολύ αποτελεσματικός στην παράμετρο ‘κλειδί’ που είναι η απομάκρυνση στερεών.

Το μαγνήσιο αν και αποδοτικό σε κάποια από τα πειράματα που έγιναν, τελικά απορρίπτεται γιατί είναι πολύ ασταθές.

Τέλος ο τρισθενής σίδηρος και το αργίλιο δε χρίζουν περαιτέρω διερεύνησης αφού τα πειράματα που έγιναν κρίνονται εντελώς αποτυχημένα.

#### 4.1.2 Πειράματα συνδυασμένης χρήσης CaO και Fe<sup>2+</sup> με οργανικά πολυμερή

Όπως είδαμε στην προηγούμενη ενότητα, μετά τα screening experiments, αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια μόνο ο ασβέστης και ο δισθενής σίδηρος, σε συνδυασμό με πολυμερή ώστε να βρεθούν τα αποτελεσματικότερα ζεύγη. Ο κασίγαρος που χρησιμοποιείται στη δεύτερη σειρά πειραμάτων είναι πάλι από το ελαιοτριβείο του κ. Μπόζη, με τη διαφορά ότι το COD είναι ελαφρώς μειωμένο (57000 mg / L έναντι 65100).

Στο σχήμα 4.6 είναι τα πειράματα συνδυασμένης χρήσης 30.000 ppm ασβέστη με 286 ppm από όλα τα οργανικά. Εκτός του A1 που δεν εμφανίζει

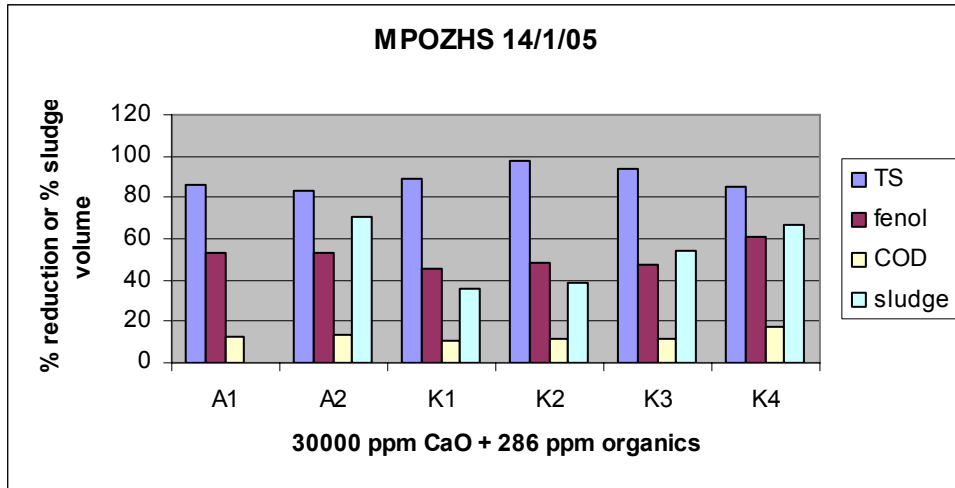
διαχωρισμό στοιβάδων, όλα λειτουργούν ικανοποιητικά με τα K1 και K2 να ξεχωρίζουν λόγω της ποιότητας κροκίδωσης που επιφέρουν (μεγάλοι θρόμβοι – συμπυκνωμένη λάσπη). Η απομάκρυνση στερεών είναι άνω του 80 % ενώ και οι φαινόλες απομακρύνονται σε ποσοστό που φτάνει το 60 %. Το COD και εδώ αποτελεί προβληματική παράμετρο.

Στο σχήμα 4.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του συνδυασμού 5.000 ppm  $\text{Fe}^{2+}$  με 286 ppm όλων των οργανικών. Και εδώ το αποτέλεσμα είναι πολύ καλό, με τα K1 και K2 να αποδίδουν ελαφρώς καλύτερα (μεγαλύτερη συμπύκνωση λάσπης και απομάκρυνση φαινολών).

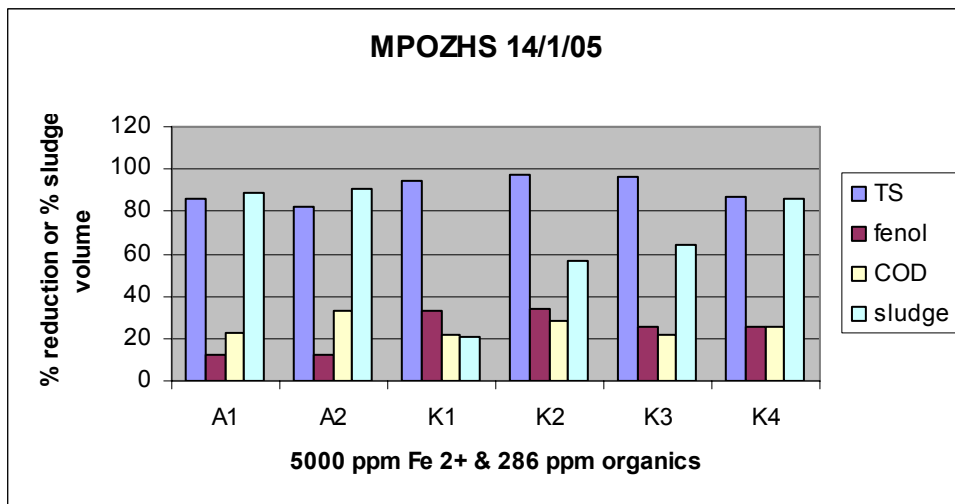
Στο σχήμα 4.8, επιλέγεται το K1 για συνδυασμό με ασβέστη και γίνονται πειράματα με τρεις συγκεντρώσεις του πολυμερούς και σταθερή συγκέντρωση 30.000 ppm ασβέστη. Αποτέλεσμα εμφανίζεται στη maximum συγκέντρωση του K1 (167 ppm), αλλά και αυτή η ποσότητα κρίνεται ανεπαρκής λόγω του αποτελέσματος.

Ακολούθως γίνονται τα ίδια τρία πειράματα, αυτή τη φορά με 5.000 ppm  $\text{Fe}^{2+}$  αντί για ασβέστη (σχήμα 4.9). Το αποτέλεσμα κρίνεται θετικό μόνο όσον αφορά την απομάκρυνση στερεών αφού ούτε καλή συμπύκνωση λάσπης επετεύχθη, ούτε απομάκρυνση COD αλλά ούτε και φαινολών. Η ποσότητα του πολυμερούς ή του σιδήρου είναι ανεπαρκής. Για να εξακριβωθεί τι από τα δύο συμβαίνει, γίνονται τα πειράματα του σχήματος 4.10. Το οργανικό προστίθεται στις ίδιες συγκεντρώσεις με πριν και η συγκέντρωση σιδήρου διπλασιάζεται (10.000 ppm). Παρά ταύτα δεν παρατηρείται καλύτερο αποτέλεσμα.

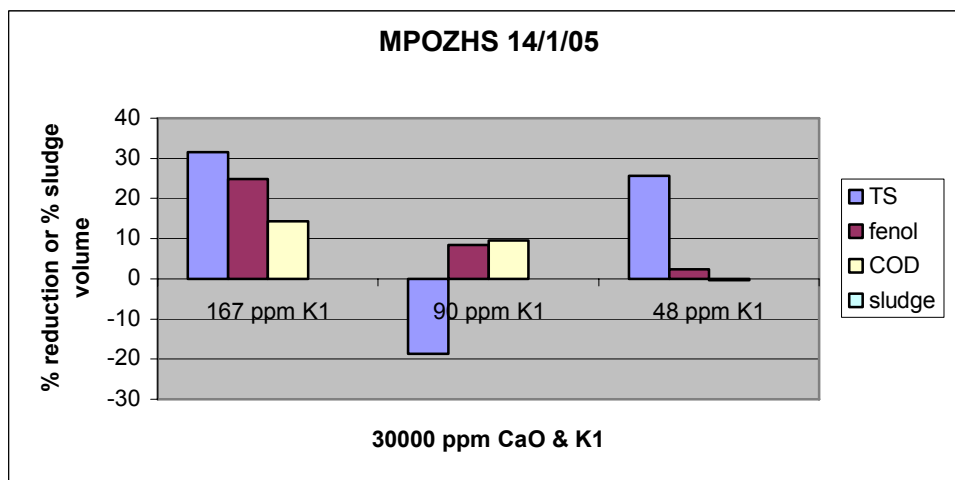
Επόμενο βήμα είναι η διερεύνηση της μείωσης του ασβέστη από 30.000 ppm σε 15.000 ppm και αύξηση της δόσης του πολυμερούς (σχήμα 4.11). Παρατηρείται απομάκρυνση στερεών που αγγίζει το 100 %. Επίσης, οι φαινόλες απομακρύνονται αρκετά (50 – 60 %) αλλά δε γίνεται καλής ποιότητας κροκίδωση (μικρή συμπύκνωση λάσπης).



