



ΔΠΜΣ «Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων»
Συστήματα Διαχείρισης της Ενέργειας & Προστασίας Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της Τριανταφυλλιάς Πολίτη

**Συμβολή στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων
που περιέχουν υδρογονάνθρακες με τη χρήση
τροποποιημένων γεωργικών καταλοίπων**

Τριμελής Επιτροπή

Φ.Μπατζιάς, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Δ.Σιδηράς, Επίκουρος Καθηγητής (Συνεπιβλέπων)

Χ.Σιοντόρου, Λέκτορας

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του ΜΠΣ «Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων» στην ειδίκευση «Συστήματα Διαχείρισης της Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος» και αφορά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες με τη χρήση τροποποιημένων γεωργικών καταλοίπων.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Φραγκίσκο Μπατζιά και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Δημήτριο Σιδηρά για την καθοδήγηση και την βοήθεια που μου προσέφεραν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, καθώς και τη Λέκτορα κα. Χριστίνα Σιοντόρου για τις πολύτιμες συμβουλές της. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους φίλους και συμφοιτητές, Ντορίτα Πολίτη, Σοφία Παπαδάκη και Ηλία Κωνσταντίνου για τη βοήθειά τους κατά τη χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού του Εργαστηρίου Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μία από τις σημαντικότερες αιτίες για την παρατηρούμενη υποβάθμιση πολλών οικοσυστημάτων, τα οποία αποτελούν βάση της ανθρώπινης ζωής, αποτελεί η επιβάρυνση των ωκεανών, των ποταμών και των λιμνών με οικιακά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα, τα οποία έχουν υποστεί ανεπαρκή επεξεργασία. Τα υγρά αυτά απόβλητα περιέχουν οργανική και ανόργανη ύλη σε μορφή αιωρούμενων στερεών και σε διάλυση. Το οργανικό ρυπαντικό φορτίο που περιέχουν τα υγρά απόβλητα μπορεί εύκολα να βιοαποικοδομηθεί από ένα φυσικό υδάτινο αποδέκτη, αρκεί η φόρτιση που δέχεται να διατηρείται κάτω από το επίπεδο που αντιστοιχεί στην ικανότητα αυτοκαθαρισμού του. Σε περίπτωση που ένας αποδέκτης φορτιστεί πέραν της ικανότητας αυτοκαθαρισμού που διαθέτει, τότε ρυπαίνεται, μολύνεται και στη συνέχεια καταστρέφεται. Συνεπώς είναι επιτακτική η ανάγκη επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων πριν την τελική τους διάθεση ώστε να αμβλυνθούν οι δυσμενείς επιπτώσεις στους αποδέκτες και να διαφυλαχθεί η οικολογική ισορροπία.

Μία από τις μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία χρόνια βασίζεται στη διεργασία της προσρόφησης. Ως προσρόφηση ορίζεται η διαδικασία της συσσώρευσης ουσιών, οι οποίες βρίσκονται μέσα σε ένα διάλυμα, πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια. Η προσρόφηση είναι ουσιαστικά μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό της υγρής φάσης μεταφέρεται στη στερεή. Ως προσροφητικά μέσα χρησιμοποιούνται συνήθως σε βιομηχανικές εφαρμογές ο ενεργός άνθρακας, το πυρίτιο και η ενεργή αλουμίνα, υλικά τα οποία έχουν συνήθως σχετικά υψηλό κόστος και απαιτούν σχετικά ακριβό εξοπλισμό. Για να μειωθεί το κόστος της διαδικασίας έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές η χρήση ακατέργαστων υλικών, κυρίως γεωργικών κατάλοιπων, ως προσροφητικών μέσων. Τα γεωργικά κατάλοιπα δεν χρησιμεύουν ως τρόφιμο και μέχρι σήμερα δεν έχουν αναπτυχθεί πολλές εναλλακτικές χρήσεις αυτών. Επιπλέον, το πρόβλημα διάθεσης των γεωργικών καταλοίπων κάνει την έρευνα για νέες χρήσεις αυτών, ακόμη πιο ελκυστική.

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η χρήση τροποποιημένων γεωργικών καταλοίπων και συγκεκριμένα άχυρου σιταριού και κριθαριού για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες, ειδικότερα αργό πετρέλαιο ή ντήζελ. Η δομή της εργασίας έχει ως εξής.

Στο κεφάλαιο 1 αναλύεται η φύση των υγρών αποβλήτων και συγκεκριμένα η προέλευση, ποσότητα και σύστασή τους. Η σύσταση των υγρών αποβλήτων καθορίζεται από τα αντίστοιχα βιολογικά και χημικά χαρακτηριστικά, τα οποία αναλύονται επίσης. Ειδικότερη αναφορά γίνεται στα απόβλητα που περιέχουν πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες.

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται οι βασικές μέθοδοι και τα τέσσερα βασικά στάδια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Στη συνέχεια αναλύονται οι μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες, οι οποίες χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πετρελαίου, και παρουσιάζονται οι βασικές κατηγορίες μεθόδων διαχωρισμού πετρελαιοειδών από τα υγρά απόβλητα.

Στο κεφάλαιο 3 αναλύεται η διεργασία της προσρόφησης, καθώς και τα είδη και τα στάδια της σχετικής διαδικασίας. Παρουσιάζονται επίσης μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης της διεργασίας καθώς και εφαρμογές της μεθόδου στον καθαρισμό υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες.

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται οι βασικές μέθοδοι τροποποίησης γεωργικών καταλοίπων. Πιο εκτενής αναφορά γίνεται στις μεθόδους της όξινης υδρόλυσης με πυκνό και αραιό οξύ καθώς επίσης και στην αυτοϋδρόλυση.

Στο κεφάλαιο 5 περιγράφεται η ακολουθούμενη πειραματική διαδικασία, η χρησιμοποιούμενη τεχνική προκατεργασίας/τροποποίησης του προσροφητικού μέσου, καθώς και ο χρησιμοποιούμενος πειραματικός εξοπλισμός.

Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο κριθαριού και σιταριού. Τα συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 7. Τέλος, στο κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα της μελέτης και σχετικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	9
1.1. Προέλευση υγρών αποβλήτων	10
1.2 Ποσότητα Υγρών Αποβλήτων	11
1.3. Σύσταση Υγρών Αποβλήτων	12
1.3.1. Φυσικά Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων	12
1.3.2. Χημικά Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων	14
1.3.3. Βιολογικά Χαρακτηριστικά των Υγρών Αποβλήτων	19
1.4. Υγρά Απόβλητα που Περιέχουν Υδρογονάνθρακες	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	23
2.1 Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	23
2.1.1 Προεπεξεργασία	23
2.1.2 Πρωτοβάθμια επεξεργασία	25
2.1.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία	26
2.1.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία	28
2.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες	30
2.2.1 Προηγμένες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανιών πετρελαίου	31
2.2.2 Κατηγορίες μεθόδων διαχωρισμού πετρελαιοειδών από τα υγρά απόβλητα	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Η ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	37
3.1 Προσρόφηση	37
3.1.1 Είδη προσρόφησης	39
3.1.2 Στάδια προσρόφησης	40
3.2 Μαθηματικά μοντέλα του φαινομένου της προσρόφησης	41
3.2.1. Ισόθερμες Προσρόφησης	41
3.2.2. Είδη Ισοθέρμων	45
3.2.3 Προσροφητικά μέσα	47

3.3 Η προσρόφηση για καθαρισμό υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες.....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ.....	52
4.1 Όξινη υδρόλυση.....	52
4.1.1 Όξινη υδρόλυση με πυκνό οξύ	54
4.1.2 Όξινη υδρόλυση με αραιό οξύ	56
4.2 Αυτοϋδρόλυση	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	64
5.1 Εξοπλισμός –Υλικά	64
5.2 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας.....	64
5.2.1 Προκατεργασία / τροποποίηση προσροφητικού μέσου.....	64
5.2.2 Προσδιορισμός υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας προσροφητικού μέσου.....	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	67
6.1. Αποτελέσματα προσδιορισμού της υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας του άχυρου κριθαριού.....	67
6.2 Αποτελέσματα προσδιορισμού της υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας του άχυρου σιταριού.....	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ..	119
7.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο κριθαριού.....	119
7.1.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο κριθαριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης.	119
7.1.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο κριθαριού συναρτήσει του παράγοντα αντίδρασης.....	124
7.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο σιταριού.....	131
7.2.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης.....	131

7.2.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο σιταριού συναρτήσει του παράγοντα αντίδρασης.....136

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....142

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΑΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Τις τελευταίες δεκαετίες, οι γρήγοροι ρυθμοί εκβιομηχάνισης, αστικοποίησης και αύξησης του πληθυσμού έχουν συνεισφέρει στην υποβάθμιση πολλών οικοσυστημάτων τα οποία αποτελούν βάση της ανθρώπινης ζωής. Η ποιότητα των οκεανών, των ποταμών και των λιμνών διατρέχει κινδύνους κυρίως από την διάθεση σε αυτά οικιακών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, τα οποία έχουν υποστεί ανεπαρκή επεξεργασία (Yi Jing Chan et al, 2009). Προβλήματα δημόσιας υγείας προκύπτουν όταν υγρά απόβλητα διατίθενται σε αποδέκτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για υδροδότηση περιοχών.

Τα υγρά απόβλητα περιέχουν οργανική και ανόργανη ύλη σε μορφή αιωρούμενων στερεών και σε διάλυση. Το ρυπαντικό τους φορτίο χαρακτηρίζεται από μια σειρά παραμέτρων που αναφέρονται στις οργανικές ουσίες, βιοαποδομήσιμες και μη, στα αιωρούμενα στερεά, στις τοξικές για τους ζώντες οργανισμούς χημικές ενώσεις, οργανικές και ανόργανες, στο άζωτο και το φώσφορο. Το οργανικό ρυπαντικό φορτίο που περιέχουν τα υγρά απόβλητα μπορεί εύκολα να βιοαποικοδομηθεί από ένα φυσικό υδάτινο αποδέκτη, αρκεί η φόρτιση που δέχεται να διατηρείται κάτω από το επίπεδο που αντιστοιχεί στην ικανότητα αυτοκαθαρισμού του. Σε περίπτωση που ένας αποδέκτης φορτιστεί πέραν της ικανότητας αυτοκαθαρισμού που διαθέτει, τότε ρυπαίνεται, μολύνεται και στη συνέχεια καταστρέφεται. Συνεπώς είναι επιτακτική η ανάγκη επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων πριν την τελική τους διάθεση ώστε να αμβλυνθούν οι δυσμενείς επιπτώσεις στους αποδέκτες και να διαφυλαχθεί η οικολογική ισορροπία (Metcalf and Eddy, 2003).

Η απόρριψη υγρών ανεπεξεργαστων αποβλήτων σε φυσικούς υδάτινους αποδέκτες, προκαλεί μείωση των επιπέδων του διαλυμένου οξυγόνου, λόγω της αποδόμησης των οργανικών ενώσεων από τους μικροοργανισμούς. Παρατηρείται, λόγω εμπλουτισμού των νερών με θρεπτικά συστατικά, η ανάπτυξη υδροχαρών φυτών, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται έντονα το φαινόμενο του ευτροφισμού. Άλλες δυσμενείς επιπτώσεις που παρουσιάζονται στους φυσικούς αποδέκτες από την απόρριψη υγρών ανεπεξεργαστων αποβλήτων, αποτελεί η μείωση της διαπερατότητας του φωτός με συνέπεια τον περιορισμό της φωτοσύνθεσης και των

διαφόρων χρήσεων του νερού.

Για την αποφυγή των δυσμενών επιπτώσεων που φέρει η απόρριψη υγρών ανεπεξέργαστων αποβλήτων στο περιβάλλον, αλλά και για την όσο το δυνατόν πιο αποτελεσματική επαναχρησιμοποίηση αυτών με στόχο την αειφόρο ανάπτυξη κάθε περιοχής, κρίνεται απαραίτητη η επεξεργασία αυτών ώστε η ποιότητά τους να επέλθει σε επίπεδα ακίνδυνα και βάσει των προδιαγραφών που ορίζονται για την ασφαλή διάθεσή τους στους φυσικούς αποδέκτες.

Η σωστή και ολοκληρωμένη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων προϋποθέτει βασικές γνώσεις για την προέλευση, την ποσότητα και τη σύστασή τους. Βασικές γνώσεις των χαρακτηριστικών των αποβλήτων βοηθούν ώστε αυτά να υποβληθούν σε κατάλληλη επεξεργασία, που είναι αποδεκτή από το ρυθμό αυτοκαθαρισμού του φυσικού αποδέκτη που διατίθενται.

1.1. Προέλευση υγρών αποβλήτων

Τα απόβλητα που καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, διακρίνονται σε κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους. Τα υγρά απόβλητα προέρχονται είτε από περιοχές κατοικίας και υπηρεσιών, είτε από τη βιομηχανική δραστηριότητα.

Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται κυρίως από χώρους υγιεινής, κουζίνες, πλυντήρια και γενικά από διαδικασίες καθαριότητας κατοικιών, γραφείων και καταστημάτων ονομάζονται αστικά λύματα. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται και τα υγρά απόβλητα των εστιατορίων, των ξενοδοχείων, δημόσιων υπηρεσιών, γραφείων και καταστημάτων. Τα αστικά λύματα περιέχουν κυρίως υπολείμματα τουαλέτας, απόνερα λουτρού, κουζίνας και καθαριότητας. Στα κυριότερα συστατικά τους περιλαμβάνονται οργανικές κυρίως ουσίες σε διάλυση ή αιωρούμενα σωματίδια, λίπη, έλαια, ανόργανες ουσίες και σε ελάχιστες ποσότητες διαλυμένων αερίων όπως αμμωνία και υδρόθειο. Η σύσταση και η πυκνότητα των λυμάτων εξαρτάται από τις τοπικές συνήθειες των κατοίκων, την κατανάλωση νερού στην περιοχή, την εποχή, την ημερήσια διακύμανση κτλ.

Εκτός από τα αστικά λύματα, μεγάλη περιβαλλοντική επιβάρυνση και κίνδυνο για τη δημόσια υγεία, λόγω των κυρίως τοξικών ρύπων που περιέχουν, αποτελούν τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Δηλαδή, τα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών και

βιοτεχνικών εγκαταστάσεων, που δημιουργούνται κατά την παραγωγική διαδικασία και μπορεί να περιέχουν υπολείμματα των υλών που χρησιμοποιούνται. Δεν περιλαμβάνονται τα λύματα του προσωπικού τα οποία κατατάσσονται στα αστικά λύματα.

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα έχουν κάποιες ιδιαιτερότητες σε σχέση με τα αστικά λύματα, καθώς περιέχουν διαφορετικούς ρύπους, πιο επικίνδυνους, όπως τοξικά βαρέα μέταλλα, ανάλογα με τη βιομηχανική δραστηριότητα. Επειδή πολλές φορές τα αστικά λύματα αναμιγνύονται με τα υγρά απόβλητα βιομηχανικών εγκαταστάσεων, απαιτούνται ειδικές τεχνικές για την αφαίρεση και απομάκρυνση των επικίνδυνων ρύπων.

Άλλες κατηγορίες αποβλήτων είναι τα επιφανειακά νερά απορροής, τα νερά της βροχής μαζί με τα προϊόντα έκπλυσης των δρόμων που καταλήγουν στο αποχετευτικό σύστημα. Επιπρόσθετα, άλλη κατηγορία είναι τα νερά που εισρέουν στο αποχετευτικό σύστημα λόγω της μη απόλυτης στεγανότητάς του, και που προέρχονται από τον υδροφόρο ορίζοντα μαζί με τα νερά επιφανειακής απορροής (Rowe and Abdel-Magid, 1995).

1.2 Ποσότητα Υγρών Αποβλήτων

Σημαντική μεταβλητή, που λαμβάνεται υπόψη για το σωστό σχεδιασμό των εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, αποτελεί η ποσότητα των αστικών λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Η παροχή των υγρών αποβλήτων στο δίκτυο αποχέτευσης είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί καθώς εξαρτάται άμεσα από τις καιρικές συνθήκες και παρουσιάζει διακυμάνσεις κατά τις διάφορες εποχές του έτους, κατά τις διάφορες μέρες της εβδομάδας και ώρες της ημέρας.

Τα αστικά λύματα προκύπτουν κατά κύριο λόγο από το χρησιμοποιούμενο από τον πληθυσμό νερό. Υπάρχει και ένα ποσοστό χρησιμοποιούμενου νερού που δε φτάνει ποτέ στο αποχετευτικό δίκτυο αλλά απορροφάται από το έδαφος (πότισμα κήπων, διαρροές δικτύου), ή ενσωματώνεται σε διάφορα προϊόντα που παράγονται από διάφορες βιοτεχνίες και βιομηχανίες. Πιο συγκεκριμένα, τα οικιακά υγρά απόβλητα, προέρχονται κυρίως από τη χρήση του νερού ύδρευσης κι έτσι η ημερήσια παροχή τους είναι δυνατό να βασιστεί στις μετρήσεις κατανάλωσης νερού. Ένα ποσοστό της τάξεως 80 - 90% της οικιακής κατανάλωσης καταλήγει στην αποχέτευση. Το υπόλοιπο καταναλώνεται στην πόση, τη μαγειρική, την καθαριότητα

και σε άλλες χρήσεις ενώ μια ποσότητα χάνεται λόγω της εξάτμισης. Η ποσότητα των παραγόμενων οικιακών αποβλήτων ανά άτομο διαφέρει τόσο μεταξύ των χωρών όσο και μεταξύ των περιοχών της ίδιας χώρας. Έτσι λοιπόν έχουν διαπιστωθεί μικρές παροχές των 150 l/pd για αγροτικές περιοχές της Ελλάδας, της Ιταλίας κ.α. και 500 l/pd για αστικές περιοχές των ΗΠΑ, Καναδά, Ιαπωνίας κ.α. (Λέκκας, 2001).

Η παραγόμενη ποσότητα των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων ποικίλει ανάλογα με το είδος της βιομηχανικής δραστηριότητας, το βαθμό στον οποίο γίνεται επαναχρησιμοποίηση νερού και τις εσωτερικές μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιούνται. Στις βιομηχανίες όπου δεν εφαρμόζονται προγράμματα επαναχρησιμοποίησης νερού, εκτιμάται ότι περίπου το 85 – 95% του νερού που χρησιμοποιείται στις διάφορες διαδικασίες και λειτουργίες της μονάδος, καταλήγει ως απόβλητο (Metcalf and Eddy, 2003).

1.3.Σύσταση Υγρών Αποβλήτων

Τα ρυπαντικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ποικίλουν ανάλογα με την πηγή ρύπανσης από την οποία προέρχονται, η οποία μπορεί να είναι είτε σημειακή πηγή όπως αστικά λύματα, βιομηχανικά υγρά απόβλητα, κτηνοτροφικά απόβλητα, είτε μη σημειακή, όπως επιφανειακές απορροές από υπερλιπασμένες γεωργικές εκτάσεις (Lasut et al, 2007) Οι γνώσεις των ποιοτικών χαρακτηριστικών ενός υγρού αποβλήτου είναι απαραίτητες, διότι αποτελούν τα δεδομένα εισόδου στην εφαρμογή μιας τεχνολογίας επεξεργασίας (Βλυσίδης, 2006). Στην υδάτινη μάζα τους τα υγρά απόβλητα περιέχουν διάφορα οργανικά και ανόργανα συστατικά, τα οποία μπορούν να συνοψιστούν στις ακόλουθες κατηγορίες.

1.3.1. Φυσικά Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων

Τα φυσικά χαρακτηριστικά είναι εκείνα που αντιστοιχούν στις αισθήσεις της οράσεως, της αφής και της οσφρήσεως. Αιωρούμενα στερεά, θολότητα, χρώμα, οσμή και θερμοκρασία εμπίπτουν σε αυτή την κατηγορία.

- Αιωρούμενα στερεά

Τα αιωρούμενα στερεά μπορεί να περιλαμβάνουν ανόργανα ή οργανικά σωματίδια ή μη αναμειγνυόμενα υγρά. Τα οικιακά λύματα περιέχουν συνήθως μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων στερεών που είναι κυρίως οργανικά στη φύση τους.

Η βιομηχανική χρήση του νερού μπορεί να προσθέσει ευρεία ποικιλία αιωρούμενων ακαθαρσιών είτε οργανικής είτε ανόργανης φύσεως ενώ μη αναμειγνύμενα υγρά όπως λάδια και γράσσα παρουσιάζονται συχνά στα απόνερα (Καρβούνης και Γεωργακέλλος, 2003). Η παράμετρος των αιωρούμενων σωματιδίων είναι σημαντική στη διαχείριση των υγρών αποβλήτων, αφού αποτελεί μέτρο ελέγχου του βαθμού απόδοσης των μονάδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων και υγρών βιομηχανικών αποβλήτων (Λοϊζίδου, 2006).

- Θολότητα

Η θολότητα είναι το μέτρο της εκτάσεως κατά την οποία το φως είτε απορροφάται είτε σκεδάζεται από τα αιωρούμενα υλικά του νερού. Επειδή η απορρόφηση και η σκέδαση του φωτός επηρεάζονται τόσο από το μέγεθος όσο και από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των αιωρούμενων υλικών, η θολότητα δεν είναι απευθείας ποσοτική μέτρηση των αιωρούμενων στερεών. Η περισσότερη θολότητα προέρχεται από τη διάβρωση κolloειδούς υλικού τέτοιου όπως η άργιλος, η λάσπη, τα θραύσματα βράχων και οξειδία μετάλλων από το έδαφος. Φυτικές ίνες και μικροοργανισμοί μπορούν επίσης να συμβάλλουν στη θολότητα. Οικιακά και βιομηχανικά απόνερα μπορεί να περιέχουν ευρεία ποικιλία υλικών που προκαλούν θολότητα (Καρβούνης και Γεωργακέλλος, 2003).

- Χρώμα

Τα υγρά απόβλητα έχουν συνήθως μια καφέ ή γκρι χροιά. Ωστόσο με την πάροδο του χρόνου και όσο αναπτύσσονται περισσότερες αναερόβιες συνθήκες, το χρώμα των υγρών αποβλήτων μεταβάλλεται από γκρι σε σκούρο γκρι και στη συνέχεια σε μαύρο. Όταν το χρώμα των υγρών αποβλήτων είναι μαύρο, τότε τα απόβλητα ονομάζονται σηπτικά (Metcalf and Eddy, 2003). Η εμφάνιση του χρώματος στα υγρά απόβλητα είναι αποτέλεσμα της παρουσίας μεταλλικών αλάτων, οργανικών ενώσεων και άλλων διαλυτών κolloειδών στερεών.

- Οσμή

Η οσμή στα αστικά λύματα προέρχεται κυρίως από αέρια που παράγονται από την αποσύνθεση οργανικών στερεών ή από ουσίες που προστίθενται στα υγρά απόβλητα. Οφείλεται κυρίως σε πτητικές ενώσεις που δημιουργούνται ως αποτέλεσμα της αποδόμησης της οργανικής ύλης, της παρουσίας αλγών, προϊόντων

διάβρωσης μετάλλων και χημικών βιομηχανικής και γεωργικής προέλευσης (Muttamara, 1996).

- Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία των υγρών αποβλήτων είναι συνήθως υψηλότερη από αυτή των ταμιευτήρων νερού εξαιτίας της προσθήκης θερμού νερού από τα νοικοκυριά και τις βιομηχανικές δραστηριότητες. Η θερμοκρασία των υγρών αποβλήτων είναι ένας σημαντικός παράγοντας εξαιτίας της επίδρασής της στις χημικές αντιδράσεις και στην ταχύτητα των αντιδράσεων, στην υδάτινη ζωή και την καταλληλότητα του νερού για διάφορες χρήσεις (Metcalf and Eddy, 2003). Επιπρόσθετα, με την παρουσία υψηλής θερμοκρασίας, μειώνεται η διαλυτότητα του οξυγόνου.

