

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΔΙΦΑΣΙΚΟΥ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΡΕΙΟΥ ΓΙΑ ΤΕΧΝΗΤΟ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟ ΥΔΡΟΦΟΡΩΝ ΟΡΙΖΟΝΤΩΝ



ΦΟΙΤΗΤΕΣ: ΚΥΡΙΑΚΟΠΟΥΛΟΣ ΤΡΥΦΩΝΑΣ-ΗΛΙΑΣ (Α.Μ.6328)

ΠΑΠΑΓΡΗΓΟΡΙΟΥ ΘΕΟΦΑΝΗΣ (Α.Μ.5886)

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΠΑΤΡΑ 2021

# Πρόλογος

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Διπλωματική εργασία που εκπονήθηκε στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου και αναφέρεται στους τρόπους επεξεργασίας και επαναχρησιμοποίησης αποβλήτων που παράγονται από τα ελαιοτριβεία διφασικού συστήματος. Είναι γνωστό ότι τα τελευταία χρόνια ο πιο χρησιμοποιημένος τύπος ελαιοτριβείου για την εξαγωγή ελαιολάδου είναι ο δύο φάσεων, ο οποίος έχει χαρακτηριστεί ως οικολογικός επειδή παράγει λιγότερα ποσά υγρών αποβλήτων σε σύγκριση με το τριφασικό σύστημα.

Στην αρχή μελετούνται οι τρόποι εξαγωγής ελαιολάδου και των δύο συστημάτων. Στη συνέχεια μελετούνται οι ποσότητες παραμέτρων των υγρών αποβλήτων και στο τέλος γίνεται αναφορά στο πως μπορεί να γίνει η επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων για υδροφόρους ορίζοντες.

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε πολύ τον καθηγητή μας κύριο Παναγόπουλο Γεώργιο για όλη την βοήθεια που μας πρόσφερε καθόλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας μας.

Επίσης θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τις οικογένειες μας για όλη την υποστήριξη που μας έχουν προσφέρει όλα αυτά τα χρόνια.

# Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	7
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> Λειτουργία διδακτικού ελαιοτριβείου .....	10
1.1 Μέθοδοι εξαγωγής ελαιόλαδου .....	10
1.2 Τι είναι διφασικό ελαιοτριβείο.....	11
1.3 Τι είναι το τριφασικό ελαιοτριβείο.....	20
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> Απόβλητα Ελαιοτριβείων και Πυρηνελαιουργείων .....	21
2.1 Στερεά απόβλητα.....	23
2.2 Αέρια απόβλητα.....	24
2.3 Υγρά απόβλητα .....	24
2.4 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοουργείου.....	26
2.5 Επεξεργασία διφασικού ελαιοπυρήνα.....	30
2.6 Τροφοδοτικά ύδατα τρίφασης ελαιολάδου (OMW)(THREE PHASE) .....	34
2.6.1 Κύριες οργανικές ενώσεις.....	35
2.6.2Ανόργανες ενώσεις .....	36
2.6.3 Μικροβιακή περιεκτικότητα του OMW .....	36
2.6.4 Περιβαλλοντικά προβλήματα της OMW .....	37
2.7 Το ελαιόλαδο δυο φάσεων- Διαδικασία παραγωγής.....	38
2.7.1 Εκροές ελαιοτριβείων δύο φάσεων (TPOME) .....	41
Κεφάλαιο 3 Διαχείριση υγρών λυμάτων ελαιοτριβείου.....	50
3.1 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων .....	51
3.2 Επιπτώσεις στο έδαφος.....	51
3.3 Επεξεργασία Φυσικών λυμάτων .....	55
3.4 Μέθοδοι χημικής επεξεργασίας των λυμάτων .....	55
3.4.1. Χημική κατακρήμνιση .....	55
3.4.2. Χημική Οξειδωση .....	56
3.5 Βιολογική επεξεργασία των λυμάτων.....	56
3.5.1. Αεροβική βιολογική επεξεργασία των λυμάτων .....	56
3.5.2 Η υποβάθμιση των λυμάτων με τον συνδυασμό των αντιδραστηρίων του Rhenton και των διαδικασιών οζονισμού με μια αερόβια βιολογική επεξεργασία... ..	57
3.5.3 Αναερόβια Βιολογική Επεξεργασία Λυμάτων .....	58

3.5.1. Προεπεξεργασία των αποβλήτων λυμάτων με προηγμένες φυσικοχημικές διεργασίες .....	59
3.6. Εξάτμιση / Απόσταξη .....	59
3.6 Νομοθεσία .....	60
Κεφάλαιο 4 Επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων διφασικού για υδροφόρους ορίζοντες .....	64
4.1 Διεθνές νομοθετικό πλαίσιο για την επαναχρησιμοποίηση .....	64
4.2 Υφιστάμενη Ελληνική Νομοθεσία .....	69
Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα .....	75
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	76

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Στάδια Παραγωγής Τριφασικού - Διφασικού Ελαιοτριβείου .....	12
Εικόνα 2: Χοάνη παραλαβής και αναβατόριο τροφοδοσίας.....	14
Εικόνα 3: Πλυντήριο Ελαιόκαρπου.....	15
Εικόνα 4: Σπαστήρες.....	15
Εικόνα 5: Τύμπανο.....	16
Εικόνα 6: Μαλακτήρες.....	17
Εικόνα 7: Διαχωριστήρας .....	18
Εικόνα 8: Διαχωριστήρας .....	19
Εικόνα 10: Λεκάνες διήθησης.....	19
Εικόνα 11: Δεξαμενές αποθήκευσης επεξεργασμένων αποβλήτων .....	74

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Ενδεικτικά ποιοτικά στοιχεία για τα απόβλητα των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα (Οικονομόπουλος, 1993).....	26
Πίνακας 2 Γενικά χαρακτηριστικά αποβλήτων ελαιοτριβείων .....	28
Πίνακας 3 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων .....	29
Πίνακας 4 Τυπική σύνθεση συνολικού ελαιοπυρήνα και πυρηνελαίου.....	32
Πίνακας 5 Τυπικό ισοζύγιο πρώτων και βοηθητικών υλών και προϊόντων.....	33
Πίνακας 6: Μέγιστες και ελάχιστες τιμές των κύριων παραμέτρων ρύπανσης που σχετίζονται με την ΟΜ.....	35
Πίνακας 7 .....	41
Πίνακας 8 .....	42
Πίνακας 9 .....	42
Πίνακας 10 .....	43
Πίνακας 11 .....	43
Πίνακας 12 .....	44
Πίνακας 13: Σύνθεση και χαρακτηριστικά των νερών πλύσης που δημιουργούνται κατά την αρχική πλύση ελιών που αντιστοιχούν σε διαφορετικά ισπανικά εργοστάσια ελαιολάδου που βρίσκονται στις επαρχίες Cordoba (Co) και Jaen (J). .....	44
Πίνακας 14: Προτεινόμενα μικροβιολογικά κριτήρια ποιότητας για χρησιμοποίηση λυμάτων στη γεωργία – πρότυπα Engelberg (W.H.O., 1989) (πηγή : Τασούλα, 2007) .....	67
Πίνακας 15: Προτεινόμενα μικροβιολογικά κριτήρια ποιότητας για χρησιμοποίηση λυμάτων στη γεωργία – πρότυπα Blumenthal (W.H.O., 2000) (πηγή : Λύκου, 2011) ...	68
Πίνακας 16: Μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις μετάλλων και στοιχείων .....	70
Πίνακας 17: Επιθυμητά Αγρονομικά χαρακτηριστικά των ως προς άρδευση επαναχρησιμοποιούμενων υγρών αποβλήτων .....	71

Πίνακας 18: Μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις ουσιών προτεραιότητας και τοξικότητας σε ανακτημένα απόβλητα.....	72
--	----

## Εισαγωγή

Οι ελιές είναι μία από τις κύριες καλλιέργειες όσον αφορά τις καλλιεργητικές επιφάνειες σε ολόκληρη τη λεκάνη της Μεσογείου. Υπάρχουν περίπου 750 εκατομμύρια παραγωγικές ελιές παγκοσμίως, οι οποίες καταλαμβάνουν επιφάνεια 7 εκατομμυρίων εκταρίων. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή βρώσιμων ελαίων και ελαιόλαδου εκτιμήθηκε σε 8 εκατομμύρια και 1.743 εκατομμύρια μετρικούς τόνους αντίστοιχα, από 25.000 ελαιοτριβεία (Νιαουνάκης και Χαλβαδάκης, 2004).

Μόνο η περιοχή της Μεσογείου παρέχει το 98% της συνολικής έκτασης για την καλλιέργεια ελιάς και τα συνολικά παραγωγικά δένδρα και το 97% της συνολικής ελιάς. Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί ελαιόλαδου είναι η Ισπανία, η Ιταλία, η Ελλάδα, η Τουρκία και η Τυνησία και, σε μικρότερο βαθμό, η Πορτογαλία, το Μαρόκο και η Αλγερία. Η Ισπανία είναι ο ηγέτης όσον αφορά τη συνολική καλλιεργητική επιφάνεια (2.121.181 εκτάρια) και τον αριθμό των παραγωγικών δέντρων (180.000.000). Οι ελιές καλλιεργούνται επίσης στην Καλιφόρνια (ΗΠΑ), την Αυστραλία και την Αργεντινή (Νιαουνάκης και Χαλβαδάκης, 2004). Ωστόσο, η αγορά ελαιόλαδου κυμαίνεται, καθώς επηρεάζεται από διάφορους κλιματικούς, κοινωνικοοικονομικούς, πολιτικούς και πολιτιστικούς παράγοντες (Alba et al., 2001).

Η εξέλιξη της σύγχρονης τεχνολογίας για την εξόρυξη ελαιόλαδου έχει επηρεάσει τον βιομηχανικό τομέα εξαρτώμενο άμεσα από τα παραγόμενα παραπροϊόντα. Η παραδοσιακή τριφασική διαδικασία συνεχούς φυγοκέντρωσης για την εξόρυξη ελαιόλαδου εισήχθη στη δεκαετία του '70, κυρίως για να αυξηθεί η παραγωγική ικανότητα και η απόδοση της εκχύλισης και να μειωθεί η εργασία.

Αυτή η τριφασική διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου παράγει συνήθως μια ελαιώδη φάση (20%), ένα στερεό υπόλειμμα (30%) και μία υδατική φάση (50%), η τελευταία προέρχεται από την περιεκτικότητα σε νερό του καρπού. Ένα τέτοιο νερό, σε συνδυασμό με αυτό που χρησιμοποιείται για την πλύση και την επεξεργασία των ελιών, αποτελεί το λεγόμενο "λυματολάσπη" (OMW) και περιέχει επίσης μαλακούς ιστούς από πολτό ελιάς και ένα πολύ σταθερό γαλάκτωμα ελαίου (Borja et al., 1995a) .

Αυτή η διαδικασία παράγει ένα συνολικό όγκο παραδοσιακών OMW περίπου 1,25 λίτρα / kg επεξεργασμένων ελιών. Κατά συνέπεια, η τριφασική διαδικασία φυγοκέντρωσης προκάλεσε αύξηση του μέσου μεγέθους του μύλου, μείωση του συνολικού αριθμού μύλων, αυξημένη κατανάλωση νερού (η αρχική τεχνολογία τριών φάσεων χρειάζεται από 1,25 έως 1,75 φορές περισσότερο νερό από την εκχύλιση του τύπου) και αυξημένη παραγωγή (Alba et al., 1995).

Τα κυριότερα προϊόντα από τα ελαιόδεντρα είναι οι επιτραπέζιες ελιές και το ελαιόλαδο, τα οποία αποτελούν βασικά συστατικά για το ελαιόλαδο υγιεινή διατροφή και σχετίζονται με την καλή μεσογειακή διατροφή. Μεταξύ των ενώσεων που κάνουν το ελαιόλαδο σημαντικό συστατικό στη διατροφή του ανθρώπου είναι οι περιέχονται πολυφαινόλες ενώσεις, οι οποίες δείχνουν αντιοξειδωτική δράση. Οι πιο σημαντικές φαινόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο είναι τυροσόλη, ελαιοευτεΐνη, καφεΐνη οξύ, βανιλικό οξύ και υδροξυτυροσόλη.

Οι διαδικασίες εξόρυξης ελαιολάδου έχουν αλλάξει κατά τη διάρκεια των αιώνων με στόχο τη βελτίωση του ελαιολάδου παραγωγής, από άποψη ποιότητας και ποσότητας. Κατά την παραγωγή πετρελαίου, υπάρχει μεγάλη ποσότητα αποβλήτων που είναι φυτοτοξική λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε πολυφαινόλες. Σήμερα, το πιο χρησιμοποιημένο τύποι ελαιοτριβείων είναι τα συστήματα δύο και τριών φάσεων. Το σύστημα δύο φάσεων ήταν που εισήχθη στις αρχές της δεκαετίας του '90 και χαρακτηρίστηκε ως οικολογική επειδή παράγει λιγότερα ποσά υγρών αποβλήτων σε σύγκριση με το τριφασικό σύστημα, όπου χρησιμοποιείται ζεστό νερό για την ενίσχυση του εξόρυξης ελαιολάδου από τον πολτό των ελαιώνων.

Επιπλέον, είναι λιγότερο περίπλοκο, πιο αξιόπιστο και λιγότερο δαπανηρή από την τριφασική, με σημαντικά χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και νερού. Ο τα δίκτυα δύο φάσεων χρησιμοποιούνται ήδη ευρέως στην Ισπανία, ενώ η χρήση τους αυξάνεται συνεχώς σε άλλα Μεσογειακές χώρες, όπως στην Ιταλία, την Ελλάδα και την Πορτογαλία. Κατά τη διάρκεια της παραγωγής ελαιολάδου χρησιμοποιώντας το σύστημα δύο φάσεων, παράγεται ημι-στερεά απόβλητα (65% υγρασία) που ονομάζεται στερεά απόβλητα ελαιοτριβείων (OMSW) ή "διπλής φάσης" ή "alperujo" .

Από την άλλη πλευρά, η επεξεργασία των αποβλήτων δύο φάσεων παρουσιάζει μεγάλες δυσκολίες που προκαλούνται από τις συγκεντρώσεις υγρασίας και υδατανθράκων που χαρακτηρίζουν αυτό το είδος αποβλήτων. Όπως συμβαίνει στην περίπτωση των λυμάτων που παράγονται από συστήματα τριών φάσεων (OMW), το OMSW πρέπει να αντιμετωπιστεί σωστά λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε στερεά, λίπη, λιπίδια, υδατάνθρακες και πολυφαινόλες. Η επεξεργασία OMSW, με παράλληλη ανάκτηση ειδικών υποπροϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως οι πολυφαινόλες, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για όλες τις μεσογειακές χώρες. Οι κλασσικές αερόβιες ή αναερόβιες μέθοδοι για την επεξεργασία βαρέων οργανικών λυμάτων περιορίζονται από το βαρύ οργανικό φορτίο όσον αφορά το λίπος, τα λιπίδια και τις φαινολικές ενώσεις που απαγορεύουν την ανάπτυξη μικροβίων. Έτσι, επί του παρόντος συμμετέχουν και άλλες φυσικοχημικές μέθοδοι για την επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων.

Η διήθηση μεμβράνης συγκαταλέγεται μεταξύ της ευρέως χρησιμοποιούμενης φυσικοχημικής μεθόδου για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (OMW), όπως δημοσιεύεται από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Στην παράσταση ,(Παρασκευή κ.α. 2007), η OMW που παράγεται από το σύστημα τριών φάσεων υποβλήθηκε σε επεξεργασία χρησιμοποιώντας μία πιλοτική κλίμακα αποτελούμενη από μεμβράνες UF, NF και RO, ενώ διάφορες λειτουργικές παράμετροι ερευνήθηκαν για τη



βέλτιστη λειτουργία των μεμβρανών. Ένα στάδιο προεπεξεργασίας του filtraρίσματος ΟΜW πραγματοποιήθηκε προκειμένου να μειωθεί η ρύπανση της μεμβράνης. Το τελικό διήθημα (~ 70%) του αρχικού όγκου βρέθηκε ότι πληροί τα κοινοτικά και εθνικά χαρακτηριστικά, προκειμένου να απορρίπτεται στο περιβάλλον χωρίς περιβαλλοντικό κίνδυνο ή να χρησιμοποιείται σε συστήματα άρδευσης για την υδατική οικονομία.

Τα συμπυκνώματα που λαμβάνονται από τα δομοστοιχεία NF των υπομονάδων μεμβράνης πιλοτικής κλίμακας δοκιμάστηκαν ως οικολογικά ζιζανιοκτόνα σε σειρά πειραμάτων με διαφορετικά βότανα και μαζί με τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης νερού, το κόστος για την επεξεργασία ΟΜW θα μπορούσε να είναι ισορροπημένο.

Η διάταξη της μεμβράνης συνδυάστηκε επίσης με άλλες τεχνικές όπως η αναερόβια χώνευση του ΟΜW με τη χρήση ενός περιοδικού αναερόβιου ρυθμιστικού αντιδραστήρα όπου η μείωση του χρόνου υδραυλικής κατακράτησης ενίσχυσε τη συγκράτηση του συστήματος της μεμβράνης. Με βάση την πρόσφατη έρευνα της βιβλιογραφίας, οι αποτελεσματικότερες μέθοδοι για καθαρισμός με ΟΜWW είναι η διήθηση με μεμβράνη, η πήξη / κροκίδωση, η αναερόβια χώνευση και η οξειδωση του Fenton.

Το σύστημα μεμβράνης υπερδιήθησης, η μεμβράνη οξειδώσεως Fenton, η ηλιακή φωτογραφία, η μεμβράνη UF και η μεμβράνη NF συγκρίθηκαν για την αποδοτικότητά τους ως προς την επεξεργασία ΟΜW ενώ το κόστος και η ανάλυση SWOT έδειξαν ότι η χρήση μιας μεθόδου οξειδωσης Fenton σε συνδυασμό με ένα απαραίτητο στάδιο προεπεξεργασίας καθώς και ένα σύστημα μεμβράνης η διήθηση είναι οι πλέον αποτελεσματικές μέθοδοι. Η διήθηση μεμβράνης χρησιμοποιήθηκε επίσης για την απομόνωση οργανικών ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας από αγροτοβιομηχανικά στερεά απόβλητα και λύματα που προέρχονται από ελαιοτριβεία και κρασιά που δεν πληρούν τα κριτήρια για εμπορική χρήση. Σε αυτή την κατεύθυνση έχουν αναπτυχθεί αρκετές τεχνικές ή συνδυασμός τεχνικών για τον ταυτόχρονο καθαρισμό του ΟΜW και την ανάκτηση παραπροϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας όπως η χρήση μονάδων μεμβράνης UF, NF και RO, η χρήση ρητινών και η κρυσταλλοποίηση ψύξης. Στην περίπτωση ΟΜW ανακτήθηκε υψηλής φαινολικής περιεκτικότητας χρησιμοποιώντας το δομοστοιχείο μεμβράνης UF, NF και RO και ακολούθησε περιστροφική εξάτμιση.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Επεξεργασία τεχνολογιών υγρών και στερεών αποβλήτων από ελαιοτριβείο δύο φάσεων.

Κατά τα τελευταία 10 χρόνια η παραγωγή ελαιολάδου έχει υποστεί σημαντικές εξελικτικές αλλαγές στον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του ελαιολάδου από τα υπόλοιπα συστατικά. Η τελευταία εξέλιξη ήταν η εισαγωγή διεργασίας φυγοκεντρίσεως δύο φάσεων στην οποία έχουμε:

- ✓ Οριζόντια τοποθετημένη φυγόκεντρος χρησιμοποιείται για πρωτεύον διαχωρισμό του κλάσματος ελαιολάδου από το φυτικό στερεό το υλικό και το νερό βλάστησης. Ως εκ τούτου, η νέα δύο φάσεων τα ελαιοτριβεία παράγουν τρία αναγνωρίσιμα και ξεχωριστά απόβλητα ροές.

Αυτά είναι:

1) τα νερά πλύσης από την αρχική καθαρισμός των καρπών.

2) τα νερά πλύσης από το δευτερεύον φυγοκεντρικό και

3) τα υδατικά στερεά υπολείμματα από το πρωτογενή φυγοκέντρωση. Εκτός από τη διαδικασία προσφοράς πλεονεκτήματα μειώνουν επίσης την κατανάλωση νερού της εγκατάστασης. Η εισαγωγή αυτής της τεχνολογίας πραγματοποιήθηκε στο 90% των ισπανικών εργοστασίων ελαιολάδου. Ως εκ τούτου, στο νέο διφασικό τα λύματα ελαιοτριβείων (TPOME) αποτελούνται από το μίγμα εκροών (1) και (2), ο συνολικός όγκος του TPOME που παράγεται είναι περίπου 0,25 l / kg επεξεργασμένων ελιών.

Επιπλέον, το στερεό υπόλειμμα (διφασικό πυρηνόξυλο, TPOP) έχει μια υψηλή συγκέντρωση οργανικής ύλης δίνοντας ένα αυξημένο ρυπογόνο φορτίο και δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί εύκολα από την παραδοσιακή τεχνολογία που ασχολείται με τη συμβατική τριφασική διαδικασία.

Έτσι, το παρόν κεφάλαιο στοχεύει στην αναφορά των κύριων χαρακτηριστικών και χαρακτηριστικών του TPOME και του TPOP σε σύγκριση με τα κλασικά λύματα επεξεργασίας λυμάτων (OMW) ελιάς που προέρχεται από την τριφασική διαδικασία παραγωγής.

Θα περιληφθούν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της διεργασίας διφασικής μεταγγίσεως. Μεταξύ των επεξεργασιών που αναφέρθηκαν για το TPOME, οι αερόβιες διαδικασίες σε πλήρως αναμεμειγμένο και ενεργοποιημένο αντιδραστήρα λάσπης έδειξαν υψηλή αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης COD.

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup> Λειτουργία διδακτικού ελαιοτριβείου

## 1.1 Μέθοδοι εξαγωγής ελαιόλαδου

Η Ελλάδα είναι η τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα στον κόσμο, βρισκόμενη πίσω από την Ισπανία και την Ιταλία με ετήσια παραγωγή να κυμαίνεται από 300.000 έως 400.000 τόνους ελαιόλαδο (Ζαμπούνης, 2016). Το ελαιόλαδο που παράγεται στην χώρα μας, είναι ανταγωνιστικής ποιότητας, καθώς ένα μεγάλο ποσοστό, χαρακτηρίζεται ως έξτρα παρθένο. Οι εξαγωγές είναι μεγάλες, με αποτέλεσμα ο παραγωγός να μην μπορεί να διαπραγματευτεί μια υψηλότερη τιμή, καθώς η ποιότητα είναι αξιόλογη. Στην Ελλάδα, η παραγωγή του ελαιόλαδου, γίνεται στο χώρο των ελαιοτριβείων. Ο χώρος αυτός αποτελεί τον ιδανικότερο χώρο για να επιτελεστεί η παραγωγή του ελαιόλαδου.

Η εξαγωγή του ελαιόλαδου, γίνεται με τρεις τρόπους, όπως αναφέρεται βιβλιογραφικά (Βίλλας, 2008; Αδαμόπουλος, 2010; Κρόκου, 2009): α. παραδοσιακή μέθοδος με πίεση, β. φυγοκεντρικά συστήματα, και γ. SINOLEA. Ο τρόπος που θα επιλεγεί από τον παραγωγό είναι αποτέλεσμα των χρημάτων που θέλει να δαπανήσει και την «καθαρότητα» του τελικού προϊόντος. Είναι δηλαδή βασικοί παράγοντες για την δημιουργία αυτού του πολύτιμου αγαθού.

Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η εξαγωγή του τελικού προϊόντος, δεν έμεινε αμετάβλητος. Χαρακτηριστικό των ελαιουργείων πριν την έλευση των καινοτόμων εξοπλισμών, ήταν το γεγονός ότι η παραγωγικότητα, ήταν χαμηλή καθώς, υπήρχε μια ασυνεχής διαδικασία (Βουρεξάκη, 2012). Έτσι, από τα κλασσικά ελαιοτριβεία, και με την τεχνολογική ακμή, περνάμε σε ελαιοτριβεία τα οποία χρησιμοποιούν εξοπλισμό, που κάνει το ελαιόλαδο έξτρα παρθένο, αυξάνοντας την παραγωγή του.