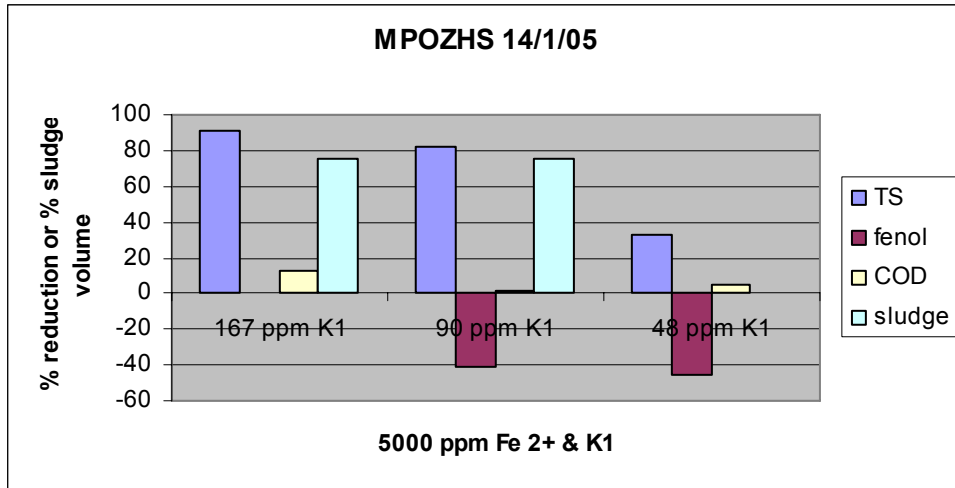
Σχήμα 4.6 : Συνδυασμός 30.000 ppm CaO με όλα τα οργανικά (286 ppm)



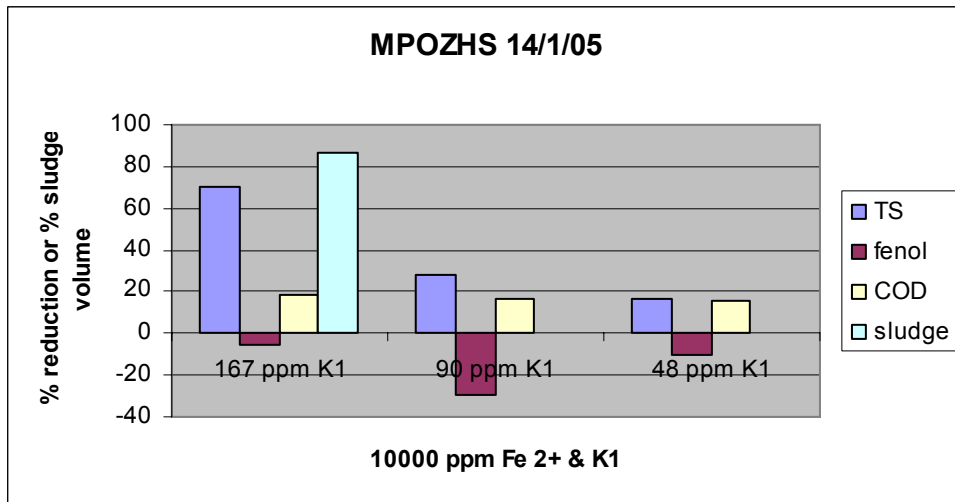
Σχήμα 4.7 : Συνδυασμός 5.000 ppm Fe<sup>2+</sup> με όλα τα οργανικά (286 ppm)



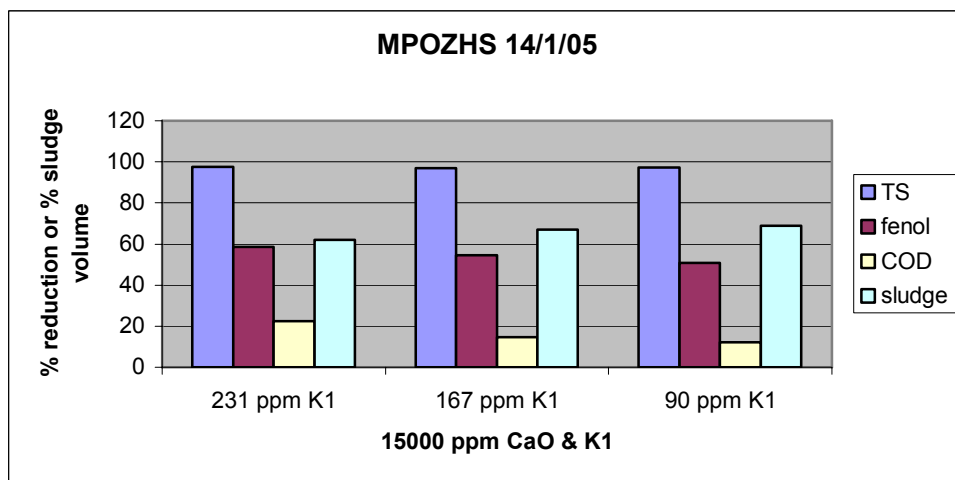
Σχήμα 4.8 : Συνδυασμός 30.000 ppm CaO με K1



Σχήμα 4.9 : Συνδυασμός 5.000 ppm Fe<sup>2+</sup> με K1



Σχήμα 4.10 : Συνδυασμός 10.000 ppm Fe<sup>2+</sup> με K1



Σχήμα 4.11 : Συνδυασμός 15.000 ppm CaO με K1

#### 4.1.3 Συνέχεια των πειραμάτων συνδυασμένης χρήσης CaO και Fe<sup>2+</sup> με πολυμερή (με νέο κατσίγαρο), και έλεγχος της απόδοσης μεμονωμένων των πολυμερών

Ο τελευταίος κατσίγαρος που χρησιμοποιήθηκε ήταν από το ελαιοτριβείο του κ. Στρατουδάκη και ήταν πιο 'αδύναμος' όσον αφορά το οργανικό φορτίο από τους προηγούμενους (COD = 29.300 mg / L).

Γίνεται μία ακόμη σειρά πειραμάτων με ακόμα περισσότερο ελαττωμένη τη συγκέντρωση του σιδήρου (2500 ppm) και ενθαρρυντικό αποτέλεσμα υπάρχει στα 231 ppm K1 (σχήμα 4.12). Η απομάκρυνση στερεών είναι πρακτικά ολοκληρωτική, οι φαινόλες μειώνονται κατά 40 % και προκύπτει πολύ καλή λάσπη με ποσοστό συμπύκνωσης κάτω του 20 %. Το COD όπως και στα περισσότερα πειράματα μεταβάλλεται λίγο.

Η ίδια σειρά πειραμάτων επαναλαμβάνεται με το K2 στις ίδιες συγκεντρώσεις (σχήμα 4.13). Εδώ, στα 231 ppm του πολυμερούς, έχουμε μεγαλύτερη μείωση του COD (περίπου 35 %) αλλά μικρότερη απομάκρυνση φαινολών (περίπου 30 %). Όσον αφορά τα στερεά και τη λάσπη δεν υπάρχουν διαφορές.

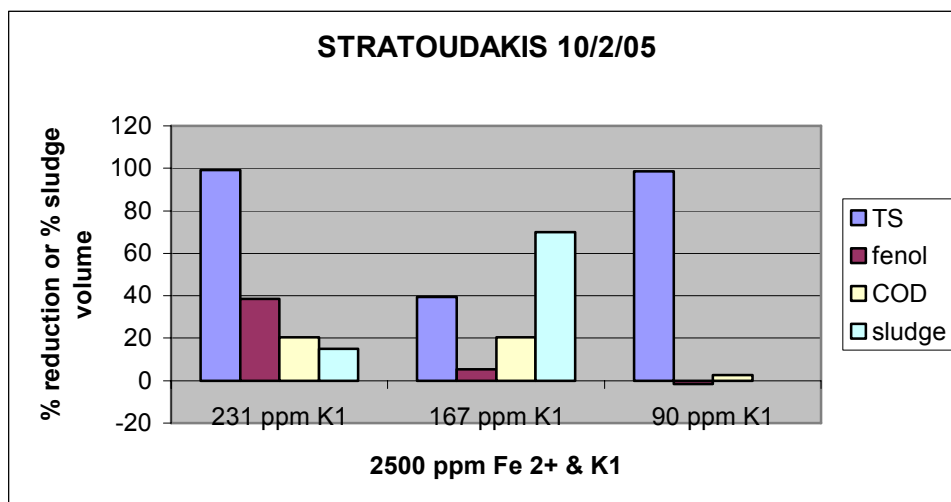
Τελευταία σειρά πειραμάτων συνδυασμένης χρήσης ανόργανου και πολυμερούς γίνεται με CaO και K2 (σχήμα 4.14). Το αποτέλεσμα είναι θεαματικό όσον αφορά στερεά και φαινόλες. Τα πρώτα, απομακρύνονται σε όλα τα πειράματα κατά 100 % ενώ οι φαινόλες σε ποσοστό 70 με 80 %. Η παραγόμενη όμως λάσπη δεν καθιζάνει αρκετά, με το ποσοστό συμπύκνωσης να κυμαίνεται μεταξύ 60 και 75 %. Μείωση COD δεν παρατηρήθηκε σε καμία συγκέντρωση του K2.