1.3.2. Χημικά Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων

Τα χημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ταξινομούνται κυρίως σε οργανικά και ανόργανα. Πολλά οργανικά υλικά είναι διαλυτά στο νερό. Τα οργανικά υλικά, στα συστήματα φυσικών υδάτων, μπορεί να προέρχονται από φυσικές πηγές ή μπορεί να αποτελούν προϊόν ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Τα περισσότερα φυσικά οργανικά προέρχονται από τη σήψη οργανικών στερεών, ενώ συνθετικά οργανικά είναι συνήθως αποτέλεσμα επιβαρύνσεως των υδατικών λυμάτων από αγροτικές δραστηριότητες. Τα ανόργανα χημικά συστατικά περιλαμβάνουν κυρίως θρεπτικά συστατικά, μέταλλα, αμέταλλα και έλαια.

Ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων εμφανίζεται στα απόβλητα. Η διοχέτευση τους στους φυσικούς αποδέκτες προκαλεί σημαντικά προβλήματα ρύπανσης, αφού δεσμεύουν το οξυγόνο και δημιουργούν ανοξικές συνθήκες. Ακόμη σε συνδυασμό με την ύπαρξη θρεπτικών συστατικών συντελούν στην επικράτηση αναερόβιων συνθηκών που συνεπάγεται τη θανάτωση των υδρόβιων οργανισμών. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός κάθε οργανικής ένωσης ξεχωριστά είναι δύσκολος και ιδιαίτερα δαπανηρός, λόγω της ύπαρξης μεγάλου αριθμού οργανικών ενώσεων. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται ο προσδιορισμός κάποιων παραμέτρων, οι οποίες μπορούν να παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για το είδος και το επίπεδο του οργανικού φορτίου στα απόβλητα.

- Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand – BOD)

Το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand – BOD) είναι ο περισσότερο αποδεκτός δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης υγρών αποβλήτων που περιέχουν κυρίως βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις. Προσδιορίζεται με μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου σε mg/l που καταναλώνεται για την οξείδωση – αποδόμηση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα από μικροοργανισμούς σε ορισμένο χρόνο και σταθερή θερμοκρασία (συνήθως 5 ημέρες και 20 °C, οπότε συμβολίζεται BOD₅). Για παράδειγμα, αν λάβουμε δείγμα 2 mL από υγρά απόβλητα, μετρήσουμε την συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και προσδιορίσουμε ότι είναι 3,1 mg/L, το αραιώσουμε στα 300 mL με νερό που περιέχει τυποποιημένη ποσότητα / είδος μικροοργανισμών και 8,5 mg/L οξυγόνο, το αφήσουμε 5 ημέρες σε αναδευόμενη κλειστή φιάλη στους 20 °C, μετά μετρήσουμε την συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και προσδιορίσουμε ότι είναι 5,6 mg/L, θα έχουμε το παρακάτω ισοζύγιο ως προς το οξυγόνο: $0,002 \text{ L} \cdot 3,1 \text{ mg/L} + 0,298 \text{ L} \cdot 8,5 \text{ mg/L} = 0,300 \text{ L} \cdot 5,6 \text{ mg/L} + x \text{ mg} \rightarrow x = 0,859 \text{ mg}$, όπου x η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώθηκε από τους μικροοργανισμούς κατά τη διάρκεια των 5 ημερών.

Η παράμετρος αυτή δεν χαρακτηρίζει επομένως το σύνολο των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα, αλλά εκείνες που είναι δυνατόν να αποικοδομηθούν από τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο δείγμα κατά τη μέτρηση του BOD. Στα υγρά αστικά απόβλητα το μεγαλύτερο ποσοστό των οργανικών ενώσεων είναι βιοαποδομήσιμο, ενώ στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα συμβαίνει το αντίθετο.

- Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand - COD)

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand - COD) είναι ένας ευρέως διαδεδομένος δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης υγρών αποβλήτων που περιέχουν κυρίως οργανικές ενώσεις. Προσδιορίζεται με μέτρηση του αναγκαίου οξυγόνου που απαιτείται για την τέλεια οξείδωση των ενώσεων αυτών προς CO₂ και H₂O. Χρησιμοποιείται κυρίως διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇) σε όξινο περιβάλλον και η διάρκεια της μέτρησης είναι 3 ώρες έναντι 5 ημερών που χρειάζονται για τον προσδιορισμό του BOD₅.

Η παράμετρος COD χρησιμοποιείται ευρύτατα και θεωρείται πιο αξιόπιστη από το BOD κυρίως για το χαρακτηρισμό των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Η τιμή του COD είναι κατά κανόνα μεγαλύτερη της τιμής του BOD επειδή

οξειδώνονται και οι μη βιοδιασπάσιμες ενώσεις. Όταν όλες οι οργανικές ενώσεις είναι βιοδιασπάσιμες και δεν έχουμε ανόργανες οξειδώσιμες ενώσεις, το ολικό BOD έχει την ίδια τιμή με το COD. Πάντως το COD σχεδόν πάντα διαφέρει από το BOD και αυτό οφείλεται σε έναν αριθμό παραγόντων:

- Πολλές οργανικές ενώσεις δεν είναι βιοδιασπάσιμες, οξειδώνονται όμως από τα διχρωμικά
- Είναι δυνατόν να υπάρχουν στα υγρά απόβλητα ανόργανες ενώσεις που οξειδώνονται από τα διχρωμικά, όπως ο δισθενής σίδηρος, το δισθενές μαγγάνιο, τα θειούχα, τα θειώδη, τα θειϊκά, τα νιτρώδη κ.α. με αποτέλεσμα την αύξηση του COD. Όταν υπάρχουν τέτοιες ενώσεις το COD δεν αποτελεί μέτρο μόνο της οργανικής ύλης των υγρών αποβλήτων.
- Η μέτρηση του BOD εξαρτάται και από τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο δείγμα όταν γίνεται η καλλιέργεια.
- Μερικές οργανικές ενώσεις δεν οξειδώνονται αποτελεσματικά από το διχρωμικό ανιόν, π.χ. μόρια ευθέων αλύσεων, αλειφατικά οξέα και αλκοόλες. Για την καλύτερη οξείδωση προστίθεται Ag_2SO_4 .
- Η ύπαρξη χλωριόντων παρεμβάλλεται στη μέτρηση του COD και πρέπει να λαμβάνεται πρόνοια για την απάλειψη αυτής της παρέμβασης. Τα χλωριόντα οξειδώνονται από τα διχρωμικά, αυξάνοντας έτσι την απαίτηση σε οξυγόνο:

Για τον συγκεκριμένο τύπο αποβλήτων που επεξεργάζονται σε ορισμένη εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού είναι δυνατό να εκτιμηθεί η σχέση μεταξύ COD και BOD υπό μορφή καμπύλης αναφοράς (reference curve) ώστε να προσδιορίζεται έμμεσα ο δείκτης BOD και να εξοικονομείται χρόνος και οικονομικοί πόροι.

- Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC)

Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) είναι ένας αξιόπιστος αλλά λιγότερο διαδεδομένος δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης υγρών αποβλήτων που περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων. Η μέτρηση βασίζεται στην καταλυτική οξείδωση των ανθρακούχων οργανικών ενώσεων προς CO_2 το οποίο προσδιορίζεται ποσοτικά. Η μέτρηση είναι εξαιρετικά ταχεία αλλά ορισμένες οργανικές ενώσεις είναι δυνατό να μην οξειδωθούν με αποτέλεσμα η προσδιοριζόμενη τιμή TOC να είναι ελαφρώς μικρότερη της πραγματικής ποσότητας άνθρακα που περιέχεται στο δείγμα.

- Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Total Oxygen Demand – TOD)

Το Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Total Oxygen Demand – TOD) είναι ένας συνολικός δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης οργανικών αποβλήτων που δεν έχει ευρεία εφαρμογή. Προσδιορίζεται με μέτρηση / ρύθμιση του περιεχομένου οξυγόνου στο ρεύμα $N_2 - O_2$ που διοχετεύεται για την πλήρη καύση των οργανικών κυρίως ενώσεων αλλά και ορισμένων ανόργανων σε θάλαμο που περιέχει λευκόχρυσο ως καταλύτη. Η μέτρηση είναι ταχεία και τα αποτελέσματα συσχετίζονται άριστα με τον δείκτη COD.

- Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Theoretical Oxygen Demand – ThOD)

Το Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Theoretical Oxygen Demand – ThOD) είναι ένας εξειδικευμένος υπολογιστικός δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης οργανικών συστατικών αποβλήτων κυρίως του πρωτογενούς τομέα της παραγωγής (γεωργία, κτηνοτροφία), χρησιμοποιούμενος στις περιπτώσεις όπου η χημική σύσταση είναι προσδιορισμένη. Π.χ. για το συστατικό γλυκίνη [$CH_2(NH_2)COOH$], $ThOD = 112 \text{ g } O_2/mol$ (Μπατζιάς, 2006)

Τα πιο συνηθισμένα ανόργανα συστατικά που περιέχονται στα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν άζωτο, φώσφορο, θείο και βαρέα μέταλλα. Η συγκέντρωση των συστατικών αυτών σε υδάτινους αποδέκτες μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη βιοποικιλότητα. Επίσης, παράμετροι ανόργανου ρυπαντικού φορτίου των υγρών αποβλήτων είναι η αλκαλικότητα και οξύτητα.

- Άζωτο

Το άζωτο είναι χημικό στοιχείο, το οποίο συναντάται στα υγρά απόβλητα με τη μορφή οξειδίων, αμμωνίας, νιτρικών και αμμωνιακών αλάτων. Η αμμωνία βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα αστικά λύματα και σε απόβλητα συγκεκριμένων βιομηχανικών κλάδων, ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης της ουρίας και της αποδόμησης αζωτούχων ενώσεων. Η ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνίας υποδηλώνει πρόσφατη ρύπανση, ενώ οι υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών που αποτελούν και το τελικό προϊόν της οξείδωσης της αμμωνίας και γενικά των αζωτούχων ενώσεων, υποδηλώνει ρύπανση μεγαλύτερης διάρκειας. Το αμμωνιακό

άζωτο όταν υπάρχει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στους φυσικούς αποδέκτες, παρεμποδίζει την βιολογική δράση πολλών μικροοργανισμών. Απαιτείται ζήτηση οξυγόνου, οπότε μειώνεται το διαλυμένο οξυγόνο του φυσικού αποδέκτη, από τους υδρόβιους οργανισμούς για τη μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό άζωτο.

- Φώσφορος

Ο φώσφορος βρίσκεται στα υγρά απόβλητα σε διάφορες ενώσεις και προέρχεται κυρίως από γεωργικές δραστηριότητες (με τη χρήση λιπασμάτων), από αστικά λύματα και βιομηχανικά απόβλητα. Καθορισμένες ποσότητες φωσφορικών είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη των φυτών και διάφορων μικροοργανισμών, αλλά σε μεγάλες συγκεντρώσεις και σε συνδυασμό με την παρουσία νιτρικών προκαλείται το φαινόμενο του ευτροφισμού.

- Θείο

Το θείο είναι χημικό στοιχείο, το οποίο είναι κυρίως παρόν στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα, καθώς το θειικό οξύ, ο θειούχος σίδηρος και άλλα θειούχα και θειικά άλατα είναι από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια στη βιομηχανία. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην παρουσία σημαντικών θειούχων και θεικών στα παραγόμενα απόβλητα και στην περίπτωση που δε λαμβάνει χώρα αποτελεσματική απομάκρυνσή τους, ρυπαίνουν τα φυσικά ύδατα στα οποία καταλήγουν άμεσα ή έμμεσα (Λοϊζίδου, 2006).

- Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα ανιχνεύονται κυρίως στα υγρά απόβλητα βιομηχανικών και γεωργικών δραστηριοτήτων (Καρβούνης και Γεωργακέλλος, 2003). Εξαιτίας της δυσκολίας που παρουσιάζεται στη βιοδιάσπασή τους, απορροφούνται από τους υδρόβιους μικροοργανισμούς και στη συνέχεια περνάνε στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφικής αλυσίδας. Συσσωρεύονται σε όργανα του ανθρώπινου σώματος και προκαλούν πολύ σοβαρές ασθένειες (Ying and Fang, 2006). Η υψηλή συγκέντρωση των μη βιοδιασπασίμων βαρέων μετάλλων στους φυσικούς αποδέκτες καταστρέφει τα οικοσυστήματα και γι αυτό κρίνεται απαραίτητη η απομάκρυνση αυτών από τα υγρά απόβλητα πριν την τελική του διάθεση.

- Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα είναι το μέτρο της ικανότητας του νερού να εξουδετερώνει τα οξέα. Δημιουργεί προβλήματα αποθέσεων στο αποχετευτικό δίκτυο, εξαιτίας των αντιδράσεων που μπορούν να λάβουν χώρα μεταξύ αλκαλικότητας και ορισμένων κατιόντων στο νερό, και έτσι να συμβάλει στη δημιουργία ενός ιζήματος που μπορεί να φράξει τις σωληνώσεις (Καρβούνης και Γεωργακέλλος, 2003).

- Οξύτητα

Σε πολλές περιπτώσεις τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα έχουν όξινο pH. Η οξύτητα των αποβλήτων είναι σημαντική παράμετρος γιατί τα υγρά απόβλητα με χαμηλό pH δημιουργούν προβλήματα διάβρωσης στο δίκτυο αποχέτευσης. Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων απαιτεί pH κοντά στο ουδέτερο επειδή και οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να αναπτυχθούν σε όξινο περιβάλλον. Πολλές φορές η ίδια η βιολογική επεξεργασία μειώνει το pH και πρέπει να λαμβάνονται μέτρα για την επαναφορά του στο ουδέτερο. Το pH των όξινων βιομηχανικών αποβλήτων πρέπει να κυμαίνεται από 6.5 έως 8.5 (Metcalf and Eddy, 2003).

1.3.3. Βιολογικά Χαρακτηριστικά των Υγρών Αποβλήτων

Τα βιολογικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων είναι υψίστης σημασίας για τον έλεγχο των ασθενειών που προκαλούνται από παθογόνους οργανισμούς καθώς επίσης και για το βασικό ρόλο που παίζουν τα βακτήρια και άλλοι μικροοργανισμοί στην αποσύνθεση και τη σταθεροποίηση της οργανικής ύλης (Metcalf and Eddy, 2003). Με την παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, τα βακτήρια μετατρέπουν τη διαλυμένη οργανική ύλη σε ανόργανα στοιχεία, τα οποία αποτελούν υπόστρωμα άλλων έμβιων οργανισμών για την πρόκληση επιπρόσθετης μείωσης του οργανικού φορτίου του συγκεκριμένου φυσικού αποδέκτη (Muttamara, 1996). Ωστόσο η μεγάλη συγκέντρωση μικροοργανισμών, και ιδιαίτερα των παθογόνων, στα φυσικά ύδατα δεν είναι επιθυμητή διότι είναι ικανοί να μολύνουν ή να μεταδώσουν ασθένειες στους ανθρώπους.

Κύρια πηγή μόλυνσης των υδάτων είναι τα αστικά λύματα, τα κτηνοτροφικά απόβλητα και τα περιττώματα των ζώων και των ανθρώπων που περιέχουν παθογόνους μικροοργανισμούς. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί βρίσκονται στα απόβλητα σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και η ανίχνευσή τους είναι πολύ δύσκολη. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ως οργανισμοί ενδεικτικοί της μόλυνσης των

υδάτων τα κολοβακτηρίδια, τα οποία δεν είναι γενικά παθογόνα, αλλά εκκρίνονται από τον άνθρωπο με πολύ υψηλούς ρυθμούς. Μια ομάδα κολοβακτηριδίων, τα κολοβακτηρίδια περιττωμάτων, αναπτύσσονται μόνο στο πεπτικό σύστημα και έτσι η παρουσία τους στο νερό δηλώνει μόλυνση και συνεπώς δυνητική παθογένεια. Ένα άλλο χαρακτηριστικό των κολοβακτηριδίων που τα καθιστά ως κατάλληλο δείκτη για την ύπαρξη πιθανής παθογένειας στα ύδατα, είναι το γεγονός ότι η απολύμανση του νερού τα καταστρέφει, γενικά, δυσκολότερα σε σύγκριση με τα παθογόνα βακτήρια. Έτσι, η εξάλειψη των κολοβακτηριδίων εξασφαλίζει και την παράλληλη εξάλειψη των παθογόνων βακτηριδίων (Λοϊζίδου, 2006). Ωστόσο για τον προσδιορισμό των ιών στα ύδατα απαιτούνται άλλες διενέργειες, διότι ο δείκτης των κολοβακτηριδίων δεν είναι αξιόπιστος όσον αφορά σε ιογενής μόλυνση, καθώς δεν έχει βρεθεί συσχέτιση μεταξύ των βακτηριδίων και των ιών του εντέρου (Nordgren et al, 2008).

Πίνακας 1.1 Κατηγοριοποίηση τύπων ρύπανσης και μόλυνσης.

Ρύπανση (Επιβάρυνση του νερού με ύλη ή ενέργεια)			Μόλυνση (Επιβάρυνση με παθογόνους μικροοργανισμούς)
Συμβατικοί ρύποι	Μη συμβατικοί ρύποι	Θερμική ρύπανση	Μικροοργανισμοί
Οργανική ύλη	Βαριά μέταλλα	Θερμά απόβλητα νερά βιομηχανιών	Ιοί
Ενώσεις του αζώτου (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-)	Τοξικές οργανικές ενώσεις		Βακτήρια
Ενώσεις του φωσφόρου (PO_4^{3-})	Αρσενικό (AS)		Μύκητες
	Θειούχα (S^{2-})		Πρωτόζωα
	Κυανιούχα (CN^-)		
	Ραδιενεργά στοιχεία		

1.4. Υγρά Απόβλητα που Περιέχουν Υδρογονάνθρακες

Υδρογονάνθρακες είναι οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν μόνο υδρογόνο και άνθρακα, η πλειονότητα των οποίων βρίσκεται στο αργό πετρέλαιο και τα προϊόντα του, όπου περιέχεται ένα μίγμα διαφόρων υδρογονανθράκων. Οι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου προέρχονται από την αποσύνθεση και τον ανασχηματισμό της οργανικής ύλης που θάβεται στο υπέδαφος για χιλιετίες. Το αργό πετρέλαιο, ως μίγμα υδρογονανθράκων, είναι βιοδιασπώμενο υλικό. Ωστόσο, σε πολύ γενικές γραμμές το πετρέλαιο αποτελείται από πληθώρα ενώσεων, οι οποίες, εκτός των υδρογονανθράκων, είναι οι νιτρικές ενώσεις, οι θειούχες ενώσεις και οι ενώσεις οξυγόνου. Το περιεχόμενο σε θείο είναι τόσο σημαντικό για τα διυλιστήρια, που το αργό πετρέλαιο πολύ συχνά ταξινομείται με βάση το περιεχόμενό του σε θειούχες ενώσεις (Atlas and Büyükgüngör, 2007).

Κοινή για τα περισσότερα απόβλητα είναι η μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στον υδάτινο αποδέκτη. Η μείωση αυτή οφείλεται στη διάσπαση του οργανικού υλικού από μικροοργανισμούς του αποδέκτη, που αφαιρεί οξυγόνο, το οποίο αναπληρώνεται μόνο κατά ένα μικρό μέρος από τη διαλυτοποίηση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Γενικά η προσφορά οξυγόνου από έναν υδάτινο αποδέκτη χαρακτηρίζεται από το διαλυμένο οξυγόνο. Αν το διαλυμένο οξυγόνο βρίσκεται στα όρια κορεσμού, αυτό σημαίνει ότι το οργανικό φορτίο είναι περιορισμένο ή μηδενικό. Έτσι, η χωρίς επεξεργασία απόρριψη πετρελαιοειδών, τα οποία είναι πλούσια σε οργανικό φορτίο, έχει σαν αποτέλεσμα την κατανάλωσή τους από τους υδρόβιους μικροοργανισμούς, οι οποίοι χρησιμοποιούν οξυγόνο για τη διάσπαση των οργανικών ουσιών. Έτσι το λιγιστό οξυγόνο που βρίσκεται διαλυμένο μέσα στους υδάτινους αποδέκτες μειώνεται δραστικά και δεν επαρκεί να υποστηρίξει την ύπαρξη των υδρόβιων οργανισμών όπως τα ψάρια.

Το πετρέλαιο, επίσης, ανήκει στα μη αναμίξιμα με το νερό υγρά (non-aqueous phase liquids NAPLs), που σημαίνει ότι εμφανίζει μια χωριστή υγρή φάση στο υδάτινο περιβάλλον. Τα NAPLs είναι υγρά που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη ή μικρότερη από το νερό. Διακρίνονται σε LNAPLs που είναι τα μη αναμίξιμα με το νερό υγρά με πυκνότητα μικρότερη από το νερό και σε DNAPLs που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από το νερό (Mohamed et al, 2006). Το αργό πετρέλαιο και τα παράγωγά του, όπως τα υγρά καύσιμα των υδρογονανθράκων, η βενζίνη, το

πετρέλαιο θέρμανσης, αποτελούν ελαφρύτερα υγρά από το νερό και η απόρριψη τους μπορεί να προκαλέσει τεχνητό αποκλεισμό οξυγόνου από τον υδάτινο αποδέκτη.

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες ρύπων του περιβάλλοντος. Είναι οργανικές ενώσεις που εμπεριέχουν συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίους. Εκτός από συστατικό του μίγματος του αργού πετρελαίου, εκλύονται και από φυσικές πηγές, όπως πυρκαγιές, γεωλογικά φαινόμενα. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι ιδιαίτερα τοξικοί και δε διασπώνται με συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας αλλά απαιτούν πιο περίπλοκες και εξελιγμένες μεθόδους (Saien and Nejati, 2007). Η τοξικότητα των υδρογονανθράκων του πετρελαίου αυξάνει από τις παραφίνες στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η τοξικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη διαλυτότητα στο νερό. Παράλληλα με την άμεση βιολογική τοξικότητα του, το πετρέλαιο προκαλεί ελάττωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων που απαιτούνται για τις χημικές και βιολογικές αντιδράσεις οξείδωσης.

Τα πετρελαιοειδή, ως μίγμα υδρογονανθράκων, μπορούν να προκαλέσουν περιβαλλοντική μόλυνση κατά τη διάρκεια διαφόρων σταδίων της παραγωγής, της διύλισης, της μεταφοράς, και της χρήσης. Οι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι βρίσκονται σε μολυσμένα νερά, μπορεί να είναι λιπαντικά, βαρείς υδρογονάνθρακες όπως η πίσσα, το γράσο, το αργό πετρέλαιο, το ντήζελ και ελαφρούς υδρογονάνθρακες όπως η κηροζίνη και η βενζίνη. Το μεγαλύτερο ποσοστό υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες προέρχονται από διυλιστήρια πετρελαίου, βιομηχανίες παραγωγής και κατεργασίας μετάλλου (Srinivasan and Viraraghavan, 2008).

Κύριες πηγές εισόδου του πετρελαίου στο περιβάλλον είναι οι μεταφορές και τα ατυχήματα των τάνκερ, τα έρμα και τα καύσιμα των τάνκερ, ο καθαρισμός τους, τα διυλιστήρια, οι θαλάσσιοι σταθμοί μεταφόρτωσης, τα αστικά λύματα, τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα και τα όμβρια ύδατα.

