



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ, ΑΜΠΕΛΟΥ & ΠΟΤΩΝ

Πτυχιακή εργασία
ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ

της φοιτήτριας
Ναταλίας Κεστεκίδη
ΑΜ:131044

Επιβλέπων
Σπύρος Παπακωνσταντίνου, Επίκουρος Καθηγητής

Αιγάλεω 2024



**UNIVERSITY OF WEST ATTICA
SCHOOL OF FOOD SCIENCE
DEPARTMENT OF WINE, VINE AND BEVERAGE SCIENCES**

Batchelor Thesis

PRIMARY TREATMENT OF WINERY WASTEWATER

by

Natalia Kestekidi

Registration Number: 131044

Supervisor

Spyros Papakonstantinou, Assistant Professor

Egaleo 2024



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ ΑΜΠΕΛΟΥ &
ΠΟΤΩΝ

ΔΗΛΩΣΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη διπλωματική εργασία με τίτλο:

**«ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΩΝ
ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ»**

και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

Ψηφιακή υπογραφή Επιβλέποντα καθηγητή Παπακωνσταντίνου Σπύρου	
Ψηφιακή υπογραφή Ταταρίδη Παναγιώτη	
Ψηφιακή υπογραφή Μελά Μαρίας	

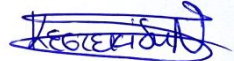
ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη **Κεσεκίδη Ναταλία** του **Βασιλείου** με αριθμό μητρώου **131044** φοιτήτρια του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η δηλούσα

Κεσεκίδη Ναταλία


Περίληψη

Θέμα της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η πρωτοβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων. Τα υγρά απόβλητα ενός οινοποιείου παράγονται κυρίως από τον καθαρισμό του δαπέδου, του μηχανολογικού εξοπλισμού, των δεξαμενών ή/και των βαρελιών. Χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση οργανικού φορτίου και από εποχιακή μεταβλητότητα ποσότητας και σύστασης. Δεν υπάρχει ένα καθορισμένο ή καθολικά προτεινόμενο σύστημα διαχείρισης και επεξεργασίας των αποβλήτων αυτών. Κάθε βιομηχανική μονάδα καλείται να επιλέξει, να σχεδιάσει και να εφαρμόσει το δικό της σύστημα, με κριτήρια τις ανάγκες και τους στόχους που η ίδια έχει θέσει, τις ισχύουσες νομοθετικές απαιτήσεις και τις οικονομικές της δυνατότητες. Η προ-επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ενός οινοποιείου αποσκοπεί την απομάκρυνση των ξένων σωμάτων, αλλά και των στερεών σωματιδίων μεγάλης διαμέτρου που βρίσκονται στη ροή των αποβλήτων και περιλαμβάνει διαδικασίες όπως η εσχάρωση, η αμμοσυλλογή, η λιπосуλλογή, η εξισορρόπηση παροχής και φορτίου. Η κύρια πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι η πρωτοβάθμια καθίζηση. Πρόκειται για μία τεχνολογία που αποσκοπεί στην απομάκρυνση στερεών σωματιδίων μεγέθους 10^{-1} ως 10^{-3} mm και του συνδεδεμένου με αυτά οργανικού φορτίου. Πραγματοποιείται στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, το σχήμα και οι διαστάσεις των οποίων επιλέγονται ώστε να ανταποκρίνονται στις ανάγκες του οινοποιείου ακόμη και τις ώρες αιχμής. Η επίπλευση είναι μία διαδικασία που αφορά τα πιο ελαφρά σωματίδια και συσσωματώματα, που έχουν πυκνότητα μικρότερη από την πυκνότητα του νερού. Η χημική κατακρήμνιση στηρίζεται στο σχηματισμό συσσωματωμάτων με τη βοήθεια χημικών ουσιών, όπως ηλεκτρολυτών, οργανικών πολυηλεκτρολυτών, αλάτων ή υδροξειδίων των μετάλλων. Πρόκειται για ουσίες που εξουδετερώνουν τις απωστικές δυνάμεις μεταξύ των κολλοειδών υλικών που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα του οινοποιείου, επιτρέποντας έτσι τον σχηματισμό κροκιδωμάτων και συσσωμάτων. Εναλλακτικά της χημικής κατακρήμνισης έχουν εφαρμοστεί νέες μέθοδοι επεξεργασίας, φιλικότερες στο περιβάλλον, όπως η διαδικασία πήξης και κροκίδωσης με φυσικά πηκτικά υλικά, η οποία εφαρμόζεται στο στάδιο της προεπεξεργασίας και η ηλεκτροκροκίδωση.

Λέξεις κλειδιά: υγρά απόβλητα οινοποιείου, προεπεξεργασία, πρωτοβάθμια επεξεργασία, χημική κατακρήμνιση, φυσικά πηκτικά, ηλεκτροκροκίδωση.

Abstract

The subject of this thesis is the primary treatment of wineries' liquid wastes, which are mainly generated from cleaning the floor, machinery, tanks and/or barrels. They are characterized by a high concentration of organic load and by seasonal variability in quantity and composition. There is no defined or universally recommended management and treatment system for this waste. Each industrial unit is called upon to choose, design and implement its own system, based on the needs and objectives it has set, the applicable legislative requirements and its financial capabilities. The pre-treatment of a winery's liquid waste aims to remove foreign bodies, but also large diameter solid particles found in the waste stream and includes processes such as screening, sand collection, fat collection, flow and load balancing. The main primary treatment is primary sedimentation. This is a technology that aims to remove solid particles of size 10^{-1} to 10^{-3} mm and the excess organic load. It takes place in the primary sedimentation tanks, the shape and dimensions of which are chosen to meet the needs of the winery even at peak times. Flotation is a process that concerns the lighter particles and aggregates, which have a density lower than the density of water. Chemical precipitation relies on the formation of aggregates with the help of chemicals, such as electrolytes, organic polyelectrolytes, salts or metal hydroxides. These are substances that neutralize the repulsive forces between the colloidal materials found in the liquid waste of the winery, thus allowing the formation of flocs and aggregates. As an alternative to chemical precipitation, new treatment methods, more environmentally friendly, have been applied, such as the coagulation and flocculation process with natural coagulation materials, which is applied in the pretreatment stage, and electroflocculation.

Keywords: winery wastewater, pretreatment, primary treatment, chemical precipitation, natural coagulants, electroflocculation

Πίνακας περιεχομένων

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	iv
Περίληψη	v
Abstract	vii
Πίνακας περιεχομένων	viii
Κατάλογος Πινάκων	x
Κατάλογος εικόνων	x
Συντμήσεις, ακρωνύμια	xi
Εισαγωγή και Σκοπός	1
Κεφάλαιο 1	3
Οινοποιητική διαδικασία και υγρά απόβλητα οινοποιείου	3
1.1 Εισαγωγικά στοιχεία	3
1.2 Σύντομη περιγραφή οινοποιητικής διαδικασίας παραγωγή αποβλήτων	5
1.3 Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται ο όγκος υγρών αποβλήτων οινοποιείου	8
1.4 Σύσταση υγρών αποβλήτων	9
1.5 Σύσταση υγρών αποβλήτων ελληνικών οινοποιείων	13
1.6 Διαχείριση και περιβαλλοντικές επιπτώσεις των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων	15
Κεφάλαιο 2	20
Προ-επεξεργασία υγρών αποβλήτων	20
2.1 Εισαγωγικά στοιχεία	20
2.2 Εσχάρωση ή σχάρισμα	21
2.3 Εξάμμωση ή αμμοσυλλογή	22
2.4 Απομάκρυνση ελαιωδών και λιπαρών ουσιών (λιποσυλλογή)	24
2.5 Μέτρηση και εξισορρόπηση παροχής και φορτίου	24
2.5.1 Εξισορρόπηση παροχής υγρών αποβλήτων	24
2.5.2 Εξισορρόπηση φορτίου υγρών αποβλήτων	27
Κεφάλαιο 3	29

Πρωτοβάθμια επεξεργασία	29
3.1 Εισαγωγικά στοιχεία	29
3.2 Πρωτοβάθμια καθίζηση	29
3.2.1 Δεξαμενές καθίζησης	30
3.2.2 Σχεδιασμός δεξαμενών	32
3.3 Επίπλευση	34
3.3.1 Είδη και διάταξη επίπλευσης	34
3.3.2 Σχεδιασμός επίπλευσης	35
3.4 Χημική κατακρήμνιση	37
Κεφάλαιο 4	41
Καινοτόμες τάσεις στην πρωτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων οινοποιείων	41
4.1 Εισαγωγικά στοιχεία	41
4.2 Πήξη και κροκίδωση κατά την προεπεξεργασία με φυσικά πηκτικά	41
4.3 Ηλεκτροκροκίδωση	43
4.3 Τεχνολογία μεμβρανών	46
Συμπεράσματα	48
Βιβλιογραφικές αναφορές	50
Άρθρα περιοδικού	50
Κεφάλαια βιβλίων	52
Βιβλία	53
Παρουσίαση σε συνέδριο	53
Δελτία	54
Δευτερεύουσες πηγές	54

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων	12
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά των τελικών υγρών αποβλήτων που παράγονται από όλα τα στάδια παραγωγής κρασιού	13
Πίνακας 3: Ο όγκος παραγωγής και οι συγκεντρώσεις BOD5 και COD για κάθε στάδιο παραγωγής του κρασιού	14
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά αποβλήτων οινοποιείου, δείκτες, δυνητικές πηγές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις	17
Πίνακας 5: Συνήθεις διαστάσεις δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης	30
Πίνακας 6: Διάφορα συστήματα επίπλευσης και μέθοδοι δημιουργίας φυσαλίδων ..	35

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Παραγωγή αποβλήτων κατά την οινοποιητική διαδικασία	7
Εικόνα 2: Ετικέτα από μη καυστικό καθαριστικό γενικής χρήσης. Σύμφωνα με την εταιρεία παραγωγής αποτελεί μία εξαιρετικά αποτελεσματική και οικονομική πράσινη εναλλακτική λύση για τους κινδύνους για την υγεία και τους οικολογικούς κινδύνους των καυστικών προϊόντων όπως το φωσφορικό τρινάτριο και το υδροξείδιο του νατρίου	9
Εικόνα 3: Τύποι καθίζησης	23
Εικόνα 4: Διάγραμμα όγκου εισροής αποβλήτων σε συνάρτηση με την ώρα της ημέρας	26
Εικόνα 5: Δεξαμενές εξισορρόπησης εντός ή εκτός γραμμή επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	27
Εικόνα 6: Συνήθεις εισροές και εκροές κατά τη διαδικασία πρωτοβάθμιας καθίζησης	31
Εικόνα 7: Δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, ορθογώνιες και κυκλικές	32
Εικόνα 8: Κίνηση σωματιδίου σε μία ορθογώνια δεξαμενή με ομοιόμορφη κατανομή ροής	32
Εικόνα 9: Χημικές δομές χιτίνης και χιτοζάνης	42
Εικόνα 10: Περιγραφή διαδικασίας ηλεκτροκίδωσης σε υγρά απόβλητα	44

Συντμήσεις, ακρωνύμια

BOD	Biochemical Oxygen Demand	Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο
COD	Chemical Oxygen Demand	Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο
LTAS	Long Term Aerated storage	Μακροπρόθεσμη αεριζόμενη αποθήκευση
TSS	Total Suspended solids	Συνολικά αιωρούμενα στερεά
VSS	Volatile Suspended Solids	Πτητικά αιωρούμενα στερεά
Pt-Co	Platinum-Cobalt Scale	Κλίμακα λευκοχρύσου/κοβαλτίου
NTU	Nephelometric Turbidity Unit	Μονάδα νεφελομετρικής θολερότητας

Εισαγωγή και Σκοπός

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η βιβλιογραφική μελέτη της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων. Γίνεται μία προσπάθεια να μελετηθεί η σύσταση των υγρών αποβλήτων που παράγονται κατά τα διάφορα στάδια της οινοποιητικής διαδικασίας και εξετάζονται οι συμβατικές, αλλά και οι καινοτόμες διεργασίες της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας που μπορούν να εφαρμοστούν.

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς πρόκειται για απόβλητα που έχουν μεγάλους όγκους ροής, υψηλή συγκέντρωση τόσο οργανικών όσο και ανόργανων συστατικών, αλλά και εποχιακή μεταβλητότητα. Είναι δύσκολο για μία μικρή ή μεσαία βιομηχανική μονάδα (όπως είναι τα περισσότερα οινοποιεία της Ελλάδας) να διαμορφώσει ένα αποτελεσματικό σύστημα επεξεργασίας και διαχείρισης αποβλήτων, το οποίο ταυτόχρονα, όμως, θα είναι οικονομικά προσιτό. Για να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία επεξεργασίας απαιτείται κάθε στάδιο αυτής να μελετηθεί διεξοδικά. Είναι χρήσιμο, λοιπόν, να καταγραφούν οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα, αλλά και ορισμένες νέες τεχνικές που βρίσκονται ακόμη σε πιλοτικό στάδιο ή έχουν περιορισμένη εφαρμογή.

Η πρωτοβάθμια επεξεργασία περιλαμβάνει πρακτικές που σαν σκοπό έχουν την απομάκρυνση των πιο ογκώδη στερεών σωμάτων, την προ-επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και τις διαδικασίες διαλογής ή/και καθίζησης αιωρούμενων στερεών σωματιδίων που βρίσκονται μέσα στο ρεύμα των αποβλήτων.

Η παρούσα εργασία αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια.

Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφονται συνοπτικά τα στάδια της οινοποιητικής διαδικασίας, καθώς και τα υγρά απόβλητα που μπορούν να παραχθούν από κάθε στάδιο. Αναφέρονται οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τον όγκο των υγρών αποβλήτων ενός οινοποιείου και εξετάζεται η σύστασή τους, καθώς και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε περίπτωση ανεπαρκούς διαχείρισής τους.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, περιγράφεται η προ-επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων που αποσκοπεί στην απομάκρυνση των στερεών σωμάτων και των σωματιδίων μεγάλου μεγέθους. Οι κυριότερες διαδικασίες είναι η

εσχάρωση, η εξάμμωση, η απομάκρυνση ελαιωδών και λιπαρών ουσιών, καθώς και η μέτρηση και η εξισορρόπηση παροχής και φορτίου.

Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται στη πρωτοβάθμια επεξεργασία, όπου περιλαμβάνει κυρίως το στάδιο της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Η πρωτογενής καθίζηση πραγματοποιείται σε συγκεκριμένες δεξαμενές με καθορισμένα χαρακτηριστικά. Εξηγείται η διαδικασία και ο σχεδιασμός της επίπλευσης των σωματιδίων με πυκνότητα μικρότερη από την πυκνότητα του νερού και δίνονται πληροφορίες για τη χημική κατακρήμνιση ή κροκίδωση. Για παράδειγμα, γίνεται αναφορά στον μηχανισμό και στις αρχές στις οποίες στηρίζεται η χημική κατακρήμνιση, τα στάδια στα οποία διακρίνεται, στους ρύπους στους οποίους στοχεύει και στην αποτελεσματικότητα της.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, γίνεται βιβλιογραφική αναζήτηση των καινοτόμων τάσεων που επικρατούν κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινόποιείων. Εξετάζονται εναλλακτικοί τρόποι που ενισχύουν την κροκίδωση ή/και την καθίζηση στερεών αιωρούμενων ρύπων, όπως η εφαρμογή φυσικών πηκτικών ουσιών και η ηλεκτροκροκίδωση.

Κεφάλαιο 1

Οινοποιητική διαδικασία και υγρά απόβλητα οινοποιείου

1.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Η οινοποίηση είναι μία διαδικασία με ρίζες στην αρχαιότητα. Η καλλιέργεια των σταφυλιών του είδους *Vitis vinifera*, το οποίο θεωρείται το πιο κατάλληλο για οινοποίηση, ξεκίνησε γύρω στο 6000 π.Χ. στην περιοχή του Καυκάσου. Εξαπλώθηκε δυτικά προς την ανατολική Μεσόγειο, περίπου το 2500 π.Χ. και κατάφερε να εξαπλωθεί μέχρι το 400 μ.Χ. και στις βόρειες ευρωπαϊκές χώρες. Αργότερα, κατά τον 16^ο ως τον 19^ο αιώνα μεταφέρθηκε και στην υπόλοιπη υφήλιο, δηλαδή στη Λατινική Αμερική (~1520), στη Νότια Αφρική (~1655), στην Αυστραλία (ως το 1788), Καλιφόρνια και Νέα Ζηλανδία (ως το 1820). Οι περιοχές αυτές δεν αποτέλεσαν απλούς εμπορικούς σταθμούς για την αγορά και την πώληση οίνου, αλλά απέκτησαν τη τεχνογνωσία της παραγωγής σταφυλιών και της οινοποίησης, κυρίως μέσω της μετανάστευσης πληθυσμών που κατείχαν τις αντίστοιχες γνώσεις. Μεταφέρθηκαν και καλλιεργήθηκαν μοσχεύματα αμπέλου, κτίστηκαν οινοποιεία και ξεκίνησε η παραγωγή κρασιού σε νέα εδάφη, αλλά με τις γνώσεις εκατοντάδων ετών (Anderson & Pinilla, 2018).

Σήμερα, λοιπόν, το κρασί αποτελεί μία αγροτική δραστηριότητα με παγκόσμια εμβέλεια. Οι κυριότερες οινοπαραγωγικές χώρες είναι η Ιταλία, η Γαλλία και η Ισπανία, οι οποίες σύμφωνα με στοιχεία του Διεθνούς Οργανισμού Αμπέλου και Οίνου (International Organisation of Vine and Wine – OIV) παράγουν το 47% της συνολικής παραγωγής οίνου. Στην Ασία, η κύρια παραγωγός χώρα είναι η Κίνα, η οποία, όμως, παρουσιάζει συνεχή μείωση τα τελευταία πέντε έτη. Το 2021 η παραγωγή κρασιού από την Κίνα, μειώθηκε κατά 10% συγκριτικά με το 2020, γεγονός που αποδίδεται στη μειωμένη ζήτηση οίνου καθώς και στην παρουσία ορισμένων δύσκολων κλιματικών συνθηκών και τεχνολογικών περιορισμών (OIV, 2022).

Η Ελλάδα βρίσκεται στην 18^η θέση της παγκόσμιας κατάταξης με παραγωγή οίνου 2,4 mhl, που αντιστοιχεί περίπου στο 0,9% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής (OIV, 2022).

Ο συνδυασμός υψηλών οργανικών, αλλά και ανόργανων ενώσεων και η μεταβλητότητα των ροών αποβλήτων –τόσο σε όγκο όσο και σε ποιότητα– καθιστά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του οινοποιείου δύσκολη. Ο κύριος σκοπός μιας διαδικασίας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι να μειώσει την περιεκτικότητα σε οργανική ύλη ή τη βιολογική ζήτηση οξυγόνου για την παραγωγή πιο σταθερών υγρών αποβλήτων και λάσπης. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων μπορεί, επίσης, να μειώσει τα επίπεδα αζώτου και να ενισχύσει την καθίζηση άλλων θρεπτικών συστατικών, όπως ο φώσφορος (SWBC, 2018).

