

# KEMIJSKA / ELEKTROKEMIJSKA OBRADA OTPADNIH VODA OD PRERADE MASLINA

**Dr. sc. Višnja Oreščanin**  
OREŠČANIN j.d.o.o.  
A. Jakšića 30, 10000 Zagreb  
vorescan@gmail.com

**Robert Kollar**  
Napredna energija d.o.o.  
V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

**dr. sc. Karlo Nađ**  
Napredna energija d.o.o.  
V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

U radu je prikazan novi kombinirani pristup u obradi otpadnih voda od prerade maslina trostupanjskom centrifugalnom ekstrakcijom. U cilju uklanjanja organskih/anorganskih onečišćivala iz otpadne vode ispod graničnih vrijednosti propisanih za ispušt u okoliš testirane su i optimizirane tri kemijske metode (oksidacija ozonom, oksidacija ozonom + koagulacija pomoću  $\text{FeCl}_3$ , oksidacija ozonom + taloženje pomoću  $\text{CaO}$ ) u svrhu predobrade i tri elektrokemijske metode (elektrooksidacija, elektoredukcija i elektrokoagulacija) u svrhu glavne obrade. Otpadna voda je okarakterizirana tamno smeđom bojom, neugodnim mirisom, niskim pH (5,34), visokom elektrovodljivošću (53,4 mS/cm) i visokim vrijednostima KPK (84000 mg/L),  $\text{BPK}_5$  (29300 mg/L) i UOU (13700 mg/L). Između korištenih kemijskih metoda predobrade, oksidacija ozonom u kombinaciji s taloženjem pomoću  $\text{CaO}$  se pokazala najefikasnijom rezultirajući uklanjanjem 96,59 % boje, 96,04 % mutnoće, 98,29 % suspendirane tvari, 65,60 % KPK, 88,57 %  $\text{BPK}_5$ , 85,61 % UOU, 99,58 % fosfata, 47,23 % amonija i 99,43 % željeza te je ista odabrana za predobradu otpadne vode. Kombinacijom navedene predobrade i elektrokemijskih metoda stupanj uklanjanja, gore navedenih pokazatelja, se kretao od 99,51 do 100 %, pri čemu je dobiven bistar efluent, bez boje i mirisa, a svi ostali mjereni pokazatelji su zadovoljavali granične vrijednosti za ispušt u okoliš.

**Ključne riječi:** ozoniranje,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeCl}_3$ , koagulacija, taloženje, elektrooksidacija, elektoredukcija, elektrokoagulacija, otpadne vode od prerade maslina

## 1. UVOD

Maslinovo ulje predstavlja nezamjenjiv dio mediteranske prehrane, a njegova konzumacija ima blagotvoran učinak na ljudsko zdravlje, zbog visokog sadržaja polifenolnih spojeva koji imaju visoki antioksidativni učinak (Takaç i Karakaya, 2009.). S druge strane, prerada maslina stvara značajnu količinu otpadnih voda koje predstavljaju veliku opasnost za okoliš, zbog niske pH vrijednosti i visokog sadržaja organskih spojeva niske biorazgradivosti. Volumen i sastav otpadne vode ovisni su, između ostalog, i o načinu prerade maslina (Takaç i Karakaya, 2009.). Standardni diskontinuirani postupci, koji uljućuju mljevenje u kamenom mlinu i prešanje, rezultiraju manjom količinom otpadne vode. Međutim, ista je značajno opterećenija organskim pokazateljima u odnosu na novije kontinuirane procese koji uključuju dvo ili tro stupanjsku centrifugalnu ekstrakciju. Obzirom da su u ovom radu korištene otpadne vode od prerade maslina kontinuiranim postupkom, isti je detaljnije opisan u tekstu koji slijedi. Masline se nakon odličivanja i pranja upućuju u elektro mlin, a samljeveno tijesto se prepumpava u mješalicu u kojoj ostaje određeno vrijeme (30–45 minuta) na lagano povišenoj temperaturi te se prepumpava u dekanter centrifugu. Ovisno o tipu centrifuge razlikuje se dvostupanjski i trostupanjski proces izdvajanja. U slučaju dvostupanjskog postupka na centrifugi se izdvajaju ulje i kruti dio (komina) koji u sebi sadržava i vegetativnu vodu. Trostupanjski proces podrazumijeva izdvajanje komine, vegetativne vode i ulja. U slučaju trostupanjskog procesa za pravilno izdvajanje ulja potrebno je kod starijih sustava dodati od 50 do 100 L vode za 100 kg obrađenih maslina, dok količina dodane vode kod novih dekanter centrifuga iznosi od 10 do 30 L na 100 kg maslina (Ghanbari et al., 2012.). Nedostaci trostupanjskog u odnosu na dvostupanjski sustav su veći volumen nastale otpadne vode (od 1,25 do 1,75 puta) te ostanak značajnog udjela polifenola u otpadnoj vodi, što doprinosi njenom većem toksičnom učinku.

Proces proizvodnje maslinovog ulja u prosjeku generira oko 20 % maslinovog ulja, 30 % polučvrstog otpada i 50 % otpadne vode (Takac i Karakaya, 2009.). Ovisno o tipu procesa prerade, količina otpadne vode varira od 0,5 do 1,5 m<sup>3</sup> na 1000 kg prerađenih maslina. U fazi prerade maslina nastaje nekoliko vrsta otpadne vode i to voda od pranja maslina, vegetativna i dodana voda iz procesa centrifugiranja i završne filtracije te voda od pranja i čišćenja sustava za preradu maslina. Otpadne vode iz svih faza procesa prikupljaju se u zajedničku sabirnu jamu, a njihov je sastav direktno ovisan o sastavu ploda masline te načinu njihove prerade. Ove vode se u svjetskoj literaturi najčešće nazivaju zajedničkim imenom „olive mill wastewaters“ (OMW). Iako postoje neke regionalne varijacije u sastavu otpadnih voda koje nastaju u proizvodnji maslinovog ulja, njihove zajedničke karakteristike su tamno smeđa boja, karakterističan miris, visoka vodljivost, niska pH vrijednost (obično između 3 i

6), vrijednost KPK u rasponu između 40 i 220 g/L, BPK<sub>5</sub> između 35 i 110 g/L, UOU od 25 do 45 g/L i polifenola između 0,5 do 24 g/L (Takaç i Karakaya, 2009.).

Iako maslinovo ulje ima dokazane pozitivne učinke na ljudsko zdravlje, otpadne vode koje nastaju u procesu njegove proizvodnje pokazuju ekotoksični učinak koji je potvrđen na brojnim test sustavima (Justino et al., 2012.), a najosjetljiviji među njima su vodeni organizmi (Paixao et al., 1999.; Della Greca et al., 2001.; Fiorentino et al., 2003.; Peixoto et al., 2008.; Justino et al., 2009.; Karaouzas et al., 2011.; Danellakis et al., 2011.; Elnabris, 2014.) i biljni test sustavi (El Hajjouji et al., 2007.; El Hajjouji et al., 2014.). Izuzetno visok toksični učinak vidljiv je iz dobivenih LC<sub>50</sub> vrijednosti koje su se ovisno o test organizmu kretale od 0,16 do 12,54 %, dok su subletalne koncentracije od svega 0,01 do 0,1 % OMW (Danellakis et al., 2011.) izazvale statistički značajnu inhibiciju aktivnosti acetilkolinesteraze, te značajno veći broj mikronukleusa, % DNA u repu kometa te ukupnog broja DNA aberacija na vrsti *Mytilus galloprovincialis* u odnosu na kontrolu. Smrtnost vodenih organizama izloženih 10 % OMW je dosegala čak 97 %. Toksični učinak je pokazivao dobru korelaciju sa vrijednostima KPK i različitih polifenolnih spojeva. Iz svega navedenog nameće se jasna potreba za razvojem visoko učinkovitog sustava obrade ovog efluenta prije ispusta u okoliš.

