

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

Σαρίκα Ροίκα-Ευαγγελία
Χημικός Μηχανικός

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

**«Προεπεξεργασία Κατσίγαρου
(Υγρών Αποβλήτων Ελαιουργείων)
με Κροκίδωση»**



Χανιά 2004

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτήν την εργασία προσπαθούμε να επιτύχουμε μια προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων (κατσίγαρος), με κροκίδωση. Σκοπός μας είναι να απαλλάξουμε τα υγρά αυτά απόβλητα, από την αιωρούμενη και κολλοειδή ύλη, (και επομένως να μειώσουμε όσο το δυνατόν περισσότερο το οργανικό φορτίο το οποίο έχουν), έτσι ώστε να καταστεί ευκολότερη η περαιτέρω επεξεργασία και ο καθαρισμός τους.

Η αιωρούμενη και κολλοειδής ύλη των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων, είναι λεπτή ψίχα ελιάς και χυμός, ένα μέρος των οποίων είναι βιοαποικοδομήσιμο (πηκτίνες, πρωτεΐνες, κλπ) και ένα μέρος μη βιοαποικοδομήσιμο (τανίνες, έλαιο, κλπ.). Ένα σημαντικό κλάσμα της κολλοειδούς μάζας αντιστοιχεί σε πηκτίνες που περιέχονται στους χυμούς των φυτών, στην μορφή των αρνητικά φορτισμένων υδρόφιλων κολλοειδών. Η αποσταθεροποίηση αυτών των κολλοειδών μπορεί να επιτευχθεί, με την χρήση κροκιδωτικών ουσιών, οι οποίες μπορεί να είναι είτε ανόργανα, είτε οργανικά θρομβωτικά. Οι οργανικές κροκιδωτικές ουσίες είναι πολυμερή (φυσικά: πολυσακχαρίδια, πρωτεΐνες π.χ. ζελατίνη και συνθετικά: πολυακρυλαμίδια).

Στην πρώτη φάση της εργασίας ξεκινήσαμε την διερεύνηση της προεπεξεργασίας του κατσίγαρου χρησιμοποιώντας κατιονικά οργανικά πολυμερή (πολυακρυλαμίδια) σκευάσματα, της εταιρείας SNF FLOERGER (Διαλύματα 1%). Παράλληλα χρησιμοποιήθηκαν CaO (lime) και FeCl₃ σαν υλικά αναφοράς.

Από την πειραματική διαδικασία και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, προκύπτει ότι το οικονομικότερο πολυμερές απεδείχθη το ανιονικό FLOCAN 23. Ακόμη απεδείχθη ότι η κροκίδωση με την χρήση οργανικών πολυμερών είναι οικονομικότερη από αυτήν με ανόργανα κροκιδωτικά.

ABSTRACT

In this project we try to study the possibility of a pretreatment of olive oil mill effluents, using organic coagulants and flocculants. Our scope is the destabilization and separation of materials in suspension in aqueous media, reducing the organic charge (COD, BOD₅), making easier a further treatment, of olive oil mills wastewater.

The suspended and colloid matter of olive oil mill effluents is olive fines and juice, a part of which is biodegradable (pectines, proteins, etc.) and another part is not biodegradable (tannins, oils, etc.) a significant fraction of the colloidal matter corresponds to pectin substances contained in plant juices, in the form of negatively charged hydrophilic colloids. Destabilization of these colloids can be caused by coagulants which can be inorganic or organic materials.

Organic coagulants are polymers and cover a wide range of highly varied families of products of natural (proteins) or synthetic origin (polyacrylamides, polyethyleneimines, polyamines, etc.).

For this “pretreatment” we used synthetic water soluble polymers (polyacrilamides), in solutions of 1%. These materials were supplied by *SNF FLOERGER* company. In the same time we used CaO (lime) and Fe⁺⁺⁺ salts

From the experimental procedure and the processing of the results is evident that the most convenient financially polymer, proved the anionic FLOCAN 23. Also proved that the coagulation with organic polymers is more economical, than this with inorganic coagulants.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	ΣΕΛΙΔΑ
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	02
ABSTRACT.....	03
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	04
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	05
ΕΠΕΞΗΓΗΣΗ ΟΡΩΝ.....	06
ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ.....	07
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	08
2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ ΚΑΙ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ.....	12
2.1. ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΚΑΙ ΕΠΙΣΗΜΑΝΣΕΙΣ.....	13
2.1.1 Η λειτουργία των ελαιουργείων.....	13
2.1.2 Χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων.....	15
2.1.3 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων με κροκίδωση.....	22
2.2. ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ.....	23
2.2.1 Κολλοειδή αιωρήματα.....	23
2.2.2 Κροκίδωση.....	28
2.2.3 Κροκιδωτικές χημικές ενώσεις.....	30
2.2.4 Αποσταθεροποίηση αιωρημάτων.....	41
2.2.5 Παράμετροι που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της κροκίδωσης- συσσωμάτωσης.....	44
2.2.6 Τα πλεονεκτήματα των συνθετικών πολυμερών κροκιδωτικών.....	48
3. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	50
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	52
4.1. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	53
4.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	54
4.2.1. Συσκευή Κροκίδωσης JAR TEST.....	54
4.2.2. Βιοχημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD ₅ TEST).....	54
4.2.3. Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD TEST).....	55
4.2.4. Αιωρούμενα Στερεά (TSS).....	55
4.2.5. Μέτρηση -pH.....	56
4.2.6. Κωνικές Φιάλες IMHOFF	56
4.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	56
4.3.1. Κροκίδωση.....	56
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ.....	58
5.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ.....	59
5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΤΑ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΑ	62
5.3. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΑΠΑΝΩΝ.....	64
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	66
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	77
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	88

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

	ΣΕΛΙΔΑ
Πίνακας 2.1.1	Περιγραφή των μερών της ελιάς..... 16
Πίνακας 2.1.2	Χημική σύσταση των μερών του καρπού της ελιάς..... 17
Πίνακας 2.1.3	Γενικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων..... 18
Πίνακας 2.1.4	Γενικά χαρακτηριστικά του κατσίγαρου..... 19
Πίνακας 2.1.5	Χαρακτηριστικά- Συστατικά του κατσίγαρου..... 20
Πίνακας 2.1.6.	Κροκιδωτική δύναμη των ανόργανων ηλεκτρολυτών..... 30
Πίνακας 2.2.1	Χημεία του αργιλίου, των αλάτων σιδήρου, και της κροκιδώσης του ασβεστίου..... 34
Πίνακας 2.2.2	Μερικά συνθετικά πολυμερή κροκιδωτικά..... 36
Πίνακας 2.2.3	Σταθερότητα διαλυμάτων, πολυμερών..... 39
• Σχήμα 5.1.	Επίδραση του χρόνου επεξεργασίας και των συνθηκών ανάδευσης..... 68
• Σχήμα 5.2.	Επίδραση της δόσης του κροκιδωτικού στον διαχωρισμό..... 69
• Σχήμα 5.3.	Επεξεργασία 300 ml R3 με διαφορετικούς πολυηλεκτρολύτες..... 70
• Σχήμα 5.4.	Σχετική επίδραση διαφόρων πολυηλεκτρολυτών στην επεξεργασία 300 ml..... 71
• Σχήμα 5.5.	Επίδραση της δόσης του CaO στον διαχωρισμό..... 72
• Σχήμα 5.6.	Επεξεργασία του R2 και του R1 για 30 min με FeCl ₃ 73
• Σχήμα 5.7.	Κόστος διαφόρων κροκιδωτικών για την επεξεργασία..... 74
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	
Πίνακας 01	Αποτελέσματα-Μετρήσεις πειραμάτων..... 76
Πίνακας 02	Απομάκρυνση COD- BOD ₅ - TSS (Πολυμερή κροκιδωτικά)..... 87
Πίνακας 03	Απομάκρυνση COD- BOD ₅ -TSS (Ανόργανα κροκιδωτικά)..... 88
Πίνακας 04	Διαχωρισμός αποβλήτων με CaO..... 89
Πίνακας 05	Διαχωρισμός αποβλήτων με πολυμερή..... 90
Πίνακας 06	Διαχωρισμός αποβλήτων με πολυμερή..... 91
Πίνακας 07	Διαχωρισμός αποβλήτων με πολυμερή και κόστος διαχωρισμού για ένα μέσο ελαιοτριβείο..... 92
Πίνακας 08	Διαχωρισμός αποβλήτων με CaO, FeCl ₃ και κόστος διαχωρισμού για ένα μέσο ελαιοτριβείο..... 93
Πίνακας 09	Διαχωρισμός αποβλήτων με πολυμερή και κόστος διαχωρισμού ανά kg απομακρυνόμενων στερεών..... 94
Πίνακας 10	Διαχωρισμός αποβλήτων με CaO και FeCl ₃ και κόστος διαχωρισμού ανά kg απομακρυνόμενων Στερεών..... 95
Πίνακας 11	Συγκριτικός Πίνακας Τιμών..... 96

ΕΠΕΞΗΓΗΣΗ ΟΡΩΝ

BOD	Biological Oxygen Demand	Βιοχημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο
COD	Chemical Oxygen Demand	Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο
TSS	Total Suspended Solids	Ολικά Αιωρούμενα Στερεά
mg	Milligramm	Χιλιογραμμάρια
g	Grammar	Γραμμάρια
kg	Kilogramm	Κιλό

ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους επιβλέποντες την διπλωματική μου εργασία, καθηγητές κ. Καλογεράκη Νικόλαο και κ. Μαντζαβίνο Διονύση, για την υπόδειξη του θέματος της διπλωματικής, τη καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές, και την υποστήριξή τους κατά την διάρκεια της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Γκέκα Βασίλειο για την επικουρική συμμετοχή του στην εξεταστική μου επιτροπή.

Ευχαριστώ επίσης την συνάδελφο Αριάδνη Παντίδου που άντεξε στωϊκά τους αλλεπάλληλους «νευρικούς κλονισμούς μου» κάθε φορά που τα πράγματα πήγαιναν στραβά, καθώς και τις συναδέλφους Τυροβολά Κωνσταντίνα και Τζωράκη Ουρανία για την ηθική συμπαράσταση και την βοήθειά τους .

Ακόμη, επιθυμώ να ευχαριστήσω τον κ. Α. Χατζόπουλο της εταιρείας SNF Floerger για την παροχή πολυηλεκτρολυτών.

Τέλος οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην φίλη μου Πονηρίδου Τζίνα για την ενθάρρυνση και τη ηθική της συμπαράσταση, καθώς και στις κόρες μου Ερατώ και Φοίβη, που άντεξαν όλο το βάρος των μεταπτυχιακών μου σπουδών και που με κατατανόηση επωμίσθηκαν αρκετές ευθύνες, δίνοντάς μου τον απαιτούμενο χρόνο για τον σκοπό αυτό.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υγρά απόβλητα της κατεργασίας της ελιάς ανήκουν στην κατηγορία των αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων που χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο και τοξικότητα, κυρίως γιατί αυτά τα απόβλητα, περιέχουν φαινολικά και λιπαρά οξέα. Το πρόβλημα της διάθεσης και κατεργασίας αυτών των αποβλήτων είναι δύσκολο στην πράξη. Πολλές απόπειρες μέχρι τώρα έχουν γίνει για να ανακουφίσουν το πρόβλημα, αλλά με ελάχιστη επιτυχία. Οι κύριες αιτίες της αποτυχίας είναι οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στερεών (60–120 g/l), ελαίου (3-20 g/l), και φαινολικών ενώσεων (0,5–5 g/l), το περίπλοκο των προτεινόμενων λύσεων και το υψηλό κεφάλαιο της επένδυσης καθώς και το υψηλό λειτουργικό κόστος.

Εκτός των δυσχερειών που οφείλονται στη φύση των υγρών αποβλήτων, οι δυνατότητες επίλυσης του προβλήματος της διάθεσής τους περιορίζονται και από τους εξής παράγοντες :

1. Η λειτουργία των ελαιοτριβείων είναι εποχιακή (3-4 μήνες).
2. Είναι πολυάριθμα και στην πλειονότητά τους μέσης δυναμικότητας.
3. Παρουσιάζουν μεγάλη χωροταξική διασπορά.
4. Λόγω της εποχιακής λειτουργίας τους δεν προσφέρουν αρκετή απασχόληση ώστε η εξυπηρέτησή τους να αποτελεί κύριο επάγγελμα.
5. Τα περιθώρια επιβάρυνσης της τιμής του ελαιόλαδου με το κόστος διάθεσης των αποβλήτων είναι περιορισμένα.

Κατά συνέπεια, με αυτά τα δεδομένα, οποιαδήποτε μέθοδος διάθεσης των υγρών αποβλήτων για να γίνει αποδεκτή ως πρακτικά εφαρμόσιμη θα πρέπει :

1. Να ανταποκρίνεται στις δεξιότητες των αγροτών και του ντόπιου πληθυσμού.
2. Να έχει τη μικρότερη δυνατή εξάρτηση από εξοπλισμό υψηλής τεχνολογίας.
3. Να είναι φιλική στο περιβάλλον και να μη δημιουργεί δευτερογενή προβλήματα.
4. Να έχει χαμηλό κόστος και αν είναι δυνατόν να συμβάλλει στο γεωργικό εισόδημα.

Πολλές μέθοδοι έχουν προταθεί για την αντιμετώπιση του προβλήματος. Μεταξύ άλλων έχουν μελετηθεί και η συμπύκνωση με εξάτμιση, η απ' ευθείας χρήση των αποβλήτων για άρδευση, η απόσταξη και η αναερόβια επεξεργασία.

-Η πρώτη λύση, **συμπύκνωση με εξάτμιση**, απαιτεί εκτεταμένες περιοχές γης και κατάλληλες καιρικές συνθήκες.

-Για την περίπτωση της **απ' ευθείας χρήσης για πότισμα**, απαιτούνται μεγάλες εκτάσεις καλλιεργημένης γης . Εκτός δε αυτού, κατά την διάρκεια του χειμώνα που λειτουργούν τα ελαιοτριβεία , δεν υπάρχει και ανάγκη για πότισμα. Από την άλλη πλευρά, η τοξικότητα των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων, είναι σημαντικός αρνητικός παράγοντας για την χρήση αυτών σε άρδευση.

-Η **απόσταξη**, έχει προταθεί σαν πιθανή μέθοδος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων αλλά η μέθοδος αυτή έχει το μειονέκτημα της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας, την χρήση ακριβών εγκαταστάσεων, καθώς και την παραγωγή αερίων ρύπων.

-Άλλες μέθοδοι οι οποίες στοχεύουν στην εκμετάλλευση των σημαντικών συστατικών των αποβλήτων, όπως οι φυσικές χρωστικές και οι πρωτεΐνες, δεν φαίνεται να δίνουν σύντομα λύση στο πρόβλημα.

- Άλλη μια μέθοδος που εφαρμόζεται στα περισσότερα από τα βεβαρημένα (από πλευράς ρυπαντικού οργανικού φορτίου) αγροτοβιομηχανικά απόβλητα είναι η **αναερόβια βιολογική επεξεργασία** που αποτελεί την αρχαιότερη μέθοδο επεξεργασίας αποβλήτων. Βασίζεται στη δράση αναερόβιων μικροοργανισμών (μεθανοπαραγωγά βακτήρια) οι οποίοι αποικοδομούν τις περιεχόμενες στα απόβλητα οργανικές ενώσεις, παρέχοντας σαν τελικό προϊόν βιοαέριο (μίγμα CH_4 , CO_2 και H_2S).

Ο μεγάλος αριθμός των μονάδων (3500 περίπου ελαιοτριβεία σε όλη τη χώρα εκ' των οποίων το 23.5% αυτών είναι φυγοκεντρικά), το μικρό μέγεθος, η εποχιακή λειτουργία και η διασπορά τους στις αγροτικές περιοχές, σε συνδυασμό με τον υψηλό βαθμό

ρύπανσης των αποβλήτων δυσχεραίνει ιδιαίτερα το πρόβλημα της επεξεργασίας, γι αυτό και η παραπάνω μέθοδος δεν εφαρμόζεται.

Ωστόσο, αυτή η μέθοδος, είναι τελικά εφικτή για μεγάλες μάζες αποβλήτων που συγκεντρώνονται από πολλά ελαιουργεία, και συνήθως επιφέρει πτώση κατά 80 % του BOD₅.

-Ακόμη έχει μελετηθεί η **χρησιμοποίηση του εδάφους ως φυσικού βιοαντιδραστήρα** για τη διάθεση των υγρών αποβλήτων, υπό ελεγχόμενες συνθήκες και με χειρισμούς που εξασφαλίζουν αερόβιες συνθήκες.

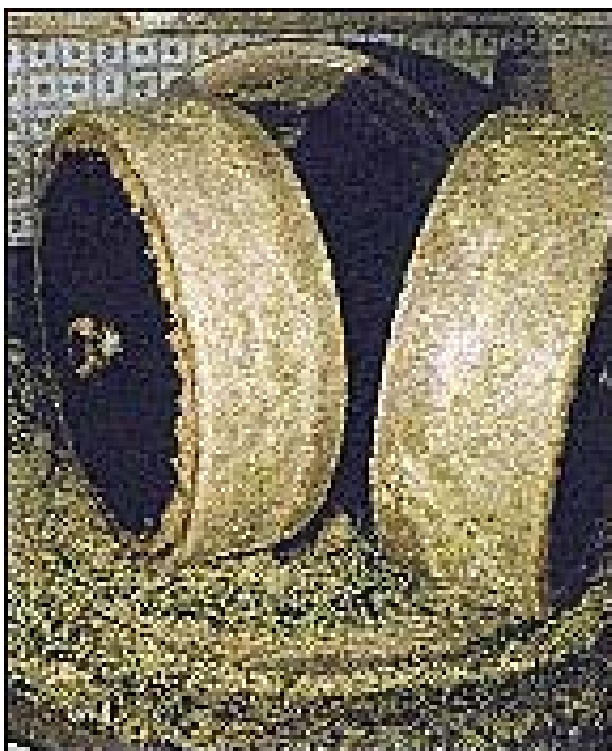
Έχει διαπιστωθεί ότι εδάφη που δέχονται υγρά απόβλητα υπό ελεγχόμενες συνθήκες, εκδηλώνουν πολύ αξιόλογες και ενδιαφέρουσες βιολογικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, το έδαφος εμπλουτίζεται με εξειδικευμένους μικροβιακούς πληθυσμούς που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν ατμοσφαιρικό άζωτο. Εκτός αυτού, το έδαφος αποκτά ιδιότητες με τις οποίες αντιστέκεται σε σημαντικούς εδαφογενείς φυτοπαθογόνους μύκητες.

- Η μέθοδος που συνιστάται μέχρι σήμερα για μείωση του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων των ελαιοτριβείων περιλαμβάνει εξουδετέρωση της οξύτητας σε συνδυασμό με **κροκίδωση και** στη συνέχεια **καθίζηση**.

Η εξουδετέρωση και η κροκίδωση μπορεί να γίνουν με προσθήκη γαλακτώματος ασβέστη (lime -slurry) σε σηπτική δεξαμενή συγκρατήσεως

Συνήθως όμως και παρά την ισχύουσα νομοθεσία, είτε δεν εφαρμόζεται, είτε εφαρμόζεται πλημμελώς, παρ' ότι βελτιώνει ως ένα βαθμό την ποιότητα των αποβλήτων.

Σε αυτήν την εργασία προσπαθούμε να επιτύχουμε μια προεπεξεργασία με κροκίδωση, των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων (κατσίγαρος), χρησιμοποιώντας πολυμερή κροκιδωτικά μέσα . Σκοπός μας είναι να απαλλάξουμε τα υγρά αυτά απόβλητα, από την αιωρούμενη και κολλοειδή ύλη, (και επομένως να μειώσουμε όσο το δυνατόν περισσότερο το οργανικό φορτίο το οποίο έχουν), έτσι ώστε να καταστεί ευκολότερη η περαιτέρω επεξεργασία και ο καθαρισμός τους.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ ΚΑΙ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ

2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ ΚΑΙ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ

2.1. ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΚΑΙ ΕΠΙΣΗΜΑΝΣΕΙΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων, υφίστανται εδώ και χιλιάδες χρόνια σαν πηγή ρύπανσης, αλλά τα αποτελέσματά τους στο περιβάλλον, είναι τώρα περισσότερο έντονα για τους παρακάτω λόγους :

1. η παραγωγή λαδιού έχει αυξηθεί αξιοσημείωτα τα τελευταία 30 χρόνια.
2. κατά το παρελθόν τα ελαιουργεία ήταν μικρά και διασκορπισμένα σ' όλη τη χώρα, απέβαλαν δε τα απόβλητά τους απ' ευθείας στο έδαφος ή στο υπέδαφος ενώ τώρα είναι πολύ μεγαλύτερα.
3. η ευαισθητοποίηση του κοινού τώρα είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ότι στο παρελθόν στα περιβαλλοντικά προβλήματα.

Οι δυσκολίες της διάθεσης αυτών των λυμάτων σχετίζονται κυρίως με την υψηλή τους συγκέντρωση (στην κλίμακα τω 50-150 g COD /l, δηλαδή δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από των οικιακών αποβλήτων), με την φύση ορισμένων συστατικών, π.χ. φαινολών, καθώς και με την εποχιακή παραγωγή η οποία κρατάει περίπου τρεις μήνες τον χρόνο.

Οι ποσότητες των υγρών αποβλήτων που παράγονται εξαρτώνται από την λειτουργία του ελαιοτριβείου, και κυμαίνονται από 50 kg νερού ανά 100 kg ελαιοκάρπου σε ένα παραδοσιακό ελαιοτριβείο, έως περίπου 110 kg νερό ανά 100 kg ελαιοκάρπου σε ένα ελαιοτριβείο συνεχούς διεργασίας.

2.1.1 Η Λειτουργία των Ελαιουργείων

Τα ελαιοτριβεία, με βάση τον τρόπο λειτουργίας τους μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες :

Ελαιοτριβεία τριών φάσεων, τα οποία παράγουν λάδι και δύο υποπροϊόντα :

Υγρά απόβλητα και στερεό υπόλειμμα που αποτελείται από την πυρήνα της ελιάς και απόβλητα πολτού. Το ποσό των αποβλήτων κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 1,4 l/kg παραγόμενου λαδιού.

Ελαιοτριβεία δύο φάσεων, στα οποία δεν παράγονται υγρά απόβλητα, καθώς αυτά παραμένουν αναμεμιγμένα με το στερεό υπόλειμμα.

Ο ελαιοκάρπος κατά την επεξεργασία του στα ελαιοτριβεία και ελαιουργεία, δίνει ορισμένα υποπροϊόντα (ελαιοπυρήνας, φύλλα των ελαιοδένδρων) και ταυτόχρονα παράγονται μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων με μεγάλο βιολογικό φορτίο. Παρακάτω γίνεται αναλυτικότερη αναφορά σε κάθε κλάδο αποβλήτων.

Στερεά απόβλητα

Τα στερεά απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούνται από τον ελαιοπυρήνα που απομένει μετά την παραλαβή του λαδιού και τα φύλλα των ελαιοδέντρων που συγκομίσθηκαν μαζί με τον ελαιοκάρπο και που κατά την έναρξη επεξεργασίας του, διαχωρίζονται από αυτόν με μηχανικό τρόπο και συσσωρεύονται έξω από τα ελαιουργεία.

Ο ελαιοπυρήνας μεταφέρεται στα πυρηνελαιουργεία για την εκχύλιση του πυρηνελαίου, ο δε εκχειλισμένος ελαιοπυρήνας (πυρηνόξυλο) που απομένει, χρησιμοποιείται σήμερα ως καύσιμη ύλη σε φούρνους, σε ειδικά ημιαυτόματα συστήματα κεντρικής θέρμανσης σπιτιών, θερμοκηπίων, κ.τ.λ. και ακόμη σε μονάδες παραγωγής ασβέστη. Ο ελαιοπυρήνας των φυγοκεντρικών ελαιουργείων που βρίσκονται σε μεγάλες αποστάσεις από τα πυρηνελαιουργεία, εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας του σε νερό (περίπου 50%), είναι καμιά φορά ασύμφορη η μεταφορά του στα πυρηνελαιουργεία. Αυτός ο ελαιοπυρήνας παραμένει συνήθως αναξιοποίητος και εκτός του ότι χάνεται ένα αξιόλογο οργανικό υλικό αποτελεί ταυτόχρονα και μία εστία ρύπανσης.

Το άλλο υποπροϊόν του ελαιοκάρπου, τα φύλλα μαζί με τους μικρούς κλαδίσκους, μέχρι πριν από λίγα χρόνια συνήθως παρέμεναν αναξιοποίητα και μόνο μια μικρή ποσότητα τους χρησιμοποιούταν ως ζωοτροφή, όσο ακόμη ήταν σε νωπή κατάσταση. Τα τελευταία χρόνια, μετά από σχετική έρευνα του Ινστιτούτου Αμπέλου Λαχανοκομίας και Ανθοκομίας Ηρακλείου άρχισε η αξιοποίηση τους με την παρασκευή οργανοχουμικών εδαφοβελτιωτικών και υποστρωμάτων ανάπτυξης των φυτών. Η έρευνα αυτή αφορά τόσο τα φύλλα όσο και τον ελαιοπυρήνα που δεν έχει διατεθεί. Η περιεκτικότητα των φύλλων ελιάς σε N και K καθώς και η περιεκτικότητα του ελαιοπυρήνα των φυγοκεντρικών ελαιοτριβείων και του πυρηνόξυλου σε K μπορεί να χαρακτηριστεί ως αυξημένη. Επίσης είναι χαρακτηριστική η υψηλή τιμή της σχέσης C/N στα φύλλα και η

προσέγγιση της στη θεωρούμενη άριστη τιμή 30, για όλα σχεδόν τα οργανικά τελικά προϊόντα.