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων μπορεί να περιλαμβάνει ένα μείγμα διαδικασιών, όπως (SWBC, 2018):

- Φυσικές διαδικασίες, όπως σχάρες, κόσκινα, φίλτρα, διαλογή και καθίζηση
- Βιολογικές διαδικασίες, όπως στην περίπτωση όπου χρησιμοποιούνται μικρόβια για την αποσύνθεση οργανικών ουσιών
- Χημικές διαδικασίες, όπως διαδικασίες ρύθμισης του pH

Ένα σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι μια διάταξη βασικών τεχνολογιών επεξεργασίας σε διάφορες ακολουθίες και κατάλληλες επιλογές εξοπλισμού σε κάθε εξάρτημα. Μία βιομηχανία επιλέγει τον μηχανολογικό εξοπλισμό της και τις τεχνικές που θα εφαρμόσει ανάλογα τη δυναμικότητα και την οικονομική ευχέρεια που διαθέτει (SWBC, 2018). Έτσι, οι τεχνολογίες επεξεργασίας που ένα μεγάλο οινοποιείο χρησιμοποιεί, δεν είναι απαραίτητα οι καταλληλότερες και για ένα μικρότερο οινοποιείο, καθώς παρουσιάζουν τεχνική πολυπλοκότητα κατά τη λειτουργία και τη συντήρηση, υψηλό απαιτούμενο αρχικό κεφάλαιο, υψηλό λειτουργικό κόστος και υψηλό κόστος συντήρησης, ενώ τα απόβλητα παρουσιάζουν εξαιρετικά μεταβλητή ροή. Για να δημιουργηθεί ένα αποτελεσματικό σύστημα επεξεργασίας, οι τεχνικές που θα εφαρμοστούν κάθε φορά απαιτείται να υποβληθούν σε περαιτέρω αξιολόγηση, ειδικά αν πρόκειται για ένα μικρό οινοποιείο (Latessa et al., 2023).

Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων διακρίνεται σε πρωτοβάθμια, σε δευτεροβάθμια και σε τριτοβάθμια επεξεργασία (SWBC, 2018):

- Η πρωτοβάθμια επεξεργασία (primary treatment) περιλαμβάνει πρακτικές καθαρισμού, όπως σχάρες, οι οποίες συγκρατούν τα στερεά έξω από το σύστημα αποχέτευσης, απομάκρυνση άμμου και λιπαρών ουσιών, προετοιμασία του ρεύματος των υγρών αποβλήτων για την έναρξη της

επεξεργασία, όπως ρύθμιση pH, εξισορρόπηση παροχής και φορτίου, καθώς και επίπλευση ή /και καθίζηση ώστε να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα στερεά από το ρεύμα αποβλήτων.

- Η δευτεροβάθμια επεξεργασία (secondary treatment) περιλαμβάνει βιολογικές διεργασίες, είτε αναερόβιες είτε αερόβιες, που στοχεύουν κυρίως στη μείωση του οργανικού φορτίου. Μπορεί επίσης να περιλαμβάνει διαύγαση ή αποθήκευση των επεξεργασμένων εκροών για περαιτέρω διαχωρισμό και επεξεργασία στερεών.
- Η τριτοβάθμια επεξεργασία (tertiary treatment) συνίσταται στο τελικό καθαρισμό των υγρών αποβλήτων με την αφαίρεση σωματιδίων και αιωρούμενων στερεών μέσω φυσικών, μηχανικών και χημικών διεργασιών. Θρεπτικά συστατικά όπως το άζωτο και ο φώσφορος μπορούν να αφαιρεθούν μέσω βιολογικής οξειδωσης και ενισχυμένης βιολογικής απομάκρυνσης του φωσφόρου αντίστοιχα. Τριτοβάθμια επεξεργασία μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση της βακτηριακής μόλυνσης. Η επεξεργασία μπορεί να περιλαμβάνει καθίζηση, κροκίδωση, διαύγαση και επίπλευση αέρα. Η τελική διήθηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση των περιπτώσεων απόφραξης στο σύστημα άρδευσης.

1.2 Σύντομη περιγραφή οινοποιητικής διαδικασίας παραγωγή αποβλήτων

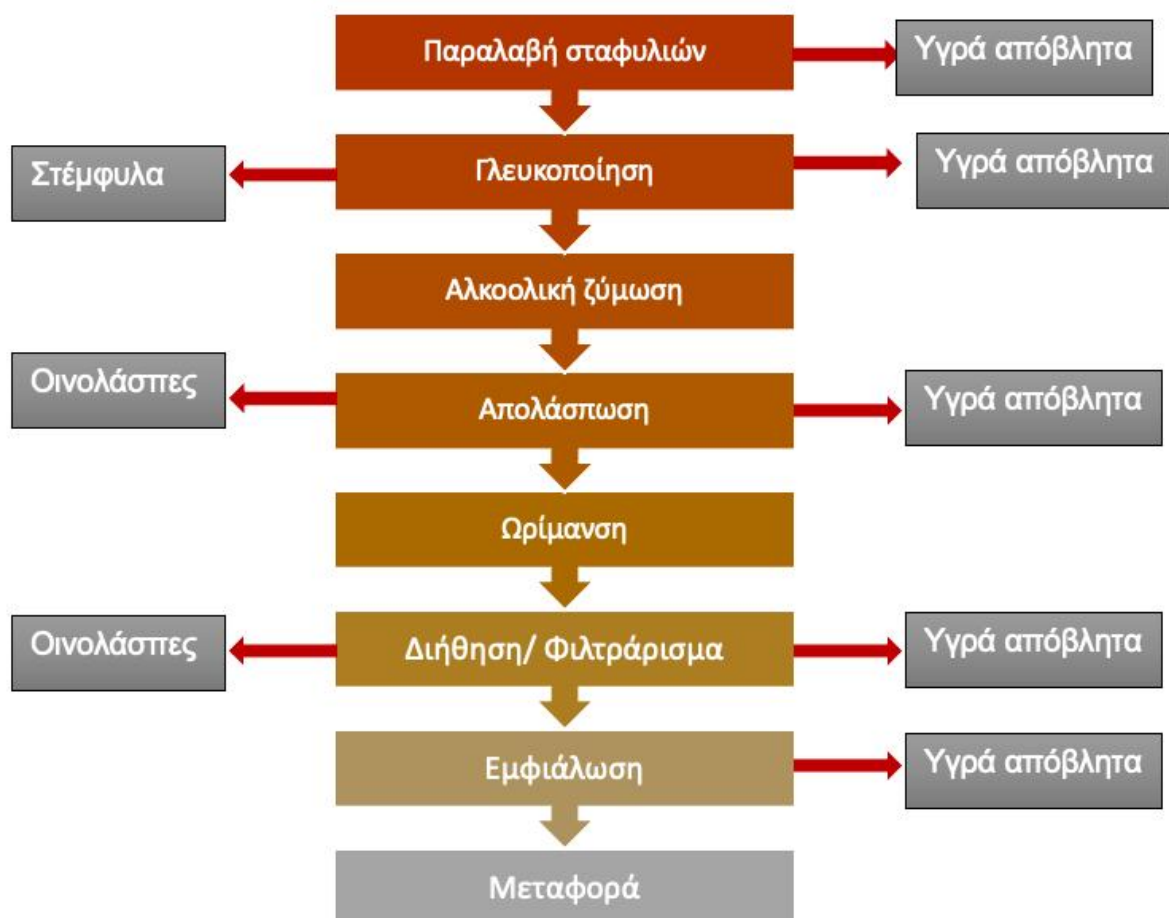
Η παραγωγή κρασιού είναι μία βιοχημική διαδικασία πολλαπλών σταδίων, λειτουργιών μονάδων, συμπεριλαμβανομένης της παραλαβής σταφυλιού, της έκθλιψης και της παραγωγής μούστου, της ζύμωσης, της απολάσπωσης, της αποθήκευσης, της ωρίμανσης και της εμφιάλωσης. Η οινοποίηση είναι εποχιακή με υψηλή δραστηριότητα στην περίοδο συγκομιδής από τις αρχές Σεπτεμβρίου έως τις αρχές Νοεμβρίου στο βόρειο ημισφαίριο ή από τα μέσα Φεβρουαρίου έως τις αρχές Μαρτίου στο νότιο ημισφαίριο. Ακολουθεί μία περίοδο ηπιότερης δραστηριότητας, όπου πραγματοποιούνται απολασπώσεις, τρυγική σταθεροποίηση και μεταγγίσεις, ενώ το υπόλοιπο έτος η δραστηριότητα είναι μειωμένη, οπότε παράγονται και λιγότερα υγρά απόβλητα (Lofrano & Meric, 2015). Συνοπτικά, τα κυριότερα στάδια της διαδικασίας παραγωγής ενός οίνου είναι τα ακόλουθα (Vlyssides et al., 2005):

1. Παραλαβή σταφυλιών: Πραγματοποιείται για σχεδόν 15 εργάσιμες ημέρες, συνήθως μεταξύ του τέλους Αυγούστου έως τις αρχές Οκτωβρίου. Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα
2. από αυτό το στάδιο προέρχονται κυρίως από το πλύσιμο του μηχανολογικού εξοπλισμού, όπως πιεστήριο, αντλίες, δεξαμενές και των δαπέδων του οινοποιείου.
3. Γλυκοποίηση: Τα σταφύλια συμπιέζονται με τη βοήθεια ασυνεχών ή συνεχών πιεστηρίων και παράγουν το γλεύκος και τα στερεά υπολείμματα. Η παραγόμενη ποσότητα γλεύκους είναι περίπου 80 l/100 kg σταφυλιού. Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα από αυτό το στάδιο προέρχονται από το πλύσιμο των μηχανημάτων (πιεστήριο, αντλίες), το πλύσιμο της αίθουσας παραγωγής του γλεύκους, την απώλεια γλεύκους λόγω μεταφοράς του στις δεξαμενές ζύμωσης καθώς και την πρόπλυση των δεξαμενών ζύμωσης. Η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται για το πλύσιμο των δεξαμενών είτε είναι ζύμωσης είτε αποθήκευσης, εξαρτάται από το μέγεθός τους.
4. Ζύμωση: Ο μούστος μεταφέρεται στα δοχεία ή δεξαμενές ζύμωσης, τα οποία γεμίζουν ως 80% περίπου του συνολικού όγκου τους. Πρόκειται για μία διαδικασία και διαρκεί περίπου 15 ημέρες για κάθε δεξαμενή. Από αυτό το στάδιο, δεν παράγονται υγρά απόβλητα.
5. Απολάσπωση - μεταγγίσεις: Η διαδικασία της απολάσπωσης πραγματοποιείται μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης. Ο οίνος διαχωρίζεται από τις παραγόμενες οινολάσπες και τροφοδοτείται με αντλίες σε άδειες δεξαμενές που γεμίζουν 100%. Μπορούν να ακολουθήσουν διαδικασίες σταθεροποίησης και νέες μεταγγίσεις. Οι οινολάσπες αποτελούν περίπου το 5% του συνολικού όγκου του κρασιού και μπορούν να υποβληθούν σε περαιτέρω επεξεργασία, όπως για την παραγωγή αιθυλικής αλκοόλης γεωργικής προέλευσης, για την παραγωγή τσίπουρου ή για την ανάκτηση ενός ή περισσότερων χρήσιμων συστατικών, όπως τρυγικό οξύ ή μαννοπρωτεϊνών. Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα από αυτό το στάδιο προέρχονται από το πλύσιμο των δεξαμενών, από την πρόπλυση των δεξαμενών σταθεροποίησης, από τον καθαρισμό των αντλιών μεταφοράς, από το πλύσιμο του χώρου παραγωγής καθώς και από απώλειες κατά τη μετάγγιση του οίνου.
6. Ωρίμανση – παραμονή στις δεξαμενές: Πραγματοποιείται στις δεξαμενές και διαρκεί περίπου 15 ημέρες για κάθε δεξαμενή από την ημέρα

που γεμίζει 100% με μεταγγισμένο κρασί. Κατά τη διάρκεια που το κρασί παραμένει στη δεξαμενή σε ηρεμία, δεν παράγονται υγρά απόβλητα.

7. Διήθηση: Ο παραγόμενος οίνος φιλτράρεται για να απομακρυνθούν για να βελτιωθεί η ποιότητά του, όπως μέσω φίλτρων γης διατόμων και μεταγγίζεται σε άδειες δεξαμενές. Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα αυτού του σταδίου προέρχονται από το πλύσιμο των δεξαμενών, από την πρόπλυση των νέων δεξαμενών, από τον καθαρισμό των φίλτρων, από την αντλία μεταφοράς, από το πλύσιμο του χώρου καθώς και από τις πιθανές απώλειες οίνου κατά τη διάρκεια μεταφορά του.

8. Εμφιάλωση και μεταφορά: Το παραγόμενο κρασί πωλείται είτε χύμα είτε εμφιαλωμένο. Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα μπορούν να προέρχονται από το πλύσιμο των δεξαμενών, το πλύσιμο της αντλίας μεταφοράς και το πλύσιμο του συσκευαστηρίου.



Εικόνα 1: Παραγωγή αποβλήτων κατά την οινοποιητική διαδικασία

Πηγή: Vlyssides et al., 2005

1.3 Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται ο όγκος υγρών αποβλήτων οينوποιείου

Ο όγκος των υγρών αποβλήτων του οينوποιείου προς επεξεργασία, και ο χρόνος παραγωγής τους, σχετίζονται με τον όγκο των σταφυλιών που συνθλίβονται ή/και την ποσότητα του παρασκευαζόμενου οίνου, καθώς και τη διάρκεια του τρύγου (GWRDC, 2011).

- Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα των σταφυλιών που οδηγούνται σε σύνθλιψη ή όσο περισσότερο κρασί γίνεται, τόσο μεγαλύτερος είναι ο όγκος των υγρών αποβλήτων.

- Όσο περισσότερο διαρκεί ο τρύγος, τόσο μεγαλύτερη είναι η περίοδος κατά την οποία παράγονται μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων. Στο βόρειο ημισφαίριο, η εποχή του τρύγου και των κυριότερων οينوποιητικών διεργασιών, όπου κορυφώνεται και η παραγωγή υγρών αποβλήτων, είναι συνήθως από αρχές Σεπτεμβρίου ως τον Νοέμβριο (Latessa et al., 2023)

Ο σχεδιασμός των μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων πρέπει ένα λαμβάνει υπόψη τους όγκους και τα φορτία αιχμής (GWRDC, 2011).

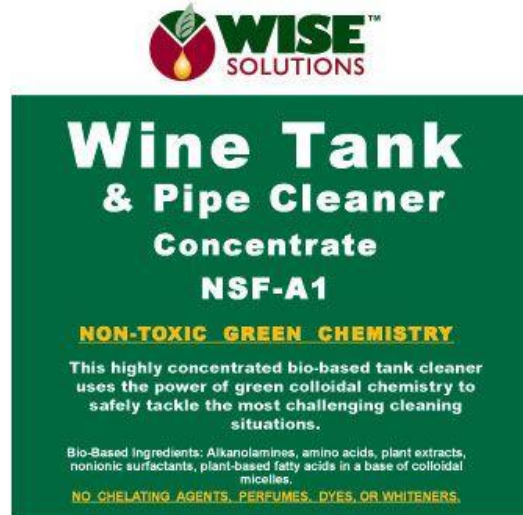
Τα υγρά απόβλητα που παράγονται από τον καθαρισμό του χώρου ή του εξοπλισμού είναι συγκριτικά πολύ περισσότερα από τα υπόλοιπα υγρά απόβλητα. Υπολογίζεται ότι μπορεί να αντιστοιχούν ακόμη και στο 76% της συνολικής ποσότητας των υγρών αποβλήτων (SWBC, 2018). Η κύρια χρήση του νερού είναι για τον καθαρισμό και το πλύσιμο δαπέδων, εξοπλισμού, δεξαμενών, βαρελιών και γραμμών μεταφοράς (GWRDC, 2011). Αποτελούν τον κυριότερο παράγοντα παραγωγής υγρών αποβλήτων, καθώς παράγονται σε κάθε στάδιο επεξεργασίας κατά την παραγωγή οίνου (SWBC, 2018).

Τα υγρά απόβλητα λόγω καθαρισμού μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το καθαριστικό που χρησιμοποιήθηκε, ως καυστικά (caustic), όξινα (acidic) και νερά έκπλυσης (rinsewater). Έτσι, για παράδειγμα (SWBC, 2018):

- Τα καυστικά καθαριστικά χρησιμοποιούνται συνήθως για τη διάλυση στερεών εναποθέσεων τρυγικού, χρωστικών, ταννινών και πρωτεϊνών.
- Όξινα καθαριστικά, όπως αραιά διαλύματα κιτρικού και/ή τρυγικού οξέος χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των καυστικών υπολειμμάτων.

- Μετά το πλύσιμο με καυστικό/κιτρικό, χρησιμοποιείται νερό για να ξεπλυθούν τα ίχνη των καθαριστικών.

Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι μπορεί να γίνει χρήση καθαριστικών μιας διαδικασίας, μη καυστικών (εικόνα 2) (SWBC, 2018).



Εικόνα 2: Ετικέτα από μη καυστικό καθαριστικό γενικής χρήσης. Σύμφωνα με την εταιρεία παραγωγής αποτελεί μία εξαιρετικά αποτελεσματική και οικονομική πράσινη εναλλακτική λύση για τους κινδύνους για την υγεία και τους οικολογικούς κινδύνους των καυστικών προϊόντων όπως το φωσφορικό τρινάτριο και το υδροξείδιο του νατρίου

Πηγή: <https://www.wisesolutions.net/wine-tank-cask-and-pipe-cleaning-solution-129.html>

Διεργασίες που σχετίζονται με τη διαύγαση και τη σταθεροποίηση του κρασιού μπορεί επίσης να παράγουν υγρά απόβλητα. Αυτό περιλαμβάνει την αναγέννηση των φίλτρων τυμπάνου γης διατόμων (earth drum filters) και των στηλών ανταλλαγής ιόντων, καθώς και τη χρήση πύργων ψύξης με εξάτμιση (SWBC, 2018).

Σημαντική ποσότητα νερού απαιτείται επίσης στις γραμμές εμφιάλωσης για καθαρισμό και σε αντλίες κενού. Σε πολλά οινοποιεία, τα όμβρια ύδατα κατευθύνονται επίσης σε συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (GWRDC, 2011).

