

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**“Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων
ελαιοτριβείων”**

ΒΟΛΙΚΑΚΗ ΧΡΥΣΗ

Επιβλέπων καθηγητής: Δρ. Βασίλειος Γκέκας

XANIA 2008

*Η παρούσα εργασία είναι αφιερωμένη
στους Γονείς μου
Χρήστο και Πηνελόπη Βολικάκη
και στον Χρήστο Μαραθάκη
για την αμέριστη συμπαράστασή τους*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως θέμα τις “Μεθόδους επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων” και εκπονήθηκε στο πλαίσιο της απόκτησης του μεταπτυχιακού διπλώματος της Περιβαλλοντικής και Υγειονομικής Μηχανικής του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Κάνοντας έναν απολογισμό της περιόδου που διήρκεσε η εκπόνησή της, δεν θα μπορούσα να παραλείψω, τις χρήσιμες εμπειρίες και γνώσεις που αποκόμισα πάνω σε ένα άκρως ενδιαφέρον αντικείμενο, παρόλες τις όποιες δυσκολίες που παρουσιάστηκαν κατά την διάρκεια της σύνταξης της εργασίας.

Ωστόσο όλα τα παραπάνω δεν θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν, χωρίς την συμβολή κάποιων ανθρώπων, στους οποίους θα ήθελα στο σημείο αυτό να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες.

Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Διευθυντή του Εργαστηρίου Φαινόμενων μεταφοράς και Εφαρμοσμένης θερμοδυναμικής του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και Καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης , κ. Γκέκα Βασίλειο, για την ανάθεση του θέματος της εργασίας, την επίβλεψη της εκπόνησής της, τις πολύτιμες συμβουλές του, καθώς και την διαρκή του στήριξη στις όποιες δυσκολίες προέκυπταν.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω όλους τους φοιτητές και την οικογένειά μου που με την ηθική τους υποστήριξη και την πολύτιμη βοήθειά τους, βοήθησαν στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</u>	I
------------------------------	----------

<u>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</u>	II
---------------------------------	-----------

<u>ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ</u>	VI
-------------------------------	-----------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1.1 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ – ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ	1
1.2 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ – ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	2
1.3 ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΓΙΑ ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ	3
1.3.1 Νομοθετικό πλαίσιο	4

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ	8
2.1.1 Γενικά χαρακτηριστικά αποβλήτων από την παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς	8
2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ	10
2.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ	14
2.3.1 Παραδοσιακά συστήματα πίεσης	14
2.3.2 Φυγοκεντρικά συστήματα τριών φάσεων	16
2.3.3 Φυγοκεντρικά συστήματα δύο φάσεων	19
2.3.4 Σύγκριση μεθόδων εξαγωγής ελαιόλαδου	21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	29
3.2 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	31
3.2.1 Διήθηση (Filtration).....	31
3.2.2 Επίπλευση (Flotation).....	33
3.2.3 Καθίζηση (Sedimentation)	35
3.2.4 Αραίωση (Dilution)	36
3.2.5 Φυγοκέντρωση (Centrifugation).....	36
3.2.6 Τεχνολογία μεμβρανών (membrane processes).....	37
3.3 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	41
3.3.1 Εξάτμιση και Απόσταξη (Evaporation and Distillation).....	41
3.3.2 Καύση και πυρόλυση (Combustion and pyrolysis).....	43
3.3.3 Λίμνες εξάτμισης – Εξατμισοδεξαμενές (Lagooning).....	44
3.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	47
3.4.1 Αερόβιες μέθοδοι (Aerobic processes)	47
3.4.2 Αναερόβιες μέθοδοι (Anaerobic processes).....	53
3.4.2.1 Βιβλιογραφικές αναφορές	54
3.4.3 Χρήση συγκεκριμένων αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών	56
3.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	59
3.5.1 Κροκίδωση/Συσσωμάτωση (Flocculation).....	59
3.5.2 Χημική οξείδωση (Chemical oxidation)	60
3.5.2.1 Νεότερες μέθοδοι (Advanced oxidation processes, AOP)	61
3.5.3 Προσρόφηση (Adsorption).....	66
3.5.4 Ιονταλλαγή (Ion exchange).....	68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	70
4.2 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	71
4.2.1 Συμπίεση (Compression)	71
4.2.2 Ξήρανση (Drying)	71
4.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	74
4.3.1 Διάθεση στο έδαφος – Απόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής (Land Filling)	74
4.3.2 Κομποστοποίηση – Αερόβια βιοεπεξεργασία (Composting)	74
4.3.3 Αναερόβια βιοεπεξεργασία – χώνευση (Anaerobic digestion)	78
4.4 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	81
4.4.1 Πυρόλυση (Pyrolysis)	84
4.4.2 Καύση/Αποτέφρωση (Incineration)	91
4.4.2.1 Βιβλιογραφικές αναφορές	93
4.4.3 Αεριοποίηση/Θερμοχημική εξαερίωση (Gasification)	99

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

5.1 ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	105
5.1.1 Χρήση σαν ζωοτροφή	105
5.1.2 Χρήση σαν λίπασμα	106
5.2 ΕΞΑΓΩΓΗ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ.....	109
5.2.1 Ανάκτηση οργανικών συστατικών	109
5.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	112
5.3.1 Παραγωγή πυρηνόξυλου και πυρηνελαίου	112

5.3.2 Βιομετατροπή σε χρήσιμα προϊόντα (Bioconversion).....	114
---	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	116
-----------------------	-----

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	121
------------------------------	-----

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ

ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 2.1: Μεταφορά, αποφύλλωση και πλύσιμο ελαιόκαρπων	11
Εικόνα 2.2: Άλεση του καρπού σε σπαστήρα	11
Εικόνα 2.3: Δεξαμενές για την μάλαξη της ελαιοζύμης.....	12
Εικόνα 2.4: Φυγοκεντρικός διαχωριστής (Decanter)	13
Εικόνα 2.5: Φυγοκεντρικοί διαχωριστές για τον εξευγενισμό του ελαιόλαδου.....	13
Εικόνα 2.5: Παραγωγή ελαιόλαδου και ελαιόκαρπου στις Μεσογειακές χώρες..	28
Εικόνα 3.1: Ανεξέλεγκτη απόθεση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων	30
Εικόνα 3.2 : Τυπική λίμνη εξάτμισης κατά την θερινή περίοδο.....	46
Εικόνα 4.1: Διεργασία ξήρανσης ελαιοπυρήνα στο πυρηνελαιουργείο ‘ΕΛΣΑΠ’ στο Ναύπλιο με καυστήρες πηρυνόξυλου	73
Εικόνα 4.2: Αναερόβια δεξαμενή χώνευσης στερεών αποβλήτων για παραγωγή ενέργειας	80

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1.1: Ορολογία που χρησιμοποιείται για τα υγρά και στερεά απόβλητα ελαιοτριβείων	4
Πίνακας 2.1: Τυπική σύσταση ελαιοκάρπου	9
Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων και την παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς	9
Πίνακας 2.3 : Βασικές διαφορές μεταξύ των συστημάτων εξαγωγής ελαιόλαδου	24
Πίνακας 2.4: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων	26
Πίνακας 2.5: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των OMWW	27
Πίνακας 3.1: Αριθμός ελαιοτριβείων με λίμες εξάτμισης στην Κρήτη	46

Πίνακες 3.2: Μελέτες που αφορούν την χρήση μ/ο σε συνδυασμό με αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες για την επεξεργασία των OMWW	58
Πίνακας 4.1: Πειραματικός υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων όπως παρουσιάζεται στην βιβλιογραφία	83
Πίνακας 4.2: Στοιχειακή ανάλυση των στερεών αποβλήτων και υπολογισμός της HHV βάση εμπειρικών εξισώσεων	84
Πίνακας 4.3: Τεχνικά χαρακτηριστικά εγκατάστασης για αξιοποίηση διφασικού ελαιοπυρήνα	96
Πίνακας 4.4: Σύσταση αερίου σύνθεσης και τεχνικά χαρακτηριστικά της εγκατάστασης αεριοποίησης	102
Πίνακας 4.5: Σύσταση αερίου σύνθεσης και τεχνικά χαρακτηριστικά της εγκατάστασης αεριοποίησης	103
Πίνακας 5.1: Ετήσια παραγωγή πυρηνόξυλου στην Ελλάδα	113
Πίνακας 5.2: Προϊόντα που παράγονται από την βιομετατροπή των υπολειμμάτων των ελαιοτριβείων	115

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 2.1: Παραδοσιακή μέθοδος επεξεργασίας ελαιολάδου	16
Σχήμα 2.2: 3-φασικό σύστημα παραγωγής ελαιολάδου	18
Σχήμα 2.3: 2-φασικό σύστημα παραγωγής ελαιολάδου	21
Σχήμα 2.4: Τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στα εγκαταστάσεις επεξεργασίας ελαιολάδου στις μεγαλύτερες ελαιοπαραγωγικές χώρες της Ευρώπης	28
Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας της διήθησης	32
Σχήμα 3.2: Σχηματική παράσταση μιας δεξαμενής Επίπλευσης Διαλυμένου Αέρα	34
Σχήμα 3.3: Κλασσικό σύστημα RBS	51
Σχήμα 3.4: Σύστημα χημικής οξείδωσης με H ₂ O ₂ /UV	63
Σχήμα 3.5: Οξείδωση Fenton και συγκομποστοποίηση για παραγωγή εδαφοβελτιωτικού	64

Σχήμα 4.1: Διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων	70
Σχήμα 4.2: Σύστημα fluidized/moving bed drier.....	73
Σχήμα 4.3: Πειραματική διάταξη καύσης κοκκοποιημένης ελαιοπυρήνας	88
Σχήμα 4.4: Επίδραση του λόγου A/F στη συγκέντρωση αέριων ρύπων	89
Σχήμα 4.5: Επίδραση του λόγου A/F στη θερμική απόδοση και απόδοση καύσης	89
Σχήμα 4.6: Πειραματική διάταξη για την καύση COMWW και ελαιοπυρήνα ...	98
Σχήμα 4.7: Καυστήρας ρευστοποιημένης κλίνης για συναποτέφρωση άνθρακα - ελαιοπυρήνας	99
Σχήμα 4.8: Τυπική διάταξη αεριοποίησης βιομάζας	100
Σχήμα 4.9: Πειραματική διάταξη αεριοποίησης διφασικού ελαιοπυρήνα	101
Σχήμα 5.1: Διάγραμμα που περιγράφει την παραγωγή μανιτόλης από διφασική ελαιοπυρήνα.....	111
Σχήμα 5.1: Ετήσια παραγωγή πυρηνόξυλου στην Ελλάδα ανα περιοχή.....	113

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο
ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΒΑΣΙΚΕΣ
ΕΝΝΟΙΕΣ

1.1 Απόβλητα ελαιουργείων – Διατύπωση του προβλήματος

Ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζει η περιοχή της Μεσογείου, είναι τα απόβλητα που προέρχονται από την παραγωγή ελαιόλαδου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ρυπαντική ικανότητα των υγρών αποβλήτων από την επεξεργασία της ελιάς είναι εκατό φορές μεγαλύτερη από αυτή των αστικών αποβλήτων. Η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού καθίσταται ιδιαίτερος δύσκολη αφού δεν υπάρχει καμία γενικώς τεχνολογικά και οικονομικά αποδεκτή μέθοδος για την επεξεργασία, επαναχρησιμοποίηση ή την διάθεση των αποβλήτων αυτών στο περιβάλλον. Τα περισσότερα ελαιουργεία, τα οποία στην πλειοψηφία τους είναι επιχειρήσεις μικρής ή μεσαίας κλίμακας, δεν μπορούν να αντέξουν το κόστος εγκατάστασης συστημάτων επεξεργασίας των παραπροϊόντων που παράγονται, με αποτέλεσμα να επιμένουν στην διαχείριση των συγκεκριμένων αποβλήτων εφαρμόζοντας περιβαλλοντικά και νομικά μη αποδεκτές μεθόδους.

Το σημαντικότερο πρόβλημα σε ότι αφορά την διάθεση των αποβλήτων, είναι το ιδιαίτερα υψηλό οργανικό φορτίο τους το οποίο δεν βιοαποικοδομείται εύκολα, ενώ από την άλλη, οι υψηλές συγκεντρώσεις οξέων και πολυφαινολικών ενώσεων οδηγούν στην εμφάνιση φυτοτοξικών φαινομένων, προσδίδουν ανεπιθύμητες φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες και υποβαθμίζουν το φυσικό περιβάλλον [93, 86, 119, 124].

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση παράγεται από μικρομεσαίες – κυρίως οικογενειακές – επιχειρήσεις, περίπου το 78% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιόλαδου με κυριότερες παραγωγούς την Ισπανία, την Ιταλία και της Ελλάδα, ακολουθούμενες από την Τυνησία, το Μαρόκο, την Τουρκία και άλλες Μεσογειακές χώρες. Στην Ελλάδα παράγονται 230.000 – 280.000 τόνοι ελαιόλαδο σε ετήσια βάση, δηλαδή περίπου το 12.5 – 15 % της παγκόσμιας παραγωγής από περίπου 3500 ελαιοτριβεία ποικίλης δυναμικότητας, όπου η μέση ημερήσια παραγωγή ανά ελαιοτριβείο φτάνει τους 20 τόνους [8]. Αξίζει να σημειωθεί ότι για κάθε κιλό λαδιού παράγονται κατά μέσο όρο 5 κιλά υγρών αποβλήτων (OMWW) μεγάλου οργανικού φορτίου, ποσότητες εξαιρετικά μεγάλες αν αναλογιστούμε το γεγονός ότι η παραγωγή ελαιόλαδου είναι εποχιακή και εντοπίζεται κυρίως από το μήνα Νοέμβρη έως Μάρτη.

1.2 Αντικείμενο της έρευνας – Στόχος της εργασίας

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα στο χώρο των γεωργικών βιομηχανιών, με σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις παραμένει σήμερα η διαχείριση των στερεών και υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Η επεξεργασία και η απορρύπανση των αποβλήτων ελαιοτριβείων, συνιστά την χρησιμοποίηση τεχνολογιών μέγιστης αιχμής. Δυστυχώς, η πιο συνηθισμένη πρακτική που εφαρμόζεται σήμερα για την διαχείριση των αποβλήτων τους είναι η διάθεσή τους σε παρακείμενους επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες όπως χείμαρροι, ποτάμια, λίμνες και θάλασσες.

Στόχος της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας λοιπόν, είναι η καταγραφή των υπάρχουσών τεχνολογιών για την διάθεση και επεξεργασία των αποβλήτων αυτών. Θα επιχειρηθεί να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση:

- ❖ Στις υπάρχουσες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στην περιοχή της Μεσογείου και στην Ελλάδα
- ❖ Στις νέες και πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες, πολλές από τις οποίες είναι ακόμα σε εργαστηριακό ή πιλοτικό στάδιο
- ❖ Στη δυνατότητα χρησιμοποίησης τεχνολογιών καύσης της βιομάζας που παράγεται στις εγκαταστάσεις ελαιοτριβείων
- ❖ Στην εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων κυρίως των τεχνολογιών συναποτέφρωσης των αποβλήτων

1.3 Ορολογία που χρησιμοποιείται για τα απόβλητα των ελαιοτριβείων

Η ορολογία που σχετίζεται με τα απόβλητα των ελαιοτριβείων, είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών μεθόδων εξαγωγής του ελαιόλαδου. Ως εκ τούτου δεν χρησιμοποιούνται τυποποιημένοι όροι αλλά εξαρτώνται από την κάθε χώρα παραγωγής. Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 1.1) περιέχει την βασική ορολογία που χρησιμοποιείται για τα υγρά και στερεά απόβλητα ανάλογα με τον τρόπο που γίνεται η παραλαβή του ελαιόλαδου στη περιοχή της Μεσογείου.

Περιγραφή	Παραδοσιακή Μέθοδος (Υδραυλικά πιεστήρια)	2 Φάσεων (2POMW)	3 Φάσεων
Στερεά απόβλητα			
Υγρή ελαιοπυρήνα		Alpeorujo (E) Alperujo (E) Orujo Humedo (E) Orujo de dos fases (E) Foot cake (EN) Oil-foot (EN) Ελαιόπαστα (EL)	
Στερεό απόβλητο από τα 3-φασικά φυγοκεντρικά ελαιουργικά συγκροτήματα και τα υδραυλικά πιεστήρια	Olive cake (EN) Grignons (F) Husks (EN) Marc (F) Orujo (E) Ακατέργαστη ελαιοπυρήνα (EL) Pomance (EN,I)		Olive cake(EN) Grignons (F) Husks (EN,I) Orujo de tres fases (E) Pomance (E,I) Ακατέργαστη ελαιοπυρήνα (EL)
Πυρηνόξυλο		Orujillo (E) Αποξηραμένη ελαιοπυρήνα (EL)	
Στερεό υπόλειμμα μετά την πρώτη έκθλιψη του πλήρους ελαιοκάρπου μετά από πίεση ή φυγοκέντριση	Olive cake/Press cake (EN) Ελαιόπαστα χωρίς κουκούτσια (EL)		Olive cake/Press cake (EN) Ελαιόπαστα χωρίς κουκούτσια (EL)

Περιγραφή	Παραδοσιακή Μέθοδος (Υδραυλικά πιεστήρια)	2 Φάσεων (2POMW)	3 Φάσεων
Στερεό υπόλειμμα μετά την πρώτη έκθλιψη του πλήρους ελαιοκάρπου μετά από πίεση ή φυγοκέντριση Υγρά απόβλητα (OMWW)	Olive cake/Press cake (EN) Ελαιόπαστα χωρίς κουκούτσια (EL)		Olive cake/Press cake (EN) Ελαιόπαστα χωρίς κουκούτσια (EL)
Υγρά απόβλητα από τα 3-φασικά φυγοκεντρικά ελαιουργικά συγκροτήματα και τα υδραυλικά πιεστήρια	Alpechín (E) Amorca (E) Inferno (I) Κατσίγαρος (EL) Jamila (I) Λιόζουμα (EL) Margine (F) Murga/Morga (E) Olive lees (EN)		Alpechín (E) Amorca (E) Inferno (I) Κατσίγαρος (EL) Jamila (I) Λιόζουμα (EL) Margine (F) Murga/Morga (E)
Υγρά απόβλητα από την επεξεργασία του υγρού ελαιοπυρήνα (Δεύτερη φυγοκέντριση)		Alpechín-2 (E) Jamila-2 (I) Margine-2 (F) Απόνερα (EL) Κατσίγαρος (EL)	
Φυτικά υγρά από την πίεση του ελαιοκάρπου	Pomace oil (EN) Seed-oil (EN)	Pomace oil (EN) Seed-oil (EN) Orujo oil (E)	Pomace oil (EN) Orujo oil (E)

Πίνακας 1.1: Ορολογία που χρησιμοποιείται για τα υγρά και στερεά απόβλητα ελαιοτριβείων

E – Ισπανία, EL – Ελλάδα, I – Ιταλία, F – Γαλλία [9]

1.3.1 Νομοθετικό πλαίσιο

Η σημαντικότερη ελληνική νομοθεσία που αφορά τα ελαιοτριβεία είναι:

ΝΟΜΟΣ ΥΠ. ΑΡΙΘΜ. 1650/86: «Για την προστασία του περιβάλλοντος» (ΦΕΚ 160/Α/16-10-86). Σκοπός του νόμου είναι η θέσπιση θεμελιωδών κανόνων και η καθιέρωση κριτηρίων και μηχανισμών για την προστασία του περιβάλλοντος, έτσι ώστε ο άνθρωπος, ως άτομο και ως μέλος του κοινωνικού συνόλου, να ζει σε

ένα υψηλής ποιότητας περιβάλλον, μέσα στο οποίο να προστατεύεται η υγεία του και να ευνοείται η ανάπτυξη της προσωπικότητάς του [12].

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 2 τα ελαιοτριβεία νοούνται ως Βιομηχανία ή Βιοτεχνία. Επιπλέον, στο άρθρο 18, παράγραφος 2, αναφέρεται ότι : «Για την χορήγηση νέας άδειας λειτουργίας αόριστης χρονικής ισχύος απαιτείται να έχει εξασφαλιστεί προηγουμένως η πλήρη συμμόρφωση των φορέων προς τις κείμενες διατάξεις περί προστασίας του περιβάλλοντος και υγιεινής των εργαζομένων και περιοίκων....» [14].

ΝΟΜΟΣ ΥΠ. ΑΡΙΘΜ. 2244/94: «Ρύθμιση θεμάτων ηλεκτροπαραγωγής από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και από συμβατικά καύσιμα και άλλες διατάξεις». Σύμφωνα με αυτό το νόμο, καθορίζονται οι οικονομικοί και τεχνικοί όροι που απαιτούνται για την πώληση στη ΔΕΗ ή την ιδιοκατανάλωση της ενέργειας που παράγεται από την αξιοποίηση της βιομάζας [13].

ΚΥΑ 69269/5387/90 : «Κατάταξη έργων και δραστηριοτήτων σε κατηγορίες, περιεχόμενο μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων (ΜΠΕ), καθορισμός περιεχομένου ειδικών περιβαλλοντικών μελετών (ΕΠΜ) και λοιπές συναφείς διατάξεις, σύμφωνα με τον Ν. 1650/86» (ΦΕΚ 678Β/25-10-90). Σύμφωνα με την απόφαση αυτή, τα ελαιοτριβεία εντάσσονται στην Β΄ κατηγορία δραστηριοτήτων, και αναφέρονται οι πιθανές επιπτώσεις των ελαιοτριβείων στην γενική τους μορφή [11].

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 139Β/11-3-93). Σύμφωνα με το άρθρο 1, τα ελαιοτριβεία κατατάσσονται στην κατηγορία των βιομηχανικών και βιοτεχνικών εγκαταστάσεων, στην ομάδα βιομηχανία τροφίμων και στις υποομάδες μέσης όχλησης, αν η

δυναμικότητά τους υπερβαίνει τους 50 t ελαιόκαρπου/ημέρα. Τα περισσότερα ελαιουργία που η δυναμικότητά τους δεν ξεπερνά τους 20 t ελαιόκαρπου/ημέρα χαρακτηρίζονται χαμηλής όχλησης [10].

ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ Ε1β/221 : «Περί διαθέσεως λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων» (ΦΕΚ 138/Β/24-12-1965). Η Διάταξη αυτή του Υπουργείου Υγείας και Πρόνοιας, θέτει ουσιαστικά το πλαίσιο μέσα στο οποίο πρέπει να κινούνται οι βιομηχανίες όσο αφορά την επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων τους (ορισμός, γενικοί όροι, φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά αποβλήτου, όροι διάθεσης, μέθοδοι, αδειοδοτήσεις, κυρώσεις) [18].

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_5 , και το COD, τα αιωρούμενα στερεά, τα διαλυμένα στερεά, τα λίπη, τα έλαια και το pH ενώ οι συμπληρωματικοί παράμετροι είναι το άζωτο (N), ο φώσφορος (P), τα θειικά 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** και η εγκύκλιος του **ΥΥΠ&ΚΑ με αρ. ΥΜ/5784/23-1-1992** και **αρ. 4419/23-10-1992**.

Η σημαντικότερη **ευρωπαϊκή** νομοθεσία που αφορά τα ελαιοτριβεία είναι:

ΟΔΗΓΙΑ 2000/76/ΕΚ για την αποτέφρωση των αποβλήτων: Λαμβάνει την χρήση βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς σύμφωνα με την Λευκή Βίβλο για κοινοτική στρατηγική. Συγκεκριμένα, στο παράρτημα II.2 για τις εγκαταστάσεις που συν-αποτεφρώνουν απόβλητα ορίζονται αυστηρές οριακές τιμές εκπομπών ρύπων NO_x, SO₂ και κονιορτών [15].

ΟΔΗΓΙΑ 2006/12/ΕΚ για τα στερεά απόβλητα: Τονίζει ότι βασικός στόχος κάθε ρύθμισης στον τομέα της διαχείρισης των αποβλήτων πρέπει να είναι η προστασία της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος από τις επιβλαβείς επιδράσεις που προκαλούνται από τη συγκέντρωση, τη μεταφορά, την επεξεργασία, την εναποθήκευση και την απόθεση των αποβλήτων. Στα παραρτήματα που ακολουθούν, αναφέρονται οι κατηγορίες των αποβλήτων καθώς και οι εργασίες διάθεσης και αξιοποίησης των αποβλήτων, πάντα με τρόπο που να μη θέτει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία και χωρίς να χρησιμοποιούνται διαδικασίες ή μέθοδοι που μπορούν να βλάψουν το περιβάλλον [17].

ΟΔΗΓΙΑ 2004/35/ΕΚ σχετικά με την περιβαλλοντική ευθύνη όσον αφορά την πρόληψη και την αποκατάσταση περιβαλλοντικής ζημίας: Προώθηση της αρχής "ο ρυπαίνων πληρώνει". Στα παραρτήματα γίνεται αναφορά στα μετρήσιμα δεδομένα που καθορίζουν τις σημαντικές δυσμενείς μεταβολές σε σχέση με την αρχική κατάσταση, θεσπίζει κοινό πλαίσιο που πρέπει να τηρείται προκειμένου να επιλέγονται τα καταλληλότερα μέτρα για να εξασφαλίζεται η αποκατάσταση περιβαλλοντικής ζημίας και κατηγοριοποιούνται οι δραστηριότητες που βρίσκει πεδίο εφαρμογής η συγκεκριμένη οδηγία [16].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο
ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ
ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ

2.1 Παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς

Η συνηθέστερη μέθοδος για την παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς είναι η λεγόμενη Ισπανική μέθοδος. Αποτελείται από εννέα στάδια και ουσιαστικά τα πέντε από αυτά αφορούν το πλύσιμο ελαιόκαρπου και κατά συνέπεια την δημιουργία υγρών αποβλήτων. Στα πρώτα στάδια της επεξεργασίας, γίνεται χειρισμός με καυστικό νάτριο (NaOH) για την απομάκρυνση της πικρότητας των ελιών. Η ελευρωπαΐνη, που είναι υπεύθυνη για την πικρή γεύση των καρπών, υδρολύεται από το καυστικό νάτριο σε δύο επιμέρους συστατικά, την υδροξυτυροσόλη και το γλυκοζίτη του ελενολκού οξέως. Μετά από διαδοχικά πλυσίματα, η διαδικασία της γαλακτικής ζύμωσης (βακτήρια *Lactobacillus plantarum* και *Lactobacillus pentosus*) διασφαλίζει τη διάχυση της υδροξυτυροσόλης και του ελενολκού οξέως από την σάρκα του καρπού στο υγρό μέσο της ζύμωσης (άλμη). Τελικά η μητρική άλμη απομακρύνεται και οι καρποί συσκευάζονται σε νέα άλμη [136, 133].

2.1.1 Γενικά χαρακτηριστικά αποβλήτων από την παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς

Τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων από την επεξεργασία της επιτραπέζιας ελιάς ενδέχεται να διαφέρουν ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς, εντούτοις οι παρακάτω πίνακες (Πίνακας 2.1 και 2.2) παρουσιάζουν την τυπική σύσταση των ελαιόκαρπων και μια τυπική σύσταση των υγρών αποβλήτων που παράγονται. Ο ελαιόκαρπος αποτελείται από σάρκα (75 – 85% κ.β.), ενδοκάρπιο (13 – 23% κ.β.) και κουκούτσι (2 – 3% κ.β) [105]. Υπολογίζεται ότι για την επεξεργασία 1 kg επιτραπέζιων ελιών απαιτούνται περίπου 1.2 λίτρα νερού. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι ο παραγόμενος όγκος των αποβλήτων καθώς και οι τιμές του οργανικού φορτίου και η συγκέντρωση πολυφαινολών είναι σαφώς χαμηλότερες από αυτές των υγρών αποβλήτων για την παραγωγή ελαιόλαδου και για αυτό το λόγο οι

αναφορές της εργασίας αυτής σε υγρά απόβλητα, θα αναφέρεται κυρίως σε απόβλητα παραγόμενα από εγκαταστάσεις επεξεργασίας και παραγωγής ελαιόλαδου.

Χαρακτηριστικά	Σάρκα του καρπού	Ενδοκάρπιο	Κουκούτσι
Υγρασία (%)	50 – 60	9.3	30
Έλαια (%)	15 – 30	0.7	27.3
Αζωτούχα συστατικά (%)	2 – 5	3.4	10.2
Σάκχαρα (%)	3 – 7.5	41	26.6
Κυτταρίνη (%)	3 – 6	38	1.9
Μέταλλα (%)	1 – 2	4.1	1.5
Πολυφαινόλες (%)	2 – 2.25	0.1	0.5 – 1
Λοιπές ουσίες (%)	-	3.4	2.4

Πίνακας 2.1: Τυπική σύσταση ελαιοκάρπου [44]

Παράμετρος	NaOH & Νερό πλύσης	Άλμη
pH	9 – 13	4
COD (g/l)	23 – 28	10 – 20
BOD ₅ (g/l)	15 – 25	9 – 15
Διαλυτά οργανικά στερεά (g/l)	30 – 40	10 – 20
NaOH (g/l)	1.1 – 1.5	-
NaCl (g/l)	-	6 – 10
Πολυφαινόλες (g tannic acid/l)	4.1 – 6.3	5 – 7
Ελεύθερη οξύτητα (g γαλακτικού οξέως/l)	-	6 – 15

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων και την παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς [44].

2.2 Παραγωγή ελαιόλαδου

Η παραγωγή ελαιόλαδου εντοπίζεται στις εγκαταστάσεις εξευγενισμού (ραφίναριες) όπου το μη κατάλληλο για ανθρώπινη χρήση και κατανάλωση ελαιόλαδο υποβάλλεται σε ειδική επεξεργασία, στα πυρηνελαιουργεία όπου ο πυρήνας υποβάλλεται σε επεξεργασία για την παραγωγή πυρηνέλαιου και στα ελαιοτριβεία που παράγεται το ελαιόλαδο, καθώς και υγρά και στερεά απόβλητα.

Η επεξεργασία του ελαιόλαδου περιλαμβάνει την παραλαβή του καρπού, το πλύσιμο των ελιών, την άλεση του ελαιόκαρπου, την μάλαξη, την παραλαβή και τέλος τον καθαρισμό του παραγόμενου ελαιόλαδου. Αναλυτικότερα:

Παραλαβή του καρπού: Μετά την συγκομιδή οι ελιές παραδίδονται στις μεταποιητικές μονάδες για επεξεργασία. Η μεταφορά τους γίνεται σε πλαστικά τελάρα με οπές αερισμού ή πλαστικούς σάκους. Η επεξεργασία πρέπει να γίνει το γρηγορότερο δυνατόν. Σε διαφορετική περίπτωση ο καρπός πρέπει να μείνει για μικρό χρονικό διάστημα σε χώρο με καλό αερισμό.

Αποφύλλωση, απομάκρυνση ξένων υλών και πλύσιμο: Οι ξένες προσμίξεις εάν αλεσθούν μαζί με τον ελαιόκαρπο, επηρεάζουν αρνητικά το άρωμα του ελαιόλαδου και αυξάνουν την οξύτητά του. Γι' αυτό το λόγο οι ελιές τοποθετούνται αρχικά στη χοάνη παραλαβής ελαιόκαρπου και στην συνέχεια στο αποφυλλωτήριο, για την απομάκρυνση των φύλλων και άλλων φερτών υλικών. Έπειτα ακολουθεί πλύσιμο για την απομάκρυνση ξένων υλών (λάσπη, γαιώδη συστατικά, σκόνη, χώμα)(Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: Μεταφορά, αποφύλλωση και πλύσιμο ελαιόκαρπων

Άλεση του καρπού: Στις σύγχρονες εγκαταστάσεις η άλεση γίνεται σε μεταλλικούς μύλους, σφυρόμυλους και σπαστήρες με αντίθετα περιστροφικούς οδοντωτούς δίσκους ή κυλινδروسπαστήρες, ενώ στα παραδοσιακά ελαιοτριβεία η άλεση του καρπού γίνεται με κυλινδρικές μυλόπετρες (Εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2: Άλεση του καρπού σε σπαστήρα

Μάλαξη της ελαιοζύμης: Μετά την άλεση, η ελαιοζύμη αναμιγνύεται στο μαλακτήρα (ανοξείδωτες δεξαμενές με διπλά τοιχώματα που θερμαίνονται με κυκλοφορία ζεστού νερού του οποίου η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπερνά τους 25° C) (Εικόνα 2.3). Η μάλαξη αποτελεί βασικό στάδιο της επεξεργασίας, διαρκεί συνήθως 30 λεπτά και συντελεί στην συνένωση των μικρών ελαιοσταγονιδίων σε μεγαλύτερες σταγόνες λαδιού.

Αραίωση της ελαιοζύμης: Στο μαλακτήρα προστίθεται νερό μέχρι και 100% της ποσότητας της ελαιοζύμης (ανάλογα την ωριμότητα του ελαιόκαρπου), πριν την εξαγωγή του ελαιόλαδου σε διφασικούς ή τριφασικούς φυγοκεντρικούς διαχωριστές. Η θερμοκρασία του νερού δεν πρέπει να ξεπερνά τους 30° C.



Εικόνα 2.3: Δεξαμενές για την μάλαξη της ελαιοζύμης

Εξαγωγή ελαιόλαδου: Η παραλαβή του ελαιόλαδου γίνεται με βάσει τρεις μεθόδους επεξεργασίας. Την παραδοσιακή μέθοδο, την 2-φασική και την 3-φασική διαδικασία. Στην επόμενη ενότητα θα γίνει αναλυτική περιγραφή των προαναφερθέντων συστημάτων. Στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 2.4) παρουσιάζεται ένας τυπικός φυγοκεντρικός διαχωριστής ελαιοτριβείου.



Εικόνα 2.4: Φυγοκεντρικός διαχωριστής (Decanter)

Καθαρισμός ελαιόλαδου: Το τελευταίο στάδιο της παραγωγής ελαιόλαδου περιλαμβάνει τον καθαρισμό του από στερεά σωματίδια (τεμάχια σάρκας, φλοιού, θρύμματα πυρηνόξυλου, κλπ) που βρίσκονται διαλυμένα στην υγρή φάση. Το βάρος των εν λόγω σωματιδίων, υπολογίζεται σε ποσοστό 0.5 – 1 % επί του συνολικού βάρους της υγρής φάσεως και απομακρύνονται με την χρήση παλινδρομικά κινούμενων κόσκινων (κόσκινα απολάσπωσης). Τέλος, ακολουθεί ο τελικός διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τα φυτικά υγρά με την χρήση φυγοκεντρικών διαχωριστών (Εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.5: Φυγοκεντρικοί διαχωριστές για τον εξευγενισμό του ελαιόλαδου

2.3 Συστήματα παραγωγής ελαιόλαδου

Στις σύγχρονες μονάδες επεξεργασίας ελαιόκαρπου, η παραγωγή ελαιόλαδου βασίζεται κυρίως στις εξής βασικές αρχές:

- Πίεσης (παραδοσιακά ή κλασσικά συστήματα)
- Φυγοκέντρισης (συνεχή συστήματα) που με την σειρά τους χωρίζονται σε
 - ο Τριών φάσεων
 - ο Δύο φάσεων
- Επιλεκτικού φιλτραρίσματος
- Χημικού διαχωρισμού
- Διαδικασία απομάκρυνσης λίθων

Οι πιο ευρέως διαδεδομένες μέθοδοι είναι αυτές της φυγοκέντρισης και η κλασσική παραδοσιακή μέθοδος της πίεσης. Στα συστήματα πίεσης και στα 3-φασικά φυγοκεντρικά συστήματα, τα απόβλητα είναι και υγρά και στερεά (κατσίγαρος και ελαιοπυρήνα) ενώ στα 2-φασικά συστήματα το απόβλητο που προκύπτει είναι υγρή ελαιοπυρήνα.

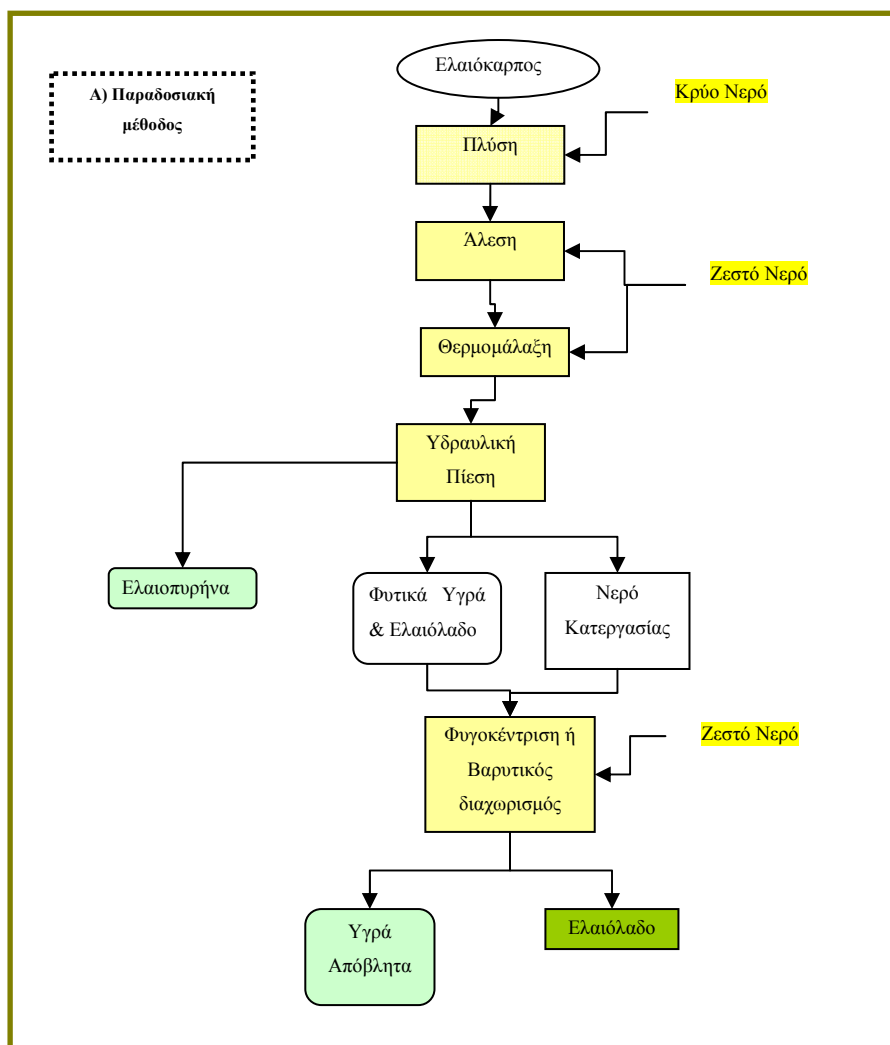
2.3.1 Παραδοσιακά συστήματα πίεσης

Η παλαιότερη μέθοδος επεξεργασίας ελαιόλαδου είναι μια ασυνεχής (Batch) διαδικασία κατά την οποία παράγονται ελαιόλαδο, υγρά απόβλητα (κατσίγαρος) και στερεά απόβλητα (ελαιοπυρήνας). Ο ελαιόκαρπος υποβάλλεται σε υδραυλική πίεση που σταδιακά φτάνει τα $300 - 500 \text{ kg/cm}^2$ ανάλογα με τα χαρακτηριστικά που καρπού όπως η ωριμότητά του και το είδος του. Κατά την διάρκεια της συμπίεσης του ελαιόκαρπου, το μίγμα ελαιόλαδο – νερό κυλάει και συλλέγεται στο κέντρο των μύλων. Έτσι με αυτόν τον τρόπο, τα στερεά υπολείμματα διαχωρίζονται από το μίγμα ελαιόλαδου – νερού. Το μίγμα αυτό επεξεργάζεται περαιτέρω με την μέθοδο την καθίζησης και αργότερα με φυγοκέντρωση.

Μια πιο σύγχρονη παραλλαγή της μεθόδου υδραυλικής πίεσης, επιτυγχάνεται με την χρήση διαδοχικών πιεστηρίων με διαφορετική πίεση. Η αποδοτικότητα των ελαιοτριβείων εξαρτάται άμεσα από τον αριθμό των πιεστηρίων που διαθέτει η κάθε μονάδα.

Στην Ελλάδα, τα κλασσικού τύπου ελαιοτριβεία αποτελούν το 20% περίπου του συνολικού αριθμού ελαιοτριβείων. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου που αναφέρθηκε, είναι ότι δεν απαιτείται μεγάλη προσθήκη νερού στην ελαιοζύμη. Εάν οι ελαιόκαρποι είναι δύσκολο να επεξεργαστούν (πολύ ώριμοι καρποί) και η ελαιώδης φάση είναι δύσκολο να διαχωριστεί από τις άλλες φάσεις τότε κρίνεται σκόπιμη η προσθήκη μικρών ποσοτήτων νερού (3-5 l/100 kg καρπών) κατά την διαδικασία της σύνθλιψης, ζύμωσης και πλύσης των μύλων μετά την πίεση των ελαιοκάρπων.

Σε γενικές γραμμές, η διαδικασία της πίεσης για την εξαγωγή του ελαιόλαδου, παράγει τα ισχυρότερα υγρά απόβλητα, με συγκεντρώσεις της τάξης των 100 – 200 g COD /l. Από 1.000 kg ελιών, παράγονται περίπου 350 kg στερεού κλάσματος (περιεκτικότητα νερού περίπου 25%) και περίπου 450 kg υγρών αποβλήτων. Όμως αυτή η διαδικασία συνδέεται επίσης και με την παραγωγή ελαιόλαδου υψηλής ποιότητας, εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας που απαιτείται για τη εξαγωγή του υπό την προϋπόθεση να διατηρείται ο χώρος πάντα όσο πιο καθαρός γίνεται. Εάν οι συνθήκες υγιεινής στις εγκαταστάσεις δεν είναι ικανοποιητικές και τα πιεστήρια δεν καθαρίζονται συχνά, η ποιότητα του ελαιόλαδου ελαττώνεται διότι έρχεται σε επαφή με ήδη οξειδωμένα παλαιά σωματίδια. Η συμβατική μέθοδος εξαγωγής του ελαιόλαδου παραμένει η οικονομικότερη από πλευράς εξοπλισμού αλλά όχι και από πλευράς εργατικών χεριών και συντήρησης. Τέλος θα πρέπει να τονιστεί ότι το γεγονός ότι η παραδοσιακή μέθοδος είναι μια ασυνεχής διαδικασία, σίγουρα δεν αποτελεί πλεονέκτημα για την σύγχρονη βιομηχανία. Η διαδικασία που ακολουθείται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου με την χρήση συμβατικών πιεστηρίων παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1: Παραδοσιακή μέθοδος επεξεργασίας ελαιόλαδου

2.3.2 Φυγοκεντρικά συστήματα τριών φάσεων

Η 3-φασική διαδικασία, που αντικαθιστά την παραδοσιακή μέθοδο, χρησιμοποιείται ευρέως σήμερα για την εξαγωγή του ελαιόλαδου και χρονολογείται από τη δεκαετία του 1960-1970. Ουσιαστικά αυτή η μέθοδος εκμεταλλεύεται την διαφορά του ειδικού βάρους ανάμεσα στο νερό και στο λάδι. Οι αλεσμένες ελιές τοποθετούνται σε ένα 3-φασικό ελαιουργικό συγκρότημα που αποτελείται από μια σειρά φυγοκεντρικών διαχωριστών οριζόντιου άξονα (decanter), όπου διαχωρίζονται τα διάφορα κλάσματα. Η παραγωγική ικανότητα των

ελαιοτριβείων φυγοκεντρικού τύπου εξαρτάται άμεσα από την απόδοση των οριζόντιων φυγοκεντρικών διαχωριστήρων.