Najčešće korištene metode obrade otpadne vode od prerade maslina uključuju različite fizikalno-kemijske metode (Aktas et al., 2001.; Ginos et al., 2006.; Kestioglou et al., 2005.; Bettazzi et al., 2007.; Papaphilippou et al., 2013.), anaerobnu (Paraskeva i Diamadopoulou, 2006.; Raposo et al., 2004.; Bertin et al., 2004.; Sabbah et al., 2005.; Ammary, 2005.; Landeka Dragičević et al., 2010.) i aerobnu (Fountoulakis et al., 2002.; Isidori et al., 2004.; Dhouib et al., 2006.; Caffaz et al., 2007.; Landeka Dragičević et al., 2010.; Salman et al., 2014.) biološku obradu, napredne oksidacijske procese (Vlyssides et al., 2003.; Gernjak et al., 2003.; Nasr et al., 2004.; Ugurlu i Kula, 2007.; Bettazzi et al., 2007.; Lucas i Peres, 2009.; Kallel et al., 2009.; Iboukhoulouf et al., 2013.), elektrokemijsku obradu (Israilides et al., 1997.; Giannes et al., 2003.; Adhoum i Monser, 2004.; Gotsi et al., 2005.; Inan et al., 2004.; Un et al., 2006.; Panizza i Cerisola 2006.; Giannis et al. 2007.; Un et al., 2008.; Chatzisyseon et al. 2009.; Yazdanbakhsh et al., 2013.) te kombinaciju navedenih metoda (Azzam et al., 2004.; Ugurlu i Kula, 2007.; Mebirouk et al., 2007.; Paraskeva et al., 2007.; Ochando-Pulido et al., 2012.; Lucas et al., 2013.; Aly et al., 2014.).

Nedostaci fizikalno-kemijske obrade se očituju u relativno niskom stupnju uklanjanja organskih onečišćivala, potrebnoj velikoj količini reagensa te visokoj produkciji otpadnog mulja, te se stoga ove metode najčešće koriste kao predobrada prije biološke ili membranske obrade.

Iako se anaerobna razgradnja (Paraskeva i Diamadopoulos, 2006.) najčešće koristi za obradu efluenta nastalih pri preradi maslina, zbog niskog utroška energije, manjoj proizvodnji mulja u odnosu na aerobnu razgradnju te povrata energije kroz iskorištavanje metana koji nastaje kao nusprodukt anaerobne razgradnje organske tvari i ova metoda pokazuje određene nedostatke. Naime, visoko organsko opterećenje OMW-a i prisutnost inhibitornih spojeva zahtijevaju dulje razdoblje prilagodbe mikroorganizama s postepenim unosom organske tvari ili primjenu mikrobnih kultura otpornih na inhibitore. Ova metoda često zahtijeva razrjeđivanje efluenta, dodatak hranjivih tvari i podešavanje pH vrijednosti efluenta (Sabbah et al., 2005.). Kao ni fizikalno-kemijskom obradom ni ovom metodom se ne mogu zadovoljiti kriteriji za ispust u okoliš te se najčešće koristi u kombinaciji s aerobnom predobradom. Nemogućnost postizanja zadovoljavajućih izlaznih vrijednosti najčešće je povezana s prisutnošću teško razgradljive organske tvari i različitih inhibitornih spojeva kao što su lipidi i polifenoli.

Aerobna obrada se koristi kao jedna od faza u toku višestupanjske obrade OMW-a, budući da ova metoda zasebno ne može zadovoljiti kriterije za ispust u okoliš, ali može značajno smanjiti toksičnost otpadne vode sniženjem koncentracije fenola, čime se otpadna voda čini podložnijom sljedećim fazama obrade (naročito anaerobnoj razgradnji).

Naprednim oksidacijskim procesima, od kojih se za obradu OMW-a najčešće primjenjuje Fentonov postupak, postiže se relativno visok stupanj uklanjanja organskog opterećenja, naročito fenolnih spojeva. Međutim, postupak je učinkovit jedino u niskom pH području ( $\text{pH} < 2$ ) i  $T > 18^\circ\text{C}$  (Oreščanin, 2014).

Visoke vrijednosti organskog opterećenja, sezonalnost, prisutnost inhibitornih i toksičnih tvari u otpadnoj vodi zahtijevaju kombinaciju različitih metoda obrade kako bi se zadovoljili propisani zakonski uvjeti za ispust u okoliš te njen toksični učinak na sastavnice okoliša i prirode sveo na minimum. Stoga je svrha ovog rada razvoj i primjena optimalnog seta fizikalno-kemijskih metoda predobrade te elektrokemijskih metoda glavne obrade otpadne vode nastale preradom maslina trofaznom centrifugalnom ekstrakcijom.

Elektrokemijske metode (elektrooksidacija, elektrodukcija, elektrokoagulacija) su odabrane za glavnu obradu obzirom na činjenicu da su neosjetljive na toksične i inhibitorne tvari, da ne ovise o temperaturnim promjenama ulaznog efluenta, ne zahtijevaju razrjeđivanje efluenta kao ni dodavanje kemikalija, budući da se produkti potrebni za obradu efluenta generiraju elektrokemijski u reakcijskoj posudi (Oreščanin et al., 2011.; Oreščanin et al., 2012.a,b). Faza fizikalno-kemijske predobrade je uvedena u svrhu smanjenja ulaznog opterećenja, te posljedično, smanjenja utroška energije, trošenja žrtvujućih elektroda i kontaktnog vremena u fazi glavne obrade (Oreščanin et al., 2012.b).

## 2. MATERIJALI I METODE

### 2.1 Uzorkovanje

Otpadna voda od prerade maslina trostupanjskom centrifugalnom ekstrakcijom je prikupljena iz sabirnog bazena tijekom svakodnevne prerade maslina (studeni, 2012.). Za potrebe analize i laboratorijskih testova pročišćavanja uzeto je 100 L otpadne vode koja je u laboratoriju čuvana na  $+4^\circ\text{C}$  do analize i obrade. Homogenost uzoraka je postignuta miješanjem na 600 okr/min. tijekom 10 minuta (Oreščanin et al., 2012.b).

### 2.2 Predobrada

Svi pokusi su provedeni pri sobnoj temperaturi ( $22^\circ\text{C}$ ). Za predobradu OMW-a izabrana su tri pristupa: oksidacija ozonom, taloženje pomoću kalcij oksida / ozonizacija i koagulacija pomoću željezovog tri klorida / ozonizacija.

#### 2.2.1. Oksidacija ozonom

Jedna litra OMW-a je podvrgnuta oksidaciji ozonom u trajanju od dva sata pomoću ozon generatora, model OzonMax 1668 (Ozonemax Water Technologies, Kochi, Kerala, India) s konstantnim dotokom 500 mg/h.

#### 2.2.2. Talozenje pomoću CaO uz simultano ozoniranje

Jedna litra OMW-a je pomiješana s 5, 10, 15 ili 20 g kalcijevog oksida (Lička tvornica vapna, Ličko Lešće, Hrvatska). Kalcij oksid je tehničkog stupnja čistoće s manje od 5% nečistoća i veličine čestica manje od 90  $\mu\text{m}$ . Suspenzija je miješana ozonom 15 minuta nakon čega je slijedilo taloženje u trajanju od 30 minuta.