Επισημαίνεται ότι η υψηλή περιεκτικότητα των φύλλων ελιάς σε κυτταρίνη και λιγνίνη σε σχέση με τον ελαιοπυρήνα φυγοκεντρικών ελαιοτριβείων και το πυρηνόξυλο, οδηγεί στην υπόθεση της ευκολότερης και σε μικρότερο χρόνο αποδόμησής τους από τους μικροοργανισμούς.

Αέρια απόβλητα

Από την παραγωγική διαδικασία των ελαιοτριβείων, τα αέρια απόβλητα που παράγονται είναι τα καυσαέρια τόσο από την καύση του ελαιοπυρήνα, όσο και αυτά από τα μηχανήματα εσωτερικής καύσης. Μπορούμε να τα θεωρήσουμε αμελητέα χωρίς να υποεκτιμήσουμε την επιβάρυνση που επιφέρουν στην ατμόσφαιρα.

Αυτό δικαιολογείται αν λάβουμε υπόψη τα εξής :

- α) Τα ελαιοτριβεία σε πολύ μεγάλο ποσοστό χωροθετούνται εκτός αστικών περιοχών και έτσι δεν κινδυνεύουν κατοικημένες περιοχές από τους αέριους ρύπους που ενδεχόμενα εκπέμπονται.
- β) Οι ποσότητες των αέριων αποβλήτων είναι πολύ μικρές σε σχέση με τον τεράστιο όγκο του ατμοσφαιρικού αποδέκτη και επομένως η επιβάρυνση που επιφέρουν σε αυτόν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

Υγρά απόβλητα

Λεπτομερέστατη αναφορά για τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων, τα οποία είναι και τα πιο βεβαρημένα από πλευράς οργανικού φορτίου, γίνεται παρακάτω.

2.1.2. Χαρακτηριστικά των Υγρών Απόβλητων Ελαιοτριβείων

Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούνται από το μεγαλύτερο ποσοστό των φυτικών υγρών του ελαιοκάρπου που υποβάλλεται σε επεξεργασία και από το νερό που χρησιμοποιείται στα διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας και για την πλύση των παραγωγικών διατάξεων ή του γενικού χώρου.

Η χρήση νερού κατά την παραγωγική διαδικασία ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται (ελαιοτριβεία κλασσικού τύπου ή φυγοκεντρικού) και οι ποσότητες του νερού που αντιστοιχούν στην πλύση των παραγωγικών διατάξεων και σε γενική χρήση εξαρτώνται από την πρακτική που ακολουθείται σε κάθε ελαιοτριβείο.

Τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων (όγκος /μονάδα μάζας ελαιοκάρπου που υποβάλλεται σε επεξεργασία και περιεκτικότητα τους σε διάφορα συστατικά) εξαρτώνται από την ολική χρήση του νερού που γίνεται για τις διάφορες ανάγκες, την περιεκτικότητα του ελαιοκάρπου σε φυτικά υγρά, το ποσοστό των φυτικών υγρών που μεταφέρεται στα απόβλητα και την υγρασία του ελαιοπυρήνα που προκύπτει, την περιεκτικότητα των διαφόρων συστατικών στα φυτικά υγρά και τέλος από το ποσοστό του ελαιόλαδου και των στερεών της ελαιοζύμης που δεν διαχωρίζεται κατά την παραγωγική διαδικασία αλλά συμπαρασύρεται στο ρεύμα των αποβλήτων.

Η περιεκτικότητα των φυτικών υγρών στον ελαιόκαρπο εξαρτάται από την ποικιλία του, τις κλιματολογικές συνθήκες και το στάδιο ωρίμανσης κατά τη διάρκεια της συγκομιδής.

Η υγρασία του ελαιοκάρπου για την ποικιλία "κορωνέικη" μεταβάλλεται από 42% στα μέσα Οκτωβρίου σε 56% στα μέσα Ιανουαρίου. Επίσης έχει αναφερθεί υγρασία 10% για το ενδοκάρπιο και το σπέρμα και 63% για την σάρκα (με σχέση σάρκα /καρπός = 0.8) και οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε υγρασία στο συνολικό καρπό ίση με 52%

Πίνακας 2.1.1 . Περιγραφή των μερών της ελιάς	
Βάρος του καρπού	1,5 – 10 gr
Όγκος καρπού	1 – 10 ml
Φλοιός	1,5 – 3,0 %
Σαρκώδες τμήμα	70 –85 %
Πυρήνας	13,0 –25,0 %
Σπόρος	2,0 – 4,0 %

Ένα ποσοστό των φυτικών υγρών του ελαιοκάρπου δεν μεταφέρεται κατά την παραγωγική διαδικασία (στάδιο διαχωρισμού του ελαιοπυρήνα) στα απόβλητα, αλλά συγκρατείται στην στερεόμορφη φάση του ελαιοπυρήνα. Η υγρασία του ελαιοπυρήνα (που ένα ποσοστό της αντιπροσωπεύει νερό το οποίο προστέθηκε κατά την παραγωγική διαδικασία) ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του ελαιοτριβείου και ανέρχεται σε 26% για ελαιοπυρήνες από ελαιοτριβεία κλασσικού τύπου και σε 53% για ελαιοπυρήνες από φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία, με ποσοστά λαδιού και στερεών 8 και 66% για τον πρώτο τύπο και 5 και 42% για το δεύτερο.

Πίνακας 2.1.2. Χημική σύσταση των μερών του καρπού της ελιάς (%)				
	Καρπός	Σάρκα	Πυρήνας	Σπόρος
Νερό	45 -55	50 - 60	10	30
Λάδι	13 - 28	15 - 30	0,7	17
N συστατικά	1,5 – 2,0	2 - 4	3,3	10
C συστατικά	18 - 40	3 - 7	79	29
Φυτικές Ίνες	5 - 8	3 - 6	-	-
Τέφρα	1 - 2	1 - 2	4,0	1,5

Σε μια άλλη εργασία αναφέρονται τιμές υγρασίας 25 - 35% και περιεκτικότητας σε έλαια 5-9% για τους ελαιοπυρήνες από κλασσικά ελαιοτριβεία και αντίστοιχες τιμές 45 - 55% και 3-6% για ελαιοπυρήνες από φυγοκεντρικά.

Τέλος σε μία μελέτη για τα απόβλητα των ελαιοτριβείων του Νομού Ηρακλείου Κρήτης δίνονται τιμές υγρασίας 20 - 30% για ελαιοπυρήνες από κλασσικά ελαιοτριβεία και 40 - 55% για ελαιοπυρήνες από φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία.

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων είναι σκούρου χρώματος και χαρακτηριστικής οσμής. Αυτά τα απόβλητα είναι γνωστά με την κοινή ονομασία "κατσίγαρος".

Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά που εξαρτώνται από την ποικιλία των ελιών, την ωριμότητα, από το κλίμα και τον τύπο του εδάφους καθώς και από την μέθοδο εξαγωγής και επεξεργασίας. Ο κατσίγαρος είναι το υδάτινο, σκοτεινό, δυσώδες και θολό υγρό, που περιλαμβάνει το λίπος, είναι εύκολα ζυμώσιμο και έχει ένα υψηλό οργανικό φορτίο. Το pH του είναι χαμηλό, η ηλεκτρική του αγωγιμότητα είναι υψηλή, και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες οφειλόμενες στους εστέρες του πολτού της ελιάς και την υδρόλυση των γλυκολών, κατά την διάρκεια της εξαγωγής.

Μερικές αντιβιοτικές και φυτοτοξικές ιδιότητες μπορούν να αποδοθούν σε αυτές τις φαινολικές ενώσεις

Οι χαρακτηριστικές παράμετροι των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων και το εύρος των τιμών τους, παρουσιάζονται στους πίνακες, 2.1.3, 2.14 και 2.1.5.

Πίνακας 2.1.3	
General characteristics of olive oil wastewaters	
(Fiestas, 1986; Martinez et al., 1986)	
PH	4.5-6
EC ₂₅ (dSm ⁻¹)	8-22
BOD ₅ (mg /l)	35 000-100 000
COD (mg/l)	40 000-195 000
Lipids (mg /l)	300-23 000
Organic matter (g l ⁻¹)	40-165
Mineral matter (g l ⁻¹)	5-14
Polyphenols (mg l ⁻¹)	3 000-24 000
N (gl ⁻¹)	5-15
P (gl ⁻¹)	0.3-1.1
K (g l ⁻¹)	2,7-7,2
Ca (gl ⁻¹)	0.12-0.75
Mg (gl ⁻¹)	0.10-0.40
Na (g l ⁻¹)	0.04-0.90
Solids (%)	5.5-17.6

Η αιωρούμενη και κολλοειδής ύλη των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων , είναι λεπτή ψίχα ελιάς και χυμός, ένα μέρος των οποίων είναι βιοαποικοδομήσιμο (πηκτίνες, πρωτεΐνες , κλπ) και ένα μέρος μη βιοαποικοδομήσιμο (τανίνες, έλαιο, κλπ.). Ένα σημαντικό κλάσμα της κολλοειδούς μάζας αντιστοιχεί σε πηκτίνες που περιέχονται στους χυμούς των φυτών, στην μορφή των αρνητικά φορτισμένων υδρόφιλων κολλοειδών. Η αποσταθεροποίηση αυτών των κολλοειδών μπορεί να επιτευχθεί, είτε με μείωση του pH στο σημείο μηδενικού φορτίου (pH : 2-4), είτε με αύξησή του. Η μείωση του pH , μέχρι τώρα, δεν έχει εξεταστεί αρκετά στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Εκτός από την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών, η μείωση του pH αναμένεται ακόμη να συνεισφέρει στην όξινη υδρόλυση των ελαίων σε λιπαρά οξέα, τα οποία εύκολα μπορούν να διαχωριστούν από τα απόβλητα.

Τα υγρά απόβλητα περιέχουν πρωτογενώς :

- α) Το σύνολο σχεδόν των υδατοδιαλυτών συστατικών του ελαιοκάρπου.
- β) Στερεά οργανικά υλικά υπό μορφή λεπτών τεμαχιδίων και
- γ) Λιπαρές ουσίες σε μικρά σχετικά ποσοστά.

Τα κλάσματα αυτά παραλαμβάνονται με το νερό που είναι αναγκαίο στα διάφορα στάδια επεξεργασίας του ελαιοκάρπου.

Στον Πίνακα 2.1.4 δίνονται τα γενικά χαρακτηριστικά του κατσίγαρου, ενώ στον Πίνακα 2.1.5 τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά και συστατικά του κατσίγαρου.

Πίνακας 2.1.4	
ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΑΤΣΙΓΑΡΟΥ	
Εμφάνιση - Χρώμα	θολό υγρό, κίτρινο - πράσινο μέχρι κόκκινο σκοτεινό, καφέ - μαύρο.
Πυκνότητα	1.015 - 1.081 gr/cm ³
Αγωγιμότητα	8-16 mmhos/cm
pH	4-6
BOD ₅	35000 - 100000 ppm
COD	40000 - 190000 ppm
TOC	22000 - 44000 mg/l

Πίνακας 2.1.5							
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ - ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΑΤΣΙΓΑΡΟΥ							
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ : 7 - 15% * Ανθρακικά : 21.0%							
Νερό			83 - 92%				
Σάκχαρα			2 - 8% Ραφινόζη, Μανόζη, Σακχαρόζη, Γλυκόζη, Φρουκτόζη, Αραβινόζη, Ραμνόζη, Ξυλόζη.				
Οργανικά οξέα			0,15 –1,5 % (υπό μορφή αλάτων) Οξαλικό, Φουμαρικό, Γαλακτικό, Μηλικό, Μηλονικό, Οξικό, Τρυγικό, Κιτρικό, Προπιονικό, Βουτυρικό.				
Αζωτούχες Ενώσεις			1.2-2.4% Γλουταμίνη, Προλίνη, Ιστιδίνη, Γλυκίνη, Αργινίνη και άλλα 14 Αμινοξέα.				
Φαινολικά Συστατικά			0,5 – 1,0 % Καφεϊκό, Πρωτοκατεχικό, Ρουτίνη, ο-υδροξυκινναμικό, Βανιλλικό, Βερατρικό οξύ, Φλαβονοειδή, Απεγινίνη, Λουτεολίνη, Κερκετίνη, Κυανιδίνη, Παιονιδίνη, Δελφινιδίνη				
Άλλες Φαινολικές Ενώσεις			Ελευροπαΐνη, Βεριμπασκοδίνη				
Πολυαλκοόλες			1.0 - 1.5% Γλυκερίνη, Μανιλόζη.				
Πηκτίνες - Ταννίνες			1.0 - 1.5%				
Ημικυτταρίνες			0.28%				
Λιπαρές Ουσίες			0.03 - 1.0%				
ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΥΛΙΚΑ : 1 - 2%							
Ανόργανα άλατα κυρίως Κ και φωσφορικά άλατα του Ca και Fe							
K ₂ O 0,87 %	P ₂ O ₅ 0,25 %	Na ₂ O 0,12 %	CaO 0,10 %	SO ₃ 0,04%	Cl ₂ 0,02 %	MgO 0,007 %	SiO ₂ 0,005 %
FeO 0,01 %	CO ₂ 0,37 %						

*Τα ποσοστά % αναφέρονται στο σύνολο των αποβλήτων

Το ρυπαντικό φορτίο των αποβλήτων των ελαιοτριβείων οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητά τους σε οργανικά υλικά.

Οι τιμές του BOD₅ και COD που αναφέρονται ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του ελαιοτριβείου και την προέλευση του υλικού. Κυμαίνονται συνήθως σε υψηλά επίπεδα, όπως φαίνεται και στους ανωτέρω Πίνακες .

Οι μικρότερες τιμές στο COD των αποβλήτων των φυγοκεντρικών ελαιοτριβείων οφείλονται στην αραίωση τους λόγω μεγαλύτερων ποσοτήτων νερού που χρησιμοποιούνται στις περιπτώσεις αυτές.

Οι ποσότητες του κασίγαρου που δημιουργούνται κατά τη λειτουργία των ελαιοτριβείων είναι εξαιρετικά μεγάλες.

Σε αδρές γραμμές, από 100 tn ελιών παράγονται 100-200 tn κασίγαρου και η μέση τιμή ανά ελαιουργείο ανέρχεται στους 15 με 20 Mtn. Από τα παραπάνω συνάγεται ότι το μεγαλύτερο μέρος του όγκου των υγρών αποβλήτων οφείλεται στον όγκο του νερού που προστίθεται στα διάφορα στάδια της επεξεργασίας.

Στη χρήση του νερού δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές μεταξύ των δύο συγκροτημάτων (φυγοκεντρικό και κλασσικό) δεδομένου ότι και στις δύο περιπτώσεις το νερό χρησιμοποιείται σε ανάλογα στάδια της επεξεργασίας όχι όμως και σε ανάλογες ποσότητες. Πιο συγκεκριμένα το 1/2 έως 2/3 του όγκου των αποβλήτων προέρχεται από το προστιθέμενο νερό κατεργασίας του ελαιοκάρπου.

Είναι χαρακτηριστικό πάντως ότι ο όγκος των αποβλήτων των κλασσικών συστημάτων, μολονότι ποικίλει, είναι κατά πολύ μικρότερος αυτού των φυγοκεντρικών συστημάτων και αντιστοιχεί σε αναλογία 1/1.7 περίπου.

Ο όγκος των αποβλήτων για τα μικρά κλασσικά ελαιοτριβεία (π.χ μέχρι 3 πιεστήρια) που αποτελούν την πλειονότητα, υπολογίζεται εντελώς προσεγγιστικά σε 1 m³/tn ελαιοκάρπου ή περίπου σε 5 m³/tn ελαιόλαδο με πιθανή κύμανση από 3.0 - 5.5 m³/tn λάδι. Για τα φυγοκεντρικά συγκροτήματα τα υγρά απόβλητα υπολογίζονται σε 7.5 - 8.2 m³/tn λάδι λόγω χρησιμοποίησης μεγαλύτερης ποσότητας νερού στην κατεργασία.

2.1.3. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων με κροκίδωση

Η μέθοδος που συνιστάται μέχρι σήμερα για μείωση του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων των ελαιοτριβείων περιλαμβάνει εξουδετέρωση της οξύτητας σε συνδυασμό με **κροκίδωση** και στη συνέχεια **καθίζηση**.

Η εξουδετέρωση και η κροκίδωση μπορεί να γίνουν με προσθήκη γαλακτώματος ασβέστη (lime - slurry) σε σιπτική δεξαμενή συγκρατήσεως 30' - 60' εφοδιασμένη με μηχανική ανάδευση.

Η καθίζηση πρέπει να είναι τουλάχιστον δυο ωρών με συνεχή αφαίρεση της λάσπης και άμεση διάθεση στους αγρούς, ή χώνευση και στράγγιση σε κλίνες ξηράνσεως. Η απαιτούμενη ποσότητα ασβέστη υπολογίζεται σε 5 Kg CaO/tn ελαιοκάρπου, ή ακόμη σε ποσοστό 2% CaO στα απόβλητα.

Η μέθοδος αυτή είναι πολύ αποτελεσματική. Ο ασβέστης χρησιμοποιείται συνεχώς γιατί μετατρέπεται σε θειϊκό ασβέστιο και παρασύρεται με τα απόβλητα. Ο υδράσβεστος παρουσιάζει δυσκολία στη ροή.

Με επιτυχία έχει χρησιμοποιηθεί ψημένος δολομίτης (47.5% CaO, 34.3% MgO, 1.8% CaCO₃), με το πρόσθετο πλεονέκτημα της περιορισμένης συγκράτησης υπολειμματικών θεικών ενώσεων, πράγμα το οποίο δεν γίνεται, αν χρησιμοποιηθεί δολομίτης με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο.

Συνήθως όμως και παρά την ισχύουσα νομοθεσία, είτε δεν εφαρμόζεται, είτε εφαρμόζεται πλημμελώς, παρ' ότι βελτιώνει ως ένα βαθμό την ποιότητα των αποβλήτων. Παρόλα αυτά όμως, παραμένει ανεπαρκής μέθοδος για την άμεση λύση του προβλήματος

2.2. ΚΡΟΚΙΑΔΩΣΗ-ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Γενικά

Σε υγρά μέσα και πιο ειδικά σε υδάτινα μέσα, τα οργανικά ή ανόργανα υλικά βρίσκονται διαλυμένα ή σε στερεά μορφή.

Αυτές οι δύο μορφές διακρίνονται από το μέγεθος των σωματιδίων.

•Οι διαλυμένες ενώσεις είναι:

Ανόργανες ενώσεις, ιόντα ή /και οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους με ένα μέγεθος σωματιδίων το πολύ 10-3 μm .

Διαλυμένες οργανικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους, όπως οι πρωτεΐνες ή τα πολυμερή σώματα, με ελαφρώς μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων μεταξύ 10-3 και 10-2 μm .

• Στερεές ουσίες είναι:

Κολλοειδή με ένα μέγεθος σωματιδίων μεταξύ περίπου 10-2 και 1 μm .

Αιωρούμενα υλικά με ένα μέγεθος σωματιδίων περισσότερου από 1 μm .

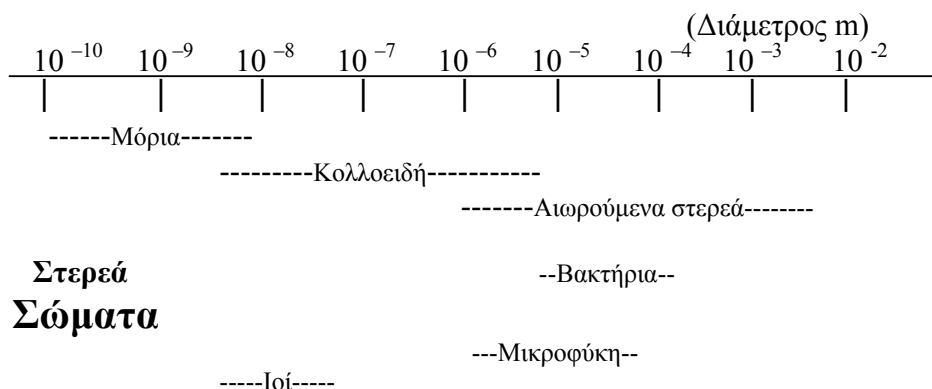
2.2.1. Κολλοειδή αιωρήματα

Τα κολλοειδή σωματίδια, είναι αόρατα στο γυμνό μάτι, και κινούνται με μεγάλες ταχύτητες κίνησης Brown (η ταχύτητα είναι μεταξύ 0,004 m/s στην περίπτωση των μεγαλύτερων μορίων και 100 m/s για την περίπτωση των μικρότερων σωματιδίων). Αυτά τα μόρια έχουν επίσης μια πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια (αντιστρόφως ανάλογη προς τη διάμετρο μορίων). Είναι επομένως πιο ευαίσθητα στα επιφανειακά φαινόμενα απ' ό,τι στις βαρυτικές δυνάμεις. Κατά συνέπεια, τα μεγαλύτερα κολλοειδή σωματίδια θα έχουν έναν φυσικό χρόνο καθίζησης πέρα από ένα βάθος 1 m του ύδατος, περίπου δύο ετών.

Τα κολλοειδή σωματίδια μπορούν επομένως να σχηματίσουν αιωρήματα που, είναι πολύ σταθερά στη διάρκεια του χρόνου.

Σχήμα 2.1

Μεγέθη υδατογενών αιωρούμενων στερεών.



Η σταθερότητα ενός αιωρήματος κολλοειδών εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ των δύο τύπων αντιθέτων δυνάμεων που εμπλέκονται.

Αυτές είναι η δυνάμεις τύπου Van der Waals', και η δύναμη έλξης μεταξύ των ατόμων και των μορίων, καθώς και η ηλεκτροστατική δύναμη αλληλεπίδρασης.

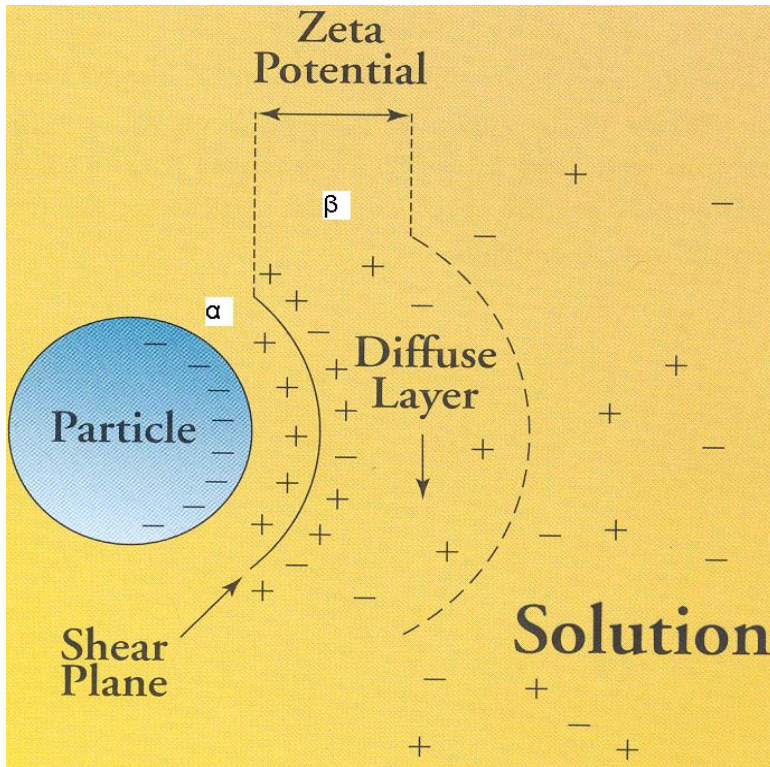
Αυτές οι δύο δυνάμεις δρουν διαφορετικά, εξαρτώμενες από την εγγενή φύση των κολλοειδών, τα οποία είναι είτε υδρόφιλα, (τα μόρια ύδατος προσροφώνται επάνω στην επιφάνειά τους), είτε αντίθετα, υδροφοβικά.