1.4 Σύσταση υγρών αποβλήτων

Η παραγωγή κρασιού οδηγεί στην παραγωγή μεγάλης ποσότητας υγρών αποβλήτων, εκ των οποίων ένα σημαντικό μέρος χαρακτηρίζεται ως υγρά απόβλητα με υψηλή αντοχή, γεγονός που συνεπάγεται ότι είναι δύσκολη η διαχείρισή τους,

καθώς έχουν τιμές βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) συχνά μεγαλύτερες από 7.000 mg/L, με ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) περισσότερα από 3.000 mg/L. Τα χαρακτηριστικά ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα με την εποχή του έτους και την περίοδο εργασίας (τρύγος, αποθήκευση, εμφιάλωση), τις τεχνολογίες παραγωγής που υιοθετούνται, το είδος του παραγόμενου οίνου, όπως ερυθρός, λευκός ή ειδικός οίνος, την κλίμακα του οινοποιείου, τα χρησιμοποιούμενα χημικά καθαριστικά. Υπολογίζεται ότι παράγονται 1–4 λίτρα υγρών αποβλήτων για κάθε λίτρο κρασιού που παράγεται (Lofrano & Meric; 2015, SWBC, 2018; Latessa et al., 2023). Ο όγκος των υγρών αποβλήτων υπολογίζεται ότι μπορεί να φθάσει ακόμη και τα 5.000 l με 10.000 ανά 1.000 τόνους σταφύλι που οδηγούνται για οινοποίηση. Έτσι, μερικές τυπικές ποσότητες αποβλήτων οινοποιείων είναι:

- μικρά οινοποιεία με έως και 5.000 kg σταφυλιών ανά εσοδεία δίνουν περίπου 1.000–9.000 L υγρών αποβλήτων ετησίως
- τα μεσαία οινοποιεία (5.000–20.000 kg σταφυλιών ανά εσοδεία) παράγουν 5.000–100.000 L υγρά απόβλητα.
- τα μεγάλα οινοποιεία (πάνω από 20.000 kg σταφυλιών ανά εσοδεία) δίνουν 40.000–240.000 L υγρά απόβλητα

(Kyzas et al., 2016)

Τα χαρακτηριστικά τους ποικίλλουν πολύ μεταξύ της περιόδου συγκομιδής και οινοποίησης και της υπόλοιπης περιόδου. Τα υγρά απόβλητα που παράγονται κατά τη διάρκεια του τρύγου αναφέρθηκε ότι παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές συνολικού βιολογικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), θρεπτικών συστατικών, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και τοξικότητα. Συνήθως, είναι πιο όξινα συγκριτικά με την περίοδο που δεν υπάρχει τρύγος. Το χαμηλό pH (3–6) των υγρών αποβλήτων κατά τη περίοδο αυτή μπορεί εν μέρει να αποδοθεί στην παρουσία οργανικών οξέων ενώ το υψηλό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) οφείλεται στην αιθανόλη, τα σάκχαρα και τις πολυφαινόλες (Lofrano & Meric, 2015). Οι Borjes & Sire (2010), παρατήρησαν ότι οι οινοποιήσεις που πραγματοποιούνται μόνο παρουσία υγρής φάσης (γλεύκος), όπως η λευκή, η ροζέ και η θερμοοινοποίηση παράγουν υγρά απόβλητα πλούσια σε σάκχαρα (~ 70% COD), κατά την επεξεργασία του γλεύκους. Αντίθετα, οι οινοποιήσεις που πραγματοποιούνται με την παρουσία στερεάς φάσης (στέμφυλα), όπως η ερυθρή οινοποίηση, παράγουν υγρά απόβλητα που χαρακτηρίζονται από

υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης ($\leq 75\%$ COD), ιδίως κατά το στάδιο όπου διαχωρίζονται τα στέμφυλα από το εν ζυμώσει γλεύκος (Bories & Sire, 2010).

Από την άλλη πλευρά, το ρεύμα των υγρών αποβλήτων είναι γενικά αλκαλικό και αλατούχο κατά τις μη τρύγου εποχές ($\text{pH} \approx 11$) (Lofrano & Meric, 2015).

Οι Jourjon et. al. (2005) μελέτησαν τη μικροβιολογική σύσταση των υγρών αποβλήτων οινοποιείων που εφαρμόζουν διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας. Ανέφεραν ότι παρατηρήθηκε πως το φορτίο των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων σε μικροοργανισμούς κυμαινόταν από 10^5 έως 10^8 UFC/ml. Η σύνθεση της χλωρίδας εξαρτιόταν επίσης πολύ από την περίοδο του έτους και επομένως από τις δραστηριότητες του οινοποιείου στο οποίο κυριαρχούσαν τα οξικά και γαλακτικά βακτήρια και οι ζύμες στην αρχή του τρύγου και μειώθηκαν προοδευτικά κατά τη διάρκεια του έτους. Παρατηρήθηκε συσχέτιση μεταξύ της παρουσίας και της ποσότητας συγκεκριμένων μικροοργανισμών και ορισμένων φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως το COD (Jourjon et al., 2005).

Οι Bustamante et al. (2005) συνέλεξαν και μελέτησαν δείγματα υγρών αποβλήτων οινοποιείων και αποστακτηρίων από 21 διαφορετικές ισπανικές βιομηχανίες, με στόχο να μελετήσουν τη σύνθεσή τους. Στην έρευνα συμμετείχαν 8 οινοποιεία και 13 αποστακτήρια. Οι παράμετροι που αναλύθηκαν ήταν η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η πυκνότητα, το οργανικό φορτίο (COD, BOD_5 , TS, TSS, VSS, πολυφαινόλες), καθώς και η περιεκτικότητα σε φώσφορο (P), καθώς και σε Na, K, Ca, Mg, μικροθρεπτικά συστατικά και βαρέα μέταλλα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων παρουσίασαν όξινο pH, εκτός από την περίπτωση όπου είχε χρησιμοποιηθεί αλκαλικό απορρυπαντικό για καθαρισμό του χώρου και των μηχανημάτων, υψηλό οργανικό φορτίο, ενώ περιείχαν πολυφαινόλες, μακροθρεπτικά συστατικά, μικροθρεπτικά συστατικά και βαρέα μέταλλα (Blustamante et al., 2005).

Τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων περιέχουν διάφορους ρύπους όπως σάκχαρα, αιθανόλη, εστέρες, γλυκερίνη, οργανικά οξέα, πολυφαινολικές ενώσεις όπως τανίνες και πολυάριθμο πληθυσμό βακτηρίων και ζυμομυκήτων (Lofrano & Meric, 2015).

Αν και τα κριτήρια για την απόρριψη των υγρών αποβλήτων έχουν αυστηροποιηθεί, δεν έχει συμφωνηθεί ακόμη πια είναι η βέλτιστη πρακτική για τη διαχείριση και επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων. Ακόμη και σήμερα, σε ορισμένες περιπτώσεις, τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων παραμένουν

μη επεξεργασμένα ή μερικώς επεξεργασμένα και συνεχίζουν να απορρίπτονται ακατάλληλα σε υδροβιότοπους ή εκτάσεις γης, επηρεάζοντας τις μικροβιακές κοινότητες και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους (Lofrano & Meric, 2015).

Στον πίνακα 1, παρουσιάζονται ορισμένα από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων όπως μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια διαφορετικών καλλιεργητικών διαστημάτων.

Πίνακας 1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

Χαρακτηριστικό	Λευκοί οίνοι	Ερυθροί οίνοι	Μέσος όρος από υγρά απόβλητα 8 οινοποιείων	Μέσος όρος (n), όπου n= αριθμός οινοποιείων εκτός τρύγου	Μέσος όρος (n), όπου n= αριθμός οινοποιείων κατά τον τρύγο	Οίνος (τρύγος)
	Braz et al, 2010 (τρύγος, Σεπτ.-Οκτ.)	Braz et al, 2010 (τρύγος, Σεπτ.-Οκτ.)	Bustamante et al. (2005)	Johnson & Mehrvar (2020)	Johnson & Mehrvar (2020)	Jorge et al. (2021)
pH	4,25	4,56	5,5	4,76 (75)	4,24 (231)	4,0
TSS (mg/l)	3490	7660		5748 (47)	12379 (170)	2430
COD _{total} (mg O ₂ /l)	31369	38391	49105	55852 (75)	85006 (236)	9432
BOD (mg O ₂ /l)			22,418	3160 (20)	12202 (17)	2611
Ολικές πολυφαινόλες	1,06 (g καφεϊκό ύ οξέος/l)	1,35 (g καφεϊκό ύ οξέος/l)	2,16			123 (mg γαλλικό οξύ/ l)
Θολρότητα (NTU) ¹	319	782				1040
VSS (mg/ml)	2,82	6,36				
P (mg/l)	41	53	35,4	102 (98)	119 (268)	
K (mg/l)	1689	2105	270	781 (36)	1197 (132)	
Ca (mg/L)			545	149 (36)	181 (132)	
Fe (mg/L)			12	31,7 (61)	29,0 (209)	0,05
Mg (mg/L)			36	41,6	53,1	

¹ NTU: μονάδα νεφελομετρικής θολρότητας

				(36)	(132)	
Na (mg/L)			158	199 (36)	175 (132)	

1.5 Σύσταση υγρών αποβλήτων ελληνικών οινοποιείων

Σε έρευνα που πραγματοποίησαν οι Vlyssides et al (2005) σε ελληνικά οινοποιεία και αποστακτήρια, προσδιόρισαν ότι η συνολική παραγωγή υγρών αποβλήτων από ένα οινοποιείο είναι περίπου 1,2 φορές μεγαλύτερη από την παραγωγή κρασιού με BOD₅ 1740 mg/l και 1970 mg/l για λευκό και κόκκινο κρασί αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για COD είναι 3112 mg/l και 3997 mg/l και για τις συνολικές φαινολικές ενώσεις 280 και 1440 mg/l αντίστοιχα. Από αυτά τα αποτελέσματα, αναμένεται ότι η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των λευκών οίνων θα είναι πιο αποτελεσματική από αυτή των ερυθρών οίνων (Vlyssides et al., 2005).

Στον παρακάτω πίνακα 2 παρουσιάζονται οι παράμετροι που μετρήθηκαν σε δείγματα 10 ελληνικών οινοποιείων σε βάθος πενταετίας. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε σε διάφορες χρονικές στιγμές και περιλαμβάνει δείγματα από όλα τα στάδια της οινοποιητικής διαδικασίας.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά των τελικών υγρών αποβλήτων που παράγονται από όλα τα στάδια παραγωγής κρασιού

	Χαρακτηριστικό	Λευκοί οίνοι	Ερυθροί οίνοι
1	pH	6,0	6,2
2.	Ολικά στερεά - Total solids (mg/l)	3900	4100
3.	Total volatile solids (mg/l)	3400	3750
4.	Suspended solids (mg/l)	140	220
5.	Suspended volatile solids (mg/l)	128	200
6.	BOD ₅ at 20 C (mg/l)	1740	1970
7.	COD (mg/l)	3112	3997
8.	Total Kjeldahl nitrogen (mg/l)	67	71

9.	Total phosphorous (mg/l)	7,0	8,5
10	Fats and oils (mg/l)	27	25
11.	Total phenolic compounds (mg/l)	280	1450

Πηγή: Vlyssides et al., 2005

Τον Σεπτέμβριο και τον Δεκέμβριο που είναι απαραίτητο το πλύσιμο των μηχανημάτων, παρατηρούνται τα μεγαλύτερα ποσοστά παραγωγής υγρών αποβλήτων.

Συγκεκριμένα, ο συγκεκριμένος όγκος παραγωγής καθώς και οι συγκεντρώσεις BOD₅ και COD για κάθε στάδιο παραγωγής κρασιού παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Ο όγκος παραγωγής και οι συγκεντρώσεις BOD₅ και COD για κάθε στάδιο παραγωγής του κρασιού

Στάδια οينوποίησης	L υγρών αποβλήτων/ hL αιθανόλης στον οίνο	BOD ₅ (kg/m ³ υγρών αποβλήτων)		COD (kg/m ³ υγρών αποβλήτων)	
		Λευκοί οίνο	Ερυθροί οίνοι	Λευκοί οίνο	Ερυθροί οίνοι
1. Παραλαβή σταφυλιών					
1.1 Πλύσιμο μηχανημάτων	76,75±4,78	2,31±0,12	3,00±0,16	3,89±0,13	5,32±0,30
1.2. Πλύσιμο δαπέδου	56,67±3,56	0,22±0,01	0,19±0,07	0,26±0,004	0,35±0,13
2. Γλευκοποίηση					
2.1 Πλύσιμο δεξαμενών ζύμωσης	23,85±2,18	0,25±0,01	0,18±0,08	0,27±0,004	0,34±0,001
2.2 Πλύσιμο μηχανημάτων	153,50± 8,84	2,34±0,07	2,31±0,21	4,08±0,005	5,27±0,21
2.3 Πλύσιμο δαπέδου	56,67±3,71	0,21±0,01	0,20±0,006	0,26±0,006	0,35±0,005
2.4 Απώλειες γλεύκους	8,33±0,41	19,62±1,02	21,11±0,227	35,82±0,786	43,17±0,897
3. Διαδικασία ζύμωσης					
4. Απολάσπωση/ Μετάγγιση					
4.1 Πλύσιμο δεξαμενών μετά τη ζύμωση	23,85±1,80	0,27±0,02	0,26±0,018	0,035±0,001	0,47±0,128
4.2 Δεξαμένες όπου μεταγγίστηκε ο φρέσκος οίνος	23,85±0,24	0,23±0,01	0,16±0,006	0,26±0,008	0,34±0,004
4.3 Πλύσιμο αντλιών	76,75±0,87	1,96±0,05	2,19±0,032	3,45±0,017	4,15±0,115

μεταφοράς					
4.4 Πλύσιμο δαπέδου	56,67±4,60	0,22±0,01	0,16±0,005	0,27±0,001	0,34±0,008
4.5 Απώλειες οίνου	8,33±0,51	16,31±0,62	17,88±1,27	29,74±1,376	37,19±1,24
5. Διαδικασία ωρίμανσης και σταθεροποίησης					
6. Διήθηση/φιλτράρισμα και μετάγγιση σε νέες δεξαμενές					
6.1 Πλύσιμο των χρησιμοποιημένων δεξαμενών	23,85±0,80	0,21±0,02	0,22±0,003	0,31±0,009	0,41±0,002
6.2 Πλύσιμο των νέων δεξαμενών	23,85±2,25	0,22±0,014	0,16±0,015	0,27±0,001	0,34±0,01
6.3 Πλύσιμο μηχανημάτων	153,5±4,39	1,91±0,17	2,15±0,18	3,21±0,05	4,37±0,089
6.4 Πλύσιμο δαπέδου	56,67±5,46	0,21±0,01	0,17±0,008	0,28±0,011	0,36±0,012
6.5 Απώλειες οίνου	8,33±0,51	16,34±0,94	19,94±1,56	29,84±1,29	38,28±0,54
7. Εμφιάλωση ή/και μεταφορά					
7.1 Πλύσιμο δεξαμενών που χρησιμοποιήθηκαν	23,85±0,68	0,25±0,02	0,19±0,0022	0,31±0,0155	0,41±0,03
7.2 Πλύσιμο μηχανημάτων	76,75±7,12	1,92±0,007	2,07±0,0026	3,35±0,122	4,29±0,17
7.3 Πλύσιμο δαπέδου	56,67±2,45	0,23±0,003	0,15±0,0013	0,27±0,011	0,33±0,008
7.4 Απώλειες οίνου	8,33±0,68	16,38±0,44	18,45±1,192	30,06±0,456	36,80±1,53

Πηγή: Vlyssides et al., 2005

1.6 Διαχείριση και περιβαλλοντικές επιπτώσεις των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων

Διάφορα σχήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων ενός οινοποιείου όπως (Latessa et al., 2023):

- Αποθήκευση στον χώρο του οινοποιείου και επεξεργασία εκτός του χώρου.
- Προεπεξεργασία άμεσα και στον χώρο του οινοποιείου και επεξεργασία εκτός του χώρου.
- Επεξεργασία επιτόπου και διάθεση των αποβλήτων στη περιβάλλον.
- Απλή προεπεξεργασία, η οποία ακολουθείται από άμεση διάθεση στο περιβάλλον.
- Συνεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων ενός οινοποιείου σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων. Πρόκειται για μία τακτική, η οποία

έχει βρεθεί ότι μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα σταθερότητας στην βιολογική επεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων.

Αν η διαχείριση των υγρών αποβλήτων των οينوποιείων είναι ανεπαρκής, η διάθεση τους στο περιβάλλον μπορεί να έχει σημαντικές επιπτώσεις, καθώς ο όγκος τους είναι μεγάλος και, παράλληλα, περιέχουν σημαντικές ποσότητες οργανικών συστατικών. Έτσι, τα οινικά υγρά απόβλητα μπορούν να προκαλέσουν (Ioannou et al., 2015):

- Ρύπανση των υπόγειων υδάτινων πόρων. Τα υγρά απόβλητα των οينوποιείων που διατίθενται στο έδαφος χωρίς να ακολουθείται κατάλληλο πρόγραμμα διαχείρισης, περιέχουν σημαντικές ποσότητες ιόντων, οργανικών και ανόργανων. Τα ιόντα αυτά μπορούν να παρασυρθούν στα κατώτερα στρώματα του εδάφους και να αλλοιώσουν ορισμένα από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υπόγειων υδάτων, όπως είναι το χρώμα, το pH και η ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Ευτροφισμός. Τα ύδατα στα οποία αποβάλλονται τα κακώς επεξεργασμένα απόβλητα, τα οποία μπορεί να είναι ρυάκια, ποταμοί, λίμνες ή υδρότοποι, εμπλουτίζονται σε θρεπτικά συστατικά. Σε σύντομο χρονικό διάστημα το διαλυμένο οξυγόνο καταναλώνεται και η υδρόβια και αμφίβια ζωή κινδυνεύει με ασφυξία.
- Ζημία της χλωρίδας και του μικροβιακού φορτίου του εδάφους. Το χαμηλό pH των υγρών αποβλήτων επηρεάζει την ανάπτυξη των γηγενών φυτών της περιοχής. Η αυξημένη οξύτητα δύναται να οδηγήσει σε μείωση της διαθεσιμότητας των θρεπτικών ουσιών του εδάφους, όπως είναι ο φώσφορος (P) και το ασβέστιο (Ca). Τα φυτά, λοιπόν, χάνουν σταδιακά την ευρωστία τους ενώ το υψηλό οργανικό φορτίο και η αυξημένη συγκέντρωση αλάτων μπορεί να δράσει ανασταλτικά στην ανάπτυξή τους. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που εμφανίζεται επιβραδύνει ή/και αναστέλει την βλάστηση, καθώς δυσκολεύει του σπόρους από το να προσλάβουν νερό.
- Ορισμένες φαινολικές ενώσεις, οι οποίες εξάγονται από τα στέμφυλα και τα γίγαρτα των σταφυλιών και βρίσκονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις στα υγρά μη επεξεργασμένα απόβλητα των οينوποιείων, είναι τοξικές για τους ανθρώπους, τα ζώα και ένα σημαντικό αριθμό μικροοργανισμών. Μπορούν να

προκαλέσουν βλάβη στους διαφόρους οργανισμούς ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

- Δυσσομία.
- Εκπομπή αερίων θερμοκηπίου.