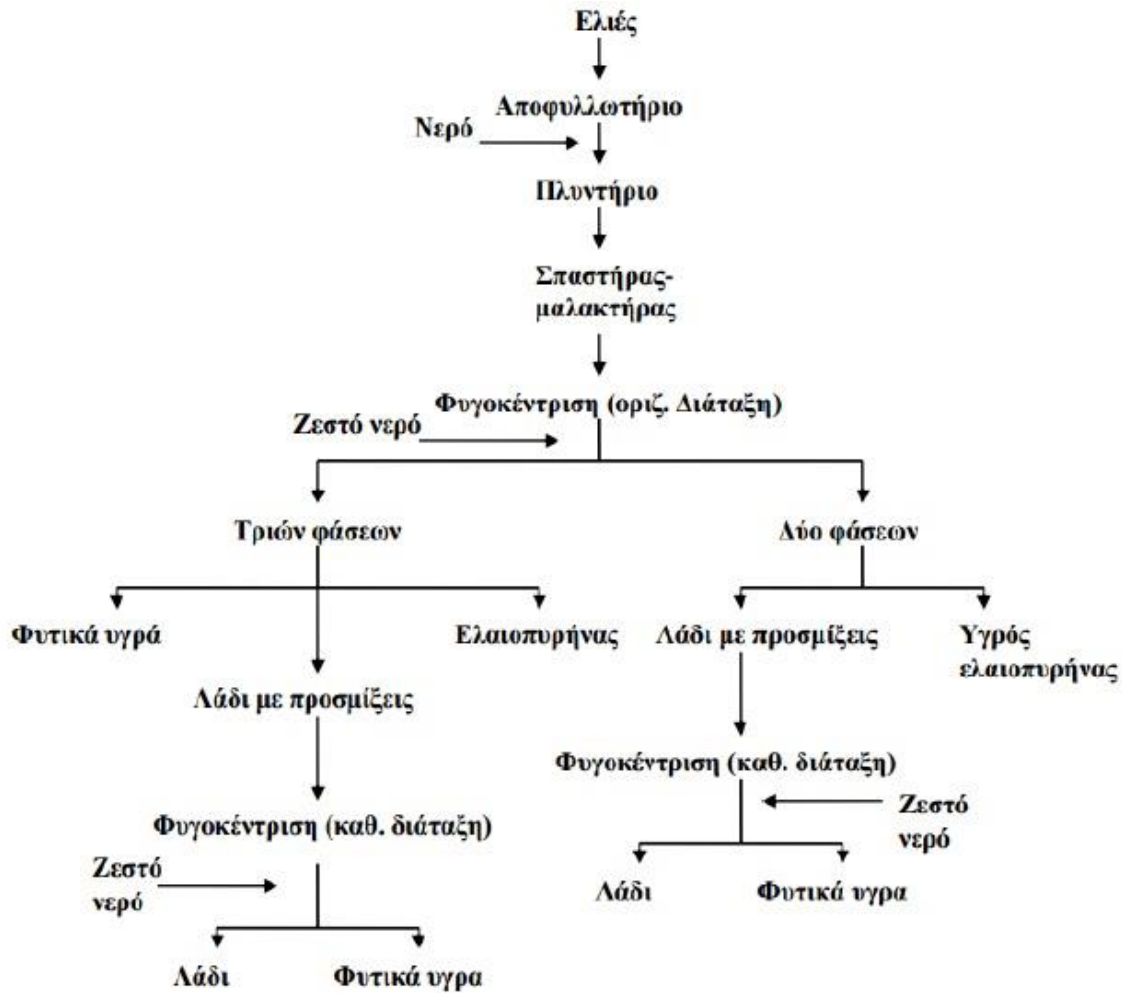
Είναι κατανοητό ότι το στάδιο της παραγωγής ελαιόλαδου, αποτελεί σημαντικό μέρος της διαδικασίας. Για την καλύτερη παραγωγή του, το στάδιο αυτό επιτελείται με την μέθοδο της φυγοκέντρισης. Πολλά από τα ελληνικά ελαιοτριβεία, αναφέρει ο κύριος Γ. Θεοφιλόπουλος σε συνέντευξή του το 2017, λειτουργούν με φυγοκεντρικά συστήματα τριών φάσεων, όταν σε άλλες χώρες (και πιο συγκεκριμένα στην Ισπανία), «*όλη σχεδόν η παραγωγή γίνεται σε ελαιοτριβεία δύο φάσεων*». Τα ελαιοτριβεία δύο φάσεων, λόγω των ημιστερεών αποβλήτων, που παράγονται, αποτελούν φραγμό για την χρησιμοποίησή τους στη χώρα μας.

Η μέθοδος της εξαγωγής του ελαιόλαδου με φυγοκέντριση, εξασφαλίζεται μέσω των ειδικών οριζόντιων διαχωριστήρων, και με την φροντίδα του παραγωγού, ώστε ο διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τον ελαιοκαρπό, να εφαρμόζεται σε μεγάλο βαθμό. Όπως επίσης και την μείωση των χρόνων επεξεργασίας στο ελάχιστο βαθμό.

Παρακάτω, γίνεται ο διαχωρισμός των τριφασικών και των διφασικών ελαιοτριβείων, όπως επίσης και η επεξήγηση για τον κατάλληλο εξοπλισμό και την λειτουργία που επιτελείται σε κάθε ένα από αυτά.

## **1.2 Τι είναι διφασικό ελαιοτριβείο**

Τα στάδια παραγωγής ελαιόλαδου στο διφασικό αλλά και στο τριφασικό ελαιοτριβείο είναι ταυτόσημα. (Εικόνα 1)Το διφασικό ελαιοτριβείο, ωστόσο, στο στάδιο της εξαγωγής του ελαιόλαδου, χρησιμοποιεί τη φυγοκέντριση των δύο φάσεων.



Εικόνα 1: Στάδια Παραγωγής Τριφασικού - Διφασικού Ελαιολαδιού

Πρόκειται για μια εξέλιξη, καθώς με αυτό τον τρόπο παράγεται το καθαρό ελαιόλαδο. Έτσι λοιπόν, δόθηκε η δυνατότητα στους παραγωγούς, να έχουν αυτό το σύστημα μικρότερου κόστους αλλά βέλτιστου αποτελέσματος, σε σχέση με το τριφασικό και να υπάρχει μικρότερη παραγωγή αποβλήτων.

Η διεργασία της φυγοκέντρισης δύο φάσεων ονομάζεται και “οικολογικό σύστημα” καθώς απαιτεί μειωμένη κατανάλωση σε νερό και ενέργεια και μέσω αυτού παράγονται δυο κλάσματα. Πιο συγκεκριμένα, προκύπτει ένα στερεό κλάσμα αυξημένης υγρασίας και ένα υγρό κλάσμα, το ελαιόλαδο. Τα στάδια επεξεργασίας σε αυτό το τύπο ελαιουργείου είναι τα ακόλουθα:

- α) Η παραλαβή του ελαιοκάρπου
- β) Τροφοδοσία - Αποφύλλωση

γ) Πλύσιμο

δ) Σπάσιμο-Άλεση

ε) Μάλαξη

στ) Διαχωρισμός του ελαιολάδου

ζ) Τελικός διαχωρισμός - Καθαρισμός του ελαιολάδου

η) Ζύγισμα - Παραλαβή ελαιολάδου

Βασικό πλεονέκτημα της διφασικής φυγοκέντρισης, αποτελεί και ο εξοπλισμός. Ο εξοπλισμός για ένα διφασικό ελαιοτριβείο, είναι εμφανέστερα πιο απλός, σε αντίθεση με το τριφασικό, το οποίο εμφανίζεται πιο περίπλοκο. Επιπλέον, το σημαντικότερο, είναι το γεγονός, ότι, το ελαιολάδο έχει βέλτιστη ποιότητα. Ένα επιπλέον θετικό στοιχείο αποτελεί το γεγονός πως στη συγκεκριμένη μέθοδο, δεν καταναλώνεται νερό για την απόσταξη της ελαιοζύμης.

Αρνητικό αυτής της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι τα απόβλητα, δεν είναι διαχειρίσιμα, καθώς αποτελούνται από υψηλό ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας. Δεδομένου ότι τα στερεά απόβλητα από την συγκεκριμένη διαδικασία, ξηραίνονται αργά, έχει ως αποτέλεσμα να ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Η βασική διαφορά των διφασικών από τα τριφασικά είναι πως δεν υφίσταται αραίωση της ελαιοζύμης πριν τη φυγοκέντρωση. Τα διφασικά ελαιοτριβεία δίνουν μια αντιμετώπιση στο πρόβλημα του όγκου των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τα τριφασικά. (Γκούμας, 2008) Η κύρια διαφορά έγκειται κατά την φυγοκέντρωση της ελαιοζύμης και στο βήμα ζ. (Κρόκου, 2009)

Αναλυτικά, η διαδικασία που ακολουθείται και στους δύο τύπους ελαιοτριβείου είναι η εξής με τις διαφορές που αναφέρθηκαν: Ο ελαιοκαρπός από τα καφάσια ή τα τσουβάλια μεταφοράς, τοποθετείται στην χοάνη παραλαβής (Εικόνα 2), το επόμενο βήμα είναι το πέρασμα του ελαιοκαρπού στο αποφυλλωτήριο. Η μετάβαση γίνεται με μεταφορική ταινία, η οποία στη συνέχεια συνδέεται με την μεταφορική ταινία του αποφυλλωτηρίου.



*Εικόνα 2: Χοάνη παραλαβής και αναβατόριο τροφοδοσίας*

Εκεί επιτελείται η διαδικασία του καθαρίσματος του ελαιόκαρπου. Η παλινδρομική κίνηση που γίνεται σε αυτό το στάδιο, είναι ικανή, να διαχωρίσει με εύκολο και γρήγορο τρόπο, τον ελαιόκαρπο από τα φύλλα και τυχόν μικρά κλαδιά.

Η επόμενη διαδικασία, είναι το πλύσιμο. Σε αυτό το στάδιο, ο καρπός εισέρχεται στο πλυντήριο (Εικόνα 3), το οποίο βοηθά στην απομάκρυνση των ξένων υλών (όπως χώμα). Οι ελαιοκαρποί πλένονται με πεπιεσμένο μηχάνημα νερού.



*Εικόνα 3: Πλυντήριο Ελαιόκαρπου*

Συνέχεια στην γραμμή παραγωγής του ελαιόλαδου, αποτελεί το αναβατήριο, με το οποίο γίνεται η μεταφορά του προϊόντος, στους σπαστήρες (Εικόνα 4).



*Εικόνα 4: Σπαστήρες*



Στο συγκεκριμένο στάδιο, γίνεται η άλεση του ελαιόκαρπου. Η άλεση, πραγματοποιείται με μεταλλικούς σπαστήρες, όπου περιστρέφονται με μικρή ταχύτητα, ώστε ο καρπός να μην θρυμματιστεί υπερβολικά μέσα στο διάτρητο τύμπανο (Εικόνα 5) όπου υπερβολικός θρυμματισμός σημαίνει και αλλοίωση της γεύσης του τελικού προϊόντος.



*Εικόνα 5: Τύμπανο*

Επόμενο στάδιο αποτελεί η ανάμειξη της ελαιοζύμης στους μαλακτήρες. Η ελαιοζύμη αφότου μεταφερθεί από τους σπαστήρες στους μαλακτήρες, μέσω του κοχλία και του διανομέα, εισέρχεται σε αυτούς και αναμειγνύεται με ζεστό νερό, σε ένα σύστημα στρογγυλών ή μακρόστενων (θερμομαλακτήρες) μαλακτήρων. (Εικόνα 5)



*Εικόνα 6: Μαλακτήρες*

Το σύστημα αυτό, αποτελείται από μεγάλες ανοξείδωτες δεξαμενές με σκοπό το τελικό προϊόν να εμπλουτιστεί, μέσω των ενζύμων, με ένα πλούσιο άρωμα στη κατάλληλη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία διαδραματίζει καταλυτικό παράγοντα, καθώς η υπέρβαση των 30°C , καταστρέφει τα θρεπτικά συστατικά του ελαιόλαδου. Το στάδιο αυτό αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά, καθώς για την εξαγωγή του ελαιόλαδου, είναι πρέπον να διαρκέσει περίπου μισή ώρα, σε αργή ταχύτητα και προσθήκη νερού.

Επόμενο στάδιο, είναι η εξαγωγή του ελαιόλαδου. Αφότου το προϊόν μεταφερθεί μέσω του κοχλία μεταφοράς στην αντλία τροφοδοσίας της ελαιοζύμης, καταλήγει σε ειδικό διαχωριστήρα το Decanter. Η σωστή ισορροπία ανάμεσα στο νερό και το ελαιόλαδο που έχει εισέλθει στον διαχωριστήρα, θεωρείται επιτυχία, για την παραλαβή ποιοτικού προϊόντος.

Τελευταίο στάδιο, είναι ο τελικός διαχωρισμός του ελαιόλαδου. Σε αυτό το στάδιο εκτός από τον διαχωρισμό, γίνεται και ο καθαρισμός. Αυτές οι διαδικασίες επιτυγχάνονται με ειδικούς κατακόρυφους διαχωριστήρες, αποκόπτοντας το νερό και άλλες ύλες από το τελικό προϊόν. Το

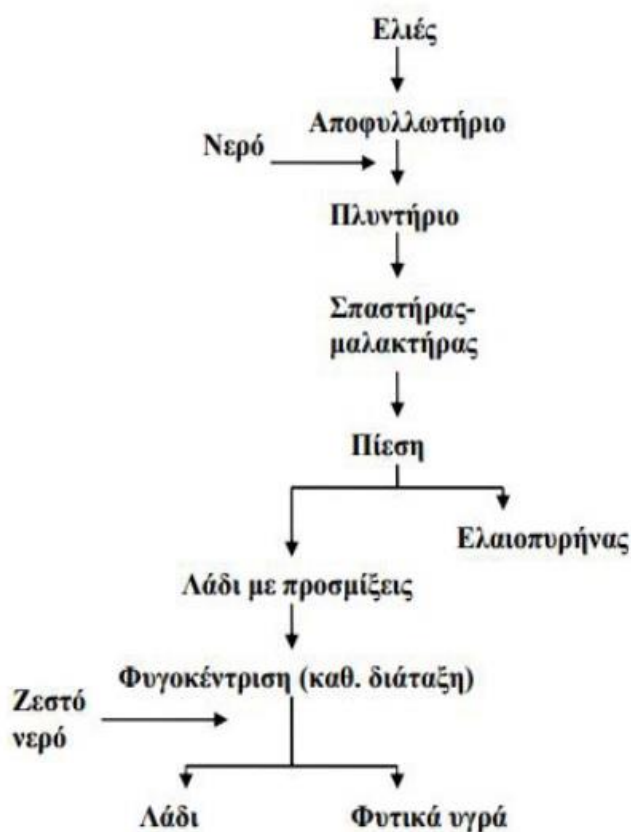
ελαιόλαδο μετά τον τελικό διαχωρισμό, περνάει σε ηλεκτρονικό ζύγι, ώστε να υπολογιστεί το τελικό του βάρος, και να σταλεί στο καταναλωτικό κοινό. (Εικόνα 7)



*Εικόνα 7: Διαχωριστήρας*

### 1.3 Τι είναι τριφασικό ελαιοτριβείο

Σε ένα τριφασικό ελαιοτριβείο, επιτελούνται τα στάδια, που αναλύθηκαν παραπάνω (βλ. 1.2). Ωστόσο, η διαφορά από το παραδοσιακό ελαιοτριβείο (Εικόνα 8) και το διφασικό, είναι στο στάδιο παραγωγής ελαιόλαδου, που χρησιμοποιείται η τριφασική φυγοκεντρική μέθοδος (Αδαμόπουλος,2010 ; Μπριντάκης, 2013).



Εικόνα 8: Διαχωριστήρας

Η μέθοδος της τριφασικής φυγοκεντρικής διαδικασίας, είναι ευρέως γνωστή στον ελληνικό χώρο, ήδη από το 1970 και πρόκειται για μία επαναλαμβανόμενη διαδικασία. Για την καλύτερη ποιότητα του ελαιόλαδου, χρειάστηκε να κατασκευαστεί ένας διαχωριστήρας, στον οποίο

τοποθετούνται οι αλεσμένες ελιές, και διαχωρίζονται από άλλα μέρη, που έχουν εισχωρήσει στην ελαιοζύμη, από το στάδιο της μάλαξης.

Έτσι λοιπόν, ένας τριφασικός φυγοκεντρικός διαχωριστήρας, αναλαμβάνει να ξεχωρίσει τον χυμό του ελαιόκαρπου, από το νερό έκπλυσης του ελαιόκαρπου, το νερό που έχει προστεθεί κατά το στάδιο της μάλαξης και το νερό που προστέθηκε σε αυτό το στάδιο, από το διαχωριστήρα. Η ελαιοζύμη, διαχωρίζεται στο τελικό προϊόν, από τα απόνερα και τους ελαιοπυρήνες, με την φυγόκεντρη δύναμη (Κ. Αδαμόπουλος, 2010).

Όλοι οι διαχωριστές που χρησιμοποιούνται σε αυτού του τύπου ελαιοτριβεία, αποτελούνται από έναν οριζόντιο άξονα, ένα οριζόντιο τύμπανο και ένα κοχλία (με περιστροφή λιγότερων στροφών) με την ίδια φορά με το τύμπανο. Αυτό βοηθά, να μετατοπίζονται τα στερεά μέρη προς το άκρο του τυμπάνου. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας, είναι το γεγονός ότι ο ελαιοπυρήνας, μεταφέρεται ευκολότερα έξω από τον διαχωριστήρα (Χ. Μπριντάκης, 2013).

Η μέθοδος της τριφασικής διαίρεσης, αποτελεί διαδικασία, η οποία είναι επαναλαμβανόμενη, με μικρό κόστος, δημιουργώντας μια συνεχή και ευρεία παραγωγή, προς όφελος του παραγωγού. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την μεγάλη παραγωγή ξηρού ελαιοπυρήνα, καθιστά, την μέθοδο, ωφέλιμη για τον παραγωγό, αλλά επιβαρύνει το περιβάλλον.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup> Απόβλητα Ελαιοτριβείων και Πυρηνελαιουργείων

Κατά την κατεργασία του ελαιοκάρπου στα ελαιουργεία, παράλληλα με το ελαιόλαδο παράγεται και μία σειρά παραπροϊόντων. Αυτά είναι ο ελαιοπυρήνας, που αποτελείται από τα αλεσμένα στερεά συστατικά του καρπού (κυρίως του κουκουτσιού), τα ελαιόφυλλα που έχουν μεταφερθεί με τον ελαιοκάρπο και μια σημαντική σε όγκο και οργανικό φορτίο ποσότητα υγρών αποβλήτων, που είναι γνωστά ως "λιοζούμι", "κατσίγαρος" ή "μούργα", που διεθνώς είναι γνωστό με την ονομασία olive mill waste water (OMW ή OMWW).

Οι παραδοσιακές μέθοδοι επεξεργασίας του ελαιόλαδου εκτιμάται ότι παράγουν μεταξύ 400 και 600 λίτρα alpechin (λύματα) ανά τόνο επεξεργασμένων ελιών. Τα επίπεδα λυμάτων ελαιοτριβείων από τις διαδικασίες τριών φάσεων είναι πολύ υψηλότερα, και παράγουν από 800 έως 1000 λίτρα λυμάτων ελαιοτριβείου ανά τόνο επεξεργασμένων ελιών. Με τη διαδικασία δύο φάσεων δεν παράγονται σχεδόν καθόλου λύματα, αν και τα απόβλητα έχουν την τάση να έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε υγρά που έχουν υψηλό κόστος επεξεργασίας.

Συνολικά, εκτιμάται ότι παράγονται περίπου 4,6 εκατομμύρια τόνοι λυμάτων ελαιοτριβείου το χρόνο σε ευρωπαϊκό επίπεδο και μεγάλη ποσότητα από αυτά είναι στην ουσία νερό (80- 83%). Οι οργανικές συνθέσεις (κυρίως φαινόλες, πολυφαινόλες και τανίνες) αποτελούν το 15- 18% του περιεχομένου των λυμάτων, ενώ τα ανόργανα στοιχεία (όπως τα άλατα καλίου και τα φωσφορικά άλατα) αποτελούν το υπόλοιπο 2%.

Αυτά τα ποσοστά διαφοροποιούνται ανάλογα με παράγοντες που σχετίζονται με το κλίμα και τις συνθήκες του εδάφους, τη διαχείριση αγροκτημάτων, τις μεθόδους συγκομιδής και τις διαδικασίες εξαγωγής ελαιόλαδου. Η παρουσία πρωτεϊνών, ανόργανων ουσιών και πολυσακχαριδίων στα λύματα σημαίνει ότι τα λύματα ελαιοτριβείων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα καθώς και στην άρδευση.

Ωστόσο, οι ευκαιρίες επαναχρησιμοποίησης περιορίζονται από την αφθονία των φαινολικών ενώσεων που είναι τόσο αντιμικροβιακές όσο και φυτοτοξικές. Αυτές οι φαινόλες καθαρίζονται δύσκολα και δεν ανταποκρίνονται καλά στη συμβατική αποδόμηση με τη χρήση τεχνικών που βασίζονται στα βακτήρια. Επομένως τα ρυπαντικά φορτία των ελαιοτριβείων είναι σημαντικά με επίπεδα BOD 5 (βιολογικώς απαιτούμενο οξυγόνο σε 5 ημέρες) και COD (χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο) της τάξης των 20.000 και 35.000 mg/l ανά λίτρο.

Αυτό αντιπροσωπεύει ένα ιδιαίτερα μεγάλο φορτίο οργανικής ύλης συγκριτικά με τα συνήθη αστικά λύματα, με επίπεδα μεταξύ 400 mg/l και 800 mg/l ανά λίτρο. Η αναερόβια χώνευση των λυμάτων ελαιοτριβείων οδηγεί σε αφαίρεση μόνο του 80 με 90% του COD και αυτή η επεξεργασία παραμένει ανεπαρκής για να επιτρέψει τη διάθεση των λυμάτων ελαιοτριβείου στο περιβάλλον.

Η απόρριψη μη ασφαλών λυμάτων ελαιοτριβείων στα υδάτινα συστήματα μπορεί να οδηγήσει σε ταχεία αύξηση στον αριθμό των μικροοργανισμών. Αυτοί οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες οξυγόνου στο νερό και μειώνουν επομένως το μερίδιο που είναι διαθέσιμο για τους άλλους ζωντανούς οργανισμούς. Αυτό μπορεί πολύ γρήγορα να κλυδωνίσει την ισορροπία ενός ολόκληρου οικοσυστήματος. Περαιτέρω ανησυχίες προκαλούνται από τις υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου στα λύματα ελαιοτριβείων, δεδομένου ότι εάν αυτός απελευθερωθεί στα υδάτινα ρεύματα μπορεί να ενθαρρύνει και να επιταχύνει την ανάπτυξη φυκιών.

Οι έμμεσες επιπτώσεις περιλαμβάνουν τον ευτροφισμό που μπορεί να καταστρέψει την οικολογική ισορροπία τόσο στα υπόγεια όσο και στα επιφανειακά υδάτινα συστήματα. Ο φώσφορος παραμένει δύσκολος στην αποδόμηση και έχει την τάση να διασκορπίζεται μόνο σε μικρές ποσότητες με εναποθέσεις μέσω των τροφικών αλυσίδων (φυτά – ασπόνδυλα – ιχθείς – πτηνά κλπ). Η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων φωσφορικών θρεπτικών ουσιών στα λύματα ελαιοτριβείων επιτρέπει στους παθογόνους οργανισμούς να πολλαπλασιάζονται και να μολύνουν τα ύδατα. Αυτό μπορεί να έχει σοβαρές συνέπειες στην τοπική υδάτινη ζωή, καθώς και στους ανθρώπους και τα ζώα που έρχονται σε επαφή με το νερό.