#### 2.2.3. Koagulacija pomoću $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ uz simultano ozoniranje

Jedna litra OMW-a je pomiješana s 0,1, 0,3, 0,5 i 0,7 mL 37 % otopine  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (Kemika, Zagreb, Hrvatska). Suspenzija je podešena na pH 7 10 % otopinom NaOH (Kemika) i miješana ozonom 15 minuta nakon čega je slijedilo taloženje u trajanju od 30 minuta.

### 2.3. Glavna obrada kombinacijom kemijskih/elektrokemijskih metoda

U 10 L OMW-a je dodano 200 g kalcij-oksida, a suspenzija je miješana ozonom 10 minuta nakon čega je ostavljena da se istaloži u trajanju od 30 minuta. Tekući dio je dekantiran i podvrgnut elektrooksidaciji / elektrokoagulaciji pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika ( $I = 80 \text{ A}$ ,  $U = 10 \text{ V}$ , kontaktno vrijeme 20 minuta), nakon čega je slijedila elektrodukcija / elektrokoagulacija pomoću seta željezovih elektroda ( $I = 70 \text{ A}$ ;  $U = 12 \text{ V}$ , kontaktno vrijeme 10 minuta) i konačno elektrokoagulaciji pomoću aluminijevog seta elektroda ( $I = 52 \text{ A}$ ,  $U = 10 \text{ V}$ , kontaktno vrijeme 20 minuta). Svaki set elektroda se sastojao od 20, kvadratnih (100 x 250 mm), jedan milimetar debelih,

**Tablica 1.** Fizikalno-kemijski pokazatelji u otpadnoj vodi od prerade maslina prije i nakon obrade kombinacijom kemijskih i elektrokemijskih metoda i granične vrijednosti (GV) pokazatelja za ispušt u okoliš. UST-ukupna suspendirana tvar; EV-elektrovodljivost; UOT-ukupna otopljena tvar; KPK-kemijska potrošnja kisika; BPK<sub>5</sub>-petodnevna biokemijska potrošnja kisika; UOU-ukupni organski ugljik

Pokazatelj	Prije obrade	Nakon obrade	GV*
Boja (PtCo)	20850	37	-
Mutnoća (NTU)	2550	5	-
UST (mg/L)	2050	4	35
pH	5,05	8,84	6,5-9
EV (mS/cm)	53,4	41,9	-
UOT (mg/L)	38600	29700	-
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	2600	2300	-
KPK (mg/L)	84000	118	125
BPK <sub>5</sub> (mg/L)	29300	19	25
UOU (mg/L)	13700	16	30
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	2,4	0	1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	21,7	0,08	10
Fe (mg/L)	4,74	0,023	2

\* Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (Narodne novine broj 80/2013)

međusobno paralelno postavljenih elektroda, odvojenih elektro izolatorom. Svaka neparna ploča je predstavljala katodu, a parna anodu. Razmak između ploče je 5 mm u slučaju inox elektrode i 10 mm u slučaju željezovih i aluminijskih elektroda. Obje strane elektroda su predstavljale aktivnu površinu. Istovremeno sa sve tri faze elektrokemijske obrade vršeno je i ozoniranje. Nakon završene elektrokemijske obrade/ozoniranja suspenzija je propuštena kroz elektromagnet i podvrgnuta sporom miješanju mjehurićima ozona sljedećih 15 minuta kako bi se dovršio postupak koagulacije / flokulacije nakon čega je slijedilo taloženje u trajanju od 30 minuta. Svi eksperimenti su provedeni u triplicatu, a rezultati izraženi kao srednje vrijednosti od ova tri mjerenja. Za sve parametre relativna standardna devijacija je bila manja od 10 %. Otpadni mulj iz predobrade i glavne obrade je homogeniziran, osušen na 105°C do konstantne težine te podvrgnut analizi eluata sukladno standardu DIN38414-S4 (Oreščanin et al., 2012.b, Oreščanin 2014.b).

## 2.4 Kemijska analiza

Boja, mutnoća, ukupna suspendirana tvar (UST), sulfati, fluoridi, fosfati, amonij, kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupni organski ugljik (UOU), željezo i Cr(VI) su određeni HACH DR 890 kolorimetrom (Hach, Loveland, CO). Za digestiju uzoraka korišten je DRB 200 reaktor (Hach). Petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>) je određena sustavom OxiTop (WTW, Weilheim, Njemačka). pH vrijednost, elektrovodljivost (EV) i ukupna otopljena tvar (UOT) su određeni pomoću PHT-027 - multiparametar monitora (Kelilong Electron Co Ltd, Fuan Fujian, Kina) (Oreščanin et al., 2012.b). Teški metali i arsen u eluatu otpada su određeni metodom fluorescencije X zraka (energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF) nakon postupka prekoncentracije (Oreščanin 2014.b).

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

### 3.1 Fizikalno-kemijska karakterizacija

Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja utvrđenih u OMW-u prikazani su u **tablici 1**. Efluent je karakteriziran blagom kiselošću (pH 5,34), tamno smeđom bojom i vrlo intenzivnim mirisom. Također su utvrđene vrlo visoke vrijednosti elektro-vodljivosti, uglavnom kao posljedica visokih razina klorida. Izrazito visoke vrijednosti KPK (84000 mg/L), BPK<sub>5</sub> (29300 mg/L), UOU (13700 mg/L) i UST (2050 mg/L). Navedena četiri parametra premašuju granične vrijednosti za ispušt u okoliš za 672, 1172, 457 i 58 puta. Fosfati (2,4 mg/L), amonij (21,7 mg/L) i željezo (4,74 mg/L) također premašuju granične vrijednosti za 2,4, 2,2 i 2,3 puta.

Iako se radi o vrlo visokim koncentracijama organskih pokazatelja i UST podatci iz dostupne literature za otpadne vode od prerade maslina trosutupanjskom centrifugalnom ekstrakcijom ukazuju čak i na više vrijednosti navedenih pokazatelja. Vrijednosti KPK od 132700 mg/L, a UST 19200 mg/L su izvjestili Gotsi et al., 2002. Fountoulakis et al., 2005. su utvrdili vrijednosti KPK od 105373 ± 13870 mg/L, UST od 46120 ± 5250 mg/L i BPK<sub>5</sub> od 47780 ± 1570 mg/L za grčke OMW. Vrijednosti UST od 45300 i 47000 mg/L te KPK od 57800 i 75100 mg/L su utvrđene u svježoj, odnosno odstajaloj OMW s područja Grčke (Adhoum et al., 2004). Vrijednosti KPK u rasponu 9080 do 135000 mg/L, a BPK<sub>5</sub> od 4750 do 42000 mg/L izvjestili su Davis et al., 2004. za portugalske OMW. Koncentracije od 355028 mg/L KPK, 213047 mg/L BPK<sub>5</sub> i 402 mg/L amonija su nađene u OMW-u s područja Italije (Aresta et al., 2003.). Niže vrijednosti za KPK, BPK<sub>5</sub> i UST dobivene u ovom istraživanju mogu se objasniti razlikama u sastavu ploda masline te načinu vođenja procesa u toku prerade maslina.

### 3.2 Predobrada OMW-a

#### 3.2.1. Oksidacija ozonom

Dva sata ozoniranja je rezultiralo potpunim uklanjanjem mirisa. Promatrajući ostale pokazatelje (**slika 1**) učinkovitost uklanjanja se smanjivala kako slijedi: BPK<sub>5</sub> (20,80 %) > UOU (15,30 %) > amonij (12,00 %) > KPK (10,10 %) > mutnoća (9,00 %) > boja (7,70 %). Nije bilo promjene u vrijednostima UST, fosfata i željeza u odnosu na ishodišne koncentracije.

S obzirom na zanemarivu do nisku učinkovitost uklanjanja svih mjerenih pokazatelja je zaključeno da oksidacija ozonom nije prikladna kao zasebna metoda za obradu tako složenih otpadnih voda kao što je OMW.