Ακολούθως ελέγχεται η μεμονωμένη χρήση πολυμερών (σχήμα 4.15). Η συγκέντρωση και των έξι θρομβωτικών είναι 286 ppm και ξεχωρίζουν τα κατιονικά K1 και K2. η απομάκρυνση στερεών είναι πρακτικά πλήρης και οι φαινόλες απομακρύνονται κατά 50 – 55 %. Η συμπύκνωση λάσπης είναι πολύ καλή στο K1 (λιγότερη από 20 %).

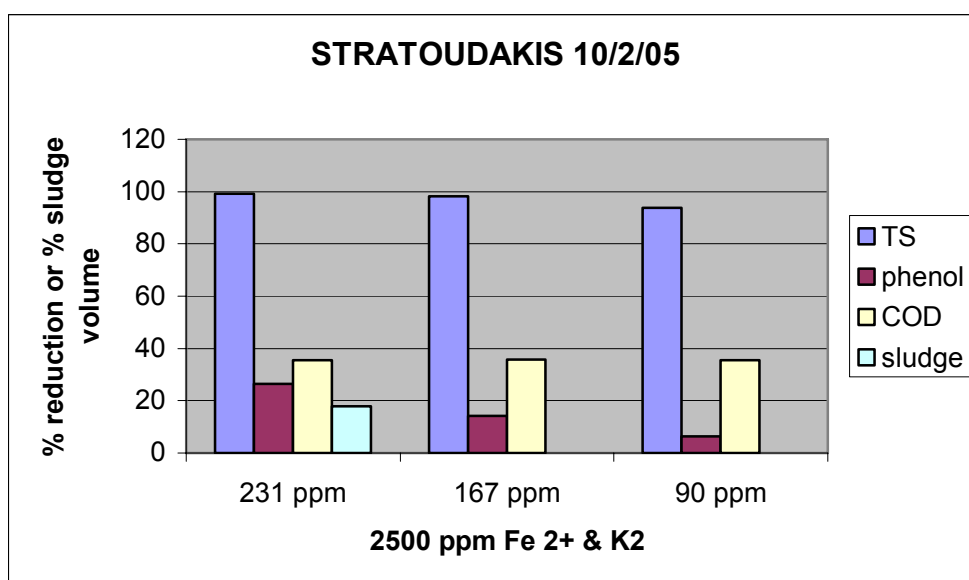
Αφού τα K1 και K2 κρίνονται γενικά ως αποτελεσματικότερα, κρίνεται σκόπιμο να ελεγχθεί η συμπεριφορά τους σε διάφορες συγκεντρώσεις (σχήματα 4.16 και 4.17). Το K1 δίνει μείωση φαινολών της τάξης του 40 % και σχεδόν πλήρη απομάκρυνση στερεών. Το K2 απομακρύνει τα στερεά σε ποσοστό 100 % και τις φαινόλες κατά 50 – 55 %.



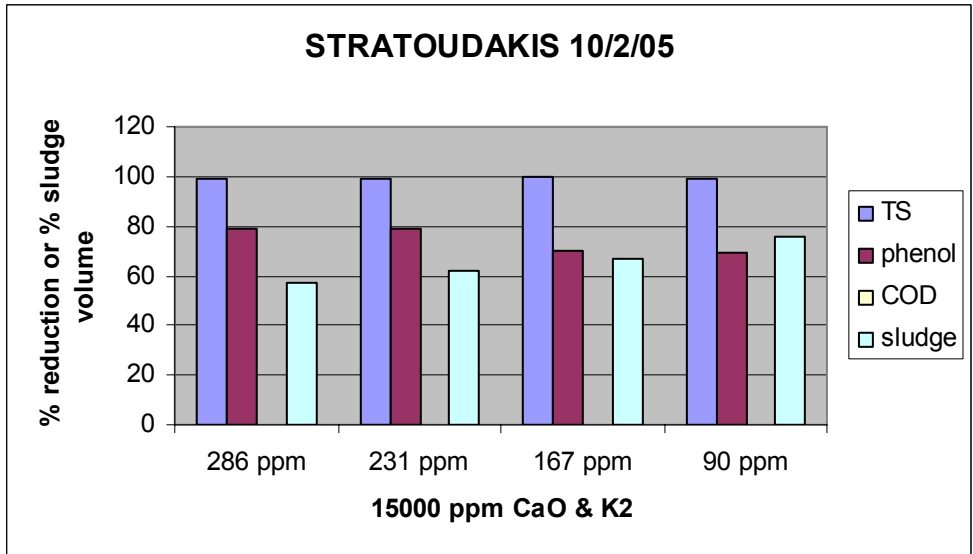
Τέλος επιχειρείται η προσθήκη μίγματος των δύο πολυμερών (K1 και K2). Το άθροισμα των συγκεντρώσεων είναι σταθερό (286 ppm) (σχήμα 4.18). Το αποτέλεσμα είναι πολύ καλό σε όλες τις αναλογίες αλλά ξεχωρίζει κάπως το πέμπτο μίγμα (143 + 143 ppm) επειδή δίνει μείωση COD περίπου 45 %, πράγμα που δεν παρατηρήθηκε σε προηγούμενα πειράματα.



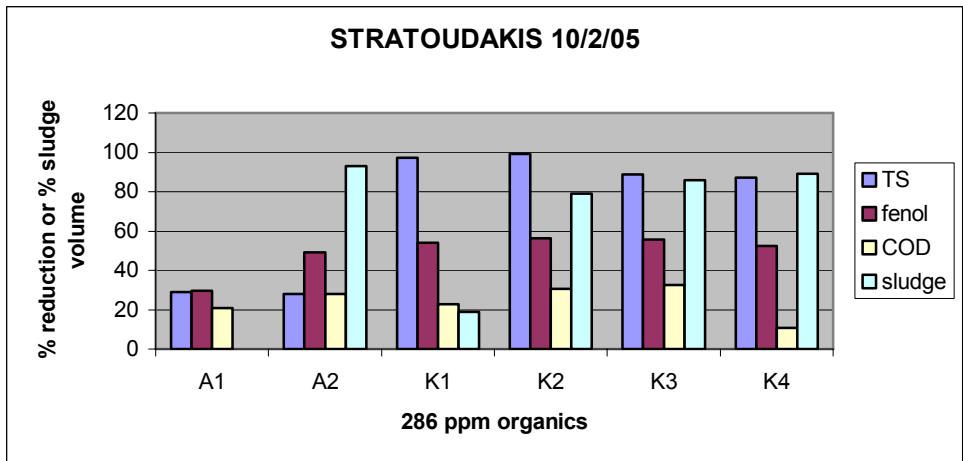
Σχήμα 4.12 : Συνδυασμός 2.500 ppm Fe<sup>2+</sup> με K1



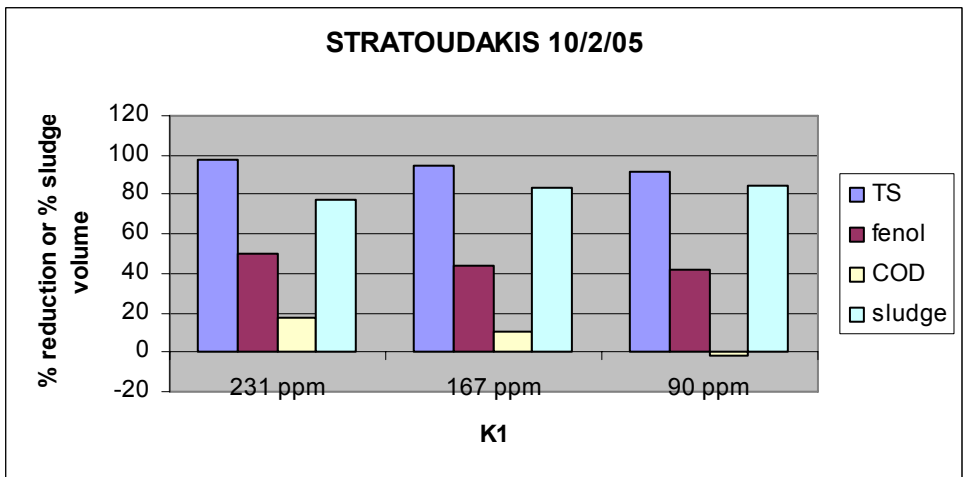
Σχήμα 4.13 : Συνδυασμός 2.500 ppm Fe<sup>2+</sup> με K2



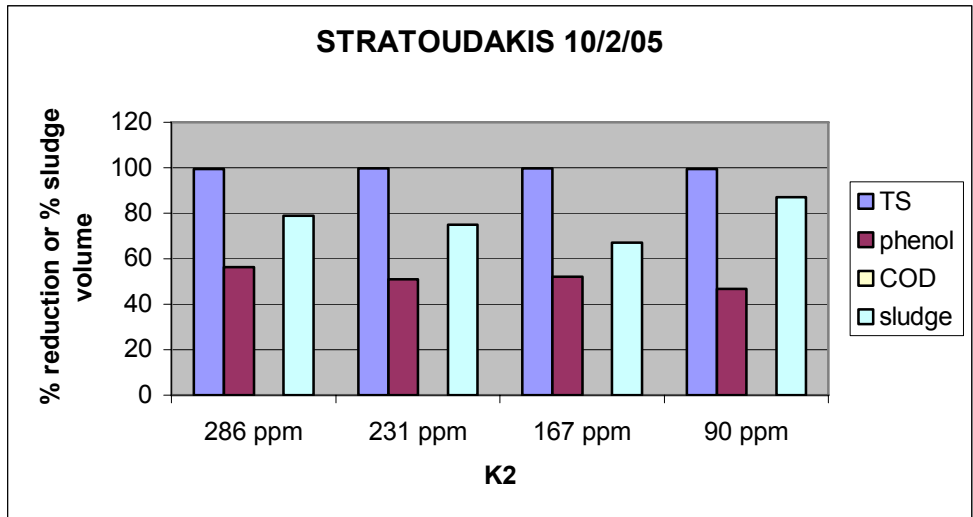
**Σχήμα 4.14 :** Συνδυασμός 15.000 ppm CaO με K2