Όλοι οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές ελαιοζύμης χαρακτηρίζονται από:

- Οριζόντιο άξονα και οριζόντιο τύμπανο
- Εξωθητικό κοχλία, που περιστρέφεται με ελαφρά λιγότερες στροφές, αλλά κατά την ίδια φορά με το τύμπανο, έτσι ώστε να μετατοπίζει συνεχώς τις στερεές ύλες προς το άκρο του τυμπάνου.

Ο φυγοκεντρικός αυτός διαχωριστής χωρίζει την ελαιοζύμη σε τρεις χωριστές φάσεις, την ελαιοπυρήνα, το ελαιόλαδο και τα φυτικά υγρά και νερά. Είναι συνεχούς λειτουργίας (continuous flow), με τη λάσπη (ελαιοπυρήνα), να ωθείται συνεχώς έξω από τον ελαιοδιαχωρηστή, με τη βοήθεια κοχλία μεταφοράς.

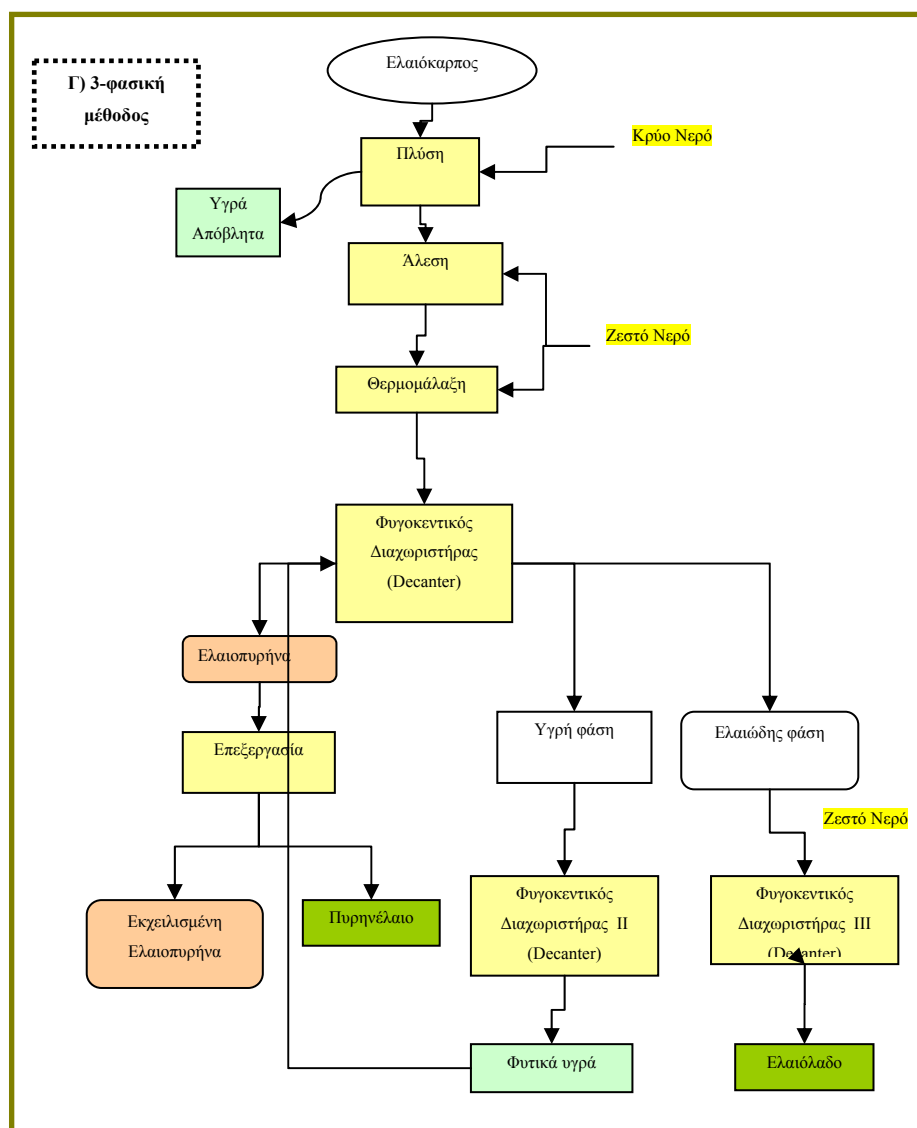
Τα μηχανήματα είναι συνδεδεμένα υπό μορφή συνεχούς γραμμής, πλήρως αυτοματοποιημένης σε ότι αφορά τη λειτουργία. Χαρακτηριστικό αυτού του τύπου ελαιοτριβείου είναι η συνεχής ροή του υλικού από το στάδιο του καρπού ως τα τελικά προϊόντα, το ελαιόλαδο και την ελαιοπυρήνα. Η ελαιοπυρήνα περιέχει 12% περίπου λάδι, γεγονός που την καθιστά αξιοποιήσιμη και για αυτό το λόγο οδηγείται στα πυρηνελαιουργεία για εξαγωγή πυρηνελαίου με εκχύλιση. Το κατάλοιπο της διαδικασίας αυτής είναι το πυρηνόξυλο, υλικό με εμπορική αξία αφού χρησιμοποιείται για θέρμανση.

Από τις πρώτες κιόλας εφαρμογές, που πραγματοποιήθηκαν, δεν υπήρξαν βασικές διαφορές όσον αφορά στην ποσότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου. Το κύριο μειονέκτημα όμως αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη ποσότητα του ζεστού νερού που απαιτείται και συνεπώς η μεγάλη παραγωγή υγρών αποβλήτων.

Στο παρελθόν έχει γίνει προσπάθεια για ανακύκλωση των παραγόμενων φυτικών υγρών που προέρχονται από τις διαδικασίες της πλύσης του ελαιόκαρπου, του χώρου εξαγωγής και του εξοπλισμού, παρόλα αυτά δεν βρίσκει εφαρμογή διότι έχει αποδειχθεί ότι η οξειδωτική φύση των υγρών αυτών επηρεάζει σημαντικά την

ποιότητα του εξαγόμενου ελαιόλαδου. Επίσης, με την χρήση αυτής της μεθόδου εξαγωγής, χάνονται πολύτιμα συστατικά του ελαιόκαρπου (φυσικά αντιοξειδωτικά) όπου μεταβαίνουν στα υγρά απόβλητα.

Η διαδικασία που ακολουθείται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου με την χρήση 3-φασικών φυγοκεντρικών διαχωριστήρων παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: 3-φασικό σύστημα παραγωγής ελαιόλαδου

2.3.3 Φυγοκεντρικά συστήματα δύο φάσεων

Πριν από μερικά χρόνια, εμφανίστηκε ένα νέο σύστημα στην αγορά, το 2-φασικό ελαιουργικό συγκρότημα (αποκαλούμενο επίσης και "οικολογικό σύστημα") από την εταιρία Westfalia Separator A.G. Να σημειωθεί ότι στα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων για την παραλαβή του ελαιολάδου από το ελαιόκαρπο απαιτείται αραίωση της ελαιοζύμης με μεγάλη ποσότητα νερού. Αντίθετα στα ελαιοτριβεία δύο φάσεων ο φυγοκεντριτής δεν χρειάζεται αραίωση της ελαιοζύμης με νερό και τη διαχωρίζει τελικά σε δύο μέρη. Όπως παρουσιάζεται και στο επόμενο σχήμα (Σχήμα 2.3), σε αυτήν τη διαδικασία, τα τελικά προϊόντα είναι το ελαιολάδο και ο ελαιοπυρήνας στον οποίο ενσωματώνονται τα απόβλητα (2POMW). Το σημαντικότερο πλεονέκτημα του συστήματος είναι η μειωμένη κατανάλωση νερού και η έλλειψη υγρών αποβλήτων παράλληλα όμως το πρόβλημα της διαχείρισης των αποβλήτων μετατοπίζεται από τα υγρά στα στερεά απόβλητα. Υπολογίζεται ότι για κάθε κιλό επεξεργασμένου ελαιόκαρπου παράγονται 800 κιλά υγρής ελαιοπυρήνας. Σοβαρό όμως μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η ελαιοπυρήνα που προκύπτει (alperujo) έχει αυξημένη υγρασία και είναι δύσκολη στο χειρισμό, στη μεταφορά και την επεξεργασία. Επιπλέον, ξηραίνεται με αργό ρυθμό και έχει υψηλό ρυπαντικό φορτίο.

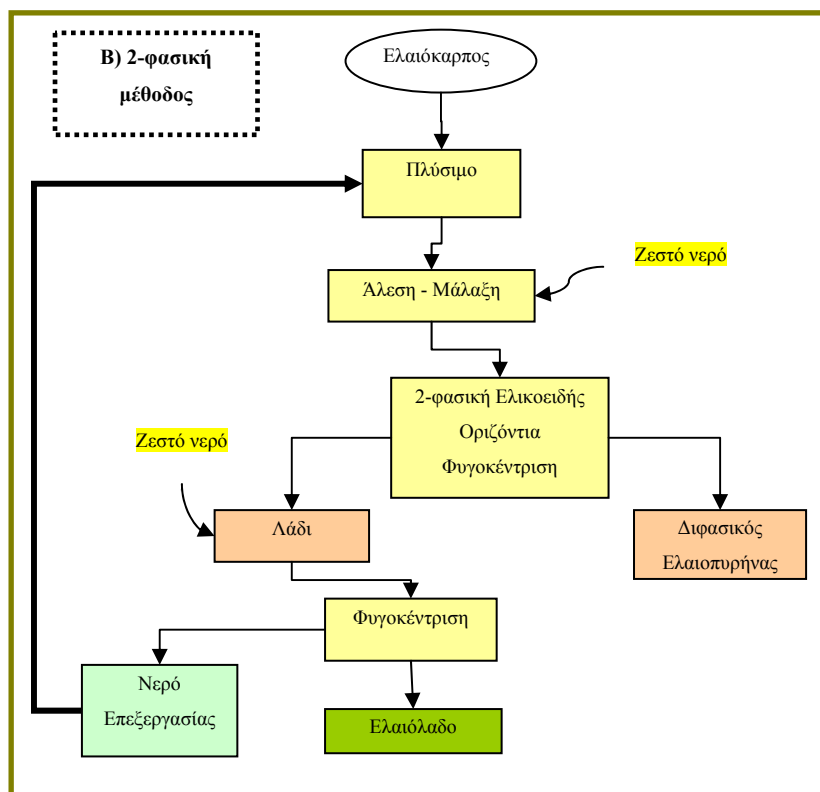
Συγκριτικά, η 2-φασική επεξεργασία παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα σε σχέση με τα 3-φασικά συστήματα:

- Έχει διαπιστωθεί ότι το ελαιολάδο που παράγεται από τα 2-φασικά ελαιοτριβεία είναι καλύτερης ποιότητας. Έχουν υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα και καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.
- Στα 2-φασικά συστήματα δεν απαιτείται η προσθήκη επιπλέον ποσοτήτων νερού για την παραγωγή της ελαιοπάστας ελαττώνοντας το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης.

- Η απαίτηση των 2-φασικών συστημάτων σε ενέργεια είναι μικρότερη, λόγω της μικρότερης ποσότητας ελαιόπαστας που πρέπει να επεξεργαστεί
- Στα 2-φασικά συστήματα, δεν απαιτείται επιπλέον φυγοκεντρωτής για την επεξεργασία των φυτικών υγρών που παράγονται, καθώς αυτά ανακυκλώνονται
- Στα 3-φασικά συστήματα πριν την δεύτερη φυγοκέντριση απαιτείται η ανάμιξη των φυτικών υγρών και του ελαιόλαδου. Πτητικά συστατικά όμως από τα φυτικά υγρά δύναται να δημιουργήσουν ένα κολλώδες ίζημα στον decanter.
- Η κατασκευή του 2-φασικού decanter είναι λιγότερο περίπλοκη, κάνοντάς τον σε λειτουργικά πιο αξιόπιστο και περισσότερο οικονομικό από τον 3-φασικό.

Παρόλα αυτά υπάρχουν και μερικά μειονεκτήματα του 2-φασικού συστήματος έναντι των 3-φασικών. Τα κυριότερα είναι τα εξής:

- Η 2-φασική τεχνολογία επεξεργασίας ελαιόλαδου, ουσιαστικά μετατοπίζει το πρόβλημα των αποβλήτων που παράγονται από τα ελαιοτριβεία, στις ραφιναρίες. Η ελαιόπαστα που παράγεται πρέπει να υποστεί επεξεργασία για την εξαγωγή του ελαίου που περιέχει, με συχνά αρκετά δαπανηρές σε ενέργεια και κόστος διαδικασίες.
- Τα απόβλητα των 2-φασικών ελαιοτριβείων είναι μια σχετικά νέα μορφή αποβλήτων η οποία δεν έχει πλήρως χαρακτηριστεί και μελετηθεί. Γενικά πάντως έχει διαπιστωθεί ότι πρόκειται για απόβλητα με υψηλό COD, υψηλό δείκτη θολότητας πλούσια σε λίπη, ξηρό περιεχόμενο, πλούσιο σε φαινόλες και ο-διφαινόλες [38].
- Τα 2POMW περιέχουν 55-70% υγρασία, ενώ το στερεό υπόλειμμα από τα παραδοσιακά πιεστήρια περιέχουν μόλις 20-25% και τα 3-φασικά συστήματα 40-45%. Αυτό το χαρακτηριστικό των αποβλήτων από τα 2-φασικά συστήματα, τα καθιστά ασταθή στον χειρισμό, την μεταφορά και την αποθήκευσή τους.



Σχήμα 2.3: 2-φασικό σύστημα παραγωγής ελαιολάδου

2.3.4 Σύγκριση μεθόδων εξαγωγής ελαιόλαδου

Όπως προαναφέρθηκε, στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου, εφαρμόζονται κυρίως τρεις διαφορετικές επεξεργασίες για την παραλαβή του ελαιόλαδου. Η παραδοσιακή μέθοδος με την χρήση υδραυλικών κυρίως πιεστηρίων, η 2-φασική και η 3-φασική διαδικασία με χρήση πολλών φυγοκεντρικών διαχωριστήρων την σειρά.

Ένα κοινό χαρακτηριστικό όλων των παραπάνω συστημάτων επεξεργασίας είναι ότι δεν υπάρχουν ουσιαστικά μεγάλες διαφορές σε ότι αφορά στην ποσότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου. Υπάρχουν όμως σημαντικές διαφορές ως προς την ποσότητα, το είδος και συνεπώς τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων που παράγονται. Επιγραμματικά αναφέρονται τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων [29].

Πλεονεκτήματα παραδοσιακού συστήματος

- Σημαντικά μικρότερο κόστος αγοράς
- Μικρότερο ποσοστό υγρασίας στον ελαιοπυρήνα
- Κόστος αντικατάστασης ελαιοσφυρίδων
- Κατασκευασμένα από σίδηρο

Μειονεκτήματα παραδοσιακού συστήματος

- Μεγάλο κόστος εργατικών
- Μικρή απόδοση σε ελαιόλαδο

Πλεονεκτήματα φυγοκεντρικού συστήματος

- Μικρότερη απαίτηση σε εργατικά χέρια
- Αυτοματοποιημένη λειτουργία
- Μεγαλύτερη απόδοση σε ελαιόλαδο
- Εξασφαλίζει συνθήκες για τήρηση της καθαριότητας σε όλη την παραγωγική γραμμή

Μειονεκτήματα φυγοκεντρικού συστήματος

- Μεγαλύτερο κόστος αγοράς εγκατάστασης και συντήρησης του απαιτούμενου εξοπλισμού
- Απαιτείται εξειδικευμένο προσωπικό
- Μεγαλύτερη απαίτηση σε ηλεκτρική ενέργεια και νερό
- Παρουσιάζει αραίωση των φυσικών αντιοξειδωτικών και συνεπώς μείωση του ποσοστού τους που παραμένει στο ελαιόλαδο

Πλεονεκτήματα φυγοκεντρικού συστήματος 2 φάσεων

- Παράγεται πολύ μικρότερη ποσότητα υγρών αποβλήτων
- Η ποιότητα του παρθένου ελαιόλαδου είναι ανώτερη από εκείνη των τριών φάσεων κυρίως σε ότι αφορά την περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες και αντιοξειδωτικά.
- Παραγωγή ποιοτικού ελαιόλαδου

Μειονεκτήματα φυγοκεντρικού συστήματος 2 φάσεων

- Ο ελαιοπυρήνας δύο φάσεων έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία (55 – 65%)
- Η μετέπειτα επεξεργασία του ρευστοστερεού αποβλήτου για την εξαγωγή ελαίου είναι δύσκολη. Η ελαιοπυρήνα αυτή για να καταστεί σε θέση να επεξεργαστεί σε πυρηνελαιουργείο, πρέπει να αφυδατωθεί από 50-65% αρχικής υγρασίας σε 11% για να εκχυλισθεί με οργανικούς διαλύτες. Η δαπάνη για την εγκατάσταση κατάλληλων ξηραντηρίων και τα καύσιμα που απαιτούνται, μείωση της υγρασίας της είναι δυσβάστακτη και για το λόγο αυτό η ελαιοπυρήνα των decanter δύο φάσεων μένει πολλές φορές αδιάθετη.
- Λόγω της αυτής της αδυναμίας μετατροπής των υφιστάμενων πυρηνελαιουργείων σε μονάδες ικανές να επεξεργάζονται την ελαιοπυρήνα του decanter των δύο φάσεων, η αφυδάτωση της επιτυγχάνεται με δεύτερη και πολλές φορές τρίτη φυγοκέντριση για την παραγωγή αποξηραμένης ελαιοπυρήνας (Exhausted foot cake – EFC),

Ο πίνακας που ακολουθεί (Πίνακας 2.3), παρουσιάζει τις βασικότερες διαφορές μεταξύ των τριών διαδικασιών σε ότι αφορά την ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων.

Χαρακτηριστικά	Είσοδος	Ποσότητα στην είσοδο	Έξοδος	Ποσότητα στην έξοδο
Παραδοσιακό σύστημα			Ελαιόλαδο	200 kg
	Ελαιόκαρπος	1 t	Στερεά απόβλητα (OH)	400 kg
	Νερό πλύσης	0.1 – 0.12 m ³	Υγρά απόβλητα (OMWW)	400 – 600 l
3 – φασικό σύστημα	Ελαιόκαρπος	1 t	Ελαιόλαδο	200 kg
	Νερό πλύσης	0.1 – 0.12 m ³	Στερεά απόβλητα (OH)	500 – 600 kg
	Νερό από Decanter	0.5 – 1 m ³	Υγρά απόβλητα (OMWW)	1000 – 1200 l
2 – φασικό σύστημα			Ελαιόλαδο	200 kg
	Ελαιόλαδο	1 t	Στερεά απόβλητα (OH)	400 kg
	Νερό πλύσης	0.1 – 0.12 m ³	Υγρά απόβλητα (OMWW)	85 – 110 l

Πίνακας 2.3 : Βασικές διαφορές μεταξύ των συστημάτων εξαγωγής ελαιόλαδου [63]

Αυτό που παρατηρείται με βάση τον παραπάνω πίνακα, είναι ότι το 2-φασικό σύστημα παράγει μεγαλύτερες ποσότητες στερεού υπολείμματος, παράγοντας ταυτόχρονα και χαμηλότερες ποσότητες υγρών αποβλήτων με χαμηλότερο ρυπαντικό φορτίο. Είναι επίσης αξιοσημείωτη η διαφορά στην περιεκτικότητα των

πολυφαινολών που είναι σαφώς μικρότερη στο ελαιόλαδο που προέρχεται από στην 3-φασική τεχνολογία. Αυτό οφείλεται στις μεγάλες ποσότητες προστιθέμενου νερού που απαιτείται για αυτή την επεξεργασία.

Η όλο ένα και αυξανόμενη παραγωγή ελαιόκαρπου και ελαιόλαδου συμβαδίζει με παράλληλη αύξηση του όγκου των αποβλήτων και των παραπροϊόντων προκαλώντας σημαντική υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Οι ποσότητες και η σύνθεση των αποβλήτων είναι δύσκολο να υπολογιστούν με ακρίβεια σε ένα ελαιοτριβείο, διότι ποικίλλουν αρκετά από περιοχή σε περιοχή και επηρεάζονται από τους ακόλουθους παράγοντες [29]:

- ✓ Την ποικιλία προέλευσης του ελαιόκαρπου και τον χρόνο αποθήκευσης πριν την ελαιοποίηση.
- ✓ Το χρόνο διαχωρισμού του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη
- ✓ Το διαθέσιμο νερό στο ελαιοτριβείο, καθώς και το κόστος προμήθειάς του
- ✓ Το είδος της επεξεργασίας που χρησιμοποιείται στα εκάστοτε ελαιοτριβεία
- ✓ Τον χρόνο συγκομιδής και το στάδιο ωριμότητας
- ✓ Το κλίμα και τις καιρικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή
- ✓ Τη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων

Ένα μεσαίου μεγέθους ελαιοτριβείο, έχει δυναμικότητα περίπου 10 – 20 τόνους ελαιόκαρπου/ημέρα και η παραγωγή των υγρών αποβλήτων υπολογίζεται σε 0.4 m³/τόνο επεξεργασμένου καρπού περίπου και κατά συνέπεια, ο μέσος όρος του όγκου των υγρών αποβλήτων ανέρχεται σε 8 m³ σε ημερησία βάση.

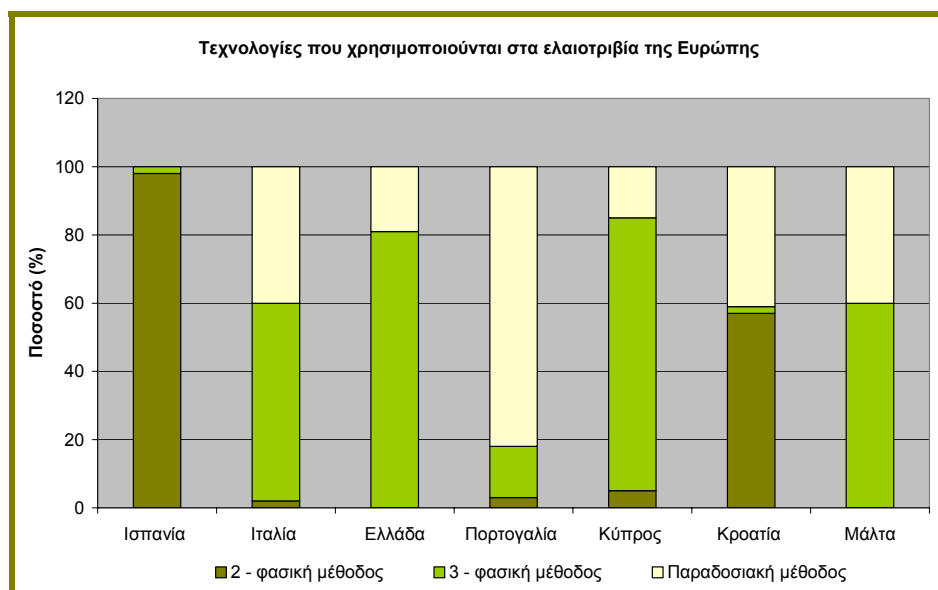
Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 2.4 και 2.5), παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων στερεών και υγρών αποβλήτων αντίστοιχα, όπως παρουσιάζονται από διάφορες βιβλιογραφικές πηγές καθώς και στατιστικά στοιχεία σε ότι αφορά την παραγωγή του ελαιόλαδου (Σχήμα 2.4, 2.5).

Παράμετρος	[110]	[88]	[63]	[81]	[131]
pH	4.5 – 5.2	4.9 – 6.5	4.5 – 5	4.5 – 6.7	4.5 – 6
COD (g/l)	60 – 180	30 – 150	50 – 125	30 – 195	80 – 210
BOD ₅ (g/l)	20 – 100	15 – 120	40 – 90	9.6 - 110	50 – 150
Σάκχαρα (%)	0.5 – 8	2 – 8	1.5 – 4.5	1 – 8	10 – 80 (g/l)
Οργανικά οξέα (%)	0.1 – 0.5	0.5 – 1.5	–	–	–
Λίπη και έλαια (g/l)	–	1.3	–	–	0.3 – 23
Πολυφαινόλες (g/l)	0.3 – 2.4	1.5 – 2.4	0.63 – 1.7	0.15 – 1.75	3 – 11
Πολυαλκοόλες (%)	0.3 – 1.5	1- 1.5	–	–	–
Ταννίνες (%)	0.2 – 1.5	1 – 1.5	0.37 – 1.5	0.05 – 0.15	–
Οργανικά συστατικά (%)	–	–	–	3.9 – 16.5	30 – 160 (g/l)
Ανόργανα συστατικά (%)	0.37 – 1.05	1.5 – 2	–	–	–
SS (%)	0.1 – 0.9	–	0.1 – 0.9	0.04 – 1.04	–
TS (%)	6 – 12	–	–	–	5.5 – 17.6
Αζωτούχα συστατικά (%)	0.1 – 2	0.5 – 2	0.3 – 1.8	–	5 – 20 (g/l)

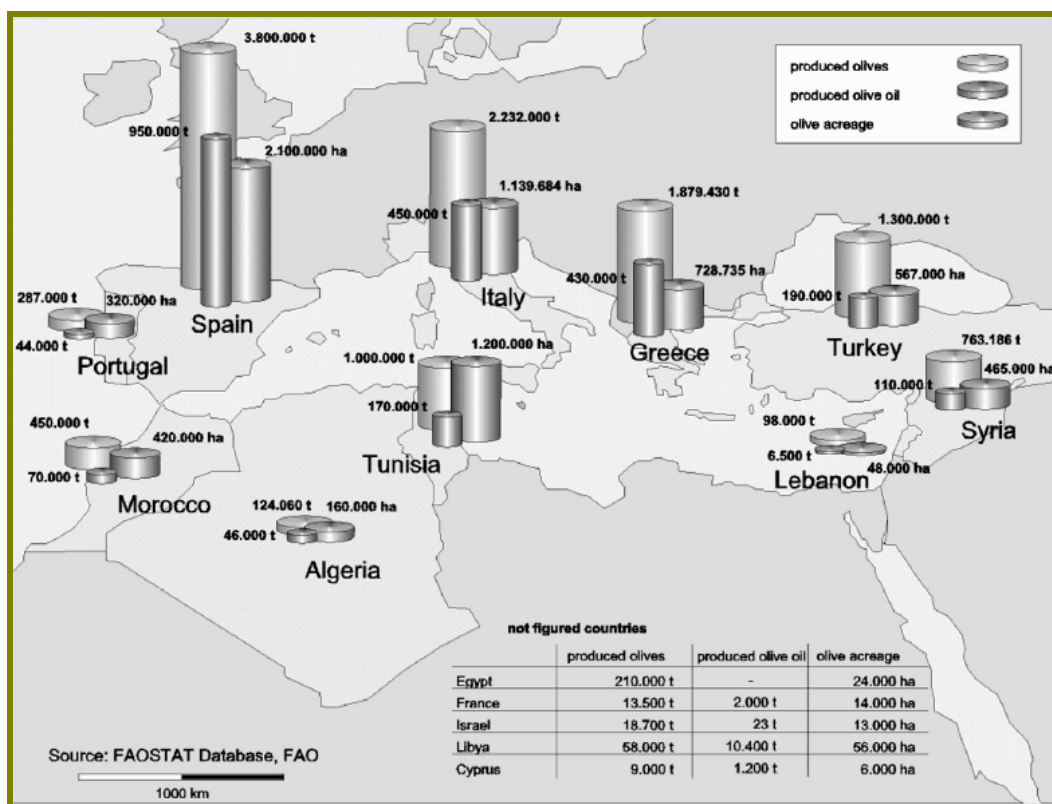
Πίνακας 2.4: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των στερών αποβλήτων ελαιοτριβείων

Παράμετρος	Παραδοσιακή μέθοδος	3 – φασικό σύστημα
TS (g/l)	99.70	63.5
TSS (g/l)	4.51	2.8
TVS (g/l)	87.20	57.37
BOD ₅ (g/l)	68.71	45.5
COD (g/l)	158.18	92.5
Σάκχαρα (g/l)	25.86	16.06
pH	4.5	4.8
Λίπη και έλαια (g/l)	2.8	1.64
Φαινόλες (g/l)	17.15	10.65
Κονιορτός (g/l)	9.69	6.13
TOC (g/l)	64.11	39.82
TKN (g/l)	1.15	0.76
P ₂ O ₅ (g/l)	0.87	0.53
Οργανικά οξέα (g/l)	4.88	3.21
Ειδικό βάρος (g/cm ³)	1.05	1.048

Πίνακας 2.5: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των OMWW [148]



Σχήμα 2.4: Τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στα εγκαταστάσεις επεξεργασίας ελαιόλαδου στις μεγαλύτερες ελαιοπαραγωγικές χώρες της Ευρώπης [129]



Εικόνα 2.5: Παραγωγή ελαιόλαδου και ελαιόκαρπου στις Μεσογειακές χώρες [24]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΓΡΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

3.1 Εισαγωγή στη διαχείριση υγρών αποβλήτων

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγική ενότητα της παρούσας εργασίας, η επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων είναι από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα της περιοχής της Μεσογείου. Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων, χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό και ανόργανο φορτίο, όπως αυτό προκύπτει από τις μεγάλες τιμές των παραμέτρων COD και BOD₅. Επιπλέον, οι παρουσία οργανικών συστατικών όπως οι φαινόλες, η χαμηλή συγκέντρωση αζώτου και η υψηλές συγκεντρώσεις αργά βιοδιασπώμενων ενώσεων όπως οι τανίνες και τα λιπίδια, καθιστούν την επεξεργασία των OMWW πολύ δύσκολη (Εικόνα 3.1).

Τα κυριότερα προβλήματα διαχείρισης των OMWW, που εμφανίζονται στη χώρα μας οφείλονται:

- Στη θεαματική αύξηση παραγωγής ελαιόλαδου, άρα και υγρών αποβλήτων, όπως και σε όλες τις Μεσογειακές ελαιοπαραγωγικές χώρες. Στην Ελλάδα η ετήσια παραγωγή ελαιόλαδου τετραπλασιάστηκε τα τελευταία 40 χρόνια. Η αύξηση αυτή στην παραγωγή οδήγησε, όπως ήταν φυσικό, και στην αντίστοιχη αύξηση παραγωγής αποβλήτων (Μιχελάκης 1999).
- Στην αύξηση της σχέσης αποβλήτου-ελαιοκάρπου. Η γενικευμένη χρήση στα ελαιοτριβεία φυγοκεντρικών συγκροτημάτων τριών φάσεων, συντέλεσε στην μεταβολή της σχέσης ποσότητας (όγκου) παραγόμενου αποβλήτου σε αναλογία με τον επεξεργασμένο ελαιοκάρπο από 1:0.65, που ήταν με την παλαιότερη επικρατούσα χρήση των υδραυλικών πιεστηρίων, σε 1:1 με την χρήση φυγοκεντρικών μεθόδων διαχώρισης.
- Στην ανεπάρκεια εγκαταστάσεων διαχείρισης. Η έλλειψη εγκαταστάσεων χειρισμού είναι πλήρης σε όλη την Ελλάδα και μόνο στην Κρήτη τα τελευταία χρόνια έχει διαδοθεί η μέθοδος των εξατμισοδεξαμενών [4].

Η οξύτητα του προβλήματος, της διάθεσης των OMW, ώθησε πολύ την έρευνα στην εξεύρεση λύσεων, αρχικά σε εργαστηριακό επίπεδο και στην συνέχεια σε διάφορες πιλοτικές εγκαταστάσεις.

Στις ενότητες που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι κυριότερες μέθοδοι που έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί και οι οποίες κατά κύριο λόγο στοχεύουν αρχικά στην μείωση του οργανικού περιεχομένου και όγκου των υγρών αποβλήτων. Στην πράξη όμως δεν υπάρχει μια μέθοδος τεχνολογικά και οικονομικά βιώσιμη, αν και συχνά ο συνδυασμός των μεθόδων μεταξύ τους γίνεται η καλύτερη λύση για το εκάστοτε πρόβλημα. Οι διαθέσιμες μέθοδοι για την διαχείριση των OMWW κατατάσσονται σε τέσσερις κατηγορίες. Τις μηχανικές, τις θερμικές, τις βιολογικές και τις χημικές.



Εικόνα 3.1: Ανεξέλεγκτη απόθεση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων

3.2 Μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας

3.2.1 Διήθηση (Filtration)

Η διήθηση είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους για την απομάκρυνση των στερεών (αιωρούμενων και κolloειδών) από τα υγρά απόβλητα και χρησιμοποιείται κυρίως από ελαιοτριβεία μικρής κλίμακας. Τα στερεά περιλαμβάνουν άργιλο και ιλύ, οργανικές ουσίες, ιζήματα από άλλες επεξεργασίες, σίδηρο, μαγγάνιο και μικροοργανισμούς (μ/ο). Ο διαχωρισμός γίνεται με τη βοήθεια πορώδους υλικού που συγκρατεί τα στερεά και επιτρέπει τη διέλευση της υγρής φάσης. Τα φίλτρα μπορεί να είναι στρώματα άμμου, αμμοχάλικου ή ενεργού άνθρακα που βοηθούν στην αφαίρεση και των πιο μικρών μορίων. Μια πρώτη ταξινόμηση των φίλτρων μπορεί να γίνει σε σχέση με το είδος του διηθητικού υλικού που χρησιμοποιείται.

Έτσι διακρίνονται δύο κατηγορίες:

- Τα φίλτρα στρώματος, που περιέχουν σε σημαντικό βάθος συνήθως άμμο, ανθρακίτη ή συνδυασμό τους, καθώς και άλλα διηθητικά υλικά
- Τα προεπενδεδυμένα φίλτρα (pre-coat filters), που οι κόκκοι του πληρωτικού υλικού καλύπτονται από ένα λεπτό στρώμα πολύ λεπτομερούς υλικού

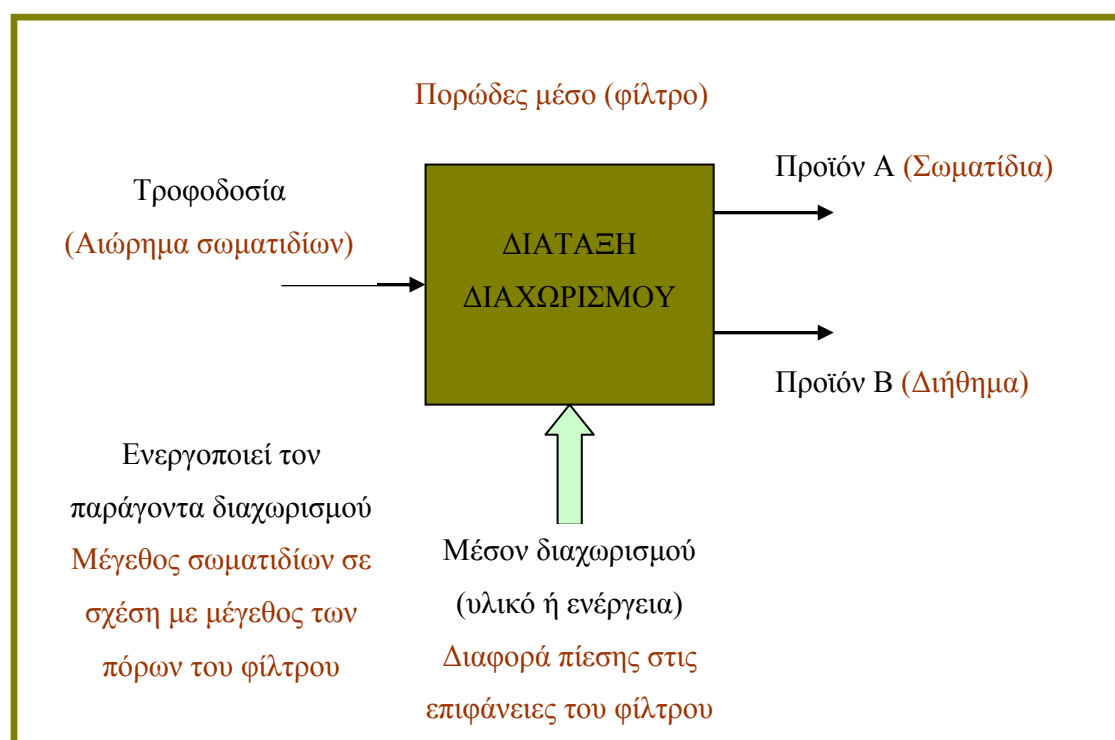
Άλλη ταξινόμηση μπορεί να γίνει ανάλογα με τα υδραυλικά χαρακτηριστικά των φίλτρων:

- Φίλτρα βαρύτητας, τα οποία είναι ανοικτά στην ατμόσφαιρα στο επάνω μέρος τους και η ροή του διηθητικού υλικού γίνεται με την βαρύτητα
- Φίλτρα πίεσεως, όπου το διηθητικό υλικό βρίσκεται μέσα σε μια συσκευή υπό πίεση. Το προς επεξεργασία απόβλητο εισέρχεται υπό πίεση και εξέρχεται με ελαφρά μειωμένη πίεση.

Η μέθοδος της διήθησης μπορεί να εφαρμοστεί μόνη της ή σε συνδυασμό με άλλη τεχνολογία επεξεργασίας σαν προ-επεξεργασία. Συνήθως, χρησιμοποιείται μετά την καθίζηση ή την κροκίδωση, για την απομάκρυνση των στερεών υλικών από τα υγρά

απόβλητα που μπορεί να εμποδίσουν την περαιτέρω επεξεργασία (πχ φράξιμο σωλήνων).

Η διήθηση για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών από τα υγρά απόβλητα βασίζεται στις μεθόδους διαχωρισμού μεμβρανών. Σύμφωνα με διάφορες μελέτες [112, 59], η απομάκρυνση του COD χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της διήθησης είναι αρκετά ικανοποιητική, παρουσιάζοντας καλύτερα αποτελέσματα και από την μέθοδο της φυγοκέντρισης. Παρόλα αυτά οι επιστήμονες παρατήρησαν τον σχηματισμό ενός αδιαπέραστου στρώματος στερεών και λιπών καθιστώντας την χρησιμοποίηση μόνο αυτής της μεθόδου πρακτικά αδύνατη. Μια σχηματική απεικόνιση της διεργασίας, παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας της διήθησης

3.2.2 Επίπλευση (Flotation)

Η επίπλευση είναι μια μηχανική μέθοδος διαχωρισμού των στερεών ή υγρών σωματιδίων, που περιέχουν ελαιώδη συστατικά όπως ελαιοσταγονίδια και αιωρούμενα στερεά από τα υγρά απόβλητα και χρησιμοποιείται για την πύκνωση της ιλύος των αποβλήτων.

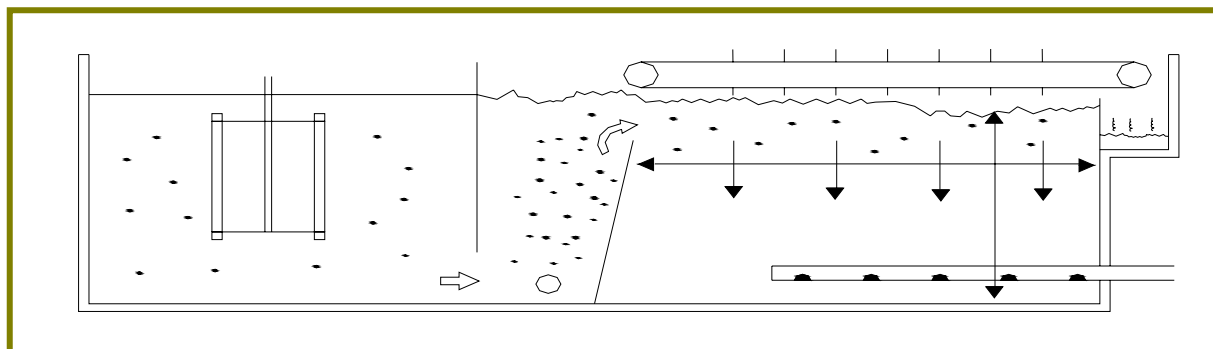
Η χρήση ενός αερίου στο σύστημα, όπως αζώτου ή συχνότερα αέρα, διευκολύνει το διαχωρισμό. Η αρχή της μεθόδου είναι απλή. Το αέριο διοχετεύεται υπό πίεση στα απόβλητα σχηματίζοντας λεπτές φυσαλίδες και προσκολλώνται ή εγκλωβίζονται στην σωματιδιακή δομή αυξάνοντας την άνωση με αποτέλεσμα ακόμα και τα σωματίδια που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από αυτή του νερού να μετακινούνται προς την επιφάνεια και να απομακρύνονται. Η προσθήκη χημικών ουσιών στα απόβλητα αμέσως πριν το σχηματισμό φυσαλίδων, βελτιώνει την απόδοση της διεργασίας, με την συνένωση των σωματιδίων και τη δημιουργία μιας δομής θρόμβων που προσροφά και παγιδεύει τις φυσαλίδες ή με την αλλαγή των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας αέρα – υγρού ή στερεού. Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι [2]:

- Ουσίες που προκαλούν αφρισμό (foaming chemicals)
- Ουσίες που καθιστούν τα αιωρούμενα στερεά υδρόφοβα (οργανικοί πολυηλεκτρολύτες)
- Μερικοί ρυθμιστικοί παράγοντες όπως ρυθμιστές pH, ή ουσίες που προκαλούν κροκίδωση, κλπ. (άλατα αργιλίου και σιδήρου, ενεργό πυριτικό νάτριο)

Εφαρμόζονται διάφοροι τύποι επίπλευσης, οι όποιοι διαφέρουν κυρίως στον τρόπο με τον οποίο παράγονται οι φυσαλίδες. Η Επίπλευση Διαλυμένου Αέρα (ΕΔΑ-DAF) ή απλούστερα επίπλευση πίεσης είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος που εφαρμόζεται λόγω της αποτελεσματικότητας στην απομάκρυνση μεγάλου εύρους

στερεών (Σχήμα 3.2). Οι φυσαλίδες παράγονται με μηχανική ανάδευση, πορώδη διάχυση ή ομογενοποίηση ενός αέριου και ενός υγρού ρεύματος. Η μέθοδος αυτή παράγει φυσαλίδες της τάξης των 1000μm που είναι αρκετά μεγάλες για την ικανοποιητική επίπλευση των στερεών στα απόβλητα.