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες προέρχονται από τις διαρροές αργού πετρελαίου ή από προϊόντα διύλισης από πετρελαιοπηγές, διυλιστήρια και δεξαμενόπλοια. Άλλη πηγή είναι τα υγρά απόβλητα διαφόρων βιομηχανιών όπως διαλυτικών, χρωμάτων, εντομοκτόνων. Το κύριο μέρος των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων που καταλήγει στα νερά προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και αποτίθενται στα ιζήματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η απόρριψη ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες φέρει δυσμενείς επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο. Για το λόγο αυτό αλλά και για την όσο το δυνατόν αποτελεσματική επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων με στόχο την αειφόρο ανάπτυξη κάθε περιοχής χωριστά, κρίνεται απαραίτητη η επεξεργασία αυτών, ώστε η ποιότητά τους να επέλθει σε επίπεδα ακίνδυνα και βάσει των προδιαγραφών που ορίζονται για την ασφαλή διάθεσή τους στους φυσικούς αποδέκτες.

2.1 Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Η απορρύπανση ενός υγρού αποβλήτου μπορεί να ακολουθήσει μία ή περισσότερες από τις παρακάτω διεργασίες επεξεργασίας.

- Προεπεξεργασία
- Πρωτοβάθμια επεξεργασία
- Δευτεροβάθμια επεξεργασία
- Τριτοβάθμια επεξεργασία

2.1.1 Προεπεξεργασία

Σκοπός της προεπεξεργασίας είναι η προετοιμασία του υγρού αποβλήτου για τις περαιτέρω επεξεργασίες, με την απομάκρυνση των μακροσκοπικά ορατών, πλην του νερού, φάσεων καθώς και την εξομάλυνση των διακυμάνσεων των ρυπαντικών φορτίων (Βλυσίδης, 2006). Επιδιώκεται η απομάκρυνση των μεγαλύτερων αντικειμένων που βρίσκονται σε αιώρηση στα λύματα και που εγκυμονούν κινδύνους έμφραξης των αγωγών, φθοράς του μηχανολογικού εξοπλισμού και δυσλειτουργίας των συστημάτων επεξεργασίας που ακολουθούν.

Οι διεργασίες που περιλαμβάνονται στην προεπεξεργασία είναι:

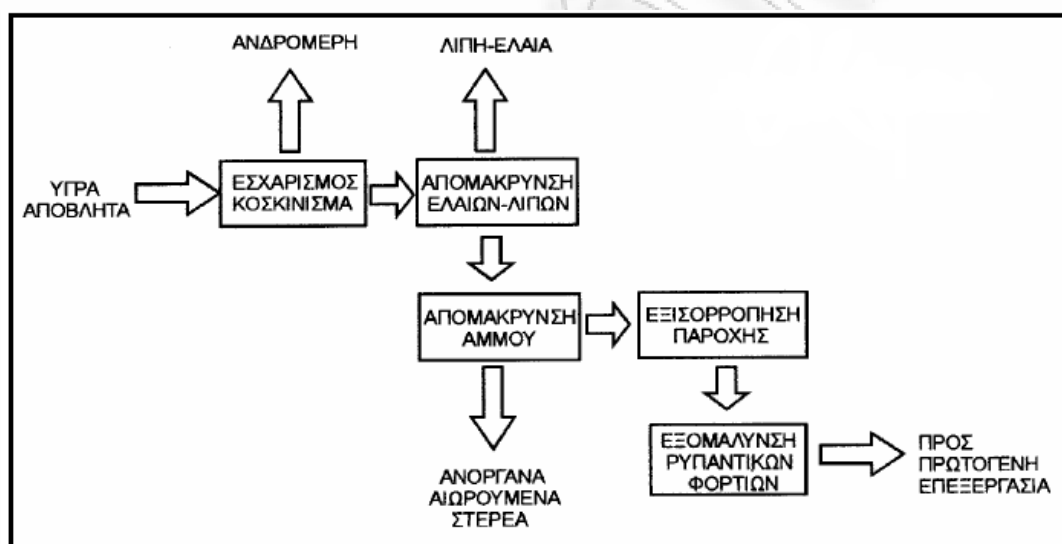
Απομάκρυνση ογκωδών αντικειμένων. Χρησιμοποιούνται τεχνικές εσχάρισμού ή κοσκινίσματος. Οι σχάρες ή τα κόσκινα τοποθετούνται σε κατακόρυφη ή κεκλιμένη θέση και απέχουν μεταξύ τους 2 με 7 cm. Τα στερεά που συγκεντρώνονται στις

σχάρες απομακρύνονται συνήθως με μηχανικά μέσα, αποθηκεύονται σε κλειστούς κάδους απορριμμάτων και απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων.

Απομάκρυνση ανόργανων αιωρούμενων στερεών. Τα στερεά αυτά είναι συνήθως μεγάλου ειδικού βάρους και εφαρμόζονται τεχνικές διαχωρισμού με βαρύτητα (διακεκριμένη καθίζηση) που περιλαμβάνουν:

- i. Δεξαμενές οριζόντιας ροής
- ii. Δεξαμενές κάθετης ροής

Η τελική διάθεση μπορεί να γίνει σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων ή να επαναχρησιμοποιηθεί σε δρόμους ως υλικό επίστρωσης.



Σχήμα 2.1: Διαργασίες προεπεξεργασίας
Πηγή: Βλυσίδης, 2006

Απομάκρυνση ελαίων και λιπών. Τα απόβλητα τοποθετούνται σε δεξαμενές όπου διαχωρίζονται οι ελαιώδεις και λιπαρές ουσίες από τη μάζα των αποβλήτων. Αυτό επιτυγχάνεται με την παραμονή των αποβλήτων στις δεξαμενές, όπου τα λίπη και έλαια συγκεντρώνονται στην επιφάνεια, λόγω του ότι είναι ελαφρύτερα από το νερό. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι:

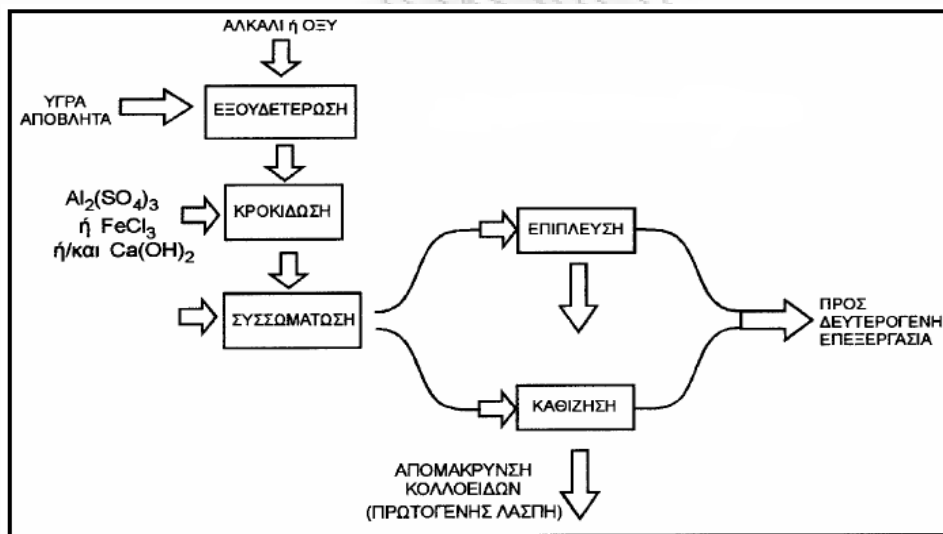
- i. Επίπλευση με διαλυμένο αέρα (DAF-Dissolved Air Flotation)
- ii. Επίπλευση με αέρα (IAF-Induced Air Flotation)

- iii. Απλοί διαχωριστές βαρύτητας (APIS-American Petroleum Institution Separators)
- iv. Μembrάνες
- v. Διαχωριστές βαρύτητας με παράλληλες πλάκες

Τα λίπη και έλαια, που απομακρύνονται από τα απόβλητα, διατίθενται για υγειονομική ταφή ή καίγονται σε ειδικούς καυστήρες. (ΚΕΕ, 2010)

2.1.2 Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Η πρωτοβάθμια επεξεργασία έχει ως σκοπό να απομακρύνει τα μικρότερα στερεά που έχουν παραμείνει στα απόβλητα. Τα στερεά αυτά διαφέρουν από τα προηγούμενα στο ότι φέρουν ένα σημαντικό μέρος του οργανικού υλικού των λυμάτων που βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή, ενώ το μέγεθός τους είναι σημαντικά μικρότερο. Στην πρωτοβάθμια επεξεργασία περιλαμβάνονται οι παρακάτω διεργασίες και τεχνικές:



Σχήμα 2.2: Διεργασίες πρωτοβάθμιας επεξεργασίας
Πηγή: Βλυσίδης, 2006

Εξουδετέρωση αποβλήτων. Περιλαμβάνει τεχνικές ταχείας ανάμειξης με οξύ ή βάση. Κροκίδωση κολλοειδών. Περιλαμβάνει τεχνικές ταχείας ανάμειξης με κροκιδωτικά όπως $FeCl_3$ και $Al_2(SO_4)_3$. Στη διεργασία αυτή εξουδετερώνονται τα ηλεκτροστατικά φορτία των κολλοειδών σωματιδίων. Τα κολλοειδή στερεά αποτελούν ιδιαίτερο πρόβλημα διότι παρεμποδίζουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών κατά τη φάση της βιολογικής οξείδωσης.

Συσσωμάτωση κροκιδωμένων κολλοειδών. Περιλαμβάνει τεχνικές ιξώδους ανάμιξης με πολυηλεκτρολύτες όπως:

- i. Διατάξεις μηχανικής ανάδευσης
- ii. Διατάξεις εξαναγκασμένης ροής
- iii. Διατάξεις αγωγών ροής

Απομάκρυνση κροκιδωμάτων. Περιλαμβάνει τεχνικές όπως:

- i. Επίπλευση με διαλυμένο αέρα (DAF-Dissolved Air Flotation)
- ii. Παρεμποδισμένη καθίζηση

Τα παραπροϊόντα της πρωτογενούς επεξεργασίας είναι μια μάζα στερεών με τη μορφή λάσπης (ιλύς) (Βλυσίδης, 2006). Η λάσπη αυτή πρέπει να απομακρυνθεί λόγω περιορισμού χώρου αλλά και ανάγκης για ανανέωση των μικροοργανισμών.

2.1.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία

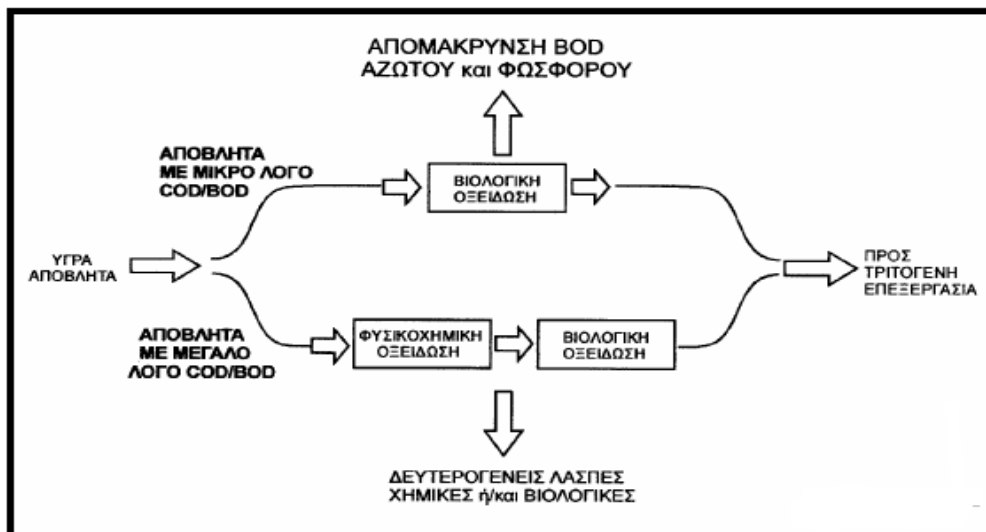
Αποτελεί την ουσιαστική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων καθότι περιλαμβάνει τεχνικές οξείδωσης και σταθεροποίησής τους με απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του BOD καθώς και των θρεπτικών. Ανάλογα με το περιεχόμενο του αποβλήτου σε τοξικές ουσίες μπορούμε να ακολουθήσουμε τις παρακάτω μεθόδους οξείδωσης:

Χημική οξείδωση των αποβλήτων που βασίζεται στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου (OH) και περιλαμβάνει πρακτικά τις παρακάτω τεχνικές:

- i. φωτοκαταλυτική οξείδωση
- ii. ηλεκτρολυτική οξείδωση
- iii. οξείδωση με αντιδράσεις fenton
- iv. οξείδωση με υπέρηχους
- v. οξείδωση με UV σε συνδυασμό με H_2O_2 ή O_3 .

Βιολογική οξείδωση που βασίζεται στη χρήση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου από βακτήρια σε θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξή τους. Ανάλογα με την παρουσία ή όχι οξυγόνου στην αποδόμηση του οργανικού φορτίου από τα βακτήρια, η βιολογική οξείδωση χαρακτηρίζεται σε αερόβια και αναερόβια.

- i. Αερόβια βιολογική οξείδωση: Η παρουσία οξυγόνου κατά τη διάρκεια της αποδόμησης του BOD παρέχει πλούσια ενέργεια στα αερόβια βακτήρια με αποτέλεσμα η δευτερογενής λάσπη που παράγεται αποτελεί μεγάλο μέρος του αρχικού BOD (60% περίπου). Τεχνικές αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας είναι:
- Ενεργός ιλύς (ενός ή δύο σταδίων)
 - Βιόφιλτρα (ενός ή δύο σταδίων)
 - Βιοδίσκοι
- ii. Αναερόβια βιολογική αποδόμηση: Η έλλειψη οξυγόνου που απαιτείται κατά την αναερόβια αποδόμηση του BOD αναγκάζει το αναερόβιο οικοσύστημα να καταναλώσει μεγάλο μέρος του υποστρώματος για τις ενεργειακές του ανάγκες και έτσι η δευτερογενής βιολογική λάσπη που παράγεται αποτελεί μικρό μέρος του αρχικού BOD (10% περίπου). Τεχνικές αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας είναι:
- Συστήματα ενεργού ιλύος πλήρους αναμίξεως (ενός ή δύο σταδίων)
 - Αναερόβια βιόφιλτρα
 - Αντιδραστήρες UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)



Σχήμα 2 3:Χημική και βιολογική οξείδωση υγρών αποβλήτων
Πηγή: Βλυσίδης, 2006

Τα τελικά παραπροϊόντα της δευτεροβάθμια επεξεργασίας είναι μια βιομάζα υπό τη μορφή μιας υδαρούς βιολογικής λάσπης (δευτερογενής λάσπη) ή οποία αφού παχυνθεί (από 1% σε 5% αιωρούμενα στερεά) με τεχνικές βιοκροκίδωσης και πάχυνσης, κατόπιν οδηγείται σε μονάδες αναερόβιας σταθεροποίησης και ενεργειακής αξιοποίησης και στη συνέχεια αφού αφυδατωθούν με τεχνικές διήθησης (κλίνες ξήρανσης, φιλτρόπρεσες, ταινιοφιλτρόπρεσες) ή φυγοκέντρισης οδηγούνται, εφόσον δε διαθέτουν τοξικότητες, σε μονάδες κομποστοποίησης ή θάβονται με υγειονομικό τρόπο μαζί με τα αστικά απορρίμματα. Συνηθίζεται η πρωτογενής και δευτερογενής λάσπη να επεξεργάζονται μαζί (Βλυσίδης, 2006).

2.1.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία

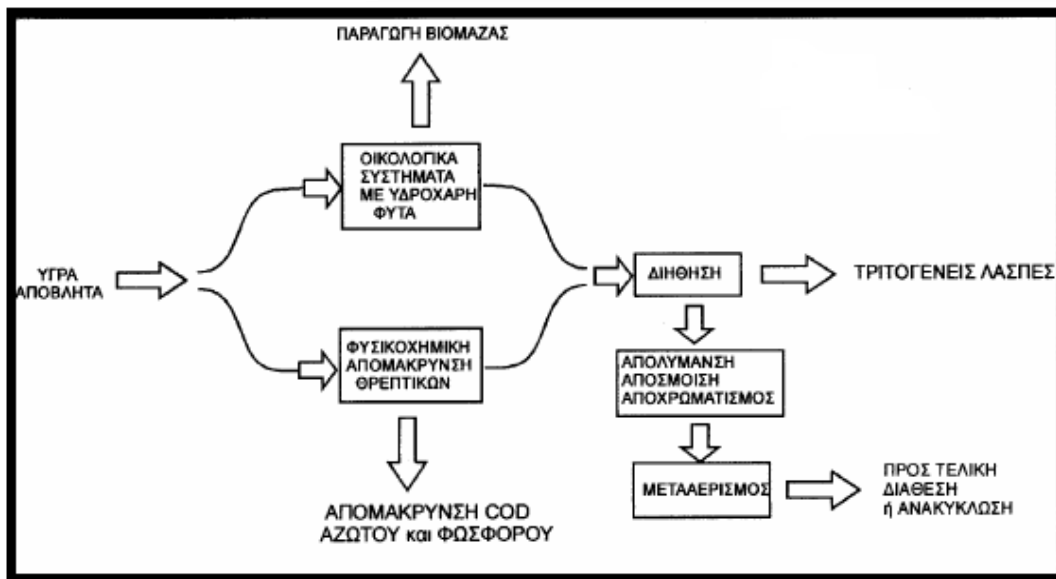
Στην τριτοβάθμια επεξεργασία το υγρό απόβλητο περνά από κάποια τελικά στάδια ώστε να μπορεί να διατεθεί στο περιβάλλον σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

Απομάκρυνση υπολειμματικών θρεπτικών. Για να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο του ευτροφισμού χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες τεχνικές:

- i. Συστήματα υδρόβιων και υδροχαρών φυτών. Στα συστήματα αυτά τα φυτά που αναπτύσσονται χρησιμοποιούν το άζωτο και το φώσφορο του αποβλήτου για τη δόμηση της κυτταρικής τους μάζας.
- ii. Σύστημα χημικής κατακρήμνισης του φωσφόρου και αέριας απογύμνωσης της αμμωνίας και του υδρόθειου.

Διήθηση των αιωρούμενων στερεών. Τις περισσότερες φορές πολλά από τα αιωρούμενα στερεά δεν απομακρύνονται με τη δευτεροβάθμια επεξεργασία και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται κάποιες από τις ακόλουθες τεχνικές:

- i. Διήθηση με φίλτρα άμμου (βαρυτικά ή πιεστικά)
- ii. Διήθηση με μεμβράνες



Σχήμα 2.4: Τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων
Πηγή: Βλυσίδης, 2006

Απομάκρυνση ιόντων είτε μεταλλικών είτε ανιόντων με σκοπό την ελάττωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων που παρέμειναν από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Περιλαμβάνει τεχνικές όπως:

- i. Ιοντοεναλλαγή
- ii. Υπερδιήθηση με μεμβράνες

Απόσμηση και αποχρωματισμό με τεχνικές όπως:

- i. Προσρόφηση
- ii. Οξειδωση με χλώριο ή όζον

Μετααερισμός έτσι ώστε η συγκέντρωση του οξυγόνου να ανέλθει στο επίπεδο της συγκέντρωσης που έχει ο αποδέκτης τελικής διάθεσης του αποβλήτου. Ο μετααερισμός μπορεί να επιτευχθεί με τις ακόλουθες τεχνικές

- i. Διάχυση αέρα στη μάζα του υγρού
- ii. Με ελεύθερη πτώση του προκατεγασμένου με αυτοϋδρόλυση αποβλήτου (Βλυσίδης, 2006)

Απολύμανση. Η απολύμανση είναι το τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας και το μοναδικό που έχει ως σκοπό την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών,

ώστε να αποφευχθεί η μόλυνση του αποδέκτη και η διάδοση ασθενειών. Η απολύμανση μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

- i. Χλωρίωση, η οποία είναι και η πιο διαδεδομένη μέθοδος λόγω του αποχρωματισμού των επεξεργασμένων αποβλήτων, της απομάκρυνσης οσμών, της μεγάλης αποτελεσματικότητάς της στην καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, καθώς και της απλής εφαρμογής και του χαμηλού της κόστους σε σχέση με τις άλλες μεθόδους
- ii. Οζονισμός, ο οποίος δε δημιουργεί τοξικά παράγωγα, είναι 300-3000 φορές πιο αποτελεσματικό και δεν επηρεάζεται η απόδοση της απολυμαντικής του ικανότητας από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία, pH), όπως με τη χλωρίωση. Όμως, ο οζονισμός απαιτεί εξοπλισμό υψηλού κόστους, η παραγωγή όζοντος απαιτεί πολλή ενέργεια, το όζον είναι διαβρωτικό και τοξικό και διασπάται πολύ γρήγορα χωρίς να αφήνει υπολείμματα, ώστε να μπορεί να παρακολουθηθεί.
- iii. Υπεριώδης ακτινοβολία, η οποία δεν έχει τα μειονεκτήματα των προηγούμενων μεθόδων, όμως είναι ιδιαίτερα δαπανηρή (EKE, 2010).

Προϊόντα της τριτοβάθμιας επεξεργασίας είναι ανόργανες λάσπες από τις διεργασίες διήθησης καθώς και τυχόν παραγωγή βιόμαζας από τις υδροπονικές καλλιέργειες των υδροχαρών φυτών. Οι λάσπες αυτές στο βαθμό που δεν περιέχουν βαρέα μέταλλα μπορούν να διατεθούν στους χώρους απόθεσης των αστικών απορριμμάτων ενώ η βιόμαζα μπορεί να προωθηθεί για ενεργειακή αξιοποίηση (Βλυσίδης, 2006).

2.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες

Πολλές βιομηχανίες πετρελαίου έχουν εκφράσει ενδιαφέρον στη βελτίωση της διαχείρισης των αποβλήτων τους μέσω της βελτιστοποίησης της χρήσης νερού και της εισαγωγής τεχνολογιών ανακύκλωσης στις μονάδες παραγωγής τους. Η παραδοσιακή επεξεργασία των αποβλήτων των διυλιστηρίων βασίζεται σε φυσικοχημικές και μηχανικές μεθόδους καθώς επίσης και στη βιολογική επεξεργασία μέσω της ενεργούς ιλύος. Ωστόσο, το γεγονός ότι διαφορετικές συγκεντρώσεις αλειφατικών και αρωματικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων είναι παρούσες στα υγρά απόβλητα, μεταξύ των οποίων πολλά κλάσματα αρωματικών τα οποία δεν

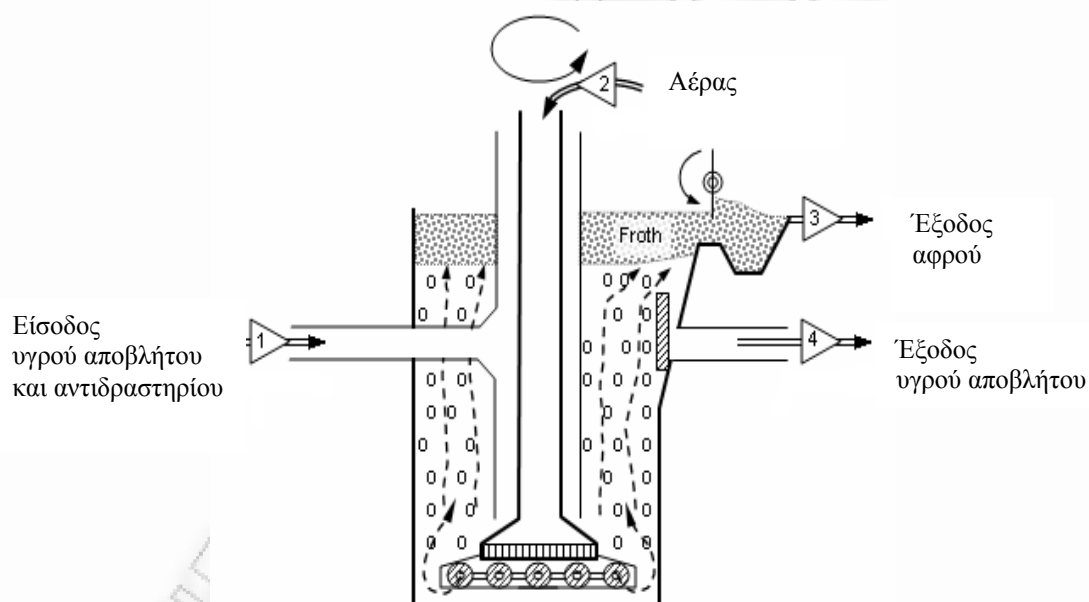
αποδομούνται με συμβατικές μεθόδους και είναι πιο τοξικά, είναι απαραίτητες πιο εξελιγμένες τεχνικές απομάκρυνσης αυτών των ρυπαντών (Saien and Nejati, 2007).