Στον πίνακα 4, παρουσιάζονται οι πηγές και οι πιθανές επιπτώσεις στο περιβάλλον από συγκεκριμένα συστατικά των οινικών υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά αποβλήτων οινοποιείου, δείκτες, δυνητικές πηγές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Χαρακτηριστικά αποβλήτων οινοποιείου	Πηγές	Πιθανές επιπτώσεις
Οργανική ύλη (όπως φαινόλες, ταννίνες, κατεχίνες, πρωτεΐνες, φρουκτόζη, γλυκόζη, γλυκερόλη, αιθανόλη, κιτρικό οξύ,)	-Απώλεια προϊόντος: χυμός, κρασί και οινολάσπη -Υπολείμματα στα φίλτρα -Υπολείμματα σε νερά που χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό -Στερεά που φτάνουν σε αποχετεύσεις , συμπεριλαμβανομένων των φλοιών, των σπόρων κ.λπ.	-Εξάντληση του οξυγόνου του νερού -Πρόκληση ανισορροπίας του οξυγόνου στο έδαφος με αποτέλεσμα την αναποτελεσματική απομάκρυνση οργανικών ρύπων από το έδαφος ή επιπτώσεις στην υγεία των φυτών - Δυσσομία εάν τα απόβλητα αποθηκεύονται σε ανοιχτές λιμνοθάλασσες ή εφαρμόζονται στο έδαφος
Αλκαλικότητα/ Οξύτητα	-Ανταλλαγή ιόντων – όξινο, pH περίπου 2 -Απώλεια προϊόντος – χυμός και κρασί – όξινο, pH 3,5 έως 5,5 -Αλκαλικά/καυστικά καθαριστικά -Ο μικροβιακός μεταβολισμός των οργανικών υποστρωμάτων κατά την αποθήκευση των υγρών αποβλήτων οξινίζει	-Θάνατος υδρόβιων οργανισμών σε ακραίες περιοχές pH -Επηρεάζει τη μικροβιακή δραστηριότητα σε διαδικασίες βιολογικής επεξεργασίας -Επηρεάζει τη διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος και τη διαθεσιμότητα ή/και την τοξικότητα στα νερά

	περαιτέρω τα υγρά απόβλητα	-Επηρεάζει την ανάπτυξη των φυτών
Θρεπτικά συστατικά (N, P, K)	-Απώλεια προϊόντος: χυμός, κρασί και οινολάσπη -Οι πρωτεΐνες που αφαιρούνται από το κρασί για την πρόληψη της θολότητας είναι πηγή αζώτου και σε μικρότερο βαθμό φωσφόρου -Φωσφορικά απορρυπαντικά και φωσφορικό οξύ	-Ευτροφισμός όταν απορρίπτεται στο νερό ή αποθηκεύεται σε λιμνοθάλασσες -Το N ως νιτρικό και τα νιτρώδη μπορεί να είναι τοξικά για τα βρέφη -Τοξικό για τα φυτά σε μεγάλες ποσότητες -Μπορεί να οξινίσει το έδαφος με την πάροδο του χρόνου -Το κάλιο μπορεί να επηρεάσει τη δομή του εδάφους, με αποτέλεσμα τη μειωμένη διήθηση
Αλατότητα	-Αλκαλικά απορρυπαντικά -Απώλεια προϊόντος: χυμός, κρασί και οινολάσπη -Αλατούχα νερά για καθαρισμό Ανταλλαγή ιόντων	-Τοξικό για ορισμένους υδρόβιους οργανισμούς -Επηρεάζει την πρόσληψη νερού από τις καλλιέργειες -Επηρεάζει την ισορροπία των θρεπτικών συστατικών, δηλαδή τα εδάφη και τις καλλιέργειες
Συγκέντρωση νατρίου	-Απορρυπαντικό αλκαλικό -Απώλεια προϊόντος: χυμός, κρασί και οινολάσπη -Αλατούχα υπόγεια ύδατα που χρησιμοποιούνται για καθαρισμό του χώρου	-Επηρεάζει τη δομή του εδάφους, με αποτέλεσμα χαμηλή διήθηση και υδραυλική αγωγιμότητα, κακό αερισμό, σκληρό και πυκνό υπέδαφος -Μπορεί να αυξήσει την ευαισθησία του εδάφους στην υπερχείλιση
Βαρέα μέταλλα (Al, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg)	-Al, Cu, σωληνώσεις και δεξαμενές -συγκόλληση με Pb -ορειχάλκινα εξαρτήματα	Τοξικά για τα φυτά και τα ζώα
Στερεά σωματίδια	-Απώλεια προϊόντος: χυμός, κρασί και οινολάσπη -Υπολείμματα σε απόβλητα καθαρισμού καυστικού/κιτρικού οξέος -Υπολείμματα στα απόβλητα	-Μειώνει το πορώδες του εδάφους, οδηγώντας σε μειωμένη πρόσληψη οξυγόνου -Μπορεί να μειώσει τη μετάδοση του φωτός στο νερό -Μπορεί να πνίξει τον βιότοπο

	<p>φίλτρων DE</p> <p>-Στερεά που φτάνουν στις αποχετεύσεις υγρών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων των φλοιών, των σπόρων κ.λπ</p>	<p>-Οσμή που δημιουργείται από αναερόβια αποσύνθεση</p>
--	---	---

Πηγή: GWRDC, 2011; Kumar et al., 2009

Κεφάλαιο 2

Προ-επεξεργασία υγρών αποβλήτων

2.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Τις τελευταίες δεκαετίες, οι δυσμενείς επιπτώσεις των υγρών και στερεών αποβλήτων στο περιβάλλον έχουν γίνει θέμα μείζονας ανησυχίας για τη βιομηχανία του οίνου, ειδικά για τις αμπελουργικές χώρες. Ως εκ τούτου, πρέπει να γίνεται προσεκτική διαχείρισή τους πριν από την τελική απόρριψη στο περιβάλλον (Lofrano & Meric, 2015).

Ένα σύστημα διαχείρισης αποβλήτων συνηθίζεται να εστιάζει κυρίως σε μεθόδους επεξεργασίας «end-of-pipe», δηλαδή επεξεργασίες που συντελούνται πριν τα απόβλητα απορριφθούν στο περιβάλλον, με σκοπό την επαρκή μείωση των επιβλαβών ουσιών, όπως καύση, ανακύκλωση ή/και χημική επεξεργασία. Οι μέθοδοι, όμως, αυτοί δεν δημιουργούν επαρκή κίνητρα για την ελαχιστοποίηση των παραγόμενων αποβλήτων (Frondelet et al., 2004). Ωστόσο, τα οινοποιεία θα ήταν χρήσιμο, επιπρόσθετα, να λαμβάνουν μέτρα που να έχουν ως στόχο τη μείωση της ποσότητας και του ρυπαντικού φορτίου των υγρών αποβλήτων, κατά τη διάρκεια των οινολογικών εφαρμογών, προκειμένου να αποφευχθούν αποτελεσματικά οι πιθανές δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Για την εκπλήρωση των απαιτήσεων της νομοθεσίας, στις περιπτώσεις όπου η μεταφορά σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων δεν είναι εφικτή, η διαχείριση των υγρών αποβλήτων οινοποιείου έχει γίνει με την κατασκευή σταθμών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για μία μόνο βιομηχανία ή στις πιο οικονομικά ανεπτυγμένες χώρες, για μια ομάδα μικρών οινοποιείων. Ωστόσο, δεν έχει υπάρξει ακόμη γενική συμφωνία για την καταλληλότερη μέθοδο για τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων (Lofrano & Meric, 2015).

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων συνδέεται με την αποτελεσματική λειτουργία του οινοποιείου και το μακροπρόθεσμο κέρδος. Είναι ένα ζήτημα που παρουσιάζει επιχειρηματικό, περιβαλλοντικό αλλά και τεχνικό ενδιαφέρον. Μία βιομηχανική μονάδα που έχει αποτελεσματική και ορθή διαχείριση των υγρών αποβλήτων της, έχει σημαντικά οφέλη, όπως (SWBC, 2018):

- Μειωμένο λειτουργικό κόστος.

- Εξοικονόμηση χρόνου και κόπυ από την εφαρμογή βελτιωμένων διαδικασιών καθαρισμού.
- Καλύτερη απόδοση παραγωγής.
- Μειωμένο κόστος παροχής νερού, τέλη διάθεσης υγρών αποβλήτων ή προσυζήσεις.
- Αποφυγή περιβαλλοντικής βλάβης.
- Βελτιωμένες σχέσεις και φήμη με τους καταναλωτές, την τοπική κοινότητα και τις ρυθμιστικές αρχές.

Επιπλέον, υπάρχει μια αυξανόμενη ζήτηση της αγοράς για βιώσιμη παραγωγή κρασιού και η αποτελεσματική διαχείριση των υδάτινων πόρων και η πρόληψη της ρύπανσης είναι μέρος αυτής της εξίσωσης (SWBC, 2018).

Τα οινοποιεία συχνά έρχονται αντιμέτωπα με ορισμένες δυσάρεστες και αιφνιδιαστικές καταστάσεις που απαιτούν άμεση λύση, όπως είναι η αλλαγή των κανονισμών ή ένα αποτυχημένο σύστημα διαχείρισης θα πρέπει να μπορούν, ενσωματώνοντας νέες στρατηγικές διαχείρισης, να διαχειριστούν τα απρόοπτα. Αυτό επιτρέπει την ελευθερία επιλογής πρακτικών και τεχνολογιών που έχουν το οικονομικό νόημα για την επιχείρηση και την εφαρμογή τους σε μια χρονική περίοδο που είναι διαχειρίσιμη για το οινοποιείο.

Η προκαταρκτική επεξεργασία (preliminary treatment) χρησιμοποιείται για την αφαίρεση των μεγάλων στερεών σωματιδίων και των κόκκων που εισέρχονται σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων από ένα σύστημα αποχέτευσης. Η προκαταρκτική επεξεργασία θα έχει μικρή επίδραση στα παθογόνα στο ρεύμα υγρών αποβλήτων (Oakley, 2018).

2.2 Εσχάρωση ή σχάρισμα

Η διαδικασία με την οποία γίνεται απομάκρυνση επιπλέοντων ή αιωρούμενων χονδροειδών στερεών σε ακατέργαστα υγρά απόβλητα, τα οποία περιλαμβάνουν υφάσματα, χαρτί, πλαστικό, καουτσούκ και φυτική ύλη. Οι σχάρες με ράβδους (bar screens) είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες συσκευές διαλογής, με τυπική απόσταση μεταξύ των ράβδων από 15 έως 25 mm. Οι συνήθεις διαστάσεις των ράβδων ποικίλουν και κυμαίνονται το πλάτος από 5 ως 15 mm και πάχος μεταξύ 24 και 75 mm.

Οι σχάρες με ράβδους συνήθως καθαρίζονται χειροκίνητα σε μικρές εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και μηχανικά σε μεγάλες (Oakley, 2018). Οι σχάρες που καθαρίζονται μηχανικά θεωρούνται κατάλληλες για παροχές αποβλήτων που είναι μεγαλύτερες των 1000 m³/d και τα στερεά που συλλέγονται στην επιφάνεια της σχάρας απομακρύνονται αυτόματα με τη βοήθεια κατάλληλης κτένας .

Οι λεπτές σχάρες πλεονεκτούν σε σύγκριση με τις σχάρες που έχουν μεγαλύτερα διάκενα, καθώς απομακρύνουν τα στερεά πιο αποτελεσματικά. Ωστόσο έχουν υψηλότερο κόστος αγοράς και τείνουν να απαιτούν συχνότερο καθάρισμα ώστε να μην μειώνεται η ροή των αποβλήτων λόγω φραγμού.

2.3 Εξάμμωση ή αμμοσυλλογή

Ο βαρυτικός διαχωρισμός βαρέων μικρών στερεών με ειδικό βάρος μεγαλύτερο από την οργανική ύλη σε αποσύνθεση (π.χ. άμμος, χαλίκι, υπολείμματα χώματος). Οι κόκκοι αφαιρούνται σε αμμοσυλλέκτες, διατάξεις οι οποίες μπορούν να λειτουργήσουν χειροκίνητα σε μικρές εγκαταστάσεις ή μηχανοκίνητα σε μεγαλύτερες εγκαταστάσεις. Η λειτουργία τους μπορεί να βασίζεται εκτός από την επίδραση της βαρύτητας και στην εφαρμογή φυγόκεντρου δύναμης (Oakley, 2018).

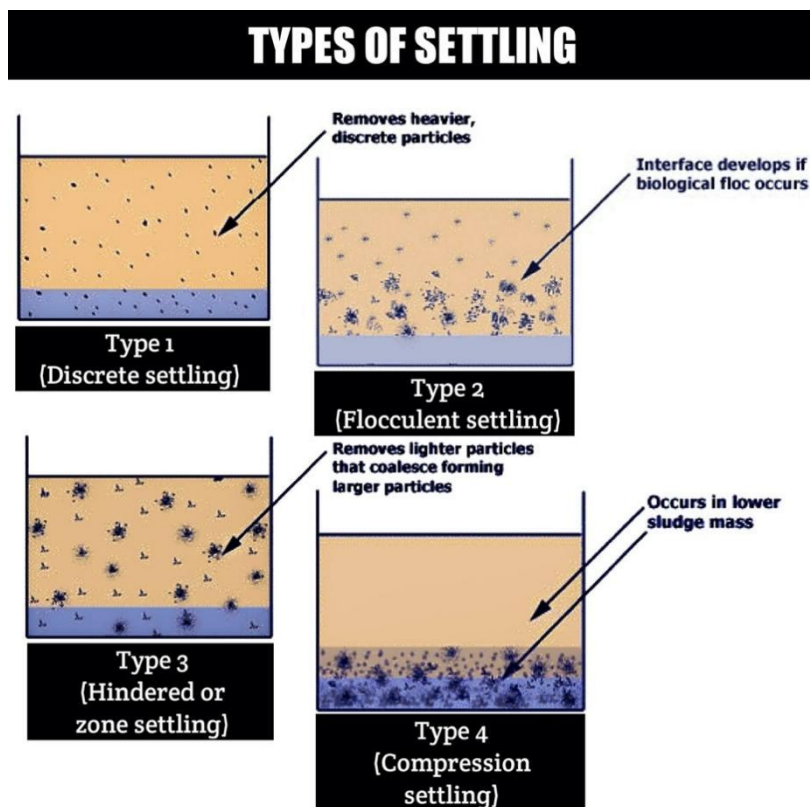
Αν τα στερεά σωματίδια δεν αφαιρεθούν κατά την έναρξη της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων τότε μπορούν να προκαλέσουν βλάβη στον μηχανολογικό εξοπλισμό, όπως στις αντλίες ή στους αναδευτήρες (Oakley, 2018).

Η καθίζηση διακρίνεται σε 4 είδη:

- Καθίζηση διακριτών σωματιδίων (discrete settling ή sedimentation). Στηρίζεται στον διαχωρισμό των αιωρούμενων συστατικών από το υπόλοιπο υγρό με τη βοήθεια της βαρύτητας. Η ταχύτητα καθίζησης ενός σωματίδιο είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση των στερεών σωματιδίων. Η οργανική ύλη συνήθως στα ρέοντα υγρά απόβλητα παραμένει σε εναιώρηση, ωστόσο αν το νερό είναι στάσιμο, ποσότητα από αυτήν καθιζάνει.
- Καθίζηση με συσσωμάτωση – κροκίδωση (flocculent settling). Τα σωματίδια που έχουν πολύ μικρή διάμετρο και είναι αιωρούμενα στα υγρά απόβλητα δεν μπορούν να απομακρυνθούν με απλή καθίζηση. Στην περίπτωση αυτή μπορούν να προστεθούν στα υγρά απόβλητα

πηκτικά (coagulant), δηλαδή χημικές ουσίες που σχηματίζουν ζελατινώδεις κατακρημνίσεις στις οποίες προσκολλώνται ή εγκλείονται τα λεπτά αιωρούμενα σωματίδια και σχηματίζουν συσσωματώματα τα οποία κατακάθονται και απομακρύνονται. Χαρακτηριστικά παραδείγματα πηκτικών συστατικών είναι χλωριούχος σίδηρος, ο θειικός σίδηρος, η στυπτηρία.

- Παρεμποδιζόμενη καθίζηση (hindered ή zone settling). Δημιουργείται ισχυρή συσσωμάτωση που οδηγεί στη δημιουργία ζωνών καθίζησης. Τα σωματίδια δημιουργούν κροκιδώματα ενδιάμεσου εύρους και ενδιάμεσης συγκέντρωσης. Παραμένουν στη θέση τους, και δημιουργούν ζώνες καθίζησης όπου καθιζάνουν ως ενιαίες μονάδες.
- Πύκνωση ή καθίζηση συμπίεσης (compression settling). Τα σωματίδια έχουν υψηλή συγκέντρωση, το ένα είναι σε επαφή με το άλλο και τα κατώτερα ουσιαστικά υποστηρίζουν το βάρος των σωματιδίων των ανώτερων στρωμάτων. Η καθίζηση πραγματοποιείται με συμπίεση των κατώτερων στρωμάτων από τα ανώτερα. Το στρώμα των στερεών συμπυκνώνεται.



Εικόνα 3: Τύποι καθίζησης

2.4 Απομάκρυνση ελαιωδών και λιπαρών ουσιών (λιποσυλλογή)

Τα υγρά απόβλητα συχνά περιέχουν σημαντική ποσότητα λιπαρών συστατικών και θεωρείται απαραίτητο μετά την μονάδα αμμοσυλλογής να ακολουθεί μία μονάδα λιποσυλλογής. Η λιποσυλλογή και η αμμοσυλλογή μπορεί να συντελεστούν ταυτόχρονα στην ίδια μονάδα επεξεργασίας. Συνήθως, οι λιποσυλλέκτες είναι απλές δεξαμενές στις οποίες τα υγρά απόβλητα παραμένουν για 3-5 min. Οι λιπαρές ουσίες έχουν μικρότερη πυκνότητα από τα υπόλοιπα υγρά απόβλητα και ανέρχονται στην επιφάνεια από όπου και συλλέγονται. Η εκροή του αποβλήτου που έχει απαλλαγεί από το λίπος γίνεται συνήθως σε μεγάλο βάθος, κάτω από την επιφάνεια του λίπους

2.5 Μέτρηση και εξισορρόπηση παροχής και φορτίου

Το τελευταίο στάδιο προεπεξεργασίας είναι η εξισορρόπηση της παροχής και του φορτίου, δύο σημαντικά βήματα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων που πραγματοποιούνται σε δεξαμενή εξισορρόπησης. Η εξισορρόπηση παροχής εξασφαλίζει ότι θα πραγματοποιηθεί απόσβεση των υπερβολικών διακυμάνσεων στην παροχή, ώστε τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων να διατηρούνται πιο σταθερά. Η εξισορρόπηση φορτίου πρακτικά είναι η διαδικασία προσαρμογής του pH, η οποία συνήθως πραγματοποιείται με τη βοήθεια αντιδράσεων εξουδετέρωσης (Goel et al., 2005).

2.5.1 Εξισορρόπηση παροχής υγρών αποβλήτων

Στη δεξαμενή συγκεντρώνονται τα υγρά απόβλητα. Η ποσότητα των υγρών αποβλήτων που εισέρχονται παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις, τόσο στην ποσότητα όσο και στη σύνθεση. Ωστόσο, οι μεγάλες διακυμάνσεις μπορεί να επηρεαστεί η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας και να υποβαθμιστούν τα χαρακτηριστικά του τελικού αποβλήτου. Είναι, λοιπόν χρήσιμο η ποσότητα των εξερχομένων υγρών αποβλήτων να παραμένει κατά το δυνατόν σταθερή. Η εξισορρόπηση ροής ή παροχής είναι η διαδικασία μετριασμού των αλλαγών στον ρυθμό ροής. Επιτυγχάνεται μέσω ενός συστήματος το οποίο παρέχει χώρο για

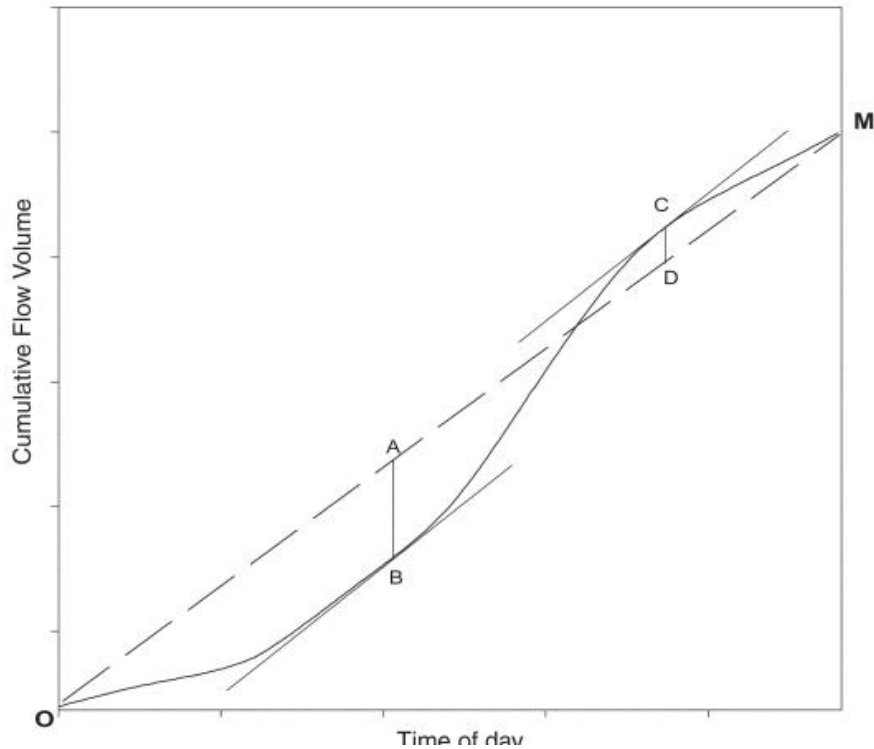
αποθήκευση των υγρών αποβλήτων, όπως λεκάνες εξισορρόπησης (equalization basins) στην αρχή της διαδικασίας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Το σύστημα αυτό συγκρατεί τα υγρά απόβλητα όταν φθάνουν πολύ γρήγορα και παρέχει επιπλέον υγρά απόβλητα στην αντίθετη περίπτωση (Goel et al., 2005).