Μέχρι τώρα η επίπλευση χρησιμοποιούνταν μόνο σε πειραματικό στάδιο για την επεξεργασία των αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Η μέθοδος της επίπλευσης παράγει καλύτερα αποτελέσματα από την μέθοδο της καθίζησης, όταν τα υγρά απόβλητα του ελαιουργείου αποθηκεύονται σε δεξαμενές για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Έχει παρατηρηθεί ότι στα δείγματα που λαμβάνονται από την επιφάνεια και τον πυθμένα της δεξαμενής η περιεκτικότητα σε έλαια είναι 2% και 0.03% αντίστοιχα. Έτσι, η επίπλευση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση της πολύ λεπτής φάσης ελαίου στα απόβλητα, αλλά η εφαρμογή παραμένει οριακή λόγω της χαμηλής αναλογίας δαπάνης/όφελος. Επίσης έχει προταθεί η χρησιμοποίηση αυτής της μεθόδου σαν στάδιο προ-επεξεργασίας [112] για τα υγρά απόβλητα. Τέλος, δεν παρατηρείται σημαντική μείωση του COD (περίπου 30%) σε σύγκριση με την φυγοκέντριση που παράγει καλύτερα αποτελέσματα.



Σχήμα 3.2: Σχηματική παράσταση μιας δεξαμενής Επίπλευσης Διαλυμένου Αέρα [3]

3.2.3 Καθίζηση (Sedimentation)

Η καθίζηση είναι μια από τις πιο απλές και ευρέως διαδεδομένες μεθόδους στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και είναι η διεργασία διαχωρισμού στερεών από ρευστό χρησιμοποιώντας την βαρύτητα. Χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό καθιζανόντων συστατικών από την υδάτινη φάση. Η απομάκρυνση στερεών μέσω καθίζησης βασίζεται στην διαφορά πυκνότητας μεταξύ των στερεών σωματιδίων και του υγρού.

Η καθίζηση διακρίνεται για λόγους μελέτης, σε τρεις κατηγορίες:

- Καθίζηση διακεκριμένων στερεών
- Καθίζηση συσσωματούμενων στερεών
- Καθίζηση ζώνης

Η καθίζηση είναι μια αργή φυσική διεργασία όπου μετά το πέρας περίπου 10 ημερών, στην δεξαμενή καθίζησης, σχηματίζονται ζώνες διαφορετικού βαθμού συμπύκνωσης με ένα ενδιάμεσο οριακό στρώμα μεταξύ του υπερκείμενου υγρού με χαμηλό COD και της ίλως που σχηματίζεται στον πυθμένα και με υψηλό COD [91]. Επειδή ακριβώς η καθίζηση είναι μια αργή διαδικασία, συνήθως συνδυάζεται με χημική κροκίδωση. Σε αυτή την περίπτωση, με την χρήση κροκιδωτικού μέσου το οποίο διευκολύνει την συσσωμάτωση των αιωρούμενων σωματιδίων, επιταχύνεται η διαδικασία. Παράλληλα όμως, αυξάνεται σημαντικά το κόστος της μεθόδου, καθώς οι κροκιδωτικές ουσίες θεωρούνται αρκετά ακριβές. Δυστυχώς, στην Ελλάδα, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων όπου λαμβάνει χώρα μόνο πρωτοβάθμια επεξεργασία για την επεξεργασία των OMWW, η καθίζηση είναι η μοναδική διεργασία στην οποία υποβάλλεται το υγρό απόβλητο [1].

3.2.4 Αραίωση (Dilution)

Η αραίωση είναι μια απλή μέθοδος για την μείωση του οργανικού φορτίου των OMWW. Η αραίωση αυτή μπορεί να επιτευχθεί με ανάμιξη του υγρού αποβλήτου με νερά άρδευσης, αστικά απόβλητα, ύδατα πηγών ή ακόμη και με νερά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πλύση του ελαιόκαρπου και του εξοπλισμού των ελαιοτριβείων όπως δηλαδή γίνεται στα 3-φασικά ελαιοτριβεία.

Μερικοί ερευνητές προτείνουν, όταν το οργανικό φορτίο των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι χαμηλό σε σχέση με τον πληθυσμό της εκάστοτε περιοχής, να διατίθεται στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις επεξεργασίας των απλών αστικών αποβλήτων με βιολογικές διεργασίες [55]. Σε κάθε περίπτωση, η μέθοδος της αραίωσης από μόνη της είναι εμφανώς επιτυχής διότι μειώνει το οργανικό φορτίο των OMWW και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο όταν η εκάστοτε περιοχή δεν έχει πρόβλημα με αποθέματα ύδατος που οφείλονται σε άλλες αστικές ή αγροτικές δραστηριότητες.

3.2.5 Φυγοκέντριση (Centrifugation)

Σε γενικές γραμμές, όταν το υγρό απόβλητο υποβάλλεται στην διαδικασία της φυγοκέντρισης, σχηματίζονται τρεις διακεκριμένες φάσεις. Ένα επιφανειακό στρώμα ελαίου, ένα υγρό στρώμα που περιέχει διαλυτά συστατικά και μια ζώνη καθίζησης όπου είναι συγκεντρωμένα κολλοειδή και αιωρούμενα στερεά.

Εξετάστηκε η ικανότητα της μεθόδου για διαχωρισμό, [112] καθώς και η επίδραση χημικών προσθέτων στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου στην μείωση του COD και στον βαθμό ανάκτησης ελαίου που περιέχεται στο OMWW. Η φυγοκέντριση αποδείχθηκε αρκετά καλή μέθοδος για το πλήρη διαχωρισμό των αιωρούμενων στερεών. Αυτό είχε σαν άμεση συνέπεια την μείωση του COD μέχρι και κατά 70% και της ανάκτησης ελαίου σε βαθμό 30 – 50%. Παρατηρήθηκε

επίσης, μείωση των δυο αυτών παραμέτρων σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον. Σε όξινο περιβάλλον παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη ανάκτηση ελαίου, ενώ η μείωση του COD ήταν 68%. Παρόλα αυτά η ποιότητα των ανακτώμενων ελαίων ήταν φτωχή μετά την υδρόλυσή τους. Με την προσθήκη αλκαλικού μέσου όπως η υδράσβεστος (Ca(OH)_2 , lime) και κατακρήμνιση των ανθρακούχων αλάτων των λιπαρών οξέων παρουσιάστηκε η μεγαλύτερη μείωση του COD (83%) αλλά και η μικρότερη ανάκτηση ελαίων (12%). Η απλότητα της μεθόδου της φυγοκέντρισης την καθιστά μια ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδο σε περίπτωση που επιθυμείται ανάκτηση ελαίων. Μια τυπική απώλεια ελαίων ενός ελαιοτριβείου μικρής κλίμακας ανέρχεται στο ποσοστό των 1-1.5% και μια ανάκτηση της τάξης των 0.3-0.75% με την βοήθεια της φυγοκέντρισης, αποτελεί ένα σημαντικό οικονομικό όφελος που γρήγορα μπορεί να καλύψει το λειτουργικό κόστος που απαιτεί ένα φυγοκεντρικό σύστημα.

Παρότι η μείωση του COD με την χρήση της φυγοκέντρισης ανέρχεται στο 70%, τα υγρά απόβλητα που ελαιοτριβείων ακόμη περιέχουν ένα σημαντικό μεγάλο ρυπαντικό φορτίο (50-70 g/l COD). Αυτό οφείλεται στο διαλυμένο οργανικό φορτίο που είναι δύσκολο να επεξεργαστεί με χημικές ή φυσικές διεργασίες. Μια όχι και τόσο οικονομική λύση για τα μικρής κλίμακας ελαιοτριβεία, είναι η χρήση βιολογικών μεθόδων για την περεταίρω μείωση του οργανικού φορτίου των OMWW.

3.2.6 Τεχνολογία μεμβρανών (membrane processes)

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει μεγάλη ανάγκη τόσο για εξοικονόμηση ενέργειας και πρώτων υλών, όσο και για τη μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Η ανάγκη αυτή οδήγησε στην εφαρμογή νέων φυσικών και χημικών διεργασιών οι οποίες σταδιακά αντικαθιστούν ή συμπληρώνουν τις συμβατικές ενεργοβόρες ή/και ρυπογόνες διεργασίες. Ανάμεσα στις εφαρμογές διαχωρισμού, που υπόσχονται πολλά για ευρεία εφαρμογή είναι η διεργασία διαχωρισμού με μεμβράνες.

Η διήθηση του νερού στα συμβατικά φίλτρα στρώματος απομακρύνει αιωρούμενα στερεά μέχρι ενός ορισμένου μεγέθους. Το ακριβές αυτό μέτρο

εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του φίλτρου και τις συνθήκες λειτουργίας της διήθησης. Πάντως σε κάθε περίπτωση η διήθηση δεν έχει δυνατότητες ικανοποιητικής απομάκρυνσης στερεών μικρότερων του 1 μm .

Η χρήση των ημιπερατών μεμβρανών καθιστά δυνατή την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών που δεν απομακρύνονται κατά τη διήθηση στρώματος, καθώς και την απομάκρυνση χημικών ενώσεων με μοριακό βάρος από μερικές δεκάδες έως και εκατομμύρια και επιβλήθηκε από την ανάγκη επεξεργασίας αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις στερεών.

Οι μεμβράνες είναι λεπτά μοριακά φύλλα από πλαστικά ή κεραμικά υλικά με διακεκριμένη πορώδη δομή, τα οποία επιτρέπουν επιλεκτικά την διέλευση δια μέσω τους μόνο σε ορισμένα συστατικά, ενώ συγχρόνως παρεμποδίζουν τη διέλευση άλλων που αποτελούσαν με τα πρώτα ένα διάλυμα ή ένα μίγμα(ημιπερατές μεμβράνες). Στις περισσότερες περιπτώσεις, ή διεργασία στηρίζεται στη διαφορά μεγέθους των διαφόρων σωματιδίων, έτσι ώστε άλλα να διαπερνούν τους πόρους και άλλα όχι. Βέβαια σε ορισμένες περιπτώσεις επιδρούν και άλλα φαινόμενα όπως για παράδειγμα δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως, δυνάμεις Van der Waals ή αλληλεπίδραση φορτίων κολλοειδών σωματιδίων. Οι διαχωρισμοί αυτοί είναι φυσικοί, αφού αποτελούν διεργασίες μεταφοράς μάζας, παρόλα αυτά μπορεί να θεωρηθούν και ως επέκταση μηχανικών διαχωρισμών, αν και τα φαινόμενα αλλάζουν μορφή όσο μειώνεται το μέγεθος των προς διαχωρισμό στερεών. Οι πιο γνωστές μέθοδοι χρήσης μεμβρανών είναι η υπερδιήθηση (ultrafiltration), η μικροδιήθηση (microfiltration) και η αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis) [2].

Με την διεργασία της μικροδιήθησης, μπορούν να διαχωριστούν σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 0.1 - 10 μm . Σαν συνέπεια, απομακρύνονται ολοκληρωτικά τα κολλοειδή συστατικά των OMWW.

Η υπερδιήθηση έχει σαν όριο την διάμετρο σωματιδίων έως 0.1 μm . Με την βοήθεια αυτής της διεργασίας, εκτός από κολλοειδή συστατικά, απομακρύνονται λιπίδια και φαινολικές ενώσεις [95, 99]. Παρόλα αυτά, τα διαλυμένα συστατικά που συντελούν στην υψηλή τιμή του COD τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων, δεν απομακρύνονται ικανοποιητικά. Επίσης η μέθοδος αυτή

χαρακτηρίζεται από χαμηλή επιλεκτικότητα, καθώς απομακρύνει και μεγάλες ποσότητες βιοαποικοδομήσιμου COD.

Έχει υποστηριχθεί, ότι η τεχνολογία μεμβρανών επιτρέπει τον διαχωρισμό ουσιών προστιθέμενης αξίας (π.χ πολυφαινόλες) από τα απόβλητα των ελαιοτριβείων, αλλά μέχρι σήμερα δεν υπάρχει καμία αξιόλογη μονάδα που να αξιοποιεί τα υγρά αυτά απόβλητα προς την κατεύθυνση αυτή. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί τα OMWW που είναι απόβλητα υψηλού ρυπαντικού φορτίου, δημιουργούν προβλήματα στην ομαλή λειτουργία των μεμβρανών λόγω φραξίματος των πόρων και φαινομένων συσσωμάτωσης και προσρόφησης, γεγονός που συμβάλει στη δημιουργία ενός στρώματος γλοιώδους υφής στην επιφάνεια των μεμβρανών. Τα λιπαρά οξέα που βρίσκονται στα OMWW μπορούν επίσης να μειώσουν την απόδοση του συστήματος των μεμβρανών, λόγω της ικανότητας τους να προσροφώνται στις υδρόφοβες επιφάνειες, όπως αυτές των μεμβρανών. Για αυτό το λόγο προτείνεται ο συνδυασμός υπερδιήθησης και φυγοκέντρισης, όπου η απομάκρυνση του COD μπορεί να φτάσει μέχρι και 90% [140].

Μια σημαντική μελέτη [131], αφορά την χρησιμοποίηση των διεργασιών της μικροδιήθησης, υπερδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης για την απομάκρυνση της υδροξυτυροσόλης (hydroxytyrosol), μιας φαινολικής ένωσης που ανήκει στην οικογένεια της τυροσόλης, σε πιλοτικές μονάδες και κάτω από σταθερές συνθήκες, τα οποία δεν είχαν υποστεί φυγοκέντρωση. Έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση το διαφορετικό υλικό κατασκευής των μεμβρανών, τις αλλαγές στις διατάξεις την πιλοτικής μονάδας, την αποδοτικότητα των διεργασιών καθώς και την ευκολία στον καθαρισμό και στην αλλαγή των μεμβρανών. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από κεραμικό ή πολυμερικό υλικό, όμως δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά μεταξύ των δύο αυτών υλικών σε ότι αφορά την επιλεκτικότητα τους στην φαινολική ένωση. Τα αποτελέσματα έδειξαν επίσης, ενδεχόμενο πρόβλημα κατά την μικροδιήθηση, καθώς ήταν η διεργασία όπου παρατηρήθηκε φράξιμο της μεμβράνης και δυσκολία στον καθαρισμό της. Η διεργασία την αντίστροφης όσμωσης χρησιμοποιήθηκε για την συγκράτηση της υδροξυτυροσόλης, με ποσοστό απόρριψης από 96% έως 99%. Τα υπολείμματα στις μεμβράνες της μικροδιήθησης

και της υπερδιήθησης, καθώς και το συμπύκνωμα υδροξυτυροσόλης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν φαρμακολογικά συστατικά, σαν φυτοφάρμακα και στην παραγωγή βιοαερίου. Επίσης το διάλυμα που προκύπτει από την αντίστροφη όσμωση δύναται να χρησιμοποιηθεί στις βιομηχανίες ελαττώνοντας ή και αντικαθιστώντας τις απαιτήσεις τους σε νερό.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η απόδοση των μεμβρανών δεν είναι σταθερή με τον χρόνο. Συνήθως παρατηρείται μείωση της ροής ανά μονάδα επιφάνειας. Αυτό οφείλεται στη μείωση της διαπερατότητας της μεμβράνης, που προκαλείται από εναποθέσεις κυρίως οργανικών ενώσεων. Για αυτό το λόγο στις περισσότερες των περιπτώσεων, απαιτείται προεπεξεργασία με άλλες μηχανικές ή βιολογικές μεθόδους για την βελτίωση της ποιότητας του επεξεργασμένου λύματος. Τέλος θα πρέπει να τονιστεί ότι η χρήση μεμβρανών είναι τεχνολογία υψηλού κόστους, τόσο σε ότι αφορά την κατασκευή τους, όσο και την λειτουργία και συντήρησή τους.

3.3 Θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας

Οι θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στοχεύουν στη συμπύκνωση του οργανικού περιεχομένου των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, καθώς και στην εξάτμιση μη πτητικών διαλυμένων ουσιών, με αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας των αποβλήτων. Οι θερμικές διεργασίες χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- Φυσικοθερμικές διεργασίες (εξάτμιση και απόσταξη)
- Θερμοχημικές διεργασίες (καύση και πυρόλυση)
- Συνδυασμός φυσικών και βιολογικών μεθόδων (λίμνες εξάτμισης)

3.3.1 Εξάτμιση και Απόσταξη (Evaporation and Distillation)

Αυτές οι μέθοδοι επεξεργασίας συμπυκνώνουν το οργανικό και ανόργανο περιεχόμενο των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων καθώς επίσης και της μη-πτητικές διαλυμένες ουσίες με εξάτμιση. Μετά από τις διεργασίες αυτές παράγεται ένα συμπυκνωμένη ελαιόπαστα (olive cake) και ένα πτητικό μέρος που αποτελείται από νερό και πτητικές ουσίες. Η μέθοδος της απόσταξης εφαρμόζεται για ιδιαίτερα μολυσμένα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων ή αλατούχα απόβλητα από βιομηχανίες ψαριών ή κρέατος ή για την αναγέννηση ιοντο-ανταλλακτικών ρητινών. Η διαφορά της εξάτμισης από την απόσταξη είναι ότι στην πρώτη διεργασία, ακόμα και όταν το συμπύκνωμα νερού και πτητικών ουσιών, περιέχει περισσότερα από ένα συστατικά, δεν γίνεται προσπάθεια για τον διαχωρισμό τους. Για την επεξεργασία των αποβλήτων με την μέθοδο της εξάτμισης, χρησιμοποιούνται απλοί βιομηχανικοί βραστήρες. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι τα εξής:

- Παρατηρείται μείωση οργανικής ρύπανσης των αποβλήτων μέχρι και κατά 90% (COD)
- Υπάρχει μείωση του όγκου των αποβλήτων κατά 70 – 75%

- Το νερό που εξατμίζεται μπορεί να συμπυκνωθεί και χρησιμοποιείται στη γραμμή επεξεργασίας της μεταποιητικής μονάδας.
- Ο συμπυκνωμένος ατμός από την έξοδο της τουρμπίνας μεταφέρεται στο λέβητα και χρησιμοποιείται ως κινητήριος δύναμη για τις μηχανές.

Αντιστοίχως τα κυριότερα μειονεκτήματα είναι:

- Διαφορές κυρίως στον χρόνο αποθήκευσης των OMWW, στις μεθόδους παραγωγής ελαιόλαδου, και στην ωριμότητα των καρπών δύναται να προκαλέσουν διαφορές σε ότι αφορά την μείωση του COD. Και αυτό γιατί τέτοιες αλλαγές προκαλούν μεγάλες διαφορές στη συγκέντρωση των πτητικών οργανικών συστατικών που περιέχονται στο συμπύκνωμα. Τέτοιου είδους προβλήματα μπορεί να ξεπεραστούν με την χρήση βακτηριοστατικών ουσιών (σε συγκεντρώσεις 500 – 3000 ppm) που εμποδίζουν την δημιουργία πτητικών ουσιών και επιμηκύνουν το χρόνο που μπορεί να αποθηκευτούν τα OMWW.
- Είναι μια ακριβή μέθοδος, διότι η ενέργεια που απαιτείται υπολογίζεται σε 100kWh/m³. Η ενέργεια για την εξάτμιση προέρχεται από θερμότητα καύσης ή από φυσική πηγή (αέρας).
- Ένα ακόμα μειονέκτημα των μεθόδων αυτών, σχετίζεται με την επεξεργασία και τη διάθεση των προϊόντων που προκύπτουν, όπως η διάθεση των ημιστερεών υπολειμμάτων (ελαιόπαστα). Τα υπολείμματα αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως ζωοτροφή, αλλά η χρήση τους είναι περιορισμένη λόγω της πικρής γεύσης και της υψηλής περιεκτικότητας σε κάλιο. Εναλλακτικά θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμη ύλη για παραγωγή θερμικής ενέργειας για τις ανάγκες του εργοστασίου, κάτι τέτοιο όμως φαίνεται ότι παράγει μεγάλες ποσότητες αέριων ρύπων που απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία.
- Ένα επιπλέον πρόβλημα είναι το συμπύκνωμα από την απόσταξη το οποίο δεν είναι από καθαρό νερό και περιέχει κλάσματα πτητικών λιπαρών οξέων και αλκοολών. Η πιθανή του επαναχρησιμοποίηση του μπορεί να αυξήσει την

οξύτητα του παρθένου ελαιόλαδου. Αυτές οι ενώσεις είναι υπεύθυνες για τις υψηλές τιμές COD (πάνω από 3 g COD/L) και απαιτείται πρόσθετη επεξεργασία του συμπυκνώματος πριν από τη διάθεσή του.

Έχουν προταθεί διάφορα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων χρησιμοποιώντας τις μεθόδους εξάτμισης και απόσταξης [43, 76, 104]. Στην Ισπανία, έχει προταθεί ένα μοντέλο για την φυσική εξάτμιση των OMWW χρησιμοποιώντας ειδικά διάτρητα πλαίσια με συγκεκριμένη μεγάλη ειδική επιφάνεια. Αν το επιτρέπουν οι καλές καιρικές συνθήκες, που είναι πολύ πιθανό στις χώρες τις Μεσογείου όπου είναι περιοχές με χαμηλό ύψος βροχής, το σύστημα αυτό σύμφωνα με τους κατασκευαστές είναι πολύ αποδοτικό, καθώς ο μέγιστος ρυθμός εξάτμισης υπολογίζεται ότι είναι 1 m³/ 1 m² πλαισίου. Ένα πιθανό μειονέκτημα της κατασκευής αυτής σχετίζεται με προβλήματα οσμής και για αυτό το λόγο συστήνεται η τοποθέτησή τους σε απομακρυσμένες και μη κατοικήσιμες περιοχές.

3.3.2 Καύση και πυρόλυση (Combustion and pyrolysis)

Οι πιο ακραίες και καταστρεπτικές μέθοδοι για την διαχείριση των OMWW είναι η καύση και η πυρόλυση, διότι αποκλείουν την δυνατότητα περεταίρω διεργασιών για την διαχείριση των αποβλήτων. Αυτές οι διεργασίες έχουν προκαλέσει έντονη διαμάχη μεταξύ των επιστημόνων, για την έκλυση τοξικών αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα, για την μεγάλη απαίτησή τους σε ενέργεια, καθώς και για το υψηλό κόστος εγκαταστάσεων αποτέφρωσης.

Η καύση (περίσσεια οξυγόνου), είναι η διαδικασία κατά την οποία επιτυγχάνεται η οξειδωση των αποβλήτων παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα, νερό και θερμότητα, επιτυγχάνοντας παράλληλα και μείωση του όγκου των αποβλήτων. Το πρόβλημα με τα OMWW είναι ότι περιέχουν μεγάλες ποσότητες νερού (80-83%) και συνεπώς απαιτείται πολυδάπανη ξήρανση του αποβλήτου. Για τον λόγο αυτό, η διαδικασία της καύσης θα αναφερθεί εκτενώς στο 4^ο Κεφάλαιο όπου γίνεται λόγος για την διαχείριση των στερεών αποβλήτων.

Ομοίως η διεργασία της πυρόλυσης (θερμική διάσπαση σε πλήρη απουσία οξυγόνου ενός σύνθετου οργανικού υλικού σε επί μέρους πτητικά μέρη) θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

3.3.3 Λίμνες εξάτμισης – Εξατμισοδεξαμενές (Lagooning)

Οι λίμνες εξάτμισης (τεχνητές λίμνες αποθήκευσης αποβλήτων) είναι μία από τις παλαιότερες μεθόδους χαμηλού κόστους για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Αποτελεί ικανοποιητική τεχνική για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με μικρό ρυπαντικό φορτίο. Σήμερα οι λίμνες εξάτμισης χρησιμοποιούνται για "αποθήκευση" και εξάτμιση των αποβλήτων καθώς ο ήλιος σαν πηγή θερμότητας, αυξάνει το ρυθμό της εξάτμισης αυτής (Εικόνα 3.2). Παράλληλα επιτρέπεται και ο διαχωρισμός των στερεών από την υγρή φάση με καθίζηση.

Η μέθοδος της κατασκευής λιμνών εξάτμισης μπορεί να θεωρηθεί και βιολογική μέθοδος επεξεργασίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα OMWW που παραμένουν για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα (της τάξης των 7-8 μηνών για κάθε περίοδο που διαρκεί η εξαγωγή του ελαιόλαδου) επικρατούν συνεχώς βιοαποικοδομητικές διεργασίες. Οι μ/ο, με την επίδραση του ηλιακού φωτός επιταχύνουν την αποικοδομητική τους δράση, διασπώντας τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων σε απλούστερα, αβλαβή και ενεργειακά σταθερότερα προϊόντα. Επικρατεί δηλαδή, μια συνεχής υποβάθμιση του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων. Το μέγιστο ποσοστό εξάτμισης μπορεί να φθάσει σε τιμές 1m^3 ανά 1m^2 κατά τη διάρκεια ενός μήνα. Ο σχεδιασμός της δεξαμενής γίνεται με βάση την παραγωγή λαδιού (τα υγρά απόβλητα είναι περίπου 3 φορές περισσότερα από παραγόμενο ελαιόλαδο για τριφασικά ελαιοτριβεία παλαιού τύπου), τον ρυθμό της εξάτμισης και την ετήσια βροχόπτωση. Έτσι για ένα τυπικό ελαιουργείο παραγωγής 300 τόνων ελαιολάδου, τα παραγόμενα απόβλητα είναι περίπου 1000 κυβικά μέτρα.

Το κύριο μειονέκτημα των λιμνών εξάτμισης είναι οι μεγάλες επιφάνειες που απαιτούνται (περίπου 1m^2 για κάθε 2.5 m^3 OMWW) και η μεγάλη περίοδος

επεξεργασίας η οποία εξαρτάται άμεσα από το κλίμα της εκάστοτε περιοχής. Οι λίμνες εξάτμισης είναι απλές εφαρμογές, χαμηλού κόστους, αλλά υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα εάν η μόνωση της λεκάνης δεν είναι σωστή ή εάν υπάρξει κάποια διαρροή. Άλλο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η έντονη δυσοσμία που αναδύεται από τα υγρά απόβλητα, η οποία είναι αντιληπτή σε μεγάλη απόσταση. Για αυτό το λόγο προτείνεται η κατασκευή τους τουλάχιστον 1 με 2 χιλιόμετρα μακριά από τις εγκαταστάσεις των ελαιοτριβείων με παράλληλη κατασκευή σωληνώσεων που θα μεταφέρουν τα OMWW με ασφάλεια (χωρίς να υπάρχει διαρροή) τις τεχνητές λίμνες εξάτμισης και μακριά από οικισμούς και τουριστικές περιοχές. Επίσης, οι λίμνες εξάτμισης δεν λειτουργούν ικανοποιητικά σε μέρη με υψηλές βροχοπτώσεις ή βροχοπτώσεις κατά τους καλοκαιρινούς μήνες [34]. Τέλος ένα ακόμη μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η ελαιούχος υγρή λάσπη που απομένει δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα ή για άρδευση λόγω της έντονης οξικής οσμής του ιζήματος.

Η μέθοδος της φυσικής εξάτμισης σε δεξαμενές, είναι τελικά αυτή που έχει επικρατήσει, κυρίως σε περιοχές όπως η Κρήτη. Αυτή η εξέλιξη, ήταν απλά το αποτέλεσμα της συνεχούς αυξανόμενης πίεσης για περιορισμό της ρύπανσης σε τουριστικές κατά κύριο λόγο περιοχές. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρέασε την ανάπτυξη αυτής της μεθόδου, ήταν η βραδυπορία που παρουσίασε η έρευνα στην ανάπτυξη και εφαρμογή πρακτικά εφαρμόσιμης τεχνολογίας διαχείρισης των OMWW. Παρόλο που αυτή η μέθοδος είναι πολύ διαδεδομένη κυρίως στον Ελλαδικό χώρο, δεν μπορεί να γίνει οικολογικά αποδεκτή. Ο παρακάτω πίνακας, (Πίνακας 3.1) παρουσιάζει των αριθμό ελαιουργείων στην Κρήτη που διαθέτουν λίμνες εξάτμισης.

Νομοί	Ελαιουργεία	Λίμνες εξάτμισης	
		Αριθμός	Ποσοστό (%)
Χανίων	176	110	63
Ρεθύμνης	106	65	62
Ηρακλείου	250	167	67
Λασιθίου	97	95	97
Σύνολο	629	436	70

Πίνακας 3.1: Αριθμός ελαιοτριβείων με λίμνες εξάτμισης στην Κρήτη [4]



Εικόνα 3.2 : Τυπική λίμνη εξάτμισης κατά την θερινή περίοδο [34]

3.4 Βιολογικές μέθοδοι

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας (αερόβιες και αναερόβιες) βασίζονται στη χρήση μ/ο (βακτήρια, μύκητες κ.α.) για τη διάσπαση των σύνθετων οργανικών ενώσεων σε απλούστερες. Αποτελούν δηλαδή, τη μεταφορά των φυσικών βιολογικών μεθόδων μετατροπής οργανικών συστατικών (ικανότητα αυτοκαθαρισμού), από τη φύση σε τεχνική κλίμακα.

3.4.1 Αερόβιες μέθοδοι (Aerobic processes)

Οι αερόβιες μέθοδοι βασίζονται στην μικροβιακή δραστηριότητα αποικοδόμησης οργανικών ενώσεων κάτω από συνθήκες παρουσίας οξυγόνου. Για την αερόβια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, πρέπει να ληφθούν υπόψη ο καθορισμός την εκάστοτε πανίδας που θα χρησιμοποιηθεί (αν πρόκειται για μονοκαλλιέργεια ή πολυκαλλιέργεια) και το είδος της τεχνολογίας που θα χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη του εκάστοτε στόχου. Οι αερόβιες διεργασίες περιλαμβάνουν:

- Τεχνολογία ενεργού ιλύος (Activated Sludge)
- Μέθοδος ολικής οξείδωσης (Oxidation Ditch)
- Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου σε σειρά (Sequencing Batch Reactors)
- Αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (Trickling Filters)
- Τεχνολογία περιστρεφόμενων βιολογικών δίσκων (Rotating Biological Contactors, RBS)

Η μέθοδος της ενεργού ιλύος είναι η περισσότερο διαδεδομένη αερόβια βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων στον κόσμο. Η μέθοδος εστιάζεται στη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, λόγω της χαμηλότερης λειτουργικής δαπάνης και της υψηλότερης αποδοτικότητας σε σύγκριση με τη χημική επεξεργασία.

Η βιομάζα αποτελείται από διάφορους μ/ο όπως βακτήρια, που είναι υπεύθυνα για τη διαδικασία αποικοδόμησης και πρωτόζωα που τρώνε τα βακτήρια. Η διαδικασία αυτή της βιοκένωσης (biocenosis) καλείται ενεργή ίλης. Στην ουσία η ενεργή ίλης είναι οι τολύπες (flocs) που δημιουργούνται από τους μ/ο που αναπτύσσονται καταναλώνοντας οξειδωμένο οργανικό υλικό που περιέχεται στα υγρά απόβλητα. Η μέθοδος ενεργού ιλύος είναι αερόβια, καθώς το απαραίτητο για τη βιοαποικοδόμηση οξυγόνο του αποβλήτου όταν εξαντλείται, αναπληρώνεται με έντονη ανάδευση του υγρού και με συνεχή τροφοδοσία οξυγόνου ή αέρα. Στη συνέχεια, η ιλύς αυτή κατακάθεται και έπειτα διαχωρίζεται από το υπερκείμενο υγρό (με μειωμένο BOD₅). Η διαδικασία αποικοδόμησης οδηγεί στην παραγωγή υψηλών ποσοτήτων ιλύος, διοξειδίου του άνθρακα και νιτρικών ιόντων (NO³⁻). Η ιλύς ανακυκλώνεται μερικώς στη δεξαμενή αερισμού με τη βοήθεια αντλίας και το πλεόνασμα θα πρέπει να υποβληθεί σε κάποια επεξεργασία πριν διατεθεί για περαιτέρω χρήση. Βελτιώσεις στην επεξεργασία των αποβλήτων οδήγησαν στην τροποποίηση της μεθόδου από μια δεξαμενή αερόβιας επεξεργασίας, σε ένα συνδυασμό δεξαμενών που περιλαμβάνουν αερόβιες, ανοξικές και αναερόβιες συνθήκες, οι οποίες απομακρύνουν ανόργανα στοιχεία όπως το άζωτο και ο φωσφόρος.

Η βιολογική επεξεργασία των OMWW με την μέθοδο ενεργού ιλύος είναι πρακτικά αδύνατη διότι τα βιοτοξικά συστατικά των αποβλήτων αυτών βρίσκονται σε τόσο υψηλές συγκεντρώσεις, που ουσιαστικά παρεμποδίζουν την δράση της βακτηριακής πανίδας που ελέγχει την βιοαποικοδομητική δραστηριότητα [86]. Έτσι προτείνεται η αραίωση των OMWW με ευκόλως βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα, όπως για παράδειγμα τα αστικά. Η βέλτιστη απόδοση μετά από την αραίωση, επιτυγχάνεται στα 1 g/l COD [50]. Παρόλα αυτά έχουν επιτευχθεί πολύ καλά αποτελέσματα και σε υψηλότερες τιμές οργανικού φορτίου της τάξης των 40 g/l (70% απομάκρυνση COD, υδραυλικός χρόνος παραμονής 3 μέρες, υψηλός ρυθμός ανακύκλωσης της ιλύος) [79]. Αυτή είναι μια μερική λύση στο πρόβλημα της διαχείρισης των OMWW. Για την αποφυγή τοξικών φαινομένων, η αραίωση πρέπει να είναι ιδιαιτέρως μεγάλη, κάτι που δεν συμβαδίζει συχνά με τα τοπικά

χαρακτηριστικά των Μεσογειακών περιοχών. Και αυτό διότι οι περιοχές με μεγάλη ελαιουργική δραστηριότητα είναι συχνά περιοχές με μικρό πληθυσμό και συνεπώς μικρή παραγωγή αστικών αποβλήτων.

Η μέθοδος της ολικής οξείδωσης ή παρατεταμένου αερισμού σε σύγκριση με τη συμβατική μέθοδο ενεργού ιλύος, είναι η ελαχιστοποίηση της παραγόμενης ποσότητας περίσσιας ιλύος. Αυτό επιτυγχάνεται με μια σημαντική αύξηση του μέσου υδραυλικού χρόνου παραμονής. Αντίστοιχα, ο όγκος της δεξαμενής είναι συγκριτικά μεγαλύτερος από αυτήν της μεθόδου ενεργού ιλύος. Η εγκατάσταση τέτοιου συστήματος είναι δαπανηρή, αλλά οι ενεργειακές του απαιτήσεις είναι σχετικά μικρές. Παρόλα αυτά, η διαδικασία αυτή δεν χρησιμοποιείται για επεξεργασία των OMWW.

Τα αερόβια βιολογικά συστήματα που αναφέρθηκαν, περιλαμβάνουν αιωρούμενη βιομάζα στον αντιδραστήρα. Μια άλλη κατηγορία αντιδραστήρων είναι αυτοί στην οποία οι μ/ο αναπτύσσονται πάνω σε κατάλληλα υλικά αδρανιοποίησης του βιοκαταλύτη. Καλούνται συστήματα καθηλωμένης βιομάζας, διότι οι μ/ο είναι καθηλωμένοι σε σταθερά, περιστρεφόμενα ή αιωρούμενα αδρανή υλικά και περιλαμβάνουν αντιδραστήρες σταθερής ή αιωρούμενης κλίνης, περιστρεφόμενους βιολογικούς δίσκους και κάποιες ενδιάμεσες μορφές αυτών. Κοινό χαρακτηριστικό των μεθόδων είναι ότι οι μ/ο που είναι υπεύθυνοι για την επεξεργασία, παρίστανται σε μορφή βιολογικών στρωμάτων ή υμένων (biofilms) προσκολλημένων σε ένα στερεό φορέα (carrier material). Το υγρό απόβλητο ρέει πάνω από το βιολογικό στρώμα ή αντίθετα, ο φορέας κινείται μέσα στο υγρό. Κατά τη διαδικασία αυτή εμπλουτίζεται η υδάτινη φάση με οξυγόνο από τον περιβάλλοντα αέρα. Το βιολογικό στρώμα αποτελείται ως επί το πλείστον από βακτήρια, πρωτόζωα και μύκητες.

Η αρχή λειτουργίας των **αντιδραστήρων διαλείποντος έργου** (batch) τοποθετημένων σε σειρά είναι απλή. Μια μικρή ποσότητα OMWW επεξεργάζεται για την απομάκρυνση μεγάλων σωματιδίων. Ο αντιδραστήρας batch είναι στην ουσία μια δεξαμενή που διοχετεύεται οξυγόνο με την βοήθεια μιας αντλίας για να επιταχυνθούν οι βιολογικές διεργασίες. Η παρουσία περίσσειας οξυγόνου επιτρέπει στους μ/ο να

καταναλώσουν διαλυμένο οργανικό υλικό που δεν μπορεί να απομακρυνθεί με τη μέθοδο της διήθησης.

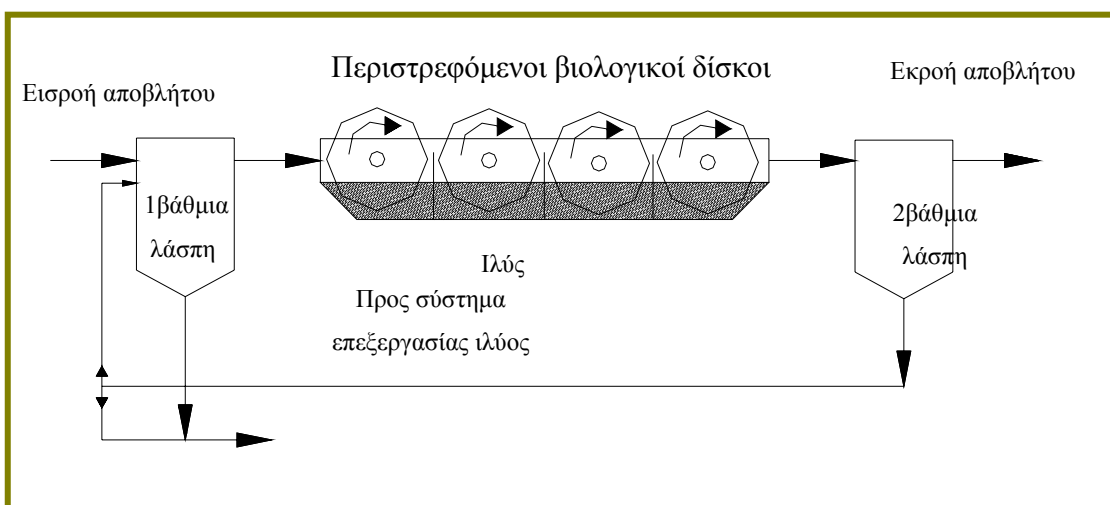
Μετά από μια συγκεκριμένη περίοδο αερισμού, το υγρό απόβλητο αφήνεται να καθιζήσει. Η λάσπη η οποία δημιουργείται στον πυθμένα του αντιδραστήρα, περιέχει σε υψηλή συγκέντρωση τους μ/ο που είναι υπεύθυνοι για την βιοαποικοδόμηση. Το υπερκείμενο υγρό εκκενώνεται μαζί με μόνο μια μικρή ποσότητα της ιλύος. Στη συνέχεια γίνεται εκ νέου η ίδια διαδικασία. Μεταφέρεται από έναν άλλο αντιδραστήρα, υγρό απόβλητο για να επεξεργαστεί στον batch αντιδραστήρα που περιέχει πλέον την πλούσια σε μ/ο ιλύ. Έτσι με την τοποθέτηση αντιδραστήρων σε σειρά και την ιλύ που απομένει από την διεργασία που αναφέρθηκε, επιταχύνεται η κατανάλωση οργανικού υλικού, μειώνοντας παράλληλα και το χρόνο που απαιτείται για την επεξεργασία του OMWW σε κάθε batch. Το βασικό πλεονέκτημα των αντιδραστήρων batch σε σειρά είναι ότι το υπερκείμενο υγρό που αποβάλλεται είναι χαμηλό σε οργανικό υλικό, κατάλληλο για περεταίρω επεξεργασία σε μεγαλύτερα συστήματα, όπου απαιτείται και η απομάκρυνση θρεπτικών (άζωτο και φώσφορο). Επιπλέον καταλαμβάνει ελάχιστο χώρο σε σχέση με άλλες βιολογικές μεθόδους και είναι σχετικά απλή η επέκταση της εγκατάστασης με την τοποθέτηση επιπλέον αντιδραστήρων. Βέβαια, το σύστημα αυτό έχει υψηλότερο κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας, χωρίς όμως να παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα στην συντήρησή του [9].