Διπλή στοιβάδα

Ένα κολλοειδές αιώρημα δεν παρουσιάζει ηλεκτρικό φορτίο όταν εξετάζεται στο σύνολό του και το πρωτογενές φορτίο στο στερεό εξισορροπείται από τα φορτία του συστήματος. Στο σχήμα 2.2 παριστάνεται σχηματικά ένα κολλοειδές στερεό που έχει αρνητικό πρωτογενές φορτίο μαζί με ένα "νέφος" ή "διάχυτη στοιβάδα" ιόντων γύρω του. Η σύσταση του αντίθετου φορτίου εξαρτάται από τη σύνθεση του διαλύματος. Επειδή το στερεό είναι αρνητικά φορτισμένο, ιόντα με αντίθετο φορτίο συγκεντρώνονται γύρω του, λόγω ηλεκτρικής έλξης, ενώ ιόντα με ίδιο φορτίο απωθούνται. Τα ιόντα αυτά μαζί με τα πρωτογενή φορτία σχηματίζουν μια διπλή στοιβάδα. Επιπλέον τα ιόντα μπορεί να έλκονται από την επιφάνεια του στερεού από δυνάμεις άλλες εκτός των

ηλεκτροστατικών και επίσης λόγω της θερμικής κίνησης τείνουν να κατανεμηθούν ομοιόμορφα στο διάλυμα.

Σχήμα 2.2 - Στρώματα ισορροπίας ενός κολλοειδούς σωματιδίου.



Η διαφορά δυναμικού μεταξύ του διαχωριστικής επιφάνειας (Shear Plane), και του διαλύματος καλείται δυναμικό Ζήτα. Αυτή η δια

φορά δυναμικού είναι περίπου 10 έως 200 mV: Όταν μειώνεται στο μηδέν ή κοντά στο μηδέν (ισοηλεκτρικό σημείο), τα μόρια τείνουν να συσσωματωθούν κάτω από την επιρροή των δυνάμεων Van der Waals και το κολλοειδές αιώρημα αποσταθεροποιείται

Στην ηλεκτροχημεία διαιρούν τη διπλή στοιβάδα σε τρία μέρη:

- μια επιφανειακή στοιβάδα,
- μια στοιβάδα Stern ή μοριακό πυκνωτή (Σχήμα 2.2 α), που ορίζεται ως εκείνο το μέρος του διαλύματος που είναι αρκετά πλησίον της επιφάνειας του στερεού, ώστε να

επηρεάζεται από αυτό. Δηλαδή στα ιόντα επενεργούν και δυνάμεις άλλες, εκτός των ηλεκτροστατικών, που προκαλούνται από το στερεό,

- μια στοιβάδα Gouy ή διάχυτη στοιβάδα (Σχήμα 2.2 β),

δηλαδή εκείνο το μέρος του διαλύματος, που είναι αρκετά μακριά από το στερεό, ώστε στα ιόντα να επενεργούν μόνο ηλεκτροστατικές δυνάμεις και η θερμική κίνηση.

Η διάκριση μεταξύ της στοιβάδας Stern και της διάχυτης στοιβάδας δεν ορίζεται με ευκρίνεια. Πάντως η στοιβάδα Stern έχει πάχος μερικά μοριακά στρώματα. Μοιάζει περισσότερο με ομοιοπολικό δεσμό ή δεσμό υδρογόνων, που στην πραγματικότητα τα ιόντα αντίθετου φορτίου έχουν επαφή με την επιφάνεια. Εάν τα ιόντα είναι ένυδρα και δύο ή περισσότερα ιόντα παρεμβάλλονται μεταξύ των ιόντων και της επιφάνειας, η στοιβάδα Stern δεν υπάρχει και οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις είναι πολύ σημαντικότερες από τις μοριακές.

Όταν εφαρμοσθεί ένα ηλεκτρικό δυναμικό σε ένα αιώρημα Π.χ αρνητικά φορτισμένο, τα στερεά θα κινηθούν προς το θετικό ηλεκτρόδιο. Το δυναμικό που προκαλεί την κίνηση αντιστοιχεί στο δυναμικό που έχει η διάχυτη στοιβάδα στο σημείο διάτμησης και ονομάζεται Ζήτα δυναμικό ή ηλεκτροκινητικό δυναμικό, όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 2.2 . Η μέγιστη διαφορά ηλεκτροστατικού δυναμικού μετράται μεταξύ της διεπιφάνειας του στερεού -υγρού και του διαλύματος σε ένα σημείο μακριά από το στερεό. Καθώς απομακρυνόμαστε από την επιφάνεια του αρνητικά φορτισμένου στερεού το ηλεκτροστατικό δυναμικό συνεχώς μειώνεται. Η συγκέντρωση των ιόντων εκφράζεται από την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Η βαθμίδα με την οποία μειώνεται το ηλεκτροστατικό δυναμικό εξαρτάται και από την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Παρατηρείται ότι όταν το διάλυμα έχει μεγαλύτερη ιοντική ισχύ, τα πρωτογενή φορτία εξισορροπούνται σε μικρότερη απόσταση από την επιφάνεια του στερεού, δηλαδή μειώνεται η έκταση της διάχυτης στοιβάδας.

Όταν δύο όμοια κολλοειδή στερεά προσεγγίζουν το ένα το άλλο, οι διάχυτες στοιβάδες τους αρχίζουν να επικαλύπτονται και η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη απωθητικής δύναμης.

Υδρόφοβα κολλοειδή

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 του νερού, η κροκίδωση χρησιμοποιείται για να αυξήσει το ρυθμό με τον οποίο συσσωματώνονται τα σωματίδια, δηλαδή για να μετατρέψει ένα σταθερό αιώρημα σε ασταθές.

Τα κολλοειδή υδροφοβικής φύσης (παραδείγματος χάριν, άργιλοι) διαμορφώνουν σταθερά αιωρήματα επειδή το φορτίο της επιφάνειάς τους είναι το ίδιο και αποκρούουν το ένα το άλλο. Αυτά τα φορτία μπορούν να προέλθουν από την εκλεκτική προσρόφηση ενός ιόντος επάνω στην επιφάνειά τους, ή από η ίδια την επιφάνεια (κρυσταλλικές ατέλειες).

Υδρόφιλα κολλοειδή

Τα κολλοειδή υδρόφιλης φύσης είναι συνήθως οργανικές ουσίες (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. Οφείλουν τη σταθερότητά τους στα στρώματα των μορίων ύδατος που συνδέονται με την επιφάνεια του σωματιδίου. Οι δεσμοί είναι χημικής φύσης και τα ηλεκτροστατικά φορτία παίζουν δευτερεύοντα ρόλο. Τα στρώματα των μορίων ύδατος εμποδίζουν οποιαδήποτε συσώρευση μεταξύ των μορίων. Σ αυτήν την περίπτωση, δεν υπάρχει διεπιφάνεια μεταξύ του μορίου και του διαλυτικού μέσου.

Η σημασία του ρόλου των φορτίων εξαρτάται από τον βαθμό ιονισμού των χαρακτηριστικών ομάδων του μορίου. Ο βαθμός ιονισμού εξαρτάται από το pH του μέσου. Γενικά, η διαλυτότητα είναι ελάχιστη γύρω από το ισοηλεκτρικό σημείο, το

οποίο αντιστοιχεί σε ένα pH γύρω στο 4.0 και 6.5. Τα υδρόφιλα κολλοειδή επομένως είναι συναφή, στα διαλύματα, με τα πολύ μεγάλα μόρια ή με σύνολα μικρών των μορίων, με πολύ υψηλή συγγένεια με τον διαλύτη.

Σε μερικές περιπτώσεις, υδρόφιλα κολλοειδή μπορούν να προσροφηθούν επάνω στην επιφάνεια των υδροφοβικών κολλοειδών, όπως οι άργιλοι παραδείγματος χάριν, και να προσδώσουν έτσι μια υδρόφιλη φύση στο υδροφοβικό μόριο. Τέτοια κολλοειδή αιωρήματα είναι έπειτα πολύ δύσκολο να αποσταθεροποιηθούν.

Μέτρηση της συγκέντρωσης κολλοειδών

Δεν υπάρχουν άμεσες μετρήσεις της συγκέντρωσης κολλοειδών.

Τα κολλοειδή σωματίδια, μπορούν να παρατηρηθούν άμεσα με μικροσκόπιο. Είναι έμμεσα ορατά με ανάκλαση φωτός ή με το φαινόμενο Tyndal, λόγω της θολότητας των κολλοειδών αιωρημάτων. Μετράται με Νεφελόμετρα, με μονάδες μέτρησης είναι εκφρασμένες σε NTU (Nephelometric Turbidity Units).

2.2.2 Κροκίδωση-Συσσωμάτωση

Η αποσταθεροποίηση των αιωρημάτων είναι μια διεργασία που προηγείται της καθίζησης και της διήθησης κατά την επεξεργασία του νερού. Όταν γίνεται αναφορά στους όρους κροκίδωση και συσσωμάτωση πρέπει πάντα να δίνονται οι σχετικοί ορισμοί, γιατί δεν υπάρχει γενική παραδοχή από όλους τους συγγραφείς για το νόημα των όρων αυτών.

Κροκίδωση (coagulation) είναι η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών μορίων, και ορίζεται ως η μείωση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων απώθησης που υπάρχουν μεταξύ των ομοιόμορφα φορτισμένων αιωρούμενων στερεών στο νερό.

Οι μηχανισμοί με τους οποίους προκαλείται η σύγκρουση και η συγκόλληση των αιωρούμενων στερεών καλείται συσσωμάτωση (flocculation).

Εδώ η κροκίδωση και η συσσωμάτωση κρίνεται σκόπιμο να θεωρηθούν σαν μια ενιαία διεργασία.

Τα μόρια είναι ουσιαστικά επενδεδυμένα με ένα χημικά κολλώδες στρώμα που τους επιτρέπει να σχηματίσουν κροκίδωμα (συσσωμάτωμα) και να κατακαθίσουν σε ένα λογικό χρόνο. Η κροκίδωση των υδάτων για την επίτευξη του καθαρισμού τους έχει χρησιμοποιηθεί από τους αρχαίους χρόνους (Baker, 1981). Πολλές φυσικές ενώσεις, από το άμυλο έως τα άλατα σιδήρου και αργιλίου μπορούν να επιτύχουν κροκίδωση. Επιπροσθέτως, τα συνθετικά κατιονικά, ανιονικά, και μη ιονικά πολυμερή σώματα είναι πολύ αποτελεσματικά κροκιδωτικά, αλλά είναι συνήθως δαπανηρότερα από τις φυσικές ενώσεις.

Η κροκίδωση και η συσσωμάτωση είναι χρησιμοποιημένες διαδικασίες επεξεργασίας και για το νερό και για τα υδατικά απόβλητα. Για την κατεργασία του νερού είναι συνήθως οικονομικώς αποδοτικό να εφαρμοστεί κροκίδωση και συσσωμάτωση για να αφαιρεθούν τα κολλοειδή και μικρά μόρια που καθιζάνουν αργά. Ακόμη κροκίδωση-συσσωμάτωση μπορεί επίσης να εφαρμοστεί για να ενισχύσει την αφαίρεση των στερεών σωματιδίων από φυσικά νερά με ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις σε στερεά που καθιζάνουν (Guibai και Gregory, 1991). Συνήθως, μια προ-καθίζηση χωρίς προσθήκη πηκτικών, ή ένα μεγάλο φίλτρο καθαρισμού, χρησιμοποιείται για να αφαιρέσει τις υψηλές συγκεντρώσεις των υπό καθίζηση στερεών πριν από την κροκίδωση-συσσωμάτωση-ιζηματογένεση.

Οι βιολογικές διαδικασίες επεξεργασίας απόβλητου ύδατος παράγουν μικροοργανισμούς οι οποίοι συσσωματώνονται φυσικά μόνοι τους συμπαρασύροντας και άλλη αιωρούμενη ύλη, αν και μπορεί να είναι απαραίτητο να προστεθούν και άλλα κροκιδωτικά υλικά για να επιταχύνουν τους χρόνους καθίζησης.

Η δυνατότητα ενός κροκιδωτικού υλικού να καθαρίσει ένα υδατικό απόβλητο ή το νερό συσχετίζεται με το φορτίο του. Το μέγεθος των συνθετικών πολυμερών σωμάτων είναι επίσης ένας παράγοντας. Ο Πίνακας 2.1 καταγράφει την σχετική δύναμη κροκίδωσης διάφορων κοινών αλάτων. Υπάρχει περισσότερο από μια τάξη μεγέθους στην αποτελεσματικότητα ενός ιόντος καθώς το φορτίο του αυξάνεται. Αυτό είναι μια δήλωση του Schultze-Hardy βασισμένη στην εργασία αυτών των δύο ερευνητών το 1882 και το 1900, αντίστοιχα.

Πίνακας 2.1.6		
Κροκιδωτική δύναμη των ανόργανων ηλεκτρολυτών .		
Σχετική δύναμη κροκίδωσης		
Ηλεκτρολύτης	Θετικά κολλοειδή	Αρνητικά κολλοειδή
NaCl	1	1
Na ₂ SO ₄	30	1
Na ₃ PO ₄	1.000	1
BaCl ₂	1	30
MgSO ₄	30	30
AlCl ₃	1	1 000
FeCl ₃	1	1 000
Fe ₂ (SO ₄) ₃ *	30	> 1 000
Al ₂ (SO ₄) ₃ *	30	> 1 000

* Τα πιο κοινά κροκιδωτικά

2.2.3 Κροκιδωτικές χημικές ενώσεις

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

Οι δύο κύριες λειτουργίες των κροκιδωτικών 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.

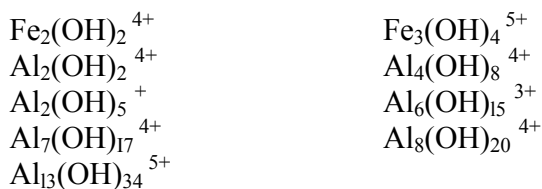
Στην επεξεργασία του νερού χρησιμοποιούνται τόσο ανόργανα όσο και οργανικά κροκιδωτικά ανάλογα με την περίπτωση:

Ανόργανα κροκιδωτικά

Υδρολυμένα άλατα αργιλίου και σιδήρου (III)

Τα πιο κοινά κροκιδωτικά είναι στυπτηρία (θειικό άλας αλουμινίου) και τα άλατα του σιδήρου. Το πολυσθενές αυτών των κατιόντων τα προσελκύει έντονα στα φορτισμένα κolloειδή μόρια και η σχετική δισδιαλυτότητά τους, τους εξασφαλίζει την αφαίρεσή τους σε έναν υψηλό βαθμό.

Το αργίλιο και ο τρισθενής σίδηρος έχουν αριθμό μοριακής σύνταξης 6 και έτσι σε υδατικά διαλύματα ενυδατώνονται προς τα σύμπλοκα ιόντα $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ και $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Στα ιόντα αυτά γίνεται διαδοχική αντικατάσταση του H_2O από ιόντα OH^- οπότε τα ενυδατωμένα ιόντα μπορούν να σχηματίσουν κατιονικά, μη ιονικά και ανιονικά σύμπλοκα ιόντα. Αυτή όμως είναι μία υπεραπλουστευμένη εικόνα γιατί στην πραγματικότητα σχηματίζουν πολυπυρηνικά υδροξυμεταλλικά σύμπλοκα του γενικού τύπου: $[\text{Mex}(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]^{(3x-y)+}$. Ενδεικτικά αναφέρονται οι ακόλουθοι τύποι συμπλόκων μεταξύ των πολλών της βιβλιογραφίας:



Όπως προκύπτει από τις σταθερές γινομένου διαλυτότητας, η διαλυτότητα των υδροξειδίων του σιδήρου ($K_{\text{sp}} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 10^{-38}$) και του αργιλίου ($K_{\text{sp}} \text{Al}(\text{OH})_3 = 10^{-33}$) είναι πάρα πολύ χαμηλή. Κατά συνέπεια στη περιοχή pH που γίνεται η επεξεργασία του νερού οι συγκεντρώσεις των διαλυτών μεταλλικών ιόντων σε ισορροπία με τα υδροξειδιά τους είναι ασήμαντα χαμηλές. Επομένως στην πράξη τα πολυπυρηνικά υδροξυμεταλλικά σύμπλοκα είναι ενδιάμεσα προϊόντα κατά την κινητική της μετάβασης από τα μεταλλοϊόντα στα αδιάλυτα υδροξείδια. 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 5.9).

Η μελέτη των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε ανόργανα κροκιδωτικά 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.

Οι χαρακτηριστικές αντιδράσεις των αλάτων του αργιλίου και του σιδήρου στο νερό παρουσιάζονται στον κατωτέρω πίνακα.

Αυτά τα άλατα καταναλώνουν την αλκαλικότητα, η οποία μπορεί να απαιτήσει την προσθήκη ενός αλκαλικού παράγοντα. Ο ασβέστης είναι συνήθως η λιγότερη ακριβή πηγή αλκαλικότητας. Το pH της κροκίδωσης είναι καθοριστικό. Τα άλατα του σιδήρου λειτουργούν καλύτερα στο φάσμα 4.5-5.5, ενώ τα άλατα του αλουμινίου είναι αποτελεσματικότερα για pH περίπου 5.5-6.3. Αυτές οι τιμές του pH θα έπρεπε να επιτυγχάνονται μετά την προσθήκη του κροκιδωτικού.

Εάν είναι απαραίτητο, το pH μπορεί να ρυθμιστεί με οξύ ή βάση. Το ξηρό θεικό αλουμίνιο είναι ενυδατωμένο με 14.3-18 μόρια ύδατος [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14.3 \text{ H}_2\text{O}$ ή $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$].

Η θερμοκρασία ασκεί μια επίδραση στην αποδοτικότητα της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης.

Τα μεταλλικά άλατα στο πίνακα 13.2 σχηματίζουν ιζήματα υδροξειδίου μορφής, το οποίο οδηγεί λογικά στην υπόθεση ότι το pOH είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην χημεία της διαδικασίας.

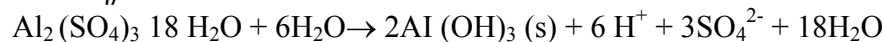
Η θερμοκρασία έχει επιπτώσεις στην σταθερά ισορροπίας του νερού. Επομένως, η διατήρηση του ίδιου pH σε όλες τις θερμοκρασίες θα οδηγήσει σε ποικίλα pOHs.

Και για τα άλατα σιδήρου και του αλουμινίου, οι Hanson και Cleasby (1990) διαπίστωσαν ότι ένα σταθερό pOH πάνω από την θερμοκρασία 5- 20°C παρήγαγε τα καλύτερα αποτελέσματα κροκίδωσης.

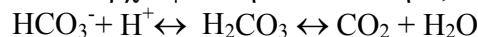
Πίνακας 2.2.1

Χημεία του αργιλίου, των αλάτων σιδήρου, και της κροκιδώσης του ασβέστη

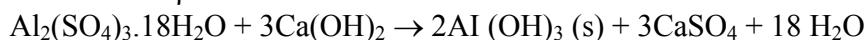
1. Στυπτηρία



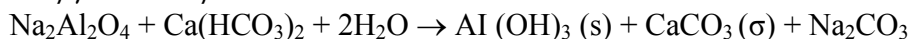
Με μια αύξηση του H^+ , χαμηλώνει το pH και δεν παράγεται περισσότερο $\text{Al}(\text{OH})_3$. Εάν υπάρχει φυσική αλκαλικότητα, τότε



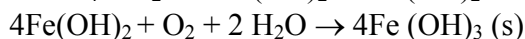
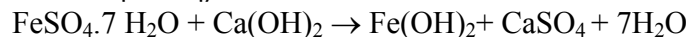
Εάν η φυσική αλκαλικότητα είναι ανεπαρκής, τότε μπορεί να προστεθεί ασβέστης ή καυστικό νάτριο.



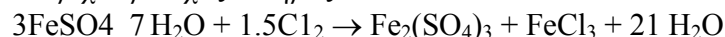
2. Αργιλικό Νάτριο



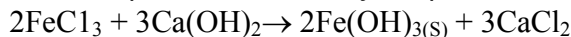
3. Θειώδης Σίδηρος



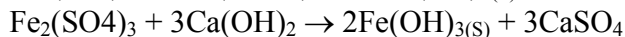
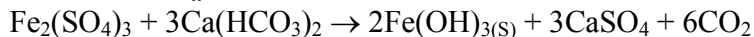
4. Τριχλωριούχος Σίδηρος



Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται εάν η φυσική αλκαλικότητα είναι παρούσα σε ένα ικανοποιητικό ποσό. Αλλιώς αν προστεθεί lime,



5. Θειικός Σίδηρος



Η χρήση αλάτων αργιλίου ως κροκιδωτικά μπορούν να αυξήσουν την συγκέντρωση του Al στο παραγόμενο νερό.

Τα ιζήματα μετάλλων είναι συχνά κολλοειδή. Συμβατική λήξη της επεξεργασίας των απόβλητων περιλαμβάνει την προσθήκη βάσεων για να κατακρημνίσουν τα μέταλλα ως υδροξείδια. Κροκιδωτικά, όπως τα άλατα σιδήρου προστίθενται συχνά για να βελτιώσουν τον διαχωρισμό υγρού -στερεού, με το περαιτέρω όφελος της προσρόφησης μολυσματικών παραγόντων επάνω στο υδροξείδιο σιδήρου. Το όφελος του υδροξειδίου του σιδήρου συσχετίζεται άμεσα με τη συγκέντρωσή του (Edwards και Benjamin, 1989). Γενικά, οι Edwards και Benjamin (1989) διαπίστωσαν ότι το υδροξείδιο σιδήρου αφαίρεσε μεγαλύτερο ποσοστό του διαλυτού Cu, Cd, Zn, Cr (III),

Ni, και Pb από απόβλητα σε όλα τα pH, από ότι η προσθήκη βάσεων για να διαμορφώσει τα ιζήματα υδροξειδίου μετάλλων. Το Cr(VI) δεν ήταν αφαιρούμενο παρουσία ή απουσία του σιδήρου. Ένα φάσμα του pH από 8-12.5 οδήγησε σε αφαίρεση > 98% όλων των μετάλλων (εκτός από το χρώμιο (VI)] παρουσία του υδροξειδίου του σιδήρου.

Ενεργοποιημένο πυριτικό οξύ

Το ενεργοποιημένο πυρίτιο είναι ένα άλλο συνήθως χρησιμοποιημένο κροκιδωτικό. Το πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3) ενεργοποιείται από την οξίνιση. Το SiO_2 , υπό μορφή άμορφου πυριτικού οξέος, έχει σταθερή διαλυτότητα στο νερό 120 mg/L σε τιμές pH <9. Για την παρασκευή ενεργοποιημένου πυριτικού οξέος χρησιμοποιείται πυριτικό νάτριο (pH ~ 12), το οποίο στη συνέχεια εξουδετερώνεται με οξύ σε pH <9. Όταν ένα πυκνό διάλυμα πυριτικού άλατος νατρίου οξυνίζεται, αυτό γίνεται υπερκορεσμένο, και προκαλείται κατακάθιση SiO_2 . Η διαδικασία ιζηματοποίησης αρχίζει με τον σχηματισμό πολυμερών σωμάτων πολυπυριτίου που περιέχουν τους συνδέσμους $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Η δράση τους οφείλεται στην προσρόφησή τους στην επιφάνεια των διασπαρμένων σωματιδίων.

Το όζον έχει βρεθεί ότι είναι ένας αποτελεσματικός κροκιδωτικός παράγοντας. Χαμηλές δόσεις (3 mg/L και συχνά 0.5-1.5 mg/L) είναι αποτελεσματικότερες και μια υπερδοσολογία μπορεί πραγματικά να περιορίσει την κροκίδωση. Το όζον δεν βελτιώνει την τελευταία αφαίρεση μορίων αλλά διευκολύνει την απομάκρυνση της εύκολα κροκιδούμενης ύλης με τη μεγαλύτερη οικονομία κροκιδωτικού. (Singer, 1990).

Οργανικά-Συνθετικά κροκιδωτικά

Τα οργανικά-συνθετικά κροκιδωτικά είναι ευρέως διαθέσιμα. Τα κατιονικά, ανιονικά, και μη ιονικά πολυμερή σώματα όλα έχουν βρεθεί ότι παρέχουν άριστα αποτελέσματα σε διαφορετικές καταστάσεις. Αυτά τα κροκιδωτικά είναι συνήθως δαπανηρότερα από τα άλατα αλουμινίου και σιδήρου αλλά απαιτούνται πολύ μικρότερες δόσεις. Τα πολυμερή σώματα δεν παράγουν ογκώδη, ζελατινούχα ιζήματα όπως τα ανόργανα αντίστοιχά τους.