Αν και ο ρυθμός παροχής αποβλήτων προς τη δεξαμενή παρουσιάζει διακυμάνσεις με προβλέψιμο τρόπο, είναι απαραίτητο η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων να ακολουθεί ένα σταθερό ρυθμό. Προκύπτει, λοιπόν το ερώτημα πόσο μεγάλη δεξαμενή απαιτείται, ώστε να μπορούν να παραμένουν για το απαραίτητο χρονικό διάστημα οι πλεονάζοντες ποσότητες υγρών αποβλήτων και η παροχή προς το υπόλοιπο σύστημα επεξεργασίας να διατηρείται σταθερή. Για τον σωστό σχεδιασμό μίας δεξαμενής εξισορρόπησης πρέπει να υπολογιστεί ο όγκος του αποβλήτου που θα καλείται να διαχειριστεί.

Η διαδικασία υπολογισμού του όγκου εξισορρόπησης μπορεί βασίζεται σε δύο διαφορετικά κριτήρια: είτε στην ημερήσια ποσότητα αποβλήτων που είναι πλεονάζουσα (προσέγγιση ισοζυγίου ροής) είτε στη διακύμανση της μάζας ενός συγκεκριμένου συστατικού, το οποίο πρέπει να παραμένει εντός αποδεκτών ορίων (προσέγγιση ισορροπίας σύνθεσης). Οι παράγοντες που μπορούν να οδηγήσουν στην επιλογή μίας συγκεκριμένης προσέγγισης είναι ο τύπος της ροής, οι διακυμάνσεις που παρουσιάζει η παροχή των υγρών αποβλήτων, η σύσταση των υγρών αποβλήτων. Πιο συχνά, για τον υπολογισμό του όγκου της δεξαμενής εξισορρόπησης επιλέγεται η μέθοδος με κριτήριο το ισοζύγιο ροής (Goel et al., 2005)

Ο όγκος που απαιτείται για τη δεξαμενή εξισορρόπησης με τη μέθοδο ισοζυγίου ροής γίνεται γραφικά, με τη βοήθεια διαγράμματος Rippl,. Στο διάγραμμα αυτό απεικονίζεται ο αθροιστικός όγκος εισροής σε σχέση με την ώρα της ημέρας (εικόνα 4). Όσο πιο γραμμική είναι η καμπύλη του αθροιστικού όγκου ροής τόσο πιο σταθερή είναι η ροή των αποβλήτων. Για να δημιουργηθεί η μέση καμπύλη ροής (απεικονίζεται με διακεκομμένη γραμμή) ενώνεται η αρχή O και το άνω άκρο M της καμπύλης.

Για να υπολογιστεί ο απαιτούμενος όγκος εξισορρόπησης, σχεδιάζονται εφαπτόμενες της καμπύλης αθροιστικού όγκου ροής, δηλαδή ευθείες παράλληλες προς τη μέση ταχύτητα ροή, (εφαπτόμενες ευθείες στα σημεία A, C). Ο όγκος εξισορρόπησης υπολογίζεται από το άθροισμα των αποστάσεων από τα σημεία επαφής με τη μέση καμπύλη ροής (AB + CD). Θα πρέπει να δίνεται προσοχή στην επιλογή των σημείων που φέρονται εφαπτόμενες (Goel et al., 2005)



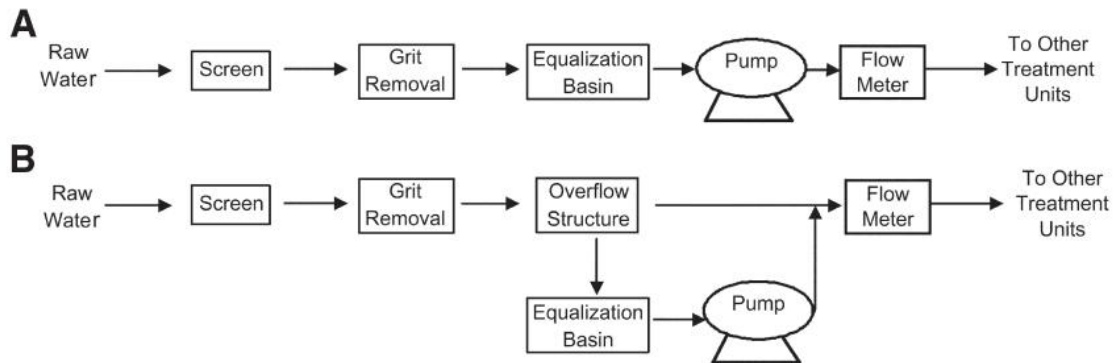
Εικόνα 4: Διάγραμμα όγκου εισροής αποβλήτων σε συνάρτηση με την ώρα της ημέρας

Πηγή: Goel et al., 2005

Στην πράξη, πρακτικά ο όγκος της δεξαμενής διατηρείται 10 έως 20% μεγαλύτερος από τον θεωρητικό όγκο. Αυτός ο πρόσθετος όγκος χρησιμοποιείται ώστε να επιτρέπει τη λειτουργία διατάξεων συνεχούς ανάμειξης ή αερισμού, όπως είναι οι πλωτοί αεριστές. Επίσης, επιτρέπει να παραμένει ελεύθερος χώρος για την υποδοχή αυξημένης παροχής υγρών αποβλήτων και, τέλος, για να προσφέρει ασφάλεια για απρόβλεπτες αλλαγές στη ροή (Manderso, 2018)

Οι δεξαμενές ή λεκάνες εξισορρόπησης μπορεί να είναι είτε εντός είτε εκτός της γραμμής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Στην εικόνα 5, απεικονίζονται οι δύο αυτές τυπικές διατάξεις. Στην διάταξη σε σειρά με την υπόλοιπη γραμμή επεξεργασίας, όλη η ροή των υγρών αποβλήτων διέρχεται από τη δεξαμενή και υποβάλλεται σε εξισορρόπηση. Από εκεί, αντλείται και μεταφέρεται απευθείας στην επόμενη μονάδα επεξεργασίας. Στη δεύτερη διάταξη, όπου η δεξαμενή εξισορρόπησης είναι πλευρικά ή εκτός της γραμμής επεξεργασίας, μόνο η πλεονάζουσα ροή της μέσης ημερήσιας παροχής οδηγείται προς τη δεξαμενή εξισορρόπησης, συνήθως μέσω μιας διάταξης υπερχειλίσσης. Η άντληση από τη

δεξαμενή αυτή πραγματοποιείται όταν απαιτείται αύξηση της παροχής (Goel et al., 2005). Στην πρώτη περίπτωση απαιτείται η χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων χημικών ουσιών, αλλά η εξισορρόπηση είναι βέλτιστη.



Εικόνα 5: Δεξαμενές εξισορρόπησης εντός ή εκτός γραμμή επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Πηγή: Goel et al., 2005

Η δεξαμενή εξισορρόπησης έχει ορθογώνιο σχήμα για να φιλοξενήσει την εγκατάσταση διαχυτών αέρα με πλήρη κάλυψη δαπέδου.

Οι δεξαμενές εξισορρόπησης πρέπει να έχουν σύστημα αερισμού και ανάδευσης. Η ανάμειξη είναι απαραίτητη σε αυτές τις λεκάνες για να διατηρηθούν τα στερεά σε αιώρηση, να αποτραπεί η εναπόθεση και να εξισωθεί το φορτίο στη μονάδα επεξεργασίας. Ο αγωγός παροχής αέρα μεταφέρει πεπιεσμένο αέρα. Αυτό μπορεί να είναι είτε ένας άκαμπτος είτε ένας εύκαμπτος σωλήνας.

2.5.2 Εξισορρόπηση φορτίου υγρών αποβλήτων

Η εξισορρόπηση του φορτίου των υγρών αποβλήτων είναι μία πρακτική που εφαρμόζεται συχνά στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Είναι διαδικασία ρύθμισης του pH με την προσθήκη ενός οξέος ή μιας βάσης, ανάλογα με το pH στόχο και τις απαιτήσεις της διαδικασίας (Goel et al., 2005).

Η εξισορρόπηση φορτίου μπορεί να εφαρμοστεί σε απόβλητα που παρουσιάζουν διαβρωτική δράση ή πριν την πραγματοποίηση ορισμένων διεργασιών επεξεργασίας που εξαρτώνται από το pH, όπως η καθίζηση μετάλλων, η πήξη ή η κατακρήμνιση φωσφόρου. Απαραίτητη είναι, επίσης, η ρύθμιση του pH διαφορετικών βιομηχανικών δραστηριοτήτων με τέτοιο τρόπο ώστε η απόρριψή τους

στο περιβάλλον να μην έχει επιπτώσεις, όπως να εξασφαλίζεται ότι θα προκαλείται η ελάχιστη ζημία σε μέταλλα, σκυρόδεμα ή άλλα υλικά και να εξασφαλίζεται ότι κατά την απόρριψη σε υδάτινο αποδέκτη να μην έχει επιπτώσεις στην υδρόβια ζωή (Goel et al., 2005).

Οι κυριότεροι παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη, πριν την εξισορρόπηση φορτίου είναι:

- Το pH των υγρών αποβλήτων
- Η οξύτητα και η αλκαλικότητα των υγρών αποβλήτων
- Η ρυθμιστική ικανότητα των υγρών αποβλήτων
- Η σκληρότητα των υγρών αποβλήτων

(Goel et al., 2005).

Κεφάλαιο 3

Πρωτοβάθμια επεξεργασία

3.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Η πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι ένας συνδυασμός φυσικών και χημικών μεθόδων επεξεργασίας. Περιλαμβάνουν τη χρήση χημικών μέσων ώστε να μεταβάλλουν τη σταθερότητα των κολλοειδών σωματιδίων και την ακόλουθη καθίζηση ή επίπλευση αυτών, ανάλογα την πυκνότητά τους. Η διαδικασία αυτή μπορεί να επιδράσει σημαντικά στο δυναμικό βιοαποικοδόμησης των οργανικών συστατικών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα των οينوποιείων (Vlotman et al., 2022).

3.2 Πρωτοβάθμια καθίζηση

Η πρωτογενής ή πρωτοβάθμια επεξεργασία (primary treatment) κατά την ονομάζεται η πρωτοβάθμια καθίζηση (primary sedimentation) είναι μια τεχνολογία επεξεργασίας αποβλήτων που αφαιρεί τα αιωρούμενα οργανικά στερεά και το πλεονάζον οργανικό υλικό (που ονομάζεται αφρός - scum) ώστε να μειώσει το φορτίο αιωρούμενων οργανικών στερεών για τις επόμενες διαδικασίες επεξεργασίας. Πρόκειται για μία καθίζηση όπου απομακρύνονται στερεά σωματίδια μεγέθους 0,1 ως 0,001 mm. Κατά τη διαδικασία αυτή πραγματοποιείται καθίζηση των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων κατά 50-70% και μείωση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) κατά 25- 40%.

Η απομάκρυνση των παθογόνων κατά την αρχική επεξεργασία δεν είναι υψηλή. Ως εκ τούτου, η μεταγενέστερη επεξεργασία θα απαιτήσει περαιτέρω τεχνολογίες αφαίρεσης παθογόνων για την τήρηση των οδηγιών απόρριψης ή επαναχρησιμοποίησης. Δεν αναμένεται ότι τα διακριτά παθογόνα και οι οργανισμοί-δείκτες θα αφαιρεθούν με καθίζηση κατά τη διάρκεια της συμβατικής πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Ωστόσο, μπορούν να αφαιρεθούν εν μέρει όταν προσκολληθούν σε σωματίδια. Σε συνηθισμένα συστήματα πρωτοβάθμιας καθίζησης που έχουν σχεδιαστεί και λειτουργούν σωστά, η μείωση όλων των τύπων παθογόνων και δεικτών κοπράνων μπορεί να αναμένεται να είναι μεταξύ 0 και 1 log μονάδες (1-10 φορές). Με χημικά ενισχυμένη πρωτοβάθμια επεξεργασία και προηγμένες

διαδικασίες πρωτογενούς επεξεργασίας, οι οποίες αναφέρονται επίσης ως διαύγαση υψηλού ρυθμού, η μείωση αυγού ελμίνθου μπορεί να είναι 1 έως 3 log (10-1000 φορές) και η αφαίρεση ιών, βακτηρίων και πρωτοζώων μπορεί να είναι από 1 έως 2 log (10-100 φορές). Τα αιωρούμενα στερεά, οι κόκκοι και η ιλύς θα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων μικροοργανισμών και πρέπει να αντιμετωπίζονται με ασφάλεια ή/και να απορρίπτονται για την προστασία της δημόσιας υγείας (Oakley, 2018).

Τα απόβλητα συνήθως απορρίπτονται χωριστά ή σε συνδυασμό με ιλύ/βιοστερεά σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Oakley, 2018).

Πίνακας 5: Συνήθεις διαστάσεις δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης

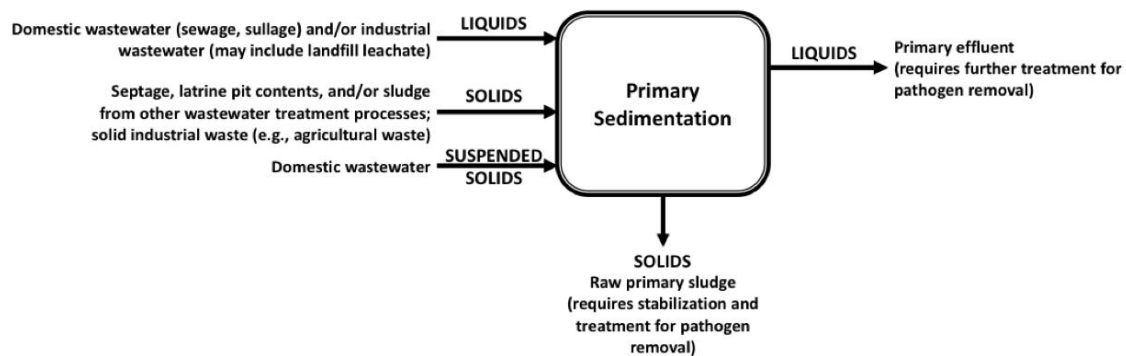
	Εύρος τιμών	Τυπική τιμή
Ορθογωνικές δεξαμενές		
Βάθος	2-6 m	3.5 m
Μήκος	15-100 m	30 m
Πλάτος	3-30 m	10 m
Ταχύτητα ξέστρων	0,5 -1,5 m/min	1 m/min
Κυκλικές δεξαμενές		
Βάθος	3-5 m	4,5 m
Διάμετρος	3-60 m	30 m
Κλίση πυθμένα	50-160 min/m	80 min/m
Ταχύτητα ξέστρων	0,02 -0,05 r.p.m*	0,03 r.p.m*
*r.p.m : revolution per minute (περιστροφές ανά λεπτό)		

Πηγή: Aissa, 2004

3.2.1 Δεξαμενές καθίζησης

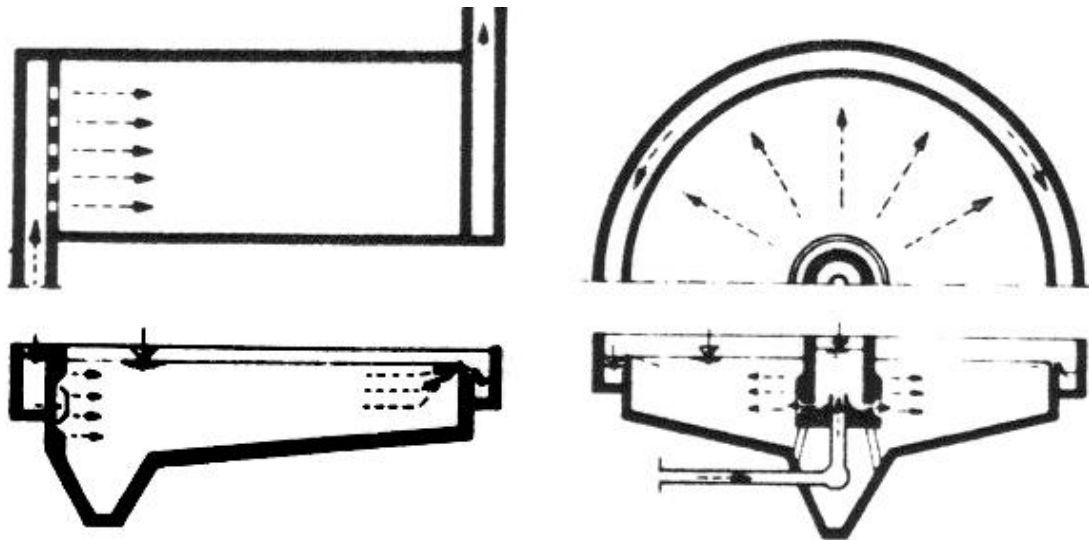
Η πρωτοβάθμια καθίζηση αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της συμβατικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, όπως αναπτύχθηκε ιστορικά και εφαρμόζεται σήμερα. Οι δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης μπορούν να είναι ορθογώνιες ή κυκλικές και τυπικά λειτουργούν με υδραυλικό χρόνο συγκράτησης 1,5-3 ωρών με βάση τη μέση ημερήσια παροχή. Τα καθιζάνοντα πρωτογενή στερεά που

σχηματίζουν την πρωτογενή ιλύ, παρουσιάζουν έντονη αποσύνθεση, πρέπει να απομακρύνονται συνεχώς από τον πυθμένα της δεξαμενής καθίζησης και να σταθεροποιούνται, συνήθως με αναερόβια χώνευση και σπανιότερα με αερόβια χώνευση. Η πρωτοβάθμια ιλύς συνήθως περιέχει 2 έως 5% ολικά στερεά με 60 έως 80% οργανικό περιεχόμενο (Oakley, 2018).



Εικόνα 6: Συνήθεις εισροές και εκροές κατά τη διαδικασία πρωτοβάθμιας καθίζησης
 Πηγή: (Oakley, 2018).