Τα λύματα των ελαιοτριβείων μπορούν να προκαλέσουν αρκετά άλλα περιβαλλοντικά προβλήματα. Αυτά περιλαμβάνουν τα εξής:

- Λιπίδια στα λύματα ελαιοτριβείων που παράγουν μια αδιαπέραστη μεμβράνη στην επιφάνεια των ποταμών, στις όχθες τους και στις γειτονικές αγροτικές γαίες. Αυτή η μεμβράνη στερεί το ηλιακό φως και το οξυγόνο από τους μικροοργανισμούς στο νερό με αποτέλεσμα τη μειωμένη ανάπτυξη των φυτών στις όχθες των ποταμών και τη συνεπαγόμενη διάβρωση του εδάφους.
- Τα οξέα, οι ανόργανες και οι οργανικές ουσίες στα λύματα ελαιοτριβείων μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την κατιοανταλλακτική ικανότητα (CEC) των εδαφών. Η CEC χρησιμοποιείται ως μέσο μέτρησης της γονιμότητας του εδάφους και αναφέρεται στην ικανότητα κάποιου εδάφους να ανταλλάσσει κατιόντα (θετικά φορτισμένα ιόντα) μεταξύ του εδάφους και του διαλύματος εδάφους.
- Μπορεί να δημιουργηθούν δυσάρεστες οσμές σε εκτεταμένη περιοχή λόγω της ζύμωσης των λυμάτων ελαιοτριβείων που διατίθενται στο φυσικό περιβάλλον, με την εκπομπή μεθανίου και άλλων δύσοσμων αερίων, όπως το υδρόθειο.

## 2.1 Στερεά απόβλητα

Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται από ένα μίγμα στερεών συστατικών, όπως τον ελαιοπυρήνα και τα φύλλα των ελαιόδεντρων που συλλέχθηκαν κατά τη συγκομιδή του ελαιοκάρπου. Ο ελαιοπυρήνας μεταφέρεται σε ειδικές εγκαταστάσεις (πυρηνελουργεία), μετά από ξήρανση στους 60°C, εξάγεται με διάλυμα εξανίου για την παραγωγή του πυρηνέλαιου. Από τη διαδικασία αυτή παράγονται ετησίως περίπου 170000 τόνοι λαδιού και 1600000 τόνοι πυρηνόξυλου το οποίο χρησιμοποιείται σαν καύσιμο και καλύπτει πλήρως ή μερικώς τις ενεργειακές ανάγκες των ελαιοτριβείων, σε φούρνους, σε ειδικά ημιαυτόματα συστήματα κεντρικής θέρμανσης σπιτιών, θερμοκηπίων, ακόμη σε μονάδες



παραγωγής ασβέστη και για κομποστοποίηση ως εδαφοβελτιοτικό. Συνήθως η μεταφορά και η επεξεργασία του ελαιοπυρήνα από τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία είναι ασύμφορη, λόγω μεγάλης απόστασης των ελαιουργείων από τα πυρηνελουργεία και λόγω υψηλής υγρασίας του πυρήνα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο ελαιοπυρήνας να μένει ανεκμετάλλευτος και να δημιουργείτε καινούργια εστία ρύπανσης. Τα φύλλα των ελαιόδεντρων και τα κλαδιά, ένα μικρό μέρος τους χρησιμοποιούνταν ως ζωοτροφή. Πρόσφατα άρχισε η περαιτέρω αξιοποίηση τους για την παρασκευή χουμικών και εδαφοβελτιοτικών υλικών διότι η περιεκτικότητα των φύλλων σε άζωτο και κάλιο είναι πλούσια.

## **2.2 Αέρια απόβλητα**

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

## **2.3 Υγρά απόβλητα**

Τα κύρια απόβλητα κατά την παραγωγή ελαιόλαδου είναι υγρά απόβλητα και προέρχονται από το στάδιο της έκθλιψης (εφόσον χρησιμοποιείται ως μέθοδος εξαγωγής ελαιόλαδου), το στάδιο του τελικού φυγοκεντρικού διαχωρισμού και το στάδιο της πλύσης του ελαιόκαρπου με καθαρό νερό. Υγρά απόβλητα είναι τα φυτικά υγρά του ελαιοκάρπου, αυξημένα με το νερό κατεργασίας (πλύση ελαιοκάρπου, αραίωση ελαιοζύμης, πρόσθετο νερό διαχωριστήρων, καθαρισμός ελαιοτριβείου κλπ). Τα απόβλητα είναι σκοτεινού χρώματος με χαρακτηριστική οσμή και σύμφωνα με τα περιορισμένα διαθέσιμα στοιχεία παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλούς δείκτες ρύπανσης (BOD<sub>5</sub>, COD, αιωρούμενα στερεά).

Ο όγκος των αποβλήτων για τα μικρά ελαιοτριβεία (πχ μέχρι 3 πιεστήρια), υπολογίζεται σε 1 m<sup>3</sup>/τόνο ελαιοκάρπου ή σε 5 m<sup>3</sup>/τόνο ελαιόλαδου με πιθανή διακύμανση από 3-5,5 m<sup>3</sup>/τόνο ελαιόλαδου (Οικονομόπουλος, 1993). Το 16-20% των αποβλήτων προέρχεται από το στάδιο της πλύσης, το 76-80% από το στάδιο της έκθλιψης και διαχωρισμού και το 4% είναι υγρά απόβλητα απολάσπωσης από το στάδιο του τελικού διαχωρισμού. Στη βιβλιογραφία δίδονται οι εξής τιμές για την ποιότητα των αποβλήτων: BOD<sub>5</sub>: 42 kg/τόνο ελαιοκάρπου ή 210 kg/τόνο ελαιόλαδου, και TSS: 65 kg/τόνο ελαιοκάρπου ή 325 kg/τόνο ελαιόλαδου (Οικονομόπουλος, 1993).

Για τα κλασσικά φυγοκεντρικά συστήματα (3 φάσεων), τα υγρά απόβλητα υπολογίζονται σε 1.4 m<sup>3</sup>/τόν. ελαιοκάρπου (Οικονομόπουλος, 1993) ή σε 7,5-8,2 m<sup>3</sup>/τόνο ελαιόλαδου (Οικονομόπουλος, 1993), λόγω χρησιμοποίησης μεγαλύτερης ποσότητας νερού στην κατεργασία. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή, το 10-11% των υγρών αποβλήτων προέρχεται από το στάδιο της πλύσης, το 84-85% από το στάδιο του φυγοκεντρικού διαχωρισμού και το 4-5% είναι υγρά απόβλητα απολάσπωσης. Στη βιβλιογραφία δίδονται οι εξής τιμές για την ποιότητα των αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία που χρησιμοποιούν φυγοκεντρικά συστήματα: BOD<sub>5</sub>: 19 kg/τόνο ελαιοκάρπου ή 95 kg/τόνο ελαιόλαδου, και TSS: 91 kg/τόνο ελαιοκάρπου ή 455 kg/τόνο ελαιόλαδου (Οικονομόπουλος, 1993).

Πίνακας 1 Ενδεικτικά ποιοτικά στοιχεία για τα απόβλητα των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα (Οικονομόπουλος, 1993)

Παράμετρος	Μονάδες	Τιμές		
		Γενικά	Συγκρότημα	
			Κλασσικό (Πιεστήριο)	Φυγοκεντρικό
BOD <sub>5</sub>	mg/L	9.200 – 20.000	22.000 – 62.000	13.000 – 14.000
COD	mg/L	100.000 – 118.000	59.000 – 162.000	39.000 – 78.000
SS	mg/L	65.000		
pH		3 – 5	4,6 – 4,9	~5,2
Οξύτητα (σε ελαιικά)	mg/L	34.000		

## 2.4 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοουργείου

Στις μεσογειακές χώρες η συνολική ποσότητα παραγωγής υγρών αποβλήτων ξεπερνά τα 30 εκατομμύρια κυβικών μέτρων κάθε χρόνο. Στην Ελλάδα η συνολική παραγωγή υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι περίπου 1.5 εκατομμύριο κυβικά μέτρα ετησίως, αφού υπάρχουν γύρω στα 2.500 ελαιοτριβεία σε ολόκληρη την Ελλάδα. Τα υγρά απόβλητα των ελαιοουργείων αποτελούν πηγή ρύπανσης των εδαφών και των υδάτινων πόρων εξαιτίας του υψηλού οργανικού φορτίου που έχουν. Το οργανικό φορτίο αποτελείται από δύσκολες αλλά και εύκολα βιοδιασπώμενες ενώσεις. Τα περισσότερα ελαιοουργεία, παραδοσιακά και τριφασικά έχουν δυναμικότητας 10-20 tn ελαιόκαρπου ανά ημέρα. Το γεγονός αυτό έχει ως συνέπεια να προκύπτουν ημερησίως 8 m<sup>3</sup> και 15 m<sup>3</sup> αντιστοίχως υγρά απόβλητα την ημέρα.

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά :

- Έντονο σκούρο καφέ έως σχεδόν μαύρο χρώμα
- Έντονο χαρακτηριστικό άρωμα

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

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

- Ποικιλία των ελιών
- Ηλικία ωρίμανσης των καρπών των ελαιόδεντρων
- Κλιματολογικές συνθήκες
- Τύπο του εδάφους
- Τύπο της τεχνολογίας παραγωγής και τρόπος διαχωρισμού ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη.
- Χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων
- Χρόνο συγκομιδής και αποθήκευσης πριν την επεξεργασία.

Οι χαρακτηριστικές παράμετροι των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων και το εύρος τιμών τους παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

*Πίνακας 2 Γενικά χαρακτηριστικά αποβλήτων ελαιουτριβείων*

Παράμετροι	Τιμές
PH	4.5 - 6
EC <sub>25</sub> (dS/m)	8 - 22
BOD <sub>5</sub> (mg/l)	35.000 – 100.000
COD (mg/l)	40.000 – 195.000
Lipids (mg/l)	300 – 23.000
Organic matter (g /l)	40 - 165
Mineral matter (g/l)	5 - 14
Polyphenols (mg/l)	3.000 – 24.000
N (g/l)	5 - 15
P (g/l)	0.3 – 1.1
K (g/l)	2.7 – 7.2
Ca (g/l)	0.12 – 0.75
Mg (g/l)	0.10 – 0.40
Na (g/l)	0.04 – 0.90
Solids (%)	5.5 – 17.6

Πίνακας 3 Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων

Παράμετρος	Μονάδες	Κλασσικό ελαιουργείο	Φυγοκεντρικό ελαιουργείο
pH		4.5-5	4.7-5.2
BOD	g/l	90-100	35-48
COD	g/l	120-130	45-60
Στερεά αιωρούμενα	%	0.1	0.9
Στερεά ολικά	%	12	6
Στερεά οργανικά	%	10.5	3.5
Στερεά ανόργανα	%	1.5	0.5
Οργανική ουσία			
Ολικά σάκχαρα	%	5	1
Αζωτούχες ουσίες	%	1.2	0.28
Οργανικά οξέα	%	0.7	0.3
Πολυαλκοόλες	%	1.8	1.1
Πολυπηκτίνες τανίνες	%	1	1.37
Πολυφαινόλες	%	1	1.37
Ανόργανα στοιχεία			
P	ppm	500	96
K	ppm	3000	1200
Ca	ppm	350	120
Mg	ppm	200	48
Na	ppm	450	245
Fe	ppm	35	16

Η σύνθεση του υγρού αποβλήτου των ελαιοτριβείων αποτελείται από 83-94% νερό, 4-16% οργανική ύλη (πηκτίνες, λιπίδια, πρωτεΐνες, πολυαλκοόλες, πολυσακχαρίδια, οργανικά οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, οργανικά μόρια χαμηλού μοριακού βάρους) και 0,4-2,5% ανόργανη ύλη που βρίσκεται υπό μορφή ανόργανων αλάτων (άλατα του ανθρακικού οξέος, φωσφορικά άλατα, ιόντα νατρίου, καλίου, ασβεστίου, σιδήρου, χαλκού, μαγνησίου, μαγγανίου, ψευδαργύρου και χλωρίου). Το πιο σημαντικό μέρος του οργανικού κλάσματος από ποσοτικής απόψεως, καταλαμβάνουν τα σάκχαρα, ενώ οι πολυφαινόλες και οι λιπαρές ουσίες, μολονότι υποδεέστερες ποσοτικά, από ποιοτικής απόψεως είναι τα πιο σημαντικά συστατικά, διότι σε αυτά οφείλονται οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Οι φαινολικές ενώσεις είναι ευρέως διαδεδομένες στα φυτικά προϊόντα και περιλαμβάνουν, απλές φαινόλες, φαινολικά οξέα, φαινυλο-αλκοόλες και φλαβονοειδή .

Οι οργανικές ουσίες των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων μπορούν να διαχωριστούν σε ενώσεις:

1. εύκολης και άμεσης αφομοίωσης από οργανισμούς, όπως σάκχαρα, οργανικά οξέα, αμινοξέα
2. πολυμερή ή βιοαποικοδομήσιμα, όπως πρωτεΐνες, ημικυταρρίνες, πηκτίνες
3. δύσκολα διασπώμενα συστατικά όπως φαινόλες, τανίνες μεγαλομοριακές λιπαρές ουσίες.

Το COD των αποβλήτων του φυγοκεντρικού ελαιοτριβείου έχει μικρότερη τιμή από το κλασικό, λόγω της αραίωσης του με μεγαλύτερες ποσότητες νερού. Τα παραδοσιακά ελαιοτριβεία παράγουν περίπου 400 lt υγρών αποβλήτων ανά τόνο ελαιόκαρπου, ενώ τα φυγοκεντρικά 1000 lt υγρών αποβλήτων ανά τόνο ελαιόκαρπου, λόγω της μεγάλης χρησιμοποίησης νερού κατά την εξαγωγή του ελαιόλαδου.

## **2.5 Επεξεργασία διφασικού ελαιοπυρήνα**

Ο διφασικός ελαιοπυρήνας όπως έχει ήδη αναφερθεί διαφέρει σημαντικά ως προς την περιεχόμενη υγρασία σε σχέση με τον τριφασικό. Αυτό σημαίνει πως η επεξεργασία του απαιτεί διαφορετικό εξοπλισμό και άλλη ακολουθία διεργασιών. Το τελικό αποτέλεσμα είναι παρόμοιο με αυτό της επεξεργασίας ελαιοπυρήνα καθώς προκύπτει πυρηνέλαιο και πυρηνόξυλο. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των σταδίων επεξεργασίας διφασικού ελαιοπυρήνα:

- Παραλαβή, μεταφορά και αποθήκευση

Ο διφασικός ελαιοπυρήνας συλλέγεται από τα διάφορα διφασικά ελαιοτριβεία της περιοχής με ειδικά διαμορφωμένα στεγανά φορτηγά. Αποθηκεύεται επίσης σε στεγανές δεξαμενές. Η στεγανότητα των δεξαμενών είναι απαραίτητη λόγω της υψηλής υγρασίας

του υλικού και πρέπει να ελέγχεται συνεχώς για τυχόν διαρροές που μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα ρύπανσης στη γύρω περιοχή.

- Εκπυρήνωση

Ο διφασικός ελαιοπυρήνας μεταφέρεται από τη δεξαμενή αποθήκευσής του σε φυγοκεντρικό διαχωριστή, τον εκπυρηνωτή, ο οποίος διαχωρίζει το πυρηνόξυλο από τον υπόλοιπο διφασικό ελαιοπυρήνα. Η ίδια διαδικασία μπορεί να γίνει και με κόσκινα διαμέτρου ως 3mm διαχωρίζοντας έτσι το ξυλάκι που είναι παχύτερο από τον υπόλοιπο ελαιοπυρήνα(EUBIONET 2, 2007).

- Απόληψη ελαίου με φυγοκέντριση

Ο εκπυρηνωμένος διφασικός ελαιοπυρήνας μαλάσσεται σε μαλακτικές και στη συνέχεια οδηγείται σε φυγοκεντρικούς διαχωριστές όπου γίνεται απόληψη σε ποσοστό 40-60% του περιεχόμενου ελαιολάδου. Το ελαιόλαδο αυτό, ελαιόλαδο *gerasso* ή ελαιόλαδο δεύτερης φυγοκέντρισης οδηγείται σε κάθετο φυγοκεντρικό διαχωριστή για τον τελικό καθαρισμό/ διαύγασή του και τέλος αποθηκεύεται πριν τη διάθεσή του στο εμπόριο (EUBIONET 2, 2007).

- Ξήρανση

Το υπόλειμμα της προηγούμενης διαδικασίας οδηγείται σε ξηραντήρα για αφαίρεση της υγρασίας. Το τελικό προϊόν, το πυρηνόξυλο, έχει υγρασία 15-17% σύμφωνα με τον Αυρηλιώνη αν και γενικά επιβάλλεται να έχει υγρασία ως και 8%. Ο ξηραντήρας είναι ένας θερμαινόμενος περιστρεφόμενος μεταλλικός κύλινδρος που δέχεται θερμά αέρια από το θάλαμο καύσης όπου χρησιμοποιείται ως καύσιμο μέρος του τελικού προϊόντος. Τα αέρια αυτά μέσω συστήματος κυκλώνων καθαρίζονται από αιωρούμενα στερεά. Το προϊόν της ξήρανσης μπορεί είτε να διατεθεί απευθείας ως πυρηνόξυλο, είτε να υποστεί εκ νέου διαδικασία εκχύλισης για απόληψη περεταίρω πυρηνελαίου το οποίο δε λαμβάνεται από τη φυγοκέντριση.

- Ισοζύγιο μαζών



Ποσότητες πρώτων υλών και προϊόντων υπό πλήρη δυναμικότητα. Η τυπική σύνθεση του συνολικού προς επεξεργασία ελαιοπυρήνα, δηλαδή περιεκτικότητά του σε υγρασία, λάδι και στερεά συστατικά κατά τα στάδια επεξεργασίας του καθώς και η σύνθεση του παραγόμενου μπρούτου πυρηνελαίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 9,

*Πίνακας 4 Τυπική σύνθεση συνολικού ελαιοπυρήνα και πυρηνελαίου*

	<b>Υγρασία</b>	<b>Λάδι</b>	<b>Στερεά</b>	<b>Σύνολο</b>
<u>Νωπός ελαιοπυρήνας</u>				
• Μέσο ποσοστό (%)	55,00 %	4,60 %	40,40 %	100,00 %
• Ποσότητα (tn/24-ωρο)	385,00	32,20	282,80	700,00
<u>Στεγνός ελαιοπυρήνας</u>				
• Μέσο ποσοστό(%)	10,00 %	9,20 %	80,80 %	100,00 %
• Ποσότητα (tn/24-ωρο)	35,00	32,20	282,80	350,00
<u>Πυρηνόξυλο</u>				
• Μέσο ποσοστό(%)	14,00 % *	0,85 %	85,15 %	100,00 %
• Ποσότητα (tn/24-ωρο)	46,50	2,82	282,80	332,12
<u>Λάδι μπρούτο</u>				
• Μέσο ποσοστό(%)	1,50 %	98,50 %		100,00 %
• Ποσότητα (tn/24-ωρο)	0,45	29,38		29,82

Με βάση τα ανωτέρω, το ισοζύγιο πρώτων και βοηθητικών υλών και προϊόντων διαμορφώνεται όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.

*Πίνακας 5 Τυπικό ισοζύγιο πρώτων και βοηθητικών υλών και προϊόντων*

<b>Πρώτες &amp; βοηθητικές ύλες</b>	<b>(tn/έτος)</b>
• Νωποί ελαιοπυρήνες	29.132,0
• Εξάνιο	85,4
• Πυρηνόξυλο (από ιδιοκατανάλωση)	3.910,0
• Στις εστίες ξηραντηρίων	(2.660,0)
• Στην εστία ατμολέβητα	(1.250,0)
<b>Προϊόντα</b>	<b>(tn/έτος)</b>
• Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	1.100,0
• Πυρηνόξυλο	11.030,0
• Ιδιοκατανάλωση πυρηνόξυλου	3.910,0
• Πώληση πυρηνόξυλου	6.792,0
• Στοκ παραχθέντος πυρηνόξυλου στο τέλος του έτους	328,0

## 2.6 Τροφοδοτικά ύδατα τρίφασης ελαιολάδου (OMW)(THREE PHASE)

Η σύνθεση OMW δεν είναι σταθερή ούτε ποιοτικά ούτε ποσοτικά και ποικίλλει ανάλογα με το έδαφος καλλιέργειας, το χρόνο συγκομιδής, τον βαθμό ωρίμανσης, την ποικιλία της ελιάς, τις κλιματολογικές συνθήκες, τη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων και τη διάρκεια της γήρανσης (Νιαουνάκης και Χαλβαδάκης, 2004) . Το OMTF τριών φάσεων χαρακτηρίζεται από τα ακόλουθα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και συστατικά (López-Camino, 1993, González-López et al., 1994):

- Εντατική βιολετί - σκούρο καφέ έως μαύρο χρώμα.
- Ειδική οσμή ελαιολάδου.
- Υψηλός βαθμός οργανικής ρύπανσης. (Ζήτηση χημικού οξυγόνου - COD - τιμές μέχρι 220 g / l).
- pH μεταξύ 3 και 6 (ελαφρώς όξινο).
- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες (0,5-24 g / l).
- Υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά ύλη.

Το σημαντικό εύρος των αναφερόμενων τιμών μπορεί να δικαιολογηθεί μόνο εν μέρει από τις διαφορές στο οργανικό περιεχόμενο των ελαιών λόγω της ποικιλίας και του βαθμού ωρίμανσης και της περιεκτικότητάς τους σε θρεπτικά συστατικά (TKN και ολικής περιεκτικότητας σε P) που επηρεάζονται από τη διαθεσιμότητα θρεπτικών ουσιών στο έδαφος.

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό αυτών των τύπων αποβλήτων είναι η ευκολία ζύμωσης κατά την αποθήκευση, η οποία προκαλεί σημαντικές αλλαγές στη σύνθεση, αλλά δεν οδηγεί απαραίτητα στην πλήρη βιοαποικοδόμησή της (Tsonis et al., 1987).

## 2.6.1 Κύριες οργανικές ενώσεις

Τα OMW περιέχουν επίπεδα σακχάρων της τάξης του 1,6% - 4% (β / ο) και συνιστούν έως και 60% της ξηράς ουσίας και περιλαμβάνουν, σε φθίνουσες ποσότητες, φρουκτόζη, μαννόζη, γλυκόζη, σακχαρόζη, ιχνοστοιχεία σακχαρόζης και ορισμένες πεντόζες (Fernández-Bolaños et al., 1983).

Οι φαινολικές ενώσεις που περιέχονται στο OMW μπορούν να ταξινομηθούν κατά προσέγγιση σε δύο ομάδες (Hamdi, 1992). Η πρώτη ομάδα περιέχει απλή φαινολική ένωση, όχι αυτοξειδωμένες τανίνες (χαμηλού μοριακού βάρους) και φλαβονοειδή.

Τα φλαβονοειδή είναι πολυφαινολικές ενώσεις που έχουν 15 άτομα άνθρακα. Τα κύρια φλαβονοειδή που ανιχνεύονται στο OMW είναι η απιγενίνη, η λουτεολίνη και η κουρσετίνη (Maestro-Durán et al., 1991, Servili et al., 1999). Τα κύρια φαινολικά οξέα είναι το ρ-υδροξυφαινυλοξικό οξύ, το βανιλικό οξύ, το βερατρικό οξύ, το καφεϊκό οξύ, το πρωτοτεακουχικό οξύ, το ρ-κουμαρικό οξύ και το κινναμικό οξύ (Balice and Cera, 1984).

Οι πολυφαινόλες της δεύτερης ομάδας, οι οποίες περιέχουν σκούρα χρωματισμένα πολυμερή, προκύπτουν από τον πολυμερισμό και την αυτοοξειδωση των φαινολικών ενώσεων της πρώτης ομάδας. Το χρώμα του OMW εξαρτάται από την αναλογία μεταξύ των δύο ομάδων πολυφαινολών. Η παρουσία αυτών των ανθεκτικών οργανικών ενώσεων αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα εμπόδια στην αποτοξίνωση και τον καθαρισμό του OMW (Hamdi, 1992, Borja κ.ά., 1995α). Επιπλέον, μερικές από αυτές τις φαινόλες είναι υπεύθυνες για διάφορα βιολογικά αποτελέσματα, συμπεριλαμβανομένης της αντιβιοτικής (Rodríguez et al., 1988) και της φυτοτοξικότητας (Carasso et al., 1992).