#### 3.2.2. Talozenje pomoću CaO uz simultano ozoniranje

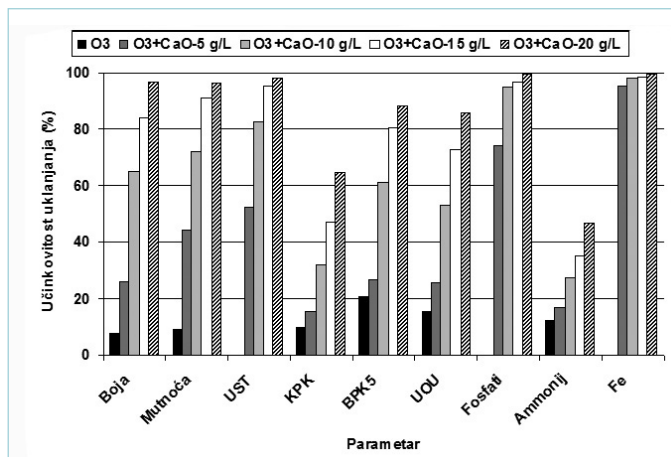
U sljedećem setu eksperimenata je kombinirana oksidacija ozonom i talozenje pomoću CaO. Dodatkom 5 g/L CaO (**slika 1**), 95,70 % željeza, 74,17 % fosfata, 52,68 % UST i 44,31 % mutnoće je uklonjeno iz OMW-a, a učinkovitost uklanjanja ostalih pokazatelja (osim amonijaka) se kretala od 15,45 % (KPK) do 26,96 %

(BPK<sub>5</sub>). Daljnje dodavanje CaO rezultiralo je gotovo linearnim povećanjem učinkovitosti uklanjanja svih pokazatelja s izuzetkom amonija. Dodatkom 20 g/L CaO uklonjeno je 96,50 % boje, 96,20 % mutnoće, 98,20 % UST, 99,58 % fosfata, 99,51 % željeza i 47,23 % amonija. Relativno visok stupanj uklanjanja utvrđen je i za organske pokazatelje i to 65,12 % KPK, 88,67 % BPK<sub>5</sub> i 85,77 % UOU. Unatoč visokom stupnju uklanjanja (s izuzetkom amonija) dobivene izlazne koncentracije organskih pokazatelja nakon taloženja s 20 g/L CaO su i dalje bile visoke i iznosile su 29300 mg/L za KPK, 3320 mg/L za BPK<sub>5</sub> i 1949 mg/L za UOU. Posljedično, navedeni pokazatelji su još uvijek prekoračivali granične vrijednosti za ispušt u okoliš za 234 (KPK), 133 (BPK<sub>5</sub>) i 65 (UOU) puta. Željezo (0,023 mg/L) i fosfati (0,01 mg/L) su jedini pokazatelji koji su zadovoljili granične vrijednosti za ispušt u okoliš. Izlazni efluent nakon ovog stupnja obrade je bio žućkaste boje i jedva primjetnog mirisa.

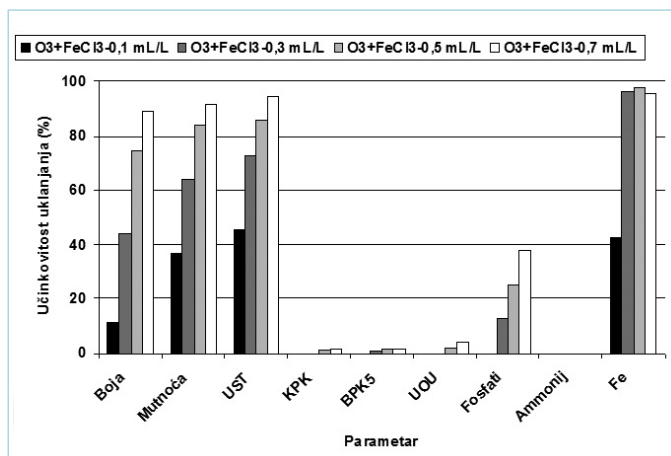
U odnosu na stupanj uklanjanja KPK iz OMW-a iz dostupne literature, rezultati dobiveni u ovom radu su značajno bolji. Primjenom koagulacije/flokulacije pomoću vapna (10–40 g/L) smanjene su vrijednosti KPK iz OMW-a za više od 40 % (Aktas et al., 2001.). Koagulacijom pomoću vapna Bettazzi et al., 2007. su smanjili KPK za 26 %. Bolji rezultati dobiveni u ovom radu mogu se pripisati primjeni živog u odnosu na hidratizirano vapno koje su koristili gore navedeni autori te kombinaciju CaO i ozona. Naime, osim koagulacije organske tvari visoke molekulske mase pomoću Ca<sup>2+</sup> iona, egzotermna reakcija hidratacije kalcijevog oksida dovodi do oslobađanja topline, što dodatno pospješuje razgradnju organske tvari (Oreščanin et al., 2012.b). Nadalje, ozonizacija u lužnatom mediju rezultira raspadanjem ozona i stvaranjem reaktivnih oksidativnih produkata ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}$ ) koji imaju znatno viši oksidacijski potencijal u odnosu na ozon. Sve navedeno rezultiralo je i preko 40 % višim stupnjem uklanjanja organske tvari u odnosu na dostupnu literaturu. Visok stupanj uklanjanja fosfata moguće je objasniti taloženjem u formi slabo topljivog hidroksilapatita. Uklanjanje amonija se može pripisati porastu pH vrijednosti medija (~ 11) dodatkom CaO, pri čemu dolazi do prelaska topljivog NH<sub>4</sub><sup>+</sup> u hlapljivi NH<sub>3</sub> koji se lako isplinjava iz otopine.

### 3.2.3. Koagulacija pomoću FeCl<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O uz simultano ozoniranje

Sljedeći set eksperimenta je uključivao simultano ozoniranje i koagulaciju s različitim dozama FeCl<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O (slika 2). Ozonizacija je primjenjena u svrhu uklanjanja mirisa i oksidaciju organske tvari, dvovalentnog željeza i amonija. Bez obzira na dozu FeCl<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O nije bilo uklanjanja amonija, što je i očekivano obzirom da na neutralnom pH prevladava direktna ozonoliza koja ima slabiji oksidacijski kapacitet u odnosu na hidroksil radikal. Nadalje, pri neutralnom pH u otopini prevladava amonijev ion koji je slabo podložan oksidaciji ozonom (Oreščanin et al., 2012. a,b). Vrlo nizak stupanj uklanjanja dobiven je za KPK (1,55 %), BPK<sub>5</sub> (1,43 %) i UOU (4,10



Slika 1. Učinkovitost uklanjanja onečišćivala iz otpadne vode od prerade maslina oksidacijom ozonom (O<sub>3</sub>) i kombinacijom ozoniranja i taloženja s različitim dozama CaO. UST-ukupna suspendirana tvar; KPK-kemijska potrošnja kisika; BPK<sub>5</sub>-petodnevna biokemijska potrošnja kisika; UOU-ukupni organski ugljik.