Στις κυκλικές δεξαμενές, η τροφοδοσία γίνεται κεντρικά και τα αιωρούμενα σωματίδια καθιζάνουν στον πυθμένα, ο οποίος για την καλύτερη απομάκρυνση και συλλογή της παραγόμενης ιλύος έχει κλίση και φέρει ξέστρο. Η εκροή γίνεται από την επιφάνεια ακτινωτά μέσω υπερχειλιστή, ενός αυλακιού το οποίο βρίσκεται περιμετρικά της δεξαμενής. Κατά τη λειτουργία των δεξαμενών θεωρείται απαραίτητο να μην παρατηρείται θερμοκρασιακή διαφορά ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία ρευμάτων



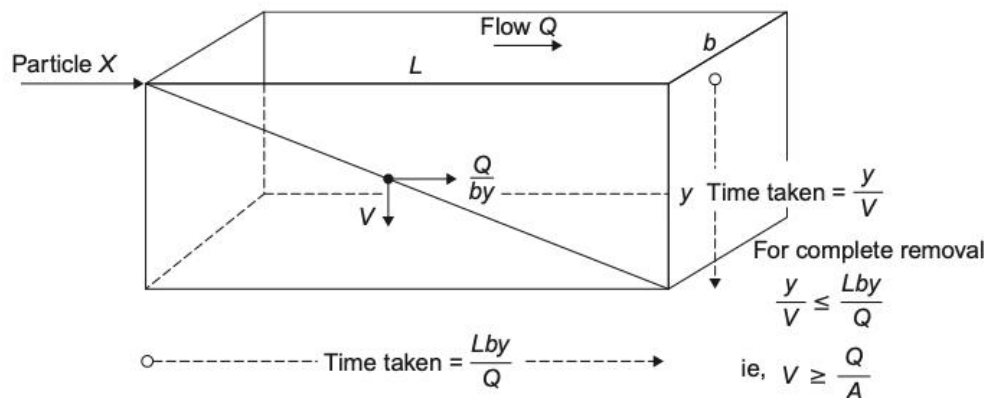
Εικόνα 7: Δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, ορθογώνιες και κυκλικές

Πηγή:

<https://opencourses.auth.gr/modules/document/file.php/OCRS460/Παρουσιάσεις/Εργαστήριο/EE04.pdf>

3.2.2 Σχεδιασμός δεξαμενών

Στην εικόνα 8, διακρίνεται, η παροχή υγρών αποβλήτων, Q , μέσω μιας ορθογώνιας δεξαμενής καθίζησης διαστάσεων L (μήκος), y (βάθος) και b (πλάτος). Ο χρόνος πτώσης (y/V) ενός σωματιδίου λάσπης το οποίο κινείται με κατακόρυφη ταχύτητα πτώσης V από την είσοδο στη δεξαμενή μέχρι τον πυθμένα, ακριβώς πριν το απόβλητο απομακρυνθεί από τη δεξαμενή πρέπει να ισούται με το χρόνο οριζόντιας ροής (Lby/Q). Επομένως $V=Q/A$, όπου $A (=Lb)$ είναι η οριζόντια επιφάνεια της δεξαμενής. Το Q/A είναι γνωστό ως ρυθμός επιφανειακής φόρτισης και εκφράζεται ως $m^3/h.m^2$, m/h ή mm/s (Brandt et al., 2017).



Εικόνα 8: Κίνηση σωματιδίου σε μία ορθογώνια δεξαμενή με ομοιόμορφη κατανομή ροής

Πηγή: Brandt et al., 2017

Σε μια δεξαμενή με ομοιόμορφη κατανομή ροής, όλα τα σωματίδια, που κινούνται με ταχύτητα πτώσης μεγαλύτερη από Q/A , φτάνουν στον πυθμένα πριν απομακρυνθούν από το άκρο εξόδου της δεξαμενής. Τα σωματίδια με ταχύτητα μικρότερη από Q/A απομακρύνονται με την ίδια αναλογία που παρουσιάζει η ταχύτητά τους με τον λόγο Q/A . Για παράδειγμα εάν η ταχύτητα V είναι μόνο το μισό Q/A , τότε μόνο τα μισά σωματίδια που πέφτουν σε αυτήν την ταχύτητα φτάνουν στον πυθμένα. Το Q/A είναι επομένως ένα μέτρο της αποτελεσματικής απομάκρυνσης των σωματιδίων σε οποιαδήποτε δεξαμενή (Brandt et al., 2017).

Για παράδειγμα, σε μια δεξαμενή επιφάνειας 300 m^2 με εισροή $1,2 \text{ m}^3/\text{s}$, $Q/A = 14,4 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$ (4 mm/s) έτσι ώστε, θεωρητικά, όλα τα σωματίδια με V ίση με 4 mm/s ή μεγαλύτερη, αφαιρούνται, 50% από αυτά που έχουν V ίση με 2 mm/s , 25% από αυτά με $V=1 \text{ mm/s}$ και ούτω καθεξής. Επομένως, η απόδοση μιας δεξαμενής είναι ανεξάρτητη από το βάθος και τον χρόνο συγκράτησης. Αυτή η ιδέα είναι η βάση για το σχεδιασμό δεξαμενών οριζόντιας ροής πολλαπλών δίσκων (Brandt et al., 2017).

Προϋπόθεση για να ισχύει η παραπάνω θεωρία είναι ότι τα σωματίδια που πέφτουν δεν εμποδίζουν το ένα το άλλο. Ωστόσο, ήδη από το 1959, σύμφωνα με εργαστηριακά πειράματα με άργιλο και θειικό αργίλιο φάνηκε ότι τα ταχύτερα σωματίδια, καθώς καθιζάνουν έλκουν μερικά από τα πιο αργά, τα οποία και απομακρύνονται με αυτόν τον τρόπο από το εναιώρημα. Αυτό συμβαίνει με τα κροκιδωμένα εναιωρήματα όπου, κατά την καθίζηση, λαμβάνει χώρα συσσωμάτωση των σωματιδίων και έτσι τα σωματίδια καθιζάνουν πολύ πιο γρήγορα. Η απόδοση μιας δεξαμενής στην οποία εμφανίζεται αυτό το φαινόμενο δεν σχετίζεται τόσο με το ρυθμό επιφανειακής φόρτισής της όσο με το χρόνο παραμονής. Αυτά τα ευρήματα σχετίζονται με το στάσιμο νερό. Έτσι, ανάλογα με τη φύση και το μέγεθος των σωματιδίων καθίζησης, το εύρος των μεγεθών, τον βαθμό συγκέντρωσης του εναιωρήματος και την ποσότητα του στροβιλισμού, η απόδοση μιας δεξαμενής καθίζησης μπορεί να σχετίζεται με το ρυθμό επιφανειακής φόρτισης ή με το χρόνο παραμονής ή εν μέρει και με τα δύο (Brandt et al., 2017).

3.3 Επίπλευση

3.3.1 Είδη και διάταξη επίπλευσης

Η επίπλευση είναι μία διαδικασία διαχωρισμού στερεών από τη ροή του υγρού αποβλήτου. Η μέθοδος αυτή απομάκρυνσης των στερεών σωματιδίων βασίζεται στην εισαγωγή φυσαλίδων αερίου στη μάζα του αποβλήτου. Τα στερεά σωματίδια που αιωρούνται στα απόβλητα, προσκολλώνται στις φυσαλίδες και κινούνται αντίθετα από τη βαρύτητα, δηλαδή προς την άνω επιφάνεια των αποβλήτων (Kyzas & Matis, 2018).

Η χρήση αέρα ή αερίων σε διαδικασίες διαχωρισμού, ξεκίνησε να εφαρμόζεται περισσότερο από έναν αιώνα πριν. Στα πρώτα στάδια της εφαρμογής της, το αέριο που δημιουργούσε τις φυσαλίδες, ήταν το προϊόν χημικών αντιδράσεων σε υγρό μέσο. Αργότερα, πραγματοποιήθηκε άμεση εισαγωγή αέρας με διάχυση με τη βοήθεια βυθισμένων σωλήνων ή πορωδών μέσων. Στα υγρά απόβλητα, η διαδικασία του αερισμού εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1882, στην Αγγλία. Ο αερισμός και παραγωγή φυσαλίδων έχει εφαρμοστεί όχι μόνο στην επίπλευση, αλλά και σε άλλες διαδικασίες όπως κατά την οξείδωση ή την αερόβια βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων (Mukandi et al., 2021).

Τρία από τα κυριότερα είδη επίπλευσης είναι:

- Επίπλευση αέρα (αερισμός σε ατμοσφαιρικές συνθήκες)
- Επίπλευση διαλυμένου αέρα (αερισμός υπό πίεση, ακολουθούμενος από πτώση της πίεσης για δημιουργία φυσαλίδων)
- Επίπλευση κενού (αερισμός σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ακολουθούμενος από ελάττωση πίεσης σε συνθήκες κάτω από μία ατμόσφαιρα για δημιουργία φυσαλίδων)
(Kyzas & Matis, 2018)

Η επίπλευση διαλυμένου αέρα θεωρείται πιο αποτελεσματική συγκριτικά με τις υπόλοιπες. Η επίπλευση και η καθίζηση είναι δύο διαφορετικές διαδικασίες που απομακρύνουν σωματίδια διαφορετικής πυκνότητας. Η επίπλευση απομακρύνει τα πιο ελαφριά σωματίδια (Wang et al., 2021).

Οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται για επίπλευση είναι είτε με ανακυκλοφορία είτε χωρίς ανακυκλοφορία.

Η επίπλευση είναι μία τεχνική που έχει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων όπως είναι κατά την επεξεργασία γαλακτοκομικών προϊόντων, κρέατος, ψαριών και πουλερικών και απόβλητα φυτικών ελαίων για την αφαίρεση αιωρούμενων στερεών, λιπών, ελαίων και λίπους από τα υγρά απόβλητά τους. Επίσης, κατά την επίπλευση μπορούν να απομακρυνθούν και διάφορα βιολογικά υλικά, όπως μύκητες, ζυμομύκητες ή μίσχοι σταφυλιών (Kyzas & Matis, 2018)

Η μέθοδος της επίπλευσης εφαρμόζεται και κατά την επεξεργασία του πετρελαίου και φυσικού αερίου, βαρέων ή/και τοξικών μετάλλων, μικροπλαστικών, καθώς και κατά την επεξεργασία θαλάσσιων λυμάτων (Wang et al., 2021).

3.3.2 Σχεδιασμός επίπλευσης

Ο σχεδιασμός της επίπλευσης είναι μία δύσκολη διαδικασία στην οποία πρέπει να ληφθούν υπόψιν ορισμένοι παράμετροι, οι οποίοι σχετίζονται τόσο με τη σύσταση των υγρών αποβλήτων όσο και με τις φυσαλίδες που θα εφαρμοστούν.

Στον πίνακα 6, παρουσιάζονται διάφοροι τύποι συστημάτων επίπλευσης και οι αντίστοιχες διαδικασίες δημιουργίας φυσαλίδων που έχουν εφαρμοστεί, έτσι όπως μελετήθηκαν από τους Rubio et al., (2002) και Kundu & Mishra (2018) και συγκεντρώθηκαν από τους Mukandi et al. (2021). Σε αρκετές περιπτώσεις, οι ερευνητές έχουν προχωρήσει στη δημιουργία παραλλαγών. Οι σχεδιαστές ενός συστήματος επίπλευσης επιλέγουν και προχωρούν σε προσαρμογές ώστε να παράγουν φυσαλίδες επιθυμητών διαστάσεων.

Πίνακας 6: Διάφορα συστήματα επίπλευσης και μέθοδοι δημιουργίας φυσαλίδων

Σύστημα επίπλευσης	Μέθοδος δημιουργίας φυσαλίδων
Ηλεκτρο-επίπλευση (electro flotation)	Χρήση ηλεκτρικού πεδίου ανάμεσα στα ηλεκτρόδια
Επίπλευση διάσπαρτου / επαγόμενου αέρα	Μηχανική ανάδευση ή σύστημα έγχυσης αέρα
Επίπλευση διαλυμένου αέρα	Διάλυση αέρα στο νερό
Επίπλευση ακροφυσίου	Ένα ακροφύσιο αναρρόφησης αερίου

	που μεταφέρει αέρα σε ανακυκλωμένο νερό που εκκενώνεται από τη γραμμή επίπλευσης
Επίπλευση σε στήλη	Χρήση διαφόρων τεχνικών δημιουργίας φυσαλίδων που περιλαμβάνουν διέλευση μέσω πορωδών μέσων, στατική ή μηχανική επαφή διάτμησης και εκτόξευση
Φυγόκεντρη επίπλευση	Δημιουργία φυσαλίδων μέσω της αναρρόφησης αέρα από στατικούς αναμικτήρες/μπεκ
Επίπλευση jet	Παγιδεύει αέρα στο υγρό με τη βοήθεια κενού
Επίπλευση αέρα σπηλαίωσης	Σχηματίζονται φυσαλίδες καθώς η πτερωτή γυρίζει

Πηγή: Rubio et al., (2002); Kundu & Mishra (2018)

Ο ρυθμός ανόδου των φυσαλίδων μπορεί να περιγραφεί από τον νόμο του Stokes. Τα σωματίδια που οδηγούνται για επίπλευση υποτίθεται ότι είναι υδρόφοβα.

Η απόδοση της μεθόδου εξαρτάται από το λόγο της παρεχόμενης μάζας αέρα προς τη μάζα στερεών. Κατά τον σχεδιασμό του διαχυτήρα φυσαλίδων, λαμβάνονται υπόψη ορισμένοι παράμετροι που περιλαμβάνουν:

- Την ομοιόμορφη εκκένωση αέρα κατά μήκος του διαχυτήρα, ώστε η κατανομή των φυσαλίδων να κατανέμεται σε όλη τη μάζα του αποβλήτου
- Τη χρήση απλών γεωμετριών για την ελαχιστοποίηση του κόστους κατασκευής και λειτουργίας
- Φροντίδα για την απουσία ή τη χαμηλή ροή αέρα για την πρόληψη της εναπόθεσης σωματιδίων, ενώ συχνά διαθέτει τη δυνατότητα αντίστροφης ροής μπορεί να λειτουργήσει βοηθητικά κατά τις συχνές προκλήσεις καθαρισμού και συντήρησης.

- Φροντίδα ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις που η πιθανή δυσλειτουργία των συμπιεστών που τροφοδοτούν τον πεπιεσμένο αέρα μπορούν να προκαλέσουν στην απόδοση της διαδικασίας. (Mukandi et al., 2021).

3.4 Χημική κατακρήμνιση

Η χημική κατακρήμνιση ή κροκίδωση (coagulation) είναι μία χημική διαδικασία, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορα στάδια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, όπως :

- Για την βελτιστοποίηση της απόδοσης της πρωτοβάθμιας καθίζησης.
- Ως ανεξάρτητο στάδιο φυσικοχημικής επεξεργασίας
- Για απομάκρυνση του φωσφόρου (τριτοβάθμια επεξεργασία)

Σκοπός της χημικής κατακρήμνισης είναι να αυξηθεί η τάση των μικρών σωματιδίων που βρίσκονται μέσα στο υγρό απόβλητο να προσκολληθούν μεταξύ τους και να δημιουργήσουν συσσωματώματα, τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται από τη ροή των αποβλήτων είτε με καθίζηση είτε με αιώρηση. Με βοήθεια της συγκεκριμένης διαδικασίας επιτυγχάνεται η απομάκρυνση μεγαλύτερης ποσότητας αιωρούμενων στερεών σωματιδίων (TSS) και βελτιστοποιείται η απομάκρυνση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) (Rizzo et al., 2010).

Τα κολλοειδή είναι στερεές ουσίες που έχουν διαστάσεις 1nm ως 1μm και είτε για να οδηγηθούν σε καθίζηση είτε σε επίπλευση, πρέπει να προηγηθεί διαδικασία κροκίδωσης. Αν οι διαστάσεις των ουσιών είναι μικρότερες από 1nm τότε πρόκειται για διάλυμα ενώ οι διαστάσεις είναι μεγαλύτερες από 1 μm, τότε καλούνται εναιώρημα (Aragaw & Bogale, 2023). Συνήθως τα κολλοειδή των αποβλήτων είναι αρνητικά φορτισμένα σωματίδια. Η ύπαρξη αρνητικού φορτίου οφείλεται:

- επιλεκτικής προσρόφησης ανιόντων (κυρίως υδροξύλια)
- ιονισμού καρβοξυλομάδων και αμινομάδων πρωτεϊνών
- ισόμορφης αντικατάστασης ιόντων

Η χημική κατακρήμνιση συνίσταται στην υπέρβαση των απωστικών ηλεκτρικών δυνάμεων μεταξύ των κολλοειδών, οδηγώντας τα σε συσσωμάτωση και κροκίδωση, ώστε να βελτιωθεί η καταβύθιση.

Ο μηχανισμός δημιουργία συσσωμάτωσης λόγω των δυνάμεων Van Der Waals, ξεκινάει με τη διαδικασία της αποσταθεροποίησης:

- εξουδετέρωση φορτίου από αντίθετα ιόντα προερχόμενα από π.χ. $Al_2(SO_4)_3$ ή $Fe_2(SO_4)_3$
- ελάττωση δυναμικού με την προσθήκη ηλεκτρολυτών π.χ. NaCl
- προσθήκη οργανικών πολυηλεκτρολυτών που προσροφούν ή γεφυρώνουν τα επιμέρους κολλοειδή σωματίδια
- προσθήκη ιόντων που ελαττώνουν το ηλεκτρικό φορτίο (οξέα ή βάσεις)
- μηχανισμό σαρώσεως (από αδιάλυτα υδροξείδια μετάλλων)

Τυπικά διακρίνονται τρία στάδια στη διεργασία της χημικής κατακρήμνισης

- Πρώτο Στάδιο: Δεξαμενή τυπικού υδραυλικού χρόνου παραμονής 3 min όπου προστίθεται ρυθμιστικός παράγοντας για να ρυθμιστεί το pH
- Δεύτερο Στάδιο: Δεξαμενή τυπικού υδραυλικού χρόνου παραμονής 3 min όπου προστίθεται το θρομβωτικό υλικό και επιτυγχάνεται η πρώτη επαφή κάτω από συνθήκες άρδευσης.
- Τρίτο Στάδιο: Επιτυγχάνεται η κυρίως θρόμβωση

Ο χρόνος παραμονής στη δεξαμενή κυμαίνεται από 10-60 min. Το μείγμα που έχει υποστεί θρόμβωση οδηγείται στη συνέχεια σε δεξαμενή καθίζησης.

Ένας από τους ρύπους που απομακρύνονται κατά τη χημική κατακρήμνιση είναι μέρος των μεταλλικών στοιχείων. Στα υγρά απόβλητα οινόποιείου δεν είναι ασυνήθιστο να μετρώνται συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, ιδιαίτερα ψευδάργυρου και χαλκού, που δεν είναι συμβατές με την απόρριψη στο δημόσιο αποχετευτικό δίκτυο ή στα επιφανειακά ύδατα. Σε έρευνα των Andreottola et al. (2007), η μείωση του Cu και του Zn από τα ακατέργαστα υγρά απόβλητα οινόποιείου διερευνήθηκε σε μια επιτόπια προεπεξεργασία με βάση τη χημική κατακρήμνιση με 2,4,6-τριμερκαπτοτρίαζίνη. Η χημική καθίζηση πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη:

(1) NaOH στην περίπτωση όξινων υγρών αποβλήτων.

(2) 2,4,6-τριμερκαπτοτρίαζίνη σε δόση 0,84 mL TMT (15%) για 1 mg Cu αφαιρέθηκε.

(3) κατιονικό πολυμερές και πολυηλεκτρολύτη

και ακολούθησε τελική καθίζηση. Η προκατεργασία αποδείχθηκε αποτελεσματική για την απομάκρυνση των Cu και Zn με απόδοση μεγαλύτερη από 96% και 77%, αντίστοιχα. Οι μέσες συγκεντρώσεις Cu και Zn 0,041 mg/L και 0,154

mg/L που επιτεύχθηκαν στα υγρά απόβλητα, αποδείχθηκαν συμβατές με τα όρια απόρριψης στη δημόσια αποχέτευση. Στο πλαίσιο της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων, η μέση συγκέντρωση TSS μειώθηκε από 281 σε 28 mgTSS/L (αποτελεσματικότητα 90%), ενώ η αφαίρεση COD ήταν μόλις ίση με 9%, λόγω του γεγονότος ότι το 92% του οινόποιείου τα υγρά απόβλητα ήταν σε διαλυτή μορφή (Andreottola et al., 2007).