Parameter	Maximum	Minimum
pH	6.7	4
Redox potential (mV)	- 330	- 80
Conductivity (mS)	16	8
Density (g/l)	1.100	1.016
Color (U pt-Co)	180 000	52 270
Turbidity (UNT)	62 000	42 000
Suspended solids (g/l)	9	1
Settleable solids (ml/l h)	250	10
Biochemical oxygen demand, BOD <sub>5</sub> (mg/l)	110 000	35 000
Chemical oxygen demand, COD (mg/l)	170 000	45 000
Oxygen uptake rate, OUR (mg/l h)	100	50
Total bacteria (10 <sup>6</sup> col/ml)	5	-
Total yeasts and fungi	5	-

Πίνακας 6: Μέγιστες και ελάχιστες τιμές των κύριων παραμέτρων ρύπανσης που σχετίζονται με την OM

### 2.6.2 Ανόργανες ενώσεις

Το περιεχόμενο, η σύνθεση και η φυσικοχημική κατάσταση των μεταλλικών κατιόντων και ανόργανων ανιόντων που υπάρχουν σε τριφασικό OMW έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Arienzo και Capasso, 2000). Οι ακόλουθες συγκεντρώσεις κατιόντων και ανιόντων βρέθηκαν σε αυτά τα λύματα:

\* Cations: K<sup>+</sup>, 9.80 g/l; Mg<sup>2+</sup>, 1.65 g/l; Ca<sup>2+</sup>: 1.35 g/l; Na<sup>+</sup>, 0.162 g/l; Fe<sup>2+</sup>, 0.033 g/l; Zn<sup>2+</sup>, 0.0301 g/l; Mn<sup>2+</sup>, 0.0091 g/l; Cu<sup>2+</sup>, 0.0098 g/l.

\* Anions: Cl<sup>-</sup>, 1.3 g/l; H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 0.85 g/l; F<sup>-</sup>, 0.53 g/l; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0.42 g/l; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 0.0109 g/l.

Όπως μπορεί να φανεί, το K<sup>+</sup> ήταν το κυρίαρχο κατιόν, ενώ το επικρατούμενο ανιόν αποδείχθηκε ότι είναι Cl<sup>-</sup> ακολουθούμενο από το φωσφορικό βιαcid, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, η οποία ήταν σε αυτή τη μορφή ως συνέπεια του όξινου pH. Σε σχέση με άλλα ανιόντα, υπήρχαν ιόντα NO<sub>3</sub><sup>-</sup> σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

### 2.6.3 Μικροβιακή περιεκτικότητα του OMW

Το OMW περιέχει ένα μεταβλητό υψηλό αριθμό βακτηρίων, ζυμών και μυκήτων. Μεταξύ των στελεχών που εντοπίστηκαν ήταν διάφορα είδη *Acinetobacter*, *Pseudomonas* και *Enterobacter*.

Ο Millan et (2000) μελέτησε τη μικροβιακή σύνθεση της OMW από τέσσερις λίμνες. Μεταξύ των μυκητικών μελών βρέθηκαν 12 διαφορετικά γένη (*Acremonium*, *Alternaria*, *Aspergillus*, *Chalara*, *Fusarium*, *Lecytophora*, *Paecilomyces*, *Penicillium*, *Phoma*, *Phycomyces*, *Rhinochlaidiella* και *Scopulariopsis*).

Τα μέλη πέντε γενών (*Chalara*, *Fusarium*, *Paecilomyces*, *Penicillium* και *Scopulariopsis*) διανεμήθηκαν ευρέως και ήταν σε θέση να αναπτυχθούν αποτελεσματικά σε μη αραιωμένο OMW ως μοναδική πηγή θρεπτικών ουσιών. Τα στελέχη του *Fusarium*, *Paecilomyces*, *Penicillium* και *Scopulariopsis* έδειξαν αξιοσημείωτη ικανότητα αποτοξίνωσης με OMW, καταστρέφοντας σχεδόν πλήρως την αντιβακτηριακή του δράση.

## 2.6.4 Περιβαλλοντικά προβλήματα της ΟΜW

Η ετήσια παραγωγή ΟΜW των μεσογειακών ελαιοπαραγωγών χωρών εκτιμάται ότι κυμαίνεται από 7 εκατομμύρια έως πάνω από 30 εκατομμύρια  $m^3$ . Αυτή η τεράστια απόκλιση των αποτελεσμάτων μπορεί εν μέρει να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η παραγωγή ελιών ποικίλει από το ένα έτος στο άλλο λόγω των καιρικών συνθηκών και των πληγών που μπορούν να επηρεάσουν τις ελιές (Niaungakis and Halvadakis, 2004). Η μέση συνολική παραγωγή ανέρχεται περίπου σε  $10-12 \times 10^6 m^3$  /έτος και παρουσιάζεται σε σύντομο χρονικό διάστημα (Νοέμβριος-Μάρτιος).

Η Ισπανία παρήγαγε το 20% του ΟΜW της λεκάνης της Μεσογείου ( $2-3 \times 10^6 m^3$  / έτος) πριν από την εμφύτευση της διεργασίας εξόρυξης δύο φάσεων στα περισσότερα ισπανικά εργοστάσια ελαιολάδου, τα οποία αντιπροσώπευαν ισοδύναμη ρύπανση  $10-16 \times 10^6$  κατοίκων βραχεία περίοδο άλεσης (Cabrera et al., 1996).

Οι προσπάθειες επίλυσης του προβλήματος ΟΜW είναι πάνω από 50 χρόνια (Fiestas and Borja, 1992). Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι διεργασιών που έχουν δοκιμαστεί και μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ξεχωριστές γενικές κατηγορίες:

### 1. Διαδικασίες αποτοξίνωσης:

- Φυσικές διαδικασίες.
- Θερμικές διαδικασίες.
- Φυσικοχημικές διεργασίες.
- Βιολογικές διεργασίες
- Συνδυασμός διαδικασιών

### 2. Ανακύκλωση και ανάκτηση πολύτιμων εξαρτημάτων.

### 3. Τροποποίηση συστήματος παραγωγής.

Καμία από τις τεχνικές αποτοξίνωσης σε ατομική βάση δεν επιτρέπει την επίλυση του προβλήματος διάθεσης του ΟΜW σε πλήρη και εξαντλητική έκταση, αποτελεσματικά και σε έναν οικολογικά ικανοποιητικό τρόπο. Στην παρούσα κατάσταση της τεχνολογίας επεξεργασίας ΟΜW, η βιομηχανία δεν έχει έντονο ενδιαφέρον να υποστηρίξει οποιαδήποτε παραδοσιακή διαδικασία (φυσική, χημική, θερμική ή βιολογική) σε ευρεία κλίμακα. Αυτό οφείλεται στο υψηλό κόστος επένδυσης και λειτουργίας, στη βραχυχρόνια διάρκεια του (3-5 μήνες) και το μικρό μέγεθος των ελαιοτριβείων (Boari et al., 1984).

Υπάρχουν επίσης διάφορες τεχνικές, οι οποίες καθιστούν δυνατή την εξαγωγή κάποιων δυνητικά πολύτιμων οργανικών ενώσεων που περιέχονται στην ΟΜW. Αυτές οι τεχνικές χρησιμοποιούν ειδικούς διαλύτες και τεχνικές υπερδιήθησης / αντίστροφης όσμωσης, οι οποίες με τη σειρά τους απαιτούν πολύπλοκες χημικές εγκαταστάσεις για να είναι διαθέσιμες.

## 2.7 Το ελαιόλαδο δυο φάσεων- Διαδικασία παραγωγής

Τα περιστατικά ρύπανσης που οφείλονται στην ανεξέλεγκτη επιβάρυνση του ΟΜW και τα προβλήματα που σχετίζονται με τις λίμνες εξάτμισης ασκούν πίεση στην εξεύρεση λύσης για τα ταχέως αναπτυσσόμενα περιβαλλοντικά προβλήματα (Alba et al., 2001). Από την άλλη πλευρά, η μη ανάπτυξη κατάλληλης και οικονομικής τεχνολογίας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για την ΟΜW οδήγησε τους κατασκευαστές τεχνολογίας να αναπτύξουν την "οικολογική" διαδικασία δύο φάσεων, η οποία δεν χρησιμοποιεί νερό επεξεργασίας και παράγει πετρέλαιο ως υγρή φάση και πολύ υγρό κέικ ελιάς (διφασική πυρίτιδα ελιάς -TPOP-) ως στερεό υπόλειμμα. Αυτή η τεχνολογία έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όπου η παροχή νερού είναι περιορισμένη και / ή τα υδατικά απόβλητα πρέπει να μειωθούν (Νιαουνάκης και Χαλβαδάκης, 2004).

Στη διεργασία δύο φάσεων χρησιμοποιείται οριζόντια φυγόκεντρος για τον πρωτογενή διαχωρισμό του κλάσματος ελαιολάδου από το φυτικό στερεό υλικό και το νερό βλάστησης (Alba et al., 2001). Το προκύπτον ελαιόλαδο πλένεται περαιτέρω για να απομακρυνθούν οι υπολειμματικές ακαθαρσίες πριν τελικά διαχωριστεί από αυτό το νερό πλύσης σε μια κατακόρυφη φυγόκεντρο. Ως εκ τούτου, τα ελαιοτριβεία δύο φάσεων παράγουν τρία αναγνωρίσιμα και ξεχωριστά ρεύματα αποβλήτων (Raposo et al., 2003). Αυτά είναι:

- 1) Τα νερά πλύσης που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της αρχικής καθαρισμού του καρπού.
- 2) Τα υδατικά στερεά κατάλοιπα που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της πρωτογενούς φυγοκέντρωσης (TPOP).
- 3) Τα νερά πλύσης από τη δευτερογενή φυγόκεντρο που παράγεται κατά την πλύση και τον καθαρισμό του παρθένου ελαιολάδου.

Ως εκ τούτου, τα τελικά λύματα δύο φάσεων (TPOME) αποτελούνται από ένα μέρος του πρώτου ρεύματος και τρία μέρη του τρίτου ρεύματος, ενώ ο συνολικός όγκος του TPOME που παράγεται είναι περίπου 0,25 l / kg επεξεργασμένων ελιών (Alba et al . 2001).

Η Ισπανία ήταν η πρώτη χώρα όπου χρησιμοποιήθηκε το διφασικό σύστημα και από εκεί η νέα αυτή τεχνολογία εγκαταστάθηκε σε όλο τον κόσμο. Η απόχυση του διφασικού μειώνει τις απαιτήσεις νερού. Παρόλα αυτά, δημιούργησε ένα νέο στερεό υπόλειμμα, το TROP, το οποίο απαιτεί περαιτέρω έρευνες για να μάθουμε πώς πρέπει να αντιμετωπιστεί.

Έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες για να εξακριβωθεί η επίδραση των φυγοκεντρικών δύο φάσεων και τριφασικών διαχωριστών που χρησιμοποιούνται στην ελαιοκαλλιέργεια για την απόδοση του ελαιολάδου, τη σύνθεση και την ποιότητα του παρθένου ελαιολάδου (Di Gioacchino et al., 2001 και 2002). Σε μία από αυτές τις μελέτες πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε ελαιοτριβείο εφοδιασμένο με φυγοκεντρικές δεξαμενές σε δύο και τρεις φάσεις σε ομοιογενή παρτίδα τριών ποικιλιών ελιάς (Coratina, Nebbio και Grosse di Cassano) σε βιομηχανικό επίπεδο (Ranalli and Angerosa, 1996).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φυγοκεντρική συσκευή διήθειας παρείχε συχνά υψηλότερες εξόδους πετρελαίου. Επιπλέον, καθώς ήταν το νερό της βλάστησης που δεν διαχωρίζεται από την πέτρα, η ποσότητα των παραγόμενων υγρών αποβλήτων ήταν πολύ χαμηλότερη. Αυτό οδηγεί στην επίλυση των παλαιών και πολύ δύσκολων προβλημάτων που συνδέονται με την παραγωγή αυτής της εξαιρετικά ρυπογόνου εκροής.

Εντούτοις, προκύπτουν προϊόν ελιάς είναι υπό μορφή ιλύος, με περιεκτικότητα υγρασίας περίπου 55% -70%, ενώ το παραδοσιακό ελαιοκράμβη από τριφασικούς φυγοκεντρητές έχει μόνο 40% -45% υγρασία (Alba et al., 2001) η βιομηχανική ανάκτηση του υπολειμματικού πετρελαίου είναι δύσκολη και δαπανηρή.

Επιπλέον, το ημιστερέο παραπροϊόν χαρακτηρίστηκε από υψηλότερες τιμές του λόγου πολτού / πέτρας, καθώς και από το μεγαλύτερο βάρος που παράχθηκε. Αποδείχθηκε επίσης ότι τα παρθένα έλαια που εξαγονται με τους δύο διαφορετικούς διαβαθμιστές δεν διαφέρουν στα ελεύθερα λιπαρά οξέα, την αξία του υπεροξειδίου και την υπεριώδη απορρόφηση. Το σύστημα εκχύλισης δεν τροποποίησε ποιοτικά τη φαινολική σύνθεση των παρθένων ελαιολάδων που ελήφθησαν με τους δύο διαφορετικούς φυγοκεντρικούς διαβαθμιστές.

Ωστόσο, τα παρθένα έλαια που ελήφθησαν με τον τρόπο δύο φάσεων έδειξαν μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων από ότι τα ομόλογα έλαια που ελήφθησαν από τον τριφασικό τρόπο (Cert κ.ά., 1996, Riacquadio κ.ά., 1998). Γενικά, τα ελαιόλαδα που λαμβάνονται από το σύστημα δύο φάσεων ήταν πολύ υψηλότερης ποιότητας, κυρίως λόγω της υψηλότερης οξειδωτικής τους σταθερότητας και των καλύτερων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, έτσι ώστε να είναι πλήρως συγκρίσιμα με αυτά που εξαγονται με συμπίεση ή διήθηση. Επιπλέον, πρέπει να τονιστεί η σημαντική μείωση του κόστους επεξεργασίας, καθώς και η μικρότερη χρήση του ζεστού νερού και της ηλεκτρικής ενέργειας.



## **Η απόχυση σε δύο φάσεις έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα έναντι της απόσταξης τριών φάσεων:**

- Η κατασκευή της φυγόκεντρου διπλής φάσης κύλισης είναι λιγότερο περίπλοκη και συνεπώς είναι πιο αξιόπιστη κατά τη λειτουργία και λιγότερο δαπανηρή από την τριφασική απόσταξη.
- Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της τριφασικής φυγόκεντρου κύλισης, το διαχωρισμένο λάδι και νερό μπορεί να αναμιχθεί. οι πηκτικές ενώσεις από το νερό της βλάστησης μπορούν να προκαλέσουν μια κολλώδη απόθεση στην φυγόκεντρο
- Η απόδοση του φυγόκεντρου δύο φάσεων σε σχέση με την ποσότητα λαδιού είναι υψηλότερη, επειδή δεν απαιτείται πρόσθετο νερό για την παραγωγή του πολτού. Η κατανάλωση ενέργειας μειώνεται επίσης ως αποτέλεσμα της χαμηλότερης ποσότητας επεξεργασίας.
- Το έλαιο που παράγεται από τον φυγόκεντρο δύο φάσεων είναι υψηλότερης ποιότητας. Ειδικότερα, έχει υψηλότερη σταθερότητα οξείδωσης και καλύτερη οργανοληπτική Χαρακτηριστικά.
- Το κόστος λειτουργίας είναι χαμηλότερο στο ελαιοτριβείο μειώνεται σημαντικά.

Τα μειονεκτήματα της απόχυσης σε δύο φάσεις είναι:

- Η διεργασία δύο φάσεων, αν και δεν παράγει λύματα ελαιοτριβείων ως τέτοια, παράγει τα νερά πλύσης που προέρχονται από τον αρχικό καθαρισμό των φρούτων και κατά την πλύση και τον καθαρισμό του παρθένου ελαιολάδου. Επιπλέον, συνδυάζει το νερό ελαιόδεντρου που παράγεται με τα στερεά απόβλητα για να παράγει ένα μοναδικό ρεύμα εκροής σε ημιστερεή μορφή. Αυτό διπλασιάζει την ποσότητα των "στερεών" αποβλήτων (TPOP ή "alperujo") που απαιτούν απόρριψη και δεν μπορεί να λιπασματοποιηθεί ή να καεί χωρίς κάποια ακριβή προεπεξεργασία.
- Το TPOP έχει περιεκτικότητα σε υγρασία της τάξης του 55% -70%, ενώ η παραδοσιακή κέικ έχει μόνο 40% -45% υγρασία σε τριφασική φυγόκεντρητές. Αυτή η αυξημένη ποσότητα υγρασίας, μαζί με τα σάκχαρα και τα λεπτά στερεά που ήταν στο τριφασικό σύστημα που περιέχονται στο OMW, δίνουν στην TPOP μια ομοιόμορφη συνέπεια και καθιστούν δύσκολη τη μεταφορά, την αποθήκευση και το χειρισμό - δεν μπορούν να συσσωρευτούν και πρέπει να φυλαχτούν σε μεγάλες λίμνες.
- Το TPOP χαρακτηρίζεται από υψηλότερες τιμές του λόγου πολτού / πέτρας, καθώς και από το μεγαλύτερο βάρος που παράγεται.

• Αυτή η τεχνολογία δύο φάσεων μεταφέρει το πρόβλημα της διάθεσης των αποβλήτων ελαιοτριβείου από το μύλο στα διυλιστήρια σποροπαραγωγής. Το TPOP, πριν από την εκχύλιση με διαλύτη ελαίου, πρέπει να ξηραθεί με σημαντικά υψηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις από ότι στην τριφασική συνεχή διαδικασία παραγωγής πετρελαίου, καθιστώντας δύσκολη τη βιομηχανική ανάκτηση του υπολειμματικού πετρελαίου και ακριβός.

### 2.7.1 Εκροές ελαιοτριβείων δύο φάσεων (TPOME)

Τα τελευταία δέκα χρόνια η παραγωγή ελαιολάδου έχει υποστεί σημαντικές αλλαγές. Όπως έχει ήδη σχολιαστεί, η τελευταία εξέλιξη ήταν η εισαγωγή διεργασίας φυγοκέντρωσης δύο φάσεων, στην οποία χρησιμοποιείται ένας οριζόντια τοποθετημένος φυγόκεντρος για τον διαχωρισμό του κλάσματος ελαιολάδου.

Οι εκροές ελαιοτριβείων δύο φάσεων (TPOME) αποτελούνται από ένα μείγμα των νερών πλύσης που παράγονται κατά την αρχική πλύση των ελιών και τα νερά πλύσης που παράγονται κατά τον καθαρισμό του παρθένου ελαιολάδου. Ο Πίνακας 7 παρουσιάζει τους μέσους όγκους των λυμάτων που παράγονται στις διεργασίες εξαγωγής τριών φάσεων και διφασικών ελαιολάδων κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων και των δύο διαδικασιών παραγωγής. Επιπλέον, ο Πίνακας 8 συνοψίζει τα περιεχόμενα πετρελαίου, στερεών και COD των λυμάτων που παράγονται στα προαναφερθέντα στάδια αυτών των διεργασιών εκχύλισης ελαιολάδου (Alba et al., 2001).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7, η διαδικασία παρασκευής τριών φάσεων δημιουργεί συνολικό όγκο παραδοσιακών OMW περίπου 1,25 l / kg επεξεργασμένων ελιών. Από την άλλη πλευρά, στη διαδικασία δύο φάσεων, ο συνολικός όγκος των εκροών (TPOME) που παράγεται μειώνεται σε περίπου 0,25 l / kg επεξεργασμένων ελιών. Η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη αυτών των αποβλήτων είναι έως και τριάντα φορές χαμηλότερη από εκείνη που παρατηρείται στην κλασική OMW που προκύπτει από την τριφασική διαδικασία εκχύλισης. Επομένως, αν και το TPOME έχει ποιοτική σύνθεση παρόμοια με εκείνη που παρατηρείται στην OMW, η συγκέντρωσή του είναι πολύ χαμηλότερη, επειδή οι περισσότερες οργανικές ενώσεις από το νερό της βλάστησης παραμένουν στο TPOP.

Effluent (l/kg olives processed)	Three-phase process	Two-phase process
Washing of olives	0.09	0.05
Horizontal centrifuge	0.90	0.00
Washing of olive oil (vertical centrifuge)	0.20	0.15
General cleaning	0.05	0.05
<b>Total effluents</b>	<b>1.24</b>	<b>0.25</b>

Πίνακας 7

Ωστόσο, η πλύση των ελιών πριν από τη διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου είναι μια κοινή πρακτική στο πλαίσιο της διεργασίας δύο φάσεων, ειδικά όταν τα φρούτα προέρχονται από το έδαφος. Τα απόβλητα από το πλύσιμο των ελιών συνήθως περιέχει υπολείμματα εδάφους και σκόνης, καθώς και μικρές ποσότητες ανόργανων λιπασμάτων, ίχνη φυτοϋγειονομικών προϊόντων ή φυτοφαρμάκων και ελαίων ως συνέπεια σπασμένων ελιών. Όπως φαίνεται στον πίνακα , οι ποσότητες των υδάτων έκπλυσης που προέρχονται από την πλύση των ελιών και την περιεκτικότητά τους σε οργανικά είναι χαμηλότερες από εκείνες που επιτυγχάνονται κατά την πλύση του ελαιολάδου.

Effluent	Three-phase process			Two-phase process		
	Solids (%)	Oil (%)	COD (g/kg)	Solids (%)	Oil (%)	COD (g/kg)
Washing of olives	0.51	0.14	7.87	0.54	0.10	0.87
Horizontal centrifuge	6.24	0.96	73.82	0	0	0
Washing of olive oil (vertical centrifuge)	0	0	0	1.43	0.57	1.17
<b>Final Effluent</b>	<b>4.86</b>	<b>0.31</b>	<b>68.61</b>	<b>2.82</b>	<b>0.29</b>	<b>2.25</b>

Πίνακας 8

Οι πίνακες 9 και 10 συνοψίζουν τα κύρια χαρακτηριστικά και τη σύνθεση των υδάτων πλύσης που παράγονται κατά την πλύση των ελιών και των νερών καθαρισμού από τον καθαρισμό ελαιολάδου αντίστοιχα, που έχουν ληφθεί σε ορισμένα ισπανικά εργοστάσια ελαιολάδου από τις επαρχίες Κόρδοβα και Χαέν (Ισπανία).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9, ουσιαστικά όλα τα νερά πλύσης από την αρχική πλύση των ελαιών συμμορφώνονται με τον προαναφερθέντα κανονισμό (Martínez-Nieto et al., 2004). Μόνο ένα δείγμα έχει τιμή pH μικρότερη από 6. Η περιεκτικότητα σε αιωρούμενα στερεά είναι πάντοτε μικρότερη από 600 ppm και μόνο δύο δείγματα δείχνουν τιμές COD υψηλότερες από αυτές που επιτρέπονται στον παρόντα κανονισμό, ενώ οι τιμές BOD5 ήταν χαμηλότερες από αυτές που καθορίστηκαν σε όλες τις περιπτώσεις. Επιπλέον, τα περισσότερα από τα συνολικά στερεά που υπάρχουν είναι ορυκτών, επειδή το ποσοστό της τέφρας ήταν πάντα υψηλότερο από το ποσοστό της οργανικής ύλης.