Η μέθοδος **αντιδραστήρα σταθερής κλίνης**, αποτελείται από μια στερεά κλίνη υψηλά διαπερατών διηθητικών υλικών (πέτρες, ηφαιστιογενή λάβα, συνθετικά πολυμερή κ.α.) τοποθετημένων σε μια κυλινδρική δεξαμενή. Τονίζεται ότι τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου δεν πρέπει να έχουν υποστεί πρωτοβάθμια καθίζηση για την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων. Έπειτα, τα OMWW διοχετεύονται μέσω ενός περιστρεφόμενου διανομέα στην επιφάνεια της στερεάς κλίνης και διασταλλάζει καθοδικά πάνω από τους βιολογικούς υμένες που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του φορέα, ενώ ταυτόχρονα έρχεται σε εκτεταμένη επαφή με το οξυγόνο του περιβάλλοντος αέρα. Τα επεξεργασμένα OMWW συλλέγονται στον πυθμένα της δεξαμενής, όπου τμηματικά ανακυκλώνονται στην είσοδο ή απορρίπτονται. Εκτός

του φυσικού κορεσμού του υγρού αποβλήτου με οξυγόνο κατά τη διανομή πάνω στην κλίνη, πολλές φορές διοχετεύεται πεπιεσμένος αέρας στο κάτω μέρος της κλίνης σε αντιστροφή με το διασταλάζον υγρό απόβλητο [9].

Τα πλεονεκτήματα την μεθόδου είναι η απλή κατασκευή τους και η σχετικά ικανοποιητική λειτουργική τους ευστάθεια έναντι αιφνίδιων μεταβολών της ποιότητας του αποβλήτου (π.χ. τοξικές επιβολές). Όμως θα πρέπει να πούμε ότι η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας αυτής είναι χαμηλότερη σε σχέση με άλλες μεθόδους. Επιπλέον καταλαμβάνουν πολύ χώρο και μπορεί να προκύψουν προβλήματα οσμής και παρουσίας εντόμων [2].

Η λειτουργία του **περιστρεφόμενου βιολογικού δίσκου** στηρίζεται στην ίδια αρχή των αντιδραστήρων σταθερής κλίνης, με τη διαφορά ότι η επιφάνεια του φορέα για αδρανοποίηση των μ/ο είναι κινητή και έρχεται περιοδικά σε επαφή με τα υγρά απόβλητα και τον αέρα. Αποτελείται από μια σειρά κατακόρυφα τοποθετημένων δίσκων διαμέτρου μέχρι και 3 m, που περιστρέφονται με έναν οριζόντιο άξονα σε μια ημικυλινδρική δεξαμενή (Σχήμα 3.3). Οι δίσκοι είναι βυθισμένοι στο υγρό κατά 40 – 50% και περιστρέφονται με ταχύτητα 1-2 rpm. Έτσι ευνοείται η ανάπτυξη ενός βιοφίλμ στο οποίο προσροφώνται τα διαλυμένα οργανικά συστατικά και αποικοδομούνται μέσω των μ/ο. Όταν οι δίσκοι εξέρχονται από το υγρό και διέρχονται μέσω του αέρα, το οξυγόνο απορροφάται μέσα στο βιολογικό στρώμα και διατηρεί αερόβιες συνθήκες.



Σχήμα 3.3: Κλασσικό σύστημα RBS

Μερικά από τα πλεονεκτήματα των συστημάτων περιστρεφόμενων βιολογικών δίσκων σε σύγκριση με τη μέθοδο ενεργού ιλύος είναι:

- Χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις
- Ευκολότερη συντήρηση
- Η βιομάζα έχει ικανοποιητικά χαρακτηριστικά καθίζησης, μειώνοντας το κόστος δευτεροβάθμιας καθίζησης
- Δεν απαιτείται ανακυκλοφορία βιομάζας
- Υψηλή λειτουργική ευστάθεια

Σαν μειονέκτημα μπορεί να αναφερθεί ο σχηματισμός πάγου πάνω στη μεγάλη επιφάνεια του υγρού στρώματος των δίσκων κατά τους χειμερινούς μήνες, ιδιαίτερα σε ψυχρά κλίματα (Δεν αφορά το μεγαλύτερο μέρος των περιοχών της Μεσογείου). Στις περιπτώσεις αυτές πρέπει η μονάδα να καλυφθεί με κατάλληλο περίβλημα. Επιπλέον, έχουν υψηλό κόστος κατασκευής και είναι επιρρεπής σε μηχανολογικές βλάβες.

Σαν γενικό συμπέρασμα που προκύπτει από μελέτες που έχουν κατά καιρούς διεξαχθεί, η χρήση αερόβιων βιολογικών μεθόδων για την επεξεργασία των OMWW δεν παράγει ικανοποιητικά αποτελέσματα [9]. Αυτό συμβαίνει διότι:

- Τα OMWW περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων (πχ. tyrosol, hydroxytyrosol) που λειτουργούν σαν ενζυματικοί αναστολείς και εμποδίζουν την ανάπτυξη αερόβιων βακτηρίων [123].
- Περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις καλίου που δύναται να παρεμποδίσει την αερόβια επεξεργασία
- Έχουν υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις
- Παράγουν μεγάλες ποσότητες δευτεροβάθμιας ιλύος που πρέπει να απορριφθεί
- Έχουν υψηλό κόστος κατασκευής

3.4.2 Αναερόβιες μέθοδοι (Anaerobic processes)

Η αναερόβια επεξεργασία αποτελεί κατάλληλη μέθοδο για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από ιδιαίτερα μολυσμένα υγρά απόβλητα. Πραγματοποιείται από βακτήρια που δεν χρειάζονται οξυγόνο για την αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων από τα υγρά απόβλητα και την μετατροπή τους σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η αναερόβια επεξεργασία γίνεται όμως με βραδύτερο ρυθμό από την αερόβια, επειδή αυτοί οι μικροοργανισμοί έχουν χαμηλότερη μεταβολική δραστηριότητα αποικοδόμησης από ότι οι αερόβιοι. Αυτός ο λόγος καθιστά την αναερόβια επεξεργασία περισσότερο ευαίσθητη. Τα OMWW είναι κατάλληλα για αναερόβια επεξεργασία, καθώς το ρυπαντικό φορτίο αποτελείται από οργανικές και διαλυτές ενώσεις, όπως σάκχαρα, πηκτίνη, κ.α. Η αναερόβια επεξεργασία των αποβλήτων εφαρμόζεται όλο και περισσότερο επειδή επιτρέπει την ανάκτηση σημαντικής ποσότητας μεθανίου για χρήση ως πηγή ενέργειας και επειδή παράγονται σημαντικά μικρότερες ποσότητες ιλύος (λάσπης). Η επεξεργασία αυτή των υγρών αποβλήτων έχει καταστεί όλο και πιο σημαντική, ως αποτέλεσμα της νομοθεσίας σχετικά με την αύξηση του ενεργειακού κόστους και τα προβλήματα εναπόθεσης της περίσσιας λάσπης η οποία σχηματίζεται κατά τις αερόβιες συνθήκες.

Η αναερόβια διεργασία, περιλαμβάνει τρία κύρια στάδια. Την υδρόλυση (hydrolysis), την οξεογένεση (acidogenecis) και την μεθανιογένεση (methanogenesis). Όμως η παραγωγή μεθανίου συχνά παρεμποδίζεται στη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων. Οι υψηλές συγκεντρώσεις COD και BOD₅ (πάνω από 7 g/L) και η παρουσία πολυφαινολών και λιπαρών οξέων στα υγρά απόβλητα προκαλούν αστάθεια στο μεταβολισμό των μικροοργανισμών και συμβάλλουν στη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων. Η αποδοτικότητα των αναερόβιων μεθόδων που χρησιμοποιούνται εξαρτάται από πολλούς παράγοντες οι κυριότεροι από τους οποίους είναι επιγραμματικά:

- Η θερμοκρασία
 - Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)
 - Το pH
 - Η πίεση
-

- Η παρουσία τοξικών
- Η χημική σύσταση του αποβλήτου

Η τεχνολογία για την αναερόβια αποικοδόμηση οργανικού υλικού βασίζεται κυρίως στην κατασκευή αντιδραστήρων όπως:

- Αντιδραστήρες συνεχούς ροής πλήρους ανάδευσης (Continuous flow stirred tank reactor, CSTR)
- Αναερόβιο στρώμα ιλύος με ανοδική ροή (Up-flow anaerobic sludge blanket, UASB)
- Αναερόβια φίλτρα ανοδικής ή καθοδικής ροής (Up-flow or down-flow anaerobic filter)
- Αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης (Fluidized bed reactor)
- Αντιδραστήρες επαφής

3.4.2.1 Βιβλιογραφικές αναφορές

Στις βιβλιογραφικές αναφορές οι αναερόβιες διεργασίες χρησιμοποιώντας αντιδραστήρες (με διαφορετικά λειτουργικά χαρακτηριστικά και σε διαφορετικές διατάξεις) για την επεξεργασία των OMWW είναι αυτές που έχουν παρουσιαστεί και μελετηθεί εκτενέστερα από κάθε άλλη μέθοδο επεξεργασίας.

Σε μια διάταξη που αποτελείται από δύο αντιδραστήρες στη σειρά (ανοδικής ροής και σταθερής κλίνης), που λειτουργεί κάτω από μεσόφιλες θερμοκρασίες ($35 \pm 1^\circ\text{C}$) για περίπου 390 ημέρες και με οργανικό φορτίο που κυμαίνεται από 2.8 – 12.7 g COD/l d, παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα ανοδικής ροής, σημαντική μείωση του COD κατά 83% (11g COD/l d) και ικανοποιητική παραγωγή βιοαερίου (2.1 l/l.digester.day). Στον δεύτερο αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε σαν συμπληρωματικό στάδιο για την επεξεργασία των OMWW υπήρξε περαιτέρω μείωση του COD κατά 8% με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου (0.22l/l.digester.day). Η

απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων έφτασε το 75% στον αντιδραστήρα ανοδικής ροής με επιπλέον 45% απομάκρυνση στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης [74].

Στο προς επεξεργασία απόβλητο που είναι χαμηλό σε θρεπτικά συστατικά, συνήθως προστίθεται συμπύκνωμα αμμωνίας για την ρύθμιση του λόγου C/N (20/1 θεωρείται η βέλτιστη αναλογία) και την σταθεροποίηση του pH σε ουδέτερες τιμές. Βέβαια κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα αλκαλικά χημικά όπως ουρία, άσβεστος και όξινο ανθρακικό νάτριο.

Επιπλέον έχει μελετηθεί η αναερόβια συν-χώνευση δύο τύπων αποβλήτων με χρήση αντιδραστήρων UASB, όπως για παράδειγμα των OMWW και της κοπριάς από χοίρους χωρίς προσθήκη πηγής αζώτου, καθώς και των OMWW με οικιακά απόβλητα και ιλύος από εγκαταστάσεις βιολογικών καθαρισμών [41, 42] ή απόβλητα γαλακτοβιομηχανιών [90]. Έχουν κατασκευαστεί επίσης και εργαστηριακοί αντιδραστήρες UASB οι οποίοι λειτουργούν σταθερά κάτω από μικρές σχετικά τιμές οργανικής φόρτισης ($5 - 18 \text{ kg m}^{-3} \text{ day}^{-1}$), υδραυλικό χρόνο παραμονής της τάξης των 1 – 2 ημερών και συνολική απομάκρυνση COD κατά 75% [141].

Πλούσια είναι η βιβλιογραφία και για την χρήση αναερόβιων αντιδραστήρων χώνευσης [130, 48, 85]. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει πλούσιο ενδιαφέρον για την διαχείριση των OMWW και αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη διεργασία. Ανάλογα με την πολυπλοκότητα της σταθερής αυτής κλίνης, οι διεργασίες χωρίζονται σε αυτές ενός σταδίου (one –stage/single stage) με υδραυλικό χρόνο παραμονής μέχρι και 14 ημέρες και δύο σταδίων με υδραυλικό χρόνο παραμονής 15 – 40 ημέρες (two-stage/multiple stage). Η χρήση ενός μόνο αντιδραστήρα, παρόλο που απλοποιεί την μέθοδο και συνεπώς το κόστος της εκάστοτε εγκατάστασης, ταυτόχρονα δεν επιτρέπει τον πλήρη έλεγχο των αναερόβιων διεργασιών του συστήματος. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί τα βακτήρια που παράγουν οξέα στην πρώτη φάση την αναερόβιας αποικοδόμησης, μειώνουν το pH του αποβλήτου, ενώ τα βακτήρια που αναπτύσσονται σε μεσόφιλες θερμοκρασίες, απαιτούν αυστηρά σταθερές τιμές pH. Αντίθετα στη μέθοδο δύο φάσεων τα OMWW επεξεργάζονται σε δύο αντιδραστήρες. Συνήθως, ο δεύτερος αντιδραστήρας λειτουργεί σε μεσόφιλες ή θερμοφιλες θερμοκρασίες και εκεί λαμβάνει χώρα η μεθανιογένεση.

Σε γενικές γραμμές γίνεται χώνευση του OMWW με οργανικό φορτίο περίπου $15 - 70 \text{ kg COD m}^{-3}$ σε εργαστηριακούς ή δοκιμαστικούς χωνευτές μέγιστου ογκομετρικού φορτίου $2 - 4 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ day}^{-1}$ που υπόσχονται απομάκρυνση του COD κατά $80 - 85 \%$ [52].

Στα αναερόβια φίλτρα, οι μ/ο είναι προσκολλημένοι σε σταθερά φυσικά ή συνθετικά πληρωτικά υλικά ως φορείς και χωρίζονται σε ανοδικής η καθοδικής ροής. Στην πράξη για την επεξεργασία των OMWW έχουν κυρίως τα αναερόβια φίλτρα ανοδικής ροής [130]. Τα κύρια πλεονεκτήματα της αναερόβιας αυτής μεθόδου, είναι η μικρή απαίτησή τους σε συνεχή έλεγχο καθώς και η ανοχή τους σε υψηλές στιγμιαίες υπερφορτώσεις. Εντούτοις, τα αναερόβια φίλτρα τείνουν εύκολα σε φράξιμο από την αύξηση της βιομάζας ή τη συσσωμάτωση στερεών από τα υγρά απόβλητα. Άλλα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι συνέπεια της φύσης της εμβολικής ροής στον αντιδραστήρα. Οι διακυμάνσεις pH και συγκεντρώσεων των συστατικών ανά το ύψος της κλίνης, έχουν ως αποτέλεσμα αντίστοιχες ανομοιογένειες αναφορικά με τον τύπο, την πυκνότητα και τη δραστηριότητα του καθηλωμένου μικροβιακού πληθυσμού.

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που έχουν αναφερθεί από πολλούς μελετητές, οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων και των λιπιδίων που περιέχονται στα OMWW. Οι ενώσεις αυτές δρουν σαν αναστολείς ενάντια στην ανάπτυξη των μεθανιογενών βακτηρίων [55, 96]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση της βιολογικής αποικοδόμησης, την εμπόδιση περαιτέρω μείωσης του οργανικού φορτίου και κατά συνέπεια μείωση της οικονομικής βιωσιμότητας μιας αναερόβιας εγκατάστασης.

3.4.3 Χρήση συγκεκριμένων αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών

Τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική κοινότητα έχει δείξει έντονο ενδιαφέρον στην **χρήση συγκεκριμένων μ/ο** για την βιοαποικοδόμηση των OMWW, με απώτερο σκοπό την μείωση της ρυπαντικής του ικανότητας ή την προετοιμασία του αποβλήτου για περαιτέρω επεξεργασία. Επιπλέον, εξετάστηκε η χρήση μ/ο σε

OMWW που είχαν υποστεί αραίωση, για την απομάκρυνση κυρίως φαινολικών ενώσεων και εξαγωγή πρωτεϊνών και βιταμινών [57-92]. Παρόλα αυτά υπάρχουν ακόμη περιορισμένες πληροφορίες για την χρήση αυτών των μ/ο για την βιοεπεξεργασία (βιοαποκατάσταση) των αποβλήτων από 2φασικά ελαιοτριβεία. Οι παρακάτω πίνακες, παρουσιάζουν μερικές από τις μελέτες που έχουν διεξαχθεί (Πίνακας 3.2).

Είδος	Καλλιέργεια	Παρατηρήσεις	Βιβλιογραφικές αναφορές
Βακτήρια	<i>Pleurotus ostreatus</i>	Σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση φαινολών μετά από 20 ημέρες σε αντιδραστήρα batch. Μείωση φυτοτοξικότητας στα θαλάσσια βακτήρια και στα βακτήρια εδάφους.	[37]
	Διάφορες καλλιέργειες <i>Penicillium</i>	32 – 45% απομάκρυνση φαινολών και 25 – 38% απομάκρυνση COD μετά από 20 μέρες	[128]
	<i>Pleurotus spp</i>	69 – 76 % απομάκρυνση φαινολών και σημαντικός αποχρωματισμός του δείγματος μετά από 12 – 15 ημέρες	[139]
	<i>Funalia trogii</i>	31 – 38% απομάκρυνση χρώματος, 40 % απομάκρυνση COD και 72% απομάκρυνση φαινολών	[153]
	<i>Coriolus versicolor</i>	80% απομάκρυνση φαινολών και 50% απομάκρυνση χρώματος	[152]
	<i>Azotobacter vinelandii</i>	Απομάκρυνση τοξικών συστατικών των OMWW μετά από εμβολιασμό με το συγκεκριμένο βακτήριο	[69]
Μύκητες	<i>Azotobacter vinelandii</i>	Χρησιμοποίηση των OMWW σαν υπόστρωμα για την ανάπτυξη του βακτηρίου και εφαρμογή του επεξεργασμένου δείγματος σε καλλιέργειες σαν λίπασμα	[78,121]
	<i>Trametes versicolor</i>	Μείωση της τοξικότητας των OMWW και της περιεκτικότητας σε φαινόλες, μερική απομάκρυνση COD και χρώματος. Ο εμβολισμός του δείγματος με το βακτήριο, μείωσε την τοξική επίδραση στο βακτήριο εδάφους <i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	[153]

**Πίνακες 3.2: Μελέτες που αφορούν την χρήση μ/ο σε συνδυασμό με αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες
για την επεξεργασία των OMWW**

3.5 Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας

3.5.1 Κροκίδωση/Συσσωμάτωση (Flocculation)

Η συσσωμάτωση αναφέρεται στη χημική αποσταθεροποίηση των κολλοειδών διασπορών εξαιτίας της προσθήκης κατάλληλων ηλεκτρολυτών, οι οποίοι μειώνουν το φορτίο των κολλοειδών σωματιδίων, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις και τα κολλοειδή τεμάχια να σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα τα οποία καθιζάνουν ως ίζημα.

Η παράγοντες που ευνοούν τη συσσωμάτωση είναι η βαθμίδα ταχύτητας (gradient), ο χρόνος, η θερμοκρασία του υγρού αποβλήτου και το pH. Ο χρόνος και η ταχύτητα αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την κροκίδωση-συσσωμάτωση των σωματιδίων. Επιπλέον το pH είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην απομάκρυνση των κολλοειδών. Συχνά είναι απαραίτητη η προσθήκη ενός χημικού αντιδραστηρίου (πολυ-ηλεκτρολύτη) που ονομάζεται κροκιδωτικό μέσο που προάγει τη συσσωμάτωση.

Πρόσφατη έρευνα έδειξε μείωση στο 1/3 του αρχικού COD και σημαντική μείωση της συγκέντρωσης πολυφαινόλων [98]. Δυστυχώς αυτή η διαδικασία δεν είναι πολύ αποδοτική για τη μείωση των ρύπων στο OMWW. Τα περισσότερα οργανικά συστατικά του OMWW είναι δύσκολο να κατακρημνιστούν, όπως τα σάκχαρα ή τα πτητικά οξέα. Ένα άλλο πρόβλημα στην εφαρμογή της μεθόδου είναι η μετέπειτα διάθεση του κατακρημνισμένου προϊόντος.

Οι μέθοδοι της κροκίδωσης και συσσωμάτωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν τεχνικές προ-επεξεργασίας για την απομάκρυνση των οργανικών συστατικών των OMWW με την χρήση οργανικών ή ανόργανων κροκιδωτικών μέσων. Στη συνέχεια, αναερόβιες διεργασίες δύναται να χρησιμοποιηθούν χωρίς να επηρεάζεται το στάδιο της μεθανιογένεσης [154].

3.5.2 Χημική οξείδωση (Chemical oxidation)

Η χημική οξείδωση στα υγρά απόβλητα είναι μια διεργασία μετατροπής των ανεπιθύμητων ουσιών σε ουσίες που ενοχλούν λιγότερο ή και καθόλου και έτσι βελτιώνεται η ποιότητα των αποβλήτων. Μια μεγάλη ποικιλία συστατικών των αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων τοξικών ουσιών, μπορεί να καταστραφεί ή να αποτοξινωθεί μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Για την χημική οξείδωση χρησιμοποιούνται παράγωγα οξυγόνου (οξειδωτικά μέσα όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το όζον), χλώριο, χλωριωμένες ενώσεις (διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2), χλωρικό νάτριο, χλωριούχο νάτριο, υποχλωριούχο ασβέστιο, υποχλωριούχο κάλιο), καθώς και υπερμαγγανικό κάλιο. Οι ανώτερες χημικές διεργασίες (Advanced oxidation processes, AOP) χρησιμοποιούν τεχνολογίες όπως η υπεριώδη ακτινοβολία, η φωτοκατάλυση, η ηλεκτροχημική οξείδωση καθώς και συνδυασμός διαφορετικών τεχνικών για την απομάκρυνση τόσο του οργανικού όσο και του οξειδωμένου ανόργανου ρυπαντικού φορτίου. Η μέθοδος της χημικής οξείδωσης χρησιμοποιείται σπάνια για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων οξειδωτικών μέσων που χρειάζονται για την επεξεργασία του υψηλού οργανικού φορτίου των αποβλήτων. Μετά την οξείδωση, οι χημικές ουσίες παραμένουν στην υδάτινη φάση και είναι αδύνατο να επεξεργαστούν περαιτέρω βιολογικά.

Το **όζον** (O_3) χρησιμοποιείται κυρίως για την απολύμανση των υδάτων και είναι το πιο ισχυρό οξειδωτικό από όλα τα απολυμαντικά που συνήθως προστίθενται. Η προσθήκη όζοντος παρουσιάζει όμως μεγάλες προοπτικές και σαν μέθοδος για την προ-επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η υψηλή εκλεκτικότητα του όζοντος στην διάσπαση διπλών δεσμών όπως αυτοί περιέχονται στα ακόρεστα λιπαρά οξέα και στις φαινολικές ενώσεις. Το όζον δεν μπορεί να αγοραστεί και κατά συνέπεια και να αποθηκευτεί, αλλά πρέπει να παραχθεί επί τόπου, στον χώρο εφαρμογής του. Ο λόγος είναι η

άμεση διάσπαση του σε ατομικό και μοριακό οξυγόνο. Η παραγωγή του επιτυγχάνεται με την χρήση οζονιστήρων με «σιωπηλή» ηλεκτρική εκκένωση. Η χρήση όζοντος πέρα από το γεγονός ότι μπορεί να διασπάσει δύσκολα βιοδιασπώμενα οργανικά συστατικά, μετατρέπει τα ανόργανα συστατικά του αποβλήτου σε υψηλότερους βαθμούς οξείδωσης, καταστρέφει τα βακτήρια και τις δυσάρεστες οσμές. Όμως, παρότι το όζον θεωρείται ισχυρό οξειδωτικό, δεν είναι ικανό να επεξεργαστεί OMWW υψηλού οργανικού φορτίου, αφού η διαλυτότητά του στο νερό είναι περιορισμένη. Αρκετές μελέτες [40, 53] έδειξαν μέγιστη απομάκρυνση του COD κατά μόλις 20 – 30%. Παρόλα αυτά, η χρήση όζοντος μπορεί κάλλιστα να εφαρμοστεί σαν ένα στάδιο προ-επεξεργασίας των OMWW. Οι νεότερες μέθοδοι χημικής οξείδωσης, συνδυάζουν τη χρήση όζοντος, υπεροξειδίου του υδρογόνου και UV ακτινοβολία.

3.5.2.1 Νεότερες μέθοδοι (Advanced oxidation processes, AOP)

Σε μια προσπάθεια για βελτιστοποίηση των μεθόδων χημικής οξείδωσης, οι επιστήμονες στράφηκαν κυρίως σε συνδυασμό οξειδωτικών μέσων ή σε συνδυασμό τους με την χρήση και της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV). Οι νεότερες αυτές μέθοδοι χημικής οξείδωσης στοχεύουν στην μετατροπή σταθερών συμπλοκών καθώς και βιολογικά έμμονων και τοξικών ενώσεων μέσω αντιδράσεων ελευθέρων ριζών ($\text{OH}\cdot$) σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να παραχθούν μέσω πολυπληθών φωτοχημικών και μη φωτοχημικών διεργασιών και λόγω της ισχυρής οξειδωτικής τους δράσης, είναι ικανές για μετατροπή οργανικών ανθρακικών ενώσεων σε διοξείδιο του άνθρακα. Γίνεται δηλαδή μια εκμετάλλευση του ατομικού οξυγόνου των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου και άλλων ελευθέρων ριζών με παρόμοια υψηλό οξειδωτικό δυναμικό, οι οποίες εμφανίζονται κατά την διάσπαση και του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του όζοντος ως ιδιαίτερα αντιδραστικά ενδιάμεσα οξειδωτικά προϊόντα. Για τις νέες μεθόδους χημικής οξείδωσης αποκλείεται η χρήση

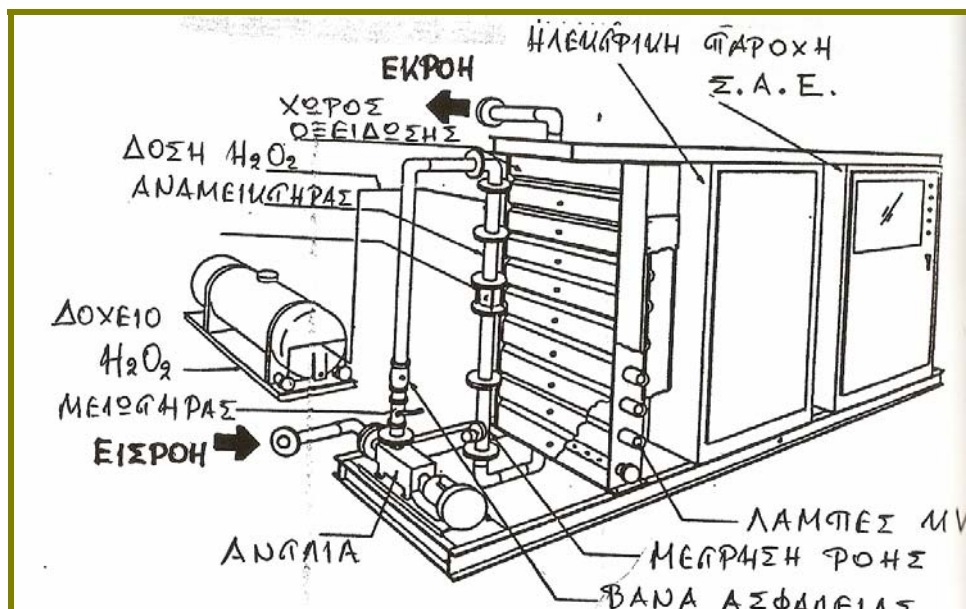
χλωρίου ή χλωριωμένων οξειδωτικών, εξαιτίας του κινδύνου σχηματισμού οργανοχλωριωμένων ενώσεων με υψηλό δυναμικό τοξικότητας.

Βασικές AOPs είναι:

- Ο συνδυασμός O_3 και H_2O_2 (περοξύνη) ή/και UV
- Η φωτόλυση του O_3
- Η φωτόλυση του H_2O_2
- Η φωτοκαταλυτική οξείδωση με χρήση διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)
- Η αντίδραση Fenton
- Η υγρή οξείδωση

Ο συνδυασμός O_3 /UV και H_2O_2 /UV στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων χρησιμοποιήθηκε κυρίως για την αποικοδόμηση φαινολών (καφεϊκά, p – κουμαρικά, συριγγικά και βανιλικά οξέα). Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με την απλή χρήση όζοντος ή υπεριώδους ακτινοβολίας. Σαν γενικό συμπέρασμα, η χρήση O_3 /UV και H_2O_2 /UV έδειξε μικρή αύξηση του ρυθμού φαινολικής οξείδωσης σαν αποτέλεσμα της απελευθέρωσης ελεύθερων ριζών υδροξυλίου ($OH\cdot$) υψηλής οξειδωτικής δύναμης, που αύξησαν το ρυθμό αποικοδόμησης. Η μόνη σημαντική διαφορά που παρουσιάζεται ανάμεσα στους δύο αυτούς συνδυασμούς, είναι ότι η ταχύτητα (reaction rate) εξέλιξης της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη με την χρήση O_3 /UV. Η αντικατάσταση UV επιτυγχάνεται σε κλειστούς αντιδραστήρες. Για την παραγωγή του φωτός UV χρησιμοποιούνται προβολείς υδραργύρου χαμηλής ή μέσης πίεσης. Η περιοχή του φάσματος που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα είναι τα 253 °Α. Το βασικότερο μειονέκτημα της χρήσης O_3 /UV και H_2O_2 /UV ή συνδυασμού τους είναι ότι δεν μπορούν να εκμεταλλευτούν την ηλιακή ενέργεια σαν την πηγή της UV ακτινοβολίας, γιατί η απαιτούμενη UV ενέργεια για την φωτόλυση του οξειδωτικού μέσου δεν είναι διαθέσιμη στο ηλιακό φάσμα. Ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα είναι το γεγονός ότι μέχρι πρότινος οι εφαρμογές αυτές δεν ήταν ενδιαφέρουσες λόγω του υψηλού τους κόστους. Προς το παρόν, παρατηρείται μια

αλλαγή εξαιτίας των αυστηρότερων προδιαγραφών που διέπουν πλέον τη διάθεση των υγρών αποβλήτων. Παρακάτω (Σχήμα 3.4) παρουσιάζεται ένα διάγραμμα ενός συστήματος H_2O_2/UV .



Σχήμα 3.4: Σύστημα χημικής οξείδωσης με H_2O_2/UV

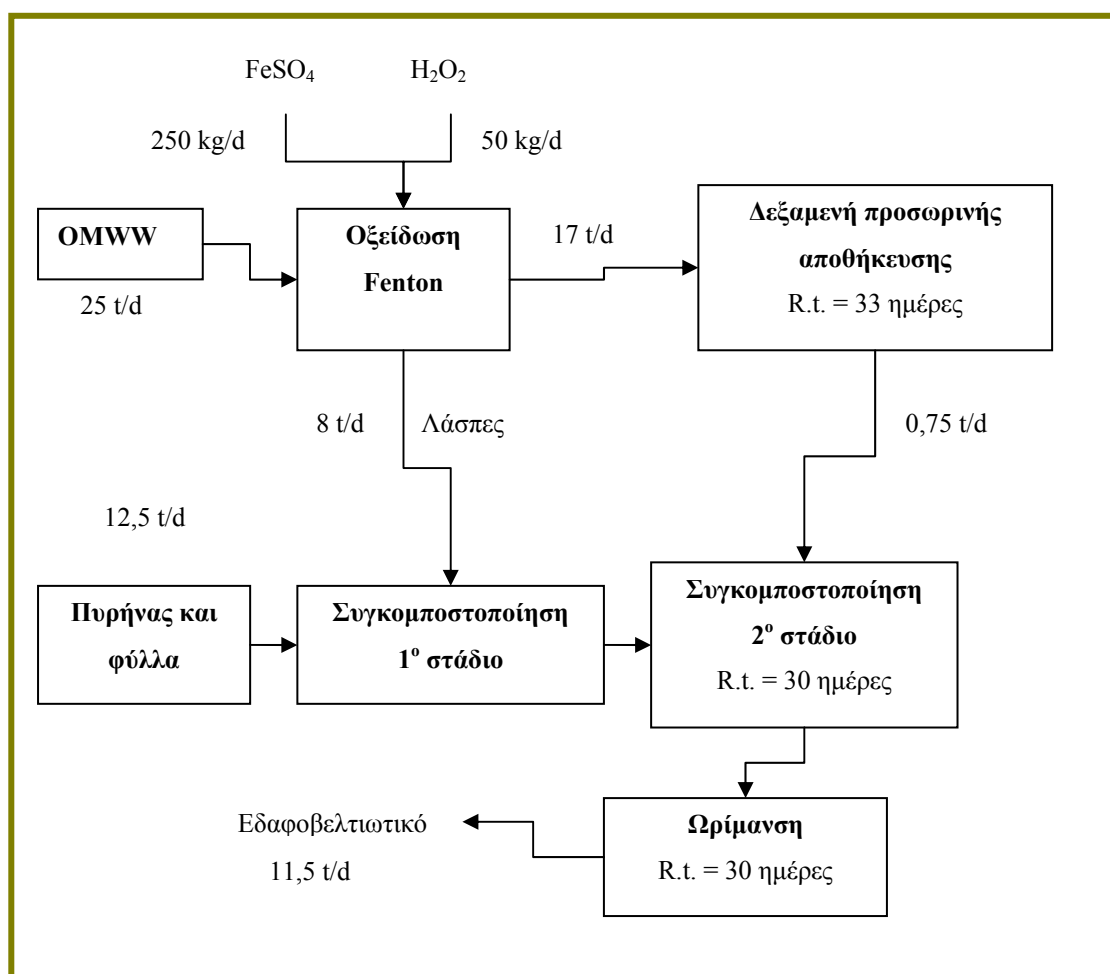
Στην **φωτοκαταλυτική οξείδωση (TiO_2/UV)**, το διοξείδιο του τιτανίου σαν ημιαγωγός απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία και παράγει ιόντα υδροξυλίου. Η χρήση σκόνης τιτανίου με μεγαλύτερη επιφάνεια σε αντίθεση με την ακατέργαστη ορυκτή μορφή του, παράγει καλύτερα αποτελέσματα στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του p-κουμαρικού οξέος (pCa), μιας φαινολικής ένωσης που περιέχεται στα OMWW [102].

Η παλαιότερη μέθοδος οξείδωσης με ελεύθερες ρίζες, την οποία ανακάλυψε ο H.S.H Fenton, συνδυάζει το **υπεροξείδιο του υδρογόνου με άλατα δισθενούς σιδήρου** και συχνά καλείται **αντιδραστήριο Fenton**.

Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η απλότητά της, η αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία των OMWW καθώς και το γεγονός ότι μπορούν να γίνουν ευμετάβλητες αλλαγές στο εκάστοτε σύστημα. Υπολογίζεται ότι

με χρόνους παραμονής 1 με 8 ώρες, και αρχικό οργανικό φορτίο της τάξης των 15g/l, η τελική απομάκρυνση COD είναι 80-90%.

Μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος, συνδυάζει την οξείδωση Fenton και την συγκομποστοποίηση αποβλήτων ελαιοτριβείου. Η μέθοδος που ακολουθείται, παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.5):



Σχήμα 3.5: Οξείδωση Fenton και συγκομποστοποίηση για παραγωγή εδαφοβελτιωτικού [30]

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής, είναι ότι αποτελεί μια ολοκληρωμένη λύση στο πρόβλημα διάθεσης των OMWW, οι περιβαλλοντικές απαιτήσεις καλύπτονται πλήρως, η εγκατάσταση ενός τέτοιου συστήματος είναι απλή και

λειτουργική, έχει εφαρμογή και σε μεμονωμένα ελαιοτριβεία και σε μεγάλες κεντρικές ομάδες, ενώ ταυτόχρονα παράγει ένα εμπορεύσιμο προϊόν που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό [30]. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα παραμένει το υψηλό κόστος του υπεροξειδίου του υδρογόνου, καθιστώντας την μέθοδο αυτή λειτουργικά ακριβότερη από τις συμβατικές βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας [126].

Η οξείδωση των οργανικών συστατικών στην υγρή φάση χρησιμοποιώντας οξυγόνο καλείται **υγρή οξείδωση**. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται κάτω από συνθήκες υψηλή πίεσης (10 – 220 bar) και θερμοκρασίας (120 - 330°C). Συστήματα επεξεργασίας υγρής οξείδωσης με H₂O₂, περιγράφονται σε διάφορες μελέτες. Η υγρή οξείδωση καθίσταται κατάλληλη σαν προ-επεξεργασία στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων, καθώς η βιοαποικοδομησιμότητα των OMWW βελτιώνεται σημαντικά κάτω από τις μετέπειτα αερόβιες συνθήκες που υποβάλλονται [67]. Αυτό οφείλεται στην διάσπαση των οργανικών συστατικών των αποβλήτων σε απλούστερα οργανικά οξέα όπως φορμικά, οξαλικά και οξικά οξέα. Εν τούτοις, τα συστήματα αυτά χρειάζονται σχετικά μεγάλες θερμοκρασίες και πιέσεις. Επιπλέον, η υγρή οξείδωση ενός από τα πιο ανθεκτικά φαινολικά συστατικά, του p-κουμαρικού οξέος, έχει μελετηθεί [106]. Μαζί με την προσπάθεια διάσπασης του οξέος, αναγνωρίστηκαν πολλά από τα ενδιάμεσα προϊόντα που σχηματίστηκαν στη διάρκεια του χρόνου και παρατηρήθηκε η εξέλιξή τους. Με την υπόθεση ότι όλα τα ενδιάμεσα προϊόντα είναι βιοαποικοδομήσιμα, προτάθηκε ο συνδυασμός βιολογικών και χημικών μεθόδων του OMWW. Έπειτα από ένα μικρό διάστημα υγρής οξείδωσης για την μετατροπή των δυσκόλως βιοαποικοδομήσιμων συστατικών σε απλούστερες μορφές, το υγρό απόβλητο υπόκειται σε βιολογική οξείδωση. Αυτή η προσέγγιση, παρουσίασε μεγάλες προοπτικές για την απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της υγρής οξείδωσης, είναι η μεγάλη απαίτηση χρόνου για την επαρκή οξείδωση του οργανικού υλικού. Το μεγάλο λειτουργικό κόστος και η μικρή αξιοπιστία του συστήματος σε συνδυασμό με ισχυρή παραγωγή αέριων ρύπων, προς το παρόν, καθιστά την εφαρμογή της προαναφερθείσας μεθόδου οικολογικά και νομικά δύσκολη.

3.5.3 Προσρόφηση (Adsorption)

Η προσρόφηση είναι μια φυσικοχημική διεργασία κατά την οποία μια ουσία (προσρόφημα) συσσωρεύεται σε μια διεπιφάνεια (προσροφητής ή προσροφητικό υλικό). Εφαρμογές της προσρόφησης αφορούν κυρίως σε επεξεργασία υγρών αποβλήτων (απομάκρυνση οργανικών ρύπων και διαλυμένων οργανικών ουσιών) με χρήση στερεών προσροφητών.

Οι προσροφητές, είναι υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή εκλεκτικότητα και δυναμικότητα. Εμπορικοί προσροφητές που έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί, είναι ο ενεργός άνθρακας ($500 - 1500 \text{ m}^2/\text{g}$), ο λιγνίτης ($200 - 250 \text{ m}^2/\text{g}$), οι προσροφητικές ρητίνες ($400 - 1500 \text{ m}^2/\text{g}$) και η ενεργός αλούμινα (υδροξείδιο του αργιλίου, $300 - 350 \text{ m}^2/\text{g}$).

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με τη βοήθεια της προσρόφησης απαιτεί τα ακόλουθα στάδια:

- Προεπεξεργασία: Η προεπεξεργασία των ΟΜWW μπορεί να αφορά αλλαγές του pH όταν είναι ακατάλληλο για την διεργασία της προσρόφησης. Ένας διαχωρισμός στερεών είναι συνήθως επιθυμητός, καθώς τα αιωρούμενα στερεά τείνουν να φράξουν την κλίνη της προσρόφησης ή τους πόρους του προσροφητικού υλικού
- Προσρόφηση: Για την προσρόφηση, το υγρό απόβλητο τίθεται σε επαφή με το υλικό προσρόφησης. Σημαντική παράμετρος για την πλήρη εκμετάλλευση του προσροφητικού υλικού είναι ο επαρκής χρόνος επαφής ανάμεσα στο υγρό και το υλικό, διότι η ισορροπία απαιτεί πολύ χρόνο, εξαιτίας της βραδείας μοριακής διάχυσης στο εσωτερικό των κόκκων
- Αναγέννηση και διάθεση: Μετά την προσρόφηση, βρίσκονται συμπυκνωμένα τα προσροφημένα πλέον συστατικά του υγρού αποβλήτου, στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Το υλικό αυτό πρέπει να απελευθερωθεί από τις προσροφηθέντες ουσίες και να αναγεννηθεί για την επόμενη χρήση. Το

στάδιο αυτό πραγματοποιείται με την διεργασία της εκρόφησης σε συνδυασμό σε πολλές περιπτώσεις με το στάδιο της έκπλυσης με μια χημική μετατροπή και αντίστοιχα επανενεργοποίηση.

Ο ενεργός άνθρακας είναι από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους προσροφητές κυρίως λόγω της υψηλής προσροφητικής που ικανότητας και της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς του. Παρόλα αυτά, η επαναχρησιμοποίησή του είναι αδύνατη. Λόγω της υψηλής του θερμιδικής αξίας όμως, η αποτέφρωση των υπολειμμάτων ενεργού άνθρακα δεν προκαλεί ιδιαίτερα προβλήματα. Ένα σημαντικό μειονέκτημα όμως που παρουσιάζει η χρήση ενεργού άνθρακα είναι το υψηλό κόστος που απαιτείται και η χαμηλή δυναμικότητα αναγέννησής του. Ο ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης παρουσιάζεται σαν πιο οικονομική λύση, αλλά είναι δύσκολη η απόρριψή του, καθώς έχει αργό ρυθμό καθίζησης και επομένως είναι απαραίτητη η χρήση ακριβών κρικιδωτικών. Ο ενεργός άνθρακας με μορφή κόκκων που προέρχεται από το κάρβουνο, είναι ακριβός στην παραγωγή του καθώς απαιτούνται πολλές διεργασίες οι οποίες θα προσδώσουν στον υλικό το απαραίτητο μέγεθος και την απαιτούμενη σκληρότητα.