Πίνακας 2.2.2
Μερικά συνθετικά πολυμερή κροκιδωτικά

Μη Ιονικά	Ανιονικά	Κατιονικά
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$ <p>Πολυακρυλαμίδιο</p>	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{COO}-\text{Na}^+ \end{array} \right]_n$ <p>Πολυακρυλικό νάτριο</p>	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{N}}\text{H}_2- \right]_n$ <p>Πολυαιθυλενοαμίνη</p>
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$ <p>Πολυβινύλ-αλκοόλη</p>	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3^-\text{Na}^+ \end{array} \right]_n$ <p>Θειικό πολυστηρενικό νάτριο</p>	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ -\text{CH} \quad \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{N}^+ \quad \text{Cl}^- \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>Πολυαλλυλδιμεθυλιούχο χλωριούχο αμμώνιο</p>
$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \right]_n$ <p>Οξείδιο του πολυαιθυλενίου</p>		$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_5\text{H}_5 \\ \\ \text{N}^+ \text{H} \text{Br}^- \end{array} \right]_n$ <p>Βρωμώχο πολυβινυλο-πυριδίνιο</p>

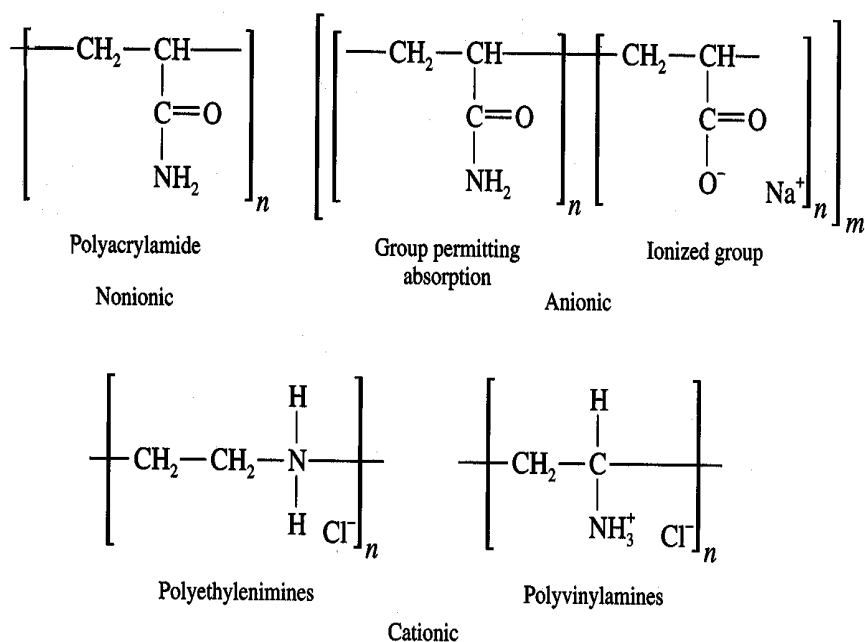
Τα **μη ιονικά πολυμερή** είναι σχεδόν αποκλειστικά (polyacrylamides) πολυακρυλαμίδια με μοριακή μάζα μεταξύ 1 και 30 εκατομμύρια.

Οι **ανιονικοί πολυηλεκτρολύτες** έχουν μάζα αρκετών εκατομμυρίων. Περιέχουν ομάδες που επιτρέπουν την απορρόφηση και αρνητικά ιονισμένες ομάδες (καρβοξυλικές ή θειικές ομάδες), οι οποίες επεκτείνουν το πολυμερές σώμα. Η σόδα (Na_2CO_3) έχει χρησιμοποιηθεί για την μερική υδρόλυση των ομάδων πολυακρυλαμιδίου.

Τα **κατιονικά πολυμερή** σώματα έχουν μοριακή μάζα μικρότερη από ένα εκατομμύριο. Οι αλυσίδες τους έχουν την αμίνες, την ιμίνες, ή την ομάδα αμμωνίου που παράγουν θετικό φορτίο.

Το Σχήμα 2.3 δίνει τους γενικούς τύπους των συνθετικών πολυμερών σωμάτων.

Σχήμα 2.3



Σταθερότητα

Γενικά, τα πολυμερή σώματα είναι σταθερά για περίοδο αρκετών μηνών. Εντούτοις, στο διάλυμα, μια χημική, μηχανική ή βακτηριολογική υποβάθμιση, μπορεί να εμφανιστεί, μερικές φορές γρήγορα.

Χημική και Βιοχημική σταθερότητα

Η χημική υποβάθμιση των πολυμερών σωμάτων μπορεί να συμβεί με διαδικασίες όπως η υδρόλυση και η μοριακή προσβολή από ξένα σώματα.

Όσον αφορά την υδρολυτική υποβάθμιση, η σταθερότητα των πολυακρυλαμιδίων εξαρτάται από το pH σύμφωνα με την ιοντική φύση τους:

- μη ιονικά:** σταθερά για pH από 1 έως 12 .

- ανιονικά:** σταθερά για pH από 4 έως 12.

- κατιονικά:** σταθερά για pH από 4 έως 6.

Πολυαμίνες και polyDADMAC είναι σταθερά από pH 1 έως 14.

Οι εξωτερικοί παράγοντες που έχουν επιπτώσεις στην υποβάθμιση των υδροδιαλυτών πολυμερών σωμάτων είναι:

- Ελεύθερες ρίζες που προκαλούν σχάση των αλυσίδων και γρήγορη μείωση του μοριακού βάρους. Τα προϊόντα που προκύπτουν στα οξειδοαναγωγικά συστήματα είναι τα καταστρεπτικότερα, όπως το οξυγονούχο / σιδηρούχο ζεύγος ιόντων που συναντάται συχνά στο υπόγειο ύδωρ .

- Τα αερόβια και αναερόβια βακτηρίδια που, με σχηματισμό ιζημάτων, μειώνουν γρήγορα την αποδοτικότητα των προϊόντων .

- Τα δισθενή και τρισθενή ιόντα που κατακρημνίζουν τα πολυμερή και τα πολυμερή σώματα αντίθετου φορτίου .

•Η UV ακτινοβολία, η οποία υποβιβάζει την πολυμερή αλυσίδα με τη διαμόρφωση των ελεύθερων ριζών. Συστήνεται για τα διαλύματα που κρατιούνται μακριά από το φως.

Ο ακόλουθος πίνακας μας δίνει τον χρόνο διάρκειας για τα διαλύματα πολυμερών, που έχουν παρασκευαστεί με απιονισμένο νερό :

Πίνακας 2.2.3 Σταθερότητα διαλυμάτων πολυμερών		
Σταθερότητα (5 g / l) :	Ανιονικό	8 ημέρες
Κατιονικό	24 ώρες	
Σταθερότητα (1 g / l) :	Ανιονικό	2 ημέρες
	Κατιονικό	4 ώρες

Τοξικότητα

Γενικά, τα πολυμερή σώματα που αναφέρονται σε αυτήν την εργασία δεν είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, μερικά από αυτά παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στις βιομηχανίες που αφορούν άμεσα την ανθρώπινη τροφή : πόσιμο ύδωρ, χαρτί που έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα, επεξεργασία της ζάχαρης, κ.λπ, αυτά τα προϊόντα επίσης έχουν χρησιμοποιημένες εφαρμογές ευαίσθητες στα ζητήματα προστασίας του περιβάλλοντος.

Μέχρι στιγμής, πολλές μελέτες έχει πραγματοποιηθεί με σκοπό τον καθορισμό εάν αυτά τα προϊόντα ασκούν οποιαδήποτε τοξική επίδραση.

Ιδιαίτερα, έχουν μελετηθεί τα αποτελέσματα της τοξικότητας των κατιονικών πολυακρυλαμιδίων, που είναι ευρύτατα χρησιμοποιούμενα, μεταξύ των πολυμερών

σωμάτων στο νερό . Έτσι έχει καταδειχθεί ότι η πολύ γρήγορη υδρόλυση της αλυσίδας αφαιρεί τα κατιονικά φορτία και δεν επιδρούν επομένως στους υδρόβιους οργανισμούς.

Όσον αφορά τα ανιονικά πολυακρυλαμίδια, επίσης έχει καταδειχθεί ότι δεν υπάρχει συστηματική τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς ή τους μικροοργανισμούς. Τα μόνα επιβλαβή αποτελέσματα, που παρατήρησαν στις εργαστηριακές δοκιμές, ήταν στις συγκεντρώσεις που είναι πάντα μεγαλύτερες από 100 mg/l και οφείλονται πιθανώς στο υψηλό αποκτηθέν ιξώδες του μέσου της ανάλυσης.

Τέλος, τα πολυακρυλαμίδια, είναι πολύ UV-ευαίσθητα. Η φωτόλυση οδηγεί στην υποβάθμιση της πολυμερούς αλυσίδας και στον σχηματισμό πολύ μικρότερων μορίων που μπορούν να υποβιβαστούν βιολογικά. Τα πολυακρυλαμίδια επομένως ούτε παραμένουν ούτε συσσωρεύονται στο περιβάλλον.

Υπάρχουν επίσης φυσικοί πολυηλεκτρολύτες που είναι αποτελεσματικά κροκιδωτικά μέσα. Εκχυλίσματα από τους σπόρους, τα φύλλα, και τις ρίζες έχουν χρησιμοποιηθεί για αιώνες στην Άπω Ανατολή, για τον καθαρισμό του νερού. Η κυτοσίνη είναι ένα κατιονικό πολυμερές σώμα (μοριακό βάρος περίπου 106) που παρασκευάζεται με το ξίνισμα χιτίνης, που είναι το οργανικό σκελετικό υλικό των κοχυλίων όπως επίσης και των αστακών, γαρίδων, και καβουριών. Η χιτοσίνη είναι βιοδιασπάσιμη και μη τοξική. Το διάλυμα τροφοδοσίας της χιτοσίνης πρέπει να έχει ένα pH κάτω από 6.5 (Kawamura, 1991a). Δόσεις των 0.2 mg/L βελτιώνουν την συσσωμάτωση με τη στυπτηρία σημαντικά και μειώνουν τη δόση των αλάτων του αλουμινίου.

Το άλας αλγινικού οξέος νατρίου είναι ένα εκχύλισμα από ορισμένα καφετιά φύκια (kelp) και είναι ευρέως χρησιμοποιημένο στα τρόφιμα . Δόσεις μικρότερες από 1,0 mg/l άλατος αλγινικού οξέος βελτίωσαν επίσης την κροκίδωση με τη στυπτηρία (Kawamura, 1991a).

Η αποτελεσματικότητα και οι απαραίτητες δόσεις των κροκιδωτικών για το νερό αξιολογούνται μέσω της συσκευής δοκιμής jar test . Η συσκευή χρησιμοποιείται για να αναπαραχθούν οι συνθήκες ανάμιξης του κροκιδωτικού, και η διαδικασία της καθίζησης (μεταβαλλόμενα ποσά κροκιδωτικών , παράγοντες αλκαλικότητας, και προσθήκη κροκιδωτικών συγχρόνως, στα βάζα που περιέχουν το υπό επεξεργασία νερό). Τα βάζα αναμινύονται έπειτα με υψηλή ταχύτητα για σύντομο χρόνο, περίπου 1 min . Αυτή η γρήγορη φάση μίξης ακολουθείται μια πιο αργή ανάμιξη των 20- 40min για να προωθήσει τον σχηματισμό του ιζήματος. Όταν ολοκληρωθεί η ανάμιξη, τα στρωφεία αποσύρονται από τα βάζα. Το αιώρημα κατόπιν αφήνεται να κατακαθίσει για μια περίοδο 15-60 min . Οι αρχικές και τελικές τιμές θολότητας καθορίζουν την επιλογή των αποτελεσματικών δόσεων των κροκιδωτικών, καθώς και τις συνθήκες που απαιτούνται, όπως η αλκαλικότητα και το pH .Το κόστος και οι λοιπές συνθήκες όπως τα συστήματα παροχής, θα καθορίσουν το είδος του κροκιδωτικού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

Τα κροκιδωτικά μπορεί να τροφοδοτηθούν σε υγρή ή στερεή μορφή.

2.2.4 Αποσταθεροποίηση Αιωρημάτων

Η αποσταθεροποίηση των αιωρημάτων είναι η διεργασία που επιτρέπει τη συσσωμάτωση των αιωρούμενων στερεών και επομένως την ευκολότερη απομάκρυνσή τους. Αναφέρονται τέσσερις μηχανισμοί αποσταθεροποίησης των αιωρημάτων:

- συμπίεση της διπλής στοιβάδας
- προσρόφιση με αποτέλεσμα την εξουδετέρωση των φορτίων
- παρασυρμό από ίζημα
- προσρόφιση που προκαλεί τη γεφύρωση των στερεών.

Συμπίεση της διπλής στοιβάδας

Η συμπίεση της διπλής στοιβάδας προκαλείται με την προσθήκη στο διάλυμα ιόντων αντίθετου φορτίου από το φορτίο των αιωρούμενων στερεών. Η αποτελεσματικότητα των ιόντων στην εξουδετέρωση των φορτίων αυξάνει σημαντικά με την αύξηση του φορτίου του ιόντος. Για παράδειγμα, οι συγκεντρώσεις του Na^+ , Ca^{2+} και Al^{3+} που

απαιτούνται για την εξουδετέρωση ενός αρνητικά φορτισμένου κολλοειδούς, έχουν προσεγγιστικά την αναλογία $1: 10^{-2}: 10^{-3}$. Η αλληλεπίδραση τέτοιων κροκιδωτικών και κολλοειδών στερεών είναι καθαρά ηλεκτροστατική. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων με αντίθετο φορτίο από εκείνο των κολλοειδών στερεών, έχει ως αποτέλεσμα την εξουδετέρωση των πρωτογενών φορτίων ευκολότερα και σε μικρότερη απόσταση από την επιφάνεια.

Η συμπίεση αυτή της διπλής στοιβάδας επιτρέπει στα αιωρούμενα στερεά να πλησιάσουν αρκετά, ώστε να βρεθούν στην απόσταση εμβέλειας των δυνάμεων Van der Waals. Ένα καλό παράδειγμα αποσταθεροποίησης των κολλοειδών είναι αυτό που λαμβάνει χώρα, όταν το νερό των ποταμών αναμιγνύεται με το θαλασσόνερο στις εκβολές. Τα αιωρούμενα κολλοειδή αποφορτίζονται, μόλις έρθουν σε επαφή με το υψηλής ιοντικής ισχύος νερό της θάλασσας, συσσωματώνονται και καθιζάνουν. Στο φαινόμενο αυτό οφείλεται ο σχηματισμός των δέλτα στις εκβολές των ποταμών. Κατά την κροκίδωση των επιφανειακών νερών η απόδοση ενός κροκιδωτικού μετράται πειραματικά με την προσθήκη διαφόρων ποσοτήτων κροκιδωτικού και μετρώντας την απομένουσα θολότητα μετά από ορισμένο χρόνο ανάδευσης (Jar test). Έτσι προσδιορίζεται η καμπύλη θολερότητας -ποσότητας κροκιδωτικού.

Προσρόφηση και εξουδετέρωση των φορτίων

Η ενέργεια της προσρόφησης, όταν αυτή προκαλείται από χημικούς δεσμούς, είναι πολύ μεγαλύτερη από την ηλεκτροχημική ενέργεια. Ένα παράδειγμα τέτοιου κροκιδωτικού είναι η δωδεκυλαμίνη ($C_{12}H_{25}NH_3^+$), που είναι και επιφανειακά ενεργή ουσία. Τα ιόντα αυτά στην πραγματικότητα προσροφώνται στο στερεό και εξέρχονται από το νερό, αφού δεν υπάρχει αντίδραση μεταξύ των μορίων του νερού και της αλειφατικής αλυσίδας.

Πρώτον, τα ιόντα του νατρίου επιδρούν ως κροκιδωτικό σε συγκεντρώσεις γύρω στο 10^{-1} M, ενώ η οργανική αμίνη με ίδιο φορτίο προκαλεί αποσταθεροποίηση σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες 6×10^{-5} M. Δεύτερον, υπέρ-δόση με Na^+ δεν είναι δυνατή, ενώ επανασταθεροποίηση λαμβάνει χώρα σε δόσεις κροκιδωτικού πάνω από 4×10^{-4} M με την $C_{12}H_{25}NH_3^+$. Αυτή η επανασταθεροποίηση συνοδεύεται και με αλλαγή σημείου του φορτίου, δηλαδή τα στερεά του αιωρήματος φορτίζονται με θετικά φορτία. Εάν η αρχική

αποσταθεροποίηση γίνει με αλληλεπίδραση των ιόντων και όχι με προσρόφηση, αυτή η αντιστροφή και επανασταθεροποίηση δεν είναι δυνατή.

Για τα ανόργανα άλατα παίζει μεγάλο ρόλο ποιο χημικό είδος έχουμε και αυτό εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση του άλατος όσο και από το pH.

Παρασυρμός από ιζήμα

Όταν προστίθενται στο νερό άλατα, όπως $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ και FeCl_3 , σε συγκεντρώσεις που έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ιζημάτων των υδροξειδίων των μετάλλων αυτών, τα κολλοειδή στερεά μπορεί να εγκλωβίζονται στα ιζήματα και να συγκαθιζάνουν.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στην επεξεργασία του πόσιμου νερού, όπου στην πραγματικότητα προσθέτουμε στερεά υπό τη μορφή του $\text{Al}(\text{OH})_3$ για να απομακρύνουμε χαμηλές θολότητες και χρώμα. Η προσθήκη των στερεών βελτιώνει την κινητική της συσσωμάτωσης.

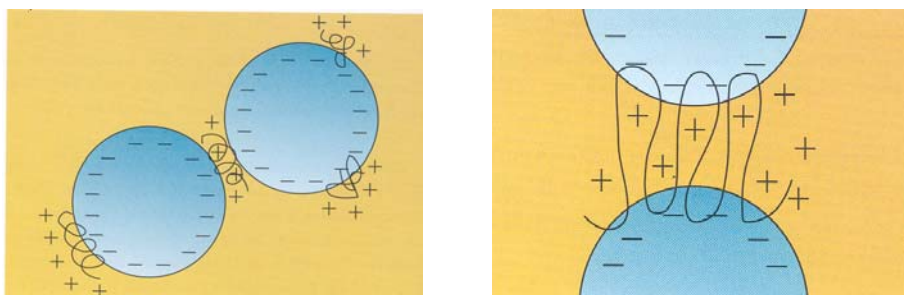
Τα οργανικά πολυμερή δε σχηματίζουν ιζήματα, γι' αυτό συνήθως δε χρησιμοποιούνται ως μοναδικά κροκιδωτικά στην επεξεργασία του νερού.

Έχουν χρησιμοποιηθεί ως βοηθητικά της κροκίδωσης και ως μόνα κροκιδωτικά στην επεξεργασία άμεσης διήθησης, δηλαδή χωρίς προηγούμενη καθίζηση.

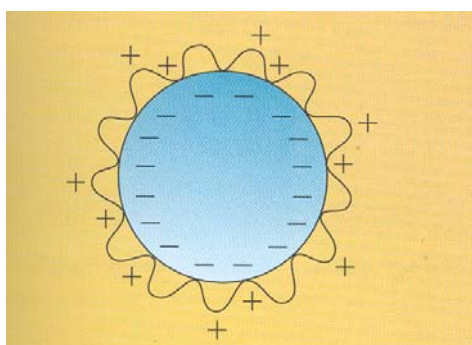
Προσρόφηση που προκαλεί τη γεφύρωση των στερεών

Γεφύρωση προκαλείται όταν τα μεγαλομόρια των πολυμερών κροκιδωτικών προσροφώνται από περισσότερα του ενός στερεά και έτσι τα συγκρατούν σε ένα συσσωμάτωμα.

- Σχήμα 2.4** (α) Αποσταθεροποίηση με γεφύρωση και
 (β) Επανασταθεροποίηση λόγω περίσσειας πολυμερούς



(α) :Γεφύρωση μεταξύ δύο σωματιδίων



(β) :Απομόνωση ενός σωματιδίου από το πολυμερές

Στο σχήμα 2.4 (α) παριστάνεται σχηματικά η γεφύρωση των πολυμερών. Για να επιτευχθεί η γεφύρωση, απαιτείται το πολυμερές να εκτείνεται αρκετά μακριά από την πρώτη επιφάνεια προσκόλλησης. Εάν προστεθεί περίσσεια πολυμερούς, το αιώρημα επανασταθεροποιείται, γιατί καλύπτεται όλη η επιφάνεια προσρόφησης του στερεού, όπως παραστατικά παρουσιάζεται στο σχήμα (β)

2.2.5 Παράμετροι που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της κροκίδωσης και συσσωμάτωσης

Η αποδοτικότητα της κροκίδωσης και της συσσωμάτωσης εξαρτάται από πολλές παραμέτρους που σχετίζονται με τα μόρια, τα χρησιμοποιούμενα πολυμερή σώματα και το προς επεξεργασία διάλυμα.

Πολλές μελέτες έχουν εμφανιστεί με το θέμα, στοχεύοντας ιδιαίτερα στο να παρέχουν απλουστευμένα πρότυπα που επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Χωρίς προσπάθεια να δοθούν όλες οι παράμετροι που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της κροκίδωσης, οι κυριότερες είναι οι ακόλουθες :

Η επιρροή των μορίων αιωρούμενης ύλης.

Συνήθως, η κροκίδωση εμφανίζεται για τα μεμονωμένα μόρια μικρότερα από 50 μm . Τα μεγάλα μόρια (μεγαλύτερα από 100 μm) γενικά δεν κροκιδώνονται, δεδομένου ότι τα ποσοστά σύγκρουσης είναι πάρα πολύ χαμηλά. Είναι δύσκολο για τα πολυμερή σώματα να γίνουν σταθερά στις επιφάνειές τους κατά τη διάρκεια της σύγκρουσης και το ποσοστό θραύσης του ιζήματος που διαμορφώνεται είναι πολύ υψηλό.

Εντούτοις, η κροκίδωση των μεγάλων μορίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χρήση κατάλληλων πολυμερών σωμάτων με πολύ μεγάλο μοριακό βάρος.

Εξαρτώμενη από τη φύση τους και τη συγκέντρωσή τους, η κροκίδωση της αιωρούμενης ύλης μπορεί να είναι:

- Είτε διασκορπισμένη, όπου όλα τα ιζήματα είναι χωρισμένα κατά διαφορά μεγέθους. Τα μεγάλα ιζήματα καθιζάνουν γρήγορα, αφήνοντας τα λεπτότερα ιζήματα και τα micro-ιζήματα, σε αιώρηση, καθώς αυτά είναι ανίκανα να κατακαθίσουν. Οι χρόνοι της κροκίδωσης είναι μεγάλοι, περίπου μεταξύ 1 και 15 λεπτών.

- Είτε ομοιογενής, όπου τα ιζήματα είναι παρόμοιου μεγέθους και καθιζάνουν στο ίδιο ποσοστό, αφήνοντας καθαρό το νερό.

Στην περίπτωση των αργίλων για παράδειγμα, η κροκίδωση είναι διάχυτος για μια συγκέντρωση λιγότερο από περίπου 2 g/l και τον ομοιογενής για μια συγκέντρωση περίπου 2 έως 5 g/l.

Επάνω από μια ορισμένη συγκέντρωση, το κροκιδωτικό και το αιώρημα δεν αναμιγνύονται και δεν εμφανίζεται πλέον ιζήμα.

Η συγκέντρωση των μορίων στο αιώρημα έχει επίδραση στην φύση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα. Γενικά διαπιστώνεται ότι στις χαμηλές συγκεντρώσεις μορίων τα κυρίαρχα φαινόμενα περιλαμβάνουν την εξουδετέρωση των φορτίων, ενώ, για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, το φαινόμενο της προσρόφησης και το γεφύρωμα είναι κυρίαρχα. Επιπλέον, ιζήματα που διαμορφώνονται με μια υψηλή συγκέντρωση μορίων είναι ισχυρότερα και περιέχουν μια υψηλότερη συγκέντρωση του αιωρούμενης ύλης.

Η επιρροή των πολυμερών σωμάτων

Η φύση του πολυμερούς σώματος είναι ο κύριος παράγοντας στην κροκίδωση. Σε αυτήν την περίπτωση, τρία κύρια χαρακτηριστικά παίζουν ρόλο: το μοριακό βάρος, η συγκέντρωση και το ιοντικό σθένος.

Γενικά, η αποδοτικότητα του πολυμερούς σώματος είναι μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η μοριακή αλυσίδα, η οποία εξαρτάται από το μοριακό βάρος και τον συντακτικό τύπο του μορίου. Όσο μακρύτερη η αλυσίδα, τόσο μεγαλύτερη είναι η δυνατότητα να δημιουργηθούν γέφυρες και τόσο μικρότερη η ποσότητα του πολυμερούς σώματος που χρησιμοποιείται για το ίδιο αποτέλεσμα. Επιπροσθέτως, τα πολυμερή σώματα με υψηλό μοριακό βάρος, μπορεί να έχουν μια δευτερεύουσα επίδραση: την επίδραση «φίλτρων», κατά την οποία ένα μη κροκιδωμένο μόριο, παγιδεύεται στο πλέγμα του κροκιδωτικού. Η δομή της αλυσίδας (γραμμικής, διακλαδισμένης ή διασταυρούμενης) επίσης, διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο.

Εντούτοις, οι μοριακές αλυσίδες δεν πρέπει να είναι πάρα πολύ μακριές καθώς η αποδοτικότητά τους περιορίζεται από τα προβλήματα της διάχυσης στο διάλυμα, και τα στερεά εμπόδια. Επιπροσθέτως, καθώς αυξάνει το μήκος αλυσίδων αυξάνει το ιξώδες του διαλύματος και ο χρόνος που απαιτείται για να διαλυθεί το πολυμερές σώμα.

Αυτά τα προβλήματα διάχυσης και διάλυσης των πολυμερών επίσης εξαρτώνται από την απαραίτητη δόση που χρησιμοποιείται (το ποσό του πολυμερούς ανά τόνο ξηρής ύλης). Η εμφάνιση του ιζήματος επιτρέπει να καθοριστεί η σωστή δόση. Παραδείγματος χάριν, σε ένα φίλτρο, με μια ματ εμφάνιση δείχνει την καλή κροκίδωση, ενώ μια λαμπρή εμφάνιση δείχνει ότι πάρα πολύ πολυμερές σώμα έχει προστεθεί.