Factory	pH	Total solids (%)	Ashes (%)	Organic matter (%)	Suspended solids (%)	DBO5 (mg/l)	COD (mg/l)
1 (Co)	6.34	0.27	0.17	0.10	–	500	810
2 (Co)	5.65	0.49	0.27	0.22	–	1820	4858
3 (Co)	6.22	0.23	0.07	0.15	0.005	348	1640
4 (Co)	6.66	0.18	0.08	0.10	0.006	148	222
5 (J)	6.02	0.28	0.21	0.07	0.006	121	809
6 (Co)	6.03	0.87	0.53	0.34	–	1145	4494

Πίνακας 9

Factory	pH	Total solids (%)	Ashes (%)	Organic matter (%)	Suspended solids (%)	DBO5 (mg/l)	COD (mg/l)
1 (Co)	5.69	0.18	0.04	0.14	–	790	2874
2 (Co)	5.40	0.15	0.05	0.10	–	520	5935
3 (Co)	5.67	0.24	0.04	0.20	–	465	3805
4 (Co)	5.73	0.33	0.07	0.26	–	690	4230
5 (J)	5.11	1.47	0.05	1.42	–	915	12078
6 (Co)	5.16	0.59	0.10	0.49	–	790	10931

Πίνακας 10

Σε αντίθεση με αυτό, τα ύδατα πλύσης που παράγονται κατά τον καθαρισμό του ελαιολάδου δεν είναι σύμφωνα με τον προαναφερθέντα κανονισμό. Οι τιμές COD ήταν υψηλότερες από τις οριακές τιμές του κανονισμού σε όλες περιπτώσεις. Η υψηλότερη συγκέντρωσή τους στην οργανική ύλη οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικές ενώσεις, όπως είναι οι φαινολικές ενώσεις, οι ουσίες που χαρακτηρίζονται από τον αντιοξειδωτικό και αναποφασιστικό χαρακτήρα της μικροβιακής αποδόμησης. Ο Πίνακας 6 παρουσιάζει την φαινολική περιεκτικότητα ορισμένων από αυτά τα νερά πλύσης (Martínez-Nieto et al., 2004).

Sample	Total phenolic concentration (ppm)
5 (J)	157
1 (Co)	373
2 (Co)	86

Πίνακας 11

Όπως μπορεί να φανεί, σε αυτά τα απόβλητα βρέθηκαν τιμές τόσο υψηλές όσο 373 ppm. Η φαινολική περιεκτικότητα σε αυτά τα λύματα εξαρτάται από τον βαθμό ωρίμανσης του καρπού καθώς και από τον όγκο του νερού που χρησιμοποιείται στη διαδικασία πλύσης, δεδομένου ότι αυτή η παράμετρος είναι ζωτικής σημασίας και καθοριστική σε οποιαδήποτε από τις διεργασίες επεξεργασίας που πρέπει να εφαρμόζονται για τον καθαρισμό της.

Ορισμένες φυτοϋγειονομικές ενώσεις έχουν βρεθεί σε μερικά από τα προαναφερθέντα νερά πλύσης των ελιών, όπως φαίνεται στον Πίνακα 11. Ωστόσο, οι παρατηρούμενες χαμηλές συγκεντρώσεις δεν δημιουργούν προβλήματα όταν αυτά τα λύματα χρησιμοποιούνται για άρδευση. Επιπλέον, αυτές οι ενώσεις απομακρύνονται εύκολα όταν εφαρμόζονται αερόβιες θεραπείες (Martínez-Nieto et al., 2004).

## Αερόβια επεξεργασία λυμάτων από το πλύσιμο ελιών

Μια αερόβια επεξεργασία λυμάτων από την πλύση των ελιών πριν από τη διαδικασία παραγωγής πετρελαίου είχε προηγουμένως αναφερθεί (Bojja et al., 1995b). Τα λύματα προέρχονται από εργοστάσιο ελαιόλαδου που βρίσκεται στο νότο της Ισπανίας και τα κύρια χαρακτηριστικά και χαρακτηριστικά του ήταν: pH: 5,8. COD: 3025 mg / l; διαλυτό COD: 2375 mg / l; BOD5: 1920 mg / l; ολικά αιωρούμενα στερεά: 300 mg / l και πτητικά αιωρούμενα στερεά: 280 mg / l. Η αερόβια διαδικασία διεξήχθη σε πλήρως αναμεμιγμένους αντιδραστήρες χωρίς ανακύκλωση σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (14 ° C και 28 ° C) και υδραυλικούς χρόνους συγκράτησης 6, 12, 18, 24 και 30 h.

Sample	Simazine (ppb)	Diuron (ppb)	pp-DDE (ppb)
1 (Co)	–	0.11	0.06
2 (Co)	0.84	16.05	0.09

Πίνακας 12

Factory	pH	Total solids (%)	Ashes (%)	Organic matter (%)	Suspended solids (%)	DBO5 (mg/l)	COD (mg/l)
1 (Co)	6.34	0.27	0.17	0.10	–	500	810
2 (Co)	5.65	0.49	0.27	0.22	–	1820	4858
3 (Co)	6.22	0.23	0.07	0.15	0.005	348	1640
4 (Co)	6.66	0.18	0.08	0.10	0.006	148	222
5 (J)	6.02	0.28	0.21	0.07	0.006	121	809
6 (Co)	6.03	0.87	0.53	0.34	–	1145	4494

Πίνακας 13: Σύνθεση και χαρακτηριστικά των νερών πλύσης που δημιουργούνται κατά την αρχική πλύση ελιών που αντιστοιχούν σε διαφορετικά ισπανικά εργοστάσια ελαιολάδου που βρίσκονται στις επαρχίες Cordoba (Co) και Jaen (J).

Τα λύματα από το πλύσιμο των ελιών υποβλήθηκαν σε αποτελεσματικότερη επεξεργασία σε θερμοκρασία λειτουργίας 28 ° C. Πάνω από 93% του διαλυτού COD απομακρύνθηκε σε χρόνο συγκράτησης 6 ωρών, ενώ στους 14 ° C, η απομάκρυνση COD ήταν μόνο 67% στον ίδιο χρόνο κατακράτησης. Μια κινητική μελέτη αυτής της αερόβιας διαδικασίας έδειξε ότι στους 28 ° C ο μέγιστος ρυθμός χρησιμοποίησης συγκεκριμένου υποστρώματος (qm) ήταν περίπου 11 φορές γρηγορότερος από τους 14 ° C.

Οι βιοκινητικές παράμετροι  $\mu_{max}$  (μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης μικροοργανισμών), KS (σταθερή κορεσμού) και kd (ενδογενής συντελεστής αναπνοής) ήταν εξαρτώμενες

από τη θερμοκρασία και έδειξαν υψηλότερες τιμές στους 28 ° C από τους 14 ° C. Η συνολική απόδοση ανάπτυξης (Y) ήταν η ίδια στις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Μια μελέτη αερόβιας επεξεργασίας των υδάτων πλύσης που προέρχεται από τον καθαρισμό παρθένου ελαιολάδου από τη διεργασία εκχύλισης δύο φάσεων χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα εντελώς μικτής ενεργοποιημένης ιλύος (AS) έχει επίσης αναφερθεί προηγουμένως (Borja κ.ά., 1995c).

Τα κύρια χαρακτηριστικά των αποβλήτων που μελετήθηκαν ήταν: pH: 5.5; διαλυτό COD: 2,2 g / l; BOD5: 1,4 g / l; ολικά στερεά: 1,61 g / l; πτητικά στερεά: 1,38 g / l; ολικά αιωρούμενα στερεά: 0,82 g / l; πτητικά αιωρούμενα στερεά: 0,69 g / l. Το σύστημα ενεργοποιημένης ιλύος λειτουργούσε συνδυάζοντας τέσσερις συγκεντρώσεις COD εισόδου (700, 1200, 1700 και 2200 mg / l) με τέσσερις τιμές χρόνου συγκράτησης στερεών, οι οποίες κυμαίνονταν μεταξύ 4,0 και 15,0 ημερών, ενώ ο χρόνος υδραυλικής συγκράτησης κυμαινόταν από 8 έως 10 h.

Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO) και η θερμοκρασία λειτουργίας διατηρήθηκαν στα 4,0 mg / l και 21 ± 2 ° C, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι περισσότερο από το 93% της συγκέντρωσης COD εισόδου μπορεί να αφαιρεθεί από τις διάφορες συνθήκες λειτουργίας. Διαπιστώθηκε ότι η εκροή COD συσχετίστηκε με την ισχύ τροφοδοσίας εισόδου και ήταν ανάλογη προς το προϊόν της ισχύος τροφοδοσίας και του ειδικού ρυθμού ανάπτυξης. Το μοντέλο πολλαπλών υποστρωμάτων των (Adams et al. 1975) τοποθετούσε καλά τα δεδομένα και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί προγνωστικά για τον προσδιορισμό της εκροής COD από ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων υποστρώματος εισόδου (Borja et al., 1995c).

## **Διπλό φάση πυρηνέλαιου (TPOP)**

Τα χαρακτηριστικά του TPOP είναι προφανώς πολύ διαφορετικά από τα χαρακτηριστικά του κέικ ελιάς που προκύπτει από τα τριφασικά συστήματα φυγοκέντρησης. Το TPOP είναι μια παχιά λάσπη που περιέχει κομμάτια πέτρας και πολύ από τους καρπούς της ελιάς καθώς και το νερό της βλάστησης. Η περιεκτικότητα σε υγρασία κυμαίνεται από 55% έως 70%, ενώ το κέικ ελιάς από μια διεργασία τριφασικής εκχύλισης έχει περίπου 40% - 45% υγρασία (Alba et al, 2001). Περιέχει επίσης κάποιο υπολειμματικό ελαιολάδο (2% -4%), τέφρα 2% με περιεκτικότητα σε κάλιο 30%.

Έχουν εξετασθεί αρκετά TPOP που προέρχονται από διαφορετικές διεργασίες επεξεργασίας (φρέσκα, χωρίς πέτρες, αποφλοιωμένα και αποξηραμένα TPOP) (Γιαννούτσου κ.α,1997). Η ανάλυση αφορούσε συνολικά σάκχαρα, ολικό άζωτο, πρωτεΐνες, ολικά λιπίδια, υγρασία, ολικές τανίνες, θερμιδική περιεκτικότητα και pH. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το TPOP έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ολική τέφρα και λιπίδια, γεγονός που είναι κατανοητό λαμβάνοντας υπόψη ότι μια μικρή ποσότητα ελαίου παραμένει στα απόβλητα, ενώ οι τανίνες, τα σάκχαρα και το ολικό άζωτο εμφανίζονται σε χαμηλότερα επίπεδα .

Το TPOP περιέχει επίσης εκμεταλλεύσιμες ποσότητες ολεανολικών και μαλενινικών οξέων (Νιαουνάκης και Χαλβαδάκης, 2004). Τα τοιχώματα των κυττάρων πολλού ελιάς περιέχουν περίπου το ένα τρίτο των πηκτικών πολυσακχαριτών πλούσιων σε αραβινόζη. Τα πολυσακχαρίδια πλούσια σε L-αραβινόζη ονομάζονται "αραβινάνες". Αυτά τα πολυμερή έχουν μια κύρια δομή μονάδων L- αραβινοφουρανόζης που συνδέονται με α- (1 → 5), υποκατεστημένες σε O-2 ή O-3 ή και στις δύο αυτές θέσεις. Οι αραβινάνες από την ΤΟΡΟΡ έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί (Cardoso et al., 2002 και 2003).

### **Μικροβιακή περιεκτικότητα του ΤΡΟΡ**

Εντοπίστηκαν έντεκα διαφορετικά στελέχη βακτηρίων στο ΤΟΡΟΡ (Νιαουνάκης και Χαλβαδάκης, 2004). Το *Bacillus rumilus* ήταν το πιο συχνά ευρισκόμενο στέλεχος. Τα εννέα διαφορετικά στελέχη των ζυμών ταξινομήθηκαν σε τέσσερα γένη και οκτώ είδη.

Το γένος *Candida* βρέθηκε να είναι το πιο κυρίαρχο. Το *Saccharomyces cerevisiae* εμφανίστηκε με χαμηλή συχνότητα, ενώ η *Candida valida* έδειξε την υψηλότερη συχνότητα. Έντονοι μύκητες εμφανίστηκαν στο τη χαμηλότερη συχνότητα. Τα προϊόντα απομόνωσης αυτής της ομάδας βρέθηκαν να ανήκουν σε τρία διαφορετικά γένη: *Rhizopus*, *Penicillium* και *Syncephalastrum* και *Paecilomyces*. Ένα υψηλό ποσοστό των απομονωμένων αναερόβιων βακτηριδίων φαίνεται να είναι σε στενή σχέση με τα *Lactobacillus acidophilus* και *Bifidobacterium* spp.

### **Αναερόβια χώνευση της ΤΡΟΡ**

Μια μελέτη σχετικά με την αναερόβια πεπτικότητα της ΤΡΟΡ σε μεσοφιλική θερμοκρασία έχει αναφερθεί προηγουμένως (Bořja et al., 2002). Η μελέτη διεξήχθη σε αντιδραστήρα δεξαμενής πλήρως αναδεδυόμενης εργαστηριακής κλίμακας, (ΤΡΟΡ 40%), 113,1 g COD / l (ΤΡΟΡ 60%) και 150,3 g COD / l (ΤΡΟΡ 80%), ). Η HRT κυμαινόταν μεταξύ 40,0 και 8,3 ημερών για την πρώτη τροφή που χρησιμοποιήθηκε (ΤΡΟΡ 20%) και μεταξύ 50 και 10 ημερών για τις άλλες τρεις συγκεντρώσεις υπόστρωμα.

Οι αποδοτικότητες απομάκρυνσης COD και πηκτικών στερεών (VS) 88,4% και 90,9%, αντίστοιχα, επιτεύχθηκαν με ρυθμό οργανικής φόρτισης 12,02 g COD / l d για το πιο συμπυκνωμένο υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε (ΤΡΟΡ 80%).

Ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής μεθανίου βρέθηκε να είναι 2,12 l μεθάνιο / l ημέρα για την προαναφερθείσα OLR και μια HRT 12,5 ημερών. Το σύστημα μπορεί να ανεχτεί OLRs μέχρι και 15,03 g COD / l ημερησίως με απόδοση απομάκρυνσης COD και VS 82,9% και 86,6%, αντίστοιχα, για αυτή τη συγκέντρωση ζωοτροφών. Οι συντελεστές απόδοσης μεθανίου ήταν 0,30, 0,27, 0,23 και 0,20 l μεθάνιο STP / g COD αφαιρούμενοι για συγκεντρώσεις ΤΡΟΡ 20%, 40%, 60% και 80% αντίστοιχα.

Μια κινητική μελέτη της προαναφερθείσας αναερόβιας διαδικασίας πέψης TPOP σε διαφορετικές συγκεντρώσεις έδειξε ότι οι ρυθμοί πρόσληψης υποστρώματος και παραγωγής μεθανίου συσχετίστηκαν με το βιοαποικοδομήσιμο COD μέσω εξισώσεων του τύπου Michaelis-Menten (Borja et al., 2003a). Μία μάζα (COD) γύρω από τον αντιδραστήρα επέτρεψε να ληφθεί ο συντελεστής απόδοσης του μεθανίου και ο συντελεστής συντήρησης κυττάρων, ο οποίος έδωσε τιμές 0,25 l CH<sub>4</sub> / g COD και 0,25 ημέρες<sup>-1</sup>, αντίστοιχα.

Το πρώτο συμπίπτει με εκείνο που προέκυψε από τα πειραματικά δεδομένα της παραγωγής μεθανίου και της κατανάλωσης υποστρώματος. Οι κινητικές εξισώσεις που λαμβάνονται και η προτεινόμενη μάζα ισοζύγιο χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της διεργασίας αναερόβιας χώνευσης της TPOP και για τη λήψη του θεωρητικού COD του αντιδραστήρα και του μεθανίου ποσοστά παραγωγής.

Οι μικρές αποκλίσεις (ίσες ή μικρότερες από 10%) μεταξύ των τιμών που υπολογίζονται μέσω του μοντέλου και των πειραματικών υποδηλώνουν ότι το προτεινόμενο μοντέλο προβλέπει τη συμπεριφορά τον αντιδραστήρα με μεγάλη ακρίβεια.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αναερόβια χώνευση διαφόρων συγκεντρώσεων TPOP αξιολογήθηκαν επίσης χρησιμοποιώντας το μοντέλο παραγωγής μεθανίου Chen-Hashimoto για τον προσδιορισμό της μέγιστης των ειδικών ρυθμών ανάπτυξης των μικροοργανισμών και των κινητικών σταθερών της μεθόδου (Borja κ.α., 2003b). Οι προαναφερθείσες κινητικές σταθερές επηρεάστηκαν από τη συγκέντρωση του υποστρώματος τροφοδοσίας και μειώθηκαν κατά 63% και 65% αντίστοιχα, όταν η συγκέντρωση ζωοτροφών αυξήθηκε από 34,5 σε 113,1 g COD / l. Αυτή η συμπεριφορά πιστεύεται ότι οφείλεται στα υψηλότερα επίπεδα φαινολικών ενώσεων και τη βιοτοξικότητα που υπάρχουν στο πιο πυκνό υπόστρωμα που χρησιμοποιείται.

Η παραγωγή μεθανίου ήταν αναπαραγώγιμη εντός αποκλίσεων έως και 10% (Borja et al., 2003b).

Μια άλλη ταυτόχρονη μελέτη της αναερόβιας βιοαποικοδόμησης της TPOP που διεξήχθη με διαφορετικές συγκεντρώσεις, περιλάμβανε 100% TPOP, σε HRTs μεταξύ 40,0 και 8,3 ημερών, αποκάλυψε ότι η αύξηση της εισερχόμενης συγκέντρωσης υποστρώματος ευνόησε την αποτυχία διεργασίας μειώνοντας το pH και αυξάνοντας την αναλογία των ολικών πτητικών λιπαρά οξέα (VFA) σε αλκαλικότητα (Borja κ.α. , 2004). Αυτή η αναλογία βρέθηκε ότι είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση υποστρώματος (S), ως ακολούθως:  $VFA / \text{αλκαλικότητα} = 0,04 (S)$ .

Το μοντέλο κινητικής αναστολής Andrews χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει τη σχέση μεταξύ αναερόβιας αποικοδόμησης του COD και VS και του σχηματισμού μεθανίου. Οι τιμές των κινητικών σταθερών για απομάκρυνση COD προσδιορίστηκαν για 28 g COD / l d, 27 g COD / l και 352 g COD / l αντίστοιχα για τη μέγιστη ταχύτητα χρησιμοποίησης υποστρώματος (R<sub>Smax</sub>), σταθερά κορεσμού (K<sub>S</sub>) και σταθερά



αναστολής (Κί). Η αναστολή της διαδικασίας ξεκίνησε στις συγκεντρώσεις COD και VS περίπου 20 και 18 g / l, αντίστοιχα. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης COD ήταν χαμηλότεροι από αυτούς που παρατηρήθηκαν για την απομάκρυνση VS και η αναστολή της απομάκρυνσης VS παρατηρήθηκε σε χαμηλότερη συγκέντρωση σε σύγκριση με εκείνη για το COD.

Η αναστολή του σχηματισμού μεθανίου ξεκίνησε σε συγκέντρωση υποστρώματος περίπου 17 g COD / l. Τα ποσοστά απομάκρυνσης COD και VS ήταν υψηλότερα από τα ποσοστά σχηματισμού μεθανίου και αυτές οι διαφορές αυξήθηκαν όταν αυξήθηκε η συγκέντρωση του υποστρώματος. Το γεγονός αυτό υπογραμμίστηκε από τη μείωση του pH, την αύξηση του λόγου VFA / αλκαλικότητας και τη μείωση του ρυθμού παραγωγής μεθανίου.

Ένα απλοποιημένο κινητικό μοντέλο για τη μελέτη των σταδίων υδρόλυσης, οξυγόνου και μεθανογόνου στη διεργασία αναερόβιας χώνευσης ενός σταδίου του TPOP με μια περιεκτικότητα COD 190 g / l προτάθηκε πρόσφατα (Bořja κ.α. , 2005a). Η διεργασία διεξήχθη επίσης σε αντιδραστήρα δεξαμενής πλήρως αναδυόμενης εργαστηριακής κλίμακας σε μεσόφιλη θερμοκρασία (35 ° C) που λειτουργεί σε HRTs στην περιοχή των 10-50 ημερών.

Οι βαθμίδες υδρόλυσης και οξυγόνου επικράτησαν σε HRT μικρότερες από 20 ημέρες, ενώ το μεθανογενές βήμα επικρατούσε σε υψηλότερες τιμές HRT. Τέσσερις διαφορετικές εξισώσεις περιγράφουν τη συνολική διαδικασία.

Μια κινητική πρώτη γραμμής για την υδρόλυση της μη διαλυτής οργανικής ύλης και ένας τύπος εξίσωσης Michaelis-Menten για την αποσύνθεση της διαλυτής οργανικής ύλης, της συνολικής κατανάλωσης πτητικών οξέων και της παραγωγής μεθανίου. Οι ακόλουθες κινητικές σταθερές με τις τυπικές αποκλίσεις τους ελήφθησαν για τα προαναφερθέντα αναερόβια στάδια:

(α) υδρόλυση και διαλυτοποίηση οργανικής ύλης:  $k_1$  (κινητική σταθερά για αποικοδόμηση μη διαλυτής οργανικής ύλης):  $0,054 \pm 0,003$  ημέρες<sup>-1</sup>.  $k_2$  (μέγιστο ποσοστό παραγωγής διαλυτής οργανικής ύλης):  $4.2 \pm 0.3$  g διαλυτού COD (SCOD) / l d.  $k_3$  (σταθερά κορεσμού):  $9,8 \pm 0,5$  g SCOD / l.

β) οξεογένεση:  $k_4$  (μέγιστο ποσοστό αποικοδόμησης διαλυτής οργανικής ύλης):  $3,6 \pm 0,2$  g SCOD / l d.  $k_5$  (σταθερά κορεσμού):  $10,2 \pm 0,5$  g SCOD / l; και γ) μεθανογένεση:  $k_6$  (μέγιστη αναλογία συνολικής κατανάλωσης πτητικών λιπαρών οξέων (VFA)):  $4,3 \pm 0,2$  g VFA-COD / l d.  $k_7$  (σταθερά κορεσμού):  $3,1 \pm 0,2$  g VFA-COD / l.

Οι κινητικές σταθερές που ελήφθησαν και οι προτεινόμενες εξισώσεις χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση των διαφόρων σταδίων της διεργασίας αναερόβιας χώνευσης της TPOP και για να ληφθούν οι θεωρητικές τιμές των αδιάλυτων και διαλυτών COD, παραγωγής VFA και μεθανίου. Οι μικρές αποκλίσεις που αποκτήθηκαν (ίσες ή χαμηλότερες από 10%) μεταξύ της θεωρητικής και της οι

πειραματικές τιμές υποδηλώνουν ότι οι παράμετροι που λαμβάνονται αντιπροσωπεύουν και προβλέπουν τη δραστηριότητα των διαφόρων τύπων μικροοργανισμών που εμπλέκονται στη συνολική διεργασία αναερόβιας χώνευσης αυτών των αποβλήτων.

Τέλος, πρόσφατα αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία μια μελέτη του σταδίου οξυγόνου της διεργασίας αναερόβιας πέψης δύο φάσεων της TPOP (Borja et al., 2005b). Αυτή η μελέτη οξέων διεξήχθη σε έναν πλήρως αναμεμιγμένο αντιδραστήρα δεξαμενής σε μεσόφιλη θερμοκρασία. Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι η βέλτιστη τιμή της HRT για τη διαδικασία όξινης ζύμωσης ήταν 12 ημέρες, για την οποία ελήφθη μια μέγιστη παραγωγή VFA και ειδικότερα οξικού οξέος. Βρέθηκε ότι ένα κινητικό μοντέλο αφαίρεσης πολυσύνθετου υποστρώματος προσαρμόστηκε πολύ καλά στα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν.

Χρησιμοποιήθηκε κινητικό μοντέλο δεύτερης τάξης για την αποικοδόμηση του μη διαλυτού COD ενώ ένα μοντέλο πρώτης τάξης ήταν κατάλληλο για τη μελέτη τόσο της ολικής όσο και της διαλυτής αναγωγής COD. Οι τιμές των κινητικών σταθερών που ελήφθησαν ήταν: 0,29, 0,29 και 0,12 g COD / g VSS ανά ημέρα για μη διαλυτή, ολική και διαλυτή αποικοδόμηση COD, αντίστοιχα. Ένα παρόμοιο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των κινητικών σταθερών για το σχηματισμό του προϊόντος, με τη σειρά της αντίδρασης για την παραγωγή πτητικών οξέων να είναι στην περιοχή από 1,7-2,4, τιμές πολύ κοντά στη δεύτερη τάξη.