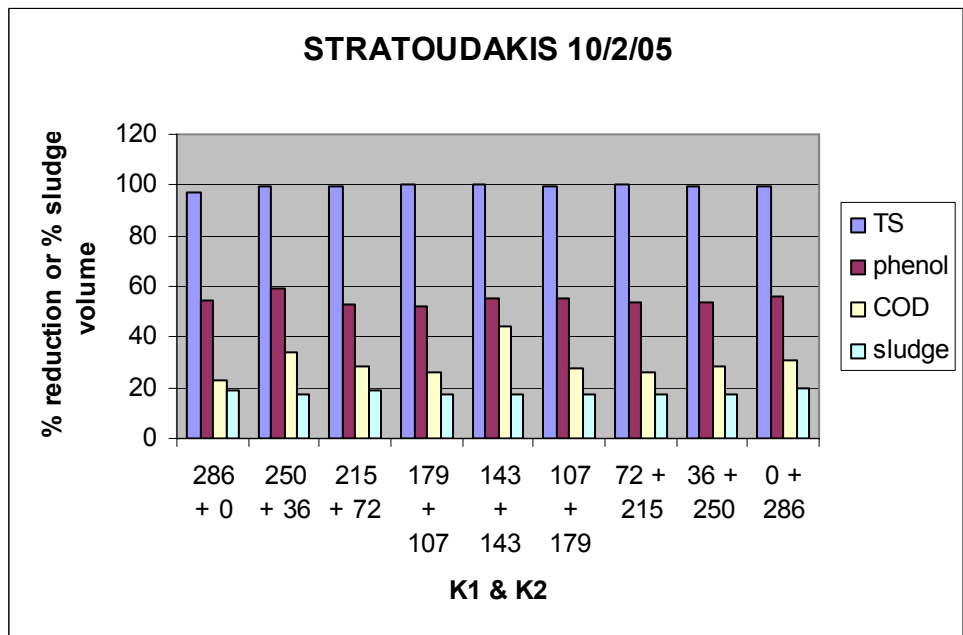
**Σχήμα 4.15 :** 286 ppm οργανικών



**Σχήμα 4.16 :** Διάφορες συγκεντρώσεις K1



Σχήμα 4.17 : Διάφορες συγκεντρώσεις K2



Σχήμα 4.18 : Συνδυασμός K1 και K1 με σταθερό άθροισμα συγκέντρωσης

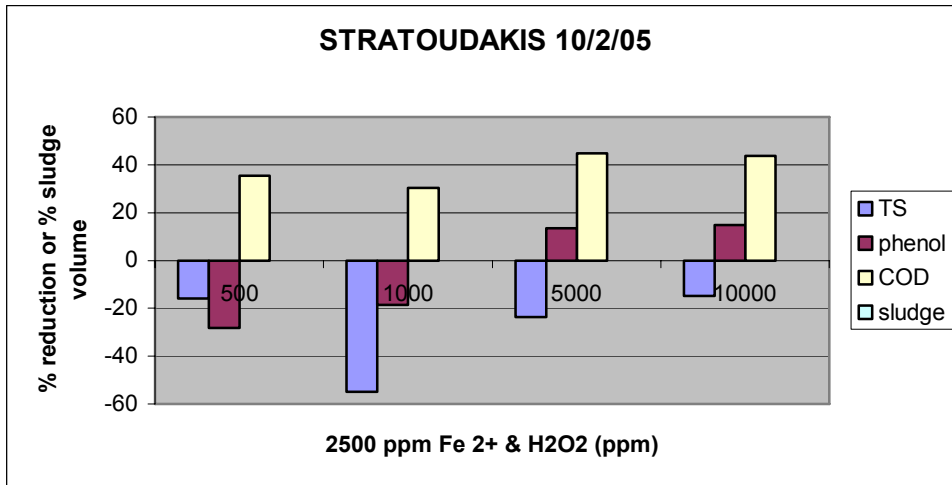
#### 4.1.4 Χρήση Fenton σε συνδυασμό με πολυμερή

Στην τελευταία σειρά πειραμάτων γίνεται διερεύνηση της απόδοσης του αντιδραστηρίου Fenton μόνου του και σε συνδυασμό με το K1.

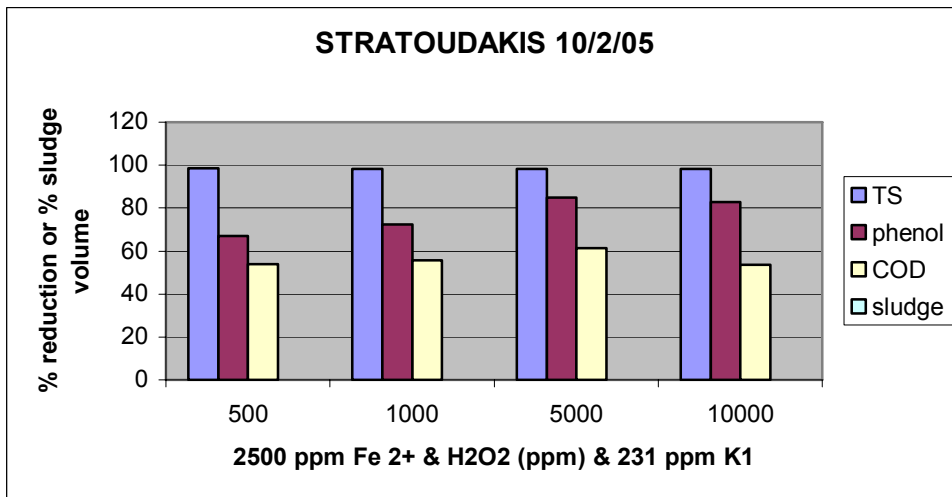
Στο σχήμα 4.19 έχουμε τέσσερα πειράματα με σταθερή συγκέντρωση σιδήρου (2.500 ppm) και υπεροξείδιο από 500 έως 10.000 ppm. Παρατηρείται το παράδοξο της αύξησης της συγκέντρωσης των φαινολών στις χαμηλές συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και της αύξησης των στερεών σε όλα τα πειράματα. Όσον αφορά τα στερεά, αυτό εξηγείται από το ότι δεν γίνεται καθόλου διαχωρισμός φάσεων αλλά ταυτόχρονα κάποια στερεά συνενώνονται λόγω του σιδήρου και σχηματίζουν θρόμβους που δεν περνούν από το διηθητικό ηθμό. Υπάρχει ακόμη ικανοποιητική μείωση του COD, της τάξης του 50 %, πράγμα αναμενόμενο λόγω της οξειδωτικής δράσης του Fenton.

Στο σχήμα 4.20 βλέπουμε ακριβώς τα ίδια πειράματα με πριν, με τη διαφορά ότι έχουν προστεθεί 286 ppm K1. Το αποτέλεσμα είναι εξαιρετικό εκτός από το ότι δεν γίνεται διακριτός ο διαχωρισμός των στοιβάδων. Οι φαινόλες απομακρύνονται έως και 90 %, το COD μειώνεται μέχρι και 60 % και η απομάκρυνση στερεών αγγίζει το 100 %.

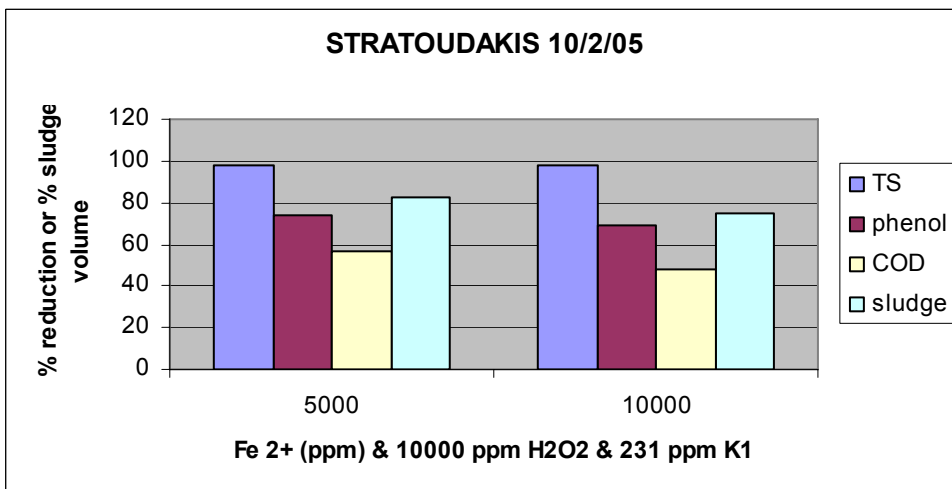
Τέλος, γίνονται δύο πειράματα με μεταβαλλόμενη δόση σιδήρου και σταθερό το υπεροξείδιο και το πολυμερές (10.000 και 231 ppm αντίστοιχα) (σχήμα 4.21). Εδώ, σε αντίθεση με πριν, έχουμε και ορατό διαχωρισμό στοιβάδων αλλά με μικρή συμπύκνωση λάσπης. Οι υπόλοιπες παράμετροι εμφανίζουν τις ίδιες περίπου μεταβολές. Η (έστω και προβληματική καθίζηση) οφείλεται στην αύξηση της κροκιδωτικής ικανότητας του προστιθέμενου μίγματος ουσιών λόγω της αύξησης της ποσότητας του σιδήρου.