Πρακτικά, για μια υψηλή ή μέτρια δόση (πολυμερείς ποσότητες μεταξύ του 1 kg και 10 kg ανά τόνο στερεών για τη λάσπη των δημοτικών λυμάτων), το μέγεθος των μορίων του ιζήματος συσχετίζονται άμεσα με το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Όσο υψηλότερο είναι το μοριακό βάρος, τόσο μεγαλύτερο το ίζημα. Από την άλλη πλευρά, για χαμηλές δόσεις, πολυμερή σώματα με μέτριο μοριακό βάρος δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα, εξαιτίας της φτωχής ανάμιξης πολυμερών σωμάτων υψηλού μοριακού βάρους και της τάσης τους να διατηρήσουν τα μόρια μη κροκιδωμένα.

Η επιρροή του φορτίου του πολυμερούς, στο ιζήμα εκφράζεται σε σχέση με την ιοντική απαίτηση του μέσου. Τα πιο ασθενή φορτία δίνουν εύκαμπτα ιζήματα, αλλά οι ιδιότητες διήθησής τους δεν είναι εξαιρετικές.

Από την άλλη, ένα μέτριο ή ισχυρότερο φορτίο δίνει τις καλύτερες ιδιότητες διήθησης, αλλά τα αποκτηθέντα ιζήματα είναι πιο ευαίσθητα στην διάτμηση.

Επιρροή του πολυμερούς σώματος που αναμιγνύεται στο διάλυμα.

Οι όροι κάτω από τους οποίους το πολυμερές σώμα έχει αναμιχθεί στο διάλυμα είναι θεμελιώδεις στην επίτευξη της καλής κροκίδωσης.

Δεδομένου ότι οι αντιδράσεις προσρόφησης είναι αμετάκλητες και πολύ γρήγορες, η ποιότητα της μίξης πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να επιτρέψει τη γρήγορη διάχυση του πολυμερούς σώματος στο αιώρημα. Επιπλέον, δεδομένου ότι τα πολυμερή σώματα είναι γενικά χρησιμοποιούμενα σε συγκεντρωμένη μορφή και μικρές ποσότητες, πρέπει να διανεμηθούν ομοιόμορφα σε όλο το μέσο.

Με πειραματική διερεύνηση επομένως πρέπει να βρεθεί, η εξάρτηση από τα σημεία στα οποία αν το πολυμερές σώμα θα εγχέεται, η ποιότητα της μίξης θα είναι ικανοποιητική χωρίς να διαχωρίζονται τα ιζήματα που διαμορφώνονται. Επειδή, επάνω από ένα ορισμένο μέγεθος, τα ιζήματα γίνονται πολύ ευαίσθητα.

Λόγω της εγγενούς δύναμης διαχωρισμού και του ποσοστού διαχωρισμού στο μέσο, τα ιζήματα μπορεί να σπάσουν και να γίνουν μικρότερα ιζήματα, ή ακόμα και μεμονωμένα μόρια. Κατά τη διάρκεια του χρόνου, αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ του σχηματισμού και της εξαφάνισης του ιζήματος.

Η υδροδυναμική κατάσταση του διαλύματος είναι επίσης σημαντική για τη μίξη. Η κροκίδωση δίνει καλά αποτελέσματα σε στρωτή ή τυρβώδη ροή. Τελικά, μικρότερα ιζήματα προκύπτουν λόγω διαχωρισμού.

Επιρροή του pH και της θερμοκρασίας του διαλύματος .

Έχουμε δει ότι το pH του διαλύματος έχει μια άμεση επίδραση στην συμπεριφορά των πολυμερών αλυσίδων. Μπορεί επίσης να έχει άλλα αποτελέσματα:

- Η ρύθμιση του pH του διαλύματος επιτρέπει στα υδροξείδια μετάλλων να κατακρημνιστούν, και αυτά μπορούν άμεσα να παρεμποδίσουν την κροκίδωση, παραδείγματος χάριν με τη σύλληψη των κολλοειδών.

- Η υδρόλυση, και επομένως το ιοντικό φορτίο του πολυμερούς σώματος, εξαρτάται από το pH.

- Τα έντονα ανιονικά πολυμερή σώματα είναι πολύ αποτελεσματικά σε βασικό μέσο, αλλά η απόδοσή τους δεν είναι τόσο καλή όσο σε όξινο μέσο επειδή οι ενεργές ομάδες καρβοξυλίου δεν διίστανται σε ένα τέτοιο μέσο. Τα μη ιονικά ή τα μέτρια κατιονικά πολυμερή σώματα είναι τα καλύτερα κροκιδωτικά σε όξινο μέσο.

Η θερμοκρασία του αιωρήματος έχει άμεση επίδραση στην κινητική των αντιδράσεων σχετικών με την δραστηριότητα των κολλοειδών. Κατά συνέπεια, το χαμήλωμα της θερμοκρασίας μειώνει την κροκίδωση.

Επιρροή της οργανικής φύσης του κολλοειδούς αιωρήματος.

Ο τελικός σημαντικός παράγοντας σχετικά με το αιώρημα είναι η οργανική φύση του. Γενικά, όσο πιο οργανική είναι η φύση του αιωρήματος τόσο μεγαλύτερη η κατιονικότητα του πολυμερούς σώματος. Αντιθέτως, τα ανιονικά πολυμερή σώματα είναι αποτελεσματικότερα σε ανόργανα αιωρήματα.

2.2.6 Τα πλεονεκτήματα των συνθετικών πολυμερών κροκιδωτικών.

Είναι γνωστό ότι τα οργανικά πολυμερή κοστίζουν περισσότερο από τα ανόργανα κροκιδωτικά σώματα. Εντούτοις αποδεικνύεται, σε πολλές περιπτώσεις, οικονομικότερη η χρησιμοποίησή τους, από τα ανόργανα κροκιδωτικά εξαιτίας των συγκεκριμένων πλεονεκτημάτων τους:

- Τα ποσά που απαιτούνται είναι γενικά 10 φορές μικρότερα εκείνων των ανόργανων ουσιών.

- Δεν αυξάνουν τα ποσά στερεού που πρέπει να αφαιρεθούν και επομένως βοηθούν να ελαχιστοποιήσουν το κόστος επεξεργασίας της υπόλοιπης λάσπης.

- Τα ιζήματα που λαμβάνονται από την χρήση των οργανικών πολυμερών σωμάτων έχουν μια υψηλότερη δύναμη διαχωρισμού, από εκείνα που διαμορφώνονται από την χρήση ανόργανων ουσιών, καθώς τα προκύπτοντα ενδο-σωματιδιακά γεφυρώματα έχουν ισχυρότερη ελαστική σύνδεση.

- Τα ιζήματα τα αποκτηθέντα χρησιμοποιώντας τα ανόργανα κροκιδωτικά δεν είναι πολύ συμπίεσιμα. Επομένως καταλαμβάνουν περισσότερο χώρο σε ένα μέσο φίλτρων και αυξάνουν γρήγορα τις απώλειες.

- Τα οργανικά πολυμερή σώματα είναι λιγότερο ευαίσθητα στις αλλαγές του pH και μπορούν επομένως να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία μεγαλύτερης ποικιλίας τύπων ύδατος.

- Τα οργανικά πολυμερή σώματα βοηθούν στην μείωση του ποσού των τρισθενών αλάτων που είναι διαλυμένα στο ύδωρ .

- Τα συνθετικά πολυμερή σώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί με τις ανόργανες ουσίες, και ενισχύουν μηχανικά τη δομή που διαμορφώνεται από την ανόργανη ουσία.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΑΣ

3. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΑΣ

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων (κατσίγαρος), έτσι ώστε να απαλλαγούν από τη αιωρούμενη και κολλοειδή ύλη. Στοχεύουμε επομένως στην μείωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων αυτών για να διευκολύνουμε την περαιτέρω επεξεργασία τους και τον καθαρισμό τους, με απλούστερες, πιο προσιτές και ίσως οικονομικότερες μεθόδους και τελικά την διάθεσή τους στο περιβάλλον.

Με την χρήση των συνθετικών πολυμερών κροκιδωτικών ουσιών, επιδιώξαμε την αποσταθεροποίηση του κολλοειδούς αιωρήματος του κατσίγαρου και την καθίζηση των αιωρουμένων στερεών.

Κατόπιν και μετά την απομάκρυνση των στερεών, ελέγχθηκαν και καταγράφηκαν τα χαρακτηριστικά της υδατικής φάσης:

- το pH των υδατικών αποβλήτων
- το Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)
- το Βιοχημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD₅)
- καθώς και η % απομάκρυνση (μείωση) των ανωτέρω τιμών, από αυτές του αρχικού μίγματος.

Τέλος έγινε σύγκριση της αποτελεσματικότητας των οργανικών πολυμερών κροκιδωτικών, με την παράλληλη χρήση ανόργανων κροκιδωτικών ουσιών όπως CaO (lime) και αλάτων τρισθενούς σιδήρου (Fe^{+++}), καθώς και με τον έλεγχο των ίδιων χαρακτηριστικών της υδατικής φάσης που προέκυψε μετά από φυγοκέντρωση.

Ακόμη ελέγχθηκε η αποτελεσματικότητα των πολυμερών κροκιδωτικών σε σχέση με τον τρόπο χρήσης τους (ανάδευση με πτερύγια ή με φυσαλίδες αέρα).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Τα δείγματα υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν, ελήφθησαν από τριφασικά και διφασικά ελαιουργεία του νομού Χανίων.

Συντηρήθηκαν σε πλαστικά δοχεία σε καταψύκτη στους -20°C .

Αναλυτικά είχαμε:

1^ο δείγμα: **(R/1)** (18-3-03)
Ελαιουργείο 2 φάσεων (απόνερα ελαίου)
(Λιτσάκης ABETE /Κυδωνίας)
Τύπος ελιάς: Τσουνάτη.

Αρχικό pH : 6,7
Αρχικό COD mg / l : 4.500
Αρχικό BOD₅ mg / l : 1000
TSS mg / l : : 540

2^ο δείγμα: **(R/2)** (28-3-03)
Ελαιουργείο 3^{ων} φάσεων (κατσίγαρος)
(Αφοι Ρουμπεδάκη Ο.Ε./Αποκορώνου)
Τύπος ελιάς : Κωρονέικη .

Αρχικό pH : 5,4
Αρχικό COD mg / l : 98.200
Αρχικό BOD₅ mg / l : 22.800
TSS mg / l : : 42.400

3^ο δείγμα: **(R/3)**
Ελαιουργείο 3^{ων} φάσεων (κατσίγαρος) (15-4-03)
(Στρατουδάκη Α.Ν. /Κυδωνίας)
Τύπος ελιάς : ανάμικτες Κωρονέϊκες- Λιανές.

Αρχικό pH : 5,5
Αρχικό COD mg / l : 57.100
Αρχικό BOD₅ mg / l : 23.200
TSS mg / l : : 101.850

4^ο δείγμα : **(R/4)**
Ελαιουργείο 3^{ων} φάσεων (κατσίγαρος)
(Συνεταιριστικό / Κισσάμου) (23-4-03)
Τύπος ελιάς: Τσουνάτη.

Ήταν πολύ αραιό και αποσταθεροποιημένο και απορρίφθηκε.

4.2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Παρακάτω αναφέρονται οι πειραματικές διατάξεις και οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο των ποιοτικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων .

4.2.1. Συσκευή Κροκίδωσης (JAR Test)

Η απαιτούμενη δόση κροκιδωτικής ουσίας εξαρτάται από την συγκέντρωση και το είδος των σωματιδίων και το pH του ύδατος. Για να βρεθεί η κατάλληλη δόση χρησιμοποιείται η μέθοδος των *αναδευσμένων φιαλών ύδατος* (Jar Test), στις οποίες προστίθενται διάφορες ποσότητες θρομβωτικής ουσίας σε σταθερή ποσότητα υγρού αποβλήτου και εξετάζεται η διαύγεια της υδατικής φάσης που προκύπτει μετά από ανάδευση 30 min. Χρησιμοποιείται η μικρότερη δόση θρομβωτικής ουσίας με την οποία επιτυγχάνεται μία επιθυμητή διαύγηση.

Για τα πειράματα της κροκίδωσης, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Jar Test FC6S της VELP SCIENTIFICA. Η συσκευή έχει την δυνατότητα ταυτόχρονης ανάδευσης έξι δοχείων, χωρητικότητας ενός λίτρου το κάθε ένα, με επιλογή της ταχύτητας του κάθε αναδευτήρα. Οι ταχύτητες στις οποίες λειτουργεί η συσκευή είναι : 10 – 15 – 30 – 45 – 60 – 90 – 120 – 150 – 200 r.p.m.

4.2.2. Βιοχημικός Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD₅ Test)

Ως Βιοχημικός Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD₅) ορίζεται η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου, που απαιτείται για την βιοχημική οξείδωση των οργανικών συστατικών ενός αποβλήτου από μικροοργανισμούς στην συγκεκριμένη χρονική περίοδο πέντε ημερών και σε συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (στους 20 ° C, στο σκοτάδι).

Για τη μέτρηση του Βιοχημικός Απαιτούμενο Οξυγόνου, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή BOD Trak TM της HACH COMPANY. Η συσκευή αυτή έχει την δυνατότητα μέτρησης έξι δειγμάτων ταυτόχρονα, καταγράφοντας τα διαγράμματα των τιμών του BOD₅ . Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι 20 ° C. Η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την αποικοδόμηση του βιοδιασπάσιμου μέρους της διαλυτής οργανικής ύλης, συσχετίζεται με την ελάττωση της πίεσης του αέρα μέσα στη φιάλη. Η

κατανάλωση του οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς, μετά το πέρας πέντε ημερών μετράται σε mg / l. Η μέτρηση του BOD₅ πραγματοποιήθηκε με βάση τα Standard Methods (20th Edition) 5210 B.

Τα δείγματα υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν για την εργασία αυτή περιείχαν εκ των προτέρων ικανό αριθμό μικροοργανισμών και επομένως δεν ήταν αναγκαία η χρήση μαγιάς.

4.2.3. Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD Test)

Ως Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) ορίζεται 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 (20th Edition) 5220 D. Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε (διχρωμικά ιόντα , ισχυρό θεικό οξύ 86%, θειικός υδράργυρος), για την οξείδωση της οργανικής ύλης, ήταν το Digestion Solution for COD (0-1500 ppm) της εταιρείας HACH. Τα δείγματα αφού διηθήθηκαν (σε φίλτρα από ίνες υάλου Sartorius RC 0,45 μm) και αναμίχθηκαν με τα αντιδραστήρια, θερμάνθηκαν στους 150 ° C για 120 min, στην συσκευή COD Reactor της HACH. Για την μέτρηση της απορρόφησης, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή HACH DR / 2010 Spectrophotometer στα 620 nm, η οποία δίνει την τιμή του COD απευθείας, σε mg/l.

4.2.4. Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS)

Τα Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS) ορίζονται ως το υπόλειμμα δείγματος αποβλήτων (διάμετρος σωματιδίων > 10⁻³ m), που συγκρατούνται μετά από διήθηση, σε ειδικό φίλτρο από ίνες υάλου, και μετρώνται μετά από εξάτμισή του στους 100-102 ° C, για 1 ώρα.

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών μετρήθηκε με βάση τα Standard Methods (20th Edition) 2540 D. Τα δείγματα διηθήθηκαν σε φίλτρα με ίνες υάλου, (Pall : τύπου A/E) όπως ορίζεται στην μέθοδο.

4.2.5. Μέτρηση - pH

Για τη μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε η συσκευή PH-METER GLP 21 της εταιρείας **CRISON**. Η μέτρηση της αλκαλικότητας πραγματοποιήθηκε με βάση τα Standard Methods (20th Edition) 2320 B.

4.2.6. Κωνικές Φιάλες IMHOFF

Για την μέτρηση του όγκου των δύο φάσεων μετά την κροκίδωση, χρησιμοποιήθηκαν δύο κωνικές, βαθμονομημένες φιάλες Imhoff 1000 ml.

4.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.3.1. Κροκίδωση

Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων του νομού Χανίων (συγκεκριμένα αναφέρονται στην παράγραφο 4.1), δύο και τριών φάσεων. Μετρήθηκαν τα αρχικά ποιοτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων αυτών (BOD₅, COD, TSS, pH) και χρησιμοποιήθηκε σταθερός όγκος 300 ml, για τα πειράματα κροκίδωσης. Η ανάδευση στην συσκευή Jar Test έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με ταχύτητα 200 rpm. Μετά την κροκίδωση και τον διαχωρισμό της υδατικής φάσης από το στερεό υπόλειμμα, μετρήθηκαν τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά για την υδατική φάση.

Οι θρομβωτικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολυμερείς ενώσεις, *κατιονικά και ανιονικά οργανικά πολυμερή (πολυακρυλαμίδια)*, της εταιρείας *SNF FLOERGER* . Παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 1% σε απιονισμένο νερό. Παράλληλα χρησιμοποιήθηκαν CaO (lime) και FeCl₃ σαν υλικά αναφοράς. Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν καταγράφονται κατωτέρω με τους κωδικούς της παρασκευάστριας εταιρείας:

Κατιονικά κροκιδωτικά

Το διάλυμα αντέχει 2 μέρες (το πολύ)

Τρέχουσα τιμή: ΕΥΡΩ/ kg

K.1)	FO-4700-SH	3,3 –3,5
K.2)	FO-4490-SH	3,1 –3,3
K.3)	FO-4350-SHU	3,1 –3,3
K.4)	FO-4190-SH	3,1 –3,3

Ανιονικά κροκιδωτικά

Το διάλυμα αντέχει 1 εβδομάδα.

Τρέχουσα τιμή: ΕΥΡΩ/ kg

A.1)	AN 934 SH	2,9 –3,0
A.2)	FLOCAN 23	2,8 –2,9



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Τα αρχικά πειράματα εκτελέσθηκαν για να προσδιοριστεί η επίδραση του χρόνου επεξεργασίας και της ταχύτητας περιστροφής, στο διαχωρισμό. Τα αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα για ορισμένα δείγματα και κροκιδωτικά, παρουσιάζονται στο σχήμα 1.

Πειράματα με απόβλητα R3 επεξεργασμένα με 4,33 gr/l FO-4700-SH (αντιστοιχεί σε 130 ml διαλύματος κροκιδωτικού) για 5, 15 και 30 min έδειξαν (σχήμα 1a) ότι η αύξηση του **χρόνου επεξεργασίας** από 5 έως 30 min, δεν είχε σχεδόν καμία επίδραση στην αποδοτικότητα διαχωρισμού που εκφράστηκε με όρους, απομάκρυνσης TSS και COD (τα στοιχεία για 15 min δεν παρουσιάζονται).

Στα περαιτέρω πειράματα με R2 επεξεργασμένα με 3 gr/l FO-4350- SHU (αντιστοιχεί σε 90 ml διαλύματος κροκιδωτικού) για 5 min, αξιολογήθηκε η **επίδραση της ανάδευσης**, είτε με ανάδευση σε 200 στροφές/λεπτό είτε με παροχή φυσαλίδων αέρα στη μάζα του υπό επεξεργασία δείγματος. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1b, δεν καταγράφηκε καμία επίδραση του τρόπου ανάδευσης στο διαχωρισμό.

Η λογική πίσω από τη χρήση του αέρα είναι ότι ο αερισμός μπορεί να αποδειχθεί ευεργετικός εάν η προγενέστερη επεξεργασία κροκίδωσης πρόκειται να ακολουθηθεί από αερόβια βιοδιάσπαση. Το σχήμα 1 επίσης παρουσιάζει την αναλογία (S/T) της λάσπης που παράγεται μετά από την κροκίδωση και του συνολικού αρχικού όγκου (δείγματος και διαλύματος κροκιδωτικού). Αυτή η αναλογία παραμένει σχεδόν αμετάβλητη με τον ποικίλο χρόνο επεξεργασίας ή του τρόπου ανάδευσης. Σε όλα τα επόμενα πειράματα με πολυηλεκτρολύτες, ο χρόνος επεξεργασίας καθορίστηκε στα 5 min, και η ταχύτητα ανάδευσης σε 200 στροφές / λεπτό.

Τα σχήματα 2 και 3 παρουσιάζουν την **επίδραση της δόσης των κροκιδωτικών** στην αποδοτικότητα του διαχωρισμού. Τα δείγματα R2 και R3 επεξεργάστηκαν με διάφορες δόσεις FLOCAN 23 και FO-4490-SH αντίστοιχα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 2. Όπως φαίνεται, υπάρχει μια ελάχιστη δόση κροκιδωτικών περίπου 2-2,5 gr/l κάτω από την οποία δεν πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός. Εντούτοις, για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτήν την τιμή, η απομάκρυνση TSS, ήταν σχεδόν πλήρης αδιάφορα με την χρησιμοποιούμενη δόση. Επιπλέον, η αυξανόμενη δόση αύξησε γενικά την τιμή απομάκρυνσης του COD ή BOD₅. Παραδείγματος χάριν, επεξεργασία R2 με 3,33 gr/l FLOCAN 23 οδηγεί σε απομάκρυνση COD περίπου 40%, δύο φορές περισσότερη απ' ό,τι αυτή με 2,66 gr/l του κροκιδωτικού. Επιπλέον, επεξεργασία R3 με 3,33 gr/l FO-4490-SH οδήγησε στην απομάκρυνση περίπου του 45% του BOD₅, τρεις φορές περισσότερο απ' ό,τι αυτήν με 2,33 gr/l κροκιδωτικού.

Διάφορα πειράματα με R3 εκτελέστηκαν επίσης κατά τη διάρκεια των οποίων η δόση κροκιδωτικού αυξήθηκε σταδιακά (χαρακτηριστικά 0,33 gr/l κάθε φορά) προκειμένου να αξιολογηθεί το ελάχιστο ποσό που απαιτείται για να επιτύχει το διαχωρισμό. Τα αποτελέσματα για έξι πολυηλεκτρολύτες παρουσιάζονται στο σχήμα 3. Όπως φαίνεται, τέσσερις από αυτούς (συγκεκριμένα τα, FO-4700-SH, FO-4490-SH, FO-4350-SHU και FLOCAN 23) είχαν παρόμοια συμπεριφορά, με την ελάχιστη δόση να κυμαίνεται μεταξύ 2,3 και 3 gr/l. Αντίθετα, τα FO-4190-SH και AN 934-SH απέτυχαν να προκαλέσουν διαχωρισμό και με δόσεις ακόμα και τόσο υψηλές όσο περίπου 5 gr/l και 7 gr/l αντίστοιχα. Αυτοί οι δυο πολυηλεκτρολύτες δεν χρησιμοποιήθηκαν για περαιτέρω πειράματα, στον βαθμό που η χρήση τους στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων θα

φαινόταν να είναι εξαιρετικά δαπανηρή σε σχέση με τα άλλα κροκιδωτικά όπως φαίνεται και από τον πίνακα τιμών αγοράς ().

Το σχήμα 4 παρουσιάζει σχετική αποδοτικότητα των διάφορων πολυηλεκτρολυτών κατά την επεξεργασία και των τριών τύπων απόβλητων. Για τα πειράματα με R2 και R3, η δόση των κροκιδωτικών ήταν περίπου 3 gr/l ενώ για πειράματα με R1 η δόση ήταν περίπου κατά δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερη (συγκεκριμένα: 0,033 gr/l με το FO-4490-SH και το FLOCAN 23, 0,066 gr/l με το FO-4700-SH και 0,17 gr/l με το FO-4350- SHU) εξ αιτίας του ότι η συγκέντρωση στερεών του R1 ήταν πολύ μικρότερη από αυτήν των R2 ή R3.

Σε όλες τις περιπτώσεις, το **pH** της προκύπτουσας υγρής φάσης ήταν σχεδόν ίδιο με αυτό του αρχικού δείγματος.

Όπως φαίνεται, ενώ παρατηρήθηκε σχεδόν πλήρης απομάκρυνση TSS σε όλες τις περιπτώσεις, εντούτοις η τιμή της απομάκρυνσης του COD και BOD₅, καθώς επίσης και ο όγκος της λάσπης που παρήχθη βρέθηκαν να εξαρτώνται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου κροκιδωτικού.

Το FO-4350- SHU εμφανίζεται να είναι το κροκιδωτικό με την καλύτερη απόδοση σχετικά με την επεξεργασία του τύπου R3 δεδομένου ότι η πλήρης απομάκρυνση TSS, συνοδεύθηκε από απομάκρυνση του COD περίπου κατά 55% και τη μείωση κατά 23% του BOD₅. Επιπλέον, η λάσπη που παρήχθη ήταν μόνο περίπου 20% του αρχικού όγκου και αυτό ήταν αρκετά κάτω από το ποσό που παρήχθη από άλλα κροκιδωτικά . Η ελαχιστοποίηση της παραγωγής λάσπης είναι σημαντική εξετάζοντας τις οικονομικές επιπτώσεις, που συνδέονται με τις επόμενες διαδικασίες επεξεργασίας και διάθεσης λάσπης.