Η τιμή της φαινομενικής κινητικής σταθεράς ήταν ελάχιστη για το σχηματισμό οξικού οξέος (0,0009 g COD / ld) και το μέγιστο για τα βαλερικά + καπροϊκά οξέα (0,0031 g COD / ld) διότι στην διαδικασία υδρόλυσης σύνθετων οργανικών ουσιών φαίνονται πρώτα λιπαρά οξέα μακριάς αλυσίδας και ταχύτερα από το οξικό οξύ. Το κινητικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε επικυρώθηκε με σύγκριση των θεωρητικών και πειραματικών τιμών του ρυθμού σχηματισμού προϊόντος ( $R_p$ ). Οι μικρές αποκλίσεις που προέκυψαν υποδηλώνουν ότι το προτεινόμενο μοντέλο προβλέπει την ακρίβεια της κινητικής παραγωγής των πτητικών οξέων.

## Κεφάλαιο 3 Διαχείριση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου

Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων κατατάσσονται στα πολύ τοξικά γεωργοβιομηχανικά απόβλητα, λόγω του υψηλού ρυπαντικού τους φορτίου. Η ρύπανση που προκαλείται στο έδαφος και η επιβάρυνση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων στις ελαιοπαραγωγές περιοχές της Μεσογείου είναι αρκετά μεγάλη. Η διοχέτευση των αποβλήτων γίνεται σε διάφορους αποδέκτες όπως τα ρεύματα, οι χείμαροι, οι λίμνες, η θάλασσα και τέλος το έδαφος. Γενικά:

- το 58% περίπου των λυμάτων διοχετεύεται σε ρέματα, τα οποία συνήθως καταλήγουν σε υπόγεια ύδατα
- το 20% διοχετεύεται στο έδαφος
- το 12% διοχετεύεται στη θάλασσα και στα ποτάμια
- το 10% διοχετεύεται σε βυτία, δεξαμενές εξάτμισης κ.α.

Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων διαταράσσουν την βιολογική ισορροπία των οικοσυστημάτων στα οποία καταλήγουν και έχουν δυσμενής επιπτώσεις σε πολλά καλλιεργούμενα φυτά, υποβαθμίζοντας παράλληλα και το περιβάλλον. Ακόμα μολύνουν τα υπόγεια νερά και διακυβεύουν την καταλληλότητα του πόσιμου νερού. Τα προβλήματα αυτά δεν συγκρίνονται σε έκταση, ένταση και διάρκεια με εκείνα των αποβλήτων της βαριάς βιομηχανίας και των πετρελαιοειδών, αλλά δεν παύουν να είναι σοβαρά. Η επεξεργασία και διάθεση των ελαιοτριβικών αποβλήτων είναι ένα από τα πιο δύσκολα προβλήματα και έχουν σχέση τόσο με την σύνθεσή τους, όσο και με την τεχνολογική και τεχνοοικονομική μορφή της ελαιοτριβικής βιομηχανίας. Τα αίτια που συνθέτουν το πρόβλημα των αποβλήτων των ελαιοτριβείων εντοπίζεται :

- στο μεγάλο αριθμό και μεγάλη διασπορά των ελαιοτριβείων,
- στο μεγάλο όγκο των αποβλήτων (ένα μέσης δυναμικότητας ελαιοτριβείο παράγει κατά μέσο όρο 50.000 κυβικά μέτρα υγρά απόβλητα στη διάρκεια μιας ελαιοκομικής περιόδου),
- στο πολύ υψηλό οργανικό φορτίο και κατά συνέπεια στις αυξημένες τιμές των BOD<sub>5</sub> (Biological Oxygen Demand) και COD (Chemical Oxygen Demand). Το

BOD5 των αποβλήτων των ελαιουργείων είναι περίπου 100 φορές υψηλότερο από το αντίστοιχο BOD5 των αστικών λημμάτων το οποίο κυμαίνεται από 300 – 400 mg/l

- στον όξινο χαρακτήρα τους
- στην υψηλή περιεκτικότητά τους σε ορισμένες χρωστικές (π.χ. χλωροφύλλες, φαιοφυτίνες) οι οποίες διασπώνται πολύ δύσκολα,
- στις τοξικές επιπτώσεις τους, τόσο στα φυτά όσο και στην υδρόβια πανίδα.

### **3.1 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων**

Το ζήτημα της ανεξέλεγκτης διάθεσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων στο περιβάλλον είναι ένα μείζον οικολογικό πρόβλημα για τις ελαιοπαραγωγικές περιοχές. Αυτό οφείλεται στις περιεχόμενες τοξικές οργανικές ουσίες, το όξινο pH και τις υψηλές τιμές COD και BOD. Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές περιβαλλοντικές βλάβες ή υποβάθμιση. Αυτές γενικά περιλαμβάνουν τη ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων και την αλλοίωση του χρώματος και των ποιοτικών τους χαρακτηριστικών, τα φαινόμενα ευτροφισμού, την τοξικότητα για τους υδροβίους οργανισμούς, την αλλοίωση των εδαφών, τη φυτοτοξικότητα και την έντονη ενόχληση της όσφρησης. Οι μεγάλη παραγόμενη ποσότητα αποβλήτων στο σύντομο χρονικό διάστημα της ελαιοκομικής περιόδου, επιδεινώνει το πρόβλημα. Παρακάτω θα δούμε τις επιπτώσεις που έχουν τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων στο έδαφος, τα ύδατα, τα φυτά και την ατμόσφαιρα.

### **3.2 Επιπτώσεις στο έδαφος**

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων φαίνεται να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο έδαφος. Είναι αποτέλεσμα σύνθετων επιδράσεων που εξαρτώνται από τις σχετικές ποσότητες ευεργετικών και τοξικών οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Η επίδρασή

τους στις φυσικές ιδιότητες του εδάφους αφορά στη μείωση του πορώδους του εδάφους και τη βλάβη της δομής του από μεγάλες διατιθέμετες ποσότητες ΥΑΕ.. Επίσης, βοηθούν στη συσσωμάτωση των εδαφικών κόκκων εξαιτίας της συνδυαστικής δράσης κάποιων οργανικών ουσιών και η δράση αυτή παραμένει για κάποιους μήνες ως την μείωση των οργανικών αυτών ουσιών. Η δράση αυτή φαίνεται να βοηθάει στη σταθεροποίηση των εδαφών, την αποφυγή της διάβρωσης και την καλύτερη οξυγόνωση των εδαφών με την αποτροπή της δημιουργίας μιας επιφανειακής κρούστας στο έδαφος λόγω της απορρόφησης του νερού της βροχής. Αυτό έχει ως συνέπεια την καλύτερη ανάπτυξη των ριζών των φυτών και των μικροοργανισμών του εδάφους (Νιαουνάκης και Χλαβαδάκης, 2006). Από την άλλη πλευρά όμως, έχουν ουσίες που προσδίδουν υδροφοβικές ιδιότητες στο έδαφος με αποτέλεσμα τα μειώνουν την κατακράτηση και τη διήθηση του νερού (Dermeche et al, 2013).

Τα οργανικά συστατικά των υγρών αποβλήτων βιοαποδομούνται από μικροοργανισμούς του εδάφους και παράγουν πτητικές ενώσεις με έντονη οσμή και πιθανόν παθογενείς. Οι φαινόλες που περιέχονται είναι ύποπτες για φυτοτοξική δράση και η βιομετατροπή τους δημιουργεί χουμικό οξύ. Όσον αφορά την επίδραση στην οξύτητα του εδάφους δε φαίνεται να έχουν σημαντική επίδραση σε μέτριες δόσεις, σε αλκαλικά εδάφη μπορεί να έχουν ευεργετική δράση, αλλά σε όξινα προκαλούν μια μη σημαντική αύξηση της οξύτητας. Τέλος, όσον αφορά την αλατότητα αυτή δεν επηρεάζεται από μικρές ποσότητες, αλλά από μεγαλύτερες παρουσιάζει μια όχι ιδιαίτερα σημαντική αύξηση (Νιαουνάκης και Χλαβαδάκης, 2006). Αλλαγές παρατηρούνται και στην ανταλλαγή κατιόντων K, Na και Mg, ειδικά K. Η αύξηση της ποσότητας αυτών των κατιόντων έχει θετική επίδραση στη γονιμότητα του εδάφους αλλά η αντικατάσταση του ασβεστίου του εδάφους από αυτά τα κατιόντα μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση της δομής του και τη δημιουργία αλατούχων εδαφών. Το υπόλειμμα των αποβλήτων στο έδαφος έχει χαμηλή ποσότητα N, που είναι χαρακτηριστικό των αποβλήτων με χαμηλό ρυθμό αποσύνθεσης, με αποτέλεσμα την αύξηση της αναλογίας C/N (Paredes et al, 1987). Δεν υπάρχει σαφής εικόνα για την επίδραση στους μικροοργανισμούς του εδάφους, οπότε αυτή εξάγεται ως συμπέρασμα από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του.

Μελέτες σχετικά με τα χαρακτηριστικά και την υποβάθμιση ή μη του εδάφους στους χώρους διάθεσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων χωρίς κάποια προστασία ή προεπεξεργασία των αποβλήτων έχουν διεξαχθεί διάφορες και εδώ παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα δύο εξ αυτών. Η ανεξέλεγκτη και μαζική διάθεση ΥΑΕ δημιουργεί ένα παχύ στρώμα από το οργανικό υλικό. Η χρήση ασβεστολιθικών εδαφών ως μέσο για τη διάθεση των ΥΑΕ οδηγεί στην εξουδετέρωση του pH των αποβλήτων κατά τη διέλευση τους μέσω του εδάφους. Η οξύτητα των ΥΑΕ εξουδετερώνεται από την αλκαλικότητα του εδάφους. Ταυτόχρονα υπάρχει ένας εμπλουτισμός των θρεπτικών ουσιών μιας και μπορεί να ανιχνευθεί οργανική ύλη, άζωτο, φώσφορος και κάλιο. Ο εμπλουτισμός αυτός μειώνεται σε βαθύτερα στρώματα λόγω της συγκράτησης των ουσιών από το έδαφος. Αλλαγές στην ηλεκτρική αγωγιμότητα και στο περιεχόμενο των φαινολικών ενώσεων παρατηρείται ως τα 110-125cm όπου η ροή περιορίζεται από βραχώδες υπόβαθρο. Η βιολογική δραστηριότητα στο στρώμα του οργανικού υλικού είναι αυξημένη ενώ αντίστοιχα στο στρώμα που δεν υπάρχει οργανική ύλη είναι μειωμένη λόγω της ύπαρξης φαινολικών ενώσεων. Δύο χρόνια μετά την αφαίρεση των αποβλήτων τα υπολείμματα της ρύπανσης στα ανώτερα 40cm του εδάφους είναι ακόμη σημαντικά (Sierra et al, 2001). Η ανάλυση του εδάφους έδειξε πως έπειτα από τρία χρόνια εφαρμογής ΥΑΕ δεν υπήρξαν σημαντικές μεταβολές στο pH, Na, P, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και οργανικής ύλης μεταξύ του ρυπασμένου εδάφους και του εδάφους ελέγχου. Εκτός του χαμηλού pH και της υψηλής αγωγιμότητας, στις αντίστοιχες ιδιότητες δε φάνηκαν ουσιαστικές διαφορές, πράγμα που δείχνει πως η ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους θα μπορούσε να αντισταθμίσει τις αρνητικές επιπτώσεις. Οι μόνες σημαντικές αλλαγές στη σύνθεση του εδάφους που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν η αύξηση του K του εδάφους και το συνολικό ποσό των φαινολών. Η αύξηση στο έδαφος του K μπορεί να αυξήσει τη γονιμότητα του εδάφους και τη μείωση της χρήσης των χημικών λιπασμάτων. Αν και η συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στο έδαφος αυξήθηκε σύντομα μεταατην εφαρμογή των ΥΑΕ η συγκέντρωσή τους μειώνεται και φτάνει σε χαμηλά επίπεδα το Νοέμβριο πριν την επακόλουθη νέα εφαρμογή. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται σε αποσύνθεσή τους ή την ενσωμάτωσή τους στο χουμικό κλάσμα της οργανικής ύλης που υπάρχει στο έδαφος. Σχετικά με τους μικροοργανισμούς του εδάφους, αναφέρεται πως έχει παρατηρηθεί αύξηση της δραστηριότητάς τους σε

εδάφη ρυπασμένα με ΥΑΕ και αυτό μάλλον οφείλεται στη διαδικασία αποικοδόμησης του οργανικού τους μέρους. Τέλος δε φαίνεται να βρέθηκε κάποια συσχέτιση μεταξύ των φαινολικών ενώσεων και της μικροχλωρίδας του εδάφους (Κ. Χαρτουλάκης κ.α., 2010). Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων τα οποία έχουν υποστεί αρχικά αερόβια βιολογική επεξεργασία, φυγοκέντρωση και στη συνέχεια αναερόβια χώνευση, διασκορπίστηκαν στο έδαφος και μελετήθηκαν οι επιδράσεις τους σε σχέση με ανεπεξεργαστα απόβλητα. Το συμπέρασμα ήταν πως τα επεξεργασμένα απόβλητα εμφάνιζαν σημαντική μείωση φαινολών άρα και της τοξικότητας τους και ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικό λόγω υψηλών συγκεντρώσεων σε ανόργανα και οργανικά συστατικά και νερό (Mekki et al, 2009). Με βάση όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, μπορούμε να πούμε πως τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων μετά από κατάλληλη επεξεργασία μπορούν να αποτελέσουν υλικό που μπορεί να δράσει ως εδαφοβελτιωτικό. Η προεπεξεργασία αφορά στην εξουδετέρωση τοξικών ουσιών που περιέχουν, φαινολικών ενώσεων κ.ά.. Ταυτόχρονα όμως περιέχουν σημαντική οργανική ύλη και θρεπτικά συστατικά για το έδαφος, ενώ βελτιώνουν και κάποιες ιδιότητές του όπως αναφέρθηκε πιο πάνω οι οποίες αυτές βελτιώσεις φαίνονται αρκετά σημαντικές. Καταλήγουμε λοιπόν, πως θα πρέπει να ξαναρίξουμε μια ματιά στις εναλλακτικές χρήσης του κασίγαρου μόνου του ή σε συνδυασμό με άλλα υλικά -κατά προτίμηση οργανικών υποπροϊόντων της ελαιουργίας- ως εδαφοβελτιωτικού (ένα υλικό το οποίο πιθανότατα να έχει και εμπορική αξία).

### **3.3 Επεξεργασία Φυσικών λυμάτων**

Τα λύματα ελαιοπυρήνων (OMW) χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές COD, BOD και φαιολικής περιεκτικότητας. Μια σειρά από στάδια επεξεργασίας που συνίστανται από καθίζηση, φυγοκέντρωση και διήθηση χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά για την επεξεργασία των λυμάτων. (Οι Al-Malah et al. 2000) χρησιμοποίησαν διαφορετική συγκέντρωση ενεργοποιημένης αργίλου. Η μέγιστη ικανότητα απορρόφησης επιτεύχθηκε σε λιγότερο από 4 ώρες. Η μέγιστη απομάκρυνση των φαιολών και της οργανικής ύλης βρέθηκε περίπου στο 81% και στο 71% αντίστοιχα (Oktav, 2001).

### **3.4 Μέθοδοι χημικής επεξεργασίας των λυμάτων**

#### **3.4.1. Χημική κατακρήμνιση**

Σε μελέτη χημικής καθίζησης με γράσο, διερευνήθηκε η κατακρήμνιση ασβέστου. Η ιλύς που παράγεται από την προσθήκη 0,5-3% CaO μείωσε τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στα ύδατα βλάστησης κατά 28% ενώ το 77% του ελαίου και του λίπους διανέμονται στο κλάσμα του ιζήματος. Το COD καθώς και το τοξικό φορτίο όσον αφορά τις φαιολικές ενώσεις δεν επηρεάζονται έντονα από την προσθήκη CaO (Lolos et al., 1994).

Σε ένα άλλο πείραμα χημικής επεξεργασίας, χρησιμοποιήθηκαν υδροξείδιο του ασβεστίου, θειικό μαγνήσιο και θειικό αργίλιο. Οι τιμές του COD έχουν προσδιοριστεί μετά την επεξεργασία του OMW με τα χημικά. Η τιμή COD μειώθηκε σε 20-30% με υδροξείδιο του ασβεστίου, όταν προστέθηκε μέχρις ότου το pH των αποβλήτων έφτασε τα 11 (Tsonis et al., 1989).



Οι Aktas et al., (2001) ανέφεραν ότι μετά τη διαδικασία καταβύθισης με ασβέστη, οι τιμές COD των δειγμάτων λυμάτων θα μπορούσαν να μειωθούν κατά 42-46%. Το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης των άλλων παραμέτρων είναι 29-47% για τα συνολικά στερεά, 41-53% για πτητικά στερεά, 74-37% για μειωμένη ζάχαρη, 95-96% για λιπαρές ουσίες, 74-63% για πολυφαινόλες, 38 -32% για τις πτητικές φαινόλες και 61-80% για τις αζωτούχες ενώσεις, αντίστοιχα.

### **3.4.2. Χημική Οξειδωση**

Η χημική οξείδωση με χρήση τεχνολογίας όζοντος ή προηγμένης τεχνολογίας οξείδωσης που βασίζεται στην ρίζα υδροξυλίου είναι ένας πιθανός τρόπος για να μειωθεί η περιεκτικότητα σε COD και πολυφαινόλη. Σε μια μελέτη, μελετήθηκε η χημική οξείδωση των λυμάτων των ελαιοτριβείων με μόνη τη χρήση όζοντος και σε συνδυασμό με υπεροξειδίο του υδρογόνου ή υπεριώδη ακτινοβολία. Μείωση COD 80 ή 90% ελήφθη με δόσεις όζοντος μεταξύ 3 και 4 g παρουσία 10-3 M αρχικής συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου ή 254 nm υπεριώδους ακτινοβολίας ενώ η συνολική συγκέντρωση άνθρακα ήταν μεταξύ 40 και 60% (Beltran et al. 1999).

## **3.5 Βιολογική επεξεργασία των λυμάτων**

### **3.5.1. Αεροβική βιολογική επεξεργασία των λυμάτων**

Σε αυτές τις διεργασίες, οι αερόβιοι μικροοργανισμοί διασπούν ένα κλάσμα των ρύπων στο απόβλητο με οξείδωση τους με οξυγόνο που παρέχεται από μια εξωτερική πηγή (είτε ως αέρα είτε ως καθαρό οξυγόνο). Αυτοί οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το μεγαλύτερο μέρος του υπόλοιπου κλάσματος των ρύπων για την παραγωγή νέων κυττάρων (που ονομάζονται βιομάζα ή λάσπη) τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν από το νερό. Οι αερόβιες διαδικασίες, όπως η ενεργοποιημένη λάσπη και τα φίλτρα αναρρόφησης, συνήθως χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση διαλυμένων ή κολλοειδών ρύπων από λύματα σε χαμηλή συγκέντρωση. Μπορούν να λειτουργούν αποτελεσματικά μόνο εάν η συγκέντρωση της τροφής είναι σχετικά χαμηλή, της τάξεως

του 1 g COD / L. Η υψηλότερη συγκέντρωση μπορεί να γίνει ανεκτή μόνο εάν η εγκατάσταση λειτουργεί με μεγάλο χρόνο υδραυλικής κατακράτησης ή / και με υψηλές αναλογίες ανακύκλωσης (Boari et al., 1984, Boari & Mancini, 1989).

Συνεπώς, η υψηλή συγκέντρωση του OMW το καθιστά ακατάλληλο για άμεση επεξεργασία με αερόβιες βιολογικές επεξεργασίες. Εκτός αυτού, η αερόβια επεξεργασία των συμπυκνωμένων λυμάτων αποδίδει τεράστιους όγκους περίσσειας δευτερογενούς λάσπης. Όταν η συγκέντρωση COD των ακατέργαστων αποβλήτων φθάνει στα 50 g COD / L, ο όγκος της παραγόμενης ιλύος (η οποία έχει συγκέντρωση στερεών της τάξης των 20-30 g TSS / L) είναι συγκρίσιμη με τον όγκο των επεξεργασμένων λυμάτων. επειδή τα απόβλητα πρέπει να αραιωθούν πριν από τη θεραπεία με άλλα λύματα.)

Τα λύματα ελαιοπυρήνων (OMW) έχουν υψηλό φορτίο οργανικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των διαφόρων φαινολικών ενώσεων, εκ των οποίων το καφεϊκό οξύ, η θυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη εμφανίζονται στις υψηλότερες αναλογίες. Αυτά τα δύο χαρακτηριστικά καθιστούν αδύνατο τον καθαρισμό του OMW αναερόβια, εκτός εάν πραγματοποιηθεί προηγούμενη αραιώση. Ακολουθεί μερική απομάκρυνση μερικών από την οργανική ύλη και φαινολικών ενώσεων, με αερόβια προεπεξεργασία με *Geotrichum candidum*. Αυτό παρέχει ένα μερικώς καθαρισμένο απόβλητο το οποίο, για το ίδιο επίπεδο COD με αυτό του αρχικού OMW, αποικοδομείται αναερόβια ταχύτερα από το αρχικό OMW ως αποτέλεσμα της αύξησης της μεθανογόνου δράσης με 39 mL CH<sub>4</sub> STP / g VSS ημέρα για ένα COD 7 g / L. Τέλος, η παρουσία ενός σεπιολιθικού υποστρώματος (Pansil) στους αναδευτήρες δείχνει ότι αυξάνει τη βιοαποδομησιμότητα των OMWs και του συντελεστή απόδοσης του προϊόντος (Borja & Fiestas 1991).

### **3.5.2 Η υποβάθμιση των λυμάτων με τον συνδυασμό των αντιδραστηρίων του Phenton και των διαδικασιών οζονισμού με μια αερόβια βιολογική επεξεργασία**

Η αποικοδόμηση των υγρών λυμάτων ελαιοτριβείων (OMW) με δύο μεθόδους χημικής οξειδωσης (αντιδραστήριο και οζονίωση του Phenton) και η διαδοχική επεξεργασία τους με αερόβια μικροοργανισμούς έχουν μελετηθεί (J. Beltrán-Heredia et

al., 1995). Η θεραπεία αντιδραστηρίου του Phenton μειώνει μετρίως το COD και σε μεγαλύτερο βαθμό τις πολυφαινολικές ενώσεις. Η οζόνωση συνέβαλε στη χαμηλή μετατροπή του COD και στη μέτρια μείωση των πολυφαινολών. Οι αερόβιες βιολογικές επεξεργασίες αποικοδομούνται σε τιμές υψηλότερες από 70% και 90% για COD και πολυφαινολικές ενώσεις, αντίστοιχα. Έχει πραγματοποιηθεί κινητική μελέτη σε κάθε διαδικασία, καθορίζοντας τις αντιπροσωπευτικές κινητικές παραμέτρους κάθε μοντέλου (<http://www.waterscienceand technology />, 23/02/2004).

### **3.5.3 Αναερόβια Βιολογική Επεξεργασία Λυμάτων**

Η διαδικασία ελαιολάδου είναι εποχιακή παραγωγή. Μετά από αυτή την παραγωγή, δημιουργείται τεράστια ποσότητα αποβλήτων. Τα λύματα ελαιολάδου έχουν επίσης υψηλή οργανική φόρτωση. Όλες αυτές οι συνθήκες καθιστούν την αναερόβια επεξεργασία μια πολύ ελκυστική επιλογή για την επεξεργασία αυτών των λυμάτων. Ο σημαντικότερος λόγος για την προτίμηση της αναερόβιας χώνευσης ως μεθόδου επεξεργασίας είναι η σκοπιμότητα επεξεργασίας λυμάτων με υψηλό οργανικό φορτίο και η τεχνικο-οικονομική δομή των λυμάτων των ελαιοτριβείων (Dalis et al., 1996).