Ιδιαίτερη αυξημένη αποτελεσματικότητα στην αφαίρεση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) και της θολερότητας από υγρά απόβλητα λευκής και ερυθρής οινόποιησης επιτεύχθηκε επίσης με την εφαρμογή πήξης/κροκίδωσης σε μελέτη που πραγματοποίησαν οι Braz et al (2010). Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές πηκτικές ενώσεις θειικός σίδηρος II (FeSO_4), θειικό αργίλιο [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], χλωριούχος σίδηρος III (FeCl_3) και υδροξείδιο του ασβεστίου [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Αφού βελτιστοποιήθηκε το pH και η δοσολογία των πηκτικών, παρατηρήθηκε ότι το υδροξείδιο του ασβεστίου [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] και το θειικό αργίλιο [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] πέτυχαν μείωση της θολερότητας και των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) σε ποσοστά 92,6% και 95,4%, αντίστοιχα. Ωστόσο, η απομάκρυνση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) ήταν αναποτελεσματική με αυτή τη διαδικασία, (τιμή εισροής = $31.369 - 38.391 \text{ mg L}^{-1}$) με το ποσοστό μείωσης να είναι χαμηλότερο από 68%. (Braz et al., 2010).

Για να αντιμετωπίσουν αυτό το πρόβλημα, προχώρησαν εναλλακτικά στην αξιολόγηση μίας αερόβιας βιολογικής διεργασίας, η οποία παρουσίαζε χαμηλό οικονομικό κόστος. Η μακροπρόθεσμη αερισμένη αποθήκευση (Long Term aerated storage - LTAS) προηγήθηκε από τη διαδικασία πήξης/κροκίδωσης. Εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικά χρονικά διαστήματα αερισμού ανά (2,4 ώρες/ημέρα και 4,0 ώρες/ημέρα) με σκοπό τον προσδιορισμό του βέλτιστου συνδυασμού κόστους και αποτελεσματικής αφαίρεσης COD. Κατά την μακροπρόθεσμη αερισμένη αποθήκευση (LTAS) μετά από ένα διάστημα 11 εβδομάδων επιτεύχθηκε αποικοδόμηση COD ίση με 75% της αρχικής τιμής για αερισμό διάρκειας 4 ώρες/ημέρα. Στη συνέχεια έγινε εφαρμογή των τεσσάρων πηκτικών μέσων στις πειραματικές συνθήκες που είχαν προσδιορισθεί ως βέλτιστες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το αποτελεσματικότερο πηκτικό συστατικό ήταν το υδροξείδιο του ασβεστίου [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], καθώς μετά τη διαδικασία μακροπρόθεσμης αερισμένης αποθήκευσης (LTAS), η απομάκρυνση έφθασε συνολικά τιμές ίσες με 84,5% για

COD, 96,6% για θολερότητα, 98,7% για πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) και 99,1% για TSS στα υγρά απόβλητα του οινοποιείου (Braz et al., 2010).

Παρατηρείται ότι η χημική πήξη / κροκίδωση είναι μία ιδιαίτερα αποτελεσματική διαδικασία απομάκρυνσης των συστατικών που προκαλούν θολερότητα από τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων .

Κεφάλαιο 4

Καινοτόμες τάσεις στην πρωτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων οινοποιείων

4.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Για την πρωτοβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων είναι διαθέσιμος ένας σημαντικός αριθμός συμβατικών διεργασιών, οι οποίες προσπαθούν να καλύψουν τις ανάγκες της κάθε βιομηχανικής μονάδας και ταυτόχρονα να ικανοποιήσουν τις απαιτούμενες νομοθετικές ρυθμίσεις. Ωστόσο, η αναζήτηση και η ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων επεξεργασίας έχει κριθεί απαραίτητη. Οι εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίας εισάγονται με σκοπό (Ioannou et al, 2015):

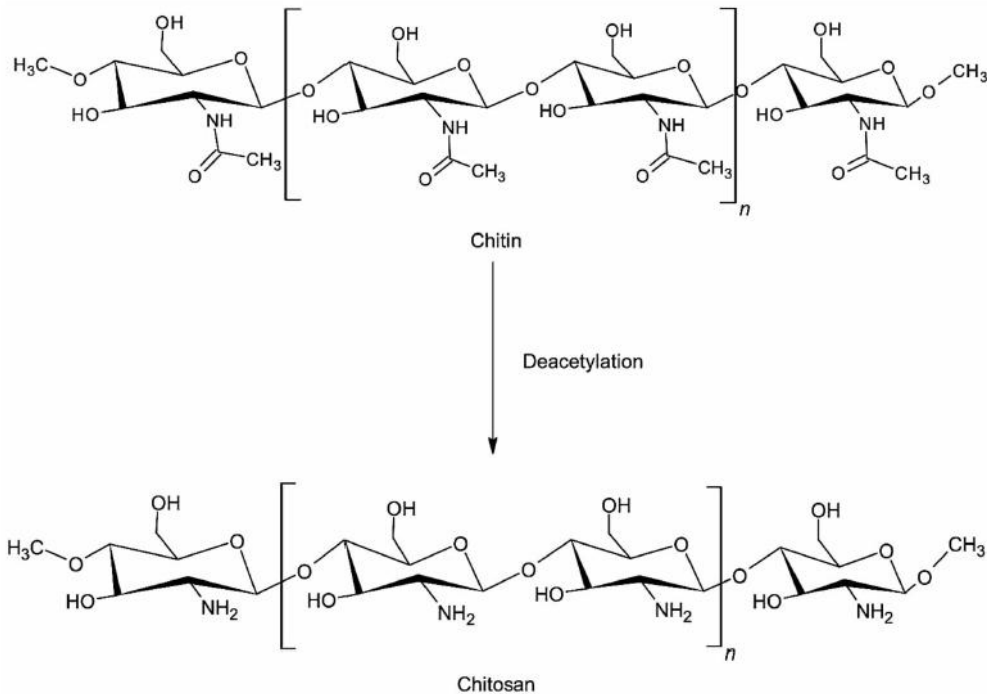
- Τη μεγιστοποίηση της αποτελεσματικότητας και της ευελιξίας της διαχείρισης των αποβλήτων, ώστε να ικανοποιούνται επαρκώς οι απαιτήσεις απόρριψης των υγρών αποβλήτων του οινοποιείου που έχουν τεθεί από τη νομοθεσία,
- Την ελαχιστοποίηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος,
- Την ελαχιστοποίηση του επενδυτικού και λειτουργικού κόστους και τη γρήγορη απόσβεση.

Πολλές από τις εναλλακτικές μεθόδους επεξεργασίας αν και έχουν αποφέρει θετικά αποτελέσματα κατά την εφαρμογή τους σε πιλοτική κλίμακα δεν έχουν εφαρμοστεί εκτεταμένα από τη βιομηχανία.

4.2 Πήξη και κροκίδωση κατά την προεπεξεργασία με φυσικά πηκτικά

Κατά την προ-επεξεργασία των τροφίμων έχει μελετηθεί εναλλακτικά της χημικής κατακρήμνισης, η προσθήκη φυσικών οργανικών πηκτικών, όπως η χιτοζάνη. Η χιτοζάνη (chitosan - CS), ανήκει στους πολυσακχαρίτες (Rizzo et al., 2010). Λαμβάνεται από τη μερική αποακετυλίωση της χιτίνης, η οποία βρίσκεται σε μεγάλη αφθονία στο θαλάσσιο οικοσύστημα και αποτελεί συστατικό του κέλυφους αρκετών καρκινοειδών (γαρίδα, αστακός, καβούρι) και μαλάκιων (κέλυφος στρειδιών) αλλά και στο κυτταρικό τοίχωμα ζυμών και μυκήτων, καθώς και στο εξωτερικό περίβλημα ορισμένων εντόμων (πασχαλίτσα, μεταξοσκώληκας, πεταλούδα). Με τον

όρο αποακετυλίωση νοείται η απομάκρυνση ορισμένων καρβονυλικών ομάδων από το μόριο της χιτίνης, η οποία μπορεί να γίνει με χημικό ή ενζυμικό τρόπο ή με τη βοήθεια των μικροκυμάτων, όπως φαίνεται στην εικόνα 9 (Yadav et al, 2019).



Εικόνα 9: Χημικές δομές χιτίνης και χιτοζάνης
Πηγή: Yadav et al., 2019

Η προ-επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων με πήξη με τη βοήθεια της χιτοζάνης μελετήθηκε από τους Rizzo et al (2010). Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες χιτοζάνης και σε διαφορετικές τιμές pH, με σκοπό να προσδιοριστούν οι συνθήκες εκείνες όπου η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας γίνεται βέλτιστη. Παρατηρήθηκε μείωση των συνολικών αιωρούμενων σωματιδίων (TSS) κατά 80%, της θολότητας κατά 92% και της οργανικής ύλης κατά 73% εκφρασμένο ως προς χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) (αρχική τιμή COD = 1550 mg.L⁻¹). Η βέλτιστη αποτελεσματικότητα της πήξης παρατηρήθηκε για ποσότητα 20 mg.L⁻¹. Η μεταβολή του pH δεν επηρέασε σημαντικά τα αποτελέσματα της πειραματικής πορείας, κατά συνέπεια δεν θεωρείται απαραίτητο κατά την πήξη με χιτοζάνη να χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες για τη ρύθμιση του pH.

Σύμφωνα με τους Ioannou et al., (2015), το γεγονός ότι το pH δεν επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της πήξης είναι μία ένδειξη ότι η δημιουργία των συσσωματωμάτων μπορεί να μην οφείλεται στα φορτία εξουδετέρωσης ή /και στον

μηχανισμό προσροφήσεων, αλλά στην διασωματιδιακή γεφύρωση αντί του φορτίου εξουδετέρωσης (Ioannou et al., 2015).

Μια αποτελεσματική διαδικασία καθίζησης δύο σταδίων με 0,1% οργανο-σεπιόλιθο και 0,1% σεπιόλιθο τροποποιημένο με κρυσταλλικό ιώδες που αλλάζει τις κολλοειδείς ιδιότητες των υγρών αποβλήτων οينوποιείου (εισροή COD = 2120-4940 mg L⁻¹) παρουσιάστηκε στη μελέτη των Rytwo et al. (2011). Μετά το πρώτο βήμα της διαδικασίας καθίζησης, το επιφανειακό φορτίο των υπόλοιπων διεσπαρμένων σωματιδίων μειώθηκε κατά 50%, ενώ μετά το δεύτερο βήμα κατά περαιτέρω 30%. Επιπλέον, σχεδόν πλήρης αφαίρεση TSS (98%) και σημαντική μείωση της θολότητας (44%) επιτεύχθηκε από τη συνδυασμένη διαδικασία, αν και η αφαίρεση COD ήταν χαμηλή και κυμαινόταν μεταξύ 20-40%. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, οι μεγάλες διαφορές μεταξύ TSS και μείωσης θολότητας/COD μπορεί να υποδεικνύουν ότι πολύ μικρά διασκορπισμένα σωματίδια αποτελούσαν σε μεγάλο βαθμό την υπόλοιπη θολότητα και το υπόλοιπο COD πιθανώς αντιπροσώπευε διαλυμένη οργανική ύλη (Ioannou et al., 2015)

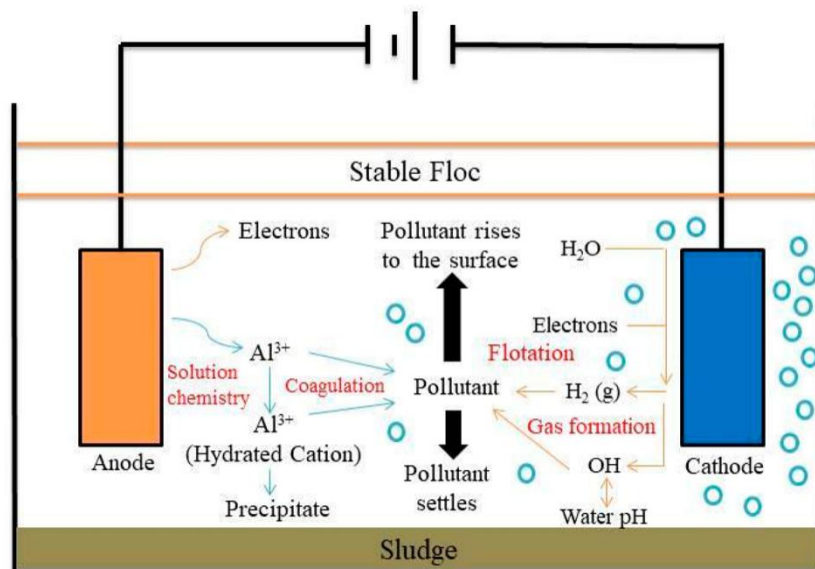
Η χρήση εναλλακτικών πηκτικών έναντι των χημικών, όπως για παράδειγμα βιοπολυμερών (π.χ. χιτοζάνη) μπορεί να είναι αποτελεσματική για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων οينوποιείου, ενώ ταυτόχρονα έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν είναι -τοξικό, μη διαβρωτικό και ασφαλές για τα ζώα και τα φυτά, χωρίς να προκαλεί περιβαλλοντική ρύπανση (Ioannou et al., 2015).

4.3 Ηλεκτροκροκίδωση

Η ηλεκτροκροκίδωση είναι μία διαδικασία με την οποία συνδυάζονται αρχές σχετιζόμενες με την ηλεκτροχημεία και με την κροκίδωση ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνση ρύπων από υγρά απόβλητα, μέσω της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης. Η κροκίδωση επιτρέπει τη δημιουργία συσσωματωμάτων και την καθίζηση των κολλοειδών εναιωρημάτων. Με τη μέθοδο αυτή απομακρύνονται ρύποι που συνεισφέρουν στο βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), με αποτέλεσμα σημειώνεται βελτίωση της βιοαποικοδομησιμότητας των εναπομενόντων υγρών αποβλήτων (Kara et al., 2013).

Η ηλεκτροκροκίδωση χρησιμοποιείται εναλλακτικά της χημικής καθίζησης και για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί απαιτείται η μείωση των ηλεκτροστατικών απώσεων που εμφανίζονται μεταξύ τους τα κολλοειδή σωματίδια. Για να ενισχυθεί

αυτή η μείωση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων προστίθενται ιόντα στο προς επεξεργασία υγρό απόβλητο και εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο αναγκάζει τα φορτισμένα σωματίδια να μετακινηθούν. Δημιουργούνται λοιπόν συσσωματώματα ενώσεων οργανικής φύσεως με άλλα στερεά συστατικά που βρίσκονται στο διάλυμα. Οι άνοδοι είναι κατασκευασμένες από σίδηρο (Fe) ή αργίλιο (Al), οι οποίες οξειδώνονται και σχηματίζουν ζελατινοειδείς ουσίες, συγκεκριμένα υδροξείδιο του σιδήρου $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ και υδροξείδιο του αργιλίου $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, οι οποίοι έχουν καλή προσροφητική ικανότητα και λειτουργούν ως μέσα κροκίδωσης. Οι ρύποι προσροφώνται και τα συσσωματώματα απομακρύνονται είτε με εναπόθεση στο καθοδικό ηλεκτρόδιο είτε με επίπλευση, λόγω παραγωγής αερίου υδρογόνου που παράγεται στην κάθοδο (εικόνα 10) (Kara et al., 2013).



Εικόνα 10: Περιγραφή διαδικασίας ηλεκτροκροκίδωσης σε υγρά απόβλητα

Πηγή: <https://encyclopedia.pub/entry/history/show/50415> [02/02/2013]

Η ηλεκτροκροκίδωση (Electrocoagulation - EC) βρέθηκε ότι είναι μια αποτελεσματική διαδικασία για την αφαίρεση COD (έως 42%, εισερχόμενο COD = 1500-17000 mg L⁻¹) και ολικού φωσφόρου (TP) (89%, εισερχόμενο TP = 13 mg L⁻¹), ενώ παρατηρήθηκε επίσης μια μέτρια μείωση του BOD (28%, εισερχόμενο BOD = 1500-2500 mg L⁻¹), όπως αναφέρεται στη μελέτη των Kirzhner et al. (2008). Η προσθήκη 1 Lmin⁻¹ όζοντος O₃ αύξησε ελαφρώς την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας (από 42 σε 48% αφαίρεση COD), ενώ αντίθετα, η προσθήκη H₂O₂ είχε δυσμενή επίδραση. Προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω η αποτελεσματικότητα της

απομάκρυνσης, εφαρμόστηκε μια διαδικασία δύο σταδίων, όπου στο πρώτο στάδιο τα υγρά απόβλητα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με ηλεκτροκροκίδωση και η προκύπτουσα ροή καθαρίστηκε περαιτέρω σε ένα δεύτερο στάδιο που αποτελείται από υδρόβια φυτά (δηλαδή αλμυρά έλη με βούρλα). Σε αραίωση 1:1 (με γλυκό νερό), 97,5 και 95,6% του BOD αφαιρέθηκαν, μετά από 23 ημέρες επεξεργασίας, με τα επιπλέοντα φυτά *H. umbellate* και *E. crassipes* και αερισμό, αντίστοιχα, ενώ το 98,2% του COD ήταν επίσης αφαιρέθηκε. Η βιωσιμότητα ενός οικονομικού μοντέλου αποδείχθηκε για την περίπτωση εγκατάστασης επεξεργασίας 8000 m³ έτος⁻¹ (EC ακολουθούμενη από υδρόβιες εγκαταστάσεις) και το λειτουργικό κόστος υπολογίστηκε ίσο με 1,8 € m⁻³ επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων οινοποιείου. Το εσωτερικό ποσοστό απόδοσης για αυτό το έργο ήταν 29,5% και ο χρόνος απόσβεσης 4,0 χρόνια, υποδηλώνοντας έτσι τη βιωσιμότητα της διαδικασίας επεξεργασίας (Kirzhner et al., 2008).

Σε μια μελέτη των Kara et al. (2013) διερευνήθηκε η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων οινοποιείου με EC χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια (Al και Fe). Η αποτελεσματικότητα μείωσης του COD (εισροή COD = 25200-28640 mg L⁻¹), το χρώμα (τιμή εισροής = 6500 Pt-Co²) και η θολότητα (τιμή εισροής = 2490 NTU) για τα ηλεκτρόδια Fe και Al βρέθηκε ότι εξαρτώνται από την αρχική pH, εφαρμοσμένη πυκνότητα ρεύματος και χρόνος λειτουργίας. Όταν χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια Fe, οι αποδόσεις μείωσης του COD, του χρώματος και της θολότητας υπολογίστηκαν ως 46,6, 80,3 και 92,3%, αντίστοιχα. ενώ όταν χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια Al, οι αποδόσεις μείωσης βρέθηκαν 48,5% για το COD, 97,2% για το χρώμα και 98,6% για τη θολότητα. Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα, το χρώμα και η θολότητα μπορούν να αφαιρεθούν επιτυχώς με επεξεργασία EC από τα υγρά απόβλητα οινοποιείων, αλλά η συγκέντρωση COD παραμένει πολύ υψηλή για απόρριψη (δηλαδή 13810 και 15200 mg L⁻¹ για τα ηλεκτρόδια Al και Fe, αντίστοιχα) . Επομένως, η διαδικασία EC θα μπορούσε να εφαρμοστεί ως προ- ή μετά την επεξεργασία άλλων τεχνολογιών επεξεργασίας, όπως μια βιολογική επεξεργασία που μπορεί να επιτύχει υψηλότερη μείωση COD (Kara et al., 2013).