Διάφορες μελέτες, παρουσίασαν την εξαγωγή ενεργού άνθρακα από το κουκούτσι του ελαιόκαρπου ή από την ελαιόπαστα που παράγεται στα 2-φασικού τύπου ελαιοτριβεία. Επιπλέον η παραγωγή ενεργού άνθρακα από τα OMWW μετά από εξάτμιση και ξήρανση, επιτευχθεί με την χρήση καυστικού καλίου (KOH), φωσφορικών αλάτων (H_3PO_4) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε υψηλές θερμοκρασίες σε διαφορετικές χρονικές περιόδους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χημική ενεργοποίηση με την χρήση καυστικού καλίου στους $800^\circ C$ απέδωσαν ενεργό άνθρακα με μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερο πορώδες [65]. Μια άλλη αξιολογη μελέτη στηρίχθηκε στην παραγωγή ενεργού άνθρακα από το κουκούτσι του ελαιόκαρπου με την χρήση μίγματος ατμού και αζώτου σε μια προσπάθεια μείωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων και του οργανικού φορτίου (COD) στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ικανοποιητική προσρόφηση φαινολικών ενώσεων στην μεσοπορώδη περιοχή και απομάκρυνση των ολικών οργανικών ενώσεων στη μικροπορώδη περιοχή [88]. Η μέθοδος αυτή παρέχει διπλό

περιβαλλοντικό όφελος, καθότι μειώνει τον όγκο των στερεών αποβλήτων των ελαιοτριβείων, ενώ ταυτόχρονα προσφέρεται σαν μια αρκετά οικονομική λύση για την επεξεργασία τέτοιων βιομηχανικών αποβλήτων.

3.5.4 Ιονταλλαγή (Ion exchange)

Η ιονταλλαγή είναι μια μέθοδος κατά την οποία ιόντα που κατακρατώνται μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων στην επιφάνεια στερεών, ανταλλάσσονται από ιόντα άλλου είδους στο διάλυμα. Αυτή η διαδικασία απέκτησε αυξανόμενη σημασία στο πλαίσιο της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων.

Η ανταλλαγή αυτή απομακρύνει κυρίως βαρέα μέταλλα, αλκαλικά μέταλλα και θειούχα ιόντα. Τα κατιόντα που συνήθως απομακρύνονται με ιονταλλαγή είναι το ασβέστιο, το μαγνήσιο το βάριο και το ράδιο. Τα ανιόντα περιλαμβάνουν τα φθοριούχα, νιτρικά, χουμικά και χρωμικά. Μια άλλη εφαρμογή των ιονταλλακτικών στρωμάτων είναι η προσπάθεια απομάκρυνσης φαινολικών και πολυφαινολικών ενώσεων, ουσιών που κατά επανάληψη έχει τονιστεί ότι περιέχονται στα OMWW.

Η ιονταλλαγή γίνεται με τη χρήση στρωμάτων συνθετικών υλικών, η λειτουργία των οποίων είναι παρόμοια με εκείνη των φίλτρων κοκκώδων υλικών. Στα ιονταλλακτικά στρώματα, που καλούνται ρητίνες λόγω της χημικής σύνθεσής τους (συνήθως μη-διαλυτά πολυμερή του στυρενίου και της διβινυλοβενζόλης), ένα ιόν με το οποίο έχει προκορεστεί η ρητίνη, εναλλάσσεται με το ανεπιθύμητο ιόν του υγρού αποβλήτου. Η λειτουργία των ιονταλλακτικών ρητινών είναι διακοπτόμενη και όταν η ρητίνη δεν έχει τη δυνατότητα περεταίρω ιονταλλαγής (γεγονός που γίνεται αντιληπτό από την ύπαρξη ανεπιθύμητων ιόντων στην έξοδο του στρώματος), γίνεται αναγέννηση. Στην απλούστερη περίπτωση το εξαντλημένο ιονταλλακτικό στρώμα αναγεννάται με τη χρήση περίσσιας του ιόντος προκορεσμού. Η διάρκεια χρήσης ενός ιονταλλακτικού στρώματος μετριέται με τους Όγκους Στρώματος (Bed Volumes - BV) νερού που έχει διέλθει.

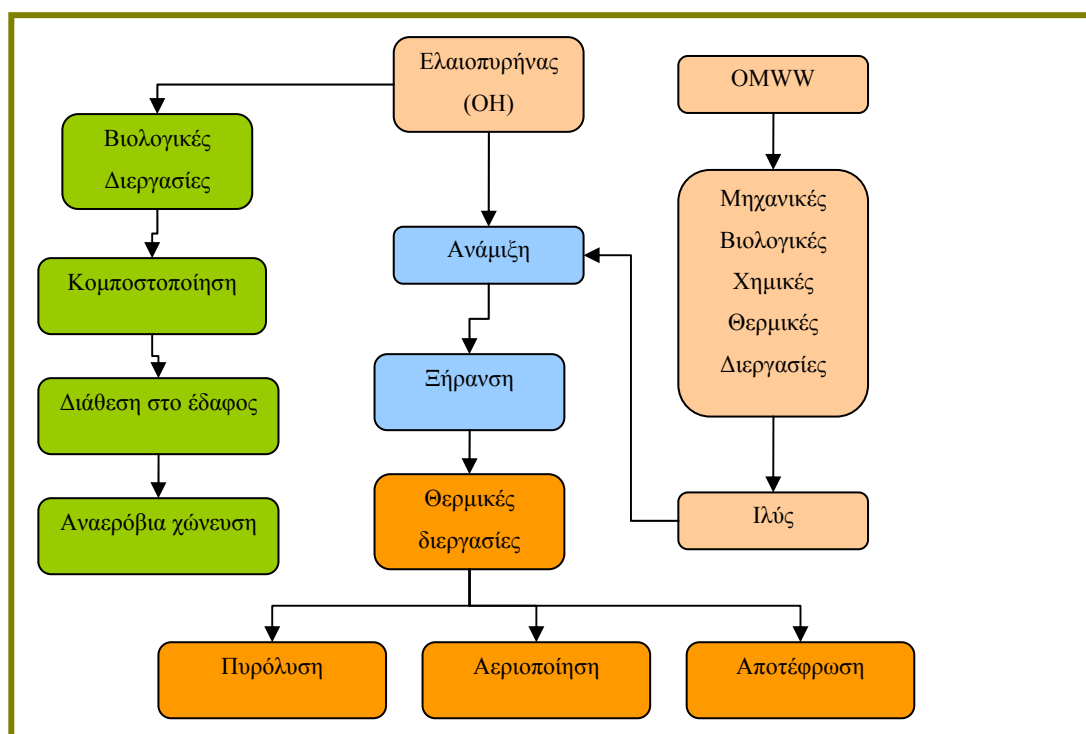
Λίγες είναι οι βιβλιογραφικές αναφορές που αναφέρουν τη χρήση των ιονταλλακτών στην επεξεργασία των OMWW, όπως ο συνδυασμός φυσικών

διεργασιών και ιονταλλακτικών στηλών [62]. Στην πιλοτική αυτή εγκατάσταση μετά από πολλές διαδικασίες φιλτραρίσματος του OMWW χρησιμοποιώντας αρχικά διεργασίες υπερδιήθησης, η διέλευση του υγρού αποβλήτου συνεχιζόταν περνώντας από μια στήλη ιονταλλαγής κατασκευασμένης από πορώδη πολυμερή. Ο τελικός εξαγνισμός του OMWW γίνεται με τη διεργασία της αντίστροφης όσμωσης. Η διάταξη αυτή μετά από αρκετές βελτιστοποιήσεις κατάφερε απομάκρυνση του COD του υγρού αποβλήτου κατά 99% με αρχικό οργανικό φορτίο της τάξης των 90 g/l COD με ταυτόχρονη ανάκτηση σημαντικής ποσότητας πολυφαινολών (για χρήση στη βιομηχανία φαρμάκων) και μιας συμπυκνωμένης πάστας που ενδείκνυται για καύση. Το υγρό που απομένει μετά στο πέρας των διεργασιών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ανακύκλωση (και κατά συνέπεια αραίωση του επόμενου προς επεξεργασία αποβλήτου) ή για αρδευτικούς σκοπούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

4.1 Εισαγωγή στη διαχείριση στερεών αποβλήτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι Μεσογειακές χώρες παράγουν ετησίως μεγάλες ποσότητες στερεών αποβλήτων από την επεξεργασία του ελαιόκαρπου, που προκαλούν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Το υλικό αυτό περιέχει επίσης υψηλό οργανικό και ανόργανο περιεχόμενο το οποίο είναι δύσκολο στη διαχείριση, όπως ακριβώς και τα υγρά απόβλητα από την επεξεργασία των ελιών. Τα στερεά απόβλητα έχουν υψηλό οργανικό φορτίο, πολυφαινόλες που εμποδίζουν τη δραστηριότητα βακτηρίων και μυκήτων καθώς και υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα. Η απόρριψη τους στο περιβάλλον ή η διάθεση τους στο έδαφος χωρίς προηγούμενη επεξεργασία, δεν αποτελεί λύση του προβλήματος, αλλά καθιστά την κατάσταση χειρότερη δεδομένου ότι υπάρχει κίνδυνος μόλυνσης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα. Συνοπτικά οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.1)



Σχήμα 4.1: Διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία στερεών αποβλήτων
ελαιοτριβείων

4.2 Μηχανικές μέθοδοι

4.2.1 Συμπίεση (Compression)

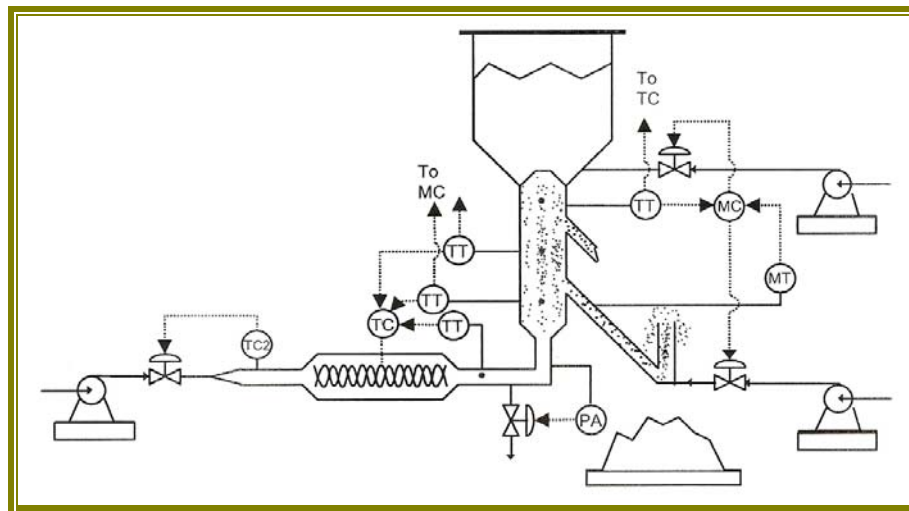
Ο υγρός ελαιοπυρήνας και η στερεά φάση που προέρχεται από τα υγρά απόβλητα, συμπιέζονται μέσω δίσκων (μεταλλικών ή υφασμάτων) για την παραγωγή ξηρού ελαιοπυρήνα ή ξηρών υπολειμμάτων και υγρών αποβλήτων. Τα στερεά απόβλητα καταβυθίζονται σε μια σχάρα. Ειδικά ξέστρα απομακρύνουν το υπόλειμμα από τους δίσκους και το μεταφέρουν σε ειδική χοάνη που καταλήγει στο θάλαμο συμπίεσης, όπου το υλικό υποβάλλεται σε συμπίεση μέσα σε έναν ειδικά διαμορφωμένο σωλήνα και αποβάλλεται σε πλαστικούς ή άλλους περιέκτες [25].

4.2.2 Ξήρανση (Drying)

Ο απλούστερος τρόπος για την ξήρανση των στερεών αποβλήτων είναι η εξάτμιση της υγρής φάσης με διασπορά των αποβλήτων στο έδαφος. Η εφαρμογή της μεθόδου εμφανίζει προβλήματα όπως δυσοσμία και πιθανότητα ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα εάν το έδαφος δεν είναι κατάλληλο και η υγρή φάση κινείται προς τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους. Πρόσφατα, χρησιμοποιήθηκε ένας ξηραντήρας που συνδυάζει ρευστοποιημένη και κινούμενη κλίνη (fluidized/moving bed drier) [45, 46] για την ξήρανση της ελαιοπάστας από 2-φασικά ελαιοτριβεία. Αποτελείται από ένα κύλινδρο (ζώνη ρευστοποιημένης κλίνης) που συνδέεται μέσω μιας κωνικής συσκευής με την κινούμενη κλίνη. Το μικρό αυτό πιλοτικό σύστημα μπορεί να επεξεργαστεί μέχρι και 5kg/h υγρής ελαιοπυρήνας (Σχήμα 4.2). Διενεργήθηκαν πολλά πειράματα σε λειτουργίες συνεχούς και ασυνεχούς ροής, μελετήθηκε η κινητική της ξήρανσης του 2POMW καθώς και η επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου και του ρυθμού ροής του αέρα στον ρυθμό ξήρανσης. Παράλληλα, μελετήθηκε η διεργασία της ξήρανσης, σε έναν συμβατικό ξηραντήρα ρευστοποιημένης κλίνης. Η θερμοκρασία του εισερχόμενου αέρα και στα δύο συστήματα κυμαίνονταν από 70 – 200 ° C και η θερμοκρασία στο εσωτερικό των ξηραντήρων ανάμεσα στους 50 – 150 ° C.

Το κυριότερο πρόβλημα της μεθόδου ήταν ο έλεγχος της κυκλοφορίας της ελαιόπαστας λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του σε υγρασία (μέχρι και 50 – 60 % αρχική υγρασία) και του υψηλού ιξώδους, καθώς και του θερμού αέρα για τη δημιουργία του κατάλληλου μίγματος ροής μέσω της ρευστοποιημένης κλίνης για βέλτιστη ξήρανση. Κρίθηκε λοιπόν αναγκαίο, στο πρωτοποριακό αυτό σύστημα να πραγματοποιηθούν κάποιες βελτιώσεις. Έγινε ανάμιξη υγρού και ξηρού 2POMW και προστέθηκε μια επιπλέον είσοδος αέρα στην κωνική συσκευή που ενώνει τους δύο ξηραντήρες. Τα αποτελέσματα έδειξαν καλύτερη κυκλοφορία του αποβλήτου σε ολόκληρο το σύστημα, καλύτερο έλεγχο της τροφοδοσίας από τη ζώνη κίνησης σε αυτήν της ρευστοποιημένης κλίνης και μικρότερη θερμοκρασιακή λειτουργία των ξηραντήρων (60 ° C).

Παρόλα αυτά, το μεγαλύτερο μειονέκτημα των μεθόδων ξήρανσης, παραμένει η μεγάλη ενεργειακή απαίτηση. Το συγκεκριμένο μειονέκτημα όμως, μπορεί να εξαλειφθεί, αν το προϊόν που παράγεται μετά την ξήρανση, χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας με την διεργασία της καύσης. Από οικονομικής όμως άποψης, οι εγκαταστάσεις ξήρανσης, συνδέονται με μεγάλα λειτουργικά έξοδα καθώς και με μεγάλες αρχικές επενδύσεις για την εγκατάστασή τους. Επιπλέον, για την διασφάλιση μιας λειτουργικής σταθερότητας, απαιτείται κατάλληλα εκπαιδευμένο προσωπικό.



Σχήμα 4.2: Σύστημα fluidized/moving bed drier.

TC: Έλεγχος θερμοκρασίας, MC: Έλεγχος υγρασίας, PA: Αισθητήρας πίεσης, TT: Πομπός θερμοκρασίας



Εικόνα 4.1: Λειτουργία ξήρανσης ελαιοπυρήνα στο πυρηνελαιουργείο 'ΕΛΣΑΠ' στο Ναύπλιο με καυστήρες πετρελίου [21]

4.3 Βιολογικές μέθοδοι

4.3.1 Διάθεση στο έδαφος – Απόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής (Land Filling)

Τα υπολείμματα που δεν μπορεί να ανακυκλωθούν, να κομποστοποιηθούν ή να αξιοποιηθούν ενεργειακά διατίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Με την πάροδο όμως του χρόνου, τα απόβλητα υφίστανται βιολογικούς και χημικούς μετασχηματισμούς με αποτέλεσμα το σχηματισμό βιοαερίου και υγρού αποστράγγισης (στραγγίσματα) που απαιτούν ιδιαίτερο χειρισμό. Συγκεκριμένα, το νερό στράγγισης θα πρέπει να συγκεντρωθεί και να υποβληθεί σε βιολογικό καθαρισμό για να μην ρυπάνει τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, ενώ το αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας [130, 6].

4.3.2 Κομποστοποίηση – Αερόβια βιοεπεξεργασία (Composting)

Σε γενικές γραμμές, κομποστοποίηση, είναι η ελεγχόμενη (ως προς τον αερισμό, την υγρασία, το λόγο C/N, το pH και τη θερμοκρασία) βιοξείδωση ετερογενών υλικών, όπου ετερογενής και κυρίως ετερότροφοι μ/ο (βακτήρια, μύκητες) βιοαποδομούν οργανικές ενώσεις. Τα κύρια προϊόντα της κομποστοποίησης είναι νερό, διοξείδιο του άνθρακα, αλλά κυρίως το κομπόστ (compost) – ένα πλούσιο σε οργανική ύλη υλικό – με υψηλό χουμικό περιεχόμενο. Το κομπόστ χρησιμοποιείται (εφόσον πληρεί τις προβλεπόμενες από τη νομοθεσία προδιαγραφές) ως εδαφοβελτιωτικό (ιδιαίτερα για αμμώδη, αργιλώδη, όξινα, πορώδη και ασβεστώδη εδάφη) ή ως υπόστρωμα για την καλλιέργεια φυτών καθώς και για τη βιο-αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών. Επιπλέον, η αποικοδόμηση της οργανικής ουσίας των αποβλήτων, συνοδεύεται και από μείωση της μάζας των στερεών αποβλήτων κατά 50 – 60 % περίπου [5].

Η προετοιμασία του σωρού των στερεών αποβλήτων και η διαδικασία κομποστοποίησης περιλαμβάνει τα τρία ακόλουθα στάδια:

I. Ανάλυση της πρώτης ύλης, συμπεριλαμβανομένης της υγρασίας και ιδιαίτερα της αναλογίας άνθρακα – αζώτου (C/N).

II. Προετοιμασία του σωρού: Τα στερεά απόβλητα των ελαιοτριβείων περιέχουν μεγάλες ποσότητες υγρασίας που εμποδίζουν το σχηματισμό των σωρών για την κομποστοποίηση. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η προσθήκη ινώδους στερεού υλικού, όπως π.χ. υπολείμματα δέντρων ή πριονίδια προκειμένου να βελτιωθεί η φυσική δομή του σωρού. Η αναλογία θα πρέπει να είναι κατάλληλη ώστε να δημιουργηθεί ικανοποιητικό πορώδες που θα επιτρέψει τον επαρκή αερισμό του σωρού. Παράλληλα, θα πρέπει να δημιουργηθεί η σωστή αναλογία C/N (π.χ. 25-35). Η ανάμιξη των αποβλήτων με ινώδη στερεά υλικά μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη αναλογία C/N και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η προσθήκη N, που μπορεί να προέρχεται από λάσπη αστικών λυμάτων, προκειμένου να δημιουργηθεί ικανοποιητική αναλογία C/N. Τα στερεά απόβλητα μπορεί να περιέχουν σημαντικές ποσότητες αντιμικροβιακών ουσιών, όπως πολυφαινόλες, που εμποδίζουν τη δράση των μικροοργανισμών. Η προσθήκη μικρής ποσότητας ενός υλικού πλούσιου σε μικροοργανισμούς, όπως λάσπη (ιλύς) αστικών λυμάτων ή υλικό από τη θερμόφιλη φάση της κομποστοποίησης, επιταχύνει την έναρξη της κομποστοποίησης, παρέχοντας μικροοργανισμούς για ταχεία επικράτηση και βιολογική δραστηριότητα.

III. Κομποστοποίηση: Ο σωρός θα πρέπει να ανακατεύεται περιοδικά για να διατηρηθούν οι βέλτιστες συνθήκες για αερόβια μικροβιακή δραστηριότητα, δηλ. παροχή οξυγόνου, απομάκρυνση της θερμότητας και του CO₂, της υγρασίας και για την αποφυγή αναερόβιων συνθηκών και κατά συνέπεια δυσοσμίας. Στη θερμόφιλη φάση της κομποστοποίησης, η θερμοκρασία θα πρέπει να ελέγχεται καθημερινά και να διατηρείται μεταξύ 70-80°C. Όταν η θερμοκρασία αρχίζει να μειώνεται, οι σωροί

πρέπει να ανακατεύονται μία φορά την ημέρα προκειμένου να ομογενοποιηθεί το μίγμα και να ενισχυθεί η διαδικασία της αποικοδόμησης. Η βιο-οξειδωτική φάση της κομποστοποίησης θεωρείται ολοκληρωμένη όταν η θερμοκρασία του σωρού γίνει σχεδόν ίδια με αυτή του περιβάλλοντος. Σε αυτή την περίπτωση σταματά το ανακάτεμα του σωρού και το μίγμα αφήνεται να ωριμάσει για περίπου ένα μήνα. Η περιεκτικότητα του σωρού σε υγρασία πρέπει να ελέγχεται καθημερινά κατά τη διάρκεια της βιο-οξειδωτικής φάσης κομποστοποίησης και να διατηρείται μεταξύ 50-60% με την προσθήκη της απαραίτητης ποσότητας νερού, προκειμένου να διατηρηθούν οι αερόβιες συνθήκες και να μεγιστοποιηθεί η αποσύνθεση των οργανικών υλικών.

Το τελικό προϊόν είναι υψηλής ποιότητας και κατάλληλο για γεωργική χρήση ως λίπασμα. Αντιπροσωπεύει ένα είδος ανακύκλωσης των οργανικών και ανόργανων ουσιών που δεν απαιτεί την παρουσία χημικής ή βιολογικής επεξεργασίας. Το κυριότερο πρόβλημα για την εφαρμογή του κομπόστ από τα στερεά απόβλητα των ελαιοτριβείων είναι η παρουσία ανεπιθύμητων οσμών και η δημιουργία νερού στράγγισης που απαιτεί συμπληρωματικό χειρισμό. Η απομάκρυνση των αερίων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης γίνεται με τη χρήση βιοφίλτρων, τα οποία αυξάνουν τη συνολική δαπάνη της τεχνολογικής επεξεργασίας.

Δεδομένου ότι οι λειτουργικές δαπάνες και οι δαπάνες προσωπικού είναι χαμηλές, η διαδικασία αυτή μπορεί να γίνει αποδεκτή από τις μεταποιητικές μονάδες, όμως η οικονομική βιωσιμότητα μιας μονάδας κομποστοποίησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δυνατότητα πώλησης του τελικού προϊόντος. Δεδομένου ότι τα ελαιοτριβεία λειτουργούν εποχικά, περίπου τρεις μήνες ετησίως, θα πρέπει να επιλεγεί μια μέθοδος που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλους τύπους αποβλήτων.

Έχει προταθεί σε πολλές βιβλιογραφικές αναφορές, η ανάμιξη των στερεών ή ρευστοστερεών αποβλήτων των ελαιοτριβείων με άλλα απόβλητα που προέρχονται από άλλες αγροτικές δραστηριότητες (άχυρα από δημητριακά, πριονίδια, φυτικά απόβλητα), για τη παραγωγή οργανικού – μη φυτοτοξικού κομπόστ για την βελτίωση της εδαφικής γονιμότητας και της φυτικής παραγωγής [146].

Μια άλλη μέθοδος, συνιστά την χρήση άχυρων από σιτάρι, OMWW και στερεών αποβλήτων από εγκαταστάσεις ελαιοτριβείων σε ποσοστό 7% και την τοποθέτησή τους σε αεριζόμενους στατικούς σωρούς. Κάθε σωρός είναι εφοδιασμένος με έναν αεροσυμπιεστή, ο οποίος συνδέεται με πλαστικούς διάτρητους σωλήνες αερισμού. Η παροχή αέρα, γίνεται για να ικανοποιήσει τις ανάγκες των αερόβιων μ/ο και για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του σωρού. Στο μείγμα αυτό προστέθηκε ουρία, για την ρύθμιση της αναλογίας άνθρακα – αζώτου (περίπου 35). Έπειτα από την πάροδο δύο μηνών, ο βαθμός την αποσάθρωσης έφτασε το 78%, ο ρυθμός αποσάθρωσης το 37% και ο δείκτης αποσάθρωσης το 0.28%.

Στο τέλος της θερμόφιλης φάσης, παρατηρήθηκε μείωση της ποσότητας της λιγνίνης κατά 70% περίπου. Το τελικό προϊόν βρέθηκε κατάλληλο για χρήση ως λίπασμα, καθώς περιείχε σημαντικές ποσότητες θρεπτικών συστατικών, χωρίς παράλληλα να παρουσιάζει φυτοτοξικά φαινόμενα.

Επιπλέον, η μέθοδος της κομποστοποίησης εφαρμόστηκε και στο στερεό υπόλειμμα που κατακάθεται, έπειτα από της διεργασία της κροκίδωσης – συσσωμάτωσης των OMWW. Το στερεό αυτό υπόλειμμα, αναμίχθηκε με διάφορα στερεά απόβλητα (υπολείμματα βλαστών σταφυλιού, κλαδιά ελαιόδεντρων, άχυρα) και τοποθετήθηκε σε κοντεινερ πολυβυνιλοχλωριδίου (PVC) χωρητικότητας 5 l. Το αποτέλεσμα ήταν μείωση του οργανικού περιεχομένου και της κυτταρίνης καθώς και μείωση της φυτοτοξικότητας που αρχικά είχε παρατηρηθεί. Το υλικό που προκύπτει, αναμιγμένο με άλλα υπολείμματα πλούσια σε λιγνοκυτταρίνη, είναι κατάλληλο για αγροτική χρήση [116].

Οι έρευνες των επιστημών τα τελευταία χρόνια, έχουν επικεντρωθεί και στην κομποστοποίηση των 2POMW που έχουν υποστεί ξήρανση για την ανάπτυξη σκουληκιών και στην μετέπειτα χρήση τους στο έδαφος. Χρησιμοποιώντας υλικά πλούσια σε άζωτο, όπως κοπριά βοοειδών (CM) και ιλύς που προέρχεται από αστικά απόβλητα μετά από αερόβιες (AES) ή αναερόβιες διεργασίες (ANS) και με συνεχή πειράματα για την κατάλληλη ανάμιξη των υλικών αυτών, τα αποτελέσματα ήταν άκρως ενθαρρυντικά. Έπειτα από 35 ημέρες, η καλλιέργεια σκουληκιών ήταν αρκετά καλή, παρατηρήθηκε μείωση του ξηρού βάρους των αποβλήτων κατά 21- 28 % και χαμηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων.

4.3.3 Αναερόβια βιοεπεξεργασία – χώνευση (Anaerobic digestion)

Η αναερόβια χώνευση των στερεών αποβλήτων είναι μια διαδικασία που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη διαχείριση των αποβλήτων και αποτελεί μια ευρέως εφαρμοσμένη τεχνολογία [109]. Μια τεχνολογική λύση είναι η ρύθμιση της υδατοπεριεκτικότητας των αποβλήτων σε 90% τουλάχιστον (υγρή ζύμωση) και η επεξεργασία τους σε μικτό βιολογικό αντιδραστήρα (που χρησιμοποιείται επίσης και για τα υγρά απόβλητα) ή η εισαγωγή σε αντιδραστήρα όπως είναι (ξηρή ζύμωση). Μια άλλη λύση είναι η επεξεργασία των αποβλήτων, με περιεκτικότητα νερού 60–70%, σε βιοαντιδραστήρα σταθερής κλίνης (Εικόνα 4.2). Το ποσοστό των στερεών στο μείγμα και η θερμοκρασία στην διάρκεια της διεργασίας, ποικίλουν ανάλογα με το σχεδιασμό της μονάδας, τη σύνθεση του υλικού, καθώς και από άλλους παράγοντες.

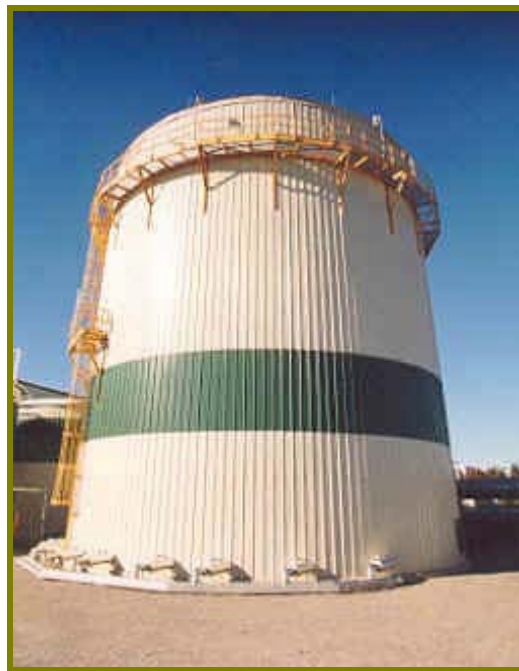
Το πρώτο στάδιο στην αναερόβια επεξεργασία είναι η οξίνιση, όπου λαμβάνει χώρα υδρόλυση των οργανικών ουσιών. Το δεύτερο στάδιο που είναι αυστηρά αναερόβιο είναι ο σχηματισμός του μεθανίου. Υπάρχουν διαφορετικές τεχνολογικές προσεγγίσεις: τα δύο στάδια μπορεί να πραγματοποιηθούν σε έναν αντιδραστήρα (διαδικασία ενός σταδίου, one step process) ή σε δύο χωριστούς αντιδραστήρες (διαδικασία δύο σταδίων, two step process). Ποσοστό 40–50% περίπου της οργανικής ουσίας μετατρέπεται σε βιοαέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Το κύριο μειονέκτημα είναι η παραγωγή λάσπης (ιλύος) χαμηλής αξίας [61].

Η ζύμωση στερεών υποπροϊόντων (solid state fermentation) είναι μια επεξεργασία κατά την οποία ο ελαιοπυρήνας χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη διάφορων μικροοργανισμών (μύκητες, ζύμες και βακτήρια). Δυστυχώς, η αναερόβια επεξεργασία δεν είναι η καταλληλότερη μέθοδος για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή περιεκτικότητα νερού των στερεών αποβλήτων που προκαλεί προβλήματα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, ιδιαίτερα προβλήματα αποφράξεων. Ένας άλλος λόγος είναι το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την έναρξη της διαδικασίας (starting-up time),

ιδιαίτερα μετά από μια μεγάλη περίοδο παύσης λειτουργίας της μονάδας. Εδώ εισέρχεται και το πρόβλημα της εποχικότητας, σε ότι αφορά την παραγωγή στερεών αποβλήτων από ελαιοτριβεία. Επιπλέον, η μέθοδος απαιτεί περαιτέρω προεπεξεργασία, όπως προσθήκη ύδατος, που οδηγεί σε αύξηση των λειτουργικών δαπανών. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι η (μέχρι σήμερα) περιορισμένη επιβεβαίωση της αξιοπιστίας της τεχνολογίας αυτής, δεδομένης της μεταβλητότητας της σύνθεσης της πρώτης ύλης. Τα κύρια όμως πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι:

- Η μικρότερη απαίτηση σε χώρο σε σχέση με την κομποστοποίηση (30 – 50% μικρότερη από τα ανοικτά συστήματα κομποστοποίησης)
- Η παραγωγή ενέργειας από το βιοαέριο
- Η μη δημιουργία στραγγισμάτων
- Το ότι το βιοαέριο συλλέγεται σχεδόν στο σύνολό του (συμβολή στον περιορισμό του φαινόμενου του θερμοκηπίου)
- Παρέχεται η δυνατότητα συνδιαχείρισης με ιλύ από βιολογικούς καθαρισμούς αστικών λυμάτων
- Η παραγόμενη χωνεμένη ιλύς μπορεί να μετατραπεί, με αερόβια επεξεργασία, με κομποστ

. Η εμπειρία από το παρελθόν δείχνει ότι η αναερόβια ζύμωση/χώνευση είναι μη οικονομικά συμφέρουσα μέθοδος επεξεργασίας. Όμως, οι συνεχιζόμενες έρευνες και οι εμπειρίες, υποδικνύουν ότι η αναερόβια βιοεπεξεργασία, έχει θετική προοπτική.



Εικόνα 4.2: Αναερόβια δεξαμενή χώνευσης στερεών αποβλήτων για παραγωγή ενέργειας

4.4 Θερμικές μέθοδοι

Η θερμική επεξεργασία των στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων, χρησιμοποιείται για την ελάττωση του όγκου τους και για την παραγωγή ενέργειας. Κατά τη θερμική επεξεργασία, λαμβάνει χώρα μετατροπή των στερεών αποβλήτων σε αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα, που συνοδεύεται από έκλυση ενέργειας (θερμότητας). Διακρίνονται τρία είδη θερμικής επεξεργασίας:

- 1) Πυρόλυση, όπου είναι η θερμική επεξεργασία με πλήρη απουσία οξυγόνου
- 2) Καύση με α) στοιχειομετρική ποσότητα οξυγόνου ή β) με περίσσεια οξυγόνου
- 3) Αεριοποίηση, όπου γίνεται η μετατροπή των στερεών αποβλήτων σε αέριο και είναι η καύση με ποσότητα οξυγόνου χαμηλότερη της στοιχειομετρικής. Κατά τη διεργασία αυτή, παράγεται καύσιμο αέριο που περιέχει CO, H₂ και υδρογονάνθρακες.

Το κατά πόσον η ανάκτηση ενέργειας με θερμικές μεθόδους είναι συμφέρουσα ή όχι, εξαρτάται από τις σχετικές αναγκαίες δαπάνες και από τις εναλλακτικές επιλογές για επεξεργασία.

Υπολογισμός θερμογόνου δύναμης

Ένας σημαντικός όρος που χρησιμοποιείται συχνά στις θερμικές διεργασίες είναι η θερμογόνος δύναμη του εκάστοτε καυσίμου, η οποία ορίζεται ως το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται, όταν το καύσιμο καίγεται πλήρως σε μια διεργασία σταθεροποιημένης ροής και τα προϊόντα επιστρέφουν στην κατάσταση των αντιδρώντων. Με άλλα λόγια, η τιμή της θερμοαντικής αξίας ενός καυσίμου ισούται με την απόλυτη τιμή της ενθαλπίας καύσης του καυσίμου.

Η τιμή της αξίας αυτής εξαρτάται από την κατάσταση που βρίσκεται το H₂O στα προϊόντα. Η τιμή της ονομάζεται ανώτερη θερμογόνος δύναμη (High/Gross Heating Value, HHV) όταν το H₂O των προϊόντων βρίσκεται στην υγρή φάση και

κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Low/Net Heating Value, LHV) όταν το H₂O των προϊόντων βρίσκεται σε μορφή ατμού [7].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι HHV και LHV διφασικού και τριφασικού ελαιοπυρήνα, σύμφωνα με διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές.

Ο υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης των στερεών αποβλήτων των ελαιοτριβείων που παρουσιάστηκε στον πίνακα, γίνονται μέσω εργαστηριακών πειραμάτων. Για την μετάβαση από την HHV στην LHV αφαιρείται από την HHV, η λανθάνουσα θερμότητα του H₂O. Εάν είναι γνωστή η ακριβής σύσταση του καυσίμου, τότε η ενθαλπία καύσης του μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας δεδομένα ενθαλπίας σχηματισμού. Για τα καύσιμα όμως που παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην σύστασή τους, όπως για παράδειγμα στη περίπτωση του ελαιοπυρήνα, είναι πιο πρακτικό να υπολογίζεται η ενθαλπία καύσης τους πειραματικά με την άμεση καύση τους μέσα σε ένα θερμιδομετρικό δοχείο (Bomb calorimeter) σταθερού όγκου, ή σε μια συσκευή σταθεροποιημένης ροής (Πίνακας 4.1).

Στερεό απόβλητο	High Heating Value (HHV) (MJ/kg)	Low Heating Value (LHV) (MJ/kg)	Βιβλιογραφία
	21.2		[47]
Ελαιοπυρήνα	16.4		[142]
	19.13		[20]
Αποξηραμένη		18	[63]
διφασική ελαιοπυρήνα	17.8	15.58	[66]
	17.7	16.2	[117]
Αποξηραμένη	17.5 ± 0.4	16.5 ± 0.4	[108]
ελαιοπυρήνα	21.36	19.64	[111]
Υγρή ελαιοπυρήνα (2- φασικά ελαιουργία)	20.62	18.96	[111]

Στερεό απόβλητο	High Heating Value (HHV) (MJ/kg)	Low Heating Value (LHV) (MJ/kg)	Βιβλιογραφία
Υγρή ελαιοπυρήνα (2- φασικά ελαιουργία)	21.59 19		[100] [75]
Αποξηραμένη ελαιοπυρήνα		17.5	[134]
Κοκκοποιημένη ελαιοπυρήνα	22.14		[40]
Ελαιοπυρήνα	19.5 – 25.5		[103]

**Πίνακας 4.1: Πειραματικός υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων
όπως παρουσιάζεται στην βιβλιογραφία**

Όμως για τον υπολογισμό της HHV μπορεί να γίνει χρήση εμπειρικών ή ημιεμπειρικών εξισώσεων όπως:

$$\text{HHV (kJ/kg)} = 327,9C + 1608,2 H - 24,2 N - 152,3 O + 92,6 S \quad [150]$$

$$\text{HHV (MJ.kg)} = [33.5 C + 142.3 (H) - 15.4 (O) - 14.5 (N)] \times 10^{-2} \quad [75]$$

Μια προσεκτικότερη πρακτική είναι να χρησιμοποιούμε περισσότερες από μια εξισώσεις και να εξάγουμε ένα μέσο όρο. Στην συνέχεια (Πίνακας 4.2) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τον υπολογισμό της HHV με βάση τις δυο παραπάνω εξισώσεις και ο μέσος όρος που προκύπτει από αυτές.

Στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού)	[66]	[111]	[117]	[35]	[47]	[142]
Υγρή ελαιοπυρήνα (2-φασικά ελαιουργία)				Ελαιοπυρήνας		
Άζωτο (N)	4.48	0.06	0.8	1	1.36	1.4
Άνθρακας (C)	47.16	52.27	50	51.1	50.7	49.08
Υδρογόνο (H)	5.62	7.485	6.5	6.6	5.89	5.59
Οξυγόνο (O)	35.41	40.097	38.1	36.3	36.97	44.19
Θείο (S)	0.17	< 0.1	-	0.1	0.3	-
HHV σε MJ/kg (Εξίσωση Dermibas)	17.27	20.49	22.98	20.29	19.47	17.38
HHV σε MJ/kg (Εξίσωση Wilson)	19.02	24.05	21.54	21.31	20.46	18.32
Μέσος όρος	18.145	21.015	23.515	20.8	19.965	17.85

Πίνακας 4.2: Στοιχειακή ανάλυση των στερεών αποβλήτων και υπολογισμός της HHV βάση
εμπειρικών εξισώσεων

4.4.1 Πυρόλυση (Pyrolysis)

Η μέθοδος της πυρόλυσης, είναι ουσιαστικά η θερμική διάσπαση σε πλήρη απουσία οξυγόνου ενός σύνθετου οργανικού υλικού (χημικής ένωσης) σε επί μέρους πτητικά μέρη. Περιλαμβάνει τη θέρμανση απουσία οξυγόνου ή την καύση με περιορισμένη παροχή οξυγόνου και οδηγεί στην παραγωγή ενός αέριου μίγματος υδρογονανθράκων, ενός στερεού υπολείμματος μεγάλης περιεκτικότητας σε άνθρακα και ενός ελαιώδους υγρού. Αυτή η διαδικασία αν και εφαρμόζεται σπάνια, τα απόβλητα με υψηλή θερμιδική αξία που μπορούν να απελευθερώσουν μεγάλο ποσό θερμότητας είναι τα πιο κατάλληλα για αυτήν την μέθοδο.

Σε αντίθεση με τις διεργασίες της καύσης ή της αεριοποίησης που είναι ιδιαίτερα εξώθερμες, η πυρόλυση είναι ενδόθερμη διεργασία και απαιτεί εξωτερική πηγή θερμότητας. Για αυτό το λόγο πολλές φορές αναφέρεται στη βιβλιογραφία και ως καταστρεπτική απόσταξη (destructive distillation).

Πρακτικά δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί περιβάλλον πλήρους απουσίας οξυγόνου. Στην πραγματικότητα τα πυρολυτικά συστήματα λειτουργούν με ποσότητα οξυγόνου μικρότερη της στοιχειομετρικής. Επομένως η οξείδωση είναι αναπόφευκτη. Τα υποπροϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι:

- **Αέρια:** Αποτελούνται κυρίως από υδρογόνο, μεθάνιο, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια. Τα αέρια αυτά είναι καύσιμα και ουσιαστικά δεν περιέχουν οξείδια του αζώτου.
- **Στερεά:** Αποτελείται από ένα μη οργανικό μέρος και ένα οργανικό ποσοστό, το οποίο στη συνέχεια προορίζεται για καύσιμο ή για να μετατραπεί σε ενεργό άνθρακα. Στην πράξη όμως, καθώς η διαδικασία διαχωρισμού των δύο αυτών ποσοστών είναι σύνθετη και πολυδάπανη, το ελαιώδες υπόλειμμα οδηγείται συνήθως για διάθεση.

Υγρά: Αποτελείται από καροξυλικά οξέα, κετόνες, αλκοόλες καθώς και σύνθετους οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες. Είναι ένα ελαιώδες προϊόν, με υψηλό ιξώδες και πυκνότητα όπου με κατάλληλη επεξεργασία (απαλλαγή από θειούχα και χλωριούχα διαβρωτικά προϊόντα) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συνθετικό καύσιμο.

Το συνθετικό αέριο εκτός από τη χρήση του για παραγωγή ενέργειας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία μίας σειράς προϊόντων όπως καύσιμα, λιπαντικά πίσσας, χημικές ουσίες και βιομηχανικά αέρια. Η πυρόλυση εφαρμόζεται με επιτυχία στο ξύλο, στην κυτταρίνη, στην αποξηραμένη λάσπη (ιλύς), στα απόβλητα φρούτων και λαχανικών με περιεκτικότητα νερού περίπου 5%. Επιπλέον μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή ατμού ή ως βασικό χημικό αντιδραστήριο.