Σχήμα 4.19 : Χρήση μεμονωμένου Fenton με διάφορες αναλογίες Fe<sup>2+</sup> & H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Σχήμα 4.20 : Συνδυασμένη χρήση Fenton με K1



Σχήμα 4.21 : Συνδυασμένη χρήση Fenton με K1

## 4.2 Αποτελέσματα μετρήσεων φυτοτοξικότητας

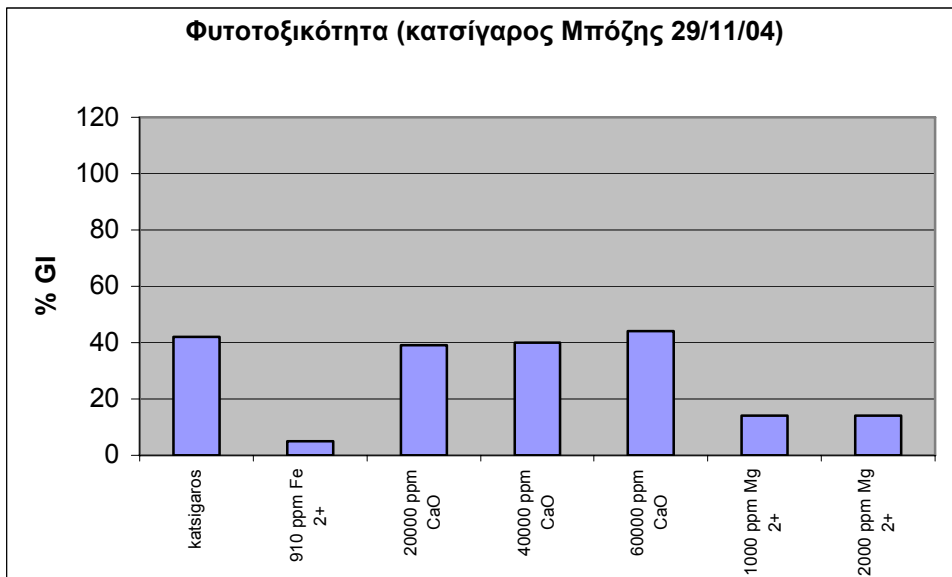
Στην παράγραφο 3.1.8 αναπτύχθηκε περιληπτικά η μέθοδος των μετρήσεων φυτοτοξικότητας. Μετρήσεις έγιναν σε κροκιδωμένα δείγματα κατσίγαρου και σε διαλύματα κροκιδωτικών. Στα γραφήματα που ακολουθούν δεν παρουσιάζονται οι μετρήσεις αυτές που έδειξαν % GI (Germination Index) = 0, δηλαδή εντελώς φυτοτοξικό δείγμα. Ακόμη, στα γραφήματα χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα μόνο από μετρήσεις με αραιώση  $D = 4$ , ώστε τα δείγματα να είναι λιγότερο φυτοτοξικά και να έχουν σχετικά μεγάλα GI. Έτσι, οι διαφορές τοξικότητας από δείγμα σε δείγμα είναι πιο ευκρινείς.

Στο σχήμα 4.22 παρατίθενται μετρήσεις που έγιναν σε δείγματα κατσίγαρου 'Μπόζης 29/11/04'. Βλέπουμε ότι ο κατσίγαρος έχει GI ίσο με περίπου 40 %. Η προσθήκη σιδήρου και μαγνησίου αυξάνει την τοξικότητα αφού το GI μειώνεται πάνω από 25 ποσοστιαίες μονάδες. Ο ασβέστης αντιθέτως κρατάει τη φυτοτοξικότητα στα ίδια επίπεδα με τα αρχικά, χωρίς να προκαλεί όμως και κάποια βελτίωση.

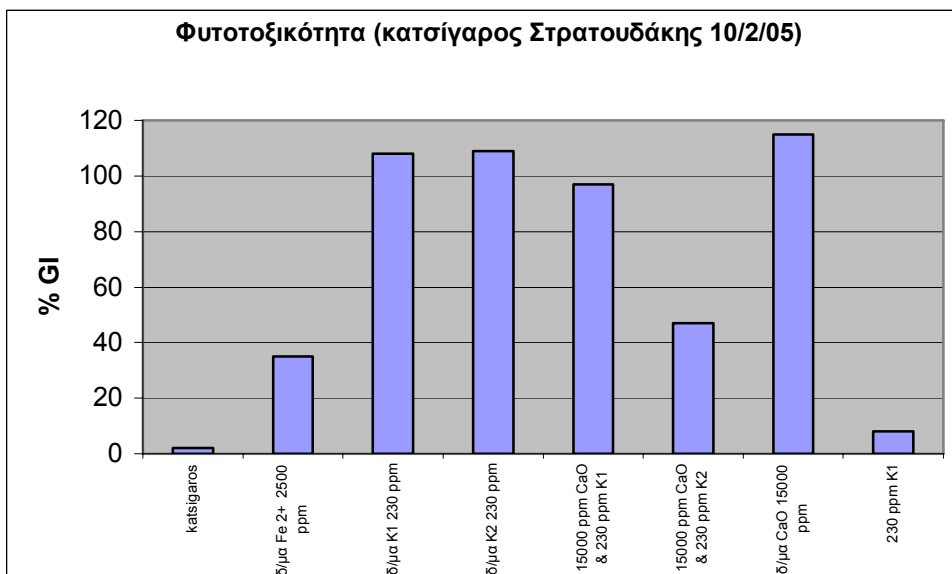
Στο σχήμα 4.23 έχουμε τις μετρήσεις που έγιναν σε δείγματα κατσίγαρου 'Στρατουδάκης 10/2/05'. Ο κατσίγαρος εμφανίζεται αρκετά τοξικός (περίπου 2 %). Παρά το αρνητικό δεδομένο της τοξικότητας του αποβλήτου, η προσθήκη ασβεστίου σε συνδυασμό με K1 (15.000 και 230 ppm αντίστοιχα), ρίχνει πολύ τη φυτοτοξικότητα, ανεβάζοντας το GI στο 115 %. Όσον αφορά τη φυτοτοξικότητα των κροκιδωτικών από μόνων τους, ο σίδηρος είναι κάπως προβληματικός αφού έχει GI περίπου 40 % σε αντίθεση με τον ασβέστη, τα K1 και K2 που έχουν GI άνω του 100 %.

Γενικά, μπορούμε να πούμε ότι ο κατσίγαρος και τα επεξεργασμένα δείγματα αυτού με κροκιδωτικά είναι αρκετά φυτοτοξικά. Παρά τις λίγες εξαιρέσεις που παρουσιάζουν μειωμένη τοξικότητα, όπως φαίνεται από το παράρτημα Γ τις περισσότερες φορές το GI ισούται με μηδέν. Ειδικά όταν οι σπόροι ποτίζονται με αναραιωτο δείγμα η βλαστικότητα τους είναι μηδαμινή.

Μία εφαρμόσιμη λύση που θα μπορούσε να προταθεί, είναι τα επεξεργασμένα με κροκιδωτικά απόβλητα ελαιοτριβείων (κυρίως με CaO και πολυμερή) να αναμιγνύονται με επεξεργασμένα αστικά απόβλητα και η περιεκτικότητά τους να μην ξεπερνά το 25 %. Τότε θα είναι δυνατή η χρησιμοποίηση για άρδευση καλλιεργειών.



**Σχήμα 4.22 :** Πρώτη σειρά μετρήσεων φυτοτοξικότητας (D = 4)



**Σχήμα 4.23 :** Δεύτερη σειρά μετρήσεων φυτοτοξικότητας (D = 4)

### 4.3 Αποτελέσματα μετρήσεων οικοτοξικότητας

Στις μετρήσεις οικοτοξικότητας, η παράμετροι που μετρούνται είναι τα EC<sub>50</sub> και EC<sub>20</sub>. Πιο χαρακτηριστικός είναι ο πρώτος δείκτης, και εκφράζεται ως ένα ποσοστό επί τοις εκατό. Αυτή είναι η συγκέντρωση του ρύπου στο απόβλητο στο οποίο εκτίθενται τα βακτήρια, η οποία προκαλεί θάνατο στο 50 % του πληθυσμού. Όσο μικρότερο το ποσοστό, τόσο πιο τοξικό το απόβλητο.