Η αναερόβια χώνευση πραγματοποιείται σε αεροστεγή δοχεία από βακτήρια που δεν απαιτούν οξυγόνο για να αποσυνθέσουν οργανικές ενώσεις. Οι ρυθμοί ανάπτυξης αυτών των μικροοργανισμών είναι αισθητά χαμηλότεροι από τους ρυθμούς των αερόβιων και οι οδοί μεταβολικής αποικοδόμησης απαιτούν πολλούς διαφορετικούς μικροβιακούς πληθυσμούς σε σειρά, οι οποίοι καθιστούν τον έλεγχο της διεργασίας αναερόβιας πιο λεπτή από τις αερόβιες (Ergüder et al., 1996). Η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για την επεξεργασία υγρών οργανικών εκροών επειδή επιτρέπει την ανάκτηση ενός αξιοσημείωτου κλάσματος της χημικής ενέργειας στα απόβλητα ως μεθάνιο και παράγει πολύ λιγότερη ιλύ απόβλητα από τις αερόβιες διαδικασίες. Τα λύματα ελαιουργείου είναι κατάλληλα για αναερόβια επεξεργασία καθώς το ρυπογόνο φορτίο τους αποτελείται από οργανικές και διαλυτές ενώσεις (σάκχαρα, πολυφαινόλες, πηκτίνες κλπ.) (Oktav, 2001).

### **3.5.1. Προ-επεξεργασία των αποβλήτων λυμάτων με προηγμένες φυσικοχημικές διεργασίες**

Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν η παρουσίαση βιώσιμων εναλλακτικών μεθόδων φυσικοχημικής επεξεργασίας για την προ-επεξεργασία του μαύρου νερού από τις παραδοσιακές μονάδες ελαιοτριβείων. Στην πρώτη φάση της μελέτης μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα διαφόρων πηκτικών, συμπεριλαμβανομένων των  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  και  $\text{alum}$  σε χημική καθίζηση. Στη δεύτερη φάση της μελέτης, η οξειδωση του Phenton, που αναιρεί την όξινη ρωγμή, εφαρμόστηκε στο μαύρο νερό. Η μέθοδος πυρόλυσης οξέος έχει επιλεγεί ως η κατάλληλη τεχνική προ-επεξεργασίας λόγω χαμηλού πλεονάσματος σχηματισμού ιλύος και σημαντικής ανάκτησης πετρελαίου για παραγωγή σαπουνιού παρά τις χαμηλές απορροφούμενες ποσότητες COD σε σύγκριση με τη χημική καθίζηση με  $\text{FeSO}_4$ . COD και απομάκρυνση λαδιού και λίπους 91% και 96% επιτυγχάνονται αντίστοιχα με την εφαρμογή του προτεινόμενου συστήματος φυσικοχημικής προεπεξεργασίας (οξειδωση + οξειδωση του phenton) στο μαύρο νερό. Το ελάχιστο λειτουργικό κόστος του προτεινόμενου συστήματος προκατεργασίας υπολογίστηκε σε περίπου 5 ευρώ /  $\text{m}^3$ . Για το λόγο αυτό, η υψηλή αναερόβια κεντρική επεξεργασία μετά την αποτελεσματική διαχωρισμό του πετρελαίου θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως κατάλληλη και βιώσιμη λύση επεξεργασίας λυμάτων για το μαύρο νερό από μονάδες ελαιοτριβείων (Aydin et.al., 2002).

### **3.6. Εξάτμιση / Απόσταξη**

Οι διεργασίες εξάτμισης και απόσταξης έχουν χρησιμοποιηθεί συχνά για την επεξεργασία λυμάτων. Η Annesini & Gironi (1991) διενήργησε κάποιες δοκιμές απόσταξης σε λύματα φυγοκεντρημένων ελαιοτριβείων για να αναγάγουν την επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στην συμπεριφορά εξάτμισης αυτών των αποβλήτων. Τα πειραματικά δεδομένα τους δείχνουν ότι η διαδικασία γήρανσης προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης πτητικών ενώσεων. Μια τέτοια συμπεριφορά μπορεί να περιγραφεί με

όρους χημικής και βιοχημικής αντίδρασης μεταξύ λίγων ψευδο-ενώσεων, σύμφωνα με το προκαταρκτικό μοντέλο τους.

Οι περισσότερες μεσογειακές χώρες διαθέτουν λύματα από ελαιούχο μύλο σε τεχνητές λίμνες εξάτμισης. Σε μια μελέτη, η ποιοτική και τεκμηριωμένη αξιολόγηση της φαινολικής περιεκτικότητας και των αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων αυτών των υπολειμμάτων πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της εμφάνισης σε προσομοιωμένες λίμνες εξάτμισης. Δεν ανιχνεύθηκε καμία αντιβακτηριακή επίδραση σε εξατμιστή μετά από 91 ημέρες. Η ύπαρξη εδαφών βλάστησης ελαιολάδου επιτρέπει την απομάκρυνση του ρυπογόνου φορτίου σε βαθμό ανώτερο από το 90% όσον αφορά την COD (Di Gicomo et al., 1991, σελ. 249).

Σε μια άλλη μελέτη, δείγματα νερού βλάστησης από ελαιοπυρήνες διαχωρίστηκαν με εξάτμιση σε υδατικό υγρό (80-90% του αρχικού όγκου), μια παραδοσιακή βιολογική διαδικασία θα μπορούσε να καθαρίσει αυτό και ένα υπόλειμμα στο οποίο περίπου το 98% των οργανικών το φορτίο συγκεντρώθηκε. Οι ιδιότητες του υπολείμματος συμπυκνωμένου νερού της βλάστησης και του ελαιοφόρου φλοιού έδειξαν τη δυνατότητα χρήσης ενός μείγματος των δύο ως αποτελεσματικού καυσίμου για την παροχή θερμότητας για το στάδιο εξάτμισης (Saez et al., 1992, σελ. 1261).

### **3.6 Νομοθεσία**

Η διάθεση των αποβλήτων σε Κοινοτικό επίπεδο, το άρθρο 4 της Οδηγίας 75/442/EEC για το θέμα των αποβλήτων, αξιώνει ότι οι χώρες – μέλη πρέπει να λάβουν όλα τα απαραίτητα μέτρα ώστε να διασφαλισθεί η ανάκτηση ή η διάθεση των αποβλήτων χωρίς να θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

- ΝΟΜΟΣ ΥΠ. ΑΡΙΘΜ. 2516/97: Ίδρυση και λειτουργία βιομηχανικών και βιοτεχνικών εγκαταστάσεων και άλλες διατάξεις (ΦΕΚ 159/Α/8-8-97). Σύμφωνα με το άρθρο 1 και με βάση την κινητήρια εγκατεστημένη ισχύ που είναι πάνω από 16 HP, τα ελαιοτριβεία νοούνται ως Βιομηχανία ή Βιοτεχνία.

- ΚΥΑ 69269/5387/90 : Κατάταξη έργων και δραστηριοτήτων σε κατηγορίες, περιεχόμενο μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων, καθορισμός περιεχομένου ειδικών περιβαλλοντικών μελετών και λοιπές συναφείς διατάξεις, σύμφωνα με τον Ν. 1650/86 (ΦΕΚ 678B/25-10-90).
- ΚΥΑ 10537/93 : Καθορισμός αντιστοιχίας της κατάταξης των βιομηχανικών – βιοτεχνικών δραστηριοτήτων της ΚΥΑ 69269/90 με την αναφερόμενη στις πολεοδομικές ή άλλες διατάξεις διάκριση των δραστηριοτήτων σε χαμηλή, μέση και υψηλή όχληση (ΦΕΚ 139B/11-3-93). Σύμφωνα με το άρθρο 1, τα ελαιοτριβεία κατατάσσονται στις δραστηριότητες χαμηλής όχλησης.
- ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ Ε1β/221 : Περί διαθέσεως λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων (ΦΕΚ 138/B/24-12-1965). Η Διάταξη αυτή του Υπουργείου Υγείας και Πρόνοιας, θέτει ουσιαστικά τα πλαίσια μέσα στα οποία πρέπει να κινούνται οι βιομηχανίες όσο αφορά την επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων τους. Στο άρθρο 1 δίνονται οι ορισμοί των λυμάτων, βιομηχανικών αποβλήτων, επεξεργασίας κ.α. Το άρθρο 2 αναφέρεται με γενικούς όρους όσον αφορά την διάθεση των λυμάτων και στα άρθρα 3 και 4 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχουν τα επιφανειακά και θαλάσσια νερά ανάλογα με τις χρήσεις τους. Στην συνέχεια στα άρθρα 7 και 8 θέτονται οι όροι για τη διάθεση των λυμάτων και των βιομηχανικών αποβλήτων στο έδαφος και στο υπέδαφος. Τα άρθρα 9 έως 13 αναφέρονται στους όρους και στις μεθόδους που πρέπει να τηρούν και να ακολουθούν μεμονωμένες μονάδες (κατοικίες, σχολεία, ξενοδοχεία κ.α.) κατά την επεξεργασία των λυμάτων τους. Τέλος, στα άρθρα 14, 15 και 16 καθορίζονται ο τρόπος και οι απαιτήσεις για την αδειοδότηση της διάθεσης λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων, η ισχύς της Διατάξεως και οι κυρώσεις και επίσης δίνονται μεταβατικές διατάξεις για τις υφιστάμενες εγκαταστάσεις διαθέσεως των λυμάτων και μέθοδοι εξετάσεως βιομηχανικών αποβλήτων ή υδάτων.
- Μια σημαντική οδηγία εφαρμογής της Υ.Δ. Ε1β/221 που κοινοποιήθηκε με την εγκύκλιο του ΥΚΥ με αριθμό Α5/4690/ΕΓΚ.62/26-4-80, αναφέρει τους όρους για τη χορήγηση άδειας διαθέσεως λυμάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων, τον τρόπο ανανέωσης προσωρινής άδειας διαθέσεως τους και στοιχεία για τον έλεγχο

αποδόσεως των εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Στο παράρτημα 1 της Οδηγίας υπάρχει ενδεικτικός πίνακας με τα προτεινόμενα χαρακτηριστικά ποιοτικών παραμέτρων, για τον έλεγχο των βιομηχανικών αποβλήτων κατά κλάδο και είδος βιομηχανίας. Έτσι στην κατηγορία Βρώσιμα Λίπη και Έλαια του κλάδου Τροφών και Ποτών, οι τακτικοί ποιοτικοί παράμετροι που πρέπει να εξετάζονται είναι το BOD<sub>5</sub>, και το COD, τα αιωρούμενα στερεά, τα διαλυμένα στερεά, τα λίπη, τα έλαια και το pH ενώ οι συμπληρωματικοί παράμετροι είναι το N, ο P, τα θειϊκά και τα θειούχα κατά περίπτωση.

- Επίσης σημαντικότερες Οδηγίες Εφαρμογής της Υ.Δ. Ε1β/221/65 αποτελεί η εγκύκλιος του ΥΥΠ&ΚΑ με αρ. ΥΜ/2985/29-5-1991, που αναφέρεται στις προϋποθέσεις που απαιτούνται για την διάθεση των λυμάτων σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες στο έδαφος και σε υπόνομους, καθώς και η εγκύκλιος ΥΥΠ&ΚΑ ΜΕ ΑΡ. 242/27-1-1992, που αναφέρεται στην έγκριση των μελετών επεξεργασίας και διαθέσεως των υγρών αποβλήτων καθώς και στις σχετικές άδειες.
- Το πιο σημαντικό βήμα που έχει γίνει μέχρι σήμερα στην ελληνική νομοθεσία για τα Απόβλητα των Ελαιοτριβείων, αποτελεί η εγκύκλιος του ΥΥΠ&ΚΑ με αρ. ΥΜ/5784/23-1-1992 και αρ. 4419/23-10-1992. Αυτή η εγκύκλιος αναφέρει αναλυτικά: «Έχοντας υπόψη τα προβλήματα που δημιουργούνται στο περιβάλλον από τη διάθεση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων», σας γνωρίζουμε τα εξής: 1) Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων με χημική μέθοδο (εξουδετέρωση με υδράσβεστο και χημική κροκίδωση) αποτελεί μια μέθοδος μείωσης του οργανικού και χημικού ρυπαντικού φορτίου, για χαμηλά όμως ποσοστά. Ακόμα και με πλήρη σχεδόν απόδοση των εγκαταστάσεων δεν προσεγγίζει τα επιθυμητά επίπεδα, όπως προβλέπεται από την Υ.Δ.Ε1β/221/65 και τις σχετικές εγκυκλίους 2) Η προαναφερόμενη μέθοδος είναι μια κλασική και ευρέως διαδεδομένη μέθοδος μείωσης της ρύπανσης, πλην όμως υπάρχουν και άλλες παραλλαγές αυτής ή και συμπληρωματικές (π.χ. διάφορα κροκιδωτικά υλικά, συνδυασμός με αναερόβια βιολογική επεξεργασία κ.λ.π.). Επειδή πρόκειται για επιβαρυνμένα και δύσκολα στο χειρισμό απόβλητα, θα πρέπει η επιλεγόμενη μέθοδος επεξεργασίας, πέραν της υψηλής

αποδοτικότητας και λειτουργικότητας, να είναι και τεχνικό – οικονομικώς συμφέρουσα στις μικρές επιχειρήσεις (ελαιοτριβεία). Στα πλαίσια αυτά στρέφονται και οι ερευνητικές μελέτες που έγιναν και γίνονται και που οπωσδήποτε τα αποτελέσματα θα συνεκτιμηθούν και θα γίνουν οι ανάλογες νομοθετικές ρυθμίσεις (εγκύκλιοι, τροποποιήσεις Υγειονομικών Διατάξεων κ.λ.π). 3) Ο τελικός αποδέκτης των επεξεργασμένων αποβλήτων θα καθορίζεται πάντοτε στα πλαίσια της Υ.Δ.Ε1β/221/65 και της εγκυκλίου με αρ. οικ. ΥΜ 2985/29-5-91 και οπωσδήποτε θα λαμβάνονται υπόψη οι τοπικές συνθήκες. Η θάλασσα και γενικότερα οι υδάτινοι αποδέκτες θα πρέπει να αποφεύγονται και αποτελούν μόνο την αναπόφευκτη λύση, αφού αποκλεισθούν όλες οι άλλες δυνατότητες τελικής διάθεσης (υπεδάφιας, επιφανειακά στο έδαφος κ.λ.π).

- ΠΡΟΕΔΡΙΚΟ ΔΙΑΤΑΓΜΑ ΥΠ' ΑΡΙΘΜΟΝ 1180: Περί ρυθμίσεως θεμάτων αναγόμενων εις τα της λειτουργίας βιομηχανιών, βιοτεχνών, πάσης φύσης μηχανολογικών εγκαταστάσεων και αποθηκών και της εκ τούτων διασφαλίσεως περιβάλλοντος εν γένει (ΦΕΚ 293/τ.α./6-10-1981). Το Προεδρικό αυτό Διάταγμα αποτελεί την προγενέστερη μορφή του Ν. 1650/86, δηλαδή του νόμου πλαίσιο για το περιβάλλον. Έτσι, δίνει ορισμούς όπως για το περιβάλλον, τη ρύπανση, τη μόλυνση, κ.λ.π. Μεταξύ άλλων το Διάταγμα αυτό καθορίζει με το άρθρο 3 τις κατευθυντήριες τιμές, για τον καθορισμό των επιτρεπόμενων ορίων εκπομπής ρυπαινοσών ουσιών σε υδάτινο αποδέκτη, ανάλογα της χρήσης και της αφομοιωτικής ικανότητας αυτού, σύμφωνα με τις εκάστοτε ισχύουσες υγειονομικές διατάξεις.



## Κεφάλαιο 4 Επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων διφασικού ελαιοτριβείου για υδροφόρους ορίζοντες

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε στο πως μπορεί να γίνει η επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων για υδροφόρους ορίζοντες, θα ανέρθουμε στην νομοθεσία που υπάρχει σχετικά με την διαδικασία αυτή και φυσικά πως μπορεί να γίνει η διαδικασία αυτή.

Η επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων για σκοπούς ύδρευσης μπορεί να γίνει είτε άμεσα είτε έμμεσα μέσω εμπλουτισμού υδροφόρων οριζόντων. Ωστόσο λαμβάνει χώρα σε πολύ περιορισμένη κλίμακα, κατά βάση σε περιπτώσεις άνυδρων περιοχών όπου τεχνικοοικονομικά αποτελεί τη μοναδική βιώσιμη λύση. Χαρακτηριστική περίπτωση αποτελούν οι διαστημικοί σταθμοί, στους οποίους γίνεται επαναχρησιμοποίηση του συνόλου σχεδόν των αποβλήτων, γεγονός πάντως το οποίο συνεπάγεται ιδιαίτερα αυξημένο κόστος (Χρυσικού, 2008, Λύκου, 2007).

Παρά το γεγονός ότι η σύγχρονη τεχνολογία καθιστά δυνατό τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων σε ποιότητα νερού κατάλληλου για πόση, το συγκεκριμένο θέμα αντιμετωπίζεται με ιδιαίτερο σκεπτικισμό. Αυτό οφείλεται στις πιθανές χρόνιες επιπτώσεις στην υγεία από ενδεχόμενη ανάμειξη και αντίδραση ανόργανων και οργανικών συστατικών που παραμένουν στην ανακτώμενη εκροή, ακόμα και κάτω από συνθήκες πολύ προχωρημένης επεξεργασίας. (Χρυσικού, 2008, Λύκου, 2007). Τυγχάνει ευρύτατης αποδοχής η θέση ότι τα συνήθη κριτήρια ποιότητας του πόσιμου νερού επαρκούν μόνο σε περιπτώσεις υδροληψίας από πηγές που ακόμα δεν έχουν υποστεί ρύπανση και όχι από ανακτημένα απόβλητα. Στην τελευταία περίπτωση, τα κριτήρια είναι μεν αυστηρότερα, αλλά δεν έχουν ακόμα καθοριστεί επακριβώς. Μόνο το 10% κατά βάρος των οργανικών ενώσεων του πόσιμου νερού εκτιμάται ότι έχουν αναγνωρισθεί, ενώ για ελάχιστες από αυτές έχουν εξακριβωθεί οι επιπτώσεις τους στη δημόσια υγεία (National Research Council, 1980) (WssTP, 2013).

### 4.1 Διεθνές νομοθετικό πλαίσιο για την επαναχρησιμοποίηση

Παράγοντες που καθορίζουν την ανάπτυξη και θέσπιση κριτηρίων (κύρια βιβλιογραφική πηγή : Αγγελάκης και Παρανυχιανάκης, 2005) Κατά την θέσπιση οδηγιών ή κανονισμών, που αφορούν την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων ένας μεγάλος αριθμός παραγόντων λαμβάνονται υπόψη. Οι κυριότεροι από αυτούς μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

- ✚ Προστασία δημόσιας υγείας. Η χρήση επεξεργασμένων εκροών υγρών αποβλήτων δεν θα πρέπει να εγκυμονεί κινδύνους για την δημόσια υγεία. Για αυτό το σύνολο των οδηγιών επαναχρησιμοποίησης επικεντρώνονται στη προστασία της δημόσιας υγείας. Σε περιπτώσεις μη πόσιμων χρήσεων, οι κανονισμοί αναφέρονται κύρια στα όρια παθογόνων οργανισμών στο ανακυκλωμένο νερό.

Ωστόσο, όταν σχεδιάζεται επαναχρησιμοποίηση για έμμεση πόση ή για εμπλουτισμό υδροφορέων που χρησιμοποιούνται για ύδρευση, τα επίπεδα διάφορων τοξικών οργανικών ενώσεων λαμβάνονται υπόψη θέτοντας μέγιστα όρια και απαιτούμενες διεργασίες επεξεργασίας πριν από την εφαρμογή.

- ✚ Απαιτήσεις ποιότητας ανάλογα με την χρήση. Ανάλογα με την προοριζόμενη χρήση του η ποιότητα του ανακυκλωμένου νερού πρέπει να πληροί ορισμένα φυσικοχημικά κριτήρια. βιομηχανικές και άλλες εφαρμογές απαιτούν συγκεκριμένα επίπεδα φυσικών και χημικών παραμέτρων του νερού για την ομαλή και απρόσκοπτη χρήση του σε δεδομένες εφαρμογές. Όσον αφορά την άρδευση, ορισμένα συστατικά που βρίσκονται στο αρδευτικό νερό μπορούν να επιδράσουν αρνητικά στην ανάπτυξη των αρδευόμενων καλλιεργειών ή καλλωπιστικών φυτών το έδαφος και τους υποκείμενους υδροφορείς. Ωστόσο, όρια φυσικοχημικών παραμέτρων σπάνια συμπεριλαμβάνονται στα κριτήρια επαναχρησιμοποίησης.
- ✚ Περιβαλλοντικές θεωρήσεις. Οι εκροές υγρών αποβλήτων δεν θα πρέπει να εγκυμονούν κινδύνους στην φυσική πανίδα και χλωρίδα στην περιοχή που γίνεται εφαρμογή τους. Ακόμη, φυσικοί υδατικοί αποδέκτες που δέχονται εκροές υγρών αποβλήτων δεν θα πρέπει να υποβαθμίζονται ποιοτικά.
- ✚ Αισθητικοί λόγοι. Εκροές υγρών αποβλήτων που προορίζονται για χρήσεις, όπως άρδευση πάρκων, καθαρισμό τουαλετών ή ψυχαγωγία, δεν θα πρέπει να διαφέρουν στη εμφάνιση τους από το φυσικό νερό. Δηλαδή, θα πρέπει να είναι διαυγείς, άχρωμες και άοσμες. Ακόμη, η χρήση ανακυκλωμένου νερού για ψυχαγωγία θα πρέπει να μην ευνοεί την ανάπτυξη αλγών.
- ✚ Πολιτικοί λόγοι. Νομοθετικές αποφάσεις, που σχετίζονται με την επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων επηρεάζονται από την υδατική πολιτική, την τεχνολογική εφαρμογή και το κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης των αναγκαίων έργων. Παρόλο, που οι νομοθετικές υπηρεσίες λαμβάνουν υπόψη το κόστος που συνεπάγονται οι κανονισμοί στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων και στους χρήστες, αυτό δεν πρέπει να είναι σε βάρος της υγείας των πολιτών και της προστασίας του περιβάλλοντος.

### **Οδηγία του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (Π.Ο.Υ. / W.H.O.)**

Η Οδηγία του Π.Ο.Υ. (W.H.O., 1989) βασίζεται, κυρίως, στα δεδομένα επιδημιολογικών ερευνών σε συνδυασμό με μια εμφανή προσπάθεια ρεαλιστικής αντιμετώπισης των δυνατοτήτων επαναχρησιμοποίησης λυμάτων στις αναπτυσσόμενες

χώρες. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι πολλές φορές στις χώρες αυτές χρησιμοποιούνταν λύματα εντελώς ακατέργαστα για άρδευση ακόμη και φρέσκων λαχανικών, πράγμα το οποίο είναι εντελώς απαράδεκτο για τη δημόσια υγεία. Έτσι, ο Π.Ο.Υ. έθεσε όχι ιδιαίτερα αυστηρά κριτήρια για την άρδευση με εκροές επεξεργασμένων λυμάτων, οι οποίες μπορούν να επιτευχθούν με απλές και όχι δαπανηρές διαδικασίες επεξεργασίας. Τα κριτήρια όμως αυτά έχουν υποστεί και εξακολουθούν να υφίστανται έντονη κριτική στις αναπτυγμένες χώρες (Τασούλα, 2007).