Οι καλύτερες διαθέσιμες τεχνολογίες για την απομάκρυνση πετρελαιοειδών περιλαμβάνουν τη χημική επεξεργασία, το διαχωρισμό με βαρύτητα (gravity separation), τους διαχωριστές παράλληλων πλακών (parallel-plate coalescers), την επίπλευση με αέριο (gas floatation), το διαχωρισμό με κυκλώνες (cyclone separation), τη διήθηση μέσω κοκκωδών υλικών (granular media filtration) και τη διήθηση μέσω στήλης (catridge filtration) (Yang et al, 2002). Παρόλο που πολλές προηγμένες τεχνολογίες έχουν αναπτυχθεί και εφαρμόζονται στη διαχείριση υγρών αποβλήτων διυλιστηρίων, όπως η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση, τα υψηλά αρχικά και λειτουργικά κόστη δεν επιτρέπουν την ευρεία εφαρμογή τους (Srinivasan and Viraraghavan, 2008).

2.2.1 Προηγμένες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βιομηχανιών πετρελαίου

Μια μέθοδος καθαρισμού των αποβλήτων από πετρελαιοειδή, η οποία χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες πετρελαίου, είναι η χημική κροκίδωση, η οποία αναφέρεται στην προσθήκη χημικών, όπως θειικό αργίλιο ($Al_2(SO_4)_3$), στα απόβλητα. Το διάλυμα θειικού αργιλίου βοηθάει τα στερεά σωματίδια που υπάρχουν μέσα στα υγρά απόβλητα να συσσωματωθούν μεταξύ τους και αφού αποκτήσουν μεγαλύτερο βάρος, να κατακαθίσουν. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή μπορεί να επιτευχθεί και χωρίς την προσθήκη χημικών, αλλά με την παραγωγή κροκιδωτικών, μέσα στο απόβλητο, μέσω της ηλεκτρολυτικής οξείδωσης (electrolytic oxidation). Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως ηλεκτροκροκίδωση (electro coagulation). Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου στην επεξεργασία και τον καθαρισμό βιομηχανικών αποβλήτων. Η ηλεκτροκροκίδωση είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών καθώς επίσης και πετρελαιοειδών και άλλων λιπών. Απομακρύνει μέταλλα, κolloειδή στερεά και σωματίδια και διαλυτούς ανόργανους ρυπαντές με την εισαγωγή υψηλά φορτισμένων σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά εξουδετερώνουν τα ηλεκτροστατικά φορτία των αιωρούμενων στερεών και ελαίων ώστε να διευκολυνθεί η συσσωμάτωση (Muftah H. El-Naas, 2009).

Η επίπλευση με αφρό (froth flotation) αποτελεί ακόμα μία μέθοδο καθαρισμού των υγρών αποβλήτων διυλιστηρίων. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν αιωρούμενα στερεά καθώς επίσης και έλαια, γαλακτοποιημένα ή διαλυτοποιημένα, εξαιτίας των πλεονεκτημάτων όπως η γρήγορη δράση, η υψηλή αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των ρυπαντών και του χαμηλού λειτουργικού κόστους. Στη μέθοδο επίπλευσης με αφρό, το υγρό απόβλητο που περιέχει πετρελαιοειδή και ένα αντιδραστήριο σε κατάλληλη συγκέντρωση συνεχώς τροφοδοτούν μία στήλη, μέσα στην οποία εισάγεται συνεχώς αέρας για την παραγωγή φυσαλίδων. Το αντιδραστήριο, που έχει προστεθεί, ωθεί τα λίπη να προσροφώνται στην επιφάνεια των φυσαλίδων και να υψώνονται στην κορυφή της στήλης, δημιουργώντας έναν αφρό, ο οποίος συνεχώς αφαιρείται (Watcharising et al, 2009)



Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση στήλης διαχωρισμού πετρελαιοειδών από υγρά απόβλητα με επίπλευση με αφρό. Πηγή: www.wikipedia.org

Η μέθοδος της φωτοκατάλυσης εφαρμόζεται σε ορισμένες βιομηχανίες πετρελαίου, πέρα από τις κλασικές μεθόδους απομάκρυνσης των τοξικών ρυπαντών των υγρών αποβλήτων τους. Η φωτοκατάλυση είναι μία τεχνική, η οποία ανήκει στις «προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης». Οι διαδικασίες αυτές μπορούν να διασπάσουν τους οργανικούς ρυπαντές σε αβλαβείς ανόργανες ουσίες, όπως CO₂ και νερό. Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί μία από τις εφαρμογές του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου, το οποίο εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής ενός ημιαγωγού με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η αποτελεσματικότητά

της στηρίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$), οι οποίες αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο (δυναμικό οξείδωσης 2.8V) μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Ως καταλύτης χρησιμοποιείται συνήθως το διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), κυρίως επειδή είναι πιο οικονομικό αλλά και μπορεί να ανακτηθεί από τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (Saien and Nejati, 2007).

2.2.2 Κατηγορίες μεθόδων διαχωρισμού πετρελαιοειδών από τα υγρά απόβλητα

Τα πετρελαιοειδή μπορούν να διαχωριστούν από τα υγρά απόβλητα με τους εξής τρόπους:

- Επίπλευση με αέρα
- Υπερδιήθηση
- Βαρύτητα

Επίπλευση με αέρα. Η μέθοδος αυτή είναι μια μηχανική μέθοδος διαχωρισμού των αιρούμενων στερεών από τα υγρά απόβλητα. Η χρήση ενός αερίου στο σύστημα, όπως αέρα ή αζώτου, διευκολύνει το διαχωρισμό. Η αρχή της μεθόδου είναι απλή. Το αέριο διοχετεύεται υπό πίεση στα απόβλητα σχηματίζοντας λεπτές φυσαλίδες και προσροφάται στην επιφάνεια των στερεών, μειώνοντας το ειδικό βάρος και διευκολύνοντας το διαχωρισμό. Τα είδη διαχωριστών με επίπλευση αέρα είναι τα εξής:

- i. Σύστημα επίπλευσης με διαλυμένο αέρα (DAF - Dissolved Air Flotation)
- ii. Σύστημα επίπλευσης με τεχνητό αέρα (IAF - Induced Air Flotation)

Τα δύο συστήματα διαφέρουν στο γεγονός ότι στο DAF οι φυσαλίδες αέρα είναι μικρότερες από τα σταγονίδια του ελαίου, οπότε οι φυσαλίδες κολλούν στα σταγονίδια ελαίου, ενώ στο IAF οι φυσαλίδες αέρα είναι μεγαλύτερες των σταγονιδίων και τα σταγονίδια ελαίου κολλούν στις φυσαλίδες αέρα. Έτσι το σύστημα DAF είναι πιο αποτελεσματικό διότι έχει τη δυνατότητα να διαχωρίζει μικρότερα σταγονίδια ελαίων. Παρόλα αυτά, η μέθοδος DAF έχει κάποιους περιορισμούς αναφορικά με το κόστος επένδυσης, τις περίπλοκες διαδικασίες λειτουργίας και το μέγεθος του εξοπλισμού (Painmanakul et al, 2009).

Υπερδιήθηση. Στη μέθοδο αυτή το υγρό απόβλητο με το πετρελαιοειδές αντλείται μέσω μιας μεμβράνης. Υπό στατική πίεση το νερό και οι περισσότερες διαλυμένες

ουσίες διαχέονται μέσω των πόρων αυτής της μεμβράνης. Τα μεγάλα μόρια, δηλαδή αυτά του λαδιού, κατακρατούνται, ενώ το νερό που περνά μέσα από τη μεμβράνη περιέχει μικρή συγκέντρωση λαδιού (<100mg/l).

Διαχωρισμός με βαρύτητα. Οι διαχωριστές αυτής της μεθόδου, αποτελούν μια μεγάλη και σημαντική κατηγορία ελαιοδιαχωριστών. Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στη σημαντική διαφορά πυκνότητας μεταξύ νερού και του πετρελαιοειδούς. Με τη βοήθεια της άνωσης οι σταγόνες λαδιού ανεβαίνουν στην ελεύθερη επιφάνεια της δεξαμενής από όπου απομακρύνονται με κατάλληλες τεχνικές διατάξεις επιφανειακής συλλογής. Υπάρχουν δύο κατηγορίες διαχωριστών βαρύτητας:

i. Διαχωριστές APIS (American Petroleum Institute Separator). Οι διαχωριστές αυτοί μπορούν να απομακρύνουν μεγάλες ποσότητες υδρογονανθράκων από τα υγρά απόβλητα. Η λειτουργία τους βασίζεται στο ότι οι σταγόνες λαδιού ανέρχονται γραμμικά με οριακή ταχύτητα που καθορίζεται από το νόμο του Stokes όταν η ροή είναι στρωτή. Ο διαχωριστής αυτός αποτελείται από μια ορθογώνια ή κυκλική δεξαμενή, μέσα στην οποία εισέρχεται το απόβλητο και παραμένει εκεί για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα, ώστε να «ηρεμήσει». Τα σταγονίδια λαδιού ανέρχονται προς την επιφάνεια, λόγω της άνωσης, όπου και σχηματίζεται ένα στρώμα λαδιού, το οποίο απομακρύνεται με κατάλληλο συλλέκτη, ενώ τα βαριά σωματίδια κατακάθονται σαν ιλύς, τα οποία επίσης απομακρύνονται με κατάλληλη διάταξη. Το υπόλοιπο νερό περνάει μέσω κάποιων φραγμάτων, που υπάρχουν στο διαχωριστή, προς την έξοδο. Τα φράγματα αυτά υπάρχουν για να εμποδίσουν τη διάχυση λαδιού και ιλύος στο απόβλητο κατά την έξοδό του από τη μονάδα ελαιοδιαχωρισμού. Σημαντικές παράμετροι ενός διαχωριστή APIS είναι ο χρόνος παραμονής και η επιφάνειά του που σχετίζεται με την τροφοδοσία. Οι APIS διαχωρίζουν σταγονίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 200μm περίπου.

ii. Διαχωριστές παράλληλων πλακών. Με τους διαχωριστές αυτούς αντιμετωπίζονται τα μειονεκτήματα των APIS, που είναι :

- το αρκετά μεγάλο μέγεθος των δεξαμενών που απαιτείται έτσι ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικός διαχωρισμός μεταξύ των φάσεων, που έχει ως συνέπεια οι εγκαταστάσεις να καταλαμβάνουν μεγάλη έκταση και βάρος (μεγάλο κόστος κατασκευής)
- οι απώλειες λόγω εξάτμισης και ο κίνδυνος πυρκαγιάς

- η υψηλή κατανάλωση ατμού ώστε να αποφευχθεί η ψύξη των βαρύτερων προϊόντων

Ενώ στον APIS τα σταγονίδια ελαίου πρέπει να διανύσουν μεγάλη απόσταση μέχρι να αναδυθούν στην επιφάνεια, ο δρόμος αυτός μειώνεται με τους διαχωριστές παράλληλων πλακών, όπου το λάδι συγκεντρώνεται στο κάτω μέρος της επιφάνειας κάθε πλάκας και αναδύεται ευκολότερα προς την πάνω ελεύθερη επιφάνεια της δεξαμενής διαχωρισμού. Τα στερεά σωματίδια του αποβλήτου, αντίθετα, συγκεντρώνονται στο πάνω μέρος της επιφάνειας κάθε πλάκας και καθιζάνουν στον πυθμένα. Αυτές οι ιδιότητες των διαχωριστών παράλληλων πλακών τους κάνουν αποδοτικότερους από τους APIS, γεγονός που σημαίνει ότι μπορούν να έχουν μικρότερες διαστάσεις, ενώ ταυτόχρονα θα έχουν την ίδια απόδοση, διαχωρίζοντας σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης από 150μm.

Οι παραλλαγές των διαχωριστών παράλληλων πλακών είναι:

PPI (Parallel Plates Interceptors) – Οι διαχωριστές αυτοί πρωτοχρησιμοποιήθηκαν από την Shell Oil Corp το 1950 και μέχρι σήμερα έχουν μεγάλη αποδοχή. Αποτελούνται από ένα σετ παράλληλων επίπεδων πλακών, με κλίση 45°. Αναφέρονται συνήθως και ως Tilted Plate Separators.

CPI (Corrugated Plates Interceptors) – Η διαφορά τους από τον PPI είναι ότι αποτελούνται συνήθως από δέσμες 12-48 πλακών, οι οποίες αντί να είναι επίπεδες, έχουν αυλακώσεις. Καθώς το απόβλητο ρέει ανάμεσα στις πλάκες, οι ελαφρότερες σταγόνες ελαίου επιπλέουν και συγκεντρώνονται στα ανώτερα σημεία των αυλακώσεων.

Την ίδια αρχή λειτουργίας με τους διαχωριστές παράλληλων πλακών έχουν και οι συσκευές Lamella, των οποίων όμως ο κύριος σκοπός είναι η απομάκρυνση στερεών σωματιδίων από υδατικά απόβλητα. Τα στερεά σωματίδια συσσωματώνονται στο πάνω μέρος των πλακών, από όπου και καθιζάνουν.

Στους διαχωριστές παράλληλων πλακών, η ροή του αποβλήτου διαμέσου των πλακών μπορεί να είναι τριών τύπων:

1. Εγκάρσια ροή (Cross Flow) – Οι πλάκες είναι κεκλιμένες κάθετα στη διεύθυνση της ροής, δηλαδή η απόσταση που διανύει το απόβλητο μέσα στις πλάκες είναι ίση με το πλάτος τους.

2. Ομορορή (Co-Current Flow) – Κατά τον τρόπο αυτό, οι πλάκες είναι κεκλιμένες στη διεύθυνση της ροής. Η ροή του αποβλήτου γίνεται κατά τη φορά απομάκρυνσης της διεσπαρμένης φάσης.
3. Αντιρορή (Counter-Current Flow) – Η διάταξη των πλακών είναι ίδια όπως στην ομορορή, με τη διαφορά η ροή του αποβλήτου γίνεται κατά φορά αντίθετη από τη φορά απομάκρυνσης της διεσπαρμένης φάσης (Βλυσίδης, 2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Η ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

3.1 Προσρόφηση

Ως προσρόφηση ορίζεται η διαδικασία της συσσώρευσης ουσιών, οι οποίες βρίσκονται μέσα σε ένα διάλυμα, πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια. Η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό της υγρής φάσης μεταφέρεται στη στερεή. Ο ρύπος που αφαιρείται από την υγρή φάση και προσροφάται αποκαλείται adsorbate (προσροφούμενη ουσία) και η στερεά φάση πάνω στην οποία συγκεντρώνεται ο ρύπος αποκαλείται adsorbent (προσροφητής). Η διεργασία της προσρόφησης δεν χρησιμοποιείται εντατικά για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, όμως η ανάγκη βελτίωσης της ποιότητας των υγρών αποβλήτων και μείωσης της τοξικότητας αυτών οδήγησε στην εφαρμογή της διεργασίας της προσρόφησης. (Metcalf and Eddy, 2003).

Ο όρος προσρόφηση πρέπει να διαχωριστεί από τον όρο απορρόφηση. Η διαφορά του φαινομένου της προσρόφησης από αυτό της απορρόφησης συνίσταται στο γεγονός ότι, κατά την προσρόφηση ο ρύπος συσσωρεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, ενώ αντίθετα κατά την απορρόφηση μόρια της ξένης ουσίας διεισδύουν ανάμεσα στα μόρια του απορροφητικού μέσου. Στην πραγματικότητα το φαινόμενο της προσρόφησης δε συμβαίνει αυτούσιο, αλλά συνοδεύεται πάντα από αυτό της απορρόφησης σε μικρά επίπεδα (Anunciado et al, 2005). Σύμφωνα με την εγκυκλοπαίδεια “Encyclopedia of Chemical Technology” η ρόφηση θεωρείται μια γενικότερη έννοια που συμπεριλαμβάνει την προσρόφηση αλλά και την απορρόφηση. Ο όρος εκρόφηση αναφέρεται ως αντίστροφη διεργασία της προσρόφησης, κατά την οποία τα μόρια που έχουν προσροφηθεί σε μια επιφάνεια μεταφέρονται στο εσωτερικό της αρχικής τους φάσης.

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε αρχικά στις επιφάνειες στερεών ουσιών και αργότερα σε υγρές επιφάνειες. Στις υγρές επιφάνειες ωστόσο οι ξένες ουσίες συγκρατούνται με μικρότερη δύναμη σε σχέση με τις στερεές. Τα στερεά σώματα είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, γιατί τα άτομά τους συνορεύουν μονόπλευρα με τα ομοειδή άτομα του πλέγματος τους. Κατά αυτό τον τρόπο δημιουργούνται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια των στερεών, η οποία μπορεί να συγκρατεί ξένα μόρια ή άτομα πολύ ισχυρά. Η προσρόφηση στην

επιφάνεια στερεών σωμάτων χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, τη φυσική ρόφηση και τη χημική ρόφηση (χημειορόφηση), η πρώτη εκ των οποίων αποδίδεται σε ασθενείς δυνάμεις van der Waals, ενώ η δεύτερη σε δυνάμεις χημικού δεσμού.

Οι εργασίες προσρόφησης βασίζονται στις ιδιότητες ορισμένων πορωδών στερεών σωμάτων, τα οποία προσροφούν φυσικά αέρια ή υγρά από αραιά διαλύματα. Τα περισσότερα προσροφητικά είναι υλικά με μεγάλο πορώδες, στα οποία η προσρόφηση λαμβάνει χώρα κυρίως στα τοιχώματα των πόρων ή σε συγκεκριμένες θέσεις μέσα στο σωματίδιο. Επειδή γενικά οι πόροι είναι πολύ μικροί, η εσωτερική ειδική επιφάνεια (επιφάνεια ανά μονάδα μάζας) είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την εξωτερική ειδική επιφάνεια και συχνά φτάνει τα 500-1000 m²/g. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται επειδή οι διαφορές στο μοριακό βάρος, στο σχήμα ή την πολυπλοκότητα προκαλούν την ισχυρότερη συγκράτηση ορισμένων μορίων στην επιφάνεια, σε σύγκριση με άλλα μόρια ή επειδή οι πόροι είναι πολύ μικροί και δεν επιτρέπουν την είσοδο των μεγαλύτερων μορίων. Σε πολλές περιπτώσεις η προσροφούμενη ουσία συγκρατείται πολύ ισχυρά, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η πλήρης απομάκρυνση της από το ρευστό, με πολύ μικρή προσρόφηση των άλλων συστατικών. Στη συνέχεια θα πρέπει να αναγεννηθεί το προσροφητικό, έτσι ώστε να ληφθεί η προσροφούμενη ουσία σε συμυκνωμένη ή σχεδόν καθαρή μορφή. Μερικά από τα στερεά του ίδιου τύπου χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση ατμών και υγρών, μολονότι για τα υγρά χρησιμοποιούνται συχνά προσροφητικά με μεγαλύτερους πόρους.

Με το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούν να δεσμευθούν βαρέα μέταλλα (π.χ. μόλυβδος, υδράργυρος, άργυρος), ιχνοστοιχεία (π.χ. σελήνιο, αρσενικό), διάφορα μέταλλα (π.χ. χαλκός, χρώμιο), ενώσεις (ελεύθερα κυανιούχα, κυανιούχα μετάλλων, ιόντα αμμωνίου, οργανικοί διαλύτες κλπ). Η προσρόφηση των μετάλλων γίνεται είτε μέσω ηλεκτρικής έλξεως των κατιόντων στην επιφάνεια των αρνητικώς φορτισμένων αργλικών πλακιδίων είτε μέσω ακινητοποίησης των ιόντων λόγω καθίζησης με τη μορφή αδιαλύτων αλάτων. Έτσι, π.χ. το αρσενικό μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια των υδροξειδίων του σιδήρου και του μαγνησίου (που περιέχονται στα αργλικά ορυκτά) και να καθιζάνει ως αδιάλυτη ένωση με σίδηρο, χαλκό ή ψευδάργυρο. Η αντίδραση του αρσενικού (αλλά και του χρωμίου) με τον σίδηρο αποτελούν τη βάση ειδικών μεθόδων για την απομάκρυνση ιχνών αρσενικού ή χρωμίου από υδροφόρους ορίζοντες (Peck, 1990). Μέσω μηχανισμών προσρόφησης γίνεται και η αδρανοποίηση των ελευθέρων κυανιούχων και των

μεταλλικών τους ενώσεων. Έρευνες (Smith and Struhsacker, 1988) έδειξαν ότι οι ουσίες αυτές αδρανοποιούνται κατά την κίνησή τους διαμέσου των αργιλικών υλικών πολύ σύντομα, μέσω μηχανισμών προσρόφησης στην επιφάνεια των αργιλικών πλακιδίων και καθίζησης με τη μορφή σιδηροκυανιούχων. Σημειώνεται ακόμη ότι τα κυανιούχα μπορούν να αποδομηθούν και μέσω βιολογικών μηχανισμών: υπό αερόβιες συνθήκες τα κυανιούχα αποδομούνται προς αμμωνία, άζωτο ή νιτρικά άλατα και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ υπό αναερόβιες συνθήκες δίνουν ιόντα αμμωνίου, άζωτο, θειοκυάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, το αμμωνιακό άζωτο (NH_4^+) έλκεται προς την αρνητικώς φορτισμένη επιφάνεια των αργιλικών πλακιδίων και τελικώς δεσμεύεται.

3.1.1 Είδη προσρόφησης

Υπάρχουν τρία είδη προσρόφησης: φυσική, χημική και προσρόφηση ανταλλαγής. Παρακάτω συγκρίνονται τα βασικά τους χαρακτηριστικά.

Η φυσική προσρόφηση (physical adsorption) παρατηρείται σε ευρύ φάσμα ρύπων (και ως εκ τούτου αποκαλείται nonspecific), οφείλεται δε στην επίδραση αδύνατων ελκτικών δυνάμεων ή δυνάμεων van der Waals μεταξύ μορίων. Τα μόρια που προσροφούνται δεν προσαρτιούνται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας αλλά κινούνται ελεύθερα πάνω σε αυτή. Το υλικό που προσροφάται μπορεί να εμφανίσει συμπυκνωμένη διάταξη έτσι ώστε να σχηματισθούν μοριακές στρώσεις που επικάθονται η μια πάνω στην άλλη. Η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη: μόλις μειωθεί η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο υδατικό διάλυμα, τα προσροφημένα μόρια εγκαταλείπουν την επιφάνεια πάνω στην οποία έχουν συγκεντρωθεί και επιστρέφουν στην υδατική διάλυση (το φαινόμενο αυτό, που είναι αντίθετο της προσρόφησης, ονομάζεται desorption).