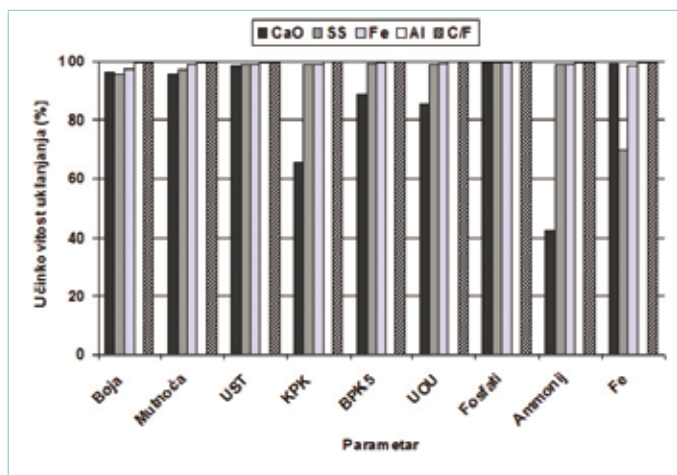


Slika 2. Učinkovitost uklanjanja onečišćivala iz otpadne vode od prerade maslina kombinacijom ozoniranja i koagulacije različitim dozama FeCl<sub>3</sub> \* 6H<sub>2</sub>O. UST-ukupna suspendirana tvar; KPK-kemijska potrošnja kisika; BPK<sub>5</sub>-petodnevna biokemijska potrošnja kisika; UOU-ukupni organski ugljik.

%) za najvišu dozu FeCl<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O. Učinkovitost uklanjanja fosfata je iznosila svega 37,50 %. Značajno bolji rezultati dobiveni su u slučaju boje (88,87 %), mutnoće (91,80 %), UST (94,95 %) i željeza (95,63%). U usporedbi s taloženjem pomoću vapna, koagulacija pomoću FeCl<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O je pokazala značajno niži stupanj uklanjanja organskih nečistoća i fosfata. Obzirom na navedeno, taloženje pomoću CaO je odabrano za predobradu OMW-a prije primjene elektrokemijskih metoda.

### 3.3. Glavna obrada kombinacijom kemijske/elektrokemijske obrade

Naša prethodna istraživanja su potvrdila dobar potencijal CaO za uklanjanje organskih onečišćivala velike molekularne mase i može se smatrati metodom izbora za predobradu otpadnih voda visoko opterećenih takvim onečišćivalima prije konačne elektrokemijske obrade (Oreščanin et al., 2012.b). Kombinacijom predobrade živim vapnom i elektrokemijskih metoda može se značajno smanjiti vrijeme obrade (Oreščanin et al.,



Slika 3. Učinkovitost uklanjanja onečišćivala iz otpadne vode od prerade maslina nakon predobrade ozoniranjem i taloženjem pomoću CaO (CaO), elektrooksidacije pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika (SS), elektroredukcije / elektrokoagulacije pomoću željezovih elektroda (Fe), elektrokoagulacije pomoću aluminijskih elektroda (Al) i koagulacije/flokulacije elektrokemijski generiranim kationima željeza i aluminija (K/F). UST-ukupna suspendirana tvar; KPK-kemijska potrošnja kisika; BPK<sub>5</sub>-petodnevna biokemijska potrošnja kisika; UOU-ukupni organski ugljik.

2012.b) u odnosu na obradu isključivo elektrokemijskim metodama (Oreščanin et al., 2012.a). Štoviše, kraće vrijeme obrade rezultira i nižom potrošnjom energije po volumenu pročišćene vode i manjim trošenjem žrtvujućih anoda, što će u konačnici rezultirati i smanjenjem ukupnih troškova obrade.

Nakon taloženja vapnom u kombinaciji s ozoniranjem uklonjeno je 96,59 % boje, 96,04 % mutnoće, 98,29 % UST, 99,58% fosfata, 42,23 % amonija i 99,43 % željeza iz OMW-a, dok su vrijednosti organskih pokazatelja smanjene za 65,60 % (KPK), 88,57 % (BPK<sub>5</sub>), 85,61 % (UOU) (slika 3). Dodatak vapna je uzrokovao povećanje pH vrijednosti s 5,34 na 10,77, što je rezultiralo pretvorbom topljivog NH<sub>4</sub>-N u nestabilni, hlapivi NH<sub>3</sub>-N koji se lako može ukloniti tijekom procesa elektrooksidacije. Osim toga, kod viših pH vrijednosti dolazi do stvaranja reaktivnih oksidativnih vrsta potrebnih za oksidaciju amonijaka i organske tvari (Oreščanin et al., 2012.b). Nakon predobrade djelomično pročišćena OMW je podvrgnuta elektrooksidaciji pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika uz istovremeno ozoniranje do pojave Cr (VI). Visoka koncentracija klorida prisutnih u OMW-u rezultirala je formiranjem hipokloritne kiseline i hipoklorita na anodama kao što je to detaljno opisano u našim prethodnim istraživanjima (Oreščanin et al., 2011.; Oreščanin et al., 2012.a,b). Nadalje, u alkalnim uvjetima dolazi do destrukcije ozona u reaktivne oksidativne produkte (-OH, ·O) s visokim oksidacijskim potencijalom (Oreščanin et al., 2012.b). Indirektna anodna oksidacija hipokloritom u kombinaciji s oksidacijom pomoću elektrokemijski stvorenih slobodnih radikala su odgovorni za 99 % uklanjanja amonija nakon svega 20 minuta obrade. Isti mehanizam je odgovoran za značajno uklanjanje organskih onečišćivala u usporedbi

s predobradom i rezultirao je s 98,61 % smanjenjem vrijednosti KPK, 99,42 % BPK<sub>5</sub> i 99,00 % UOU. Cr (VI) oslobođen iz žrtvujućih anoda također je imao ulogu u oksidaciji organskih onečišćivala. Blagi pad uklanjanja boje u odnosu na prethodni korak može se objasniti prisutstvom dvovalentnog željeza (1,43 mg/L) i Cr (VI) (2,71 mg/L) ispuštenih iz žrtvujućih anoda.

Nakon obrade otpadne vode elektrokoagulacijom pomoću željezovih elektroda otpadna voda je okarakterizirana blago žućkastim obojenjem, a vrijednosti KPK (840 mg/L), BPK<sub>5</sub> (110 mg/L) i UOU (101 mg/L) su još uvijek bile 6,7, 4,4 i 3,4 puta više u odnosu na granične vrijednosti. Elektrokoagulacija aluminijskim elektrodama se pokazala znatno učinkovitijom u uklanjanju organskih onečišćivala (Adhoum i Monser, 2004.) u odnosu na elektrokoagulaciju pomoću željezovih elektroda. U ovoj fazi obrade 99,74 % boje, 99,69 % mutnoće, 99,71 % UST, 100,00 % fosfata, 99,63 % amonija i 99,51 % željeza je uklonjeno iz OMW-a, dok su organski pokazatelji smanjeni za 99,86 % (KPK), 99,94 % (BPK<sub>5</sub>), 99,88 % (UOU) (slika 3). Nakon elektrokoagulacije pomoću aluminijskih elektroda svi mjereni pokazatelji su zadovoljavali granične vrijednosti za ispušt u okoliš. Nakon koagulacije i taloženja lagani porast učinkovitosti uklanjanja je uočen jedino u slučaju boje (99,82 %), mutnoće (99,80 %) i UST (99,80 %). Učinkovitost uklanjanja pokazatelja dobivena u ovom istraživanju je u rasponu ili viša u usporedbi s ranije objavljenim radovima.

Primjena elektrokoagulacije pomoću aluminijskih elektroda je rezultirala smanjenjem vrijednosti KPK za 76 %, polifenola za 91 % i boje za 95 % iz OMW-a pri optimalnim uvjetima obrade (Adhoum i Monser, 2004.).

Nakon 60 minuta elektrokoagulacije pomoću željezove anode uklonjeno je 99,89 % mutnoće, 96,14 % KPK i 89,97 % polifenola iz OMW-a (Yazdanbakhsh et al., 2013.).

52 % i 42 % organskog opterećenja izraženog kao KPK je uklonjeno iz OMW-a elektrokoagulacijom pomoću aluminijskih, odnosno željezovih elektroda (Inan et al., 2004.).