Επίσης είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η έκταση της απομάκρυνσης του COD μετά από την επεξεργασία του αποβλήτου R3 με πολυηλεκτρολύτες άλλους από το FO-4350-SHU ήταν πάντα μικρότερη από αυτήν του BOD₅, υπονοώντας κατά συνέπεια ότι η προκύπτουσα υγρή φάση ήταν λιγότερο αερόβια διασπάσιμη (με βάση τον λόγο BOD₅/COD) από ότι το αρχικό δείγμα.

Αντιθέτως, η αναλογία BOD₅/COD του υπό επεξεργασία δείγματος R3, με FO-4350-SHU αυξήθηκε από 0.41 πριν από την επεξεργασία σε 0.69 μετά από την επεξεργασία. Αυτό επίσης συνέβη (αν και σε μια μικρότερη έκταση) για το δείγμα R2 μετά από επεξεργασία του με FO-4350-SHU (σχήμα 1b), όπου η αναλογία BOD₅/COD αυξήθηκε από την αρχική αξία της 0.26 σε 0.29 μετά την επεξεργασία. . Αυτή μπορεί να είναι μια σημαντική εκτίμηση εάν η προκύπτουσα υγρή φάση πρόκειται να αντιμετωπιστεί κατόπιν με βιολογική επεξεργασία.

5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΤΑ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΑ

Σε περαιτέρω πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν οξείδιο ασβεστίου και χλωριούχου σιδήρου για την επεξεργασία αποβλήτων. Τα πειράματα έδειξαν ότι, αντίθετα από τους πολυηλεκτρολύτες, η επεξεργασία για 5 min. δεν ήταν επαρκής για να επιτύχει τον επιτυχή διαχωρισμό. Επομένως, ο χρόνος αυξήθηκε σε 15-60 min, ανάλογα με το κροκιδωτικό και τον τύπο των αποβλήτων.

Το σχήμα 5 παρουσιάζει στοιχεία σχετικά με την επεξεργασία R3 και R1 στις διάφορες δόσεις CaO. Αντίθετα από τα πειράματα με πολυηλεκτρολύτες, η χρήση του ασβέστη αυξάνει το pH της υγρής φάσης, που στη συνέχεια, εμφανίζεται να έχει επιπτώσεις στην αποδοτικότητα της επεξεργασίας. Η τιμή του pH στην οποία επιτυγχάνεται η κροκίδωση,

μπορεί να είναι ο σημαντικότερος παράγοντας για τον διαχωρισμό και οι βέλτιστες τιμές εξαρτώνται από τον τύπο και τη δόση του κροκιδωτικού, καθώς επίσης και από τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων .

Στις συνθήκες αυτής της μελέτης, η επίδραση του pH έγινε φανερή περισσότερο στα πειράματα με R3, για τιμές pH μεταξύ 11 και 12 (αυτό αντιστοιχεί στις δόσεις ασβέστη μεταξύ 6,7 και 13,3 gr/l), για τα οποία επετεύχθη επιτυχής διαχωρισμός. Αυξανόμενη δόση ασβέστη σε 20 gr/l είχε καταστρεπτική επίδραση στη διαδικασία. Ο Talaat (και λοιποί). [22] ο οποίος μελέτησε την κροκίδωση με ασβέστη των γεωργικού ύδατος αποξηράνσεων, ανέφερε ότι η έκταση της απομάκρυνσης TSS μειώθηκε βαθμιαία με την αυξανόμενη δόση ασβέστη από 60 έως 80 έως 100 mg/ l. Αν και η επεξεργασία ασβέστη σε pH=11 εξυπηρετεί επίσης ως μέσο απολύμανσης [22], η επεξεργασία με πολυηλεκτρολύτες εμφανίζεται να είναι συμφέρουσα πέρα από τον ασβέστη, δεδομένου ότι:

(I) ο χρόνος και η δόση επεξεργασίας με πολυηλεκτρολύτες είναι αρκετά χαμηλότεροι από εκείνους με τον ασβέστη για να επιτύχουν συγκρίσιμες απομακρύνσεις,

(II) η προσθήκη του ασβέστη αλλάζει το pH της υγρής φάσης, έχοντας επιπτώσεις κατά συνέπεια στην αποδοτικότητα, και

(III) ο ασβέστης παράγει υπερβολικούς όγκους λάσπης. Παραδείγματος χάριν, η λάσπη που παράγεται μετά από την επεξεργασία R3 με τον ασβέστη (αριθμός 5a) είναι περίπου 200 ml., ενώ αντίστοιχα με FO-4350- SHU (αριθμός 4b) είναι μόνο 90 ml..

Σε ένα τελικό σύνολο πειραμάτων, το FeCl_3 χρησιμοποιήθηκε ως κροκιδωτικό για την επεξεργασία των R2 και R1 και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο σχήμα 6. Επεξεργασία R2 με 3,7 gr/l FeCl_3 για 30 min. που οδηγούνται σε απομάκρυνση TSS

86% . Εντούτοις, αύξηση της δόσης σε 6,7 ή 8,3 gr/l. είχε μια καταστρεπτική επίδραση στη διαδικασία δεδομένου ότι το FeCl_3 απέτυχε να προκαλέσει το διαχωρισμό. Στους υπό εξέταση όρους, ενώ η πλήρης απομάκρυνση TSS επιτεύχθηκε για R1 σε μια σχετικά χαμηλή δόση κροκιδωτικού εντούτοις, αυτό συνοδεύθηκε από μια μέτρια μείωση του COD . Πρέπει να επισημανθεί ότι πριν από την προσθήκη του κροκιδωτικού, το αρχικό pH του δείγματος των R2 ή R1 προσαρμόστηκε από την αρχική του τιμή σε 5 με μία ποσότητα KH_2PO_4 . Αυτό έγινε δεδομένου ότι είναι γνωστό, ότι οι τιμές $\text{pH} = 4.5-5.5$ ευνοούν την απόδοση της κροκίδωσης με FeCl_3 [23].

5.3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΑΠΑΝΩΝ

Η προκαταρκτική ανάλυση εκτελέστηκε για να αξιολογήσει το κόστος που συνδέθηκε με τα διάφορα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την μελέτη. Με εξαίρεση τον ασβέστη, ο προϋπολογισμός δαπανών βασίστηκε στην τρέχουσα τιμή αγοράς των κροκιδωτικών που αναφέρθηκε από τον προμηθευτή (πίνακας 2). Για τον ασβέστη, η τιμή αγοράς λήφθηκε από ένα ασβεστοκάμινο που βρέθηκε στα Χανιά, Κρήτης. Και για τα τρία είδη αποβλήτων, το κόστος των πολυηλεκτρολυτών ανά kg απομακρυνόμενων TSS, υπολογίστηκε σύμφωνα με τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν στο σχήμα 4. Για τα απόβλητα που αντιμετωπίζονται με τα ανόργανα κροκιδωτικά (R3 και R1), οι υπολογισμοί βασίστηκαν στην ελάχιστη δόση που απαιτήθηκε για να μεγιστοποιηθεί η απομάκρυνση TSS σύμφωνα με τα αποτελέσματα των σχημάτων 5 και 6. Επιπλέον, το ετήσιο κόστος υπολογίστηκε σύμφωνα με τις ακόλουθες υποθέσεις:

Η εποχή ελαιοπαραγωγής στο νησί της Κρήτης διαρκεί χαρακτηριστικά μεταξύ των μηνών Νοεμβρίου και του Μαρτίου, κατά τη διάρκεια των οποίων ένα μέσο ελαιотριβείο

επεξεργάζεται περίπου 1500-1700 τόνους ελιών. Δεδομένου ότι η επεξεργασία ελιών παράγει συνήθως περίπου $1,5 \text{ m}^3$ υγρών απόβλητων ανά τόνο ελιάς επεξεργασμένο, αυτό θα ανερχόταν σε περίπου 2500 m^3 . Οι προϋπολογισμοί δαπανών παρουσιάζονται στο σχήμα 7.

Η επεξεργασία OMW (απόβλητα R2 και R3) με διάφορους πολύηλεκτρολύτες θα κόστιζε λιγότερο από μερικά λεπτά ανά kg απομακρυνόμενων στερεών.

Από τα διάφορα πολυμερή σώματα που δοκιμάστηκαν, το FLOCAN 23 εμφανίζεται να είναι οριακά καλύτερο από τα υπόλοιπα. Εντούτοις, ο ασβέστης είναι ακόμα ουσιαστικά λιγότερο ακριβός από τα πολυμερή σώματα και οφείλεται προφανώς στη χαμηλή τιμή αγοράς του. Εντούτοις, πρέπει να επισημανθεί ότι η τιμή αγοράς CaO που χρησιμοποιείται σε αυτήν την μελέτη είναι για 10 Ευρώ /kg που εισήγε βεβαίως τις υπερβολικές δαπάνες επεξεργασίας. Αντίθετα, το κόστος της χρησιμοποίησης FeCl_3 είναι αναμφισβήτητα απαγορευτικό. Το γεγονός ότι η επεξεργασία R2 με τα πολυμερή σώματα κοστίζει σχεδόν δύο φορές τόσο όσο και επεξεργασία R3 (ανά kg απομακρυνόμενων TSS) οφείλεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε μια κοινή δόση κροκιδωτικών, περίπου 3 g/l , και για τα δύο είδη αποβλήτων αν και η συγκέντρωση TSS του R2 είναι μόνο η μισή αυτής του R3.

Η χαμηλή αρχική συγκέντρωση TSS των αποβλήτων R1 εξηγεί το σχετικά χαμηλό ετήσιο κόστος της επεξεργασίας. Εντούτοις, πρέπει να υπογραμμιστεί ότι τα στοιχεία για τα διάφορα κροκιδωτικά που παρουσιάζονται στο σχήμα 7c δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα το ένα με το άλλο, δεδομένου ότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικές δόσεις κροκιδωτικών. Αυτό θα εξηγούσε το μάλλον απροσδόκητα υψηλό κόστος που

συνδέεται με τον ασβέστη από τη δόση στην οποία οι υπολογισμοί ήταν βασισμένοι (2,5 g/l) πέρα από το στοιχειομετρικό ποσό που απαιτήθηκε για την πλήρη αφαίρεση.

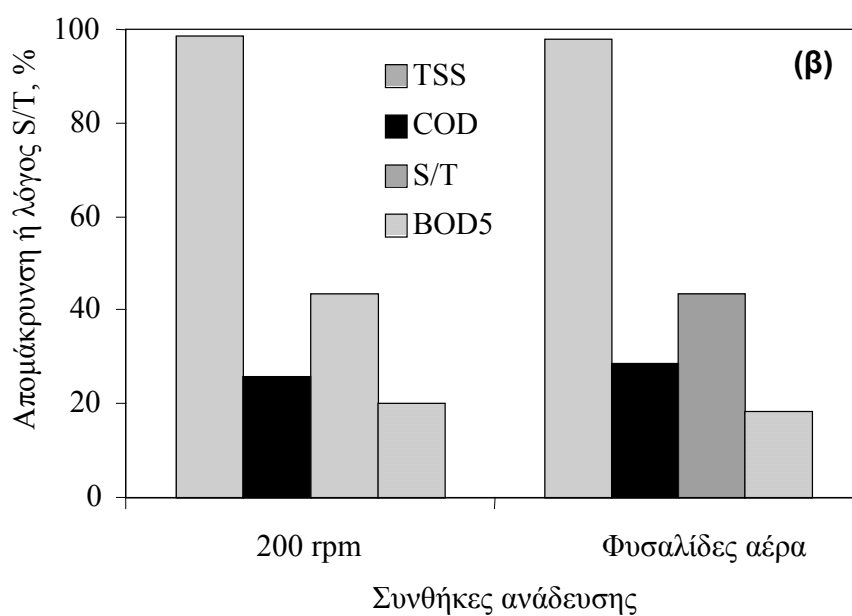
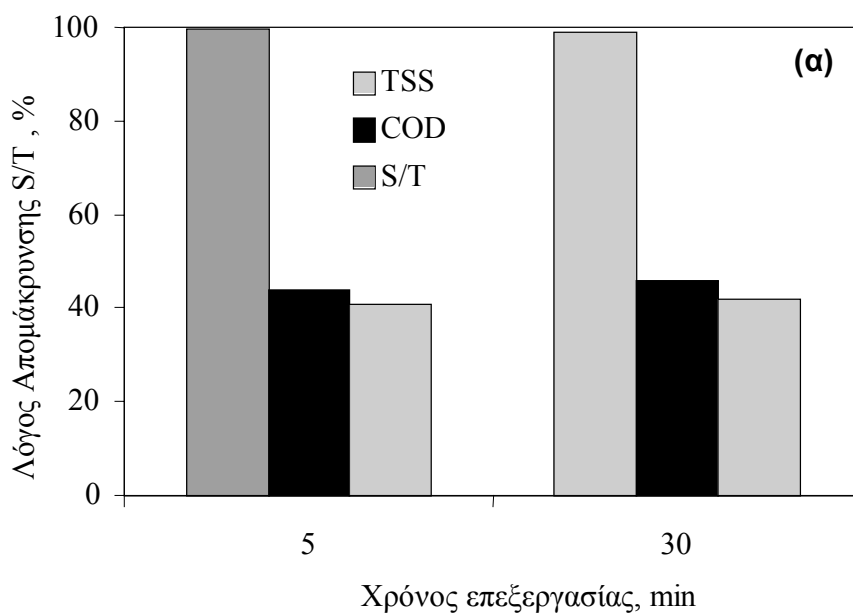
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε αυτήν την μελέτη, ερευνήθηκε η προεπεξεργασία των διάφορων αποβλήτων επεξεργασίας ελιών, με κροκίδωση, με την χρήση διαφόρων πολυηλεκτρολυτών.

Στους υπό εξέταση όρους , η πλήρης απομάκρυνση TSS θα μπορούσε να επιτευχθεί με τα περισσότερα από τα χρησιμοποιούμενα κροκιδωτικά. Αυτό συνοδεύθηκε από μια ουσιαστική αλλά μη πλήρη μείωση του οργανικού φορτίου στην υδάτινη φάση. Είναι εμφανές ότι ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην ασφάλεια με την οποία οι προκύπτουσες υγρές και στερεές φάσεις είναι κατάλληλες για απευθείας διάθεση ή την επαναχρησιμοποίηση. Ο καθαρισμός της υγρής φάσης θα απαιτούσε κάποια μορφή επεξεργασίας ενδεχομένως με τη βοήθεια της προηγμένης οξείδωσης ή των βιολογικών διαδικασιών ή έναν συνδυασμό τους. Αφ' ετέρου, το στερεό μέρος των διάφορων αγρο-αποβλήτων μπορεί να «χωνευτεί» για να παραγάγει εδαφολογικά λιπάσματα [24]. Σε μια πρόσφατη μελέτη [25], λάσπη από προεπεξεργασία κροκίδωσης διφασικών και τριφασικών OMW (που χρησιμοποιήθηκαν εμπορικοί πολυηλεκτρολύτες) υπόκειντο σε χώνευση με φύλλα ελιών, με συνέπεια το σχηματισμό βιολογικά σταθεροποιημένων λιπασμάτων.

Μια προκαταρκτική ανάλυση δαπανών έδειξε ότι η επεξεργασία με ασβέστη θα ήταν οικονομικώς πιο αποδοτική από την επεξεργασία με τα πολυμερή σώματα. Εν τούτοις, η χρήση του ασβέστη μπορεί να έχει τις ανεπιθύμητες επιπτώσεις όπως η παραγωγή των μεγάλων ποσών λάσπης καθώς επίσης και ιδιαίτερα αλκαλικών υγρών. Το τελευταίο

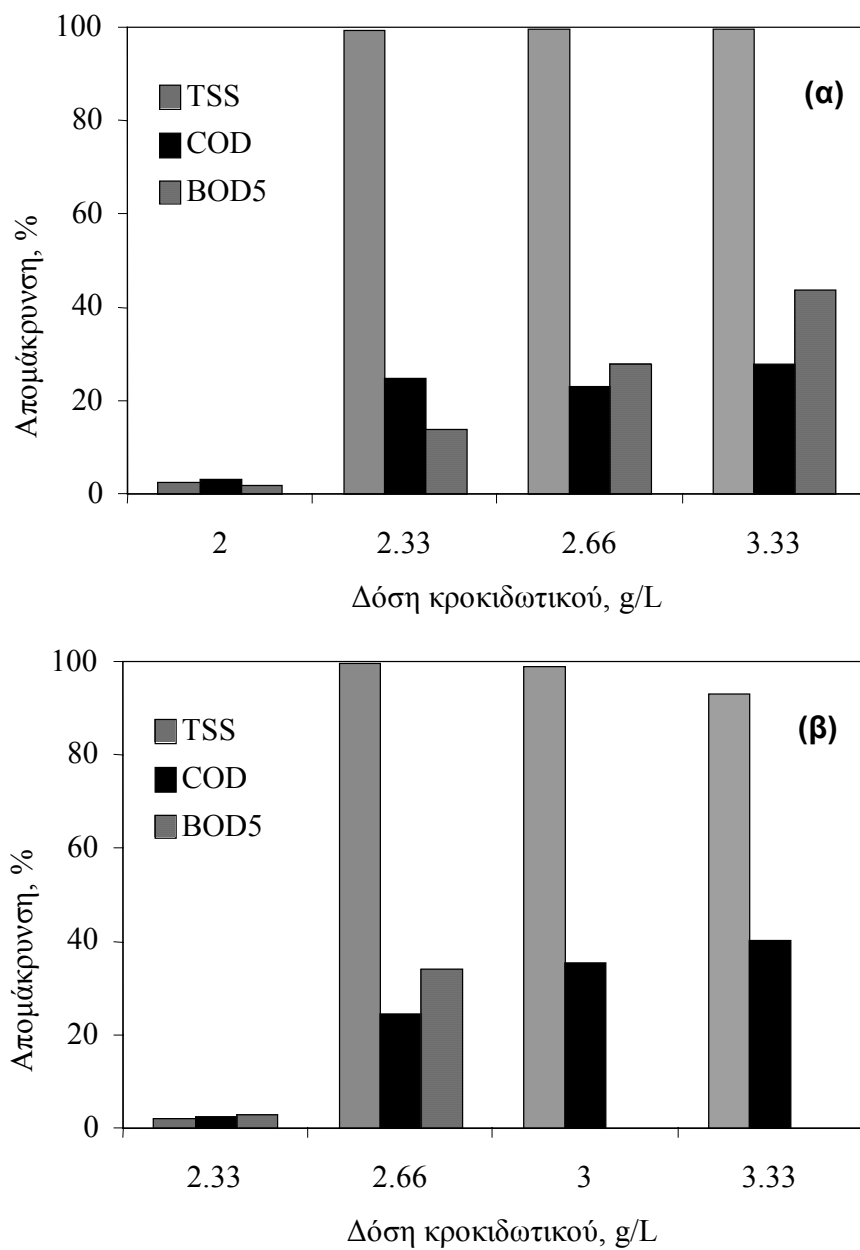
είναι ιδιαίτερα σημαντικό δεδομένου ότι θα απαιτούταν πριν από την επόμενη βιολογική επεξεργασία, η ρύθμιση pH. Αντιθέτως, η κροκίδωση με τα πολυμερή σώματα φαίνεται να μην πάσχει από τέτοια μειονεκτήματα.



Σχήμα 1. Επίδραση του χρόνου επεξεργασίας και των συνθηκών ανάδευσης

(α) Επεξεργασία 300 ml R3 με 4.33 g/L FO-4700-SH σε 45 rpm.

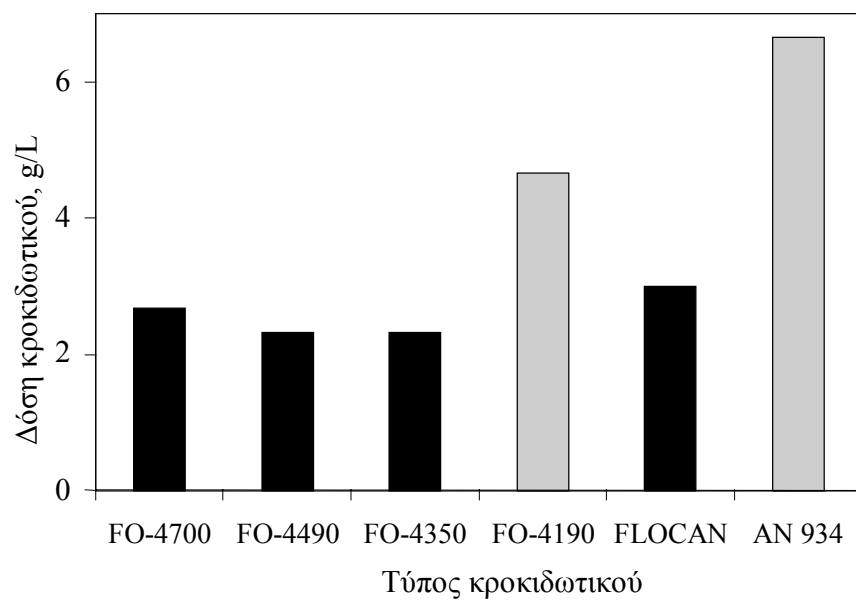
(β) Επεξεργασία 300 ml R2 με 3 g/L FO-4350-SHU για 5 min.



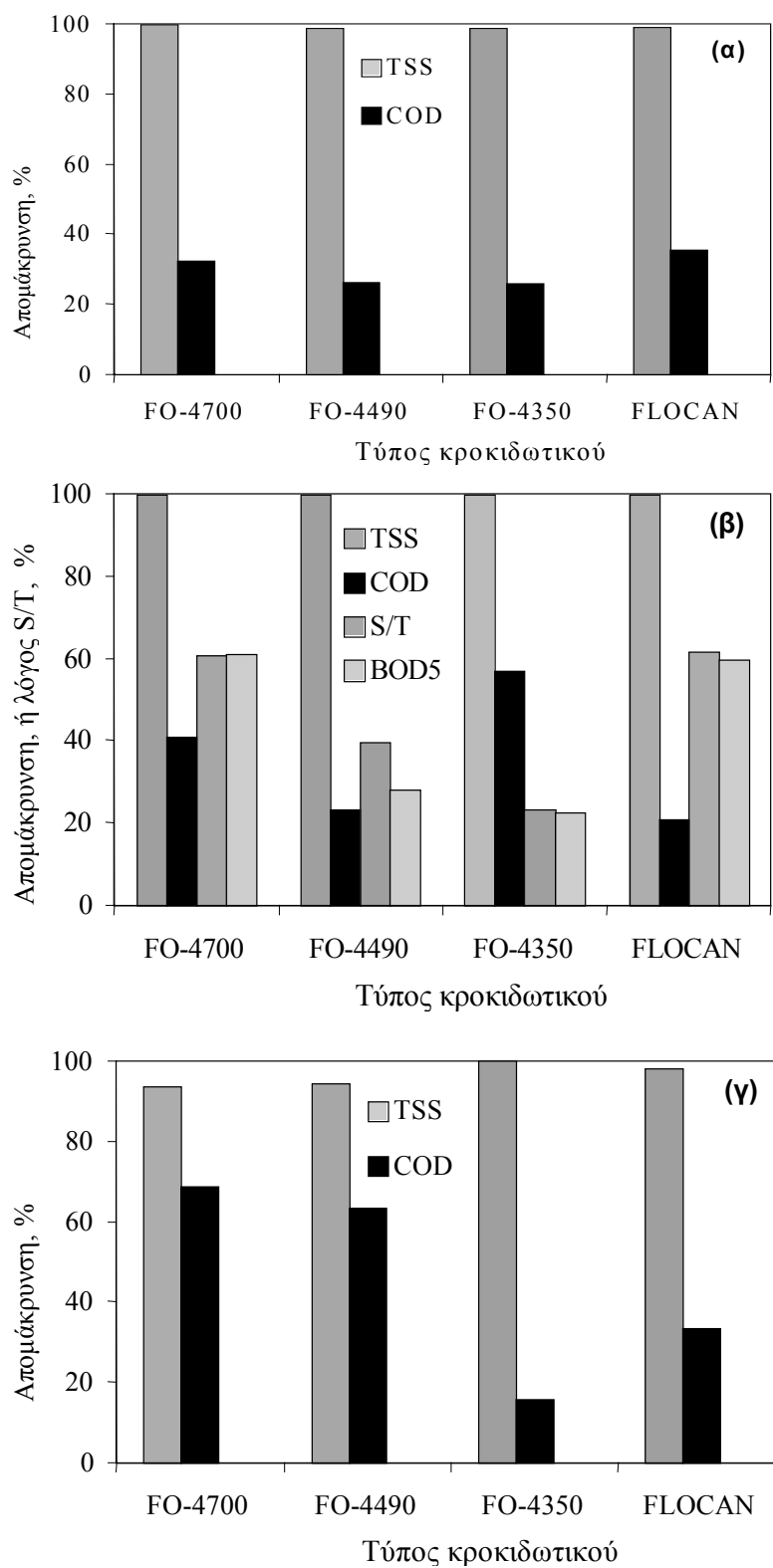
Σχήμα 2. Επίδραση της δόσης του κροκιδωτικού στον διαχωρισμό.

(α) Επεξεργασία 300 ml R3 με FO-4490-SH.

(β) Επεξεργασία 300 ml R2 με FLOCAN 23.