Η χημική προσρόφηση (chemical adsorption) προκαλείται από πολύ ισχυρότερες δυνάμεις, ανάλογες με αυτές που οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Η ουσία που προσροφάται σχηματίζει στρώμα πάχους ενός μόνο μορίου πάνω στην στερεή επιφάνεια του προσροφητή, τα δε προσροφημένα μόρια δεν είναι ελεύθερα να κινηθούν πάνω στην επιφάνεια αυτή. Επομένως, μόλις η επιφάνεια του στερεού προσροφητή καλυφθεί πλήρως το μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας, το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά, λέγεται δε ότι η ικανότητα για προσρόφηση εξαντλείται. Σε αντίθεση με την φυσική προσρόφηση, υπό κανονικές

συνθήκες η χημική προσρόφηση δεν είναι αντιστρεπτή διαδικασία για την αποπροσρόφηση (desorption) απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας του προσροφητή.

Η προσρόφηση ανταλλαγής (exchange adsorption) χαρακτηρίζεται από ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή. Η αποκαλούμενη ανταλλαγή ιόντων (ion exchange) αποτελεί το πιο συνηθισμένο είδος προσρόφησης ανταλλαγής. Τα ιόντα της εν διαλύσει ουσίας συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του προσροφητή σαν αποτέλεσμα ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αυτών και σημείων της επιφάνειας που έχουν αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο. Όπως είναι αναμενόμενο, τα πολυσθενή ιόντα που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο ηλεκτρικό φορτίο (σθένος) έλκονται σε αντίθετα φορτισμένα σημεία της επιφάνειας του προσροφητή περισσότερο από ιόντα με μικρότερο σθένος. Επίσης, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του (ένυδρου) ιόντος (συμπεριλαμβανομένων δηλαδή τυχόν μορίων νερού που περιβάλλουν το ιόν), τόσο μεγαλύτερη η ελκτική δύναμη που παρατηρείται.

Σημειώνεται ότι η χρήση του όρου sorption γίνεται ώστε να περιλαμβάνονται τα φαινόμενα της απορρόφησης (absorption) και της προσρόφησης (adsorption). Συχνά, ο όρος sorption χρησιμοποιείται για αναφορά σε χημικής μορφής απορρόφηση, ο δε όρος adsorption για αναφορά σε φυσική προσρόφηση (Metcalf & Eddy, 1991).

3.1.2 Στάδια προσρόφησης

Η προσρόφηση επιτελείται σε τρία στάδια, μακροσκοπική μεταφορά (macrotransport), μικροσκοπική μεταφορά (microtransport) και προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή (Metcalf & Eddy, 1991) οι οποίοι εξετάζουν ειδικότερα την προσρόφηση οργανικών ρύπων στην επιφάνεια των κόκκων ενεργοποιημένου άνθρακα (activated carbon). Κατά το στάδιο της μακροσκοπικής μεταφοράς, η διαλυμένη ουσία μετακινείται μέσα από τον διαλύτη προς την ζώνη διασύνδεσης στερεού-υγρού μέσω της μηχανισμών της υδροδυναμικής μεταφοράς (advection) και της διάχυσης (diffusion).

Στο επόμενο στάδιο της μικροσκοπικής μεταφοράς, η εν διαλύσει ουσία διεισδύει μέσα στο πορώδες των στερεών κόκκων με τον μηχανισμό της διάχυσης. Το δαιδαλώδες σύστημα του πορώδους αποτελείται από μεγαλύτερους (macropores και

mesopores) και μικρότερους (micropores και submicropores) πόρους. Τελικά, επιτελείται η προσρόφηση της διαλυμένης ουσίας, λόγω δε της κατά πολύ μεγαλύτερης επιφάνειας των μικρότερων πόρων, η προσρόφηση συμβαίνει ως επί το πλείστον σε επιφάνειες των μικρότερων πόρων. Όταν ο ρυθμός απο-προσρόφησης (desorption) γίνει ίσος με τον ρυθμό προσρόφησης, επικρατούν συνθήκες ισορροπίας και εξαντλείται η ικανότητα του στερεού να προσροφήσει την διαλυμένη ουσία. Η θεωρητική ικανότητα προσρόφησης μπορεί να προσδιορισθεί με μαθηματικά μοντέλα του φαινομένου της προσρόφησης που αποκαλούνται ισόθερμες (isotherms Shaw, 1966).

Η προσρόφηση σε υγρή φάση πραγματοποιείται σε 4 στάδια.

- Μεταφορά από την υγρή φάση στο υγρό φιλμ που περιβάλλει τον άνθρακα.
- Μεταφορά στους τριχοειδούς πόρους.
- Διάχυση προς τη στερεή φάση.
- Προσρόφηση στις διαθέσιμες θέσεις.

3.2 Μαθηματικά μοντέλα του φαινομένου της προσρόφησης

3.2.1. Ισόθερμες Προσρόφησης

Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιπροσωπεύεται από μια ισόθερμη προσρόφησης. Δηλαδή, οι ισόθερμες προσρόφησης αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία αναφορικά είναι τα εξής.

Η ισόθερμη του Langmuir για την προσρόφηση μίας ουσίας από υγρό διάλυμα. Η ισόθερμη αυτή αφορά προσρόφηση επιφανειών πλήρως ομογενοποιημένων με αμελητέα αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων των σωμάτων που συμμετέχουν στη

διαδικασία. Η ισόθερμη του Langmuir (1916) βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο προσρόφησης που χαρακτηρίζεται ως «pseudo-monolayer», δηλαδή στρώμα πάχους όσο ένα κύτταρο:

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_e} \right)$$

Όπου:

K_L είναι συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης (L/mg).

q_m είναι συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ποσότητα της βαφής που προσροφήθηκε (mg/g) όταν ολοκληρώθηκε επιτυχώς ο χρωματικός διαποτισμός.

Από την εξίσωση (Uzun και Guzel, 2004) έχουμε:

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2303R} \frac{1}{T}$$

$$\Delta G = -RT \ln b$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Όπου:

b είναι η σταθερά Langmuir σχετιζόμενη με την ενεργειακή προσρόφηση (Lmmol⁻¹).

A είναι σταθερά.

ΔH είναι μεταβολή της ενθαλπίας(Jmol⁻¹).

ΔG συμβολίζει την ελεύθερη ενέργεια μιας μεταβολής (Jmol⁻¹).

ΔS είναι η μεταβολή της εντροπίας (Jmol⁻¹ K⁻¹).

T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε (K).

R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων (Jmol⁻¹ K⁻¹).

Αυξανόμενη της q_m σε υψηλές θερμοκρασίες και θετική ΔH επιβεβαιώνεται ότι το Methylene Blue προσροφά περισσότερο πριονίδι σε υψηλές θερμοκρασίες.

Αρνητική ΔG δείχνει ότι η προσρόφηση του Methylene Blue στο πριονίδι είναι μια αυθόρμητη διαδικασία (Huseyin Pekku et all, 2007).

Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα και σε αντίθεση με αυτή του Langmuir ισχύει για ομογενοποιημένες επιφάνειες στις οποίες υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων που προσροφούνται.

Για αραιά διαλύματα η ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$q = K_F \cdot (C_e)^{1/n}$$

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει τις συνθήκες ισορροπίας και μετασχηματίζοντας την λογαριθμικά προκύπτει η παρακάτω μορφή:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Όπου:

q είναι η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (mg/g) .

C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg/L) για χρόνο $t \rightarrow \infty$

$1/n$ είναι η κλίση της ισόθερμης Freundlich και αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης (αδιάστατη παράμετρος).

K_F είναι ο συντελεστής της ισόθερμης Freundlich που σχετίζεται με τη χωρητικότητα της προσρόφησης, δηλαδή αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί ($L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Η παραπάνω εξίσωση αναφέρεται σε συνθήκες ισορροπίας και για σταθερή θερμοκρασία.

Η ισόθερμη του Elovich (Hamdaoui, 2006) βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο.

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot C_E \cdot \exp \left(- \frac{q_e}{q_m} \right)$$

K_E είναι συντελεστής της εξίσωσης Elovich ($L \text{ mg}^{-1}$), ο οποίος σχετίζεται με τη χωρητικότητα της προσρόφησης, δηλαδή αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί.

C_E είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα.

q_e είναι η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού. (mg / g).

q_m είναι ο συντελεστής που σχετίζεται με την ποσότητα της βαφής που προσροφήθηκε (mg/g) όταν ολοκληρώθηκε επιτυχώς ο χρωματικός διαποτισμός.

Οι μέγιστες τιμές της προσροφητικής ικανότητας καθορίζονται χρησιμοποιώντας τη γραμμική μετατροπή της εξίσωσης του Elovich.

Η εξίσωση **Sips (Langmuir–Freudlich)**, (J.M. Chern κ.α 2001, K.H Chu, 2002, A.Cavazzini κ.α 2002, N.Calace, 2002).

$$q = \frac{q_m (C_e)^{1/n}}{1 + (K_L \cdot C_e)^{1/n}}$$

Όπου:

K_L είναι ο συντελεστής της ισόθερμης που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης (L/mg)

q_m είναι ο συντελεστής της ισόθερμης L που σχετίζεται με την ποσότητα της βαφής που προσροφήθηκε (mg/g) όταν ολοκληρώθηκε ο χρωματικός διαποτισμός.

$1/n$ είναι η κλίση της ισόθερμης και αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης.

C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα.

Η ισόθερμη του Fritz- Shlueder, (J.M. Chern κ.α 2001) βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο.

$$q = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}}$$

Όπου:

K_L είναι ο συντελεστής ισόθερμης του Langmuir (L / mg)

q_m είναι ο συντελεστής της ισόθερμης που σχετίζεται με την ποσότητα της βαφής που προσροφήθηκε με την ολοκλήρωση του χρωματικού διαποτισμο

n είναι ο συντελεστής του Freundlich (αδιάστατη παράμετρος).

C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα.

Αν τα πειραματικά δεδομένα ισόθερμης πλησιάζουν την εξίσωση Fritz-Schlueder οι παράμετροι K_L , q_m και n μπορούν να προκύψουν με μη γραμμική ανάλυση παλινδρόμησης.

Η ισόθερμη του Radke–Prausnitz, (S.J.Allen κ.α, 2003, Y.C.Wong κ.α, 2004), βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο.

$$q = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)^{1/n}}$$

Όπου: K_L , q_m , C_E και $1/n$ είναι όροι της ισόθερμης που αναφέρονται αντιστοίχως και στην εξίσωση του μοντέλου Sips. Στην περίπτωση που τα πειραματικά δεδομένα προσεγγίζουν την εξίσωση Radke-Prausnitz, ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης δίνει τις τιμές των παραμέτρων K_L , q_m και n .

Η ισόθερμη του Tóth, (S.J.Allen et al, 2003, J.M. Chern et al, 2001, A.Cavazzini et al, 2002, I.Quinones et al, 1998), βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο.

$$q = \frac{q_m \cdot C_e}{(1/K_L + C_e^{1/n})^n}$$

Όταν τα πειραματικά δεδομένα πλησιάζουν την εξίσωση Tóth, οι τιμές των παραμέτρων K_L , q_m και n εξάγονται με μη γραμμική παλινδρόμηση.

Η εξίσωση Unilan, (J.M. Chern et al, 2001, I.Quinones et al, 1998), βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο.

$$q = \frac{q_m}{2s} \cdot \ln \left(\frac{1 + K_L \cdot C_e \cdot e^s}{1 + K_L \cdot C_e \cdot e^{-s}} \right)$$

Όπου K_L είναι η σταθερά Langmuir (L/mg), q_m είναι η ποσότητα της χρωστικής που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες κορεσμού (mg/g) και s είναι μία σταθερά. Αν τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από την ισόθερμη UNILAN, οι παράμετροι K_L , q_m και s λαμβάνονται με ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης.

3.2.2. Είδη Ισοθέρμων

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται μερικές τυπικές ισόθερμες. Η γραμμική ισόθερμη ξεκινά από την αρχή των αξόνων και η ποσότητα που προσροφάται είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του ρευστού. Οι ισόθερμες που είναι κυρτές προς τα επάνω είναι οι “προτιμώμενες”, επειδή μπορεί να επιτευχθεί ένα σχετικά υψηλό φορτίο στερεού όταν η συγκέντρωση στο ρευστό είναι μικρή. Η ισόθερμη Langmuir κατατάσσεται στις προτιμώμενες όταν η σταθερά της προσρόφησης είναι μεγάλη και το γινόμενο της σταθεράς επί την αρχική συγκέντρωση του ρευστού είναι πολύ μεγαλύτερο της μονάδας η ισόθερμη είναι ισχυρά προτιμώμενη, ενώ όταν το

γινόμενο της σταθεράς επί την αρχική συγκέντρωση του ρευστού είναι μικρότερο της μονάδας η ισόθερμη είναι σχεδόν γραμμική. Η ισόθερμη Langmuir βασίζεται στην παραδοχή της ομοιόμορφης επιφάνειας, η οποία δεν ισχύει, όμως η σχέση που την περιγράφει ισχύει με καλή ακρίβεια για τα αέρια τα οποία προσροφώνται ασθενώς. Για ισχυρά προτιμώμενες ισόθερμες η εμπειρική εξίσωση Freundlich δίνει καλύτερη προσομοίωση, ιδιαίτερα για την προσρόφηση από υγρά. Η οριακή περίπτωση μιας πολύ προτιμώμενης ισόθερμης είναι η μη αντιστρεπτή προσρόφηση, όπου η ποσότητα που προσροφάται είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης μέχρι πολύ χαμηλές τιμές. Σε όλα τα συστήματα η ποσότητα που προσροφάται μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ακόμα και σε περιπτώσεις που χαρακτηρίζονται μη αντιστρεπτές. Ωστόσο για την εκρόφηση απαιτείται πολύ υψηλότερη θερμοκρασία, όταν η προσρόφηση είναι ισχυρά προτιμώμενη ή μη αντιστρεπτή παρά όταν οι ισόθερμες είναι γραμμικές.

Μια ισόθερμη που είναι κοίλη προς τα επάνω χαρακτηρίζεται “μη προτιμώμενη” επειδή επιτυγχάνονται σχετικά χαμηλά φορτία στερεού και επειδή δημιουργεί μέσα στην κλίνη ζώνες μεταφοράς μάζας με μεγάλο μήκος. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου είναι σπάνιες, αξίζει όμως τον κόπο να μελετηθούν γιατί βοηθούν στην καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας αναγέννησης του προσροφητικού μέσου.



Σχήμα 3.1.:Ισόθερμες προσρόφησης.

3.2.3 Προσροφητικά μέσα

Η διεργασία της προσρόφησης εφαρμόζεται ευρέως στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Πολλά στερεά σώματα χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση διαφόρων προσμίξεων από υγρά. Προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα, ένα προσροφητικό μέσο πρέπει να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, γεγονός που συνεπάγεται υψηλώς πορώδη δομή με πολύ μικρούς πόρους. Τέτοια μικροπορώδη στερεά παράγονται με διαφορετικούς τρόπους. Τα πιο γνωστά από αυτά είναι το πυρίτιο (silica gel), το ενεργό αλουμίνιο ή ενεργή αλουμίνα (activated alumina) και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon) καθώς και ο ζωάνθρακας (charcoal), η χιτίνη (chitin-chitosan), ο άργιλος (clay) καθώς και σε σύνθλιψη οργανικά υλικά (crushed organic matters: seeds rice, etc).

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα από τα πιο κατάλληλα προσροφητικά μέσα στη χρήση του στις μέρες μας. Χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση διαφόρων ρυπαντών από τα υγρά απόβλητα και προτιμάται λόγω της υψηλής προσροφητικής του ικανότητας και της αποτελεσματικότητας. Ένα ακόμη σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι μπορεί να ανακτηθεί μετά τη διαδικασία της προσρόφησης και να επαναχρησιμοποιηθεί (El-Naas et al, 2010). Ανάμεσα στις μεθόδους ανάκτησης του ενεργού άνθρακα είναι η πυρόλυση (Sabio et al, 2004), ο άμεσος οξονισμός (Alvarez et al, 2004), ο υπέρηχος (Lim and Okada, 2005), η βιο-αναγέννηση (Atkas and Cecen, 2007), τα μικροκύματα (Ania et al, 2004) και ηλεκτροχημικές μέθοδοι (Weng and Hsu, 2008 και Wang and Balasubramanian, 2009).

Πίνακας 3.1: Ο ενεργός άνθρακας και οι διάφορες χρήσεις του.

Σκοπός	Εφαρμογές	Παραδείγματα
Αέρια φάση		
Ανάκτηση	Ανάκτηση ατμών βενζίνης	Ανάκτηση βενζίνης ως καύσιμο
	Ανάκτηση διαλύτη	Κυκλοεξανόνη, τριχλωροεθάνιο, Μεθυλοαιθυλο-κετόνες (MEK), διθειούχος άνθρακας (CS ₂)
Απόσμιση	Απομάκρυνση οσμών δωματίου	Καπνός, CO, φίλτρα δωματίου, Οσμές τουαλέτας, οσμές κατοικίδιων ζώων
	Ψυγείο / Καταψύκτης	Αποσμητής
	Αυτοκίνητο	Φίλτρα αέρα της καμπίνας
	Καπνός τσιγάρων	Φίλτρα τσιγάρων
	Νοσοκομείο	Απομάκρυνση αναισθητικών αέριων
	Απομάκρυνση όζοντος	Φωτοτυπικά, Εκτυπωτές Laser
Επικίνδυνα αέρια	Κλειστό περιβάλλον	Απομάκρυνση διοξειδίων, Διαστημόπλοια, CO ₂ κάτω από το έδαφος
Διαχωρισμός αερίων	Αζωτο	Διαχωρισμός αερίου αζώτου
	Άλλα αέρια	Ραδιενεργά αέρια
Υγρή φάση		
Επεξεργασία νερού	Εργοστάσιο αποβλήτων υγρών	Καθαρισμός υγρών αποβλήτων
	Επεξεργασία πόσιμου νερού	Απομάκρυνση τριχλωρομεθανίου, χλωρίνης, πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), αρσενικού.
Αποχρωματισμός βιομηχανικών χημικών	Βιομηχανική χρήση	Λεύκανση ζάχαρης, φαρμακευτική χρήση, διύλιση ούσκι
Ιατρικές εφαρμογές	Ιατρική και νοσηλευτική	Συσκευές καθαρισμού νεφρού, νοσηλευτικές προμήθειες, αντιασφυξιογόνες μάσκες
Ηλεκτρονικά	Ηλεκτρόδια	Πυκνωτές διπλής στιβάδας, σκληροί δίσκοι
Ανάκτηση μετάλλων	Ανάκτηση χρυσού	Ανάκτηση χρυσού

Πηγή: <http://www.kuraraychemical.com/Applications/applications.htm>

Το πυρίτιο (silica gel) και η ενεργή αλουμίνα (activated alumina) λαμβάνονται με καθίζηση κολλοειδών σωματιδίων ακολουθούμενη από αφυδάτωση. Η προσροφητική τους ικανότητα είναι αρκετά υψηλή εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και για το λόγο αυτό προτιμώνται για τον καθαρισμό αποβλήτων.

Ο ορυκτός άργιλος αποτελεί ένα πολύ αποτελεσματικό και οικονομικό προσροφητικό μέσο, εξαιτίας της χημικής και μηχανικής σταθερότητάς του, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και των δομικών ιδιοτήτων του. Ο σηπιόλιθος είναι ένα φυσικό ορυκτό αργίλου, έχοντας μια μοναδική ινώδη μορφολογία με ανισότροπη δομή και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από όλα τα ορυκτά αργίλου (Rajacovic et al, 2007).

3.3 Η προσρόφηση για καθαρισμό υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες

Η αυστηρή περιβαλλοντική πολιτική που έχει αρχίσει να εφαρμόζεται στις αναπτυγμένες χώρες, έχει στρέψει το ενδιαφέρον σε μεθόδους διαχείρισης των υγρών αποβλήτων οι οποίες είναι πιο φιλικές ως προς το περιβάλλον. Υπάρχουν πολλοί τρόποι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες όπως η διήθηση (Lobo et al, 2006), η κροκίδωση, η επίπλευση (Zouboulis and Avranas, 2000). Από όλες τις διαθέσιμες χημικές και φυσικές μεθόδους, η προσρόφηση αποτελεί την πιο ενδιαφέρουσα μέθοδο για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών από τα υγρά απόβλητα. Η διαδικασία της προσρόφησης, χρησιμοποιώντας στερεά απόβλητα ως προσροφητικά μέσα, εξελίσσεται πολύ γρήγορα ως προτιμώμενη μέθοδος, εξαιτίας του χαμηλού κόστους, της απλής τεχνολογίας και της φιλικότητας ως προς το περιβάλλον (Ibrahim et al, 2009).

Το υψηλό κόστος χρήσης του ενεργού άνθρακα, ως προσροφητικό μέσο για τον καθαρισμό υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες, οδήγησε τη χρήση γεωργικών καταλοίπων ή παραπροϊόντων, ως πιο οικονομικά εναλλακτικά προσροφητικά μέσα, να γίνει αντικείμενο έρευνας για πολλούς επιστήμονες (Gaballah et al, 1997/ Han et al, 2007/Wan Ngah and Hanafiah, 2008). Τα προσροφητικά αυτά μέσα προσφέρουν πλεονεκτήματα όπως απλή εφαρμογή, χαμηλό κόστος διεργασιών και ικανότητα βιοδιάσπασης.

Πολλά διαφορετικά γεωργικά κατάλοιπα έχουν χρησιμοποιηθεί ως μέσα προσρόφησης πετρελαιοειδών από ερευνητές. Οι φυσικές ίνες όπως το μαλλί, το βαμβάκι, το κενάφ έχουν πιο υψηλές προσροφητικές ικανότητες από τις εμπορικά διαθέσιμες συνθετικές ίνες. Οι εξαιρετικές ικανότητες προσρόφησης πετρελαιοειδών των φυσικών ινών, καθώς επίσης και ο υψηλός βαθμός βιοδιάσπασης που έχουν, τις κάνουν πιο ελκυστικές από τις συνθετικές (Radetic et al, 2003 και Choi and Moreau, 1993). Ένα άλλο φυσικό γεωργικό προϊόν με υψηλή λιποφιλικότητα και χαμηλή υδροφιλικότητα είναι το καπός (karok). Οι ικανότητές του οφείλονται στον κηροειδή φλοιό πάνω στην επιφάνεια της ίνας. Εκτός αυτών έρευνες έχουν δείξει ότι το καπός μπορεί να απομακρύνει περισσότερο από 80% πετρελαιοειδούς που βρίσκεται σε προσομοίωση απορροής και περιέχει κυρίως λάδι μηχανής (Lim and Huang, 2006).

Σύμφωνα με τη μελέτη των Said et al (2009), υψηλές ικανότητες προσρόφησης πετρελαίου διαθέτει και το υπόλειμμα εκχύλισης σακχάρου (bagasse). Το αποκατέργαστο υπόλειμμα προσροφά, εκτός από μεγάλες ποσότητες πετρελαίου και νερό, ενώ το προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση υπόλειμμα με λιπαρά οξέα προσροφά κυρίως πετρέλαιο. Για το λόγο αυτό το αποκατέργαστο υπόλειμμα εκχύλισης σακχάρου είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται σε απόβλητα που δεν περιέχουν ποσότητες νερού και το τροποποιημένο υπόλειμμα όταν πρέπει να απομακρυνθεί το πετρελαιοειδές από ένα υδάτινο περιβάλλον.

Ενδιαφέρον έχουν δείξει οι ερευνητές και στις λιποφιλικές ικανότητες του φλοιού του ρυζιού. Υποστηρίζουν ότι ο φλοιός ρυζιού, ο οποίος είναι γεωργικό κατάλοιπο, έχει υψηλό βαθμό βιοδιάσπασης και μπορεί να παρέχει τόσο οικονομικά όσο και περιβαλλοντικά οφέλη. Οι Kumagai et al (2006) στην έρευνά τους, αναφέρουν ότι η ενανθράκωση είναι προτιμότερη μέθοδος από την καύση, για την τροποποίηση του φλοιού ρυζιού ώστε να βελτιωθεί η ικανότητά του να προσροφά πετρελαιοειδή.