Smanjenje vrijednosti KPK u OMW-u nakon elektrokoagulacije pomoću željezovih i aluminijskih elektroda u prisutnosti vodikova peroksida i polialuminij klorida kretalo se između 62 i 86% (Un et al., 2006.).

Primjenom elektrooksidacije pomoću titanove anode presvučene tantalom, platinom i iridijem uklonjeno je 71 % organskog opterećenja izraženog kao KPK te 100 % mirisa, boje i suspendirane tvari iz OMW-a (Giannes et al., 2003.).

Israilides et al., 1997. su uklonili 93 % organskog opterećenja izraženog kao KPK, 80 % UOU, 99,5 % ukupnih fenola i 99 % suspendirane tvari elektrooksidacijom pomoću titanove anode presvučene platinom.

99,60 % organskog opterećenja izraženog kao KPK, 100 % fenola, 99,85 % mutnoće i 99,54 % ulja i masti je uklonjeno iz OMW-a primjenom elektrooksidacije uz dodatak NaCl kao elektrolita (Un et al., 2008.).

19 % organskog opterećenja izraženog kao KPK i 36 % fenola je uklonjeno iz OMW-a nakon

elektrooksidacije pomoću dijamantne anode dopirane borom (Chatzisyneon et al. 2009.).

Gotovo potpuno uklanjanje ukupnih fenola i boje iz OMW-a je postignuto korištenjem elektrooksidacije pomoću titanove anode presvučene tantalom, platinom i iridijem (Gotsi et al., 2005.).

Potpuno uklanjanje boje, KPK i aromatskih spojeva iz OMW-a je postignuto elektrooksidacijom pomoću anode od Ti/Ru oksida i katode od nehrđajućeg čelika (Panizza i Cerisola 2006.).

Potpuno uklanjanje boje i mutnoće te 70,8 % organskog opterećenja izraženog kao KPK je postignuto elektrooksidacijom korištenjem Ti/Ta/Pt/Ir anode (Giannis et al. 2007.).

Iz prezentiranih literaturnih podataka je vidljivo da se primjenom različitih elektrokemijskih metoda učinkovitost uklanjanja organskog opterećenja izraženog kao KPK kretala u rasponu od 19,00 do 99,60 %, boje od 95,00 do 100,00 %, mutnoće od 99,85 do 100,00 % i UST od 99,00 do 100,00 %. Maksimalna učinkovitost uklanjanja istih pokazatelja u ovom istraživanju je iznosila 99,86 % KPK, 99,82 % boje, 99,80 % mutnoće i 99,80 % UST.

### 3.4. Karakteristike otpadnog mulja

Kombinirana kemijska/elektrokemijska obrada i ozoniranje su rezultirali s 263 g otpadnog mulja izraženog kao suha tvar na 10 L pročišćene vode odnosno 26,3 g/L pročišćene vode. Najveća količina mulja je generirana u fazi predobrade (94%) kao posljedica dodatka CaO. Preliminarnom analizom eluata otpadnog mulja (tablica 2) je utvrđeno da isti zadovoljava uvjete za odlaganje na odlagalište inertnog otpada.

## 4. ZAKLJUČAK

Između tri testirane metode predobrade, taloženje pomoću CaO u kombinaciji s ozoniranjem se pokazalo najučinkovitijim u uklanjanju kako organskih tako i anorganskih onečišćivala iz otpadnih voda od prerade maslina s učinkovitošću uklanjanja pokazatelja od 47,23 do 99,58 %. Tijekom glavne elektrokemijske obrade, indirektna anodna oksidacija, oksidacija pomoću elektrokemijski stvorenih slobodnih radikala i kromata su glavni

**Tablica 2.** Vrijednosti pokazatelja izmjerene u eluatu DIN38414-S4 otpadnog mulja i granične vrijednosti pokazatelja (GV) eluata propisane Pravilnikom o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (Narodne novine broj 117/2007) za odlagalište inertnog otpada. UOU-ukupni organski ugljik

Pokazatelj	GV	Koncentracija (mg/L)
As	0,5	<0,001
Ba	20	<0,01
Cd	0,04	<0,001
Cr	0,5	0,067
Fe	-	0,671
Ni	0,4	0,042
Cu	2	0,023
Zn	4	0,076
Pb	0,5	<0,001
Hg	0,01	<0,001
Mo	0,5	0,012
Sb	0,06	<0,001
Se	0,1	<0,001
F <sup>-</sup>	10	<0,01
SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1000	870
UOU	30000	117

mehanizmi odgovorni za uklanjanje amonija i organskih pokazatelja. Taloženjem vapnom te elektrokemijskom obradom koja je uključivala elektrooksidaciju pomoću čeličnih elektroda, elektrokoagulaciju/elektroredukciju pomoću željezovih elektroda i elektrokoagulaciju pomoću aluminijevih elektroda uz istovremeno ozoniranje kroz sve faze obrade uklonjeno je 99,86 % KPK, 99,94 % BPK<sub>s</sub>, 99,88 % UOU, 100,00 % fosfata, 99,63 % amonija i 99,51 % željeza, 99,82 % boje, 99,80 % mutnoće i 99,80 % UST. Nakon opisane kemijske/elektrokemijske obrade svi mjereni parametri u OMW-u su bili niži od graničnih vrijednosti propisanih za ispušt u okoliš. Analizom eluata otpadnog mulja je potvrđeno da se isti može odložiti na odlagalište inertnog otpada. Obzirom da nastaje značajna količina otpada koji prema preliminarnim rezultatima ne predstavlja opasnost za okoliš, potrebno je razmotriti potencijalne metode njegove ponovne upotrebe. Prije konačne odluke o daljnjem postupanju s pročišćenom vodom i muljem uz detaljnu kemijsku potrebno je provesti i njihovu toksikološku karakterizaciju pri čemu se preferiraju biljni test sustavi zbog vrlo visoke osjetljivosti, naročito na fenolne spojeve. ■

## LITERATURA

- Adhoum N.; Monser, L. (2004.): Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1281–1287.
- Aktas ES.; Imre S.; Ersoy, L. (2001.): Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Research*, 35, 2336–2340.
- Aly AA.; Hasan YNY.; Al-Farraj, AS. (2014.): Olive mill wastewater treatment using a simple zeolite-based low-

cost method. *Journal of Environmental Management*, 145, 341–348.

Ammary, B.Y. (2005.): Treatment of olivemill wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor. *Desalination*, 177, 157–165.

Aresta M.; Dibenedetto A.; Narracci M.; Tommasi, I. (2003.): A technology for the treatment of olive-mill waste water in a continuously fed plant. An insight into the degradation mechanism of methoxy-polyphenols. *Environmental Chemical Letters*, 1, 13–18.