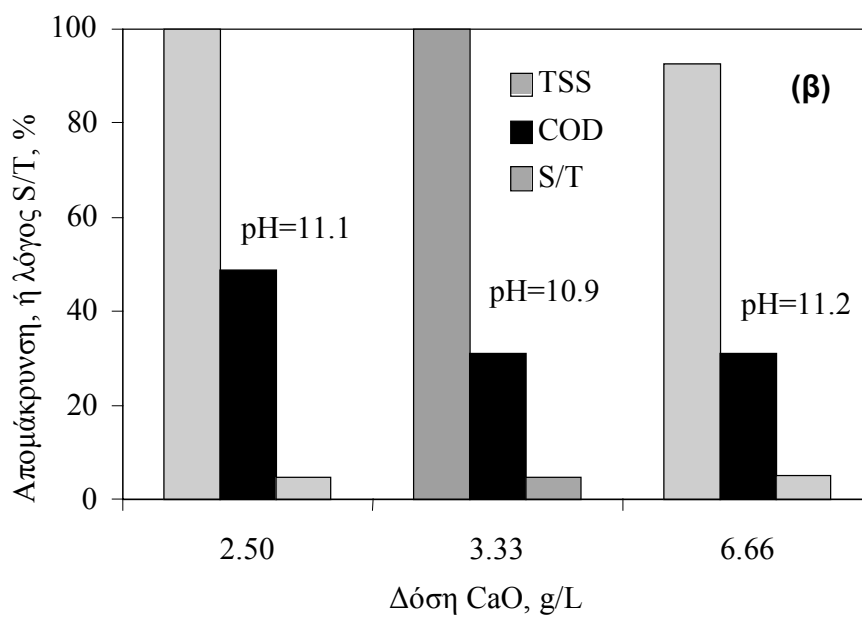
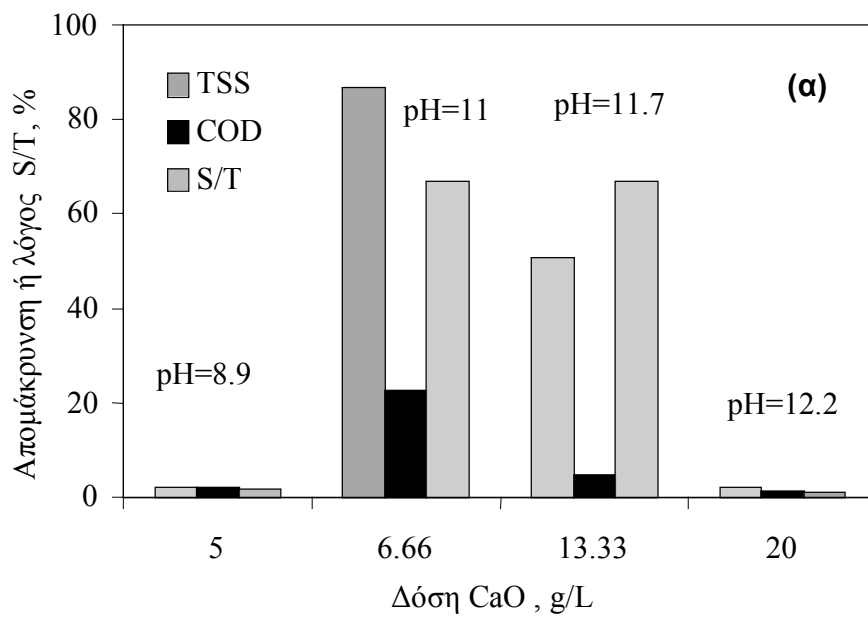


Σχήμα 3. Επεξεργασία 300 ml R3 με διαφορετικούς πολυηλεκτρολύτες. Μαύρη στήλη: minimum δόση αναγκαία για τον διαχωρισμό. Διαγραμμισμένη στήλη: maximum δόση για την οποία δεν είχαμε πια διαχωρισμό.



Σχήμα 4. Σχετική επίδραση διαφόρων πολυηλεκτρολυτών στην επεξεργασία 300 ml

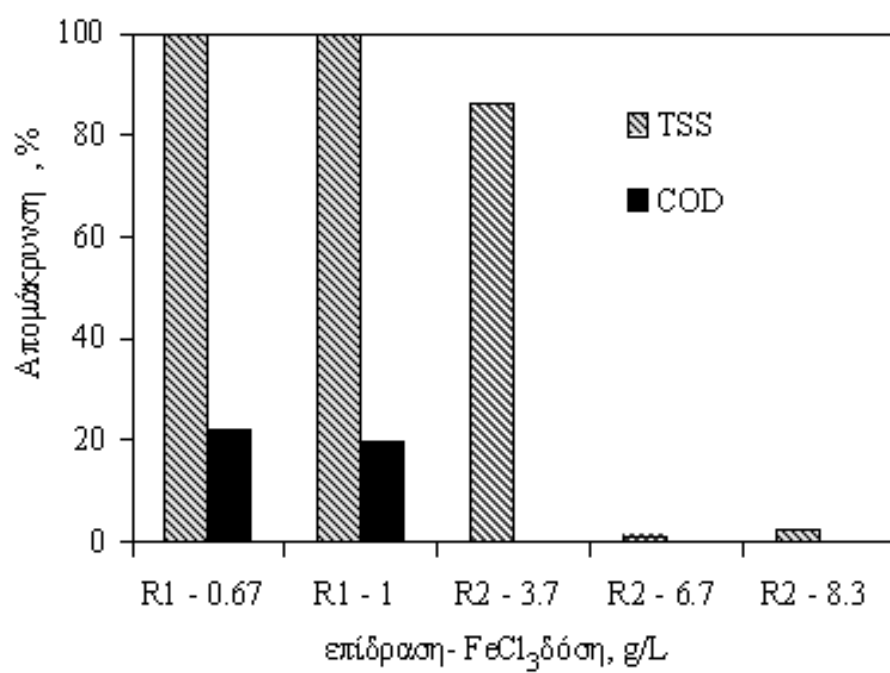
(α) R2, (β) R3, (γ) R1.



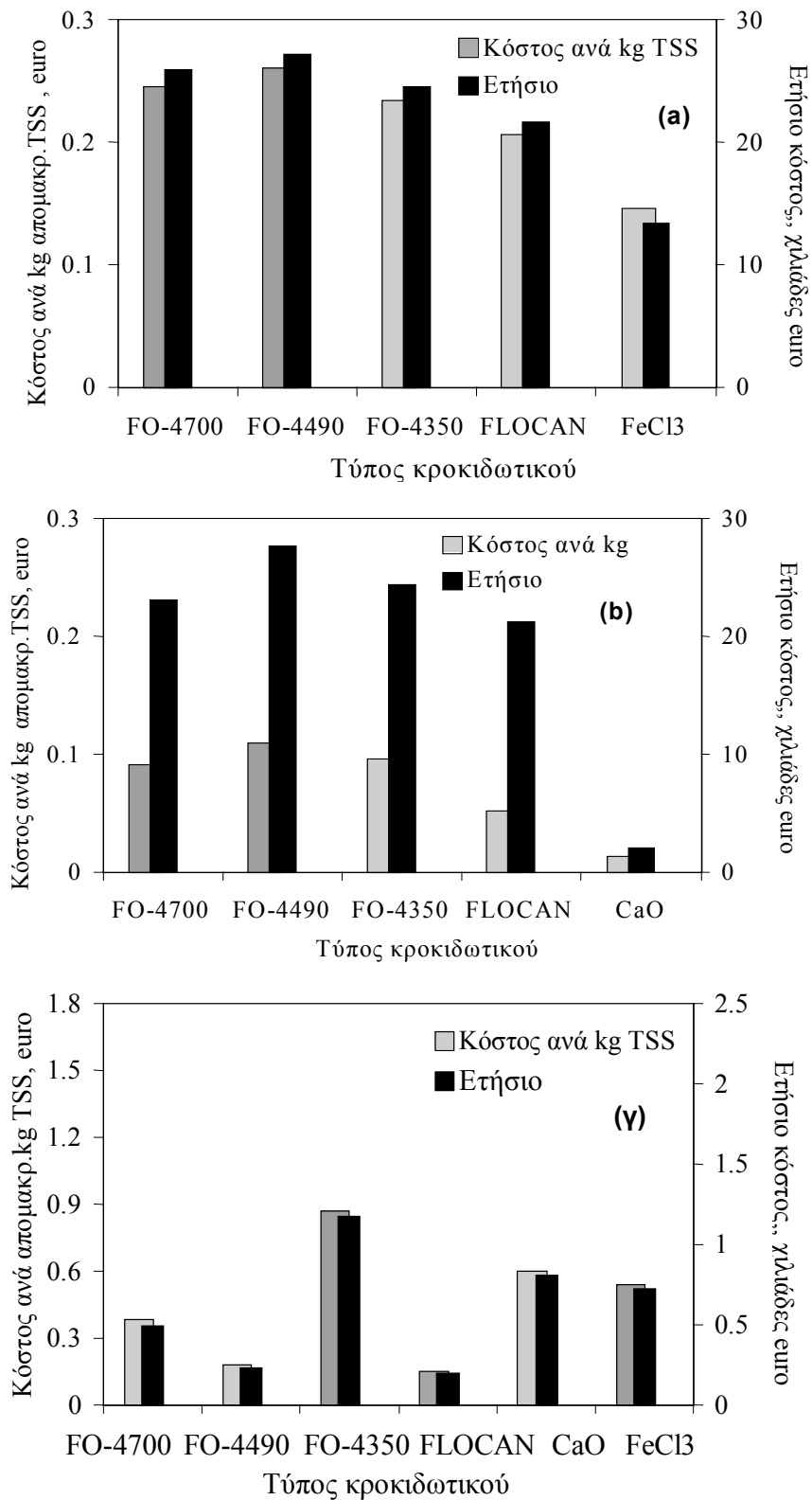
Σχήμα 5. Επίδραση της δόσης του CaO στον διαχωρισμό.

(α) Επεξεργασία του R3 για 60 min,

(β) Επεξεργασία του R1 για 15 min.



Σχήμα 6. Επεξεργασία του R2 και του R1 για 30 min με FeCl₃



Σχήμα 7. Κόστος διαφόρων κροκιδωτικών για την επεξεργασία (α) R2, (β) R3, (γ) R1.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ:

ΠΙΝΑΚΕΣ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ

ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Πίνακας 01 Αποτελέσματα-Μετρήσεις πειραμάτων									
	ΚΡΟΚΙΔΩΤΙ ΚΟ Διάλυμα 1%	ΔΟΣΗ ml	ΧΡΟΝΟΣ ΕΠΕΞΕ ΡΓΑΣΙΑΣ (Ανάδευση)	ΣΤΡΟ ΦΕΣ R.P.M	BOD ₅ COD TSS Κατσίγαρου mg/l	ΔΙΑΧΩ ΡΙΣΜΟΣ ΦΑΣΕΩΝ %	BOD ₅ COD TSS Υδατικής φάσης mg/l	Απομάκ ρυνση BOD ₅ COD TSS %	Παρατηρήσεις
K.1 1	FO-4700-SH Κατιονικό R/3	10 20 50 70 80	15 min	90	BOD ₅ :23.200 COD: 57.100 TSS:101.850 pH : 5,5	Υδατική : 150 ml Στερεή : 230 ml	BOD ₅ :9.000 COD:33.450 TSS: 420 pH : 5,4	61 % 40,8 % 99,6 %	(αναλογία: 26,6 % των αποβλήτων)
K.1 2	FO-4700-SH Κατιονικό R/3	140	15 min 5 min	200 45	BOD ₅ : 33600 COD: 66500 TSS: 97200 pH : 5,45	Υδατική : 260 Στερεή : 180	BOD ₅ : COD: 37200 TSS: 310 pH : 5,35	44 % 99,7 %	(αναλογία: 46,6 % των αποβλήτων)
K.1 3	FO-4700-SH Κατιονικό R/3	130*	15 min 30 min	200 45	BOD ₅ : 33600 COD: 66500 TSS: 97200 pH : 5,45	Υδατική : 250 Στερεή : 180	BOD ₅ : COD: 35800 TSS: 940 pH :5,35	46 % 99 %	(αναλογία: 43,3 % των αποβλήτων)
K.1 4	FO-4700-SH Κατιονικό R/2	90	15 min	200	BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,4	Υδατική : Στερεή :	BOD ₅ : COD: 60500 TSS: 60 pH : 5,3	32,2 % 99,8 %	(αναλογία: 30 % των αποβλήτων)

K.1 5	FO-4700-SH Κατιονικό R/1	2	15 min	200	BOD ₅ : 1000 COD: 4500 TSS: 540 pH : 6,7	Υδατική : Στερεή :	BOD ₅ : COD: 1400 TSS: 35 pH : 6,7	68,8 % 93,5 %	(αναλογία: 0,66 % των αποβλήτων)
K.2 1	FO-4490-SH Κατιονικό R/3	10 20 40 60 80 100	15 min 5min 5min	150 200 200	BOD ₅ :23.200 COD: 57.100 TSS:101.850 pH : 5,5	Υδατική : 200 ml Στερεή : 200 ml	BOD ₅ :11.600 COD: 44.650 TSS: 450 pH :	50 % 21 % 99,6 %	(αναλογία: 26,6 % και 33,3 % των αποβλήτων)
K.2 2	FO-4490-SH Κατιονικό R/3	70	5min	200	BOD ₅ : 33600 COD: 66400 TSS: 97200 pH : 5,5	Υδατική : 230ml Στερεή : 140 ml 62 %	BOD ₅ : 29000 COD: 49900 TSS: 590 pH : 5,38	13,7 % 24,8 % 99,4 %	(αναλογία:23,3 % των αποβλήτων)
K.2 3	FO-4490-SH Κατιονικό R/3	80	5min	200	BOD ₅ : 33600 COD: 66400 TSS: 97200 pH : 5,5	Υδατική : 230 ml Στερεή : 150 ml 60 %	BOD ₅ : 24200 COD: 51100 TSS: 350 pH : 5,38	27,9 % 23 % 99,6 %	(αναλογία: 26,6 % των αποβλήτων)
K.2 4	FO-4490-SH Κατιονικό R/3	100*	4min	200	BOD ₅ : 33600 COD: 66400 TSS: 97200 pH : 5,5	Υδατική : ml Στερεή : ml	BOD ₅ : 19000 COD: 47950 TSS: 100 pH : 5,38	43,5 % 27,8 % 99,9 %	(αναλογία: 33,3 % των αποβλήτων)

K.2 5	FO-4490-SH Κατιονικό R/2	100	5min	200	BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,4	Υδατική : ml Στερεή : ml	BOD ₅ : COD: 65800 TSS: 540 pH : 5,3	26,2 % 98,7 %	(αναλογία: 33,3 % των αποβλήτων)
K.2 6	FO-4490-SH Κατιονικό R/1	1	5min	200	BOD ₅ : 1000 COD: 4500 TSS: 540 pH : 6,7	Υδατική : ml Στερεή : ml	BOD ₅ : COD: 1650 TSS: 30 pH : 7,3	63,3 % 94,4 %	(αναλογία: 0,33 % των αποβλήτων)
K.3 1	FO-4350- SHU Κατιονικό R/3	30 50 70 90	15min	150	BOD ₅ :23.200 COD: 57.100 TSS:101.850 pH : 5,5	Υδατική : 150 ml Στερεή : 220 ml	BOD ₅ :12.000 COD: 55.300 TSS: 280 pH :	48,3 % 2,1 % ? 99,7 %	(αναλογία: 30 % των αποβλήτων)
K.3 2	FO-4350- SHU Κατιονικό R/3	70	15min	200	BOD ₅ : 16000 COD: 52000 TSS: 73700 pH : 5,7	Υδατική : 280 ml Στερεή : 90 ml	BOD ₅ : 13800 COD: 22500 TSS: 1940 pH : 5,6	13,7 % 23,6 % 97,6 %	(αναλογία: 23,3 % των αποβλήτων)
K.3 3	FO-4350- SHU Κατιονικό R/3	90*	5min	200	BOD ₅ :16000 COD: 52000 TSS: 73700 pH : 5,7	Υδατική : 300 ml Στερεή : 90 ml	BOD ₅ : 12400 COD: 22500 TSS: 300 pH : 5,6	22,5 % 56,7 % 99,6 %	(αναλογία: 30 % των αποβλήτων)

K.3 4	FO-4350-SHU Κατιονικό R/1	5*	5min	200	BOD ₅ : 1000 COD: 4500 TSS: 540 pH : 6,7	Υδατική : 290 ml Στερεή : 15 ml	BOD ₅ : 800 COD: 3800 TSS: 0 pH : 6,7	20 % 15,5 % 100 %	(αναλογία: 1,7 % των αποβλήτων)
K.3 5	FO-4350-SHU Κατιονικό R/2	90*	5min	200	BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,4	Υδατική : 220 ml Στερεή : 170 ml	BOD ₅ :18200 COD: 66000 TSS: 560 pH : 5,3	20,2 % 26 % 98,7 %	(αναλογία: 30 % των αποβλήτων)
K.3 6	FO-4350-SHU Κατιονικό R/2	90*	5min	-----	BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,4	Υδατική : 220 ml Στερεή : 170 ml	BOD ₅ :18600 COD: 63700 TSS: 900 pH : 5,3	18,4 % 28,6 % 97,9 %	Η ανάδευση έγινε με φυσαλίδες αέρα. (αναλογία: 30 % των αποβλήτων)
K.4 1	FO-4190-SH Κατιονικό R/3	10 20 30 40 80 140	15 min	150	BOD ₅ :23.200 COD: 57.100 TSS:101.850 pH : 5,5	Υδατική : Στερεή :	BOD ₅ : COD: TSS: pH :		Δεν έδωσε ικανοποιητικό αποτέλεσμα. (διαχωρισμός φάσεων μετά από 24 ώρες για 20 και 30 ml)
K.4 2	FO-4190-SH Κατιονικό R/2	10 20 30 40 80	15 min	200	BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,45	Υδατική : Στερεή :	BOD ₅ : COD: TSS: pH :		Δεν κροκιδώθηκε.

A.1 1	AN 934 SH Ανιονικό R/3	70 90 130 200	15min	200	BOD ₅ : COD: TSS: pH : 5,42	Υδατική : Στερεή :	BOD ₅ : COD: TSS: pH :		Δεν κροκιδώθηκε.
A.1 2	AN 934 SH Ανιονικό R/2	10 20 30 40 60 80 100	15min		BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,45	Υδατική : Στερεή :	BOD ₅ : COD: TSS: pH :		Δεν κροκιδώθηκε.
A.2 1	FLOCAN 23 Ανιονικό R/3	50 90*	15min		BOD ₅ : 23200 COD: 72000 TSS: 163300 pH : 5,42	Υδατική : 150ml Στερεή : 240ml	BOD ₅ : 9400 COD: 57100 TSS: 210 pH : 5,36	59,5 % 20,69 % 99,87 %	(αναλογία: 30 % των αποβλήτων)
A.2 2	FLOCAN 23 Ανιονικό R/2	80*	5 min	200	BOD ₅ : 22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,45	Υδατική : 310 ml Στερεή : 70 ml	BOD ₅ : 15000 COD: 67500 TSS: 160 pH : 5,37	34,2 % 24,3 % 99,6 %	(αναλογία: 26,6 % των αποβλήτων)
A.2 3	FLOCAN 23 Ανιονικό R/2	90	5min	200	BOD ₅ : 22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,45	Υδατική : 320 ml Στερεή : 70 ml	BOD ₅ : COD: 57700 TSS: 410 pH :5,37	% 35,3 % 99 %	(αναλογία: 30 % των αποβλήτων)

A.2 4	FLOCAN 23 Ανιονικό R/2	100	5min	200	BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,45	Υδατική : 340 ml Στερεή : 60 ml	BOD ₅ : COD: 53300 TSS: 2840 pH : 5,37	% 40,2 % 93,3 %	(αναλογία: 33,3 % των αποβλήτων)
A.2 5	FLOCAN 23 Ανιονικό R/1	1	5 min	200	BOD ₅ : 1000 COD: 4500 TSS: 540 pH : 6,7	Υδατική : ml Στερεή : ml	BOD ₅ : COD: 3000 TSS: 10 pH : 6,6	33,3 % 98,1 %	(αναλογία: 0,33 % των αποβλήτων)

	ΚΡΟΚΙΑΩΤΙ ΚΟ	ΔΟΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ ΕΠΕΞΕΡ ΓΑΣΙΑΣ (Ανάδευση)	ΣΤΡΟΦ ΕΣ rpm	BOD ₅ COD TSS Κατσίγαρου mg/l	ΔΙΑΧΩ ΡΙΣΜΟΣ ΦΑΣΕΩΝ %	BOD ₅ COD TSS Υδατικής φάσης mg/l	Απομάκ ρυνση BOD ₅ COD TSS %	Παρατηρήσεις
1	CALCIUM OXIDE CaO R/3	1,5 gr	60 min	200	BOD ₅ :16000 COD: 66400 TSS: 73700 pH : 5,7	Υδατική : Στερεή :	BOD ₅ : COD: TSS: pH :		Δεν έγινε διαχωρισμός pH μίγματος: 1 ^η μέρα: 8,92 2 ^η μέρα: 7,55
2	CALCIUM OXIDE CaO R/3	2gr	60 min	200	BOD ₅ :16000 COD: 66400 TSS: 73700 pH : 5,7	Υδατική : 100 Στερεή : 200	BOD ₅ : - - COD:51300 TSS: 9650 pH :11	-- 22,7 % 86,9 %	Εξαιτίας του υψηλού pH δεν είχαμε ανάπτυξη μικροοργανισμών και δεν μετρήθηκε το BOD ₅ . (αναλογία: 0,66 % των αποβλήτων)

3	CALCIUM OXIDE CaO R/3	4 gr	60 min	200	BOD ₅ 16000 COD: 66400 TSS: 73700 pH : 5,7	Υδατική : 100 Στερεή : 200	BOD ₅ : -- COD 63500 TSS: 36400 pH : 11,7	-- 4,7 % 50,6 %	Εξαιτίας του υψηλού pH δεν είχαμε ανάπτυξη μικροοργανισμών και δεν μετρήθηκε το BOD ₅ . (αναλογία: 1,33 % των αποβλήτων)
4	CALCIUM OXIDE CaO R/3	6 gr	60min	200	BOD ₅ :16000 COD: 66400 TSS: 73700 pH : 5	Υδατική : Στερεή:	BOD ₅ : -- COD: -- TSS: -- pH : 12,2		Δεν έγινε διαχωρισμός. Μεγάλη δόση CaO. (αναλογία: 2 % των αποβλήτων)
5	CALCIUM OXIDE CaO R/4	2 gr	60min	200	BOD ₅ : -- COD: 4400 TSS: 235 pH : 6	Υδατική : Στερεή	BOD ₅ : -- COD: 3800 TSS: 0 pH : 10,8	-- 1,36 % 100 %	Το δείγμα R/4 ήταν πολύ αραιό και αποσταθεροποιημ ένο και απορρίφθηκε.
6	CALCIUM OXIDE CaO R/1	0,75gr *	15 min	200	BOD ₅ : 1000 COD: 4500 TSS: 540 pH : 6,7	Υδατική : 276 Στερεή 14 95,2 %	BOD ₅ : -- COD: 2300 TSS: 0 pH : 11,1	-- % 48,8 % 100 %	(* αναλογία: 0,25- 0,3 % των αποβλήτων)

7	CALCIUM OXIDE CaO R/1	1 gr	15min	200	BOD ₅ : 1000 COD: 4500 TSS: 540 pH : 6,7	Υδατική : 276 Στερεή 14 95,2 %	BOD ₅ : -- COD: 3100 TSS: 0 pH : 10,87	-- % 31,1 % 100 %	(* αναλογία: 0,25- 0,3 % των αποβλήτων)
8	CALCIUM OXIDE CaO R/1	2 gr	15min	200	BOD ₅ : 1000 COD: 4500 TSS: 540 pH : 6,7	Υδατική : 284 Στερεή 16 94,6 %	BOD ₅ : -- COD: 3100 TSS: 40 pH : 11,2	-- % 31,1 % 92,6 %	(αναλογία: 0,66 % των αποβλήτων)
9	CALCIUM OXIDE CaO R/2	0,75 gr	30min	200	BOD ₅ : 22800 COD: 62800 TSS: 42400 pH : 5,4	Υδατική : 120 ml Στερεή 170ml	BOD ₅ : -- COD: TSS: 530 pH : 7,4	98,7 %	(* αναλογία: 0,25- 0,3 % των αποβλήτων)
10	CALCIUM OXIDE CaO R/2	1gr	30min	200	BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,4	Υδατική : Στερεή	BOD ₅ : -- COD: TSS: pH :		(* αναλογία: 0,25- 0,3 % των αποβλήτων) Δεν έγινε επαρκής διαχωρισμός.