Έρευνες έχουν δείξει ότι το πριονίδι, μεταξύ άλλων προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους, όπως διάφορα γεωργικά κατάλοιπα, αποτελεί εξαιρετικό προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση πετρελαιοειδών από τα υγρά απόβλητα. Το πριονίδι είναι άφθονο και διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες, γεγονός που το κάνει ιδιαίτερα ελκυστικό για χρήση στην προσρόφηση. Όταν συνδυάζεται με υπεροξείδιο του υδρογόνου γίνεται ακόμη πιο αποτελεσματικό. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί μόνο του να απομακρύνει μικρές ποσότητες πετρελαιοειδούς από υδάτινο περιβάλλον. Η προσθήκη όμως του πριονιδιού, που διαθέτει μεγαλύτερη ειδική

επιφάνεια, ενισχύει την επίπλευση του πετρελαιοειδούς και μπορεί το πετρελαιοειδές να απομακρυνθεί ακόμη πιο εύκολα (Shukla et al, 2002).

Το άχυρο είναι ένα ανανεώσιμο υλικό για την παραγωγή κυτταρίνης, γλυκόζης και άλλων χημικών ενώσεων. Η κηροειδής επιφάνεια του άχυρου το κάνει ικανό να προσροφά υδροφοβικά υγρά. Έρευνες έχουν δείξει ότι μικροοργανισμοί που αποικοδομούν υδρογονάνθρακες είναι παρόντες σε όλα τα υδάτινα οικοσυστήματα και είναι άφθονοι όπου υπάρχουν πετρελαιοειδή. Για το λόγο αυτό, οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του άχυρου μπορούν να παράγουν ένζυμα για τη διάσπαση του πετρελαιοειδούς (Jezewska et al, 2003). Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα επιλογής του άχυρου ως προσροφητικό υλικό για καθαρισμό υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες. Οι Ibrahim et al (2009) έδειξαν για το άχυρο κριθαριού ότι είναι πολύ καλό προσροφητικό υλικό για πετρελαιοειδή αλλά ότι το απροκατέργαστο άχυρο έχει πολύ χαμηλή λιποφιλική ικανότητα. Η τροποποίησή του με κατιονικό αντιδραστήριο είναι απαραίτητη για την ενίσχυση της ικανότητάς του να προσροφά πετρελαιοειδή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έχει επιστήσει την προσοχή πολλών ερευνητών στα ακατέργαστα υλικά, κυρίως στα γεωργικά κατάλοιπα, τα οποία δεν χρησιμεύουν ως τρόφιμο και μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν εναλλακτικές χρήσεις αυτών. Επιπλέον, το πρόβλημα διάθεσης των γεωργικών καταλοίπων κάνει την έρευνα για νέες χρήσεις αυτών, ακόμη πιο ελκυστική (Diaz et al, 2009).

Η χρήση γεωργικών καταλοίπων και παραπροϊόντων για την παραγωγή αιθανόλης και άλλων χημικών έχει ήδη ερευνηθεί, όπως για παράδειγμα η χρήση βιόμαζας από ελιά (Cara et al, 2008), άχρου σιταριού (Perez et al, 2008), μίσχου ηλίανθου (Ruiz et al, 2008), μίσχου βαμβακιού (Shi et al, 2009), άχρου ρυζιού (Karimi et al, 2006), φύλλων αραβοσίτου (Wyman et al, 2005) και πολλών άλλων (Kadar et al, 2007). Η προεπεξεργασία είναι ένα σημαντικό βήμα για τη χρήση των υλικών αυτών σε αυτές τις διαδικασίες εξαιτίας της μερικώς άμορφης δομής της κυτταρίνης και των φυσικο-χημικών φραγμών που δημιουργούνται από τη λιγνίνη και τις ημικυτταρίνες. Για να βελτιωθεί η προσβασιμότητα των ενζύμων στην κυτταρίνη, έχουν προταθεί διαφορετικές μέθοδοι τροποποίησης (Sun and Cheng, 2002).

Βιομηχανικές διεργασίες επεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, που αποτελούν αντικείμενο έντονων ερευνητικών προσπαθειών και εκτεταμένων βιομηχανικών εφαρμογών σε διεθνές επίπεδο είναι η όξινη υδρόλυση, η απολιγνίνωση, η άλεση και η χρήση διαλυτών. Για σιτάρι, άχρο, καλαμπόκι και κριθάρι έχουν γίνει προσπάθειες με ατμοποίηση, αλκαλική επεξεργασία, αμμωνία και άλεση. Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας με διαφορετικούς τρόπους για τα παραπάνω υλικά έδειξαν ότι η επεξεργασία με άλεση αυξάνει την προσροφητική ικανότητα της κυτταρίνης. (Robinson et al, 2002).

4.1 Όξινη υδρόλυση

Κατά την υδρόλυση με οξέα η κυτταρίνη μετατρέπεται σε γλυκόζη. Στις συνθήκες αυτές, οι β-γλυκοζιτικοί δεσμοί των μοριακών αλυσίδων της κυτταρίνης διασπώνται με προσθήκη νερού, και έτσι σχηματίζονται κλάσματα με βραχύτερες

αλυσίδες, αλλά με απaráλλακτη βασική δομή. Στο ένα από τα νεοσχηματιζόμενα άκρα των αλυσίδων βρίσκεται μια αλδεϋδομάδα που έχει αναγωγική ισχύ. Οι ημικυτταρίνες σχηματίζουν μίγμα σακχάρων και παραγώγων τους. Κατά την υδρόλυση των κυτταρινούχων με οξέα σχηματίζονται σε μεγάλο ποσοστό, οι μονοσακχαρίτες που αντιστοιχούν στην γλυκάνη και την ξυλάνη και σε μικρό ποσοστό στην μαννάνη, τη γαλακτάνη και την αραβινάνη, ανάλογα με το είδος του κυτταρινούχου υλικού. Για την κατανόηση του μηχανισμού της υδρόλυσης, είναι απαραίτητη η μελέτη της υδρόλυσης του κάθε συστατικού χωριστά καθώς και των προϊόντων υδρολύσής τους (Wenzl, 1970).

Η εκτεταμένη έρευνα και τα τεχνολογικά επιτεύγματα στην περιοχή της όξινης υδρόλυσης έχουν οδηγήσει στη δημιουργία διαφόρων τύπων όξινης υδρόλυσης. Παρόλα αυτά, οι αποδόσεις των επιθυμητών προϊόντων παραμένουν χαμηλές. Για το λόγο αυτό σε όλο τον κόσμο γίνεται έρευνα για την βελτίωση της αποτελεσματικότητας της όξινης υδρόλυσης. Μια ξεκάθαρη συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης διευκολύνει την συγκριτική του αξιολόγηση και την επιλογή της αποτελεσματικότερης διαδικασίας. Ο ρυθμός της αντίδρασης υδρολυτικής σχάσης των γλυκοζιτικών δεσμών των πολυσακχαριτών και η απόδοση σε μονοσακχαρίτες εξαρτάται από την χημική κινητική και τους μακροκινητικούς παράγοντες, που είναι σχετικοί με την τεχνολογική μέθοδο υδρόλυσης και τον τεχνολογικό εξοπλισμό.

Λαμβανομένων υπόψη των κινητικών παραμέτρων, η όξινη υδρόλυση μπορεί να ταξινομηθεί βάσει της ετερογένειας φάσεων (ετερογενής ή ομογενής υδρόλυση), της έκτασης της αντίδρασης των πολυσακχαριτών (υδρόλυση των εύκολα ή δύσκολα υδρολύσιμων πολυσακχαριτών), της ενεργότητας του καταλύτη (αυτοϋδρόλυση, υδρόλυση με ασθενή οργανικά ή ανόργανα οξέα, με ισχυρά οξέα, με άλατα), της συγκέντρωσης του καταλύτη (υδρόλυση με αραιό ή πυκνό οξύ), και της θερμοκρασίας (υδρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας με ψύξη, θερμοκρασίας δωματίου, αυξημένης, και υψηλής θερμοκρασίας).

Λαμβανομένων υπόψη των μακροκινητικών και τεχνικών χαρακτηριστικών, η όξινη υδρόλυση μπορεί να συστηματοποιηθεί βάσει της κατάστασης της φάσης μεταξύ των υδρολυόμενων σωματιδίων (υδρόλυση αέριας ή υγρής φάσης), του μεγέθους των υδρολυόμενων σωματιδίων (σκόνη ή τεμαχίδια), του είδους της πρώτης ύλης (ξύλο κωνοφόρων ή φυλλοβόλων, φυτικά απόβλητα αγροτικής παραγωγής), της σχέσης υγρής προς στερεά φάση (υψηλή ή χαμηλή), του τύπου του αντιδραστήρα (διαλείποντος, ημιδιαλείποντος ή συνεχούς έργου), και της πολλαπλότητας των

σταδίων. Η συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης μπορεί να επεκταθεί βάσει των προκατεργασιών της κυτταρινούχου πρώτης ύλης, της χρήσης νέων καταλυτών, και της πολυσταδιακής βιοδιύλισης (bio-refining) (Koukios, 1989) της πρώτης ύλης (Khol'Kin, 1986).

Με την όξινη υδρόλυση μπορούμε να κλασματώσουμε (Koukios, 1989) τα λιγνοκυτταρινούχα στα τρία βασικά συστατικά τους: ημικυτταρίνες, κυτταρίνη, λιγνίνη. Κατά την (προ)υδρόλυση των ημικυτταρινών λαμβάνεται ξυλόζη, από την οποία μπορούν να παρασκευαστούν: οργανικά οξέα και ξυλοζίτες, ξυλιτόλη και φουρφουράλη. Από την κυτταρίνη παρασκευάζεται χαρτομάζα ή με υδρόλυση λαμβάνεται γλυκόζη, από την οποία παρασκευάζονται αιθανόλη, βουτανόλη, ακετόνη, οξικό οξύ, 2,3-βουτανοδιόλη, γαλακτικό οξύ, μονοκυτταρική πρωτεΐνη, υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, φρουκτόζη και σορβιτόλη. Από την λιγνίνη, που παραμένει στο στερεό υπόλειμα της υδρόλυσης παρασκευάζονται: καύσιμα, χαμηλού μοριακού βάρους χημικά, πρόσθετα διαλυτικών, ρητίνες, προσροφητικά υλικά και προϊόντα άνθρακα (Phillips, 1985).

4.1.1 Όξινη υδρόλυση με πυκνό οξύ

Η υψηλής κρυσταλλικότητας κυτταρίνη και οι άμορφες ημικυτταρίνες διαλύονται πλήρως στο 72%θειϊκό οξύ ή 42% υδροχλωρικό οξύ, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο αποπολυμερισμός των πολυσακχαριτών (polysaccharides) ευνοεί τον σχηματισμό ολιγοσακχαριτών (oligosaccharides) με επικρατέστερη την κελλοτετρόζη (cellotetrose), που δεν αποικοδομούνται στο πυκνό οξύ (concentrated acid) σε μονοσακχαρίτες (monosaccharides). Για την μετατροπή τους σε μονοσακχαρίτες χρειάζεται δεύτερο στάδιο. Το διάλυμα ολιγομερών αραιώνεται σε χαμηλή περιεκτικότητα σε οξύ, και θερμαίνεται στους 100 με 120ο C για 1 ως 4,5 h (Saeman & Bubl, 1945). Στις συνθήκες αυτές τα ολιγομερή μετατρέπονται σε μονοσακχαρίτες, οι οποίοι δεν αποικοδομούνται γρήγορα στις συγκεκριμένες συνθήκες. Είναι σημαντικό το ότι οι αλυσίδες της κυτταρίνης διαλύονται στο πυκνό οξύ, και μετά υδρολύονται με ομογενή αντίδραση (homogeneous reaction) προς ολιγομερή (Grethlein, 1978).

Η κινητική της υδρόλυσης της κυτταρίνης μπορεί να παρακολουθηθεί συναρτήσει του μοριακού της βάρους. Η κυτταρίνη σχηματίζει ενώσεις με το υδατικό διάλυμα πυκνού οξέος. Η σύσταση για το θειϊκό οξύ είναι: $(C_6H_{10}O_5 \cdot 4H_2O \cdot H_2SO_4)_n$.

Προσδιορίζοντας την κλίση της καμπύλης του ιξώδους του διαλύματος κατά την υδρόλυση μπορεί να υπολογιστεί η πτώση του μοριακού και συνεπώς ο ρυθμός της υδρολυτικής αποικοδόμησης. Για κλάσματα της κυτταρίνης πάνω από κελλοτριόζη, ο ακραίος δεσμός αποικοδομείται σύμφωνα με την σταθερά ταχύτητας υδρόλυσης της κελλοβιόζης, και οι άλλοι δεσμοί σύμφωνα με την σταθερά της αρχικής κυτταρίνης περίπου. Η ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης βρέθηκε για την κελλοβιόζη 27300, για την κελλοτριόζη 28600, για την κελλοτετραόζη 28900, και για την κυτταρίνη 29800 Kcal/mol. Μπορεί να γίνει επιπλέον η παραδοχή ότι όλοι οι δεσμοί των πολυσακχαριτών είναι στερεοχημικά ισότιμοι (Wenzl, 1970).

Η κυτταρίνη είναι εντελώς διαλυτή στο άνυδρο υδροφθόριο. Τα αραιά διαλύματα της κυτταρίνης σ' αυτό περιέχουν κυρίως φθοριούχο α-D-γλυκοπυρανόζη. Αυξανόμενης της περιεκτικότητας προκύπτουν μεγαλύτερα ποσά μίγματος ολιγοσακχαριτών. Εξαμιζοντας το HF προκύπτει υπόλειμμα ολιγοσακχαριτών ενωμένων με οξύ, που είναι εντελώς υδατοδιαλυτό. Το άμυλο, η D-γλυκόζη, η 1, 4-β-D-ξυλάνη και η D-ξυλόζη δίνουν παρόμοια προϊόντα. Η διαλυτοποίηση των υδατανθράκων είναι γρήγορη και ποσοτική. Στην αδιάλυτη λιγνίνη οι αρυλαιθερικές αλυσίδες δεν διασπώνται, αλλά υφίσταται εκτεταμένη συμπύκνωση (Defaye et all, 1983).

Κατά την υδρόλυση της κυτταρίνης και του ξύλου με υπερσυμπυκνωμένο υδροχλωρικό οξύ, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η καταστροφή της κρυσταλλικής δομής της κυτταρίνης επιτρέπει την εύκολη υδρόλυση της. Όταν η σχέση υγρό προς στερεό είναι χαμηλή, και το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού είναι μεγάλο, τότε η διάχυση ελέγχει τον ρυθμό υδρόλυσης επιβραδύνοντας τον, και η υδρόλυση δεν γίνεται πλήρης (Goldstein et all, 1983). Ανάλογο πρόβλημα δημιουργείται κατά την όξινη υδρόλυση κυτταρίνης με πυκνό θειικό οξύ. Ο τρόπος και ο ρυθμός υδρόλυσης διαφέρουν για μικρή και για μεγάλη ποσότητα οξέος (Goto et all, 1971). Για να επιτευχθεί μια εμπορική μονάδα υδρόλυσης, θα χρειαστεί γενικά κάποια μηχανική προκατεργασία και κάποια ιοντική τροποποίηση του υδρολύοντος υγρού (Goldstein et all, 1983).

Πλήρης καταστροφή της κρυσταλλικής δομής της κυτταρίνης επιτυγχάνεται με τα πυκνά οξέα, είτε λόγω διόγκωσης, είτε κυρίως λόγω διαλυτοποίησης. Έτσι γίνεται δυνατή η υδρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η απόδοση σε γλυκόζη είναι ποσοτική, καθώς η καταστροφή είναι ασήμαντη. Η υδρόλυση με πυκνό οξύ μπορεί να γίνει με πάνω από 40% υδροχλωρικό και 60%

θειϊκό οξύ, ή 100% τριφθοροοξικό οξύ. Μπορεί να γίνει και με πυκνό φωσφορικό, φορμικό ή υδροφθορικό οξύ. Το υδροχλωρικό και το θειϊκό οξύ είναι τα φθηνότερα, αλλά η ανάκτηση του υδροχλωρικού είναι ευκολότερη. Όμως η ανάκτηση του υδροχλωρίου κοστίζει το 35% του κόστους λειτουργίας μίας εγκατάστασης υδρόλυσης ξύλου, και απαιτεί το 40% του συνολικού κεφαλαίου (Goldstein, 1983).

4.1.2 Όξινη υδρόλυση με αραιό οξύ

Για να ελαχιστοποιηθεί η χρήση του οξέος, πρέπει η συγκέντρωση να κρατηθεί χαμηλή. Στην οικονομική περιοχή 0,5-2,0% οξύ στην υδατική φάση, η υδρόλυση της κρυσταλλικής κυτταρίνης δεν επιτυγχάνεται σε χρήσιμους ρυθμούς, παρά μόνο στην περιοχή των 180°C τουλάχιστον. Ακόμη, η αντίδραση παραμένει ετερογενή (heterogeneous) σε όλη την περιοχή της υδρόλυσης. Υδατοδιαλυτοί μονοσακχαρίτες σχηματίζονται στο αραιό διάλυμα οξέος (dilute acid solution) και υπόκεινται σε παραπέρα όξινα καταλυόμενη αποικοδόμηση, όπως θα δούμε εκτενέστερα παρακάτω (Gretlein, 1978).

Έχουν σχεδιαστεί διεργασίες που χρησιμοποιούν 0,5-1,5% θειϊκό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες, 180-240°C. Σε αυλώτους αντιδραστήρες, η διάρκεια της αντίδρασης κυμαίνεται από λίγα λεπτά μέχρι λίγα δευτερόλεπτα, ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης. Όταν η αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο και σε υψηλή θερμοκρασία, τότε τα σάκχαρα από τις πεντοζάνες μετατρέπονται σε φουρφοουράλη. Η απόδοση σε γλυκόζη δεν ξεπερνά το 55%, και σχηματίζονται μεγάλα ποσά από προϊόντα καταστροφής, ανεπιθύμητα για την βιομετατροπή σε αιθανόλη. Οι διεργασίες αυτές έχουν το πλεονέκτημα ότι κατεργάζονται υψηλές συγκεντρώσεις λιγνοκυτταρινούχων και παράγουν υδρολύματα με υψηλές συγκεντρώσεις γλυκόζης, αν και λόγω υγρού προς στερεό κάτω από 5:1 δημιουργούν τεχνικά προβλήματα. Για να διασωθεί η ξυλόζη (από τις πεντοζάνες) για παραπέρα μετατροπή της, απαιτείται να διαιρεθεί η διεργασία σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η προϋδρόλυση (80) των ημικυτταρινών με αραιό θειϊκό οξύ ή υδροχλωρικό ή οξικό οξύ σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Το δεύτερο στάδιο, σε υψηλές θερμοκρασίες για την υδρόλυση της κυτταρίνης μπορεί να λάβει χώρα σε αυλωτό αντιδραστήρα εμβολικής ροής (Parisi, 1981).

Η υδρόλυση των πεντοζανών μπορεί να γίνει σε πολύ χαμηλό λόγο υγρού προς βιομάζα (2,5-15 ml/g), με καταλύτη θειϊκό οξύ, στην περιοχή 125-155o C. Η

μεταφορά θερμότητας μπορεί να διευκολυνθεί με ανάμειξη αδιάλυτου λαδιού στο σύστημα αντίδρασης. Βρέθηκε ότι ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις σε πολύ το ελέγχον στάδιο (rate- controlling step) είναι η χημική αντίδραση (chemical reaction), και όχι η μεταφορά μάζας. Στις συνθήκες αυτές έχει σημασία η ποσότητα οξέος ανά μονάδα βιομάζας. Είναι επίσης απαραίτητη μια ποσότητα οξέος για να υπερκαλύψει την ικανότητα εξουδετέρωσης (neutralizing property) της βιομάζας (Horwath, 1983).

Η υδρόλυση των ημικυτταρινών μπορεί να γίνει και με στερεό υπεροξύ (solid sureracid), όπως το Nafion (ρητίνη υπερφθοριωμένου σουλφονικού οξέος). Το βασικό πλεονέκτημα εδώ είναι το ότι το υδρόλυμα δεν περιέχει προϊόντα καταστροφής (decomposition products) των παραγόμενων μονοσακχαριτών. Η κινητική υδρόλυσης των ημικυτταρινών δεν διαφέρει από την αντίστοιχη των συνηθισμένων αραιών οξέων. Στους 130°C αρχίζουν να εμφανίζονται προβλήματα διάχυσης (Kim & Lee, 1985).

Κατεργασία άχυρου σιταριού (wheat straw) με τριφθοροοξικό οξύ (TFA) δίνει απόδοση σε ξυλόζη 80% επί της ξυλάνης των ημικυτταρινών του άχυρου. Η κυτταρίνη είναι σχεδόν απρόσβλητη στις ίδιες συνθήκες, όπως φαίνεται από τις αποδόσεις σε γλυκόζη. Η αποικοδόμηση της ξυλόζης είναι ασήμαντη σε σχέση με αυτήν που αντιστοιχεί στην ίδια κανονικότητα υδροχλωρικού οξέος. Το 10% της λιγνίνης μετατρέπεται σε υδατοδιαλυτά κλάσματα. Η ζύμωση έδειξε ότι η παραγόμενη κατά την υδρόλυση φουρφουράλη και τα τοξικά παραπροϊόντα της λιγνίνης δεν είναι σε ποσά ικανά να παρεμποδίσουν την παραγωγή αιθανόλης (Fanta et all, 1984). Και κατά την υδρόλυση των βολβών του αρτόδενδρου της Ιερουσαλήμ (Jerusalem artichoke) με θειικό οξύ σε pH 3 με 4, και θερμοκρασία 120-150 C, με αποδόσεις πάνω από 95% σε σάκχαρα, ο σχηματισμός της 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης (5-HMF) λόγω καταστροφής στα υδρολύματα δεν ξεπέρασε τα όρια τοξικότητας (1g. kg) για παραπέρα ζύμωση (Mazon et all, 1988). Από τα υδρολύματα κυτταρινούχων αιωρημάτων με αραιό θειικό οξύ είναι δυνατή και η παραγωγή μικροβιακής μάζας (Davey & Bruce, 1983).

Είναι δυνατή η παραγωγή των φυτικών υδατανθράκων κατά την υδρόλυση των αγροτικών παραπροϊόντων με αραιό θειικό οξύ και χαμηλή σχέση υγρό προς στερεό, στους 140-160°C. Η υδρόλυση μπορεί να γίνει σε υδρολυτήρες (hydrolyzers) διαλείποντος έργου (batch process) ή συνεχούς έργου (continuous process), ακόμη και σε χαμηλής δυναμικότητας εγκαταστάσεις, που λειτουργούν είτε σε ατμοσφαιρική είτε σε υψηλή πίεση (Levanova et all, 1987). Το άχυρο των

δημητριακών, αν και χρησιμεύει σαν τροφή των βοοειδών κλπ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανική παραγωγή. Βέβαια η βιομηχανική του χρήση παρουσιάζει προβλήματα: υπάρχει εποχιακά, συλλέγεται δύσκολα, έχει μεγάλη υγρασία, αποθηκεύεται και μεταφέρεται δύσκολα λόγω του μεγάλου όγκου του, έχει μικρή πυκνότητα στον υδρολυτήρα, και φιλτράρεται δύσκολα (Filatova et all, 1984). Κατά την θέρμανση της φυτικής ύλης στους υδρολυτήρες (διαλείποντος ή συνεχούς έργου), η μεταφορά θερμότητας δημιουργεί αρκετά προβλήματα. Η μοντελοποίηση της δυναμικής συμπεριφοράς της θέρμανσης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της κατανομής της θερμοκρασίας στον υδρολυτήρα και προσδιορίζει την διακύμανση της θερμοκρασίας μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης, βοηθώντας έτσι στην επίλυση των προβλημάτων (Antokolskii et all, 1982 / Chernov & Kuznetsov, 1982).