- Azzam M.O.J.; Al-Malah K.I.; Abu-Lail, N.I. (2004.): Dynamic post treatment response of olive mill effluent wastewater using activated carbon. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39, 269–280.
- Bertin L.; Berselli S.; Fava F., Pentrangeli-PapiniMand Marchetti, L. (2004.): Anaerobic digestion of olive mill wastewaters in biofilm reactors packed with granular activated carbon and 'Manville' silica beads. *Water Research*, 38, 3167–3178.
- Bettazzi E.; Caretti C.; Caffaz S.; Azzari E.; Lubello, C. (2007.): Oxidative processes for olive mill wastewater treatment. *Water Science & Technology*, 55(10), 79–87.
- Caffaz S.; Caretti C.; Morelli M.; Lubello .C.; Azzari, E. (2007.): Olive mill wastewater biological treatment by fungi biomass. *Water Science & Technology*, 55(10), 89–97.
- Chatzisyneon E.; Xekoukoulotakis N.P.; Diamadopoulos E.; Katsaounis A.; Mantzavinos, D. (2009.) Boron-doped diamond anodic treatment of olive mill wastewaters: Statistical analysis, kinetic modeling and biodegradability. *Water Research*, 43, 3999–4009.
- Danellakis D.; Ntaikou I.; Kornaros M.; Dailianis, S. (2011.): Olive oil mill wastewater toxicity in the marine environment: Alterations of stress indices in tissues of mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Aquatic Toxicology*, 101, 358–366.
- Davies L.C.; Vilhena A.M.; Novais J.M.; Martins-Dias, S. (2004.): Olive mill wastewater characteristics: modelling and statistical analysis. *Grasas Aceites*, 55(3), 233–241.
- Della Greca M.; Monaco P.; Pinto G.; Pollio A.; Previtara L.; Temussi, F. (2001.): Phytotoxicity of low – molecular – weight phenols from olive mill waste waters. *Bulletin of Environmental Toxicology*, 67(3), 352–359.
- Dhouib A.; Aloui F.; Hamad N.; Sayadi, S. (2006.): Pilot-plant treatment of olive mill wastewaters by *Phanerochaete chrysosporium* coupled to aerobic digestion and ultrafiltration. *Process Biochemistry*, 41, 159–167.
- Elnabris, J-A.K. (2014.): Acute Toxicity of Olive Mill Wastewaters from the Gaza Strip to Four Marine Invertebrates. *IUG Journal of Natural and Engineering Studies*, 22(1), 111–127.
- Fiorentino A.; Gentili A.; Isidori M.; Monaco P.; Nardelli A.; Parrella A.; Temussi, F. (2003.): Environmental Effects Caused by Olive Mill Wastewaters: Toxicity Comparison of Low-Molecular-Weight Phenol Components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(4), 1005–1009.
- Fountoulakis M.S.; Dokianakis S.N.; Kornaros M.E.; Aggelis G.G.; Lyberatos G. (2002.): Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Water Research*, 36, 4735–4744.
- Giannes A.; Diamadopoulo E.; Ninolakis, M. Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater using a Ti/Ta/Pt/Ir electrode. 3<sup>rd</sup> International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment; 2003, p. 147–152.
- Giannis A.; Kalaitzakis M.; Diamadopoulos E. (2007.): Electrochemical treatment of olive mill wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82(7), 663–671.
- Gernjak W.; Krutzler T.; Glaser A.; Malato S.; Caceres J.; Bauer R.; Fernández-Alba; A.R. (2003.): Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere*, 50, 71–78.
- Giannes A.; Diamadopoulo E.; Ninolakis, M. Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater using a Ti/Ta/Pt/Ir electrode. 3<sup>rd</sup> International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment; 2003, p. 147–152.
- Ginos A.; Manios T.; Mantzavinos, D. (2006.): Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, B133, 135–142.
- Ghanbari R.; Anwar F.; Alkharfy K.M.; Gilani A-H.; Saari, N. (2012.): Valuable Nutrients and Functional Bioactives in Different Parts of Olive (*Olea europaea* L.)—A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 3291–3340.
- Gotsi M.; Kalogerakis N.; Psillakis E.; Samaras P.; Mantzavinos, D. (2005.): Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Research*, 39(17), 4177–4187.
- El Hajjouji H.; Pinelli E.; Guiresse M.; Merlina G.; Revel J.C.; Hafidi, M. (2007.): Assessment of the genotoxicity of olive mill waste water (OMWW) with the *Vicia faba* micronucleus test. *Mutation Research*, 634, 25–31.
- El Hajjouji H.; El Fels L.; Pinelli E.; Barje F.; El Asli A.; Merlina G.; Hafidi, M. (2014.): Evaluation of an aerobic treatment for olive mill wastewater detoxification. *Environmental Technology*, 35(24), 3052–3059.
- Iboukhoulef H.; Amrane A.; Kadi, H. (2013.): Microwave-enhanced Fenton-like system, Cu(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, for olive mill wastewater treatment. *Environmental Technology*, 34(5–8), 853–860.
- Inan H.; Dimoglo A.; Simsek H.; Karpuzku, M. (2004.): Olive oil mill wastewater treatment by means of electrocoagulation. *Separation Purification Technology*, 36(1), 23–31.
- Israilides C.J.; Vlyssides A.G.; Mourafeti V.N.; Karvouni, G. (1997.): Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresources Technology*, 61, 163–170.
- Isidori M.; Lavorgna M.; Nardelii A.; Parrella, A. (2004.): Chemical and toxic evaluation of a biological treatment for olive–oil mill wastewater using commercial microbial formulations. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 64, 735–739.
- Justino C.I.; Duarte K.; Loureiro F.; Pereira R.; Antunes S.C.; Marques S.M.; Goncalves F.; Rocha - Santos T.A.P.; Freitas, A.C. (2009.): Toxicity and organic content characterization of olive oil mill wastewater undergoing a sequential treatment with fungi and photo - Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1560 – 1572
- Justino C.I.; Pereira R.; Freitas A.C.; Rocha-Santos T.A.; Panteleitchouk T.S.; Duarte, AC. (2012.): Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review