11	CALCIUM OXIDE CaO R/2	1,5gr	60min	200	BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,4	Υδατική : Στερεή	BOD ₅ : -- COD: TSS: pH :		(αναλογία : 0,5 % των αποβλήτων) Δεν έγινε διαχωρισμός.
	CALCIUM OXIDE CaO R/2	gr	30min	200	BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,4	Υδατική : Στερεή	BOD ₅ : -- COD: TSS: pH :		(αναλογία : % των αποβλήτων) Δεν έγινε διαχωρισμός.
1	Fe ⁺⁺⁺ R/1	0,2 gr	30 min	200	BOD ₅ : 1000 COD: 4500 TSS: 540 pH : 6,2	Υδατική : Στερεή :	BOD ₅ : 4400 COD: 3500 TSS: 0 pH :5	? 22,2 % 100 %	Κροκιδώθηκε μετά από οξύνιση (με 2 gr KH ₂ PO ₄) σε pH =5 (αναλογία : 0,06 % των αποβλήτων)
2	Fe ⁺⁺⁺ R/1	0,3 gr	30 min	200	BOD ₅ : 1000 COD: 4500 TSS: 540 pH : 6,2	Υδατική : Στερεή :	BOD ₅ : 1000 COD: 3600 TSS: 0 pH : 4,7	100 % ? 20 % 100 %	Κροκιδώθηκε μετά από οξύνιση (με 3,3gr KH ₂ PO ₄) σε pH =4,7 (αναλογία : 0,1 % των αποβλήτων)

3	Fe ⁺⁺⁺ R/2	1,1 gr	30 min	200	BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,4	Υδατική : Στερεή :	BOD ₅ : COD: TSS: 5900 pH : 5,1	86 %	Έγινε οξύνιση (με 1gr KH ₂ PO ₄) σε pH =5,1 (αναλογία : 0,36 % των αποβλήτων)
4	Fe ⁺⁺⁺ R/2	1,5 gr 2 gr	60 min 30 min	200	BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,4	Υδατική : Στερεή :	BOD ₅ : COD: TSS: pH :		Δεν έγινε διαχωρισμός. (αναλογία : 0,66 % των αποβλήτων)
5	Fe ⁺⁺⁺ R/2	2,5 gr	60 min	200	BOD ₅ :22800 COD: 89200 TSS: 42400 pH : 5,4	Υδατική : Στερεή :	BOD ₅ : COD: TSS: pH :		Δεν έγινε διαχωρισμός. (αναλογία : 0,83 % των αποβλήτων)

*Βέλτιστη ποσότητα κροκιδωτικού για την οποία είχαμε διαχωρισμό φάσεων.

Πίνακας .2 Απομάκρυνση COD, BOD₅, TSS. (Πολυμερή κροκιδωτικά)

α/α	Τύπος δείγματος	Κροκιδωτικό. Ποσότητα διαλύματος 1% ml	Απομάκρυνση COD %	Απομάκρυνση BOD ₅ %	Απομάκρυνση TSS %
1	R3	K1. 80	40,8	61	99,6
2	R3	K1. 130	46	-	99
3	R3	K1. 140	44	-	99,7
4	R2	K1. 90	32,2	-	99,8
5	R1	K1. 2	68,8	-	93,5
M.O.			46,36		98,3
6	R3	K2. 100	21	50	99,6
7	R3	K2. 100	27,8	43,5	99,9
8	R3	K2. 70	24,8	13,7	99,4
9	R3	K2. 80	23	27,9	99,6
10	R2	K2. 100	26,2	-	98,7
11	R1	K2. 1	63,3	-	94,4
M.O.			31	33,77	98,6
12	R3	K3. 90	2,1?	48,3	99,7
13	R3	K3. 70	23,6	13,7	97,6
14	R3	K3. 90	56,7	22,5	99,6
15	R1	K3. 5	15,5	20	100
16	R2	K3. 90	26	20,2	98,7
17	R2	K3. 90	28,6	18,4	97,9
M.O.			30	23,85	98,9
18	R3	A2. 90	20,69	59,5	99,9
19	R2	A2. 80	24,3	34,2	99,6
20	R2	A2. 90	35,3	-	99
21	R2	A2. 100	40,2	-	93,3
22	R1	A2. 1	33,3	-	98,1
M.O.			30,75	46,85	98
M.O.			34,52	34,82	98.45

- **1** Όλα τα πολυμερή λειτούργησαν καλύτερα και ταχύτερα σε θερμοκρασίες 20- 30 ° C.
- **2** Ακόμη λειτούργησαν για όλες τις διαφορετικές τιμές του **pH** που είχαν τα δείγματα κατσίγαρου .
- **3** Τα πολυμερή κροκιδωτικά κατά την συσσωμάτωση εγκλωβίζουν το υπολειπόμενο έλαιο στο συσσωμάτωμα, αφήνοντας την υδατική φάση «καθαρή».

4 Μετά τον διαχωρισμό, σε σύντομο χρονικό διάστημα εμφανίστηκαν ίχνη καλλιέργειών μυκήτων.

Πίνακας .3 Απομάκρυνση COD, BOD₅, TSS. (Ανόργανα κροκιδωτικά)

α/α	Τύπος δείγματος	Κροκιδωτικό. CaO gr	Απομάκρυνση COD %	Απομάκρυνση BOD₅ %	Απομάκρυνση TSS %	pH
1	R3	2	22,7	*	86,9	11
2	R3	4	4,7		50,6	11,7
3	R4	2	1,36		100	10,8
4	R1	0,75	48,8		100	11,1
5	R1	1	31,1		100	10,87
6	R1	2	31,1		92,6	11,2
7	R2	0,75			98,7	7,4
α/α	Τύπος δείγματος	Κροκιδωτικό. Fe⁺⁺⁺ gr	Απομάκρυνση COD %	Απομάκρυνση BOD₅ %	Απομάκρυνση TSS %	
8	R1	0,2	22,2		100	5
9	R1	0,3	20		100	4,7
10	R2	1,1			86	5,1

- **1** Εξαιτίας του υψηλού pH δεν είχαμε ανάπτυξη μικροοργανισμών και δεν μετρήθηκε το BOD₅.
- **2** Η έλλειψη μικροοργανισμών είχε σαν αποτέλεσμα και την εξάλειψη της δυσοσμίας των αποβλήτων.
- **3** Η κροκίδωση και απομάκρυνση του COD αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας CaO, και μεγιστοποιείται για pH = 11± 0,5 (πίνακας 5.4)
- **4** Τα άλατα του σιδήρου (Fe⁺⁺⁺) λειτουργούν καλύτερα στο φάσμα 4.5-5.5. Αυτές οι τιμές του pH θα έπρεπε να επιτυγχάνονται μετά την προσθήκη του κροκιδωτικού.
Εάν είναι απαραίτητο, το pH μπορεί να ρυθμιστεί με οξύ ή βάση.

Πίνακας .4 Διαχωρισμός αποβλήτων με CaO

A/a	Δείγμα	pH	TSS Κατσίγαρου mg/l	Αναλογία % CaO στα απόβλητα	αποτέλεσμα	M.O. %
1	R/3	9,92	73700	0,5	-	0,85
2		11,66		0,57	+	
3		9,34		1	-	
4		11		0,66	+	
5		11,7		1,33	+	
6		12,2		2	-	
7	R/4	10,8	235	0,66	+	0,66
8	R/1	11,1	540	0,25	+	0,40
9		10,87		0,3	+	
10		11,2		0,66	+	
11	R/2	7,4	42400	0,25-0,3	-	2,75
12		5,83		0,26	-	
10		6,6		0,33	-	
11		6,3		0,25	-	
14		7,8		0,8	-	
16		11,5		2,75	+	
17		12,5		5	-	
				Αναλογία % Fe⁺⁺⁺ στα απόβλητα		
18	R/1	5	540	0,066	+	0,083
19		4,7		0,1	+	
20	R/2	5,1	42400	0,36	+	0,36

- + επιτυχής διαχωρισμός,
- - ανεπιτυχής διαχωρισμός

Πίνακας .5 Διαχωρισμός αποβλήτων με πολυμερή

A/α	Πολυμερές	Δείγμα	TSS Κατσίγαρου mg/l	Αναλογία % Πολυμερούς (διάλυμα 1%) στα απόβλητα	Αναλογία % Πολυμερούς στα απόβλητα gr
1	K.1	R/3	101.850	26,6	0,266
2			97200	46,6	0,466
3				43,3	0,433
4		R/2	42400	30	0,300
5		R/1	540	0,66	0,0066
6	K.2	R/3	101.850	33,3	0,333
7			97200	23,3	0,233
8				26,6	0,266
9				33,3	0,333
10		R/2	42400	33,3	0,333
11		R/1	540	0,33	0,0033
12	K.3	R/3	101.850	30	0,300
13			73700	23,3	0,233
14				30	0,300
15		R/1	540	1,7	0,017
16		R/2	42400	30	0,300
17				30	0,300
18	A.2	R/3	101.850	30	0,300
19		R/2	42400	26,6	0,266
20				30	0,300
21				33,3	0,333
22		R/1	540	0,33	0.0033

Πίνακας .6 Διαχωρισμός αποβλήτων με πολυμερή

Δείγμα	TSS Κατσίγαρου mg/l	Πολυμερές	Αναλογία % Πολυμερούς (διάλυμα 1%) στα απόβλητα	Αναλογία % Πολυμερούς στα απόβλητα gr	M.O.
R/1	540	K.1	0,66	0,0066	
		K.2	0,33	0,0033	
		K.3	1,7	0,017	
		A.2	0,33	0,0033	
R/2	42400	K.1	30	0,30	
		K.2	33,3	0,33	
		K.3	30	0,30	
		A.2	30	0,30	0,30
			26,6	0,27	
			33,3	0,33	
R/3	101850	K.1	26,6	0,27	
		K.2	33,3	0,33	
		K.3	30	0,30	
		A.2	30	0,30	
	97200	K.1	46,6	0,47	0,45
			43,3	0,43	
		K.2	23,3	0,23	0,27
			26,6	0,27	
			33,3	0,33	
	73700	K.3	30	0,30	0,28
			23,3	0,23	

Ένα μέσο ελαιοτριβείο, λειτουργεί την χειμερινή περίοδο, με αυξομειούμενη παραγωγή χρόνο παρά χρόνο και συγκεκριμένα την περίοδο από τον Οκτώβριο έως και τον Μάρτιο. Η παραγωγική ικανότητα υπολογίζεται στους 10 τόνους την ημέρα. Εάν θεωρήσουμε ότι έχει την δυνατότητα επεξεργασίας 1500 τόνων ανά έτος κατά μέσο όρο (:10 τόνοι x 150 ημέρες), και ότι από την επεξεργασία κάθε τόνου ελαιοκάρπου παράγονται 1,6 –1,7 m3 αποβλήτων, τότε κάθε χρόνο θα έχουμε παραγωγή 2400 έως 2550 m3 αποβλήτων (≈ 2500 m3). Χρησιμοποιώντας τις τρέχουσες τιμές των πολυμερών μπορούμε να υπολογίσουμε το κόστος της προεπεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ανά έτος για ένα ελαιοτριβείο:

Πίνακας .7 Διαχωρισμός αποβλήτων με πολυμερή και κόστος διαχωρισμού για ένα μέσο ελαιοτριβείο

Δείγμα	TSS Κατσίγαρου mg/l	Πολυμερές	Αναλογία % Πολυμερούς στα απόβλητα	M.O. %	Ποσότητα απαιτούμενου πολυμερούς για ένα μέσο ελαιοτριβείο kg/χρόνο	Κόστος σε ΕΥΡΩ ανά χρόνο
R/1	540	K.1	0,0066		165	x 3,5 = 577,5
		K.2	0,0033		82,5	x3,3 = 272,3
		K.3	0,017		425	x3,3 = 1402,5
		A.2	0,0033		82,5	x2,9 = 239,3
R/2	42400	K.1	0,30		7500	x3,5 = 26250
		K.2	0,33		8250	x3,3 = 27225
		K.3	0,30		7500	x3,3 = 24750
		A.2	0,30	0,30	7500	x2,9 = 21750
			0,27			
			0,33			
R/3	101850	K.1	0,27		6750	x3,5 = 23625
		K.2	0,33		8250	x3,3 = 27225
		K.3	0,30		7500	x3,3 = 24750
		A.2	0,30		7500	x2,9 = 21750
	97200	K.1	0,47	0,45	11250	x3,5 = 39375
			0,43			
		K.2	0,23	0,27	6750	x3,3 = 22275
			0,27			
	73700	K.3	0,30	0,28	7125	x3,3 = 23512
			0,23			

Κατιονικά κροκιδωτικά

Τρέχουσα τιμή: ΕΥΡΩ/ kg

- K.1) **FO-4700-SH** 3,3 –3,5
 K.2) **FO-4490-SH** 3,1 –3,3
 K.3) **FO-4350-SHU** 3,1 –3,3

Ανιονικά κροκιδωτικά

Τρέχουσα τιμή: ΕΥΡΩ/ kg

- A.2) **FLOCAN 23** 2,8 –2,9

Πίνακας .8 Διαχωρισμός αποβλήτων με CaO και FeCl₃ και κόστος διαχωρισμού

A/a	Δείγμα	TSS Κατσίγαρου mg/l	Αναλογία % CaO στα απόβλητα	M.O. %	Ποσότητα απαιτούμενου CaO για ένα μέσο ελαιοτριβείο kg/χρόνο	Κόστος σε ΕΥΡΩ ανά χρόνο
1	R/3	73700	0,5	0,85	21250	*52,2=1109590 *0,13 = 2763
2			0,57			
3			1			
4			0,66			
5			1,33			
6			2			
7	R/4	235	0,66	0,66	16500	*0,13 = 2145
8	R/1	540	0,25	0,40	10083	*0,13 = 1311
9			0,3			
10			0,66			
11	R/2	42400	0,25-0,3	2,75	68750	*0,13 = 8938
12			0,26			
10			0,33			
11			0,25			
14			0,8			
16			2,75			
17			5			
			Αναλογία % FeCl ₃ στα απόβλητα			
18	R/1	540	0,066	0,083	2075	*14,6=30258
19			0,1			
20	R/2	42400	0,36	0,36	9000	*14,6=131400

FeCl₃ : Iron (III) chloride anhydrous 5kg :72,91 euro (τιμή τιμοκαταλόγου sigma-aldrich 2003)

CaO : Calcium Oxide (Lime) 2,5kg : 130,54 euro (τιμή τιμοκαταλόγου sigma-aldrich 2003)

CaO : 130 euro /ton (τιμή ασβεστοκάμινου ΑΦΟΙ Πιπεράκη Χανιά)

Πίνακας . 9 Διαχωρισμός αποβλήτων με πολυμερή και κόστος διαχωρισμού ανά kg απομακρυνόμενων στερεών

A/a	πολυμερές	Δείγμα	TSS Κατσίγαρου mg/l	TSS Απομά-κρυνσης Kg/m ³	Απομάκρυνση TSS %	Αναλογία kg Πολυμερούς ανά m ³ αποβλήτων	Αναλογία kg Πολυμερούς ανά kg απομαρυνόμενων στερεών	Κόστος σε ΕΥΡΩ ανά kg απομαρυνόμενων στερεών
1	K.1	R/3	101.850	101,430	99,6	2,66	0,026	*3,5= 0,091
2			97200	96,260	99	4,66	0,048	0,168
3				96,890	99,7	4,33	0,045	0,157
4		R/2	42400	42,340	99,8	3,00	0,070	0,245
5		R/1	540	0,505	93,5	0,066	0,130	0,455
6	K.2	R/3	101.850	101,400	99,6	3,33	0,033	*3,3= 0,109
7			97200	97,100	99,9	2,33	0,024	0,079
8				96,610	99,4	2,66	0,028	0,092
9				96,850	99,6	3,33	0,034	0,112
10		R/2	42400	41,860	98,7	3,33	0,079	0,260
11		R/1	540	0,510	94,4	0,033	0,065	0,214
12	K.3	R/3	101.850	101,570	99,7	3,00	0,029	*3,3= 0,096
13			73700	71,760	97,6	2,33	0,032	0,106
14				73,400	99,6	3,00	0,041	0,135
15		R/1	540	0,540	100	0,17	0,310	1,023
16		R/2	42400	41,840	98,7	3,00	0,071	0,234
17				41,500	97,9	3,00	0,072	0,238
18	A.2	R/3	163300	163090	99,9	3,00	0,018	*2,9= 0,052
19		R/2	42400	42,240	99,6	2,66	0,063	0,183
20				41,990	99	3,00	0,071	0,206
21				39,560	93,3	3,33	0,084	0,244
22		R/1	540	0,530	98,1	0,033	0,062	0,180

Πίνακας .10 Διαχωρισμός αποβλήτων με CaO και FeCl3 και κόστος διαχωρισμού ανά kg απομακρυνόμενων Στερεών

A/a	Δείγμα	TSS Κατσίγαρου mg/l	TSS Απομάκρυνσης Kg/m ³	Απομάκρυνση TSS %	Αναλογία kg CaO ανά m ³ αποβλήτων	Αναλογία kg CaO ανά kg απομαρυνόμενων στερεών	Κόστος σε ΕΥΡΩ ανά kg απομαρυνόμενων στερεών	Κόστος σε ΕΥΡΩ ανά χρόνο
4	R3	73700	64,050	86,9	6,6	0,1	*0,13 = 0,013	2082
5			37,300	50,6	13,3	0,35	0,045	4196
7	R/4	235	0,235	100	6,6	28,1	3,653	2146
8	R/1	540	0,540	100	2,5	4,63	0,600	812
9			0,540	100	3,0	5,55	0,720	972
10			0,500	92,6	6,6	13,2	1,716	2145
					Αναλογία kg Fe⁺⁺⁺ ανά m³ αποβλήτων	Αναλογία kg Fe⁺⁺⁺ ανά kg απομαρυνόμενων στερεών		
18	R/1	540	0,540	100	0,66	1,2	*14,6 = 17,52	23652
19			0,540	100	1,0	1,85	27,01	36463
20	R/2	42400	36,50	86	3,6	0,1	1,46	133225

Πίνακας .11 Συγκριτικός Πίνακας Τιμών

Δείγμα	TSS Κατσίγαρου mg/l	Πολυμερές	Αναλογία kg Πολυμερούς ανά kg απομαρυνόμενων στερεών	Κόστος σε ΕΥΡΩ ανά kg απομαρυνόμενων στερεών	Κόστος σε ΕΥΡΩ ανά χρόνο	Αναλογία kg CaO ανά kg απομαρυνόμενων στερεών	Κόστος σε ΕΥΡΩ ανά kg απομαρυνόμενων στερεών	Κόστος σε ΕΥΡΩ ανά χρόνο
R/1	540	K.1	0,130	*3,5 = 0,455	574	4,63	*0,13 = 0,600	812
		K.2	0,065	*3,3 = 0,214	273	5,55	= 0,720	972
		K.3	0,310	*3,3 = 1,023	1381	13,2	= 1,720	2145
		A.2	0,062	*2,9 = 0,180	239			
R/2	42400	K.1	0,070	*3,5 = 0,245	25933			
		K.2	0,079	*3,3 = 0,260	27209			
		K.3	0,071	*3,3 = 0,234	24476			
		K.3	0,072	*3,3 = 0,238	24693			
		A.2	0,063	*2,9 = 0,183	19325			
			0,071	*2,9 = 0,206	21625			
			0,084	*2,9 = 0,244	24132			
R/3	101850	K.1	0,026	*3,5 = 0,091	23075			
		K.2	0,033	*3,3 = 0,109	27632			
		K.3	0,029	*3,3 = 0,096	24377			
		A.2	0,018	*2,9 = 0,052	21202			
	97200	K.1	0,048	*3,5 = 0,168	40424			
			0,045	*3,5 = 0,157	38029			
		K.2	0,024	*3,3 = 0,079	19177			
			0,028	*3,3 = 0,092	22220			
			0,034	*3,3 = 0,112	27118			
	73700	K.3	0,032	*3,3 = 0,106	19016	0,1	= 0,013	2082
			0,041	*3,3 = 0,135	24773	0,35	= 0,045	4196
R/4	235					28,1	= 3,653	2146

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Aktas, E.S.; Imre, S.; Ersoy, L. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Wat Res.* 35:2336-2340; 2001
2. Beccari, M.; Majone, M.; Riccardi, C.; Savarese, F.; Torrisi, L. Integrated treatment of olive oil mill effluents: effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability. *Wat Sci Technol.* 40:347-355; 1999
3. Davies, L.C.; Novais, J.M.; Martins-Dias, S. Detoxification of olive mill wastewater using superabsorbent polymers. *Environ Technol.* 25:89-100; 2004
4. Flouri, F.; Sotirchos, D.; Ioannidou, S.; Balis, C. Decolorization of olive oil mill liquid wastes by chemical and biological means. *Int Biodeter Biodegrad.* 38:189-192; 1996
5. García-Gómez, A.; Roig, A.; Bernal, M.P. Composting of the solid fraction of olive mill wastewater with olive leaves: organic matter degradation and biological activity. *Bioresource Technol.* 86:59-64; 2003
6. Genovese, C.V.; González, J.F. Solids removal by coagulation from fisheries waste waters. *Water SA* 24:371-372; 1998
7. Inan, H.; Dimoglo, A.; Simsek, H.; Karpuzcu, M. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Sep Purif Technol.* 36:23-31; 2004
8. Lolos, G.; Skordilis, A.; Parissakis, G. Polluting characteristics and lime precipitation of olive-mill waste-water. *J Environ Sci Heal A* 29:1349-1356; 1994
9. Al-Malah, K.; Azzam, M.O.J.; Abu-Lail, N.I. Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Sep Purif Technol.* 20:225-234; 2000
10. Manios, T. The composting potential of different organic solid wastes: experience from the island of Crete. *Environ Int.* 29:1079-1089; 2004
11. Mantzavinos, D.; Kalogerakis, N. Treatment of olive mill effluents. Part I: organic matter degradation by chemical and biological processes – An overview. *Environ Int.* this issue; 2004
12. Mulinacci, N.; Romani, A.; Galardi, C.; Pinelli, P.; Giaccherini, C.; Vincieri, F.F. Polyphenolic content in olive oil waste waters and related olive samples. *J Agric Food Chem.* 49:3509-3514; 2001

13. Talaat, H.A.; Sorour, M.H.; Rahman, N.A.; Shaalan, H.F. Pretreatment of agricultural drainage water (ADW) for large-scale desalination. *Desalination* 152:299-305; 2002
14. Tatsi, A.A.; Zouboulis, A.I.; Matis, K.A.; Samaras, P. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere* 53:737-744; 2003
15. Turano, E.; Curcio, S.; de Paola, M.G.; Calabro, V.; Iorio, G. An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J Membrane Sci.* 209:519-531; 2002
16. Vlyssides, A.; Loukakis, H.; Israilides, C.; Barampouti, E.M.; Mai, S. Detoxification of olive mill wastewater using a Fenton process. In: Kalogerakis, N., ed. 2nd European bioremediation conference. 531-534; 2003
17. Vlyssides, A.G.; Bouranis, D.L.; Loizidou, M.; Karvouni, G. Study of a demonstration plant for the co-composting of olive-oil-processing wastewater and solid residue. *Bioresource Technol.* 56:187-193; 1996
18. Zouari, N. Decolorization of olive oil mill effluent by physical and chemical treatment prior to anaerobic digestion. *J Chem Technol Biotechnol.* 73:297-303; 1998
19. Zouboulis, A.I.; Chai, X.L.; Katsoyiannis, A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *J Environ Manage.* 70:35-41; 2004
20. Μανασσής Μήτρακας. *Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού*.
21. (2η έκδοση) . Εκδόσεις Τζιόλα 2001.
22. Ronald L. Droste. *Theory and practice of water and wastewater treatment*.
23. John Wiley & Sons, Inc.1997.
24. Ν. Καλογεράκης, Ε. Διαμαντόπουλος, Α. Γυπάκης : *Ολοκληρωμένη διαχείριση υγρών αποβλήτων Ελαιολιτριβείων στην Κρήτη*. Workshop on Energy from wastes 2000.
25. Sandra Viyolo, Luigi Petarcha, Bruno Bresci. *Treatment of olive oil industry wastes*. *Bioresource Technology* 67 (1999) 129-137.
26. A.G.Vlyssides, D.L.Bouranis, M.Loizidou, & G.Karvouni. *Study of a demonstration plant for the composting of olive-oil-processing wastewater and solid residue*. *Bioresource Technology* 56 (1996) 187-193.
27. E.Molina Alcaide & A.Nefzaoui. *Recycling of olive-oil by products: possibilities of*

- utilization in animal nutrition*. International Biodeterioration & Biodegradation (1996) 227-235.
28. Actas / Proceedings-Workshop Improlive- 2000.
29. *Improvements of Treatments and Validation of the Liquid-Solid waste from the two-phase olive-oil extraction*. Project Improlive (FAIR CT96-1420)-Final Report-Annex A2.
30. J.Sierra, E. Mart, G. Montserrat, R. Gruanas, M.A. Garau. *Characterization and evolution of a soil affected by olive mill wastewater disposal*. The Science of the Total Environment (2001) 207-214
31. Θεμιστοκλής Δ. Λέκκας *Περιβαλλοντική Μηχανική Ι .Διαχείριση Υδατικών Πόρων*. Πανεπιστήμιο Αιγαίου. Τμήμα Περιβάλλοντος 1996.
32. Α. Κυριτσάκης. Το ελαιόλαδο : χημική σύνθεση, τεχνολογία, ποιοτικός έλεγχος, βιολογική αξία. Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις , Θεσσαλονίκη 1989
33. Δ. Μπόσκου. Χημεία τροφίμων. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη 1997
34. Α. Βάρβογλης. Χημεία οργανικών ενώσεων. Εκδόσεις Παρατηρητής, Θεσσαλονίκη 1991