Έχουν εντοπιστεί στους υδρολυτήρες πολλά τεχνολογικά προβλήματα, όπως η διάβρωση λόγω της παρουσίας οξέος σε υψηλές θερμοκρασίες, η τροφοδοσία και η διακίνηση των στερεών και η ομοιόμορφη κατανομή τους. Το σημαντικότερο, όμως, είναι η επίδραση του τύπου του αντιδραστήρα στην παραγωγή ζυμώσιμων εξοζών, δηλαδή στην συγκέντρωσή τους στο υδρόλυμα, στην ποιότητα αυτού, και στο ενεργειακό και οικονομικό κόστος. Ο αντιδραστήρας τύπου percolator (κλίνη διαβροχής ημιδιαλείποντος έργου ομοροής ή αντιροής), φαίνεται να έχει κάποια πλεονεκτήματα (Greenwald et all, 1983 / Tsoutsos & Koukios, 1989).

Κατά την όξινη υδρόλυση είναι προτιμότερη μια συνεχής διεργασία από μια διαλείποντος έργου, γιατί για δεδομένη δυναμικότητα απαιτεί σημαντικά μικρότερο όγκο αντιδραστήρα και συνεπώς μικρότερο κεφάλαιο. Η συνεχής μέθοδος έχει εφαρμοστεί για κυτταρινούχα απόβλητα στους 220-230 °C με 1% οξύ, από τον Porteous το 1967, και τους Thompson και Grethlein το 1979 (Goldstein, 1983 / Grethlein, 1978). Στην εποχή μας είναι απαραίτητη η ανάκτηση και πιθανή όξινη υδρόλυση των κυτταρινούχων αποβλήτων των προερχόμενων από απορρίματα και παλαιόχαρτο (Grethlein, 1978). Στις διαδικασίες συνεχούς έργου έχουν επινοηθεί αυλωτοί αντιδραστήρες εμβολικής ροής (plug flow reactors) και εξωθητήρες με δίδυμους κοχλίες (twin-screw extruders), όπου το οξινισμένο αιώρημα θερμαίνεται τάχιστα στην επιθυμητή θερμοκρασία και δίνει την μέγιστη απόδοση σε γλυκόζη σε μικρό χρόνο αντίδρασης (Goldstein, 1983). Σ' αυτή τη βάση αναπτύχθηκε το Georgia Tech Process το 1983, που προκατεργάζεται το ξύλο με εκτόνωση με ατμό και κατόπιν το υδρολύει με θειικό οξύ. Αυλωτοί αντιδραστήρες σε δοκιμαστική κλίμακα

υπάρχουν σήμερα στο Solar Research Institute και στο Πανεπιστήμιο του Sherbrook του Καναδά (Αμπατζόγλου, 1989).

Η υδρόλυση με αραιό θειικό οξύ σε δύο στάδια των γεωργικών παραπροϊόντων, και γενικότερα των κυτταρινούχων στερεών αποβλήτων, φαίνεται να είναι η περισσότερα υποσχόμενη κατεύθυνση έρευνας στον τομέα της όξινης υδρόλυσης των κυτταρινούχων υλικών, και έχει τις περισσότερες πιθανότητες βιομηχανικής εφαρμογής.

4.2 Αυτοϋδρόλυση

Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά είναι μια σημαντική πηγή ζυμώσιμων σακχάρων για βιομηχανική χρήση. Ωστόσο, δομικοί και συνθετικοί παράγοντες εμποδίζουν την ενζυματική χώνευση της κυτταρίνης, η οποία βρίσκεται στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα (Mosier et al, 2005). Ο σκοπός κάθε τεχνολογίας προκατεργασίας της βιομάζας είναι να εξαλείψει ή να μειώσει τα εμπόδια που υπάρχουν ώστε να βελτιωθεί ο ρυθμός υδρόλυσης των ενζύμων και να αυξηθεί η απόδοση των ζυμώσιμων σακχάρων από την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες (Sidiras and Koukios, 1989). Η αυτοϋδρόλυση, ως μέθοδος προκατεργασίας (Lee et al, 2009), μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης των προκατεργασμένων λιγνοκυτταρινούχων υλικών.

Πολλά γεωργικά κατάλοιπα (μείγματα αραβοσίτου, φλοιός αμυγδάλων, πυρήνες ελιάς, φλοιός ρυζιού, άχυρο σιταριού, άχυρο κριθαριού), μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ξυλο-ολιγοσακχαριτών μέσω της αυτοϋδρόλυσης. Ανεξάρτητα από τη δομή των ετεροξυλανικών ενώσεών τους, όλα τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά μπορούν να παράγουν ξυλο-ολιγομερή από μερικώς ακετυλιωμένα 4-O-methylglucuronoxylan. Παρόλα αυτά, εμφανίζουν διαφορετικούς βαθμούς υποκατάστασης και για τις ακετυλομάδες και για τις ομάδες 4-O-methylglucuronic acid. Τα χαρακτηριστικά των απροκατέργαστων υλικών προσδιορίζουν την απόδοση και τη σύνθεση των ολιγοσακχαριτών. Η απόδοση δεν εξαρτάται μόνο από την περιεκτικότητα του απροκατέργαστου υλικού σε ξυλάνη, αλλά και την περιεκτικότητά του σε ακετυλικές ομάδες. Αυτό οφείλεται κυρίως στη διάσπαση, μέσω της οποίας απελευθερώνεται οξικό οξύ, το οποίο καταλύει τον

αποπολυμερισμό της ξυλάνης σε ξυλο-ολιγοσακχαρίτες και σε πολυμερή της ξυλάνης με χαμηλό μοριακό βάρος.

Μελέτες της κινητικής της αυτοϋδρόλυσης των hardwoods έδειξαν ότι είναι εφικτή η επιλεκτική διαλυτοποίηση των ημικυτταρινών, δηλαδή μπορεί να απομακρυνθεί το 75-80% της αρχικής ξυλάνης και να περιοριστεί (5-7%) η αποδόμηση της κυτταρίνης. Το μεγαλύτερο μέρος της διαλυτοποιημένης ξυλάνης (περίπου 70%) που περιέχεται στο υδρόλυμα, βρίσκεται σε ολιγομερική μορφή. Ξύλο από *eucalyptus globules*, το οποίο έχει υποστεί υδροθερμική κατεργασία υπό ήπιες συνθήκες (145-190°C, αναλογία υγρού-στερεού 6-10g/g και χρόνους αντίδρασης μέχρι 7,5 ώρες), δίνει σαν υπόλειμμα ξυλάνη, ξυλο-ολιγοσακχαρίτες, άλλα σάκχαρα, φουρφουράλη, γλυκάνη και λιγνίνη (Garrote et al, 1999). Παρόλα αυτά, ούτε η κυτταρίνη ούτε η λιγνίνη επηρεάστηκαν από αυτές τις υδροθερμικές κατεργασίες. Για την περίπτωση αυτή, αναπτύχθηκε ένα μοντέλο ισοθερμικής κινητικής για την περιγραφή της υδρόλυσης των ημικυτταρινών. Ειδικότερα ένα μοντέλο βασισμένο στην ψευδοομοιογένεια, με πρώτου βαθμού κινητική και με σταθερές ταχύτητας να εξαρτώνται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τον τύπο του Arrhenius, έχει περιγράψει με μεγάλη ακρίβεια την αποδόμηση της ξυλάνης, τη δημιουργία ξυλο-ολιγοσακχαριτών, ξυλόζης και την αφυδάτωση της φουρφουράλης. Σύμφωνα με τους Zhuang et al. (2009), δύο είδη γεωργικών υπολειμμάτων, άχυρο ρυζιού και φλοιός φοίνικα, τα οποία αποτελούν αντιπροσωπευτικές πρώτες ύλες ποώδους και δασικής βιόμαζας, αντίστοιχα, υδρολύθηκαν για πάνω από 60min. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 160-220°C με αναλογία στερεού-υγρού 1:20 και ταχύτητα ανάδευσης 500rpm. Η ξυλάνη επιλέχθηκε ως η χαρακτηριστική ένωση των ημικυτταρινών. Όλες οι αντιδράσεις υδρόλυσης ακολούθησαν ένα απλό συνεχές ισοθερμικό μοντέλο πρώτης τάξης. Οι ενέργειες ενεργοποίησης της υδρόλυσης ήταν 65,58kJ/mol για την ξυλάνη, 68,76kJ/mol για το άχυρο ρυζιού και 95,19kJ/mol για το φλοιό φοίνικα. Οι ενέργειες ενεργοποίησης της αποδόμησης των σακχάρων ήταν 147,21kJ/mol για την ξυλάνη, 47,08 kJ/mol για το άχυρο ρυζιού και 79,74 kJ/mol για τον φλοιό φοίνικα. Οι διακυμάνσεις μπορεί να αποδοθούν στις διαφορές της σύστασης και της δομής των τριών διαφορετικών πρώτων υλών. Οι Mittal et al. (2009b) παρουσίασαν μια μαθηματική περιγραφή για τη διαλυτοποίηση της ξυλάνης κατά την υδροθερμική προκατεργασία στις περιπτώσεις του σφένδαμου και του πριονιδιού ακακίας. Θεώρησαν ότι η αντίδραση ακολούθησε ισοθερμική, πρώτης

τάξης κινητική, με τις σταθερές ταχύτητας να εξαρτώνται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τον τύπο του Arrhenius.

Εναλλακτικά, έχουν επίσης προταθεί μοντέλα μη ισοθερμικής αυτοϋδρόλυσης. Οι Garrote and Parajo (2002) επεξεργάστηκαν ξύλο από *eucalyptus globulus* σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου για να αποτιμήσουν την κινητική της αποδόμησης των ημικυτταρινών και τις επιδράσεις πάνω στην κυτταρίνη και τη λιγνίνη. Τα πειράματα διεξήχθησαν με αναλογία διαλύματος-ξύλου 8g/g. Η υψηλότερη θερμοκρασία που παρατηρήθηκε ήταν 224°C και ο μεγαλύτερος χρόνος αντίδρασης 0,94h. Οι πειραματικές μεταβλητές που μελετήθηκαν ήταν η σύνθεση του διαλύματος, η σύνθεση του στερεού υπολείμματος και η απόδοση του στερεού υπολείμματος. Κατά τη διάρκεια της κατεργασίας απομακρύνθηκε έως και 90,4% της αρχικής ξυλάνης, ενώ προκλήθηκε και κάποια απολιγνοποίηση (απομακρύνθηκε έως 13,8% της αρχικής λιγνίνης). Αντίθετα, η κυτταρίνη παρέμεινε σχεδόν ίδια ποσοτικά στη στερεή φάση. Η μετατροπή της ξυλάνης σε ξυλο-ολιγομερή (με επιπλέον υδρόλυση της ξυλόζης και αποσύνθεση σε φουρφουράλη) εκτιμήθηκε με ένα μοντέλο διαδοχικών, πρώτης τάξης αντιδράσεων που συμπεριλαμβάνει συντελεστές κινητικής και κατά Arrhenius εξάρτηση θερμοκρασίας. Ομοίως, κατεργασία μείγματος αραβοσίτου (Garrote et al, 2001 and 2002), φλοιού κριθαριού (Garrote et al, 2008/Roos et al, 2009) και κράμβη σιταριού (Diaz et al, 2010) με μη ισόθερμη αυτοϋδρόλυση, εκτελέστηκε υπό ποικίλες λειτουργικές συνθήκες ώστε να επιτευχθεί υδρολυτική αποδόμηση των ημικυτταρινών. Σε όλες τις περιπτώσεις, αντί για τη χρήση της υδρόλυσης, βασισμένη σε ένα μοντέλο κινητικής ισόθερμης ψευδοομοιογένειας, προτάθηκε η χρήση του παράγοντα αντίδρασης (severity factor) R_0 (μία σύνθετη παράμετρος που περιλαμβάνει τις επιδράσεις και της θερμοκρασίας και του χρόνου) ως απλοποιημένη, εμπειρική ερμηνεία των υπολογισμένων επιδράσεων. Ο παράγοντας αντίδρασης παρουσιάστηκε αρχικά από τους Abatzoglou et al. (1992) ώστε να εκτιμηθεί η αποδόμηση των ημικυτταρινών. Η ικανότητά του να συγκρίνει τις επιδράσεις από τις υδροθερμικές κατεργασίες που λαμβάνουν χώρα υπό διαφορετικές συνθήκες, επιτρέπουν τη χρήση του R_0 στην εκτίμηση των επιδράσεων της αυτοϋδρόλυσης και σε άλλες περιπτώσεις (Garrote et al, 2008).

Σε όλες τις προαναφερθείσες περιπτώσεις, χρησιμοποιήθηκαν κοινά μοντέλα για να περιγράψουν την αυτοϋδρόλυση, οδηγώντας στις συνηθισμένες εκθετικές εκφράσεις. Οι Rodriguez et al. (2009) πρότειναν ισοθερμικά πολυωνυμικά μοντέλα, για να αναπαράγουν τις υδροθερμικές συνθήκες κατεργασίας, στην περίπτωση του

άχυρου ρυζιού (με θερμοκρασία 150-190°C, 0-20min αφού φτάσει τη θερμοκρασία λειτουργίας και αναλογία υγρού-στερεού 6-8) στη σύνθεση υγρών και στερεών κλασμάτων.

Μία προκατεργασία δύο βημάτων με τη χρήση ζεστού νερού, προτάθηκε από τους Yu et al, (2009) ώστε να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα της αυτοϋδρόλυσης και να επιτευχθεί η ολοκληρωμένη σακχαροποίηση και των ημικυτταρινών και της κυτταρίνης του *Eucalyptus grandis*. Η μέθοδος αυτή δεν απαιτεί τη χρήση δυνατών, όξινων καταλυτών. Το πρώτο βήμα της προκατεργασίας έγινε σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 180 και 200°C, και η υψηλότερη απόδοση της συνολικής ξυλόζης που επιτεύχθηκε, ήταν 86,4% μετά από 20min στους 180°C. Το δεύτερο βήμα της προκατεργασίας σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 180 και 240°C για χρόνους 0-60min. Ο ρυθμός μετατροπής της γλυκάνης ήταν πιο ευαίσθητος στη θερμοκρασία από ότι στους χρόνους αντίδρασης. Οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης για το δεύτερο βήμα της προκατεργασίας, στην οποία υπήρχε μικρή αποδόμηση των σακχάρων, βρέθηκαν στη θερμοκρασία των 200°C για 20min. Η συνολική ανάκτηση των σακχάρων από αυτή τη διαδικασία ήταν ανώτερη της ανάκτησης σακχάρων που γίνεται στην προκατεργασία ενός βήματος με τη χρήση ζεστού νερού ή διαλυμένου οξέος.

Πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρας συνεχούς ροής εξετάστηκε από τους Makishima et al. (2009), για το διαχωρισμό των κλασμάτων ημικυτταρινών από μείγμα αραβοσίτου. Η αποτελεσματική ανάκτηση των ημικυτταρινών έγινε με τη χρήση ενός αυλακωτού αντιδραστήρα στους 200°C για 10min. Ένα κλάσμα ξυλόζης περίπου 82,2% ανακτήθηκε ως μίγμα ξυλόζης, ξυλο-ολιγοσακχαριτών και υψηλών ξυλο-ολιγοσακχαριτών με βαθμό πολυμερισμού, ο οποίος ήταν μεγαλύτερος από 10. Κατά τον καθαρισμό του διαλυτοποιημένου από την υδροθερμική αντίδραση κλάσματος, ξυλο-ολιγοσακχαρίτες υψηλού μοριακού βάρους ανακτώνται υπό τη μορφή ιζήματος και χαρακτηρίζονται ως μη καθαρά κλάσματα ξυλόζης με βαθμό πολυμερισμού 11-21. Σε αυτό το ημιπιλοτικό σύστημα παράχθηκε μια πολύ μικρή ποσότητα φουρφουράλης. Ο σωληνοειδής αυτός αντιδραστήρας διέθετε σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας πρακτική που φαίνεται αποδοτική για την ανάκτηση σακχάρων από βιόμαζα φτωχή σε λιγνίνη όπως μείγματα αραβοσίτου.

Προκειμένου να αυξηθεί ο ρυθμός αποπολυμερισμού της κυτταρίνης, ειδικές συνθήκες πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή των ολιγοσακχαριτών. Ζυμώσιμες εξόζες (hexose) μπορούν να παραχθούν από κοτσάνι καλαμποκιού και

πριονίδι πεύκου κάτω από υπερκρίσιμες και υποκρίσιμες, υδροθερμικές συνθήκες κατεργασίας (Zhao et al, 2009a and 2009b).

Η μετα-υδρόλυση, η οποία γίνεται συνήθως με την παρουσία διαλυμένου θειικού οξέος, μπορεί να μετατρέψει ξυλο- ολιγοσακχαρίτες, που παράγονται κατά τη διάρκεια της αυτοϋδρόλυσης, σε μονομερικά σάκχαρα. Τα σάκχαρα αυτά είναι πλούσια σε μονοσακχαρίτες, ιδιαίτερα σε ξυλόζη. Μετά από συγκεκριμένες διαδικασίες, τα στερεά και οι επιβραδυντές ζύμωσης μπορούν σχεδόν να εξαλειφθούν, και τα προϊόντα της μετα-υδρόλυσης να χρησιμοποιηθούν, ως ζυμώσιμα μέσα, στην παραγωγή βιοαθανόλης και άλλων προϊόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Εξοπλισμός –Υλικά

- Προσροφητικό μέσο (άχυρο σιταριού ή κριθαριού απροκατέργαστο ή τροποποιημένο 4g)
- Πετρελαιοειδές (ντήζελ κίνησης ή αργό πετρέλαιο 300ml)/ Νερό βρύσης (1L)
- 1 ποτήρι ζέσεως 1L
- 1 ποτήρι ζέσεως 50 ml
- 1 κόσκινο
- 1 κουβάς μικρός
- 1 ζυγαριά ακριβείας
- 1 ογκομετρικός κύλινδρος 1L
- 1 γυάλινος αναδευτήρας

5.2 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

5.2.1 Προκατεργασία / τροποποίηση προσροφητικού μέσου

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικά μέσα είναι το άχυρο σιταριού και το άχυρο κριθαριού. Το άχυρο τροποποιήθηκε με τη διαδικασία της αυτοϋδρόλυσης, η οποία διεξήχθη σε έναν εργαστηριακό αντιδραστήρα PARR 4843, χωρητικότητας 3,75 λίτρων. Ο χρόνος υδρόλυσης ήταν 0-50min, χωρίς να συμπεριλαμβάνεται ο χρόνος προθέρμανσης, ο οποίος προστίθεται στις ισόθερμες περιόδους αντίδρασης ώστε να υπολογιστεί ο χρόνος αυτοϋδρόλυσης t . Η αντίδραση καταλύθηκε από οργανικά οξέα που παρήχθησαν από το ίδιο το άχυρο κατά τη διάρκεια της αυτοϋδρόλυσης σε αναλογία υγρό - στερεό 20:1. Ο όγκος της υγρής φάσης (νερό) ήταν 200 ml και η ποσότητα στερεού (άχυρο σιταριού/κριθαριού) ήταν 100g. Οι τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης ήταν 160°C, 180°C, 200°C και 240°C μετά από χρόνο προθέρμανσης 44, 47, 66 και 80 min αντίστοιχα.

5.2.2 Προσδιορισμός υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας προσροφητικού μέσου

Η διαδικασία προσδιορισμού της υδροφιλικότητας και της λιποφιλικότητας του άχυρου σιταριού και κριθαριού έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM F 726-06. Η υδροφιλικότητα και η λιποφιλικότητα ορίστηκαν ως η αναλογία νερού και πετρελαιοειδούς που προσροφήθηκε, προς το καθαρό βάρος τους προσροφητικού μέσου. Το ντήζελ που χρησιμοποιήθηκε είχε πυκνότητα 835kg/m^3 στους 15°C και το αργό πετρέλαιο 860kg/m^3 στους 15°C .

Υδροφιλικότητα

Υδροφιλικό λέμε ένα μόριο ή ένα τμήμα του μορίου που έλκει μόρια ύδατος για το σχηματισμό για παράδειγμα δεσμών υδρογόνου. Επομένως θα μπορούσαμε να πούμε πως με τον όρο Υδροφιλικότητα εννοούμε την ικανότητα ενός μέσου να απορροφά νερό.

Λιποφιλικότητα

Με τον όρο Λιποφιλικότητα εννοούμε το μέτρο της συγγένειας μιας ουσίας ή μιας χαρακτηριστικής ομάδας με ένα λιποφιλικό περιβάλλον. Επομένως με τον όρο Λιποφιλικότητα εννοούμε την ικανότητα ενός μέσου να απορροφά πετρελαιοειδές.

Μέτρηση Υδροφιλικότητας

Αρχικά ζυγίζουμε 4g από το προσροφητικό μέσο και σημειώνουμε την ακριβή μάζα. Έπειτα στο ποτήρι ζέσεως των 2L βάζω 1L νερού. Ρίχνω την ποσότητα του προσροφητικού μέσου, ανακατεύω και αφήνω για 17 λεπτά. Κατά τη διάρκεια αυτή ζυγίζω το κόσκινο, σημειώνω την ακριβή μάζα του και το προσαρμόζω στον κουβά. Μετά το πέρας των 17 λεπτών, αδειάζω σιγά σιγά το διάλυμά μου από το ποτήρι ζέσεως στο κόσκινο. Αν υπάρχουν υπολείμματα προσροφητικού μέσου στο ποτήρι ζέσεως ρίχνω λίγο νερό ακόμη και το αδειάζω στο κόσκινο και αυτό. Αφήνω για 5 λεπτά το κόσκινο πάνω στον κουβά. Στο τέλος ζυγίζω το κόσκινο με το προσροφητικό μέσο και σημειώνω την ακριβή μάζα. Επαναλαμβάνω την διαδικασία άλλες δύο φορές.

Μέτρηση Λιποφιλικότητας

Αρχικά ζυγίζουμε 4g από το προσροφητικό μέσο και σημειώνουμε την ακριβή μάζα. Έπειτα στο ποτήρι ζέσεως των 2L βάζω 300ml αργού πετρελαίου. Ρίχνω την ποσότητα του προσροφητικού μέσου, ανακατεύω και αφήνω για 15 λεπτά. Κατά τη διάρκεια αυτή ζυγίζω το κόσκινο, σημειώνω την ακριβή μάζα του και το προσαρμόζω στον κουβά. Μετά το πέρας των 15 λεπτών, αδειάζω σιγά σιγά το διάλυμά μου από το ποτήρι ζέσεως στο κόσκινο. Αν υπάρχουν υπολείμματα προσροφητικού μέσου στο ποτήρι ζέσεως ρίχνω λίγο αργό πετρέλαιο ακόμη και το αδειάζω στο κόσκινο και αυτό. Αφήνω για 5 λεπτά το κόσκινο πάνω στον κουβά. Στο τέλος ζυγίζω το κόσκινο με το προσροφητικό μέσο και σημειώνω την ακριβή μάζα. Επαναλαμβάνω την διαδικασία άλλες δύο φορές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

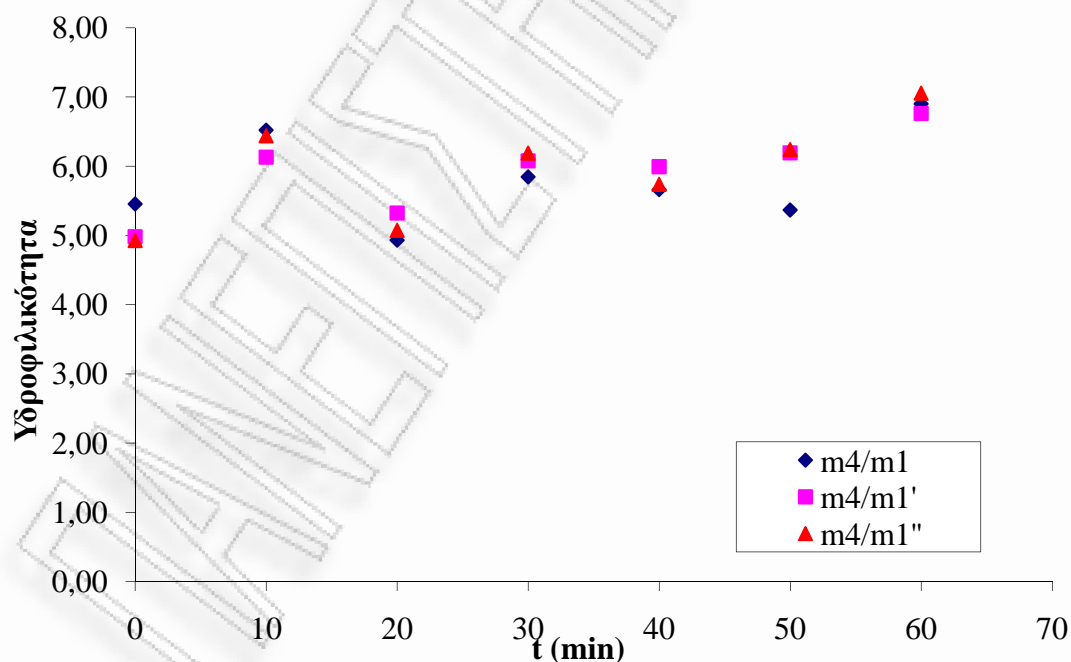
6.1. Αποτελέσματα προσδιορισμού της υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας του άχυρου κριθαριού.