Ο κατσίγαρος που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις αυτές ήταν ‘Στρατουδάκης 10/2/05’ με EC<sub>50</sub> ίσο με 0,751 %. Όπως φαίνεται στο παράρτημα Γ, τα επεξεργασμένα απόβλητα παρουσιάζουν οικοτοξικότητα της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή του ανεπεξέργαστου κατσίγαρου. Λιγότερο τοξικό είναι το δείγμα ‘2500 ppm Fe<sup>2+</sup> & 1000 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> & 231 ppm K1’, με EC<sub>50</sub> ίσο με 1,999 %. Πολλές φορές το δείγμα εμφανίζεται τοξικότερο του κατσίγαρου με πιο επιβλαβές το ‘2500 ppm Fe<sup>2+</sup> & 90 ppm K2’ με EC<sub>50</sub> ίσο με 0,576 %.

Όσον αφορά σκέτα τα κροκιδωτικά, λιγότερο τοξικός είναι ο ασβέστης (ένδειξη ‘non toxic’ στο παράρτημα Γ) και περισσότερο τοξικό το διάλυμα υπεροξειδίου (ένδειξη ‘very low’ στο παράρτημα Γ).

### 4.4 Σύνοψη συμπερασμάτων

#### *Γενικά συμπεράσματα*

- Ο ασβέστης επιφέρει πολύ ικανοποιητική μείωση στις φαινόλες.
- Ο δισθενής σίδηρος σε συνδυασμό με τα K1 ή K2 προκαλεί πολύ καλής ποιότητας θρόμβωση (μεγάλοι άμορφοι θρόμβοι σε διασπορά), με άριστη μεταβολή όλων σχεδόν των υπό εξέταση παραμέτρων.
- Ο δισθενής σίδηρος σε συνδυασμό με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> προκαλεί μεγάλη μείωση του COD και των φαινολών (έντονη οξειδωτική δράση αντιδραστηρίου Fenton).
- Η κροκίδωση οφείλεται κατά κύριο λόγο στα πολυμερή (σε συγκεντρώσεις 231 ή 286 ppm).
- Ο σίδηρος όταν προστίθεται μόνος του είναι προβληματικός στις φαινόλες.



- Τα περισσότερα δείγματα είναι φυτοτοξικά με εξαίρεση κάποια που έχουν κροκιδωθεί με ασβέστη.
- Όλα τα δείγματα είναι οικοτοξικά.

*Παράθεση πειραμάτων με το βέλτιστο αποτέλεσμα*

- ✓ 60.000 ppm CaO  
Πολύ ικανοποιητική η μείωση του COD (50 %) και των φαινολών (35 %), όταν προέρχονται μόνο από την προσθήκη ενός σχετικά φθηνού υλικού.
- ✓ 15.000 ppm CaO & 231 ppm K1  
60 % μείωση φαινολών και 100 % απομάκρυνση στερεών.
- ✓ 2.500 ppm Fe<sup>2+</sup> & 231 ppm K1  
40 % μείωση φαινολών και 100 % απομάκρυνση στερεών.
- ✓ 286 ppm K1  
60 % μείωση φαινολών, 100 % απομάκρυνση στερεών, άνω του 20 % μείωση COD και λιγότερο από 20 % η λάσπη.
- ✓ 2.500 ppm Fe<sup>2+</sup> & 231 ppm K2  
30 % μείωση φαινολών, 100 % απομάκρυνση στερεών, 35 % μείωση COD και λιγότερο από 20 % η λάσπη.
- ✓ 143 ppm K1 & 143 ppm K2  
60 % μείωση φαινολών, 100 % απομάκρυνση στερεών, 45 % μείωση COD και περίπου 20 % η λάσπη.
- ✓ 15.000 ppm CaO & 231 ppm K2  
80 % μείωση φαινολών και 100 % η απομάκρυνση στερεών. Εντυπωσιακή η μείωση στις φαινόλες αλλά η συμπύκνωση λάσπης δεν είναι καλή (60 %) και η μεταβολή του COD ίση με το μηδέν.
- ✓ 2.500 ppm Fe<sup>2+</sup> & 5.000 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> & 231 ppm K1  
100 % απομάκρυνση στερεών, 85 % μείωση φαινολών και 60 % ελάττωση COD. Άριστη η μείωση του COD και των φαινολών, αλλά δεν παρατηρήθηκε διαχωρισμός φάσεων.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

---

Μετρήσεις απομάκρυνσης στερεών και φαινολών, μείωσης COD και  
συμπύκνωσης λάσπης

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

---

Μετρήσεις φυτοτοξικότητας

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

---

Μετρήσεις οικοτοξικότητας

















<b>Ημερομηνία :</b>	17/1/2005										
			<b>TS (g/L)</b>	<b>% TS reduction</b>	<b>absorption</b>	<b>phenols (g/L)</b>	<b>% phenol reduction</b>	<b>% COD reduction</b>	<b>όγκος υπερκείμενης στοιβάδας (ml)</b>	<b>όγκος λάσπης (ml)</b>	<b>λάσπη (%)</b>
<b>Κασιίγαρος :</b>											
<b>προέλευση :</b>	MPOZHS 14/1/2005										
<b>pH :</b>	5,33		47		0,927	3,94					
<b>COD :</b>	57000										
<b>πείραμα 1 :</b>	60000 ppm CaO										
			6,85	85,4	0,304	1,29	67,2	6,7	70	430	86
<b>pH :</b>	11,43										
<b>COD :</b>	53200										
<b>πείραμα 2 :</b>	6000 ppm Mg 2+										
			48,45	-3,1	0,8	3,40	13,7	-17,0			
<b>pH :</b>	5										
<b>COD :</b>	66700										
<b>πείραμα 3 :</b>	10000 Fe 2+										
					1,185	5,04	-27,8	-25,1			
<b>pH :</b>	4,87										
<b>COD :</b>	71300										
<b>πείραμα 4 :</b>	(250 kats.+ 250 wat.)										
	50000 ppm CaO										
<b>pH :</b>	11,48				0,151	0,64	83,7		120	380	76
<b>COD :</b>	35300							38,1			



































Επέμβαση	Μαρτυρας 1																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ		
Τριβλείο I	16	24	29	8	24	13	15	10	8	10	5	14	7	4	9	8	4	4	3	3	7	1				10,3	22		
Τριβλείο II	16	24	5	9	10	16	7	14	30	7	21	4	6	5	3	3	4	3	4	6	11	5				9,7	22		
Τριβλείο III	13	15	30	28	8	9	8	40	6	2	2	1	3	4	1	1	2									10,2	17		

Επέμβαση	Μάρτυρας 2																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ		
Τριβλείο I	23	18	17	20	20	14	20	24	26	8	32	7	4	5	7	6	7	2	2	1	1					12,6	21		
Τριβλείο II	33	22	5	17	19	17	12	25	10	5	13	5	6	5	10	5	4	5	4							11,7	19		
Τριβλείο III	38	36	25	14	13	16	10	20	20	8	14	10	12	11	5	6	3	6	7	3	1	1				12,7	22		

Επέμβαση	Fe 2+ 2500 ppm 25 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	10	10	7	7	6	1	4	3	5	1	2	3	5	8	2	7	3	4	3	1	1	2	2			4,2	23	42%	35%
Τριβλείο II	4	5	3	4	2	2	3	3	3	4	3	3	3	4	5	4	4	3	1	1	5	5			3,4	22	32%		
Τριβλείο III	3	2	2	3	4	2	4	5	4	5	3	3	5	6	4	2	3	6	3	1	2				3,4	21	31%		

Επέμβαση	Fe 2+ 2500 ppm 50 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	5	2	2	2	4	2	3	3	5	2	2	2	2	3	3	2	2	3	3							2,7	19	23%	25%
Τριβλείο II	3	3	2	2	2	3	3	4	3	2	3	3	4	4	3	2	3	4	3							2,9	19	24%	
Τριβλείο III	2	2	4	2	3	3	2	4	5	2	3	3	2	2	4	3	2	1	2	3	3	4				2,8	22	27%	

Επέμβαση	Fe 2+ 2500 ppm 100 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	3	2	2	2	4	2	3	3	3	2	2	4	2	3	3	2										2,6	19	22%	23%
Τριβλείο II	3	3	2	3	3	3	3	4	3	2	2	3	4	4	3	2	1	1								2,7	19	23%	
Τριβλείο III	1	2	2	2	3	3	2	4	3	2	3	3	2	2	4	3	2	1								2,4	22	23%	

Επέμβαση	Κασιίγαρος (Στρατουδάκης 10/2/05) 25 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	1																										1,0	1	0%	2%
Τριβλείο II	3																										3,0	2	3%	
Τριβλείο III	3	3																									3,0	3	4%	

Επέμβαση	Κασιίγαρος (Στρατουδάκης 10/2/05) 50 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	0																										0,0	1	0%	0%
Τριβλείο II	0																										0,0	2	0%	
Τριβλείο III	0																										0,0	3	0%	

Επέμβαση	Κασιίγαρος (Στρατουδάκης 10/2/05) 100 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	0																										0,0	1	0%	0%
Τριβλείο II	0																										0,0	2	0%	
Τριβλείο III	0																										0,0	3	0%	

Επέμβαση	16/2/05 2500 ppm Fe 2+ 25 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	0																										0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																										0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																										0,0	0	0%	