Κατηγορία	Είδος άρδευσης	Εκτιθέμενη ομάδα πληθυσμού	Εντερικοί νηματώδεις (α) (γεωμετρικός μέσος αυγών ανά Lt) (β)	Κολοβακτηρίδια περιττωματικής προέλευσης (FC) (γεωμετρικός μέσος αυγών ανά 100ml) (β)	Επεξεργασία που αναμένεται να επιτύχει μετά την απαιτούμενη μικροβιολογική ποιότητα
A.	Άρδευση καλλιεργειών με προϊόντα που τρώγονται ωμά, άρδευση γηπέδων, αθλοπαιδιών, δημοσίων πάρκων κλπ (γ)	Εργάτες Καταναλωτές Κοινό	< 1	< 1000	Δευτεροβάθμια προηγμένη επεξεργασία με σειρά λεκανών σταθεροποίησης
B.	Άρδευση δημητριακών, βιομηχανικών καλλιεργειών, ζωοτροφών, βοσκοτόπων και δένδρων (δ)	Εργάτες	< 1	Δεν τίθενται όρια	Παραμονή σε λίμνες σταθεροποίησης για 8-10 ημέρες ή ισοδύναμη απομάκρυνση κολοβακτηριδίων περιττωματικής προέλευσης
Γ.	Όπως η κατηγορία Β με εξασφάλιση μη	Καμία	Δεν έχουν εφαρμογή	Δεν έχουν εφαρμογή	Επεξεργασία που απαιτείται από την τεχνολογία του

	έκθεσης εργαζομένων και κοινού				συστήματος άρδευσης, αλλά όχι μικρότερη απο πρωτοβάθμια επεξεργασία
--	--------------------------------	--	--	--	---

Πίνακας 14: Προτεινόμενα μικροβιολογικά κριτήρια ποιότητας για χρησιμοποίηση λυμάτων στη γεωργία – πρότυπα Engelberg (W.H.O., 1989) (πηγή : Τασούλα, 2007)

Κατηγορία	Είδος άρδευσης	Εκτιθέμενη ομάδα πληθυσμού	Μέθοδος άρδευσης	Εντερικοί νηματώδεις (α) (γεωμετρικός μέσος αυγών ανά Lt) (β)	Κολοβακτηρίδια περιττωματικής προέλευσης (FC) (γεωμετρικός μέσος αυγών ανά 100ml) (β)	Επεξεργασία που αναμένεται να επιτύχει μετά την απαιτούμενη μικροβιολογική ποιότητα
A1.	Άρδευση καλλιεργειών με προϊόντα που τρώγονται ωμά, άρδευση γηπέδων, αθλοπαιδιών, δημοσίων πάρκων κλπ (γ)	Εργάτες Καταναλωτές Κοινό	Όλες	< 0.1	< 1000	Δευτεροβάθμια προηγμένη επεξεργασία με σειρά λεκανών σταθεροποίησης
A2.	Όπως A1 αλλά σε περιοχές με ξηρό και θερμό κλίμα καλή όπου έχει εφαρμοσθεί χημική θεραπεία κατά της ελμιντίασης	Εργάτες Καταναλωτές Κοινό	Όλες	< 0.1	< 1000	Δευτεροβάθμια προηγμένη επεξεργασία με σειρά λεκανών σταθεροποίησης
B1.	Άρδευση δημητριακών, βιομηχανικών καλλιεργειών, ζωοτροφών, βοσκό-	Εργάτες εκτός από ανηλίκους κάτω των 15 ετών και γεγονικών κοινοτήτων	Ψεκάσμος ή καταιονισμός	< 1	< 100000	Παραμονή σε δεξαμενές σταθεροποίησης συμπεριλαμβανομένης δεξαμενής ωρίμανσης ή ισοδύνα-

	τόπων και δένδρων (δ)					μη επεξεργασία (ε)
B2.	Όπως B1	Όπως B1	Ροή ή βύθιση	< 1	< 1000	Όπως B1
B3.	Όπως B1	Όπως B1	Όλες	< 0.1	< 1000	Όπως B1
Γ.	Όπως η κατηγορία B με εξασφάλιση μη έκθεσης εργαζομένων και κοινού	Καμία	Μικροάρδευση	Δεν τίθενται όρια	Δεν τίθενται όρια	Επεξεργασία που απαιτείται από την τεχνολογία του συστήματος άρδευσης, αλλά όχι μικρότερη από πρωτοβάθμια επεξεργασία

Πίνακας 15: Προτεινόμενα μικροβιολογικά κριτήρια ποιότητας για χρησιμοποίηση λυμάτων στη γεωργία – πρότυπα *Blumenthal* (W.H.O., 2000) (πηγή : Λύκου, 2011)

## 4.2 Υφιστάμενη Ελληνική Νομοθεσία

Αστική Χρήση / Εμπλουτισμός υδροφόρων με γεωτρήσεις

- ✓  $\frac{3}{4}$  Escherichia Coli < 2/100 ml (80% δειγμάτων) και < 20/100 ml (95% δειγμάτων)
- ✓  $\frac{3}{4}$  BOD < 10 mg/l (80% δειγμάτων)
- ✓  $\frac{3}{4}$  SS < 2 mg/l (80% δειγμάτων)
- ✓  $\frac{3}{4}$  Θολότητα < 2 NTU
- ✓  $\frac{3}{4}$  N < 15 mg/l και NH<sub>4</sub>/N < 2
- ✓  $\frac{3}{4}$  Ελάχιστη απαιτούμενη επεξεργασία Ελάχιστη απαιτούμενη επεξεργασία:  
Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία

Προχωρημένη επεξεργασία (ενδεικτικά κροκίδωση / διήθηση) + Απολύμανση

(συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου > 2 mg/l, χρόνος επαφής = 60 min)

Απεριόριστη Άρδευση / Βιομηχανική χρήση πλην νερού ψύξης

- ✓  $\frac{3}{4}$  Escherichia Coli < 5/100 ml (5% δειγμάτων) και < 50/100 ml (50% δειγμάτων)
- ✓  $\frac{3}{4}$  BOD < 10 mg/l (80% δειγμάτων)
- ✓  $\frac{3}{4}$  SS < 10 mg/l (80% δειγμάτων)
- ✓  $\frac{3}{4}$  Θολότητα < 2 NTU
- ✓  $\frac{3}{4}$  N < 15 mg/l και NH<sub>4</sub>/N < 2 (σε συγκεκριμένες περιπτώσεις)
- ✓  $\frac{3}{4}$  Ελάχιστη απαιτούμενη επεξεργασία: Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία +

Τριτοβάθμια επεξεργασία (ενδεικτικά μεμβράνες, βιοαντιδραστήρες μεμβρανών) +

Απολύμανση (συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου > 2 mg/l, χρόνος επαφής χρόνος επαφής = 60 min)

Μέταλλο	Μέγιστη συγκέντρωση (mg/l)
Al (αργίλιο)	5
As (αρσενικό)	0.1
Be (βηρύλλιο)	0.1
Cd (κάδμιο)	0.01
Co (κοβάλτιο)	0.05
Cr (χρώμιο)	0.1
Cu (χαλκός)	0.2
F (φθόριο)	1.0
Fe (σίδηρος)	3.0
Li (λίθιο)	2.5
Mn (μαγγάνιο)	0.2
Mo (μολυβδαίνιο)	0.01
Ni (νικέλιο)	0.2
Pb (μόλυβδος)	0.1
Se (σελήνιο)	0.02
V (βανάδιο)	0.1
Zn (ψευδάργυρος)	2.0
Hg (υδράργυρος)	0.002
B (Βόριο)	2

*Πίνακας 16: Μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις μετάλλων και στοιχείων*

Για πληθυσμό < 2000 κατοίκους δεν απαιτείται έλεγχος

Πιθανό πρόβλημα κατά την άρδευση	Μονάδες	Βαθμός περιορισμών κατά την εφαρμογή		
		Μηδαμινός	Μικρός-Μέτριος	Μεγάλος
<b>Αλατότητα (Επηρεάζει την διαθεσιμότητα του νερού στο έδαφος)</b>				
ECw <sup>(1)</sup>	dS/m	< 0.7	0.7 -3.0	> 3.0
TDS (ολικά διαλυμένα)	mg/l	< 450	450 -2000	> 2000
<b>Διαπερατότητα</b>				
SAR <sup>(2)</sup> = 0 - 3 και ECw =		> 0.7	0.7 -0.2	< 0.2
3 - 6		> 1.2	1.2 -0.3	< 0.3
6 -12		> 1.9	1.9 -0.5	< 0.5
12-20		> 2.9	2.9 -1.3	< 1.3
20-40		> 5.0	5.0 -2.9	< 2.9
<b>Ειδική τοξικότητα ιόντων</b>				
<b>Νάτριο (Na)</b>				
Επιφανειακή άρδευση (προσρόφηση δια των ριζών)	SAR	< 3	3 -9	> 9
Καταιονισμός (προσρόφηση δια των φύλλων)	mg/l	≤70	> 70	
<b>Χλωριόντα (Cl)</b>				
Επιφανειακή άρδευση (προσρόφηση δια των ριζών)	mg/l	< 140	140 -350	> 350
Καταιονισμός (προσρόφηση δια των φύλλων)	mg/l	≤ 100	> 100	
<b>Άλλες επιπτώσεις</b>				
Άζωτο (NO <sub>3</sub> -N) <sup>(3)</sup>	mg/l	< 5	5 -30	> 30
HCO <sub>3</sub> (μόνο για άρδευση για καταιονισμό)	mg/l	< 90	90-500	> 500
pH	Τυπικό διάστημα 6.5-8.5			

Πίνακας 17:Επιθυμητά Αγρονομικά χαρακτηριστικά των ως προς άρδευση επαναχρησιμοποιούμενων υγρών αποβλήτων



Πίνακας 6: Μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις ουσιών προτεραιότητας και τοξικότητας σε ανακτημένα υγρά απόβλητα

Παράμετρος	CAS	Μέγιστη συγκέντρωση (µg/l)
Alachlor	15972-60-8	0,7
Ανθρακένιο	120-12-7	1
Ατρεζίνη	1912-34-9	2
Βενζόλιο	71-43-2	5
Βρωμιούχος διφαινυλαιθέρας	32534-81-9	0,025
Ανθρακο-τετραχλωρίδιο	56-23-5	ΜΑ
C10-13 Χλωροαλκάνια	85535-84-8	1,4
Chlorfenvinphos	470-90-6	0,3
Chlorpyrifos (Chlorpyrifos-ethyl)	2921-88-2	0,1
Aldrin	309-00-2	ΜΑ
Dieldrin	60-57-1	ΜΑ
Endrin'	72-20-8	ΜΑ
Isodrin	465-73-6	0,01
DDT ολικό	Δεν	ΜΑ
p,p'-p,p'-DDT	50-29-3	ΜΑ
1,2 Διχλωροαιθάνιο	107-08-2	20
Διχλωρομεθάνιο	75-09-2	50
Φθαλικό δι(2-αιθυλεξίλιο) – (ΦΔΕΕ-DEHP)	117-81-7	10
Diuron	330-54-1	1,0
Ενδοσουλφάνιο	115-29-7	0,01
Φλουορανθένιο	206-44-9	1
Εξαχλωροβενζόλιο	118-74-1	ΜΑ
Εξαχλωροβουταδιένιο	87-68-3	0,6
Εξαχλωροκυκλοεξάνιο	608-73-1	ΜΑ
Isoproturon	34123-59-6	1
Ναφθαλένιο	91-20-3	2,4
Εννεύλοφαινόλη [4-εννεύλοφαινόλη]	104-40-5	2

Πίνακας 18: Μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις ουσιών προτεραιότητας και τοξικότητας σε ανακτημένα απόβλητα

## ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

- Ελάττωση πτώσης υδροφόρου ορίζοντα λόγω υπεράντλησης
- Προστασία υπόγειου νερού σε παράκτιους υδροφορείς από τη διείσδυση και ανάμειξη του με θαλάσσιο νερό
- Αποθήκευση νερού για μελλοντική του χρήση

- Επιφανειακή κατάκλυση σε λεκάνες διήθησης
- Γεωτρήσεις εμπλουτισμού κατ' ευθείαν στον υδροφόρα



*Εικόνα 9: Λεκάνες διήθησης*

### Ανάγκη Αποθήκευσης

- Κλειστές – Ανοικτές Δεξαμενές
- Βραχυχρόνια – Μακροχρόνια



*Εικόνα 10: Δεξαμενές αποθήκευσης επεξεργασμένων αποβλήτων*

## Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα

Ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα που αντιμετωπίζει η χώρα μας σήμερα είναι τα απόβλητα των ελαιουργείων και πυρηνελαιουργείων, επειδή δεν έχει βρεθεί για τη διαχείρισή τους μία τεχνική λύση, που να είναι κοινωνικά αποδεκτή, οικονομικά βιώσιμη και εναρμονισμένη με την Ευρωπαϊκή και Ελληνική νομοθεσία.

Τα απόβλητα αυτά είναι πλέον τα πιο βαριά από την άποψη του φορτίου που φέρουν και κάθε μία από τις διαφορετικές μεθόδους παραγωγής ελαιόλαδου δημιουργεί διαφορετικές ποσότητες και τύπους υποπροϊόντων που όλα είναι δυνητικά επικίνδυνα για το περιβάλλον. Τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τα ελαιοτριβεία οδηγούνται ανεξέλεγκτα σε περιοχές κοντά σε υδροφόρους ορίζοντες, ρεύματα, λίμνες και λόγω της τοξικότητας των αποβλήτων δημιουργούνται τεράστια προβλήματα μόλυνσης υπόγειων υδάτων και υποβάθμιση του περιβάλλοντος.

Τέλος συνίσταται επειγόντως τεχνολογική αναβάθμιση των συμβατικών πυρηνελαιουργείων ώστε να είναι σε θέση να διαχειρίζονται επιτυχώς ελαιοπυρήνα υγρασίας και όλα τα ελαιοτριβεία να χρησιμοποιούν διφασικούς φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες ώστε να παράγεται το καλύτερο ποιοτικά λάδι.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ζαμπούνης Β., 2016. Εξαγωγές ελαιολάδου: Ισχνή παρουσία και μικρά μερίδια στο εξωτερικό. <http://www.ypaithros.gr/ekdoseis/eksagoges-elaioladou-meridia-sto-exoteriko/> Ημερομηνία Ανάκτησης: 10/03/2018.
- Βίλλας, Μ., 2008: Πορεία ίδρυσης ελαιοτριβείου.[http://www.amados.gr/2008/08/blog-post\\_12.html](http://www.amados.gr/2008/08/blog-post_12.html)
- Αδαμόπουλος Κ., 2010. Μελέτη εκσυγχρονισμού συμβατικού ελαιοτριβείου σε ελαιοτριβείο μέας τεχνολογίας – νέοι κανονισμοί λειτουργίας ελαιοτριβείων. Πτυχιακή Εργασία, ΤΕΙ Καλαμάτας, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής, Καλαμάτα.[http://nestor.teipel.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/17501/STEG\\_FP\\_00569\\_Medium.pdf?sequence=1](http://nestor.teipel.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/17501/STEG_FP_00569_Medium.pdf?sequence=1)
- Κρόκου Α., 2009. Εκσυγχρονισμός ελαιοτριβείου: Περιγραφή μελέτης και οφέλη. Μελέτη Περίπτωσης. Πτυχιακή εργασία, ΤΕΙ Καλαμάτας, Τμήμα τεχνολογίας γεωργικών Προϊόντων, Καλαμάτα.
- Βουρεξάκη Α., 2012. Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιουργείων στο νομό Ηρακλείου. ΤΕΙ Κρήτης, Τμήμα Μηχανολογίας, Κρήτη.<http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse/stef/mhx/2012/VourexakiAdamantia/attached-document-1375813567-756109-9340/VourexakiAdamantia2012.pdf>
- Θεοφιλόπουλος Ι., 2017. Χημικός Μηχανικός, μέλος του ΤΕΕ Μεσσηνίας. Η λειτουργία των ελαιοτριβείων και η υφιστάμενη κατάσταση. <https://www.messinialive.gr/leitourgia-ton-elaiotriveion-kai-yfistameni-katastasi/> Ημερομηνία Ανάκτησης: 10/03/2018.
- Γκούμας Β., 2008. Επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείου και ο βιολογικός τους ρόλος, Διπλωματική εργασία, Λάρισα.<http://ir.lib.uth.gr/bitstream/handle/11615/1295/P0001295.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Μπριντάκης Χ., 2013. Καταγραφή ελαιουργείων Βιάννου, των τεχνολογιών που εφαρμόζουν και των μεθόδων απόρριψης των αποβλήτων τους. Πτυχιακή Εργασία, ΤΕΙ Κρήτης, Τμήμα Ηλεκτρολογίας, Κρήτη.
- Στράντζαλη Σ., 2015. Επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείου με τη μέθοδο της κροκίδωσης και καθίζησης: Βιβλιογραφική ανασκόπηση. Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Περιβαλλοντικές Επιστήμες, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Οιχαλιώτης Κ. και Ζερβάκης Γ., 1999. Τα απόβλητα και παραπροϊόντα των ελαιοτριβείων δύο και τριών φάσεων: Μια αξιολόγηση της υφιστάμενης κατάστασης, Ελιά & Ελαιόλαδο, 14, σελ. 52-59.

Νιαουνάκης Μ. και Χαλβαδάκης Χ, 2004. Διαχείριση αποβλήτων ελαιών. Διαχείριση αποβλήτων. Τεύχος 5, Δεύτερη έκδοση, Elsevier.

Μπλίκια Π., Βιοτεχνολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα 2009 (Nemertes) <http://hdl.handle.net/10889/3672>

Κοψαχείλης Α., Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ένα περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) και κλασματοποίηση των εκροών, Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Πάτρα 2009 (Nemertes) <http://hdl.handle.net/10889/2011>

Adams, C.E., Eckenfelder, W.W., Hovius, J.C. 1975. A kinetic model for design of completely-mixed activated sludge treating variable strength industrial wastewaters. Water Res. 9, 37-42.

Alba, J., Hidalgo, F., Martínez, F., Ruiz, M.A., Moyano, M.J., Borja, R. 1995. Evolución medioambiental de los sistemas de elaboración de aceite de oliva en Andalucía. Mercaderes 2, 20-22.

Alba, J., Hidalgo, F.J., Ruiz, M.A., Martínez, F., Moyano, M.J., Borja, R., Graciani, E., Ruiz, M.V. 2001. Elaboración de aceite de oliva virgen. In: El Cultivo del Olivo, D. Barranco, R. Fernández-Escobar, L. Rallo (Eds.), p. 551-588, Mundi-Prensa, Madrid, Spain.

Aparicio, R., Roda, L., Gutiérrez, F. 1999. Effects of various compounds on virgin olive oil stability measured by

Rancimat. J. Agric. Food Chem. 47, 4150-4155.

Arienza, M., Capasso, R. 2000. Analysis of metal cations and inorganic anions in olive oil mill waste waters by atomic absorption spectroscopy and ion chromatography. Detection of metals bound mainly to the organic polymeric fraction. J. Agric. Food Chem.

Balice, V., Cera, O. 1984. Acidic phenolic fraction of the olive vegetation water determined by a gas chromatographic method. Grasas Aceites 35 (5), 178-180. Ballesteros, I., Oliva, J.M., Saez, F., Ballesteros, M. 2001. Ethanol production from lignocellulosic by-products of olive oil extraction. Appl. Biochem. Biotechnol. 91-93, 237-252.

Boari, G., Brunetti, A., Passino, R., Rozzi, A. 1984. Anaerobic digestion of olive oil mill wastewaters. Agric. Wastes 10 (3), 161-175.

Borja, R., Alba, J., Martín, A., Ruiz, A., Hidalgo, F. 1993. Caracterización y digestión anaerobia de las aguas de lavado de aceite de oliva virgen. Grasas Aceites 44 (2), 85-90.

Borja, R., Alba, J., Hidalgo, F. 1994. Digestión anaerobia de las aguas de lavado de aceitunas de almazara: influencia del período de recolección sobre la cinética del proceso. Grasas Aceites 45(3), 126-131.

Kyaw Thu., Adsorption desalination theory and experiments, PhD thesis, National University of Singapore, Singapore, 2010

H. El-Dessouky and H. Ettouney, Fundamentals of sea water desalination, EISEVIER. (2002)

Heather Cooley, Peter H. Gleick, and Gary Wolff, Desalination, with a grain of salt- a California Perspective, June, 2006

M. Ameri, S. Mohammadi, M. Hosseini and M. Seifi, Effect of design parameters on multi-effect desalination system specifications, Des. 2009;245 :266-283.

J. Shen, Z. Xing, X. Wang and Z. He, Analysis of a single effect mechanical vapor compression desalination system using

R. McGovern, G. Thiel, G. Narayan, S. Zubair and J. Lienhard, Performance limits of zero and single extraction humidification-dehumidification desalination systems, Applied Energy 2013; 102 : 1081-1090.

A. El-Nashar, Abu Dhabi Solar Distillation Plant, Des. 1985; 52: 217-234.

M. Mahdavi, A. Mahvi, S. Nasserri and M. Yunesian, Application of Freezing to the Desalination of Saline Water, Arabian Journal for Science and Engineering 2011; 36: 1171-1177.

A. Altaee, A. Mabrouk and K. Bourouni, A novel Forward osmosis membrane pretreatment of seawater for thermal desalination processes, Des. 2013; 326: 19-29.

S. Kalogirou. Ali, Solar Desalination Systems, In: Book chapter, Solar Energy Engineering, 2014.

D. Ratnayaka, M. Brandt and K. Johnson, Specializes and Advanced Water Treatment processes, In: Book chapter 10, Water Supply (Sixth Edition) 2009: 365- 423.

K. Park, S. Hong, J. Lee, K. Kang, Y. Lee, M. Ha and J. Lee, A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal Characteristics of dissolved minerals ( Na<sup>+</sup> , Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> ,B<sup>3+</sup>), Des. 2011; 274:91-96.

L. Lazare, The Puraq Seawater Desalination Process- An Update, Des. 1992; 85: 345-360.

L. Rizzuti, H. Ettouney and A. Cipollina, A Review of Modern Technologies and Researches on Desalination Coupled to Renewable Energies, Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Solar Desalination for the 21st Century, 2006

J. Lienhard, Purification of Water in Phaeton and Paulette, Haiti, MIT Open Course Ware, <http://ocw.mit.edu>, 2009.

A. Mehta, A. Vyas, N. Bodar and D. Lathina, Design of Solar Distillation System, Int. JAST,2011; 29:67-74.

W. Hahn, Measurements and control in freeze-desalination plants, Des. 1986; 59: 321-341.

B. Djebedjian, H. Gad, I. Khaled and M. Abou Rayan, Reverse Osmosis Desalination Plant in Nuweiba City ( Case Study),

Eleventh International Water Technology Conference, IWTC11, Egypt, 2007

S. Chi, B. Cha, J. Lee, D. Kim and S. Lim, Forward Osmosis Membrane for seawater desalination and method for preparing the same, Pub. No.: US 2012/0043274 A1, 2012

T. Thorsen and H. Flogstad, Nanofiltration in drinking water treatment, Techneau, 11, December 2006

R. McCormack and R. Andersen, Clathrate Desalination Plant Preliminary Research Study, US Bureau of Reclamation Water Treatment Technology Program Report No. 5, June 1995

P. Govindan, Status of humidification dehumidification desalination technology, IDAWC/PER11-266, 2011.

A. Al-Karaghoul and L. Kazmerski, Energy consumption and water production cost of conventional and renewableenergy-powered desalination processes, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013; 24: 343-356.

K. Thomas, Overview of Village Scale, Renewable Energy Powered Desalination, Report, NRE Lab., April 1997.

A. Moon and M. Lee, Energy Consumption in Forward Osmosis Desalination Compared to Other Desalination Techniques, World Academy of Science, Engineering and Technology 2012; 65:537-539.

R. Cheng, T. Tseng and K. Wattier, Two-Pass Nanofiltration Sea water Desalination Prototype Testing and Evaluation, Desalination and Water Purification Research and Development Report No. 158, 2013.

M. Lubis, Desalination Using Vapor-Compression Distillation, Msc. Thesis- Texas A&M University, May 2009.



K. Thanapalan and V. Dua, Using Low-Grade Heat for Solvent Extraction based Efficient Water Desalination, 21st

European Symposium on Computer Aided Process Engineering-ESCAPE 21, 2011.

A. Eslamimanesh and M. Hatamipour, Economical study of a small-scale direct contact humidification–dehumidification desalination plant, Des. 2010; 250:203-207.

J. Boyson, J. Harju, C. Rousseau, J. Solc and D. Stepan, Evaluation of the Natural Freeze-Thaw Process for the Desalinization of Groundwater from the north Dakota Aquifer to Provide Water for Grand Forks, North Dakota, U.S. Bureau of Reclamation Water Treatment Technology Program Report No. 23, September, 1999.

T. Kim, S. Park and K. Yeh, Cost-effective design of a draw solution recovery process for forward osmosis desalination,