Ο τύπος κλιβάνου που συνήθως χρησιμοποιείται, είναι ο κατακόρυφος (Vertical Shaft), στον οποίο η πτώση ύλη εισάγεται από την κατακόρυφη και κατακάθεται λόγω βαρύτητας. Τα αέρια από την πυρόλυση συγκεντρώνονται στην κορυφή του φούρνου και απάγονται με σωλήνα προς το αεριοφυλάκιο, αφού προηγουμένως περάσουν από οξέα και αλκάλια (Acid and Caustic Scrubbers) για να απαλλαγούν από ανεπιθύμητες προσμίξεις. Τα υγρά και στερεά καύσιμα συλλέγονται στον πυθμένα του κλιβάνου. Αυτός ο τύπος κλιβάνου, εμφανίζεται να είναι και ο οικονομικότερος. Υπάρχουν όμως και άλλοι τύποι κλιβάνου, οι οποίου παρουσιάζουν μεγάλες προοπτικές εξέλιξης, όπως οι κλίβανοι περιστροφικού τυμπάνου και οι κλίβανοι ρευστοποιημένης κλίνης. Σε γενικές γραμμές, η χρήση της πυρόλυσης για την επεξεργασία των στερεών αποβλήτων από ελαιοτριβεία είναι μια σχετικά νέα θερμική διεργασία.

Έχει όμως προταθεί μια διαδικασία για την διαχείριση της 2-φασικής ελαιοπυρήνας μέσα από συνδυασμό διαφορετικών σταδίων [44]. Στο πρώτο στάδιο της επεξεργασίας, το στερεό μέρος της ελαιοπυρήνας που προέρχεται από το κουκούτσι του ελαιόκαρπου διαχωρίζεται. Το παραγόμενο προϊόν (πούπλα) που είναι πλέον απαλλαγμένο από τα ξυλώδη συστατικά του ελαιόκαρπου υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία για την εξαγωγή υπολειμμάτων ελαίου. Τα ξυλώδη συστατικά που έχουν πλέον αφαιρεθεί, εισέρχονται σε φούρνο θερμοκρασίας 550 °C για 20 λεπτά. Η διεργασία της πυρόλυσης ακολουθείται από αυτήν της αεριοποίησης, όπου το προϊόν της πυρόλυσης παρουσία ατμού και θερμοκρασιών που κυμαίνονται από 850 – 1000 °C, παράγει αέρια υποπροϊόντα που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την ξήρανση της πούλπας.

Έχει μελετηθεί επίσης η θερμική διάσπαση του ελαιοπυρήνα μέσω πυρόλυσης σε τρεις διαφορετικούς θερμοκρασιακούς ρυθμούς (10, 20 και 50 °C/min). Τα αποτελέσματα έδειξαν αύξηση της θερμοκρασιακής διάσπασης του προϊόντος όσο μεγαλύτερος ήταν και ο θερμοκρασιακός ρυθμός της πυρόλυσης [89]. Τα αέρια που παράγονται μετά από πυρόλυση του ελαιοπυρήνα, αποτελούνται από μίγμα CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₄ και C₂H₆. Τα προϊόντα της πυρόλυσης με τη μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη είναι τα υγρά [54].

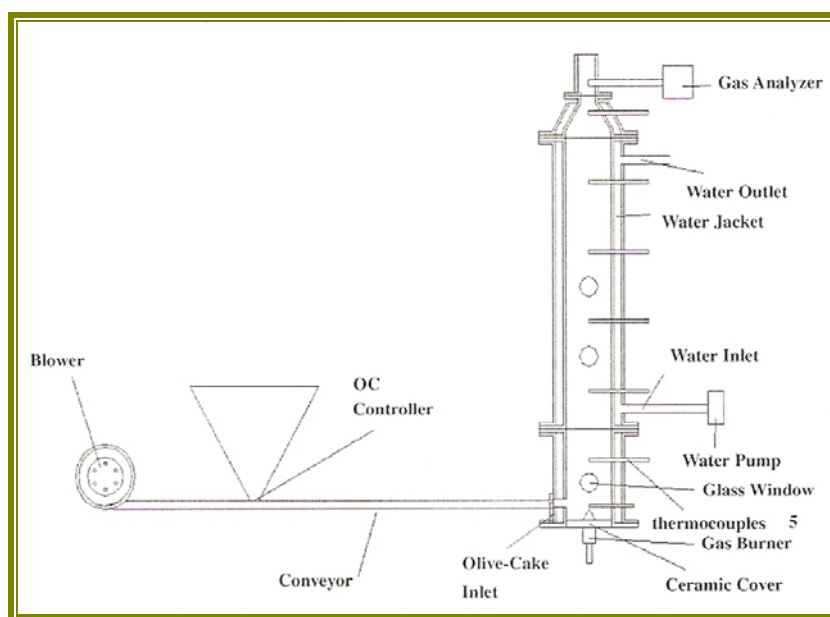
Η ποσότητα των υγρών υποπροϊόντων που παράγονται από την αργή πυρόλυση των στερεών υπολειμμάτων ελαιοτριβείων είναι σαφώς μεγαλύτερη όταν η καύση γίνεται σε περιβάλλον που περιέχει ατμό και άζωτο από ότι αυτήν σε στατική ατμόσφαιρα.

Πειράματα πυρόλυσης ελαιοπυρήνα, έχουν διεξαχθεί, για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, στην σύσταση των προϊόντων που παράγονται μετά το τέλος της διεργασίας [142]. Τα δείγματα θερμαίνονται στους 400, 500, 550 και 700 °C, με σταθερό θερμοκρασιακό ρυθμό 300 °C/min σε σωληνωτό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων συνοψίζονται ως εξής:

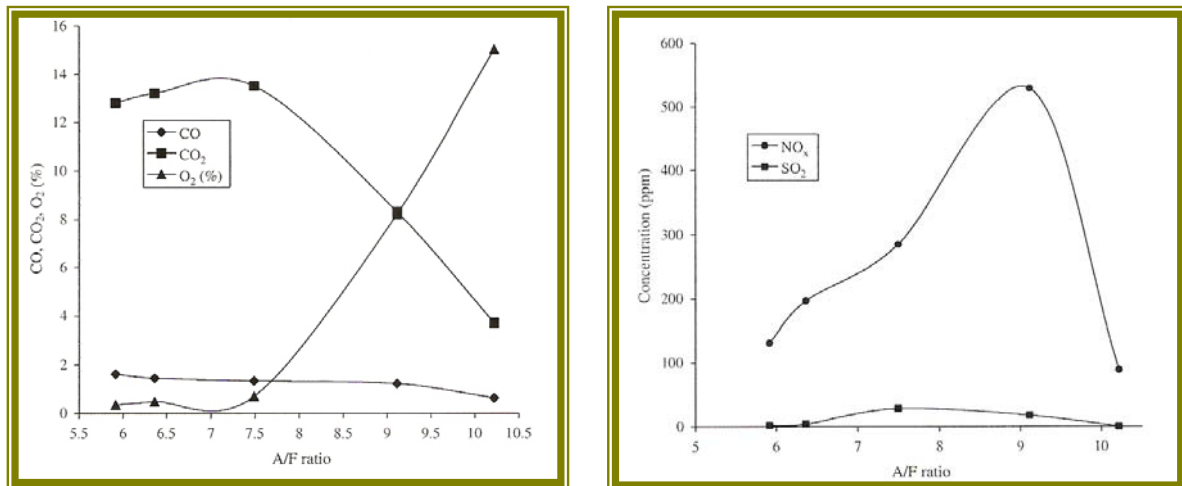
- Η χημική σύνθεση και η θερμοκρασία, είναι σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν την θερμική συμπεριφορά της ελαιοπυρήνας. Με αύξηση του περιεχόμενου της βιομάζας σε ημικυτταρίνη και κυτταρίνη, αυξάνεται η παραγωγή πτητικών. Ωστόσο, αυξάνοντας το περιεχόμενό της σε λιγνίνη, αυξάνεται παράλληλα και η ποσότητα των στερεών υπολειμμάτων.
- Η θερμική διάσπαση του ελαιοπυρήνα αρχίζει στους 220°C. Η ημικυτταρίνη αρχίζει να διασπάται στους 220 °C και έπειτα, η κύρια παραγωγή πτητικών αρχίζει στους 250 – 350 °C μέχρι και τους 500 °C. Μετά από αυτό το σημείο, μια μικρή επιπλέον ελάττωση του βάρους λαμβάνει χώρα μέχρι τους 720 °C. Συμπερασματικά, αναφέρεται η θερμοκρασία των 500 °C, σαν την καταλληλότερη για την παραγωγή πτητικών
- Η θερμοκρασία των 500 – 550 °C είναι η βέλτιστη για την παραγωγή αλειφατικών ενώσεων
- Με αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης, μεγαλώνει η περιεκτικότητα σε H₂ και CO, ενώ παρατηρείται ελάττωση της παραγωγής CO₂ σε ότι αφορά την σύνθεση του παραγόμενου αερίου, το οποίο αποτελείται και από CH₄,
- C₂H₄ και C₂H₆ σε μικρότερες ποσότητες. Στους 700 °C, το υδρογόνο καταλαμβάνει το 1/3 του παραγόμενου αερίου.

- Το πτητικό περιεχόμενο του στερεού υπολείμματος μειώνεται συνεχώς, με παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας. Η σύνθεση του στερεού υπολείμματος εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες της πυρόλυσης και η κατανομή του προϊόντος σε υψηλές θερμοκρασίες, επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά του στερεού.

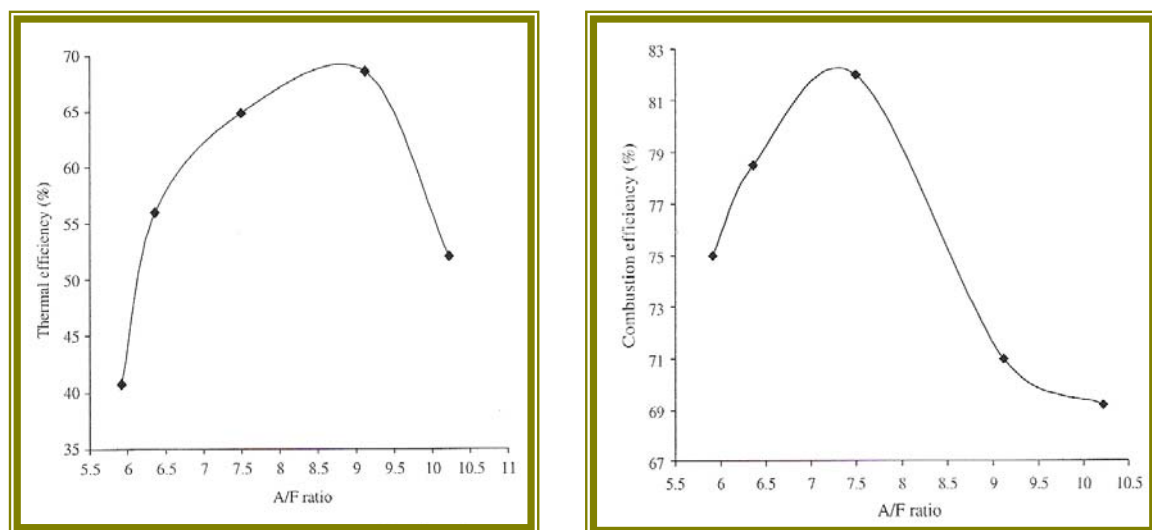
Ελαιοπυρήνα η οποία αρχικά περιείχε 30% υγρασία και έπειτα από φυσική ξήρανση (7% υγρασία) κοκκοποιήθηκε μηχανικά, αποτεφρώθηκε σε μια πιλοτική μονάδα καύσης, που αποτελείται από σωληνωτό οριζόντιο θάλαμο καύσης και παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.3) [39]. Μελετήθηκε η θερμική απόδοση και απόδοση καύσης σε σχέση με την αναλογία αέρα/τροφοδοσίας (A/F ratio). Επιπλέον, έγινε ανάλυση των αέριων ρύπων που παράγονται, καθώς και η συσχέτισή τους με την αναλογία A/F. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι η ελαιοπυρήνα, αποτελεί μια ελκυστική εναλλακτική λύση για παραγωγή ενέργειας, διότι η θερμική απόδοση είναι σχετικά ικανοποιητική καθώς και η απόδοση της καύσης σε συνδυασμό με τους παραγόμενους αέριους ρύπους. Στα σχήματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ομάδας πειραμάτων (Σχήμα 4.4, 4.5).



Σχήμα 4.3: Πειραματική διάταξη καύσης κοκκοποιημένης ελαιοπυρήνας



Σχήμα 4.4: Επίδραση του λόγου A/F στη συγκέντρωση αέριων ρύπων



Σχήμα 4.5: Επίδραση του λόγου A/F στη θερμική απόδοση και απόδοση καύσης

Οι μελέτες που έχουν κατά καιρούς εκπονηθεί, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία στην εστία καύσης, καθώς και το ποσοστό υγρασίας και η χημική σύσταση του ελαιοπυρήνα, παίζουν το σημαντικότερο ρόλο στην διεργασία της πυρόλυσης, επηρεάζοντας παράλληλα και την σύνθεση των υποπροϊόντων που παράγονται.

Παράμετροι οι οποίοι επίσης πρέπει να ελέγχονται κατά τη διεργασία της πυρόλυσης είναι:

- Η ροή αέρα και ατμού
- Η τροφοδοσία και κατανομή του αέρα στον λέβητα
- Η τροφοδοσία χημικών για το σύστημα καθαρισμού
- Η πίεση των ατμών και των αερίων

Με τη μέθοδο της πυρόλυσης επιτυγχάνεται ελάττωση του όγκου και του βάρους του διατιθέμενου ελαιοπυρήνα, παραγωγή καύσιμης ύλης αλλά και μετατροπή αυτών σε τελικά προϊόντα που διατιθέμενα σωστά δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Όμως η τεχνική της πυρόλυσης είναι μια σχετικά νέα, αρκετά υποσχόμενη μέθοδος που όμως από τεχνολογικής απόψεως έχει ακόμα σημαντικά μειονεκτήματα. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικά από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα της πυρόλυσης.

Πλεονεκτήματα πυρόλυσης

- Η θερμοκρασία διάσπασης είναι χαμηλότερη από αυτήν που απαιτείται σε συστήματα καύσης. Συνεπώς, η ενεργειακή καταπόνηση της όλης εγκατάστασης είναι μικρότερη
- Το παραγόμενο αέριο μπορεί να αξιοποιηθεί σε άλλη εστία ή σε άλλο χώρο εκτός του πυρολυτικού αντιδραστήρα
- Από την καύση του αερίου της πυρόλυσης δεν παράγεται τέφρα και ο καθαρισμός των απαερίων είναι ευκολότερος
- Η τέφρα που παράγεται κατά την πυρόλυση, έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα από αυτήν της καύσης

- Με κατάλληλο σχεδιασμό της εγκατάστασης, μπορεί να παραχθεί και κατά συνέπεια να πωληθεί, ηλεκτρική ενέργεια
- Η διάσπαση γίνεται σε αναγωγική ατμόσφαιρα και όχι σε οξειδωτική όπως γίνεται στην καύση
- Υπάρχει μεγαλύτερη ελαχιστοποίηση του αρχικού όγκου του ελαιοπυρήνα σε σχέση με την καύση

Μειονεκτήματα πυρόλυσης

- Απαιτείται υψηλή τεχνολογία και τεχνογνωσία
- Το κόστος της επένδυσης για μια εγκατάσταση πυρόλυσης είναι πολύ μεγάλο
- Η παραγωγή του ελαιοπυρήνα είναι εποχιακή. Αυτό έχει σαν συνέπεια την διακοπόμενη λειτουργία μιας εγκατάστασης πυρόλυσης με εμφανή οικονομικό κόστος
- Οι εγκαταστάσεις καθαρισμού των υποπροϊόντων της πυρόλυσης απαιτούν πολύ μεγάλο κόστος
- Η συνεχής χρησιμοποίηση βοηθητικού καυσίμου για να γίνει η πυρόλυση δρα σαν ανασταλτικός παράγοντας
- Τα παράγωγα της πυρόλυσης που δεν μπορούν να εκμεταλλευτούν ξανά, σε καμία περίπτωση δεν μπορούν να διατεθούν στο περιβάλλον όπως έχουν

4.4.2 Καύση/Αποτέφρωση (Incineration)

Είναι η πιο γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος. Περιλαμβάνει μια σειρά οξειδωτικών αντιδράσεων σε τρεις φάσεις οι οποίες εναλλάσσονται καθώς αυξάνει η θερμοκρασία. Οι φάσεις αυτές αποτελούνται από την ξήρανση, την καύση των αερίων και την καύση των στερεών.

Αυτή η διεργασία εφαρμόζεται με χρήση ελαιοπυρήνα από διφασικά και τριφασικά ελαιοτριβεία, καθώς και πυρηνόξυλου. Αντιθέτως, η χρήση κατσίγαρου είναι πιο σπάνια. Τα απόβλητα μπορεί να καούν σε ελεγχόμενες εγκαταστάσεις αποτέφρωσης αποβλήτων ή σε λιγότερο ελεγχόμενους φούρνους καύσης.

Ανάλογα δε και με τον τύπο της εστίας καύσης, διακρίνονται και οι παρακάτω τεχνολογίες θερμικής επεξεργασίας:

- Εστία τύπου εσχάρας
- Εστία τύπου ρευστοποιημένης κλίνης (η καύσιμη ύλη, καίγεται σε μια κλίνη από αδρανές υλικό)
- Περιστρεφόμενου κλιβάνου (ο κύλινδρος είναι οριζόντιος και περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του καθώς το υλικό αναδεύεται, καίγεται και οδηγείται στο άλλο άκρο με την κατάλληλη κλίση)

Τα απόβλητα χρησιμοποιούνται ως καύσιμο υλικό, από το οποίο μπορεί να ανακτηθεί θερμότητα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Έτσι, από 1 τόνο επεξεργασμένων αποβλήτων ελιών μπορεί να παραχθούν 465kWh [6].

Τα προϊόντα της διαδικασίας καύσης είναι:

- Απεάερια
- Ανόργανη τέφρα
- Υγρά απόβλητα
- Θερμότητα

Τα απαέρια μαζί με υδρατμούς, μετά τον καθαρισμό τους είναι κατάλληλα για διάθεση στην ατμόσφαιρα. Η τέφρα που απομένει μετά την επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία ως πηγή ανόργανων αλάτων, μια πρακτική που δεν επιτρέπεται σε όλα τα κράτη μέλη της ΕΕ. Επιπλέον χρησιμοποιείται ως αδρανές υλικό για δομικές χρήσεις ή καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής. Τα υγρά απόβλητα που παράγονται, είναι ουσιαστικά το αποτέλεσμα των διαδικασιών σβέσης της τέφρας και ψύξης των αερίων. Τέλος, η θερμότητα που παράγεται, δύναται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ατμού ή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η μέθοδος της αποτέφρωσης υπόκειται σε αυστηρή περιβαλλοντική νομοθεσία. Η Οδηγία 2000/76 για την αποτέφρωση των αποβλήτων τέθηκε σε ισχύ για να εμποδίσει ή να περιορίσει όσο το δυνατό περισσότερο τις αρνητικές συνέπειες στο περιβάλλον, με έμφαση στη ρύπανση του αέρα, του εδάφους, των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, με τους επακόλουθους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. Ο στόχος αυτός θα επιτευχθεί με τη θέσπιση οριακών τιμών εκπομπής για τις εγκαταστάσεις αποτέφρωσης και συν-αποτέφρωσης (co-incineration/co-firing) αποβλήτων εντός της Κοινότητας και επίσης μέσω της εφαρμογής της Οδηγίας 75/442/ΕΟΚ που καλύπτει τις εγκαταστάσεις αποτέφρωσης και συν-αποτέφρωσης [15]. Τα περισσότερα απόβλητα των βιομηχανιών τροφίμων δεν προσφέρονται για αποτέφρωση και καύση λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία. Εάν το ενεργειακό περιεχόμενο των αποβλήτων είναι χαμηλό απαιτείται περαιτέρω απομάκρυνση νερού ή προσθήκη καύσιμου υλικού προκειμένου να υποστηριχθεί η διαδικασία της αποτέφρωσης. Οι εγκαταστάσεις αποτέφρωσης βιομηχανικών αποβλήτων απαιτούν ειδικές συσκευές για την επεξεργασία αερίων και της τέφρας που παράγονται.

Τα τελευταία χρόνια, η αποτέφρωση των στερεών αποβλήτων βελτιώθηκε, κατασκευάζοντας μονάδες καύσης με λέβητες. Οι λέβητες είναι συστήματα με τα οποία μεταδίδεται η ενεργειακή θερμότητα μιας καύσιμης ύλης (π.χ. βιομάζας) σε ένα ενεργειακό φορέα. Στη συνέχεια, από αυτόν, ανακτάται το ενεργειακό περιεχόμενο της καύσιμης ύλης, μέσω παραγωγής ατμού.

4.4.2.1 Βιβλιογραφικές αναφορές

Ο τομέας της καύσης στερεών αποβλήτων, έχει υποστεί ταχεία τεχνολογική εξέλιξη τα τελευταία 10 – 15 χρόνια. Όπως προαναφέρθηκε, πολλές από τις αλλαγές συντελέστηκαν λόγω της θέσπισης αυστηρότερης νομοθεσίας σε ότι αφορά την μείωση κυρίως των ατμοσφαιρικών εκπομπών που παράγονται από τις συγκεκριμένες εγκαταστάσεις.

Σε ότι αφορά, μεγάλες μονάδες καύσης αποβλήτων, οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, εμφανίζονται σαν η καλύτερη επιλογή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι οι αντιδραστήρες αυτοί είναι εύκολοι στην κατασκευή τους, μπορούν να δεχτούν στο εσωτερικό τους, καύσιμα σε υγρή, στερεά και αέρια μορφή και έχουν εξαιρετική αποδοτικότητα όταν η λειτουργία τους είναι ασυνεχής. Επιπλέον, έχουν μεγάλη θερμική αποδοτικότητα σε σχετικά μικρές θερμοκρασίες, της τάξης των 750 – 950 °C που επιτρέπει την μικρότερη εκπομπή οξειδίων του αζώτου, ενισχύοντας παράλληλα και την μεγαλύτερη απορρόφηση του διοξειδίου του θείου από τα τελικά προϊόντα [23]. Η καύση, μπορεί να γίνει σε συνθήκες ατμοσφαιρικής ή και υψηλότερης πίεσης.

Πειράματα διεξήχθησαν για την άμεση καύση ελαιοπυρήνα σε καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, διαμέτρου 0.146 m και μήκους 1 m από ανοξείδωτο ατσάλι. Η ξήρανση του στερεού αυτού αποβλήτου σε κλίβανο (στους 105 °C για 1 ώρα) ήταν απαραίτητη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αποδοτικότητα της καύσης αυξάνεται με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης και της διαμέτρου των σωματιδίων των αποβλήτων, ενώ μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας ελαιοπυρήνα. Επιπλέον, με χρήση αέριου χρωματογράφου, έγινε καταγραφή των αέριων ρύπων που παράγονται. Δεν παρατηρήθηκαν εκπομπές SO₂, ενώ παρήχθησαν μικρές ποσότητες CO όσο αυξανόταν η θερμοκρασία στον θάλαμο. Η διανομή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του κλιβάνου ήταν ομαλή, εξασφαλίζοντας καλή ανάμιξη των αντιδρώντων και παράλληλα μεγάλη αποδοτικότητα στην διεργασία της αποτέφρωσης [103].

Σε μια άλλη αντίστοιχη βιβλιογραφική μελέτη [36], έγινε καταγραφή των χαρακτηριστικών καύσης ελαιοπυρήνα ο οποίος περιείχε 6% υγρασία σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αποδοτικότητα του συστήματος κυμαίνεται από 83 – 95%, ανάλογα από την περίσσεια αέρα που διοχετεύεται.

Μελετήθηκαν οι προοπτικές της χρήσης μίγματος OMWW και του συμπυκνωμένου αποβλήτου που προέρχεται από τα υγρά απόβλητα μετά από τη διεργασία της εξάτμισης.

Το σκεπτικό ήταν να παραχθεί η ενέργεια που απαιτείται για την εξάτμιση, μετά από καύση του συμπυκνώματος των OMWW το οποίο και περιέχει το 98% του οργανικού φορτίου του αποβλήτου. Στην ουσία, η καύση του ρευστοστερεού αυτού αποβλήτου, παράγει την ενέργεια που είναι απαραίτητη για την εξάτμιση, πετυχαίνοντας έτσι, και μείωση του οργανικού φορτίου των OMWW και κάνοντας την διεργασία της εξάτμισης περισσότερο οικονομική [145]. Στην πράξη όμως, κατά τη διεργασία της αποτέφρωσης, τα ανόργανα άλατα που περιέχονται στο ρευστοστερεό απόβλητο, (5 – 10% κ.β.) επικάθονται στις σωληνώσεις και δημιουργούν ένα είδος κρούστας που μειώνει την αποδοτικότητα του συστήματος.

Από την εταιρία STANDARDKESSEL, σχεδιάστηκε για την AGROENERGÉTICA DE BAENA, μια μονάδα ισχύος 25 MWe για την αξιοποίηση διφασικού ελαιοπυρήνα [27]. Η μονάδα αυτή είναι υψηλής θερμικής απόδοσης και η λειτουργία βασίζεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, ώστε να εξασφαλίζεται η οικονομική βιωσιμότητα της μεγάλης αυτής επένδυσης. Τα συγκεκριμένα τεχνικά χαρακτηριστικά του λέβητα, επιτρέπουν την αποφυγή των συνηθισμένων προβλημάτων που παρατηρούνται στους λέβητες βιομάζας.

Μερικά από αυτά τα προβλήματα είναι:

- Επικαθήσεις στις σωληνώσεις
- Οξειδωση σωληνώσεων λόγω υψηλών θερμοκρασιών
- Απαγορευτικά επίπεδα αέριων ρύπων, κυρίως CO

Για τους λόγους αυτούς, σχεδιάστηκε ένας θάλαμος καύσης μεγάλων διαστάσεων, ο οποίος επιτρέπει την πλήρη καύση όλων των σωματιδίων και αέριων κλασμάτων, αποφεύγοντας τα παραπάνω προβλήματα. Παράλληλα, το ποσοστό της θερμότητας που μεταδίδεται στο λέβητα και στα τοιχώματα του θαλάμου καύσης είναι χαμηλό, αποτρέποντας τη δημιουργία επικαθήσεων. Τα αέρια, μετά την έξοδο τους από το θάλαμο καύσης, εισάγονται σε μια δεύτερη βαθμίδα ακτινοβολίας. Με αυτόν τον τρόπο, η θερμοκρασία τους μειώνεται κι άλλο πριν εισέλθουν στον υπερθερμαντήρα, αποτρέποντας την τήξη της στάχτης (αποφυγή επικαθήσεων).

Η μειωμένη θερμοκρασία των αερίων έχει επιπλέον επιπτώσεις στα μεταλλικά τοιχώματα, μειώνοντας έτσι το ρυθμό σχηματισμού οξειδώσεων. Τα καυσάερια από τις δυο βαθμίδες του θαλάμου ακτινοβολίας, συνεχίζουν προς τις επιφάνειες μεταγωγής στις βαθμίδες τρία και τέσσερα. Ο υπερθερμαντήρας βρίσκεται στην τρίτη βαθμίδα και η επιφάνεια θέρμανσης του εξοικονομητή στην τέταρτη βαθμίδα. Μερικά από τα βασικότερα τεχνικά χαρακτηριστικά της εγκατάστασης, αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Τεχνικά χαρακτηριστικά			
Καύσιμη ύλη	Διφασικός ελαιοπυρήνας	Παραγωγή ατμού	110 T/h
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη	15.112 MJ/Kg	Πίεση λειτουργίας	78 bar
Δυναμικότητα καυσίμου	95 MWth	Θερμοκρασία ατμού	455 °C
Κατανάλωση καυσίμου	33.115 Kg/h	Πίεση υπερκορεσμένου ατμού	62 bar
Βαθμός απόδοσης λέβητα	88 – 91%	Θερμοκρασία νερού	105 °C
		τροφοδοσίας	
		Θερμοκρασία καυσαερίων	160 °C

Πίνακας 4.3: Τεχνικά χαρακτηριστικά εγκατάστασης για αξιοποίηση διφασικού ελαιοπυρήνα [27]

Ένας άλλος τομέας ο οποίος δείχνει να επικεντρώνει την προσοχή των ερευνητών είναι η τεχνολογία της **συναποτέφρωσης**. Η καύση δηλαδή βιομάζας και κατά συνέπεια στερεών αποβλήτων από τα ελαιουργία, με συμβατικές καύσιμες ύλες, όπως π.χ. το κάρβουνο. Σε γενικές γραμμές, με βάση τις έρευνες που έχουν κατά καιρούς διεξαχθεί, η μέγιστη ποσότητα διφασικού ελαιοπυρήνα που μπορεί να συναποτεφρωθεί, αποτελεί το 10 – 25% της συνολικής ποσότητας καυσίμου. Και αυτό διότι με αυτόν τον τρόπο υπάρχει καλύτερος έλεγχος κατά την διάρκεια σχηματισμού τέφρας και αποφεύγονται προβλήματα όπως η συσσώρευση στο εσωτερικό των αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης ή η κατάρρευσή της.

Η διεργασία της συναποτέφρωσης παράγει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Δημιουργείται η δυνατότητα αξιοποίησης μεγάλων ποσοτήτων βιομάζας
- Απαιτεί, μικρότερο επενδυτικό κόστος σε σύγκριση με την κατασκευή μονάδων αποκλειστικά και μόνο για την καύση βιομάζας

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι μια μονάδα δυναμικότητας 10 MW ηλεκτρικής ενέργειας, θα απαιτούσε 100.000 τόνους διφασικού ελαιοπυρήνα ετησίως. Η ποσότητα αυτή αναλογεί σε 4.2 εκατομμύρια ελαιόδεντρα που καλύπτουν επιφάνεια περίπου 28.000 εκταρίων [20].

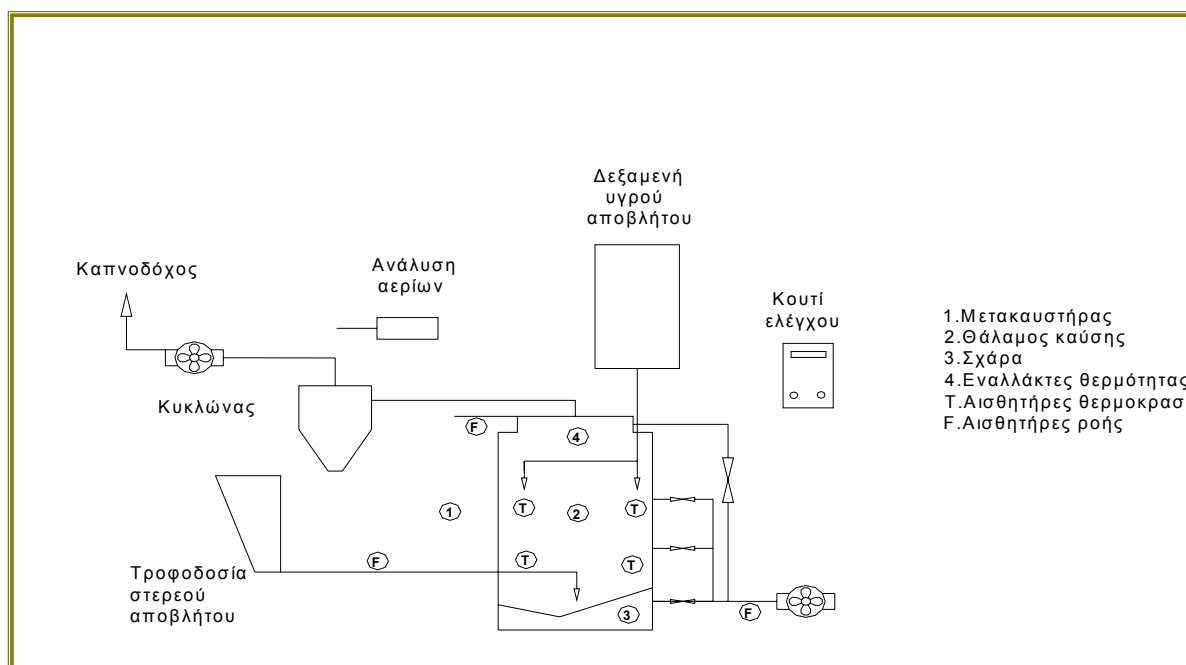
Διφασική ελαιοπυρήνα συναποτεφρώθηκε με κάρβουνο, σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, για να εξεταστεί το κατά πόσο η χρήση τέτοιου καυσίμου είναι αποδοτική και τι διαφορές παρουσιάζει από την συμβατική καύση μόνο με τη χρήση κάρβουνου. Τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση της αποδοτικότητας του καυστήρα μέχρι και 5 %, με μια ποσότητα ελαιοπυρήνα περίπου 20% της συνολικής μάζας που αποτεφρώθηκε.

Αποξηραμένη ελαιοπυρήνα (EFC) χρησιμοποιήθηκε σε χρονικό διάστημα 12 μηνών από την εταιρία Beni-Khiar, για την καύση της μαζί με συμβατικό καύσιμο που μέχρι τότε χρησιμοποιούσε η εταιρία για την παραγωγή τούβλων. Τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση των στερεών υπολειμμάτων, του μονοξειδίου του άνθρακα και των οξειδίων του θείου, χωρίς να επηρεάζεται η απόδοση της καύσης [108].

Στην Ελλάδα και συγκεκριμένα στην περιοχή της Μεγαλόπολης, η ελαιοπυρήνα που παράγεται από τα τοπικά ελαιотριβεία, χρησιμοποιείται εποχιακά για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, σε συνδυασμό με λιγνίτη [101]. Παράλληλα, παρατηρήθηκε στην ίδια αναλογία κάρβουνου – ελαιοπυρήνα αύξηση στις εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα. Με αναλογία 10 % ελαιοπυρήνα και 90 % άνθρακα, καταγράφηκε μείωση των εκπομπών CO, με ταυτόχρονη όμως μείωση και της αποδοτικότητας της εγκατάστασης [70]. Σε μια μελέτη που ερευνήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ συμβατικού κάρβουνου καύσης και ελαιοπυρήνα,

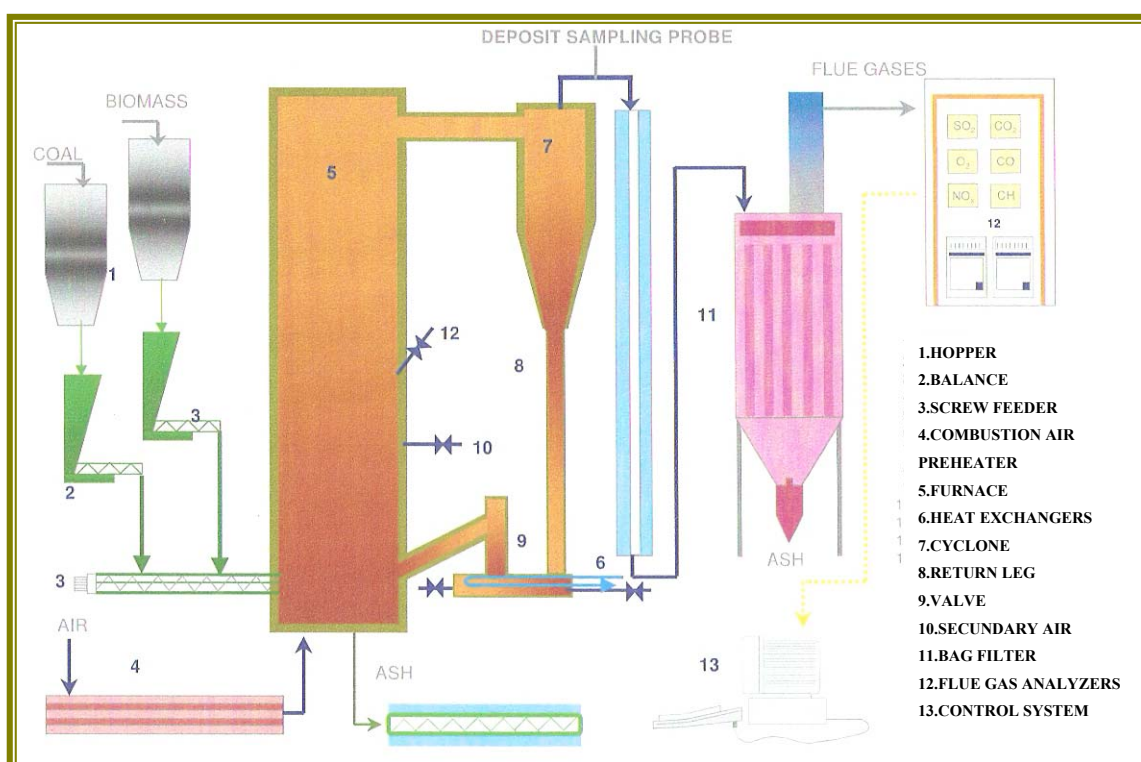
παρατηρήθηκε μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και μείωση στην απόθεση στάχτης [125].

Πειράματα έγιναν και με ξεχωριστή καύση στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείου που προκύπτουν από διαφορετικές φάσεις εξαγωγής του ελαιόλαδου. Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 4.6) παρουσιάζεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την καύση ελαιοπυρήνα, πολτού και εξαντλημένου (αποξηραμένου) ελαιοπυρήνα. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι ο θάλαμος καύσης όσο περνά ο χρόνος, φτάνει σε μια σταθερή λειτουργική κατάσταση και οι προς μέτρηση παράμετροι σταθεροποιούνται. Επίσης, τα αποτελέσματα που εξάγονται μετά από την καύση του πολτού, δείχνουν μια μεγαλύτερη αστάθεια κατά την καύση αυτού του προϊόντος. Στη συνέχεια, έγιναν πειράματα καύσης, μεταξύ συμπυκνωμένων υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (COMWW) και διάφορων στερεών αποβλήτων σε διάφορες αναλογίες. Συνοπτικά, η αναλογία COMWW και ελαιοπυρήνα ή αποξηραμένου ελαιοπυρήνα σε ποσοστό 30 – 70% παρήγαγε τα καλύτερα αποτελέσματα, καθώς δεν αλλοίωσε την αποτελεσματικότητα της καύσης, αυξάνοντας παράλληλα και την θερμική δύναμη του θαλάμου καύσης.



Σχήμα 4.6: Πειραματική διάταξη για την καύση COMWW και ελαιοπυρήνα

Από το κέντρο ερευνών ενέργειας, περιβάλλοντος και τεχνολογίας της Ισπανίας (CINEMAT) παρουσιάστηκε μια διάταξη καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (Σχήμα 4.7) για την συναποτέφρωση δύο ειδών κάρβουνου και διφασικής καθώς και ελαιοπυρήνας η οποία έχει υποστεί ξήρανση και εξαγωγή των υπολειμμάτων ελαίου που περιέχει. Ο στόχος ήταν η εκτίμηση του κατά πόσο είναι εφικτή τέτοια πρόσμιξη και τα προβλήματα που ενδεχομένως δημιουργεί.

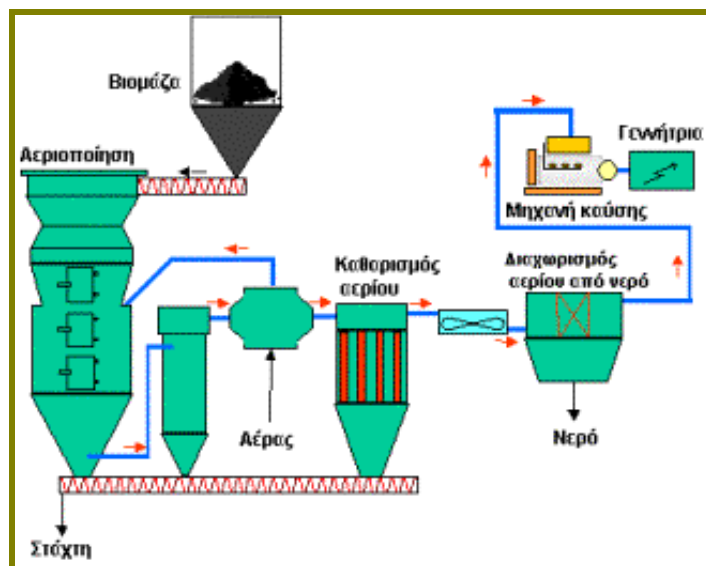


Σχήμα 4.7: Καυστήρας ρευστοποιημένης κλίνης για συναποτέφρωση άνθρακα - ελαιοπυρήνας

4.4.3 Αεριοποίηση/Θερμοχημική εξαερίωση (Gasification)

Ο όρος αεριοποίηση, συνήθως περιγράφει τη διαδικασία μετατροπής του στοιχειακού άνθρακα, μιας τροφοδοσίας, σε αέριο φορέα ενέργειας δια μέσου της πυρόλυσης και ελεγχόμενης οξείδωσης των προϊόντων της πυρόλυσης σε υψηλή θερμοκρασία. Η οξείδωση των προϊόντων της πυρόλυσης επιτυγχάνεται με οξυγόνο, αέρα, υδρατμό, ή ένα μείγμα αυτών. Λόγω της μεγάλης ιδιαιτερότητας και ανομοιομορφίας της βιομάζας, είναι διαθέσιμοι, διάφοροι δόκιμοι μέθοδοι

αεριοποίησης (down draft, up draft, bubbling fluid bed, circulating fluid bed, risers, twin fluid bed, κλπ) [35]. Μια τυπική διάταξη αεριοποίησης παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.8)

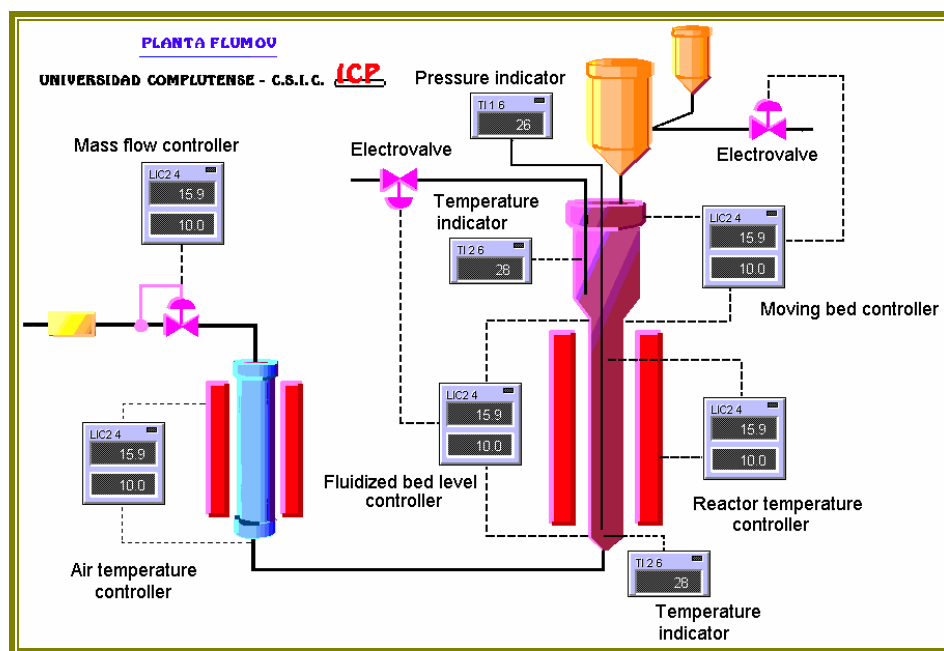


Σχήμα 4.8: Τυπική διάταξη αεριοποίησης βιομάζας

Η μέθοδος αυτή της αεριοποίησης, είναι μια από τις νέες διεργασίες στον τομέα της επεξεργασίας των στερεών αποβλήτων και χρησιμοποιείται σαν εναλλακτική λύση για την αποφυγή των τοξικών αέριων εκπομπών και στερεών καταλοίπων που παράγονται από τη στοιχειομετρική καύση.

Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μια νέα φυσικοχημική μέθοδος η οποία πραγματοποιείται σε ειδικούς αντιδραστήρες που ονομάζονται αεριοποιητές, ειδικά για την επεξεργασία του ελαιοπυρήνα από τον οποίο έχει αφαιρεθεί το λάδι. Είναι μια τεχνική που αφορά την μερική καύση του υλικού πλούσιου σε άνθρακα για την παραγωγή ενός καυσίμου αερίου πλούσιου σε CO, H₂ και μερικούς κορεσμένους υδρογονάνθρακες, κυρίως CH₄. Το μείγμα CO και H₂ είναι γνωστό και σαν αέριο σύνθεσης (syn-gas, SNG). Το καύσιμο αέριο που παράγεται, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, σε στροβιλοφόρους κινητήρες αερίου ή σε λέβητες κάτω από συνθήκες περίσσειας αέρα.

Πρόσφατη εργασία βασίζεται στο συνδυασμό ενός ρευστοποιημένου (fluidised) και ενός κινούμενου συστήματος (moving system). Η διάταξη του εξαερωτή (gasifier) περιλαμβάνει διάφορες ζώνες αντίδρασης. Στο κατώτατο τμήμα υπάρχει μια ρευστοποιημένη κλίνη, που διατηρεί την απαραίτητη καύση (εξώθερμη αντίδραση) η οποία εξασφαλίζει τη διατήρηση της θερμικής ισορροπίας μέσα σε ολόκληρο τον αντιδραστήρα. Στο ανώτερο τμήμα του εξαερωτή υπάρχει μια κινούμενη κλίνη, στην οποία δεν πραγματοποιείται καύση αλλά μια σειρά ενδόθερμων αεριοποιήσεων. Η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι το αέριο που φθάνει στο ανώτερο τμήμα του εξαερωτή περιέχει χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου και έχει υψηλή θερμοκρασία 800-850°C. Το αποτέλεσμα είναι ότι η διαδικασία αεριοποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο στο ανώτερο τμήμα του εξαερωτή. Οι μεταβλητές λειτουργίας είναι η θερμοκρασία και η αναλογία αέρα/νερού που επηρεάζει τη σύνθεση του παραγόμενου αερίου και τη θερμαντική ισχύ. Η απόδοση της αεριοποίησης είναι: ποσοστό 50% των στερεών καίγονται και το υπόλοιπο αεριοποιείται. Στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε (Σχήμα 4.9), ενώ στον πίνακα (Πίνακας 4.4) τα καταλληλότερα τεχνικά χαρακτηριστικά για την παραγωγή αερίου με μεγαλύτερη LHV, καθώς και σύσταση του παραγόμενου αερίου.



Σχήμα 4.9: Πειραματική διάταξη αεριοποίησης διφασικού ελαιοπυρήνα [44]

Σύνθεση αερίου	Ποσοστό (%)	Λειτουργικά χαρακτηριστικά	
H ₂	7 – 10	ER (αέρας/στοιχειομετρικός)	0.2 – 0.3
CH ₄	2.5 – 6	Θερμοκρασία κινούμενου συστήματος	750 – 800 °C
CO	6 – 18	Θερμοκρασία ρευστοποιημένου συστήματος	800 – 825 °C
C ₂ H ₄	0.06 – 1.6	Παραγωγή	400 – 500 kg _{στερεών} /h m ² _{ρευσ.} κλίνης
CO ₂ , N ₂ , H ₂ O	64 – 84	Ρυθμός ροής αέρα	1.3 Nm ³ /h
		Αναλογία νερού/αέρα	0.2 kg _{νερού} /kg _{αέρα}

Πίνακας 4.4: Σύσταση αερίου σύνθεσης και τεχνικά χαρακτηριστικά της εγκατάστασης αεριοποίησης.

Σε μια άλλη εργαστηριακή έρευνα, επιχειρείται η αεριοποίηση ελαιοπυρήνα σε ρευστοποιημένη κλίνη υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Η βιομάζα τροφοδοτείται μέσω κατάλληλου συστήματος τροφοδοσίας με τη βοήθεια κοχλιωτών μεταφορέων, που ρυθμίζουν την παροχή. Το εύρος λειτουργίας του αντιδραστήρα κυμαίνεται από 700 – 950 °C και για τη θέρμανσή του χρησιμοποιούνται ηλεκτρικές αντιστάσεις. Το σύστημα συλλογής, καθαρισμού, ανάλυσης και μέτρησης του παραγόμενου αερίου περιλαμβάνει κυκλώνα για την απομάκρυνση στερεών από το αέριο, απαγωγή τέφρας, μέτρηση ροής του αερίου προϊόντος και χημική ανάλυση με αέριο χρωματογράφο. Διάφοροι ογκομετρικοί μετρητές, καταγράφουν τον όγκο των παραγόμενων αερίων που καίγονται σε εσωτερικό καυστήρα.

Η παρακολούθηση της εξαέρωσης στον εξαερωτή και στις καταλυτικές κλίνες γίνεται με την καταγραφή των πιέσεων σε επιλεγμένα σημεία της μονάδας. Παράλληλα, υπάρχει και η δυνατότητα μέτρησης της κατανομής της θερμοκρασίας στον

αεριοποιητή και στις καταλυτικές κλίνες [35]. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι παράμετροι λειτουργίας της πιλοτικής αυτής μονάδας και η τυπική σύνθεση του αέριου προϊόντος εξόδου από τον αεριοποιητή (Πίνακας 4.5). Θα πρέπει να τονιστεί, ότι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, παρουσιάστηκαν σοβαρά προβλήματα λειτουργίας του αεριοποιητή με τάση προς συμπίκνωση και συσσώρευση στην κλίνη του αντιδραστήρα. Αυτό το πρόβλημα, αποδίδεται στο υψηλό περιεχόμενο του K_2O στην τέφρα του ελαιοπυρήνα.

Σύνθεση αερίου	Ποσοστό (vol%)	Λειτουργικά χαρακτηριστικά	
H ₂	12 – 15	ER	0.241 – 0.317
CH ₄	2.5 – 4	Θερμοκρασία στην κλίνη	έως 810 °C
CO	11 – 12.5	Θερμοκρασία στο Freeboard	505 °C
C ₂ H ₄	0.8 – 1	Ταχύτητα αερίου	0.01 – 0.03 Nm ³ /s
CO ₂	21 – 26	LHV	5.8 – 6.2 MJ/Nm ²

Πίνακας 4.5: Σύσταση αερίου σύνθεσης και τεχνικά χαρακτηριστικά της εγκατάστασης αεριοποίησης.

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στο γεγονός, ότι κατά τη διεργασία της αεριοποίησης παράγεται μια ποσότητα πίσσας που περιέχει υγρά συστατικά και βαρέα υπολείμματα. Το στερεό αυτό υπόλειμμα, παρουσιάζει παρόμοιες προσροφητικές ιδιότητες με αυτές του εμπορικού ενεργού άνθρακα. Η ποσότητα της πίσσας κατά τη διαδικασία της θερμικής διάσπασης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του ασδντιδραστήρα μεταξύ 700 και 900 °C. Τα συστατικά της πίσσας στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αποτελούνται από μεγάλο αριθμό ενώσεων (π.χ.

φιανόλες), αλλά με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η περιεκτικότητα της πίσσας από αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η διάσπαση της παραγόμενης πίσσας από αεριοποίηση ή και πυρόλυση της ελαιοπυρήνας, εντάσσεται στην προσπάθεια έρευνας για θερμική ή καταλυτική διάσπαση της πίσσας καθώς και των χημικών ουσιών (κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθρακών) που σχετίζονται με αυτή, με καταλύτες νικελίου, καταλύτες υδρογονοαποθείωσης (HDS) ή/και υδρογονοαπονίτρωσης (HDN) καθώς και θερμικά επεξεργαζόμενα μη μεταλλικά βιομηχανικά αδρανή ορυκτά (ενεργοποιημένα δολομιτικά στοιχεία, μαγνησίτες, ασβεστόλιθοι κλπ) [32].

Μερικά από τα πλεονεκτήματα της αεριοποίησης είναι ότι κατά πρώτο λόγο παράγει ένα χρήσιμο αέριο προϊόν, αλλά επίσης δεν παράγει τις επιβλαβείς στάχτες που παράγονται κατά τη διεργασία της στάχτης. Σε κάποιες περιπτώσεις δε, η στάχτη αυτή αποτελεί το 30% της εισερχόμενης προς καύση μάζας. Όταν όμως το μεταποιημένο από την αεριοποίηση αέριο, χρησιμοποιείται σαν καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας, είναι απολύτως φυσικό να προκύψουν αέριες εκπομπές. Οι εκπομπές όμως αυτές, συνδέονται άμεσα με την καύση οποιουδήποτε καυσίμου, όπως του NO_x και CO στα εκφεύγοντα από τις καύσεις των μηχανών αέρια. Παρόλα αυτά, το αέριο που παράγεται κατά την αεριοποίηση, υφίσταται καθαρισμό. Συνεπώς, η απελευθέρωση ρύπων είναι μικρότερη συγκριτικά με κάθε άλλη άμεση θερμική διεργασία, όπως η αποτέφρωση [32].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ -
ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ
ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

5.1 Επαναχρησιμοποίηση και εφαρμογή υποπροϊόντων

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, έχει επικεντρωθεί, στη επαναχρησιμοποίηση συστατικών αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων ή και την εξαγωγή από αυτά, πολυτίμων συστατικών, τα οποία έχουν σημαντικές εφαρμογές σε πολλές ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Οι εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου, όπως προαναφέρθηκε, παράγουν μεγάλες ποσότητες υγρών και στερεών αποβλήτων οι οποίες προκαλούν πολύ μεγάλα προβλήματα σε περιβαλλοντικό επίπεδο. Με την εξέλιξη της τεχνολογίας, υπάρχουν πλέον πολλές εφαρμογές για επαναχρησιμοποίηση των υγρών και στερεών αποβλήτων, κάποιες από τις οποίες ήδη εφαρμόζονται και κάποιες είναι ακόμη σε πιλοτικό ή εργαστηριακό επίπεδο οι οποίες όμως δεν παύουν να είναι πολλά υποσχόμενες, προκαλώντας ενδιαφέρον για την καινοτομία τους. Στις παρακάτω ενότητες, γίνεται αναφορά σε μερικές από αυτές τις εφαρμογές.

5.1.1 Χρήση σαν ζωοτροφή

Η χρήση ελαιοπυρήνας σαν ζωοτροφή, εξαρτάται άμεσα εάν αυτή προέρχεται από διφασικά ή τριφασικά ελαιοτριβεία και από το εάν είναι επεξεργασμένη, αφαιρώντας το υγρό περιεχόμενό της ή αν είναι ακατέργαστη. Η αποξηραμένη ελαιοπυρήνα που προκύπτει από τα τριφασικά φυγοκεντρικά συστήματα, περιέχει χαμηλή ποσότητα σε πρωτεΐνες (5.5 %) και συνεπώς αποτελεί ζωοτροφή χαμηλής διατροφικής αξίας [97]. Επιπλέον η υψηλή ποσότητα σε φυσικές ίνες (58 %), σε κάλιο και φαινολικές ενώσεις, αποτελούν σημαντικά μειονεκτήματα της χρήσης ελαιοπυρήνας σαν ζωοτροφή, προκαλώντας δυσανεξία και συμπτώματα διάρροιας στους ζωικούς οργανισμούς. Όμως σε πειράματα που έγινε ανάμιξη σε ποσοστό 0, 3 και 6 % ελαιοπυρήνας με συμβατική τροφή για ανάπτυξη κουνελιών, δεν

παρατηρήθηκαν πεπτικές δυσκολίες και καμία αλλαγή στην ποιότητα του παραγόμενου κρέατος και στην ανάπτυξη των ζώων [64]

Έχει επίσης προταθεί η επεξεργασία με καυστικό νάτριο (NaOH) σαν μια προσπάθεια να γίνει η ελαιοπυρήνα περισσότερο εύπεπτη [115] και η προσθήκη άνυνδρης αμμωνίας σε μίγμα ακατέργαστης ελαιοπυρήνας και μελάσας (απόβλητο που προκύπτει από την επεξεργασία της ζάχαρης) και η μετέπειτα αποθήκευσή τους σε δεξαμενές από PVC. Η τελευταία μέθοδος, βελτίωσε την θρεπτική αξία της ελαιοπυρήνας, βελτιώνοντας το περιεχόμενό της σε άζωτο [107]. Στην βιβλιογραφία, η αφαίρεση μέρους των κουκουτσιών που περιέχεται στην ελαιοπυρήνα, αναφέρεται ως η πιο οικονομική λύση για την μετατροπή της ελαιοπυρήνας σε μια πιο εύπεπτη και πλούσια τροφή σε ότι αφορά το πρωτεϊνικό και οργανικό περιεχόμενό της.

5.1.2 Χρήση σαν λίπασμα

Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων, είναι πλούσια σε οργανικό περιεχόμενο, περιέχουν σημαντικές ποσότητες θρεπτικών συστατικών, μετάλλων ($3.5 - 11 \text{ g/l K}_2\text{O}$, $0.06 - 2 \text{ g/l P}_2\text{O}_5$, $0.15 - 0.5 \text{ g/l MgO}$) και ιχνοστοιχείων. Αυτά τα χαρακτηριστικά των OMWW τα καθιστούν κατάλληλα για χρήση τους σαν λιπάσματα, κυρίως στις Μεσογειακές χώρες, αποτελώντας παράλληλα μια οικονομική πηγή ύδατος.

Η χρήση όμως των OMWW σαν λίπασμα, έχει προκαλέσει ποικίλες αντιδράσεις. Πολλές μελέτες αναφέρουν την παρουσία φυτοτοξικών φαινομένων σε περιπτώσεις όπου η άμεση εφαρμογή στο έδαφος γίνει με OMWW που δεν έχει πρώτα υποστεί επεξεργασία [119]. Η τοξικότητα των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, οφείλεται κυρίως στις υψηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών αλάτων, στα χαμηλά επίπεδα pH και στην παρουσία φυτοτοξικών συστατικών όπως οι φαινόλες. Ένα άλλο μειονέκτημα της άμεσης προσθήκης OMWW σαν λίπασμα που αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία, είναι ότι προκαλεί διατροφικές αστάθειες, αφού επηρεάζει τον κύκλο αζώτου στο έδαφος λόγω του υψηλού λόγου C/N που περιέχει [137].

Στην βιβλιογραφία, αναφέρεται η κομποστοποίηση OMWW (7% στερεά) με άχυρα από σιτάρι, σε στατικούς αεριζόμενους σωρούς. Στο μίγμα, για την βελτιστοποίηση του λόγου C/N προστίθεται ουρία σε ποσοστό 2%. Έπειτα από περίοδο 2 μηνών, το παραγόμενο κομποστ, δεν παρουσίασε φυτοτοξικά φαινόμενα, ενώ παράλληλα τα ικανοποιητικά χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του, το καθιστούν κατάλληλο για χρήση του ως λίπασμα [138].

Συγκριτικά πειράματα για την χρήση OMWW το οποίο δεν έχει υποστεί επεξεργασία, διεξήχθησαν για την εφαρμογή τους στο έδαφος και στην ανάπτυξη φυτών γένους *Iolium* στη Νότια Ιταλία. Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντική αύξηση στην ανάπτυξη των φυτών κατά 18.2 % για το πρώτο έτος και 41.2 % για το δεύτερο, καταδεικνύοντας τη χρήση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων σαν κατάλληλο ενισχυτικό οργανικό λίπασμα [113].

Η επιφανειακή διάθεση του κατσίγαρου σε ελαιώνες είναι μια πρακτική η οποία όταν εφαρμόζεται σωστά, αποτελεί μια εύκολη, αποτελεσματική και οικονομική λύση στο πρόβλημα της διάθεσής του. Η διάθεση ανά τετραγωνικό μέτρο πρέπει να είναι τέτοια ώστε ο κατσίγαρος να μην εισχωρεί στα πολύ βαθιά τμήματα του εδάφους, όπου η απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου για αερόβια αποδόμηση δεν είναι διαθέσιμη. Αρχικά σε χρονικό διάστημα 20 – 30 ημερών οι φυτοτοξικές φαινόλες αποδομούνται σημαντικά και μειώνεται το οργανικό φορτίο. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι στις αρχές του φθινοπώρου το έδαφος έχει επανέλθει στην αρχική του κατάσταση. Με βάση μελέτες που έχει κάνει το ΕΘΙΑΓΕ προτείνεται η επιφανειακή διάθεση 1,5 m³ κατσίγαρου ανά δέντρο και ανά έτος. Η διάθεση γίνεται σε 5 δόσεις, δηλαδή για κάθε δέντρο απαιτείται διάθεση 5 φορές × 300 L. Αν θεωρηθεί ότι σε κάθε στρέμμα υπάρχουν 10 – 14 ελαιόδεντρα, για την επεξεργασία κατσίγαρου όγκου 1000 m³ απαιτείται έκταση γης με 667 ελαιόδεντρα που αντιστοιχεί σε περίπου 47 - 60 στρέμματα. Η διάθεση μπορεί να γίνει με μικρά βυτία που διαθέτουν τον κατσίγαρο ανάμεσα στις σειρές των δέντρων σε γειτονικούς ελαιώνες ή με την μόνιμη εγκατάσταση σωλήνων στον ενδιάμεσο χώρο και όχι στις ρίζες των δέντρων. Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το κόστος της εγκατάστασης είναι χαμηλό. Τα μειονεκτήματα όμως της άμεσης εφαρμογής των OMWW είναι η

δυσοσμία και η ρύπανση του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα. Πολλές χώρες έχουν θεσπίσει περιορισμούς στις ποσότητες που διαθέτουν, λόγω της απαίτησης σε COD.

Σε μια μελέτη του ΕΘΙΑΓΕ, μετά από ανάμιξη πυρηνόξυλου με κατσίγαρο και στη συνέχεια με αερόβια ζύμωση, έγινε παραγωγή βελτιωτικού εδάφους και λιπάσματος. Η αξιολόγηση του τελικού προϊόντος έγινε σε φυτά σιταριού, μαρουλιού και τομάτας. Ο δείκτης βλαστικότητας σε σπόρους μαρουλιού, έφθασε σε επίπεδα άνω του 150 δείχνοντας εξαφάνιση της φυτοτοξικότητας και εμφάνιση φυτοδιέγερσης. Αρχικά πειράματα με φυτά εντατικής και μη καλλιέργειας, έδειξαν ότι το κομποστοποιημένο υλικό, όταν αναμείχθηκε με το χώμα σε συγκεκριμένες αναλογίες, ήταν πολύ καλό εδαφοβελτιωτικό και λίπασμα. Το τελικό προϊόν βρέθηκε ότι ήταν απαλλαγμένο από βαρέα μέταλλα και αφλατοξίνες και συνεπώς αποτελεί ένα φυσικό προϊόν με εν δυνάμει μεγάλη εμπορευσιμότητα ενώ ταυτόχρονα συμβάλει στην οριστική λύση του προβλήματος διάθεσης και διαχείρισης των παραπροϊόντων και αποβλήτων των ελαιουργείων, με προφανές όφελος στην ιδιωτική και εθνική οικονομία [33].

5.2 Εξαγωγή πολύτιμων συστατικών

5.2.1 Ανάκτηση οργανικών συστατικών

Οι ελιές και το ελαιόλαδο έχουν υψηλό περιεχόμενο φαινολικών και αντι-οξειδωτικών ουσιών, όπως η ελευρωπαΐνη και η υδροξυ-τυροσόλη, οι οποίες έχουν θετική επίδραση ενάντια στον καρκίνο και σε πολλές καρδιαγγειακές παθήσεις, όπως την αρτηριοσκλήρωση [43]. Είναι γνωστό ότι οι ελεύθερες ρίζες διαφόρων ουσιών είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση αρκετών παθολογικών καταστάσεων, όπως ο καρκίνος και οι παθήσεις του καρδιαγγειακού συστήματος. Για αυτό το λόγο, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, τα τελευταία χρόνια, για τη δράση των φυσικών αντι-οξειδωτικών ουσιών. Μερικές από αυτές, όπως οι τοκοφερόλες, τα καροτινοειδή, τα φωσφολιπίδια και οι φαινολικές ενώσεις, περιέχονται στο ελαιόλαδο και του προσδίδουν ευεργετικές ιδιότητες για την ανθρώπινη υγεία. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να βρεθούν και στα υπο-προϊόντα του ελαιολάδου.

Οι φαινολικές ουσίες είναι συστατικά των φυτών με ισχυρά αντι-οξειδωτικές ιδιότητες, που αποτρέπουν την οξείδωση των λιπιδίων στις αρτηρίες και τη συσσώρευση της LDL (λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας) στα τοιχώματα των αρτηριών, γεγονός που προκαλεί καρδιακές παθήσεις. Δρουν ως δότες υδρογόνου απενεργοποιώντας τις ελεύθερες λιπιδικές ρίζες, με συνέπεια να δεσμεύουν το μοριακό οξυγόνο, τα μέταλλα, καθώς και τις πολύ επικίνδυνες ελεύθερες ρίζες, οι οποίες επιταχύνουν τη γήρανση, μειώνουν την ενεργητικότητα των κυττάρων και «ενοχοποιούνται» για σοβαρές ασθένειες. Οι φαινόλες, προέρχονται κατά κύριο λόγο από τη σάρκα του ελαιόκαρπου. Τελευταία, η σύγχρονη βιομηχανία τροφίμων και κοσμητικής, μαζί με ειδικούς επιστήμονες, μελετούν αυτές τις ουσίες, ούτως ώστε να αποτελέσουν τα «φυσικά συντηρητικά» του μέλλοντος, αντικαθιστώντας τα συνθετικά συντηρητικά που καταναλώνουμε στα διάφορα τρόφιμα, ποτά, κρέμες, καλλυντικά κ.λπ. Οι κυριότερες φαινόλες που συναντώνται στο βιολογικό ελαιόλαδο

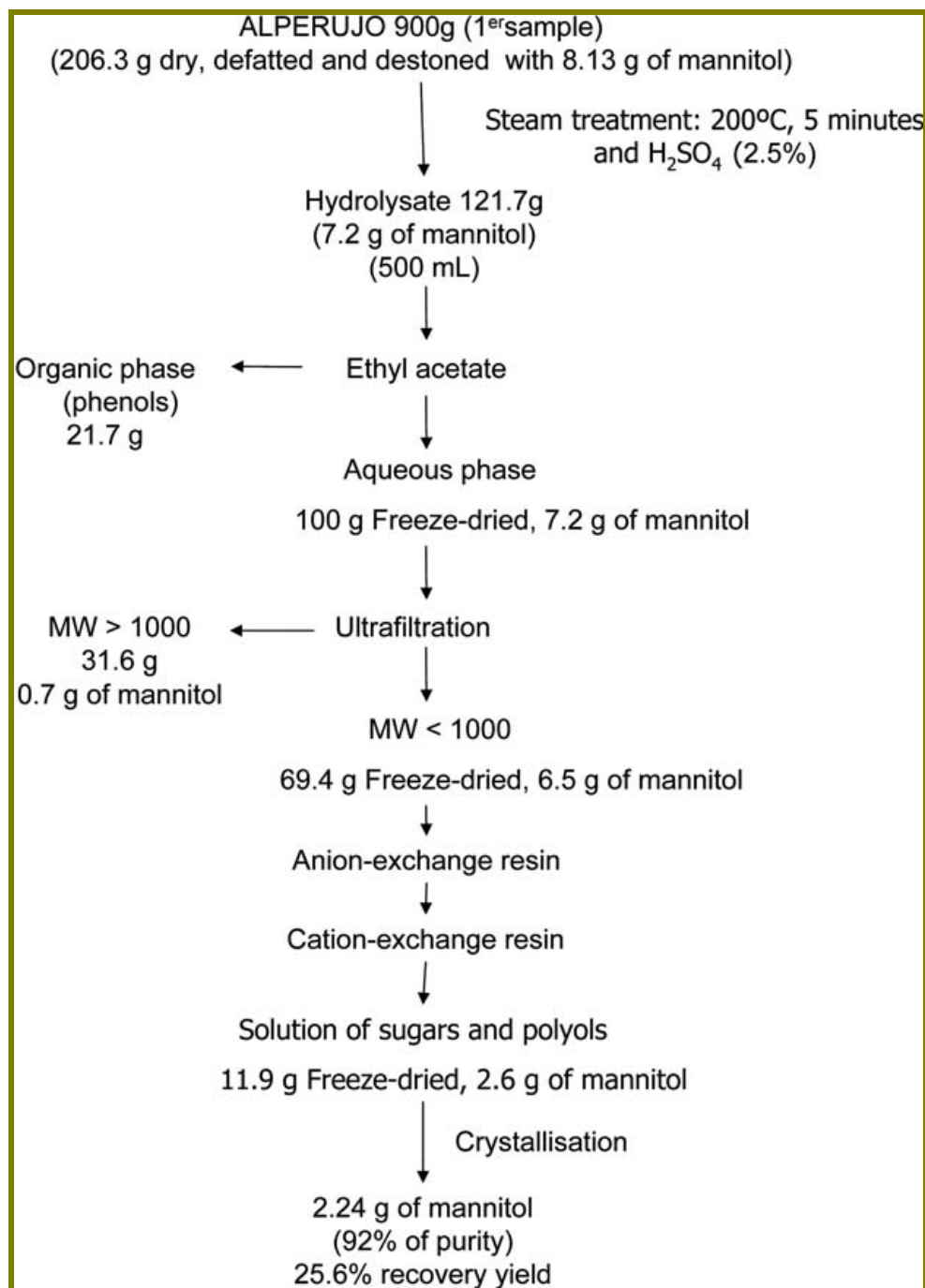
είναι η τυροσόλη, η υδροτυροσόλη και η ελεοευρωπαϊνή, ενώ έχουν ανιχνευθεί και άλλες φαινολικές ενώσεις, όπως το καφεϊκό οξύ, το π-κουμορικό οξύ, το πρωτοκατεχικό, η υδροξυ-τυροσόλη κ.λπ.

Στην βιβλιογραφία, γίνονται προσπάθειες εξαγωγής υδροτυξυροσόλης χρησιμοποιώντας μεθόδους απόσταξης υγρού από υγρό με την χρήση προσροφητικών ρητινών και υπερδιήθησης και απορρόφησης με την χρήση μη-ιονικών ρητινών (**Brenes Castro**) από τα παραγόμενα υποπροϊόντα του ελαιόλαδου. Η παραγωγή και η εμπορική αξιοποίηση της υδροξυτυροσόλης βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο. Μια πατέντα που αναπτύχθηκε πρόσφατα [83], επιτρέπει την εξαγωγή από υγρή πρώτη ύλη όπως το ελαιόλαδο υδροξυτυροσόλης με έναν απλό και οικονομικό τρόπο και την παραγωγή της σε δύο μορφές υδροξυτυροσόλης. Την Hytolive[®]1 (βαθμού καθαρότητας 50%) και την Hytolive[®]2 (βαθμού καθαρότητας 99.6%). Το προϊόν που παράγεται, μέχρι στιγμής, χρησιμοποιείται από την εταιρία “Puratos” για την παραγωγή άρτου [22].

Η **ελευρωπαΐνη** είναι υπεύθυνη για την πικρή γεύση του ελαιοκάρπου και έχει επίσης αντι-οξειδωτικές και αντι-φλεγμονώδεις ιδιότητες. Περιέχεται σε μεγάλη ποσότητα στα φύλλα της ελιάς (90 mg/g επί ξηρού βάρους), καθώς επίσης και σε όλα τα μέρη του δένδρου (βλαστός, κορμός, κλπ) [144]. Προς το παρόν έχουν γίνει κάποιες αξιολογικές προσπάθειες για την εξαγωγή της από το ελαιόλαδο [73]. Πρωτοποριακές μέθοδοι που αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια, περιλαμβάνουν την παραγωγή μίγματος ελευρωπαΐνης και υδροτυξυροσόλης (Hytolive[®] και Olivenol[®]) για θεραπευτικούς λόγους, όπως για την προστασία του δέρματος μετά από υπερβολική έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία [72], καθώς και για την θεραπεία νευρολογικών δυσλειτουργιών που προκαλείται σε ασθενείς του AIDS [71].

Η **μανιτόλη** είναι θρεπτική γλυκαντική ουσία (σε σύγκριση με τις μη θρεπτικές, όπως η ασπαρτάμη και η σακχαρίνη), σταθεροποιητής, αφυγραντικό μέσο και διογκωτικός παράγοντας στα τρόφιμα και τα συμπληρώματα διατροφής. Είναι ένας από τους πολλούς υδατάνθρακες που χαρακτηρίζεται ως πολυαλκοόλη. Η χημική δομή της μανιτόλης επιτρέπει την πιο αργή απορρόφησή της από το σώμα σε

σχέση με τα κοινά σάκχαρα. Επομένως, έχει μικρότερη επίδραση στη συγκέντρωση ινσουλίνης στο αίμα, καθιστώντας την κατάλληλη ως πρόσθετη ουσία σε τρόφιμα για διαβητικούς. Στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζεται μια μέθοδος για την παραγωγή μανιτόλης από διφασική ελαιοπυρήνα, με υψηλό βαθμό καθαρότητας που φτάνει το 92%, [84].



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα που περιγράφει την παραγωγή μανιτόλης από διφασική ελαιοπυρήνα

Τα αποτελέσματα των ερευνών αποδεικνύουν ότι τα εκχυλίσματα των υγρών αποβλήτων του ελαιολάδου έχουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση και μπορεί να αποτελέσουν μια οικονομική πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών [118].

5.3 Παραγωγή διαφόρων προϊόντων

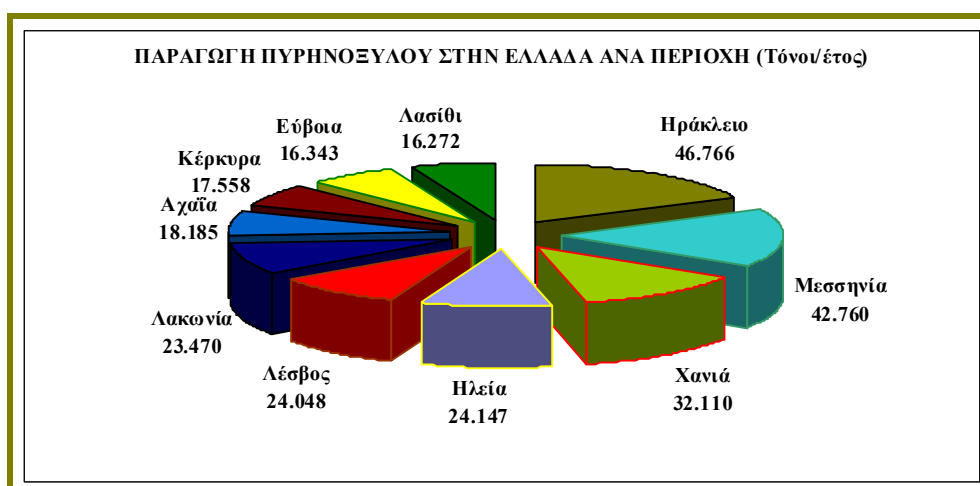
5.3.1 Παραγωγή πυρηνόξυλου και πυρηνελαίου

Τα πυρηνελαιουργεία είναι βιομηχανικές μονάδες που επεξεργάζονται τον ελαιοπυρήνα και παράγουν διάφορα προϊόντα όπως πυρηνέλαιο και πυρηνόξυλο. Υπάρχουν δύο βασικά στάδια παραγωγής του πυρηνελαίου: Η διαδικασία ξήρανσης και η διαδικασία απόσταξης. Κατά τη διαδικασία ξήρανσης, ο ελαιοπυρήνας προωθείται σε μεγάλα οριζόντια κυλινδρικά ξηραντήρια, που θερμαίνονται και περιστρέφονται μέχρι η υγρασία την ελαιοπυρήνας να μειωθεί στο 10 – 12%. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούν τα ξηραντήρια, ανάλογα με την υγρασία και το φόρτο της δουλειάς τους, είναι πάνω από 400 βαθμούς Κελσίου κατά την είσοδο του ελαιοπυρήνα και καταλήγουν γύρω στους 80 βαθμούς Κελσίου στην έξοδο. Με τον τρόπο αυτόν εξατμίζεται η μεγάλη ποσότητα νερού που περιέχει, γεγονός που καθιστά δυνατή την αφαίρεση του λαδιού. Η απόσταξη του πυρηνελαίου είναι μια διεργασία όμοια με την παραγωγή των περισσότερων σπορελαίων. Χρησιμοποιείται το καθαρό εξάνιο (C_6H_{14}) ως διαλυτικό, το οποίο στην κυριολεξία "ξεπλένει" το λάδι μέσα από τον ελαιοπυρήνα. Το μίγμα λαδιού- εξανίου προωθείται έπειτα σε ειδικές δεξαμενές απόσταξης, όπου τα δύο συστατικά διαχωρίζονται τελείως. Μετά από αυτό το στάδιο το πυρηνέλαιο είναι έτοιμο προς αποθήκευση. Το προϊόν αυτό έχει σκούρο πράσινο ή καστανό χρώμα και χρησιμοποιείται κυρίως στη σαπωνοποιία, καθώς και για βρώση μετά από ειδική κατεργασία (ραφινάρισμα). Ορισμένα πυρηνελαιουργεία διαθέτουν μονάδες διαχωρισμού του πυρηνόξυλου σε δύο τμήματα, το ένα το πλούσιο σε κυτταρίνες και το άλλο πλούσιο σε πρωτεΐνες το οποίο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ζωοτροφών. Το κυτταρινούχο τμήμα του πυρηνόξυλου μετά το διαχωρισμό του, έχει μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη από το πυρηνόξυλο πριν το διαχωρισμό.

Το πυρηνόξυλο αποτελεί έναν σημαντικό ενεργειακό πόρο όχι μόνο για τη Κρήτη αλλά και για όλα τα μέρη που καλλιεργείται η ελιά. Στο πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.1) φαίνονται οι πλουσιότεροι Νομοί της Ελλάδος σε παραγωγή πυρηνόξυλου [31].

ΝΟΜΟΣ	ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟ (Τόννοι/έτος)
1. Ηράκλειο	46.766
2. Μεσσηνία	42.760
3. Χανιά	32.110
4. Ηλεία	24.147
5. Λέσβος	24.048
6. Λακωνία	23.470
7. Αχαΐα	18.185
8. Κέρκυρα	17.558
9. Εύβοια	16.343
10. Λασιθί	16.272

Πίνακας 5.1 : Ετήσια παραγωγή πυρηνόξυλου στην Ελλάδα [31]



Σχήμα 5.1: Ετήσια παραγωγή πυρηνόξυλου στην Ελλάδα ανα περιοχή [31]

Με θερμογόνο δύναμη περίπου 3500 Kcal/Kgr και γνωρίζοντας ότι η ετήσια παραγωγή πυρηνόξυλου στην Κρήτη όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1, είναι περίπου 110.000 tn, προκύπτει ότι η ετησίως παραγόμενη ποσότητα στη Κρήτη συνολικής ενεργειακής αξίας 385.000.000.000 Kcal ισοδυναμεί με 37.000 tn πετρελαίου ή με 448.000 MWh.

Συνοψίζοντας από τα προαναφερθέντα διαπιστώνουμε ότι το πυρηνόξυλο αποτελεί ένα σημαντικό ενεργειακό πόρο για όλα τα μέρη που καλλιεργείται η ελιά και η σωστή αξιοποίηση του μπορεί να συμβάλλει στην ενεργειακή επάρκεια και τη μείωση της χρήσης των συμβατικών καυσίμων. Σήμερα το πυρηνόξυλο χρησιμοποιείται στη Κρήτη για παραγωγή θερμότητας σε Βιομηχανίες, βιοτεχνίες, κτίρια και θερμοκήπια. Τελευταία ορισμένες ποσότητες εξάγονται στην Ευρώπη όπου χρησιμοποιούνται σαν πρώτη ύλη για παραγωγή μπρικετών.

5.3.2 Βιομετατροπή σε χρήσιμα προϊόντα (Bioconversion)

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών και στερεών αποβλήτων από ελαιοτριβεία, για την παραγωγή χρήσιμων υποπροϊόντων, μέσω υγρής ή στερεάς ζύμωσης, παρουσιάζει τα τελευταία χρόνια, μεγάλο εργαστηριακό ενδιαφέρον. Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 5.2) αναφέρει ενδεικτικά, μερικές από τις έρευνες που έχουν κατά καιρούς διεξαχθεί, χρησιμοποιώντας κατσίγαρο και ελαιοπυρήνα τόσο από διφασικά, όσο και από τριφασικά ελαιοτριβεία. Σε γενικές γραμμές αυτό που παρατηρείται, είναι ότι τα υγρά απόβλητα χρησιμοποιείται για την παραγωγή οργανικών προϊόντων από μύκητες ή βακτήρια. Το ημιστερεό απόβλητο που παράγεται από τα διφασικά ελαιοτριβεία, λόγω της υψηλής του περιεκτικότητας σε θρεπτικά όπως υδρογονάνθρακες και πρωτεΐνες μπορεί να αποτελέσει εξαιρετικό υπόστρωμα σε διεργασίες SSF (Solid State Fermentation) μαζί με νηματοειδής μύκητες και μύκητες που χρησιμοποιούνται για ζύμωση. Για την ανάπτυξη των τελευταίων, η τριφασική ελαιοπυρήνα εμφανίζεται να αποτελεί πολύ καλό υπόστρωμα.

Υποπροϊόντα	Περιγραφή διαδικασίας/ βιοκαταλύτες	Προϊόντα	Αναφορά
OMWW	<i>Clostridium spp.</i> (θεπτικό μέσο 50%v/v με OMWW)	Βουτανόλη (2.8 – 8 g/l)	[149]
OMWW	<i>Propionibacterium shermanii</i> , σε OMWW που έχει υποστεί ζύμωση με <i>Aspergillus niger</i>	Βιταμίνη B ₁₂	[114]
OMWW	<i>Azotobacter chroococcum</i> (OMWW σαν πηγή άνθρακα)	Βιοπλαστικό (β-hydroxybutyrate and β-hydroxyvalerate)	[122]
OMWW	SSF: <i>Panus tigrinus</i>	Λακκάση και Mn-υπεροξειδάση του	[82]
Τριφασική Ελαιοπυρήνα	SSF: <i>Aspergillus oryzae</i>	α – αμυλάση	[124]
Διφασική Ελαιοπυρήνα	Ανάπτυξη έξι -διαφορετικών φαινοτυπικά -ομάδων μαγιάς	Παραγωγή νέου ενζύμου	[93]
Τριφασική Ελαιοπυρήνα	SSF: <i>Aspergillus oryzae</i>	Ουδ. πρωτεάση	[132]
OMWW	Αναερόβια χώνευση για την εξαγωγή πτητικών λιπαρών οξέων σαν υπόστρωμα για την παραγωγή γραμμικών πολυμερών (PHAs ή polyhydroxyalkanoates)	Βιοδιασπώμενα πολυμερή	[77]

Πίνακας 5.2: Προϊόντα που παράγονται από την βιομετατροπή των υπολειμμάτων των ελαιοτριβείων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Συμπεράσματα

Παρά τις προσπάθειες που έχουν καταβληθεί τα τελευταία 50 χρόνια, τα απόβλητα των ελαιοτριβείων εξακολουθούν να αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, λόγω του γεγονότος ότι καμία ικανοποιητική λύση δεν έχει βρεθεί ακόμη που να είναι τεχνικά εφικτή, οικονομικά βιώσιμη και κοινωνικά αποδεκτή. Τα απόβλητα των ελαιουργείων σήμερα θεωρούνται και είναι το υπ' αριθμόν ένα πρόβλημα επιπτώσεων γεωργικής παραγωγής, διότι η ελαιοκομία αποτελεί το 40% της γεωργικής παραγωγής της χώρας μας. Τα δε απόβλητα από ένα μέτριο ελαιουργείο υπολογίζονται, κατά μέσο όρο, σε 50 – 60 κυβικά μέτρα ημερησίως. Εφόσον αυτά δεν διαχειρίζονται, δημιουργούν πρόβλημα μεγέθους ίσου με τα αστικά λύματα μιας πόλης 50.000 κατοίκων. Για την αντιμετώπιση της σοβαρής για την Ελλάδα περιβαλλοντικής ρύπανσης απαιτείται ολοκληρωμένη διαχείριση των υγρών και στερεών αποβλήτων. Οι επιμέρους στόχοι που πρέπει να καλύπτονται είναι:

- I. Η ολοκληρωμένη διαχείριση των υποπροϊόντων της ελιάς.
- II. Η μεταποίηση και προσαρμογή της βιομάζας, κατάλληλης για την παραγωγή σαπουνιών, καλλυντικών, απολυμαντικών, χρωμάτων, λιπασμάτων, εντομοκτόνων, μαλακτικών, ζωοτροφών κλπ.
- III. Η διάθεση προς τις εκάστοτε τοπικές αυτοδιοικήσεις και τη γεωργία που χρησιμοποιούν καθαρά προϊόντα, με σκοπό την επίτευξη της αειφόρου ανάπτυξης.
- IV. Η διάθεση προς τη βιομηχανία για την αποφυγή χρησιμοποίησης καθαρού νερού, εμπλουτισμένου με πρωτογενώς παραγόμενα υλικά, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί το παραγόμενο από την επεξεργασία των OMWW νερό και τα λοιπά βιολογικά υλικά. Σκοπός πρέπει να είναι η εξοικονόμηση νερού και πρώτων υλών.
- V. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την αξιοποίηση της βιομάζας που προκύπτει από την επεξεργασία της ελαιόπαστας. Εναλλακτικά προτείνεται η καύση εξαντλημένης ελαιοπυρήνας για παραγωγή

ενέργειας, αφού πρωτίστως έχουν προηγηθεί άλλες επεξεργασίες, όπως ανάκτηση ελαίου και εξαγωγή πολύτιμων συστατικών.