- from the ecotoxicological point of view. *Ecotoxicology*, 21(2), 615–629.
- Kallel M.; Belaid C.; Boussahel R.; Ksibi M.; Montiel A.; Elleuch, B. (2009.): Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 550–554.
- Karaouzas I.; Cotou E.; Albanis T.A.; Kamarianos A.; Skoulidakis N.T.; Giannakou, U. (2011.): Bioassays and biochemical biomarkers for assessing olive mill and citrus processing wastewater toxicity. *Environmental Toxicology*, 26(6), 669–676.
- Kestioglou K.; Yonar T.; Azbar, N. (2005.): Feasibility of physicochemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*, 40, 2409–2416.
- Landeka Dragičević T.; Zanoški Hren M.; Gmajnić M.; Pelko S.; Kungulovski Dž.; Kungulovski I.; Čvek D.; Frece J.; Markov K.; Delaš, F. (2010.): Biodegradation of olive mill wastewater by *Trichosporon cutaneum* and *Geotrichum candidum*. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 61, 399–405.
- Lucas M.S.; Peres, J.A. (2009.): Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 1253–1259.
- Lucas M.S.; Beltrán-Heredia J.; Sanchez-Martin J.; Garcia J.; Peres, J.A. (2013.): Treatment of high strength olive mill wastewater by Fenton's reagent and aerobic biological process. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 48(8), 954–962.
- Mebirouk M.; Sbai L.; Lopez M.; Gonzalez, J. (2007.): The absorption of polyphenols from olive oil mill wastewaters by sawdust and biodegradation by the fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Grasas Y Aceites*, 58 (4), 366–371,
- Ochando-Pulido J.M.; Rodriguez-Vives S.; Hodaifa G.; Martinez-Ferez, A. (2012.): Impacts of operating conditions on reverse osmosis performance of pretreated olive mill wastewater. *Water Research*, 46(15), 4621–432.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ, K. (2011.): The application of the ozonation/electrocoagulation treatment process of the boat pressure washing wastewater. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 46(12), 1338–1345.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Ruk D.; Nađ, K. (2012.a.) Characterization and electrochemical treatment of landfill leachate. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* 47(3), 462–469.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Ruk D.; Nađ K.; Mikulić N. (2012.b) A combined CaO/electrochemical treatment of the landfill leachate from different sanitary landfills in Croatia. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 47, 1749–1758.
- Oreščanin, V. (2014.a.): Procjedne vode odlagališta otpada – kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja. *Hrvatske vode*, 22(87), 1–12.
- Oreščanin, V. (2014.b.): Inertizacija zagađenih sedimenata različitim kemijskim metodama. *Hrvatske vode*, 22(89), 227–238.
- Panizza M.; Cerisola G. (2006.): Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water Research*, 40(6), 1179–1184.
- Papaphilippou P.C., Yiannapas C., Politi M., Daskalaki V.M., Michael C., Kalogerakis N., Mantzavinos D., Fatta-Kassinos, D. (2013.): Sequential coagulation–flocculation, solvent extraction and photo-Fenton oxidation for the valorization and treatment of olive mill effluent. *Chemical Engineering Journal*, 224, 82–88.
- Paixao S.M.; Mendonca E.; Picado A.; Anselmo, A.M. (1999.): Acute toxicity evaluation of olive mill wastewaters: a comparative study of three aquatic organisms. *Environmental Toxicology*, 14, 263–269.
- Paraskeva P.; Diamadopoulos, E. (2006.): Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1475–1485.
- Paraskeva C.A.; Papadakis V.G.; Tsarouchi E.; Kanellopoulou D.G.; Koutsoukos, P.G. (2007.): Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination*, 213 218–229.
- Peixoto F.; Martin, F.; Amaral C.; Gomes-Laranjo J.; Almeida J.; Palmeira, C.M. (2008.): Evaluation of olive oil mill wastewater toxicity on the mitochondrial bioenergetics after treatment with *Candida oleophila*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70, 266–275.
- Raposo F.; Borja R.; Sanchez E.; Martin M.A.; Martin, A. (2004.): Performance and kinetic evaluation of the anaerobic digestion of two phase olive mill effluents in reactors with suspended and immobilized biomass. *Water Research*, 38, 2017–2026.
- Sabbah I.; Yazbak A.; Haj J.; Saliba A.; Basheer, S. (2005.): Biomass selection for optimal anaerobic treatment of olive mill wastewater. *Environmental Technology*, 26, 47–54.
- Salman M.; Abu-Khalaf N.; Abu Rumaileh B.; Jawabreh M.; Abuamsha, R. (2014.): Detoxification of Olive Mill Wastewater Using the White Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *International Journal of Environment and Sustainability*, 3 (1), 1–6.
- Takac S.; Karakaya, A. (2009.): Recovery of Phenolic Antioxidants from Olive Mill Wastewater. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2, 230–237.
- Uğurlu M.; Kula, I. (2007.): Decolourization and removal of some organic compounds from olive mill wastewater by advanced oxidation processes and lime treatment. *Environmental Science Pollution Research International*, 14(5), 319–325.
- Ün Ü.; Uğur S.; Koparal A.S., Bakır Ögütveren, Ü. (2006.): Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separation Purification Technology*, 52(1), 136–141.
- Ün U.; Altay U.; Koparal A.S.; Oğutveren, U.B. (2008.): Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. *Chemical Engineering Journal*, 139(3), 445–452.

Vlyssides A.; Loukakis H.; Israilides C.; Barampouti E.M.; Mai, S. Detoxification of olive mill wastewater using a Fenton process. In: Kalogerakis N, editor. 2<sup>nd</sup> European bioremediation; June 30 - July 4, 2003, Chania - Crete - Greece, 2003. p. 531-534.

Yazdanbakhsh A.R.; Massoudinejad M.R.; Arman K., Aghayan, E. (2013.): Investigating the Potential of Electro-coagulation-Flotation (ECF) Process for Pollutants Removal from Olive Oil Mill Wastewater. *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, 3(3) 22-28.

## CHEMICAL / ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF OLIVE OIL MILL WASTEWATER

**Abstract.** The paper presents a new, combined approach to olive oil mill wastewater treatment by means of three-phase centrifugal extraction. To remove organic/inorganic pollutants from wastewater below limit values proscribed for discharges into the environment, three chemical methods were also tested and optimized (ozone oxidation, ozone oxidation + coagulation with  $\text{FeCl}_3$ , ozone oxidation + sedimentation with  $\text{CaO}$ ) for the purpose of pretreatment and three electrochemical methods (electrooxidation, electroreduction and electrocoagulation) for the purpose of main treatment. The wastewater was characterised by dark brown colour, unpleasant odour, low pH (5.34), high electroconductivity (53.4 mS/cm) and high values of COD (84000 mg/L),  $\text{BOD}_5$  (29300 mg/L) and TOC (13700 mg/L). Among the applied chemical pretreatment methods, ozone oxidation in combination with sedimentation with  $\text{CaO}$  proved to be the most efficient, resulting in the removal of 96.59 % colour, 96.04 % turbidity, 98.29 % suspended solids, 65.60 % COD, 88.57 %  $\text{BOD}_5$ , 85.61 % TOC, 99.58 % phosphates, 47.23 % ammonium and 99.43 % iron, and was therefore selected for wastewater pretreatment. The combination of the mentioned pretreatment and electrochemical methods, the removal level of the listed indicators ranged from 99.51 to 100 % and resulted in clear effluent without colour or odour, while all other measured indicators satisfied the limit values for discharges into the environment.

**Key words:** ozonation,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeCl}_3$ , coagulation, sedimentation, electrooxidation, electroreduction, electrocoagulation, olive oil mill wastewater

## CHEMISCHE UND ELEKTROCHEMISCHE AUFBEREITUNG VOM ABWASSER AUS DER OLIVENVERARBEITUNG

**Zusammenfassung.** Im Artikel wird ein neuer kombinierter Ansatz zur Aufbereitung vom Abwasser aus der Olivenverarbeitung in einem dreistufigen Zentrifugalextraktor dargestellt. Um organische und anorganische verunreinigende Substanzen aus dem Abwasser unter den für den Eintrag in die Umwelt vorgeschriebenen Grenzwert abzusenken, wurden drei chemische Methoden zur Voraufbereitung (Ozonoxidation, Ozonoxidation + Koagulation mittels  $\text{FeCl}_3$ , Ozonoxidation + Ablagerung mittels  $\text{CaO}$ ) und drei elektrochemische Methoden zur Hauptaufbereitung (Elektrooxidation, Elektroreduktion und Elektrokoagulation) geprüft und optimiert. Das Abwasser ist durch dunkelbraune Farbe, einen unangenehmen Geruch, einen niedrigen pH-Wert (5,34), hohe elektrische Leitfähigkeit (53,4 mS/cm) und hohe Werte des chemischen Sauerstoffbedarfs (84000 mg/L), des biochemischen Sauerstoffbedarfs (29300 mg/L) und des gesamten organischen Kohlenstoffs (13700 mg/L) charakterisiert. Die Kombination von Ozonoxidation und Ablagerung mittels  $\text{CaO}$  die wirkungsvollste Methode, mit der 96,59 % der Farbe, 96,04 % der Trübe, 98,29 % des suspendierten Stoffes, 65,60 % des chemischen Sauerstoffbedarfs, 88,57 % des biochemischen Sauerstoffbedarfs, 85,61 % des gesamten organischen Kohlenstoffs, 99,58 % der Phosphate, 47,23 % des Ammoniums und 99,43 % des Eisens beseitigt wurden; folglich wurde diese Methode zur Voraufbereitung des Abwassers gewählt. Durch die Anwendung der Kombination der erwähnten Voraufbereitungsmethode und den elektrochemischen Methoden war der Beseitigungsgrad der oben angeführten Indikatoren zwischen 99,51 und 100 %, wobei das Abwasser klar, farblos und geruchlos war, und alle anderen gemessenen Indikatoren die Grenzwerte für den Eintrag in die Umwelt erfüllt haben.

**Schlüsselwörter:** Ozonierung,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeCl}_3$ , Koagulation, Ablagerung, Elektrooxidation, Elektroreduktion, Elektrokoagulation, Abwasser aus der Olivenverarbeitung