Η ηλεκτροκροκίδωση είναι μία μέθοδος που παράγει λάσπη πιο συμπαγή από την χημική καταβύθιση. Απαιτεί απλό εξοπλισμό, είναι εύκολη διαδικασία κατά την εφαρμογή, έχει λιγότερη λάσπη σε σύγκριση με τη χημική πήξη- κροκίδωση και έχει

² Pt-Co: κλίμακα Platinum-Cobalt. Χρωματική κλίμακα που εισήχθη το 1892 από τον χημικό Allen Hazen. Ουσιαστικά μετά το πόσο κίτρινο είναι ένα διάλυμα./

πολλαπλές εφαρμογές στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων, όπως σε βιομηχανίες γάλακτος και γαλακτοκομικών προϊόντων, στην παραγωγή ζυμαρικών, μπισκότων και σφαγείων πουλερικών, σε αποστακτήρια αλλά και σε οينوποιεία (Kara et al., 2013).

Η απόδοση απομάκρυνσης ρύπων υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\% \text{ απομάκρυνση ρύπων} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100$$

όπου

C είναι οι τιμές COD, τιμή χρώματος ή θολότητας επεξεργασμένου υδατικού διαλύματος (mg/L, Pt-Co ή NTU)

C₀ είναι οι αρχικές τιμές των αντίστοιχων μεγεθών (mg/L, Pt-Co ή NTU)

4.3 Τεχνολογία μεμβρανών

Οι συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας αποσκοπούν κυρίως στο να καταστήσουν τα υγρά απόβλητα ασφαλή, ώστε η απόρριψή τους στο περιβάλλον να μην προκαλεί προβλήματα στο οικοσύστημα και στους υδάτινους πόρους. Η τεχνολογία μεμβρανών (membrane technology) είναι μία καινοτόμος διαδικασία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, η οποία αποσκοπεί στη βελτιστοποίηση του αποτελέσματος ώστε τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα να είναι κατάλληλα για επαναχρησιμοποίηση στη βιομηχανία ή για αγροτική εκμετάλλευση (Ezugbe & Rathilal, 2020).

Η τεχνολογία μεμβρανών έχει σημειώσει σημαντική εξέλιξη τις τελευταίες δεκαετίες, καθώς παρουσιάζει ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων. Απαιτεί μικρότερο μέγεθος εξοπλισμού, ενώ, ταυτόχρονα είναι λιγότερο ενεργοβόρα και με χαμηλότερο αρχικό κόστος. Είναι φιλική ως προς το περιβάλλον καθώς δεν απαιτεί τη χρήση χημικών συστατικών (Ezugbe & Rathilal, 2020).

Οι μεμβράνες αποτελούν διαχωριστικά φράγματα μεταξύ δύο φάσεων. Επιλεκτικά επιτρέπουν την κίνηση ορισμένων συστατικών από τη μία φάση στην άλλη ενώ συγκρατούν ορισμένα άλλα. Διακρίνονται ανάλογα τη δομή και τη σύνθεσή τους, σε δύο κατηγορίες:

- Ισοτροπικές μεμβράνες (isotropic membranes). Παρουσιάζουν ομοιομορφία ως προς τη σύνθεση και τη δομή. Οι μικροπορώδεις ισοτροπικές μεμβράνες εφαρμόζονται κυρίως στη διαδικασία της μικροδιήθησης
- Ανισοτροπικές μεμβράνες (anisotropic membranes). Αποτελούνται από διαφορετικά στρώματα τα οποία παρουσιάζουν διαφορετική δομή και σύνθεση. Συνήθως, υπάρχει ένα λεπτό επιλεκτικό στρώμα που υποστηρίζεται από ένα πιο μεγάλο πάχους στρώμα, το οποίο έχει μεγάλη διαπερατότητα. Εφαρμόζονται κυρίως σε διαδικασία αντίστροφης ώσμωσης.
(Ezugbe & Rathilal, 2020).

Για τα υγρά απόβλητα των οينوποιείων έχει μελετηθεί η εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών σε συνδυασμό με συμβατικές μεθόδους, ιδιαίτερα για μικρές βιομηχανικές μονάδες, με αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Οι Petta et al. (2017) πραγματοποίησαν σε πιλοτική κλίμακα ένα κύκλο επεξεργασίας πολλαπλών σταδίων σε υγρά απόβλητα οينوποιείου. Ο κύκλος επεξεργασίας αποτελείται από: έναν αντιδραστήρα ανοδικής κίνησης αναερόβιας λάσπης (Upflow Anaerobic Sludge Blanket – UASB) ως προεπεξεργασία, διαδοχικά με έναν αντιδραστήρα μεμβράνης υπερδιήθησης (Ultrafiltration Membrane Bioreactor - UF-MBR) και χημική καθίζηση με ασβέστη ή χρήση ενεργού άνθρακα. Τα υγρά απόβλητα χαρακτηρίστηκαν ως υψηλής αντοχής με μέση τιμή pH=6,8 και αρχικές τιμές COD, ολικού αζώτου, ολικού φωσφόρου και φαινολών ίσες με 44.600, 254, 604 και 660 mg/l, αντίστοιχα. Ο αντιδραστήρας μεμβράνης υπερδιήθησης οδήγησε σε μείωση του COD κατά 48%, του ολικού αζώτου κατά 67% και των φαινολών κατά 65%. Η μείωση του ολικού φωσφόρου δεν ήταν αποτελεσματική και υποβοηθήθηκε από τη χημική καθίζηση με ασβέστη.

Συμπεράσματα

Τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις στην ποσότητά, αλλά και τη σύστασή τους ανάλογα με το στάδιο της διαδικασίας οινοποίησης, τον τύπο του παραγόμενου οίνου, τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται, το δυναμικό της παραγωγικής μονάδας, το είδος των καθαριστικών που εφαρμόζονται κατά το πλύσιμο των δεξαμενών, των βαρελιών, των μηχανημάτων, αλλά και του χώρου. Χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση οργανικών ενώσεων, όπως σάκχαρα, αλκοόλη, οργανικά οξέα, πολυφαινόλες. Παρουσιάζουν υψηλές τιμές BOD₅ και COD, που μπορεί να υπερβαίνουν τα 7000 mg/L και τα 3000 mg/L.

Σκοπός της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι να απαλλάξει το ρεύμα των υγρών αποβλήτων από τα μεγαλύτερα σε μέγεθος σωματίδια. Με τη βοήθεια της προεπεξεργασίας επιτυγχάνει την απομάκρυνση των πιο χονδροειδών σωματιδίων, καθώς και τη ρύθμιση και ομαλοποίηση του ρυθμού ροής και παροχής των αποβλήτων στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία αποσκοπεί στην αφαίρεση μέρους των οργανικών συστατικών που αιωρούνται στα υγρά απόβλητα, ώστε να διευκολυνθούν οι διαδικασίες επεξεργασίας που ακολουθούν. Στηρίζεται στην δημιουργία συσσωματωμάτων, τα οποία απομακρύνονται είτε με καθίζηση είτε με επίπλευση. Για τη συσσωμάτωση και την κροκίδωση έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα χημικά μέσα ώστε να εξουδετερωθούν οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων και, πιλοτικά ή σε μικρής κλίμακας βιομηχανικές εφαρμογές, έχουν εφαρμοστεί νέες μεθόδους, όπως χρήση φυσικών πηκτικών μέσων, κυρίως στο στάδιο της προεπεξεργασίας και ηλεκτροκροκίδωση, σαν αντικατάσταση της χημικής κατακρήμνισης. Πρόκειται για μεθόδους που δεν χρησιμοποιούν χημικά συστατικά, άρα παρουσιάζουν μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Σημαντικές, επίσης, είναι και οι τεχνικές μεμβράνης οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον, παρουσιάζουν λιγότερο απαιτούμενο εξοπλισμό, απαιτούν μικρότερο αρχικό κεφάλαιο και έχουν μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους. Εφαρμόζονται σε βιομηχανική κλίμακα όλο και πιο εκτεταμένα.

Η επιλογή και η διαδοχή των μεθόδων επεξεργασίας που ένα οινοποιείο επιλέγει να εφαρμόσει, φαίνεται ότι είναι ένα ζήτημα που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η έκταση του οινοποιείου, το παραγωγικό δυναμικό του, το

κόστος, οι απαιτήσεις και η πολιτική που η κάθε βιομηχανία έχει υιοθετήσει απέναντι στο περιβάλλον. Κάθε φορά, οι υπεύθυνοι του οινοποιείου καλούνται να αποφασίσουν πως θα διαχειριστούν τα υγρά απόβλητα ώστε να ικανοποιούνται τουλάχιστον οι νομοθετικές απαιτήσεις.

Θα ήταν χρήσιμο μελλοντικά να εξεταστεί η δυνατότητα τα φυσικά πηκτικά μέσα και η ηλεκτροκροκίδωση να χρησιμοποιηθούν σε μεγαλύτερη κλίμακα. Χρειάζεται μελέτη για την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας τους και έλεγχος των παραμέτρων σύμφωνα με τις οποίες μπορούν να αντικαταστήσουν τη χημική κατακρήμνιση πλήρως. Θα μπορούσε να εξετασθεί αν η χρήση φυσικών πηκτικών μέσων μπορεί να ενισχύσει τη δράση της ηλεκτροκροκίδωσης, αν εφαρμοστούν διαδοχικά. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη ότι η διαχείριση και η επεξεργασία των αποβλήτων αποτελούν απαιτήσεις της σύγχρονης πραγματικότητας, οι έρευνες για την ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων πρωτοβάθμιας επεξεργασίας θα πρέπει να συνεχιστούν και να δοθούν κίνητρα στην επιστημονική κοινότητα από την πολιτεία, τους αρμόδιους φορείς, αλλά και τη βιομηχανία οίνου ώστε αυτή να συνεχίσει αποτελεσματικά το έργο της.

Βιβλιογραφικές αναφορές

Άρθρα περιοδικού

- Andreottola, G., Gadonna, M., Foladori, P., Gatti, G., Lorenzi, F., Nardelli, P.** (2007). Heavy metal removal from winery wastewater in the case of restrictive discharge regulation. *Water Science and Technology*, 56 (2): 111-120
- Aragaw, T.A. & Bogale, F.M.** (2023). Role of coagulation/flocculation as a pretreatment option to reduce colloidal/bio-colloidal fouling in tertiary filtration of tertiary filtration of textile wastewater: A review and future outlooks. *Frontiers in Environmental Science*, 11: 1142227
- Bories, A. & Sire, Y.** (2010). Impacts of Winemaking Methods on Wastewaters and their Treatment. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 31 (1): 38-44
- Braz, R., Pirra, A., Lucas, M.S., Peres, J.A.** (2010). Combination of long term aerated storage and chemical coagulation / flocculation to winery wastewater treatment. *Desalination*, 263 (1-30): 226-232
- Bustamante, M.A., Paredes, C., Moral., R., Moreno-Caselles, J., Perez-Espinoza, A., Perez-Murcia, M.D.** (2005). Uses of winery and distillery effluents in agriculture: characterisation of nutrient and hazardous components. *Water Science and Technology*, 51 (1): 145-151
- Ezugbe, E.O & Rathilal, S.** (2020). Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes (Basel)*, 10 (5): 89
- Ioannou, L.A., Puma, G.L., Fatta-Kassinou, D.** (2015). Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 286: 346-368
- Johnson, M.B. & Mehvar, M.** (2020). Characterising winery wastewater composition to optimize treatment and reuse. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 26 (4): 410-416
- Jorge, N., Texeira, A.R., Matos, C.C., Lucas, M.S., Peres, J.A.** (2021). Combination of Coagulation-Flocculation-Decantation and Ozonation Processes for Winery Wastewater Treatment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18 (16): 8882
- Jourjon, F., Khaldi, S., Reveillere, M., Tribault, C., Poulard, A., Chretien, P., Bednar, J.** (2005). Microbiological characterization of winery effluents: an

- inventory of the sites for different treatment systems. *Water Science and Technology*, 51 (1): 19-26
- Kara, S., Gurbulak, E., Eyvaz, M. & Yuksel, E.** (2013). Treatment of winery wastewater by electroagulation process. *Desalination and Water Treatment*, 51 (28-30): 5421-5429
- Kirzhner, F., Zimmels, Y., Shraiber, Y.** (2008). Combined treatment of highly contaminated winery wastewater. *Separation and Purification Technology*, 63 (1): 38-44
- Kyzas, G.Z., Symeonidou, M.P., Matis, K.A.** (2016). Technologies of winery wastewater treatment: a critical approach. *Desalination and Water Treatment*, 57 (8): 3372-3386
- Kyzas, G.Z. & Matis, K.A.** (2018). Flotation in Water and Wastewater Treatment. *Processes*, 6 (8): 116
- Latessa, S.H., Hanley, L., Tao, W.** (2023). Characteristics and practical treatment technologies of winery wastewater: A review for wastewater management at small wineries. *Journal of Environmental Management*, 342: 118343
- Lofrano, G. & Meric, S.** (2015). A comprehensive approach to winery wastewater treatment: a review of the state-of-the-art. *Desalination and Water Treatment*, 57 (7): 1-18
- Manderso, T.M.** (2018). Determination of the volume of flow equalization basin in wastewater treatment system. *Civil and Environmental Research*, 10 (4): 34-41
- Meena, V.K., Kirodiwal, S., Soni, G., Gocher, Y., Choulhary, M.P.** (2019). Analysis and design of sewage treatment plant at Rajasthan technical university Campus Kota. *International Journal of Technical Innovation in Modern Engineering & Science*, 5 (4): 1204-1212
- Mosse, K.P.M., Patti, A.F., Christen, E.W., Cavagnaro, T.R.** (2011). Review: Winery wastewater quality and treatment options in Australia. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 17 (2): 111-122
- Mukandi, M.R., Basitere, M., Okeleye, B.I., Chidi, B.S., Ntwampe, S.K.O., Thole, A.** (2021). Influence of diffuser design on selected operating variables for wastewater flotation systems: a review. *Water Practice & Technology*, 16 (4): 1049-1066
- Petta, L., De Gisi, S., Casella, P., Farina, R., Notarnicola, M.** (2017). Evaluation of the treatability of a winery distillery (vinasse wastewater) by UASB, anoxic-

- aerobic UF-MBR and chemical precipitation/adsorption. *Journal of Environmental Management*, 201: 177-189
- Saraiva, A., Rodrigues, G., Mamede, H., Silvestre, J., Dias, I., Feliciano, M., De Silva, P.O., Oliveira, M.** (2019). The impact of the winery's wastewater treatment system on the winery water footprint. *Water Science & Technology*, 80 (10): 1823- 1831
- Rizzo, L., Lofrano, G., Belgiorno, V.** (2010). Olive Mill and Winery Wastewaters Pre-Treatment by Coagulation with Chitosan. *Separation Science and Technology*, 45 (16): 2447-2452
- Rytwo, G., Rettig, A., Gonen, Y.** (2011). Organo-sepiolite particles for efficient pretreatment of organic wastewater: Application to winery effluents. *Applied Clay Science*, 51 (3): 390-394
- Rytwo, G., Lavi, R., Rytwo, Y., Monchase, H., Dultz, S., Konig, T.N.** (2013). Clarification of olive mill and winery wastewater by means of clay-polymer nanocomposites. *Science of the Total Environment*, 442: 134-142
- Vlotman, D.E., Key, D., Bladergroen, B.J.** (2022). Technological Advances in Winery Wastewater Treatment: A Comprehensive Review. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 43 (1): 58-80
- Vlyssides, A.G., Barampouti, E.M., Mai, S.** (2005). Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries. *Water Science and Technology*, 51(1): 53-60
- Yadav, M., Goswami, P., Paritosh, K., Kumar, M., Pareek, N., Vivekanand, V.** (2019). Seafood waste: a source for preparation of commercially employable chitin/chitosan materials. *Bioresources and Bioprocessing*, 6 (8): 1-20

Κεφάλαια βιβλίων

- Anderson, K. & Pinilla, V.** (2018). Global Overview. In: *Wine Globalization: A New Comparative History*. Cambridge University Press, New York: 24-54
- Fronde, M., Horbach, J., Rennings, K.** (2004). End-of Pipe or Cleaner Production? An Empirical Comparison of Environmental Innovation Decisions Across OECD Countries, *ZEW Discussion Paper. No. 04-82*. Available online [05/03/2023]: <https://www.econstor.eu/bitstream/10419/24090/1/dp0482.pdf>

- Goel, R.K., Flora, J.R.V., Chen, J.P.** (2005). 2. Flow Equalization and Neutralization. In: Wang, L.K., Hung, Y.-T., Shammas, N.K. (eds). *Physicochemical Treatment Processes*: vol.3. Humana Press. 21-45
- Oakley, S.** (2018). Preliminary Treatment and Primary Sedimentation. In: Rose, J.B. & Jimenez-Cisneros (editors). *Water and Sanitation for the 21st Century: Health and Microbiological Aspects of Excreta and Wastewater Management (Global Water Pathogen Project. Part four. Management of risk from excreta and wastewater)*. Michigan State University, E.Lansing, MI, UNESCO.
- Brandt, M.J., Johnson, M.K., Elphinston, A.J., Ratnayaka, D.D.** (2017). Chapter 8 – Storage, Clarification and Chemical Treatment. In: *Twort's Water Supply* (Seventh Edition): 323-366

Βιβλία

- GWRDC (Grape and Wine Research and Development Corporation).** (2011). *Winery Wastewater Management & Recycling. Operational Guidelines*. Australian Government: 1-78
- Kumar, A., Arienzo, M., Quayle, W., Christen, E., Grocke, S., Fattore, A., Doan, H., Gonzago, D., Zandonna, R., Bartrop, K., Smith, L., Correll, R., Kookana, R.** (2009). *Developing a Systematic Approach to Winery Wastewater Management*. CSIRO. CSL05/02: 1-132
- SWBC (Sustainable Winegrowing British Columbia).** (2018). *Winery Process Wastewater Management Handbook: Best Practices and Technologies*. Available online [25/10/2022]: <https://www.bcwgc.org/sites/default/files/uploads/Wastewater%20Management%20-%20Final%20Digital.pdf>
- Wang, L.K., Wang, M.H.S., Shammas, N.K., Hahn, H.H.** (2021). Physicochemical Treatment Consisting of Chemical Coagulation, Precipitation, Sedimentation and Flotation. In: Wang, L.K., Wang, M.H.S., Hung, Y.T. (eds). *Integrated Natural Resources Research. Handbook of Environmental Engineering*, vol.22., Springer, Cham.: 265-398

Παρουσίαση σε συνέδριο

Aissa, W.A. (2004). Preliminary design and cost estimation of waste water treatment unit. Presented at *Eighth International Water Technology Conference, IWTC8* , Alexandria, Egypt, pp121-139

Δελτία

OIV (International Organisation of Vine and Wine). (2022). State of the world vine and wine sector 2021. Available online [10/10/2022]: https://www.oiv.int/sites/default/files/documents/eng-state-of-the-world-vine-and-wine-sector-april-2022-v6_0.pdf

Δευτερεύουσες πηγές

Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15 (3): 139-155. Cited in: *Water Practice & Technology*, 16 (4): 1049-1066 (2021)

Kundu, P. & Mishra, I.M. (2018). Treatment and reclamation of hydrocarbon-bearing oily wastewater as a hazardous pollutant by different processes and technologies: a state-of-the-art review. *Reviews in Chemical Engineering*, 35: 73-108. Cited in: *Water Practice & Technology*, 16 (4): 1049-1066 (2021)