Οι ιδιαιτερότητες που παρουσιάζει η διαχείριση των στερεών και υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι πολλές. Μετά από βιβλιογραφική ανασκόπηση, τα σημαντικότερα προβλήματα είναι τα εξής:

- Το οργανικό φορτίο των αποβλήτων είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από αυτό των κοινών αστικών αποβλήτων και επιπλέον παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις ανάλογα κλιματικές και περιβαλλοντικές παραμέτρους.
- Οι πλειοψηφία των εγκαταστάσεων για την επεξεργασία του ελαιόκαρπου, είναι οικογενειακές ή μικρομεσαίες επιχειρήσεις, που ουσιαστικά δεν έχουν τα απαιτούμενα κεφάλαια για την εγκατάσταση δαπανηρών συστημάτων για την επεξεργασία των παραγόμενων αποβλήτων τους.
- Τα περισσότερα από αυτά τα ελαιοτριβεία λειτουργούν με τριφασικά decanters παλαιού τύπου, με αποτέλεσμα των αύξηση των παραγόμενων OMWW.
- Η νέα τεχνολογία εγκατάστασης διφασικών decanters που δεν παράγουν σε ξεχωριστή φάση υγρά απόβλητα αλλά ουσιαστικά ο κατσίγαρος βρίσκεται στον ελαιοπυρήνα καθιστώντας τον πιο υγρό δεν έχει εφαρμοστεί στην Ελλάδα.
- Ακόμα κι εάν είχαμε τεχνολογική αναβάθμιση των ελαιοτριβείων από τριφασικά σε διφασικά, θα απαιτείται ταυτόχρονα και ανάλογη αναβάθμιση των πυρηνελαιουργείων, έτσι ώστε να ήταν σε θέση να διαχειριστεί πυρήνα υψηλής υγρασίας. Ουσιαστικά λοιπόν υπάρχει μια μετατόπιση του προβλήματος από τα ελαιοτριβεία στα πυρηνελαιουργεία και αντίστροφα.
- Ο κατσίγαρος παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού

φορτίου, αιωρούμενων στερεών και ελαίων. Η ρυπαντική παράμετρος, η οποία κύρια ευθύνεται για τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την τελική διάθεση του κατσίγαρου σε φυσικούς αποδέκτες είναι οι φαινόλες, οι οποίες στις ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις που βρίσκονται στα συγκεκριμένα απόβλητα δρουν βιοτοξικά.

- Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και δοκιμαστεί διάφορες άλλες μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες όμως είτε απαιτούν ιδιαίτερα υψηλό κόστος για την προμήθεια του αναγκαίου εξοπλισμού, κόστος το οποίο είναι δυσβάστακτο για το οικονομικό μέγεθος της πλειονότητας των ελαιουργείων του ελλαδικού χώρου, είτε απαιτούν υψηλό λειτουργικό κόστος και κόστος συντήρησης των συστημάτων επεξεργασίας γεγονός το οποίο σε συνδυασμό με την παραγωγή παραπροϊόντων χαμηλής ή μέσης εμπορικής αξίας καθιστά την λειτουργία των συστημάτων αυτών ασύμφορη και μη βιώσιμη.

Η επεξεργασία κατσίγαρου με την χρήση εξατμισοδεξαμενών θεωρείται πλέον κλασική μέθοδος και χρησιμοποιείται κυρίως στην Κρήτη. Συμπερασματικά, η μέθοδος αυτή είναι αρκετά αποτελεσματική και οικονομική. Προσοχή όμως πρέπει να λαμβάνεται στον σωστό σχεδιασμό τέτοιων δεξαμενών, στην κατασκευή τους και στην περιοχή που κατασκευάζονται για την αποφυγή προβλημάτων οσμών, την αποφυγή διαρροής στον υδροφόρο ορίζοντα και για αισθητικούς λόγους. Κύριο πλεονέκτημα των λιμνών εξάτμισης είναι η μεγάλη μείωση των υγρών αποβλήτων, καθώς και η μετέπειτα χρήση των στερεών υπολειμμάτων ως εδαφοβελτιωτικό.

Η χρήση του κατσίγαρου για την επιφανειακή διάθεση σε ελαιώνες είναι μια μέθοδος που στην Ελλάδα δεν έχει εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα. Και αυτό διότι εκκρεμεί ακόμη το νομικό πλαίσιο στο οποίο πρέπει να κινηθούν οι παραγωγοί ελαιόλαδου ή οι καλλιεργητές ελαιόκαρπου ως προς την ποσότητα που πρέπει να διαθέτουν ανά ελαιόδεντρο ή στρέμμα. Εάν υπάρχει δίκτυο άρδευσης και μεγάλες εκτάσεις γης διαθέσιμες, τα λειτουργικά και κατασκευαστικά έξοδα μειώνονται στο

ελάχιστο και η μέθοδος αυτή είναι ιδανική, καθώς το έδαφος αναλαμβάνει την βιολογική επεξεργασία του κατσίγαρου.

Μια μέθοδος που παρουσιάζει μεγάλη εφαρμογή τα τελευταία χρόνια είναι η αποθήκευση του κατσίγαρου το χειμώνα, η ανάμιξή του με νερό και η μετέπειτα άρδευσή του σε καλλιέργειες το καλοκαίρι. Η άρδευση αυτή έχει δοκιμαστεί με πολύ καλά αποτελέσματα σε καλλιέργειες καλαμποκιού και λεύκης. Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι σε γενικές γραμμές παρόμοια με την κατασκευή λιμνών εξάτμισης. Επιπλέον απαιτείται χρήση κροκιδωτικού μέσου για την καθίζηση αιωρούμενων στερεών.

Ανάμεσα στις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας του κατσίγαρου, ο συνδυασμός αναερόβιας χώνευσης και αερόβιας επεξεργασίας παρουσιάζει τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους, διότι παρέχεται η καλύτερη δυνατή επεξεργασία του αποβλήτου. Η δημιουργία μιας μεγάλης κεντρικής μονάδας επεξεργασίας κατσίγαρου, που θα συγκεντρώνει απόβλητα από πολλές μονάδες, μπορεί να ξεπεράσει τα οικονομικά εμπόδια που δημιουργούνται από την κατασκευή μιας τέτοιας πολύπλοκης μονάδας και από το εξειδικευμένο προσωπικό που απαιτεί.

Σε ότι αφορά την επεξεργασία του ελαιοπυρήνα, οι θερμικές μέθοδοι της αεριοποίησης και πυρόλυσης, είναι τεχνικές ναι μεν πολλά υποσχόμενες, αλλά ακόμα πολύ δαπανηρές. Η καύση του ελαιοπυρήνα όμως, είναι μια μέθοδος που εφαρμόζεται στο εξωτερικό, έχει δοκιμαστεί για πολλά χρόνια και έχει βελτιωθεί κυρίως ως προς την ποσότητα και την ποιότητα των αέριων ρύπων που παράγει. Η καύση ελαιοπυρήνα, μπορεί να αποδώσει σημαντικά ποσά ενέργειας και η χρήση του σαν εναλλακτική πηγή παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα:

- είναι εγχώριο καύσιμο χαμηλού κόστους κι όχι εισαγόμενο, συνεπώς μείωση του συναλλάγματος που δαπανάται
- συμβάλλει οικονομικά καθώς επαναχρησιμοποιούνται τα υπολείμματα και παραπροϊόντα της ελιάς
- η τιμή του σε σχέση με την ενεργειακή του αξία είναι χαμηλή κατά συνέπεια αποτελεί ένα φθηνό καύσιμο σε σχέση με το πετρέλαιο

- είναι φιλικό προς το περιβάλλον, διότι το διοξείδιο του άνθρακα, που απελευθερώνεται, έχει ήδη δεσμευτεί κατά τη δημιουργία του ελαιοκάρπου από την ατμόσφαιρα, συνεπώς οι επιπτώσεις της χρήσης του στο «φαινόμενο του θερμοκηπίου» είναι ουδέτερες
- δεν υπάρχει εξάρτηση τιμής, όπως στο πετρέλαιο
- δεν απαιτεί τη μεταφορά και το κόστος που απαιτούν τα πλοία
- δεν απαιτεί υποχρεωτικά παραθαλάσσιες εγκαταστάσεις, έτσι μπορούν να γίνουν εγκαταστάσεις σε οικονομικότερη θέση για την τροφοδοσία του δικτύου και την αποφυγή του κόστους δημιουργίας νέων πυλώνων

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Επιστημονικά συγγράμματα – Πανεπιστημιακές σημειώσεις

[1] Αϊβαζίδης, Α., (2000), “Τεχνολογία και διαχείριση υγρών αποβλήτων Ι ”, Εκδόσεις: Εταιρία αξιοποίησης και διαχείρισης περιουσίας Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης.

[2] Αϊβαζίδης, Α., (2000), “Τεχνολογία και διαχείριση υγρών αποβλήτων ΙΙ ”, Εκδόσεις: Εταιρία αξιοποίησης και διαχείρισης περιουσίας Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης.

[3] Λέκκας, Θ., (1996), “Περιβαλλοντική μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων”, Εκδόσεις: Κόσμος ΠΕΜΕΡ ΕΠΕ.

[4] Μιχελάκης Ν., (2000), “Απόβλητα ελαιοτριβείων: Οικονομικότητα-εφικτότητα των μεθόδων διαχείρισης αποβλήτων”, Εκδόσεις Γεωργική Τεχνολογία Ελαιοκομία σελ. 150-157.

[5] Παναγιωτόπουλος, Δ.Χ., (2002), “Βιώσιμη διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων”, Εκδόσεις: Ζυγός.

[6] AWARENET, (2004), “Handbook for the prevention and minimisation of waste and valorisation of by-products in European agro-food industries”, Agro food wastes minimisation and reduction network, pp. 349.

[7] Cengel, Y.A., Boles, M.A., Μετάφραση Τσιακάρας, Π.Ε., (1998) “Θερμοδυναμική για μηχανικούς”, 3^η έκδοση, Εκδόσεις: Α. Τζιολα Ε.

[8] LIFE ENV/GR/000671, (2001 – 2004), «Πρόγραμμα MINOS: Ανάπτυξη διαδικασίας για την ολοκληρωμένη διαχείριση των αποβλήτων ελαιοτριβείων με ανάκτηση φυσικών αντιοξειδωτικών και παραγωγή οργανικού λιπάσματος».

[9] Niaounakis, M., Halvadakis, C.P, (2006) “Olive processing waste management: Literature review and patent survey”, Typothito – George Dardanos Publications, Athens, ISBN 84-699-1258-5

Νομοθεσία

[10] 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 139Β/11-3-93.

[11] ΚΥΑ 69269/5387/90 : «Κατάταξη έργων και δραστηριοτήτων σε κατηγορίες, περιεχόμενο μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων (ΜΠΕ), καθορισμός περιεχομένου ειδικών περιβαλλοντικών μελετών (ΕΠΜ) και λοιπές συναφείς διατάξεις, σύμφωνα με τον Ν. 1650/86», ΦΕΚ 678Β/25-10-90.

[12] ΝΟΜΟΣ 1650/86: «Για την προστασία του περιβάλλοντος», ΦΕΚ 160/Α/16-10-86.

[13] ΝΟΜΟΣ 2244/94: «Ρύθμιση θεμάτων Ηλεκτροπαραγωγής από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και από συμβατικά καύσιμα και άλλες διατάξεις», Τεύχος ΦΕΚ Α' 168/07-10-94.

[14] ΝΟΜΟΣ 2516/97: «Ίδρυση και λειτουργία βιομηχανικών και βιοτεχνικών εγκαταστάσεων και άλλες διατάξεις», ΦΕΚ 159/Α/8-8-97.

[15] ΟΔΗΓΙΑ 2000/76/ΕΚ του Ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και συμβουλίου της 4/12/00: «Για την αποτέφρωση των αποβλήτων».

[16] ΟΔΗΓΙΑ 2004/35/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 21/04/04: «Σχετικά με την περιβαλλοντική ευθύνη όσον αφορά την πρόληψη και την αποκατάσταση περιβαλλοντικής ζημίας».

[17] ΟΔΗΓΙΑ 2006/12/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 05/04/06: «Περί των στερεών αποβλήτων».

[18] ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ Ε1β/221 : «Περί διαθέσεως λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων», ΦΕΚ 138/Β/24-12-1965.

Ιστοσελίδες

[19] www.ecn.nl/phyllis/DataTable.asp

[20] www.enr-network.org

[21] www.e-toon.net

[22] <http://www.genosa.com/hytolive/>

[23] www.handbook.ifrf.net/handbook/

[24] www.fao.org

[25] www.oliveoilsource.com

[26] www.pharm.uoa.gr/minos

[27] www.standardkessel.net

Διπλωματικές εργασίες – Διδακτορικές διατριβές

[28] Βερβέρη, Μ., “Σύστημα διαχείρισης αποβλήτων Ελαιουργείων Γέρας”, Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Περιβαλλοντική και Οικολογική Μηχανική.

[29] Κυριακόπουλος, Χ., (2005), “Η αποδόμηση των Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείων μετά από εφαρμογή τους στο έδαφος”, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Βιολογίας – Τομέας Βιολογίας φυτών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Επιστημονικά άρθρα

[30] Βλυσίδης, Α., Μπαραμπούτη, Ε.Μ., Μάη, Σ., Λουκάκης, Χ., Λοϊζίδης Μ., “Επεξεργασία αποβλήτων ελαιουργείων με οξειδωτικές και βιολογικές διεργασίες με παράλληλη παραγωγή υψηλής ποιότητας εδαφοβελτιωτικού”, Συμπόσιο «Το Ε.Μ.Π. στην Πρωτοπορία της Έρευνας και Τεχνολογίας».

[31] Βουρδουμπάς, Γ., Αντωνάκης, Κ., “Δυνατότητες χρησιμοποίησης του πυρηνόξυλου για τη θέρμανση των νοσοκομείων Χανίων και Ηρακλείου Κρήτης (ΠΕ.ΠΑ.Γ.Ν.Η)”, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Παράρτημα Χανίων, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας.

[32] Γκέκας, Β., (2007), “Θερμικές διεργασίες στερεών απορριμάτων”.

[33] Ισραηλίδης, Κ.Ι., “ Αξιοποίηση κομποστοποιημένου πυρηνόξυλου και υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σαν εδαφοβελτιωτικό”, Ινστιτούτο Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων, ΕΘΙΑΓΕ.

- [34] Καλογεράκης, Ν., Νικολαΐδης, Ν., (2005), “Μέτρα φιλικά προς το περιβάλλον: 10 Εναλλακτικές Προτάσεις Επεξεργασίας Αποβλήτων Ελαιουργείων”, LIFE05 ENV/GR/000245.
- [35] Ταραλάς, Γ., Κοντομηνάς, Μ.Γ., Corella, J., “Ενεργειακή αξιοποίηση παραπροϊόντων βιομηχανίας τροφίμων: Αεριοποίηση διφασικού ελαιοπυρήνα”.
- [36] Abu-Qudais, M., Okasha, G., (1996), “Diesel fuel and olive-cake slurry: Atomization and combustion performance” *Applied Energy*, Vol. 54, Issue 4, pp. 315 – 326.
- [37] Aggelis, G., Iconomou, D., Christou, M., Bokas, D., Kotzailias, S., Christou, G., (2003), “Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *Pleurotus ostreatus* in bioreactor cultures and biological evaluation of the process”, *Water Res.*, Vol. 37, pp. 3897 – 3904.
- [38] Alburquerque, J.A., González, J., García, D., Cegarra, J., (2004), “Agrochemical characterisation of “alperujo”: a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction”, *Bioresour. Technol.*, Vol. 91, pp. 195 – 200.
- [39] Al-Widyan, M.A., Tashtoush, G., Hamasha, A.M., (2006), “Combustion and emissions of pulverized olive cake in tube furnace”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 47, Issues 11 – 12, pp. 1588 – 1596.
- [40] Andreozzi, R., Longo, G., Majone, M., Modesti, G., (1998), “Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): study of ozonation coupled with anaerobic digestion” *Water Research*, Vol. 32, Issue 8, pp. 2357 – 2364.

- [41] Angelidaki, I., Ahring, B.K., (1997a), “Codigestion of oil mill wastewaters together with manure, household waste or sewage sludge”, *Biodegradation*, Vol. 8, pp. 221 – 226.
- [42] Angelidaki, I., Ahring, B.K., Deng, H., Schmidt, J.E., (2002) “Anaerobic digestion of olive mill effluents together with swine manure in UASB reactors”, *Water Science Tech.*, Vol. 45, No 10, pp. 213 – 218.
- [43] Annesini, M.C., Gironi, F., (1991), “Olive oil mill effluent: ageing effects on evaporation behaviour” *Water Res.*, Vol. 25, No 9, pp. 1157 – 1160.
- [44] Aragón, J.M., Karagouni, A., Bolle, F., Geissen, K., Danil, P., Russel, N., Balis, C., (2000), Project IMPROLIVE: “Improvements of Treatments and Validation of the Liquid-Solid Waste from the Two-Phase Olive Oil Extraction” (FAIR CT96-1420) - Final Report - Annex A2.
- [45] Aragón, J.M., Palancar, M.C., Torrecilla, J.S. and Aparicio, J.T., (1998b) “Modelling Fluidized Bed Driers by Artificial Neural Network” *Chemical Engineering Congress*, Chisa.
- [46] Aragón, J.M., Palancar, M.C., Torrecilla, J.S. and Serrano, M., (1998c), “Drying a High Viscosity Solid-Liquid Waste in Fluidized-Moving Bed” *Chemical Engineering Congress*, Chisa.
- [47] Arvelakis, S., Koukios, E.G., (2002), “Physicochemical upgrading of agroresidues as feedstocks for energy production via thermochemical conversion methods”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 22, Issue 5, pp. 331 – 348.
- [48] Aveni, A., Lamarca, V., (1984) “Biogas Recovery from Olive-Mill Wastewater by Anaerobic Digestion”, *Anaerobic Digestion and Carbohydrate Hydrolysis of Waste*.

- [49] Bahillo, A., Armesto, L., Cabanillas, A., Energy Department, (2007), “Ciemat experience of biomass cofiring in fluidized bed boilers”, CIEMAT, Madrid, NETBIOCOF Int. conference on Biomass Co-firing in Europe, Budapest, Hungary.
- [50] Baourakis, G., Matsatsinis, N.F., Siskos, Y., (1993), “Agricultural product design and development”, Applied stochastic models and data analysis, pp.1108 – 1128. World Scientific, Singapore.
- [51] Beccari, M., Majone, M., Riccardi, C., Savarese, F., Torrisi, L., (1999), “Integrated treatment of olive oil mill effluents: effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability”, Water Science and Technology, Vol. 40, Issue 1, pp. 347 – 355.
- [52] Beccari, M., Majone, M., Torrisi L., (1998), “Two-reactor system with partial phase separation for anaerobic treatment of olive oil mill effluents”, Water Science and Technology, Vol. 38, Issues 4-5, pp. 53 – 56.
- [53] Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., Torregrosa, J., Acero, J.L. y Cercas, V. (1997), “Chemical pretreatment by ozone of wastewaters from olive oil mills”, Toxicol. Environ. Chem., Vol. 60, pp. 97 – 107.
- [54] Blanco López, M.C., Blanco, C.G., Martínez-Alonso A., Tascón, J.M.D., (2002), “Composition of gases released during olive stones pyrolysis”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 65, Issue 2, pp. 313 – 322.
- [55] Boari, G., Mancini, IM., (1990), “Combined treatments of urban and olive mill effluents in Apulia Italy” , Water Science & Technology, Vol. 22, Issue 9, pp. 235–240.
- [56] Borja, R., Alba, J., Garrido, S.E., Martinez, L., Garcia, M.P., Incerti, C., Ramos Cormenzana, A., (1995b), “Comparative study of anaerobic digestion of olive mill

wastewater (OMW) and OMW previously fermented with *Aspergillus terreus*”, Bioprocess Eng., Vol. 13, pp. 317 – 322.

[57] Borja, R., Alba, J., Garrido, S.E., Martinez, L., Garcia, M.P., Monteoliva, M., Ramos Cormenzana, A., (1995a), “Effect of aerobic pretreatment with *Aspergillus terreus* on the anaerobic digestion of olive mill wastewater”, Biotechnol. Appl. Biochem. Vol. 22, pp. 233 – 246.

[58] Borja, R., Garrido, S.E., Martinez, L., Ramos Cormenzana, A., Matin, A., (1993) “Kinetic study of anaerobic digestion of olive mill wastewater previously fermented with *Aspergillus niger*”, Process Biochem., Vol. 28, pp. 397 – 404.

[59] Bradley, R.M., Baruchello, L., (1980), “Primary Wastes in the Olive Oil Industry”, Effluent and Water Treatment Journal, Vol. 20, No 4, pp. 176 – 177.

[60] Brenes, M., Castro, A., (2003), “Procedure is for obtaining phenolics extract with high concentration of anti-oxidants and involves ultra-filtration of solutions derived from preparation process of preserved table olives. Patent N° ES2186467

[61] Brenes, M., García, A., García, P., Rios, J.J., Garrido, A., (1999), “Phenolic Compounds in Spanish Olive Oils” J. Agric. Food Chem., Vol. 47, Issue 9, pp. 3535 – 3540.

[62] Canepa, P., Marignetti, N., Rognoni, U., Calgari, S., (1988) “Olive mills wastewater treatment by combined membrane processes”, Water Research, Vol. 22, Issue 12, pp. 1491 – 1494.

[63] Caputo, A.C., Scacchia, F., Pelagagge, P.M., (2003), “Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions”, Applied Thermal Engineering, Vol. 23, pp. 197 – 214.

- [64] Carraro, L., Trocino, A., Xiccato, G., (2005), “Dietary supplementation with olive stone meal in growing rabbits”, Italian Journal of Animal Science, Vol., 4, No. 3, pp. 88 – 90.
- [65] Castilla, C.M., Marín, F.C., López Ramón, M.V., Alvarez-Merino, M.A., (2001), “Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons”, Carbon, Vol. 39, pp. 1415 – 1420.
- [66] Celma, A.R., Rojas, S., López-Rodríguez, F., (2007), “Waste-to-energy possibilities for industrial olive and grape by-products in Extremadura”, Biomass and Bioenergy Vol. 31, Issue 7, pp. 522 – 534.
- [67] Chakchouk, M., Hamdi, M., Foussard, J.N., Debellefontaine, H., “Complete treatment of olive mill wastewaters by a wet air oxidation process coupled with a biological step”, Environ. Technol., Vol. 15, No. 5, pp. 323 – 332.
- [68] Chatjipavlidis, I., Antonakou, M., Demou, D., Flouri, F., Balis, C., (1996), “Bio-fertilization of olive oil mills liquid wastes. The pilot plant in Messinia, Greece”, International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 38, Issues 3-4, pp. 183 – 187.
- [69] Claudio, R., (2007), “A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW)” Journal of Membrane Science, Vol. 288, pp. 239 – 246.
- [70] Cliffe, K.R., Patumsawad, S., (2001), “Co-combustion of waste from olive oil production with coal in a fluidised bed”, Waste Management, Vol. 21, Issue 1, pp. 49 – 53.
- [71] Crea, R., (2003), “Method and composition for treatment of inflammation and AIDS-associated neurological disorders”, Patent n°:WO03/068171.

[72] Crea, R., (2004), “An hydroxytyrosol-rich composition from olive vegetation water and method of use thereof. Patent n°:WO2004/005228.

[73] Crea, R., Cagliotti, L., (2000), “Water-soluble extract from olives”, Patent n° US6165475.

[74] Dalis, D., Anagnostidis, K., Lopez, A., Letsiou, I., Hartmann, L., (1996), “Anaerobic digestion of total raw olive-oil wastewater in a two-stage pilot-plant (up-flow and fixed-bed bioreactors)”, *Bioresource Technology*, Vol.57, No.3, pp. 237 – 243.

[75] Demirbaş, A., (1997), “Calculation of higher heating values of biomass fuels”, *Fuel*, Vol. 76, Issue 5, pp. 431 – 434.

[76] Di Giacomo, G., Brandani V., Del Re G, (1991) “Evaporation of olive oil mill vegetation waters”, *Desalination*, Vol. 81, No. 1-3, pp. 249 – 259.

[77] Dionisi, D., Carucci, G., Papini, M.P., Riccardi, C., Majone, M., Carrasco, F., (2005) “Olive oil mill effluents as a feedstock for production of biodegradable polymers”, *Water Research*, Vol. 39, pp. 2076 – 2084.

[78] Ehaliotis, C., Papadopoulou, K., Kotsou, M., Mar,i I., Balis, C., (1990), “Adaptation and population-dynamics of *Azotobacter vinelandii* during aerobic biological treatment of olive mill waste water”, *Microbiol. Ecol.*, Vol. 30, pp. 301 – 311.

[79] Eusébio, A., Baeta-Hall, L., Mateus, M., Tenreiro, R., Almeida-Vara, E., Duarte, J.C. (2004). “Microbial evaluation of activated sludge in the treatment of olive oil wastewaters”

[80] Eusébio, A., Mateus, M., Baeta-Hall, L., Almeida-Vara E., Duarte J.C., (2005) “Microflora evaluation of two agro-industrial effluents treated by the JACTO jet-loop type reactor system”, *Water Science and Technology*, Vol. 51, No 1, pp. 107 – 111.

[81] Federici, F., (2006), “Wastewaters from the olive-oil extraction process: disposal or valorization?” *Pomologia Croatica, Izvorni znanstveni članak*, Vol. 12, Br. 1.

[82] Fenice, M., Sermanni, G.G., Federici, F., D’Annibale, (2003), “Submerged and solid-state production of laccase and Mn-peroxidase by *Panus tigrinus* on olive mill wastewater-based media”, *J. Biotechnol.*, Vol. 100, pp. 77 – 85.

[83] Fernandez – Bolaños, J., Heredia, A., Rodríguez, G., Rodríguez, R., Guillén, R., Jiménez, A., (2002a), “Method for obtaining purified hydroxytyrosol from products and by-products derived from the olive tree”, Patent n°: WO02064537.

[84] Fernández-Bolaños, J., Rodríguez, G., Gómez, E., Guillen, R., Jiménez, A., Heredia, A., Rodríguez, R., (2004), “Total recovery of the waste of two-phase olive oil processing: Isolation of added-value compounds”, *J. Agric. Food Chem*, Vol. 52, pp. 5849 – 5855.

[85] Fiestas, J. A., Martín, A., Borja, R., (1990), “Influence of immobilization supports on the kinetic constants of anaerobic purification of olive mill wastewater”, *Biological Wastes*, Vol. 33, Issue 2, pp. 131 – 142.

[86] Fiorentino, A., Gentili, A., Isidori, M., Lavorgna, M., Parrella, A., Temussi, F., (2004), “Olive Oil Mill Wastewater Treatment Using a Chemical and Biological Approach”, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 52 Issue 16, pp. 5151 – 5154.

[87] Fiorentino, A., Gentili, A., Isidori, M., Monaco, P., Nardelli, A., Parrella, A., Temussi, F., (2003), “Environmental Effects Caused by Olive Mill Wastewaters:

Toxicity Comparison of Low-Molecular-Weight Phenol Components”, Journal of Agric. Food Chem, Vol. 51, No 4, pp. 1005 – 1009.

[88] Galiatsatou, P., Metaxas, M., Arapoglou, D., Kasselouri-Rigopoulou, V., (2002), “Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products”, Waste Management, Vol. 22, Issue 7, pp. 803 – 812.

[89] García-Ibañez, P., Sánchez, M., Cabanillas, A., (2006), “Thermogravimetric analysis of olive-oil residue in air atmosphere”, Fuel Processing Technology, International Congress on Energy and Environment Engineering and Management, Vol. 87, Issue 2, pp. 103 – 107.

[90] Gavalá, H.N., Skiadas, I.V., Bozinis, N.A., Lyberatos, G., (1996), “Anaerobic Codigestion of Agricultural Industries’ Wastewaters”, Water Science and Technology, Vol. 34, Issue 11, pp. 67 – 75.

[91] Georgacakis, D., Dalis, D., (1993) “Controlled anaerobic digestion of settled olive-oil wastewater” Bioresource Technology, Vol.46, No.3, pp. 221 – 226.

[92] Gharsallah, N., (1993), “Production of single cell protein from olive mill wastewater by yeasts”, Food processing and preservation, Vol. 14, Issue 4, pp. 391 – 395.

[93] Giannoutsou, E.P., Meintanis, C., Karagouni, A.D., (2004) “Identification of yeast strains isolated from a two-phase decanter system olive oil waste and investigation of their ability for its fermentation”, Bioresource Technol., Vol. 93, pp. 301 – 306.

[94] Gonzalez, M.D, Moreno, E, Quevado-Sarmiento, J., Ramos- Cormenzana, A., (1990) “Studies on antibacterial activity of wastewaters from olive oil mills (alpechín) inhibitory activity of phenolic and fatty acids”, Chemosphere, Vol.20, pp. 423 – 432.

- [95] Halet, F., Belhocine, D., Grib, H., Louncini, H., Pauss, A., Mameri., N., (1997), “Treatment of oil mill washing water by ultrafiltration, 3rd Int symp on environmental biotechnology”, Oostende Belgium, 21-24 April, II, pp. 369 – 372.
- [96] Hamdi, M., (1996), “Anaerobic digestion of olive mill wastewaters”, Process Biochem., Vol. 31, pp. 105 – 110.
- [97] Harb M., (1986), “Using the olive pomace for fattening the Awassi lambs”, Dirasat, Vol. 13, Issue 2, pp. 37 – 53.
- [98] Jaouani, A., Vanthournhout, M., Penninckx, M.J., (2005), “Olive Oil Mill Wastewater Purification by Combination of Coagulation- Flocculation and Biological Treatments” Environmental Technology, Vol. 26, No. 6, pp. 633 – 642.
- [99] Jemmett, M.T., Leo, P., Kapsiotis, G.D., Carrieri, C. “Experiences of inverse osmosis and ultrafiltration of olive vegetation waters with even membrane unit of measurement”, Rivista della Societa Italiana di Scienza dell'Alimentazione
- [100] Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles, T.R., Miles, T.R., (1998), “Combustion properties of biomass”, Fuel Processing Technology, Vol. 54, pp. 17 – 46.
- [101] Karapanagiotis, N., Deliverable 16: “Overview on current pellet utilisation in Southern Europe”, Pellets for Europe, ALTENER 2002-012-137-160.
- [102] Katsoyannos,E., Hatzikioseyan, A., Remoundaki E., Tsezos, M., “Photocatalytic treatment of olive mill wastewaters (OMW) in pilot scale”, <http://www.metal.ntua.gr/uploads/3024/212/MESAEP.pdf>
- [103] Khraisha, Y.H., Hamdan, M.A., Qalalweh, H.S., (1999), “Direct Combustion of Olive Cake Using Fluidized Bed Combustor”, Energy Sources, Vol. 21, No. 4, pp. 319 – 327.

[104] Lanzani, A., Bondioli, P., Fedeli, E., (1988), “La composizione delle acque di vegetazione”, Accademia nazionale dell’olivo.

[105] Maestro Durán, R., (1989), “Relationship between the composition and ripening of the olive and the quality of the oil”, Proceedings of the 1st international symposium of olive growing, Acta Horticulturæ.

[106] Mantzavinos, D., Hellenbrand, R., Metcalfe, S.I., Livingston, A.G., (1996), “Partial wet oxidation of p-coumaric acid: Oxidation intermediates, reaction pathways and implications for wastewater treatment”, Water Research, Vol. 30, Issue 12, pp. 2969 – 2976.

[107] Martillotti, F., (1983), “Use of olive by-products in animal feeding”, FAO, Animal Production and Health Division, Rome.

[108] Masghouni, M., Hassairi, M., (2000), “Energy applications of olive-oil industry by-products: — I. The exhaust foot cake”, Biomass and Bioenergy, Vol. 18, Issue 3, pp. 257 – 262.

[109] Mata-Alvarez, J., Macé, S., Llabrés, P., (2000), “Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives”, Bioresource Technology Volume 74, Issue 1, pp. 3 – 16.

[110] Michelakis, N., (1991), “Olive mill wastewater management in Crete: State of the art and factors affecting the selection of treatment methods”, In: Int. seminar on olive mill wastewater, IOOC, Chania, 09–10 May, pp. 11–17 (in Greek)

[111] Miranda, M.T., Cabanillas, A., Rojas, S., Montero, I., Ruiz, A., (2007), “Combined combustion of various phases of olive wastes in a conventional combustor”, Fuel, Vol. 86, Issue 3, pp. 367 – 372.

- [112] Mitrakas, M., Papageorgiou, G., Docoslis, A., Sakellaropoulos, G., (1996) “Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastewaters”, European water pollution control, Vol., 6, pp. 10 – 16.
- [113] Montemurro, F., Convertini, G., Ferri, D., (2004), “Mill wastewater and olive pomace as amendments for rye-grass”, Agronomie, Vol. 24, pp. 481 – 486.
- [114] Muñoz, S., (1998), “Procedimiento para la producción de vitamina B₁₂ a partir de residuos contaminantes de la industria de la aceituna”, Patent N° ES2122927.
- [115] Nefzaoui, A., Hellings, Ph., Vanbelle, M., (1983), “Ensiling olive pulp with ammonia: effects on voluntary intake and digestibility measured by sheep”, 34th Annual Meeting of the EAAP Study Commission, Madrid.
- [116] Negro, M.J., Solano, M.L., (1996), “Laboratory composting assays of the solid residue resulting from the flocculation of oil mill wastewaters”, Compost Science & Utilization.
- [117] Ollero, P., Serrera, A., Arjona, R., Alcantarilla, S., (2003), “The CO₂ gasification kinetics of olive residue”, Biomass and Bioenergy , Vol. 23, Issue 2, pp. 151 – 161.
- [118] Owen, R., (2000), “The antioxidant/anticancer potential of phenolic compounds isolated from olive oil”, European Journal of Cancer, Vol. 36, Issue 10, pp. 1235 – 1247.
- [119] Pérez, J., de la Rubia, T., Moreno, J. and Martinez, J., (1992), “Phenolic content and antibacterial activity of olive oil waste waters”, Environ. Toxic. Chem., Vol. 11, pp. 489 – 495.

- [120] Piotrowska, A., Iamarino, G., Antonietta Rao, M., Gianfreda L., (2006) “Short-term effects of olive mill waste water (OMW) on chemical and biochemical properties of a semiarid Mediterranean soil”, *Soil Biology and Biochemistry*, Vol. 38, pp. 600 – 610.
- [121] Piperidou, C. I., Chaidou, C. I., Stalikas, C.D., Soulti, K., Pilidis, G. A., Balis, C., (2000), “Bioremediation of olive oil mill wastewater: chemical alterations induced by *Azotobacter Vinelandii*” *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 48, pp. 1941 – 1948.
- [122] Pozo, C., Martinez-Toledo, M.V., Rodelas, B., Gonzalez-Lopez, J., (2002), “Effects of culture conditions on the production of polyhydroxyalkanoates by *Azotobacter chroococcum* H₂₃ in media containing a high concentration of alpechin (wastewater from olive oil mills) as primary carbon source”, *J. Biotechnol.*, Vol. 97, pp. 125 – 131.
- [123] Ragazzi, E., Veronese, G., (1973), “Research on the phenolic components of olive oils”, *Riv. Ital. Sost. Grasse*, Vol. 50, Issue 12, pp. 443 – 452.
- [124] Ramachandran, S., Patel, A.K., Nampoothiri, K.M., Chandran, S., Szakacs G, Soccol CR, Pandey, A., (2004), “Alpha amylase from a fungal culture grown on oil cakes and its properties”, *Brazilian Arch. Biol. Technol.*, Vol. 47, pp. 309 – 317.
- [125] Riffaldi, R., Levi-Minzi, R., Saviozzi, A., Vanni, A., Scagnozzi, A. (1993), “Effect of disposal of sludge from the olive processing on some soil characteristics: laboratory experiments”, *Water Air Soil Pollution*, Vol. 69, pp. 257 – 264.
- [126] Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Frades, J., (2001), “Treatment of olive mill wastewater by Fenton’s reagent”, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 49, pp. 1873 – 1880.

- [127] Robinson, A.L., Junker, H, and Baxter, L.L, (2002), “Pilot-Scale Investigation of the Influence of Coal-Biomass Cofiring on Ash Deposition”, *Energy Fuels*, Vol. 16, Issue 2, pp. 343 – 355.
- [128] Robles, A., Lucas, R., Decienfuegos, G.A., Galvez, A., (2000), “Biomass production and detoxification of wastewaters from the olive oil industry by strains of *Penicillium* isolated from waste water disposal ponds”, *Bioresource Technol.*, Vol. 74, pp. 217–221.
- [129] Roig, A., Cayuela, M.L., Sánchez-Monedero, M.A., (2006), “An overview on olive mill wastes and their valorisation methods”, *Waste Management*, Vol. 26, No 9, pp. 960 – 969
- [130] Rozzi, A., Malpei F., (199), “Treatment and disposal of olive mill effluents”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 38, Issues 3-4, pp. 135 – 144.
- [131] Russo, C., (2007), “A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW)”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 288, Issues 1-2, pp. 239-246.
- [132] Sandhya, C., Sumantha, A., Szakacs, G., Pandey, A., (2005), “Comparative evaluation of neutral protease production by *Aspergillus oryzae* in submerged and solid-state fermentation”, *Process Biochem.* Vol. 40, pp. 2689 – 2694
- [133] Sánchez, A.H., Rejano, L., Montano, A., De Catro, A., (2001), “Utilization at high pH of starter cultures of *lactobacilli* for Spanish-style green olive fermentation”, *International Journal of Food Microbiology*, Vol. 67, p.115 – 122.
- [134] Senneca, O., (2007), “Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, Issue 1, pp. 87 – 97.

- [135] Solano, M.L., Negro, M.J., (1996), “Oil-mill wastewater sludge composting”, Blackie Academic and Professional
- [136] Soler-Rivas, C., Espin, J.C., Wichers, H.J., (2000), “Review oleuropein and related compounds”, Journal of the Science of Food and Agriculture, Vol. 80, pp. 1013-1023.
- [137] Thompson, R.B., Nogales, R., (1999), “Nitrogen and carbon mineralization in soil of vermin – composted and unprocessed dry olive cake (“orujo seco”) produced from two – stage centrifugation for olive oil extraction”, Journal of Environmental Science and Health B, Vol. 34, pp. 917 – 928.
- [138] Tomati, U., (1995), “Bioremediation of Olive – mill wastewater”, Waste Management & Research, Vol. 13, No. 6, pp. 509 – 518.
- [139] Tsioulpas, A., Dimou, D., Iconomou, D., Aggelis, G., (2002), “Phenolic removal in olive oil mill wastewater by strains of *Pleurotus spp.* in respect to their phenol oxidase (laccase) activity”, Bioresour Technol, Vol. 84, pp. 251 – 257.
- [140] Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabrò, V., Iorio, G., (2002), “An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater”, Journal of Membrane Science, Vol. 209, No 2, pp. 519 – 531.
- [141] Ubay, G., Öztürk , I., (1997), “Anaerobic treatment of olive mill effluents”, Water Science and Technology, Vol. 36, Issues 2-3, pp. 287-294.
- [142] Uzun, B.B, Pütün, A.E., Pütün, E., (2007), “Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 79, Issues 1 – 2, pp. 147 – 153.

- [143] Visioli, F., Bogani, P., Grande, S., Galli, C., (2005) “Mediterranean food and health : Building human evidence”, *Journal of physiology and pharmacology*, Vol. 56, Suppl. 1, pp. 37 – 49
- [144] Visioli, F., Galli, C., (2002), “Biological properties of olive oil phytochemicals”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Vol. 42, pp 209-221
- [145] Vitolo, S., Petarca, L., Bresci, B., (1999), “Treatment of olive oil industry wastes”, *Bioresource Technology*, vol. 67, pp. 129 – 137.
- [146] Vlyssides, A.G., Bouranis, D.L., Loizidou, M., Karvouni, G., (1996), “Study of a demonstration plant for the co-composting of olive-oil-processing wastewater and solid residue”, *Bioresource Technology*, Vol. 56, No. 2-3, 187 – 193.
- [147] Vlyssides, A.G., Loizidou, M., Gimouhopoulos, K., Zorpas, A., (1998), “Olive oil processing wastes production and their characteristics in relation to olive oil extraction methods” *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 7, pp. 308-313.
- [148] Vlyssides, A.G., Loizides, M.J., Karlis, P.K., Simonetis S.I., (2002), “Olive stone oil production wastes and their characteristics”, *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 1, pp. 1- 5.
- [149] Wähner, R.S, Mendez, B.A., Giulietti, A.M., (1988), “Olive black water as raw material for butanol production”, *Biol.Wastes*, Vol. 23, pp 215 – 200.
- [150] Wilson, D.L., (1972), “Prediction of Heat of Combustion of Solid Wastes from Ultimate Analysis”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 6, Issue 1, pp.1119.

[151] Yesilada, O., Fiskin, K., Yesilada, E., (1995), “The use of white rot fungus *Funalia trogii* (Malatya) for the decolorization and phenol removal from olive mill wastewater”, Environ. Technol., Vol 16, pp. 95 – 100.

[152] Yesilada, O., Sik, S., Sam, M., (1998), “Biodegradation of olive oil mill wastewater by *Coriolus versicolor* and *Funalia trogii*: effects of agitation, initial COD concentration, inoculum size and immobilization” World J. Microbiol. Biotechnol. Vol. 14, pp. 37 – 42.

[153] Yesilada, O., Sam M., (1998), “Toxic effects of biodegraded and detoxified olive oil mill wastewater on the growth of *Pseudomonas aeruginosa*” Toxicological and Environmental Chemistry , Vol. 65, No. 1-4, pp. 87 – 94.

[154] Zouari, N., (1998), “Decolorization of olive oil mill effluent by physical and chemical treatment prior to anaerobic digestion”, J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol. 73, pp. 297 – 303.