Επέμβαση	16/2/05 2500 ppm Fe 2+ 50 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	0																										0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																										0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																										0,0	0	0%	

Επέμβαση	16/2/05 2500 ppm Fe 2+ 100 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	0																										0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																										0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																										0,0	0	0%	

Επέμβαση	16/2/05 230 ppm K1 25 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	5	4	2	2																						3,3	4	6%	8%
Τριβλείο II	10	4	3																							5,7	3	7%	
Τριβλείο III	6	4	4	3	3	2	1	3	1																	3,0	9	12%	

Επέμβαση	16/2/05 230 ppm K1 50 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	0																									0,0	0	0%	1%
Τριβλείο II	0																									0,0	0	0%	
Τριβλείο III	4																									4,0	1	2%	

Επέμβαση	16/2/05 230 ppm K1 100 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	0																									0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																									0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																									0,0	0	0%	

Επέμβαση	10/3/05 2500 ppm Fe 2+ & 10.000 ppm H2O2 & 230 ppm K1 25 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	0																									0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																									0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																									0,0	0	0%	

Επέμβαση	10/3/05 2500 ppm Fe 2+ & 10.000 ppm H2O2 & 230 ppm K1 50 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	0																									0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																									0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																									0,0	0	0%	

Επέμβαση	10/3/05 2500 ppm Fe 2+ & 10.000 ppm H2O2 & 230 ppm K1 100 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	0																									0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																									0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																									0,0	0	0%	

Επέμβαση	11/2/05 15000 ppm CaO & 230 ppm K1 25 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	15	17	11	11	17	19	20	14	29	11	9	10	13	9	6	10	15	9	6	3	7	9	4			11,9	23	120%	97%
Τριβλείο II	24	11	18	10	9	16	13	10	5	9	24	20	9	12	8	7	7	5	5	1						11,2	20	97%	
Τριβλείο III	7	15	18	10	16	7	7	14	9	8	6	7	6	12	5	4	6	5	8	3						8,7	20	75%	

Επέμβαση	11/2/05 15000 ppm CaO & 230 ppm K1 50 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	12	14	15	16	2	5	7	8	12	5	6	8	12	13												9,6	14	59%	65%
Τριβλείο II	13	16	17	22	12	11	2	4	4	6	7	9	12	11	4	5	7	8								9,4	18	74%	
Τριβλείο III	2	3	6	8	12	13	14	16	12	11	19	10	2	4	7	3	2									8,5	17	63%	

Επέμβαση	11/2/05 15000 ppm CaO & 230 ppm K1 100 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	11	5	6	8	9	2	3	1	12	1	2	5	6	4	3	5	6	8	11							5,7	19	47%	58%
Τριβλείο II	15	2	3	12	14	2	6	7	4	8	9	12	11	10	9	8	4	3	2	2	2	1				6,6	22	64%	
Τριβλείο III	12	11	11	2	5	8	8	8	3	3	9	12	13	4	12	11	4	4	5							7,6	19	63%	

Επέμβαση	22/2/05 230 ppm K2 25 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	0																									0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																									0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																									0,0	0	0%	

Επέμβαση	liquid 22/2/05 230 ppm K2 50 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	0																									0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																									0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																									0,0	0	0%	

Επέμβαση	22/2/05 230 ppm K2 100 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	0																									0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																									0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																									0,0	0	0%	

Επέμβαση	22/2/05 143 ppm K1 & 143 ppm K2 25 %																														
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI		
Τριβλείο I	0																										0,0	0	0%	0%	
Τριβλείο II	0																											0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																											0,0	0	0%	

Επέμβαση	22/2/05 143 ppm K1 & 143 ppm K2 50 %																														
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI		
Τριβλείο I	0																											0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																											0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																											0,0	0	0%	

Επέμβαση	22/2/05 143 ppm K1 & 143 ppm K2 100 %																														
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI		
Τριβλείο I	0																											0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																											0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																											0,0	0	0%	

Επέμβαση	11/2/05 2.500 ppm CaO & 230 ppm K1 25 %																														
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI		
Τριβλείο I	0																											0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																											0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																											0,0	0	0%	

Επέμβαση	11/2/05 2.500 ppm CaO & 230 ppm K1 50 %																														
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI		
Τριβλείο I	0																											0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																											0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																											0,0	0	0%	

Επέμβαση	11/2/05 2.500 ppm CaO & 230 ppm K1 100 %																														
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI		
Τριβλείο I	0																											0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																											0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																											0,0	0	0%	



Επέμβαση	22/2/05 2.500 ppm CaO & 230 ppm K2 25 %																														
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI		
Τριβλείο I	0																										0,0	0	0%	0%	
Τριβλείο II	0																											0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																											0,0	0	0%	

Επέμβαση	22/2/05 2.500 ppm CaO & 230 ppm K2 50 %																														
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI		
Τριβλείο I	0																											0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																											0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																											0,0	0	0%	

Επέμβαση	16/2/05 2500 ppm Fe 2+ 25 %																														
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI		
Τριβλείο I	0																											0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																											0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																											0,0	0	0%	

Επέμβαση	16/2/05 2500 ppm Fe 2+ 50 %																														
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI		
Τριβλείο I	0																											0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																											0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																											0,0	0	0%	

Επέμβαση	16/2/05 2500 ppm Fe 2+ 100 %																														
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI		
Τριβλείο I	0																											0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																											0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																											0,0	0	0%	

Επέμβαση	4/3/05 2500 ppm Fe 2+ & 10.000 ppm H2O2 & 230 ppm K1 25 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	0																										0,0		0%	0%
Τριβλείο II	0																										0,0		0%	
Τριβλείο III	0																										0,0		0%	

Επέμβαση	4/3/05 2500 ppm Fe 2+ & 10.000 ppm H2O2 & 230 ppm K1 50 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	0																										0,0		0%	0%
Τριβλείο II	0																										0,0		0%	
Τριβλείο III	0																										0,0		0%	

Επέμβαση	4/3/05 2500 ppm Fe 2+ & 10.000 ppm H2O2 & 230 ppm K1 100 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	0																										0,0		0%	0%
Τριβλείο II	0																										0,0		0%	
Τριβλείο III	0																										0,0		0%	

Επέμβαση	4/3/05 2500 ppm Fe 2+ & 10.000 ppm H2O2 25 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	0																										0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																										0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																										0,0	0	0%	

Επέμβαση	4/3/05 2500 ppm Fe 2+ & 10.000 ppm H2O2 50 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	0																										0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																										0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																										0,0	0	0%	

Επέμβαση	4/3/05 2500 ppm Fe 2+ & 10.000 ppm H2O2 100 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	0																										0,0	0	0%	0%
Τριβλείο II	0																										0,0	0	0%	
Τριβλείο III	0																										0,0	0	0%	

Επέμβαση	1/3/05 15000 ppm CaO + & 230 ppm k2 25 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	17	8	10	7	9	8	4	7	6	7	8	8	4	4	2	2	2	3									6,4	18	51%	47%
Τριβλείο II	10	4	7	11	4	6	7	5	4	5	2	6	4	6	2	3	3	4	3	1	1	1					4,5	22	43%	
Τριβλείο III	12	15	7	5	6	8	9	6	6	5	6	4	3	5	3	3	2	1	1	1							5,4	20	47%	

Επέμβαση	1/3/05 15000 ppm CaO + & 230 ppm k2 50 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	12	11	11	11	2	5	7	12	8	6	3	12	2	3	1	1	1										6,4	17	47%	39%
Τριβλείο II	11	2	5	11	6	10	1	1	2	4	4	4	1	3	2	2											4,3	16	30%	
Τριβλείο III	10	2	3	7	5	6	5	4	3	11	12	2	3	4	8	1	1	1									4,9	18	38%	

Επέμβαση	1/3/05 15000 ppm CaO + & 230 ppm k2 100 %																													
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI	
Τριβλείο I	4	5	2	1	1																						2,6	5	6%	8%
Τριβλείο II	1	4	5	6	2																						3,6	5	8%	
Τριβλείο III	1	1	1	3	11	2	2																				3,0	7	9%	

Επέμβαση	K2 230 ppm 25 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	20	10	25	20	30	17	13	13	5	10	7	10	10	9	17	4	13	5	6	3	5	5	5	3		11,0	24	116%	109%
Τριβλείο II	20	14	20	23	15	20	20	22	18	7	12	9	14	2	3	5	7	4	5	2	1					11,6	21	106%	
Τριβλείο III	21	15	16	22	26	20	18	11	5	18	16	10	7	10	6	7	2	8	1							12,6	19	104%	

Επέμβαση	K2 230 ppm 50 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	8	10	12	20	30	17	13	13	5	5	6	10	4	4	6	4	2	2	2	1	1	1	1			7,7	23	77%	68%
Τριβλείο II	12	12	11	12	15	15	20	12	12	7	1	1	1	2	3	2	1	1								7,8	18	61%	
Τριβλείο III	11	15	14	12	6	1	8	11	5	17	5	12	7	12	6	7	2	1	1							8,1	19	67%	

Επέμβαση	K2 230 ppm 100 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	2	5	7	3	12	11	2	1	1	1	1	2	2													3,8	13	22%	20%
Τριβλείο II	2	2	12	1	11	2	3	3	1	1	1	2	1	1	1	1										2,8	16	20%	
Τριβλείο III	1	2	2	2	3	11	2	5	6	7	1	1							6	4	4					3,8	12	20%	

Επέμβαση	K1 230 ppm 25 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	22	22	30	5	20	30	25	30	12	17	8	10	9	7	4	6	3	7	4	6	5	5				13,0	22	125%	108%
Τριβλείο II	15	22	10	10	23	6	8	10	5	8	5	5	6	7	5	6	6	4	4							8,7	19	72%	
Τριβλείο III	20	25	18	20	15	26	18	22	17	12	20	13	13	13	5	8	5	8	6	4	4					13,9	21	127%	

Επέμβαση	K1 230 ppm 50 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	12	11	1	12	13	4	5	2	8	9	6	12	2	3	11	1	1	1	1	2						5,9	20	51%	55%
Τριβλείο II	10	10	11	12	21	2	2	5	8	2	3	1	1	4	5	1	1									5,8	17	43%	
Τριβλείο III	12	15	21	22	12	13	10	9	8	6	6	4	5	12	1	1	1	2								8,9	18	70%	

Επέμβαση	K1 230 ppm 100 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	15	12	12	12	2	3	4	3	9	7	6	6	5	2	2	2	2	3	11							6,2	19	51%	42%
Τριβλείο II	11	11	12	13	12	11	10	10	12	2	9	8	2	2	1	1	1	2	2	3						6,8	20	59%	
Τριβλείο III	5	6	7	2	3	2	2	1	1	1	1	1	2	2	1											2,5	15	16%	

Επέμβαση	CaO 15000 ppm 25 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	19	18	21	20	17	15	17	16	17	19	20	13	12	16	14	12	8	7	7	5	4					14,1	21	130%	115%
Τριβλείο II	30	19	25	13	9	17	22	9	20	10	15	12	7	6	5	20	4	2								13,6	18	107%	
Τριβλείο III	23	13	18	22	21	23	18	19	14	12	8	5	19	9	8	6	7	4	3							13,3	19	110%	

Επέμβαση	CaO 15000 ppm 50 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	25	19	14	12	19	18	18	19	13	7	14	10	16	7	9	4	14	4	5	5	2					12,1	21	111%	97%
Τριβλείο II	28	25	15	20	26	17	10	15	8	6	6	5	5	11	3	3	2	3	2	2						10,6	20	93%	
Τριβλείο III	22	19	26	13	23	11	15	10	15	11	8	4	8	5	5	2	3	2	2							10,7	19	89%	

Επέμβαση	CaO 15000 ppm 100 %																												
Σπόρος	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	MOM	ΑΣ	GI	AGI
Τριβλείο I	22	21	22	12	11	2	3	5	16	12	11	10	6	3	3	2	1	1	1	2						8,3	20	72%	86%
Τριβλείο II	21	28	13	11	23	12	5	6	7	8	9	10	2	1	1	2	1	3	4	1	1	1				7,7	22	74%	
Τριβλείο III	12	15	18	19	22	21	22	31	5	8	8	9	11	11	11	12	1	2	2	1	1	4	5	5		10,7	24	112%	

Germination Index

**MOM AS**

**Μάρτυρας** 11,178 20,5

πείραμα	ημερομηνία	EC50 (%)	EC20 (%)	% increased EC50	% increased EC20
katsigaros (Στρατουδ. 10/2/05)		0,751	0,251		
15000 ppm CaO & 231 ppm K1	11/2/2005	1,014	0,407	35	62
15000 ppm CaO & 167 ppm K1	11/2/2005	1,312	0,456	75	82
15000 ppm CaO & 90 ppm K1	11/2/2005	0,901	0,277	20	10
2500 ppm Fe 2+ & 231 ppm K1	11/2/2005	1,641	0,471	119	88
2500 ppm Fe 2+ & 167 ppm K1	11/2/2005	1,163	0,274	55	9
286 ppm A1	15/2/2005	1,200	0,339	60	35
2500 ppm Fe 2+	16/2/2005	1,117	0,378	49	51
5000 ppm Fe 2+	16/2/2005	0,844	0,250	12	0
10000 ppm Fe 2+	16/2/2005	0,930	0,266	24	6
231 ppm K1	16/2/2005	1,028	0,311	37	24
167 ppm K1	16/2/2005	1,073	0,261	43	4
90 ppm K1	16/2/2005	0,808	0,181	8	-28
2500 ppm Fe 2+ & 231 ppm K2	22/2/2005	0,627	0,129	-17	-49
2500 ppm Fe 2+ & 167 ppm K2	22/2/2005	0,606	0,115	-19	-54
2500 ppm Fe 2+ & 90 ppm K2	22/2/2005	0,576	0,126	-23	-50
250 ppm K1 & 36 ppm K2	28/2/2005	0,836	0,182	11	-27
215 ppm K1 & 72 ppm K2	28/2/2005	0,766	0,202	2	-20
179 ppm K1 & 107 ppm K2	28/2/2005	0,950	0,283	26	13
107 ppm K1 & 179 ppm K2	28/2/2005	0,852	0,191	13	-24
72 ppm K1 & 215 ppm K2	28/2/2005	1,033	0,264	38	5

πείραμα	ημερομηνία	EC50 (%)	EC20 (%)	% increased EC50	% increased EC20
36 ppm K1 & 250 ppm K2	28/2/2005	0,913	0,224	22	-11
167 ppm K2	1/3/2005	0,748	0,162	0	-35
90 ppm K2	1/3/2005	0,853	0,221	14	-12
15000 ppm CaO & 286 ppm K2	1/3/2005	0,751	0,234	0	-7
15000 ppm CaO & 231 ppm K2	1/3/2005	0,673	0,155	-10	-38
2500 ppm Fe 2+ & 231 ppm K1 & 1000 ppm H2O2	4/3/2005	1,089	0,274	45	9
2500 ppm Fe 2+ & 231 ppm K1 & 500 ppm H2O2	4/3/2005	0,933	0,241	24	-4
2500 ppm Fe 2+ & 500 ppm H2O2 & 231 ppm K1	4/3/2005	1,012	0,262	35	4
2500 ppm Fe 2+ & 1000 ppm H2O2 & 231 ppm K1	4/3/2005	1,121	0,309	49	23
2500 ppm Fe 2+ & 500 ppm H2O2	4/3/2005	0,756	0,191	1	-24
2500 ppm Fe 2+ & 1000 ppm H2O2	4/3/2005	0,872	0,222	16	-11
2500 ppm Fe 2+ & 5000 ppm H2O2 & 231 ppm K1	10/3/2005	1,650	0,585	120	133
2500 ppm Fe 2+ & 10000 ppm H2O2 & 231 ppm K1	10/3/2005	1,962	0,649	161	159
2500 ppm Fe 2+ & 500 ppm H2O2 & 231 ppm K1	10/3/2005	1,366	0,455	82	81
2500 ppm Fe 2+ & 1000 ppm H2O2 & 231 ppm K1	10/3/2005	1,999	0,572	166	128
Fe 2+ 2500 ppm filtered		8,826	5,208	1075	1975
Fe 2+ 2500 ppm & H2O2 5000 ppm filtered		3,602	1,833	380	630
H2O2 5000 ppm filtered		Very low	Very low		
CaO 1500 ppm filtered		Non toxic	60,111		23849
231 ppm K1 non filtered		14,850	5,620	1877	2139
231 ppm K2 non filtered		13,581	4,684	1708	1766

## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] **Baourakis G., Kalogeras N., Stamataki E. and Tsagarakis K.P.,** (2000) - *The management of wastewater discharged by olive oil mills* – Mediterranean Agronomic Institute of Chania – International Center for Advanced Mediterranean agronomic studies.
- [2] **Kalogerakis N., Diamantopoulos E. and Gypakis A.,** (2000) – *Olive mill wastewater management in Crete : A fresh look at an old problem* – Workshop on energy from wastes : Environmental and Agricultural Advantages / 17 April 2000.
- [3] **Francisco J. Rivas, Fernando J. Beltran, Olga Gimeno and Jesus Frades** – *Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent.* J.Agric. Food Chem. 2001, 49, 1873 – 1880.
- [4] **R. Sarika, N. Kalogerakis and D. Mantzavinos,** - *Treatment of olive mill effluents. Part II: complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes,* Environment International, 31(2), (2005), 297-304.
- [5] **Anionic water soluble polymers in powder form** : Floerger<sup>TM</sup> AN 900 SHU series, SNF Floerger ®.
- [6] **Διαχείριση Αποβλήτων Ελαιουργείων,** Διεθνές σεμινάριο, Γεωτεχνικό επιμελητήριο Ελλάδος – Διεθνές συμβούλιο ελαιολάδου, Χανιά 9 – 10 Μαΐου 1991.
- [7] **Μήτρακας Μ.,** *Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού,* β' έκδοση, εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2001.
- [8] **Παναγιώτου Κ.,** *Διεπιφανειακά φαινόμενα και κolloειδή συστήματα,* β' έκδοση, εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1998.
- [9] **Μαρκαντωνάτου Γ.,** *Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων,* β' έκδοση, Αθήνα 1990.