Πίνακας 6.1: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

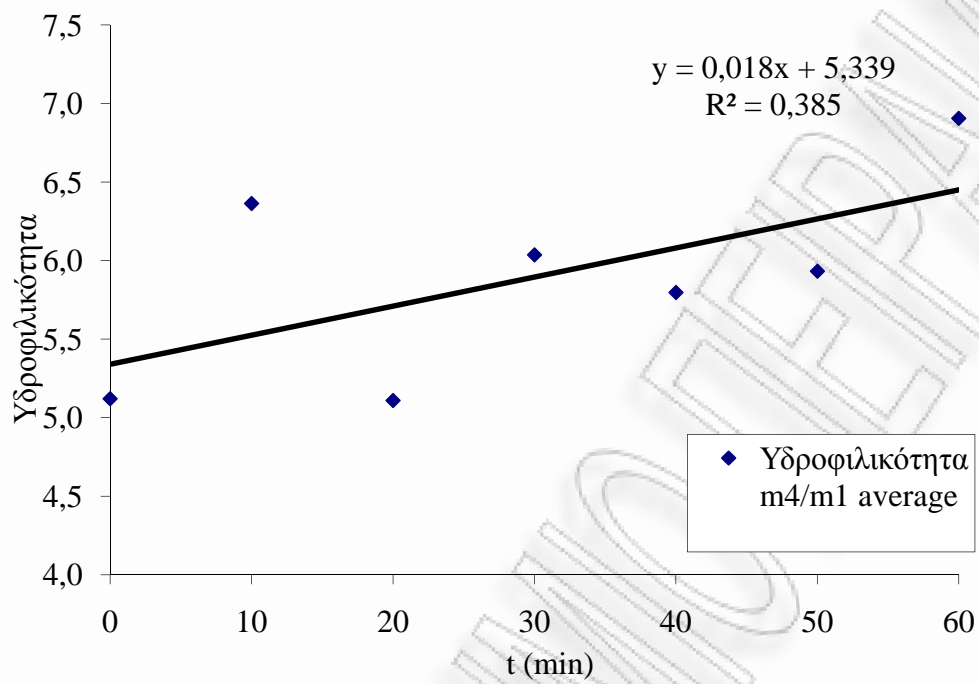
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Υδροφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	168,38	194,26	21,8700	5,4539
	4,0100	168,5	192,49	19,9800	4,9825
	4,0100	168,52	192,28	19,7500	4,9252
0	4,0100	168,42	198,58	26,1500	6,5212
	4,0100	168,47	197,06	24,5800	6,1297
	4,0100	168,47	198,3	25,8200	6,4389
10	4,0100	168,36	192,14	19,7700	4,9302
	4,0100	168,43	193,79	21,3500	5,3242
	4,0100	168,44	192,79	20,3400	5,0723
20	4,0100	168,46	195,91	23,4400	5,8454
	4,0100	168,46	196,84	24,3700	6,0773
	4,0100	168,48	197,3	24,8100	6,1870
30	4,0100	168,35	195,06	22,7000	5,6608
	4,0100	168,49	196,53	24,0300	5,9925
	4,0100	168,55	195,57	23,0100	5,7382
40	4,0100	168,33	193,86	21,5200	5,3666
	4,0100	168,56	197,4	24,8300	6,1920
	4,0100	168,7	197,73	25,0200	6,2394
50	4,0100	168,39	200,07	27,6700	6,9002
	4,0100	168,5	199,62	27,1100	6,7606
	4,0100	168,54	200,84	28,2900	7,0549

Πίνακας 6.2 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Υδροφιλικότητα m4/m1 average
0	5,45	4,98	4,93	5,12
10	6,52	6,13	6,44	6,36
20	4,93	5,32	5,07	5,11
30	5,85	6,08	6,19	6,04
40	5,66	5,99	5,74	5,80
50	5,37	6,19	6,24	5,93
60	6,90	6,76	7,05	6,91



Γράφημα 6.1.1 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).



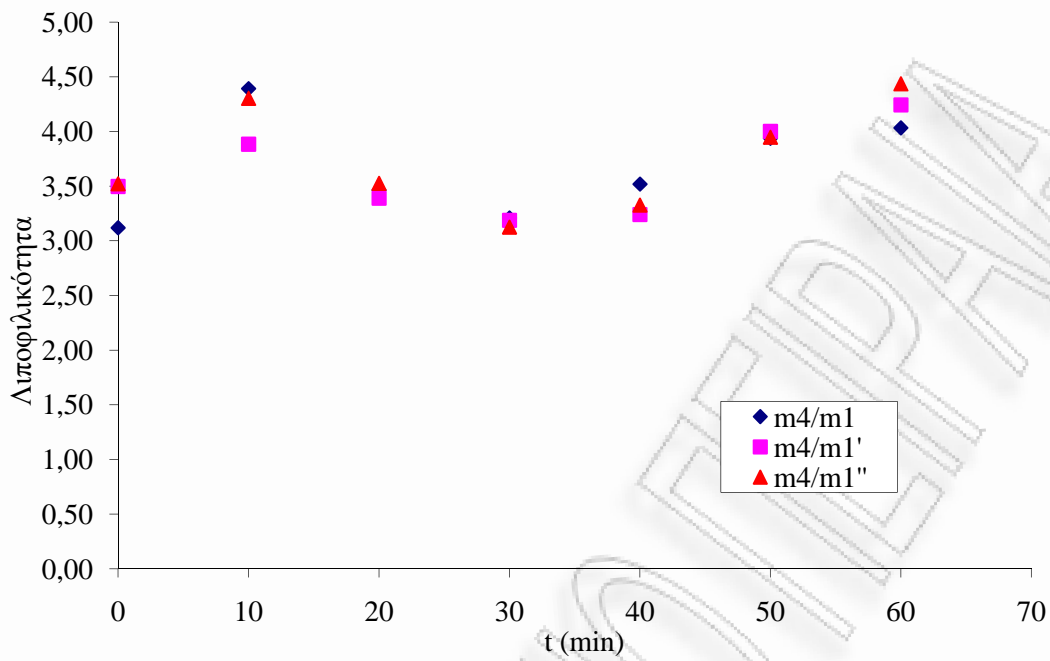
Γράφημα 6.1.2 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).

Πίνακας 6.3 : Καταγραφή των των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

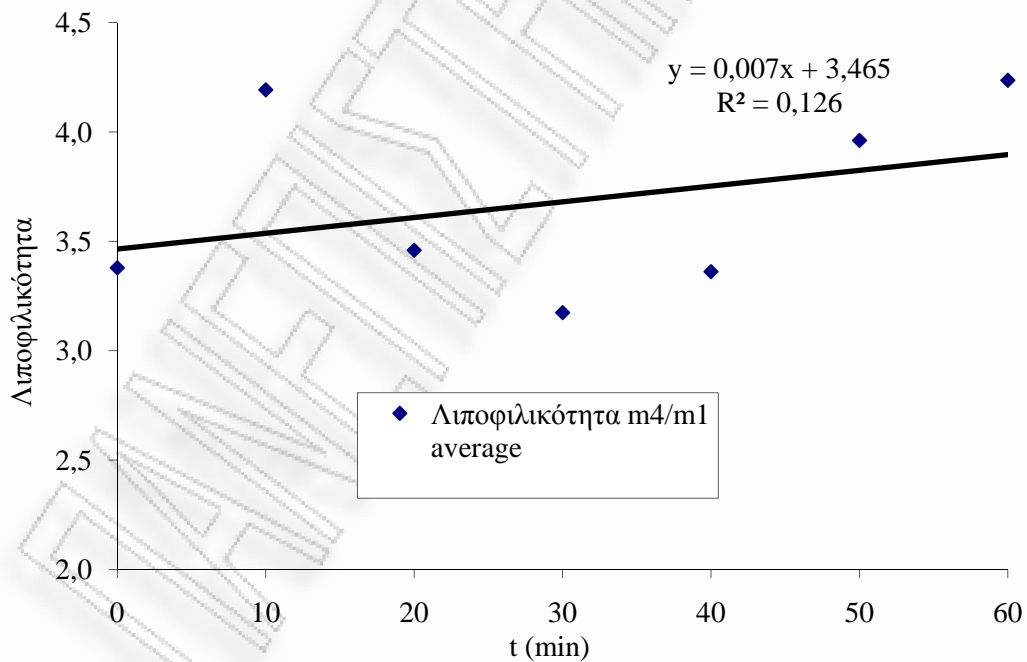
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0200	168,3	184,86	12,5400	3,1194
	4,0100	168,62	186,65	14,0200	3,4963
	4,0100	168,84	186,97	14,1200	3,5212
0	4,0100	169,13	190,75	17,6100	4,3915
	4,0100	169,02	188,6	15,5700	3,8828
	4,0100	169,72	190,99	17,2600	4,3042
10	4,0100	168,91	186,81	13,8900	3,4638
	4,0100	169,25	186,85	13,5900	3,3890
	4,0100	169,15	187,3	14,1400	3,5262
20	4,0100	169,01	185,89	12,8700	3,2095
	4,0100	168,99	185,78	12,7800	3,1870
	4,0100	169,03	185,57	12,5300	3,1247
30	4,0100	169,03	187,15	14,1100	3,5187
	4,0100	169,06	186,06	12,9900	3,2394
	4,0100	169,66	187,01	13,3400	3,3267
40	4,0100	169,45	189,25	15,7900	3,9377
	4,0100	169,31	189,36	16,0400	4,0000
	4,0100	169,39	189,23	15,8300	3,9476
50	4,0100	169,34	189,52	16,1700	4,0324
	4,0100	169,39	190,41	17,0100	4,2419
	4,0100	169,46	191,26	17,7900	4,4364

Πίνακας 6.4 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	3,12	3,50	3,52	3,38
10	4,39	3,88	4,30	4,19
20	3,46	3,39	3,53	3,46
30	3,21	3,19	3,12	3,17
40	3,52	3,24	3,33	3,36
50	3,94	4,00	3,95	3,96
60	4,03	4,24	4,44	4,24



Γράφημα 6.1.3 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).



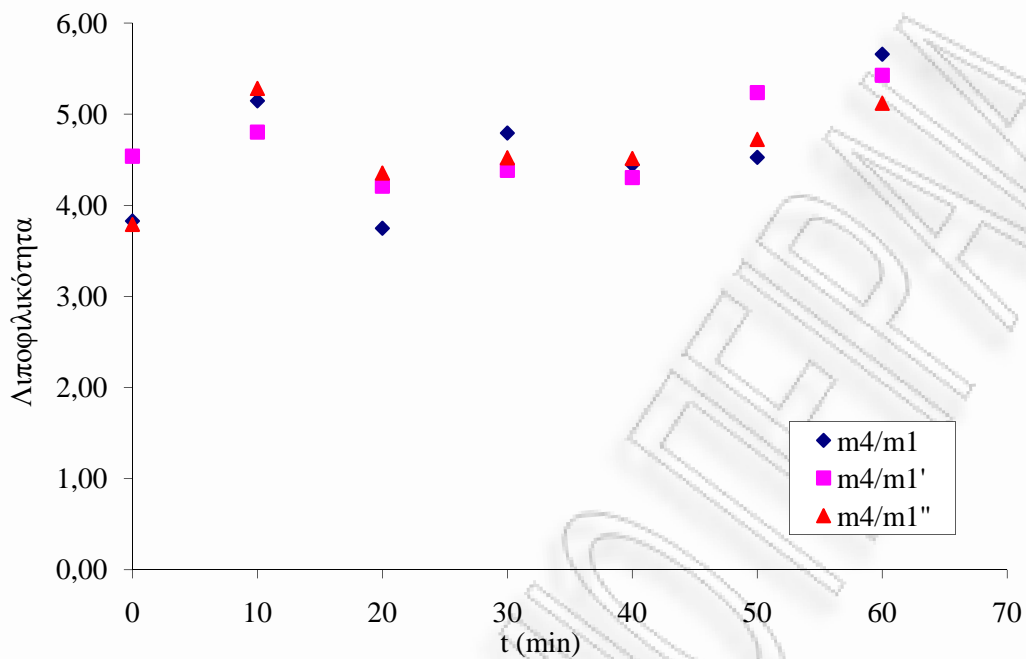
Γράφημα 6.1.4 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).

Πίνακας 6.5 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

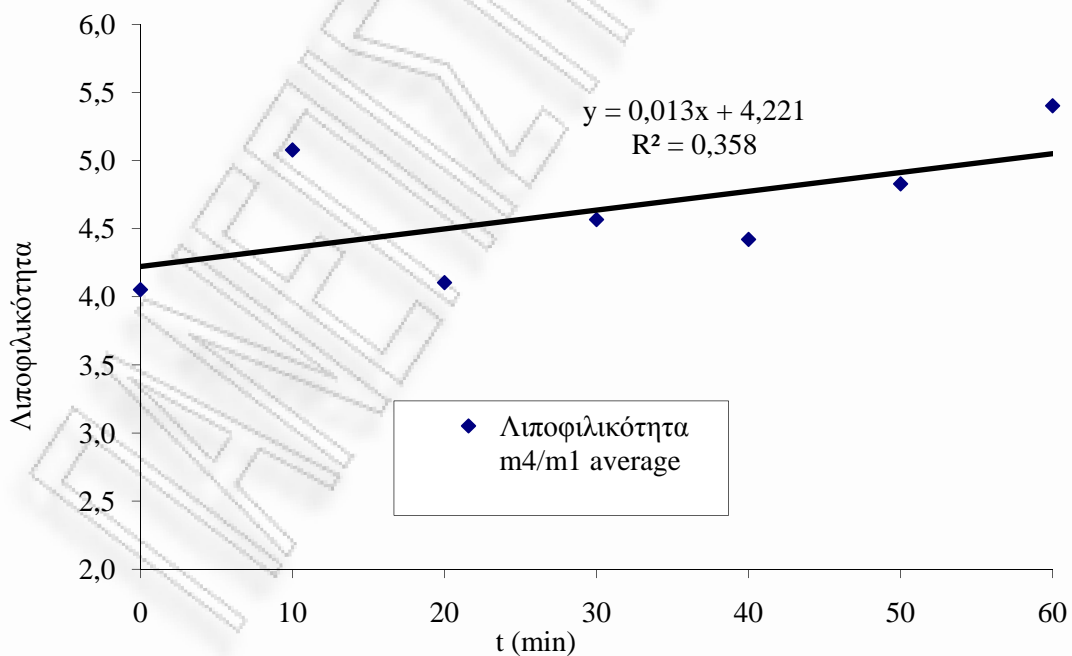
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	139,56	158,92	15,3500	3,8279
	4,0100	141,06	163,27	18,2000	4,5387
	4,0100	141,16	160,37	15,2000	3,7905
0	4,0100	141,64	166,29	20,6400	5,1471
	4,0100	141,44	164,71	19,2600	4,8030
	4,0100	141,52	166,71	21,1800	5,2818
10	4,0100	140,86	159,9	15,0300	3,7481
	4,0100	141,62	162,51	16,8800	4,2095
	4,0100	141,46	162,93	17,4600	4,3541
20	4,0100	141,26	164,49	19,2200	4,7930
	4,0100	141,44	163,03	17,5800	4,3840
	4,0100	141,44	163,58	18,1300	4,5212
30	4,0100	141,49	163,33	17,8300	4,4464
	4,0100	141,51	162,78	17,2600	4,3042
	4,0100	141,37	163,48	18,1000	4,5137
40	4,0100	141,39	163,55	18,1500	4,5262
	4,0100	141,53	166,54	21,0000	5,2369
	4,0100	141,31	164,26	18,9400	4,7232
50	4,0100	141,2	167,9	22,6900	5,6584
	4,0100	141,34	167,11	21,7600	5,4264
	4,0100	141,29	165,83	20,5300	5,1197

Πίνακας 6.6 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	3,83	4,54	3,79	4,05
10	5,15	4,80	5,28	5,08
20	3,75	4,21	4,35	4,10
30	4,79	4,38	4,52	4,57
40	4,45	4,30	4,51	4,42
50	4,53	5,24	4,72	4,83
60	5,66	5,43	5,12	5,40



Γράφημα 6.1.5 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).



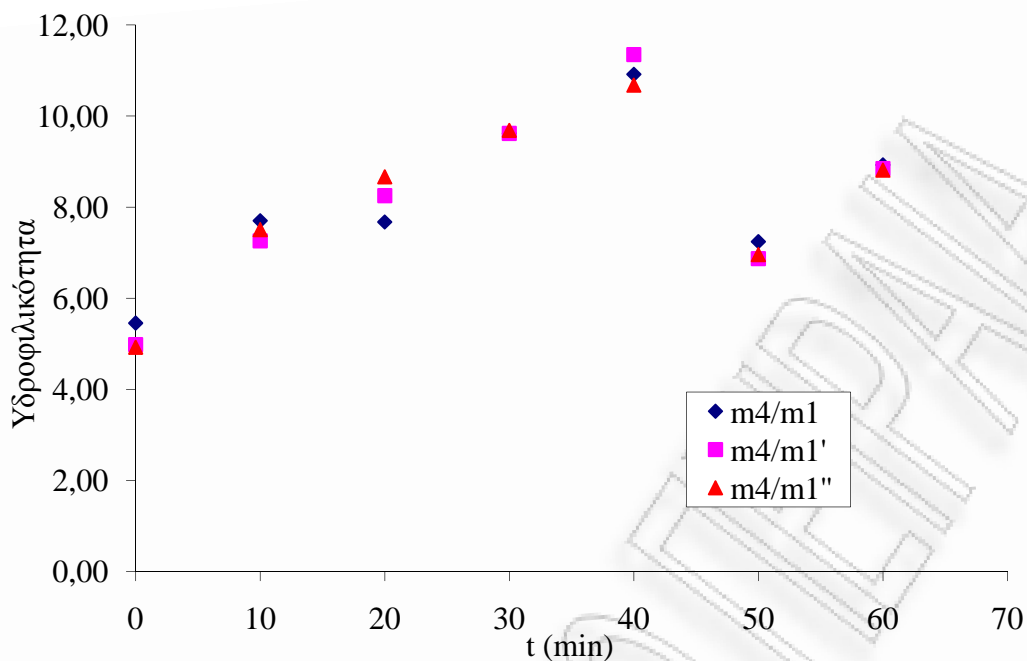
Γράφημα 6.1.6 : Γραφική απεικόνιση του μέσου όρου λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).

Πίνακας 6.7 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

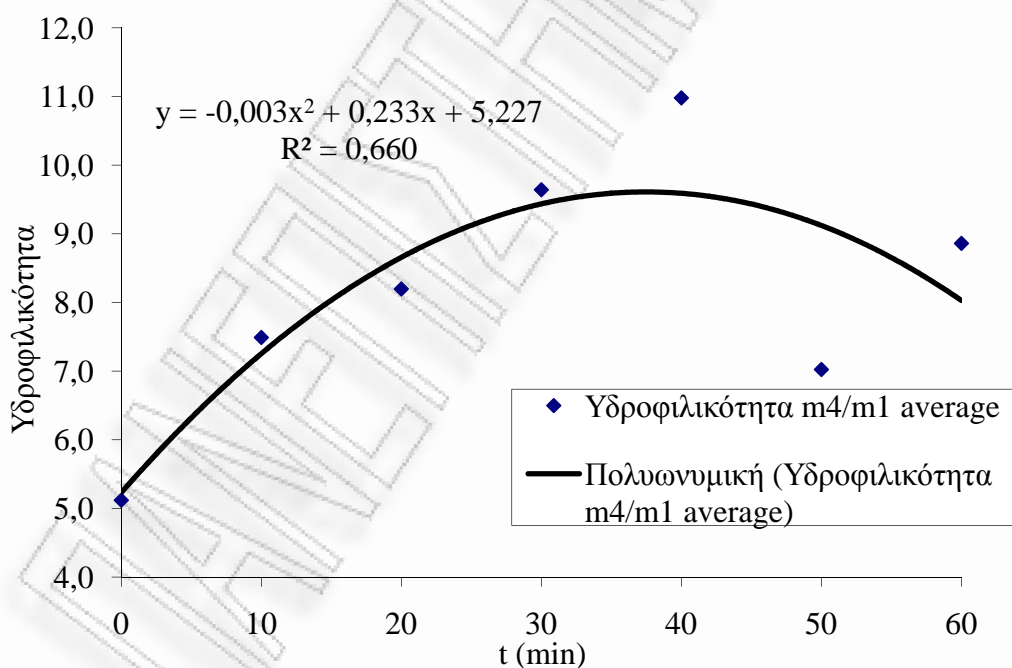
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Υδροφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	168,38	194,26	21,8700	5,4539
	4,0100	168,5	192,49	19,9800	4,9825
	4,0100	168,52	192,28	19,7500	4,9252
0	4,0100	168,43	203,32	30,8800	7,7007
	4,0100	168,48	201,6	29,1100	7,2594
	4,0100	168,5	202,62	30,1100	7,5087
10	4,0100	168,4	203,18	30,7700	7,6733
	4,0100	168,53	205,63	33,0900	8,2519
	4,0100	168,67	207,43	34,7500	8,6658
20	4,0100	168,42	211,01	38,5800	9,6209
	4,0100	168,6	211,18	38,5700	9,6185
	4,0100	168,67	211,52	38,8400	9,6858
30	4,0100	168,6	216,38	43,7700	10,9152
	4,0100	168,51	218,03	45,5100	11,3491
	4,0100	168,53	215,36	42,8200	10,6783
40	4,0100	168,35	201,4	29,0400	7,2419
	4,0100	168,44	200	27,5500	6,8703
	4,0100	168,5	200,42	27,9100	6,9601
50	4,0100	168,59	208,39	35,7900	8,9252
	4,0100	168,5	207,98	35,4700	8,8454
	4,0100	168,52	207,87	35,3400	8,8130

Πίνακας 6.8 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Υδροφιλικότητα m4/m1 average
0	5,45	4,98	4,93	5,12
10	7,70	7,26	7,51	7,49
20	7,67	8,25	8,67	8,20
30	9,62	9,62	9,69	9,64
40	10,92	11,35	10,68	10,98
50	7,24	6,87	6,96	7,02
60	8,93	8,85	8,81	8,86



Γράφημα 6.1.7 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).



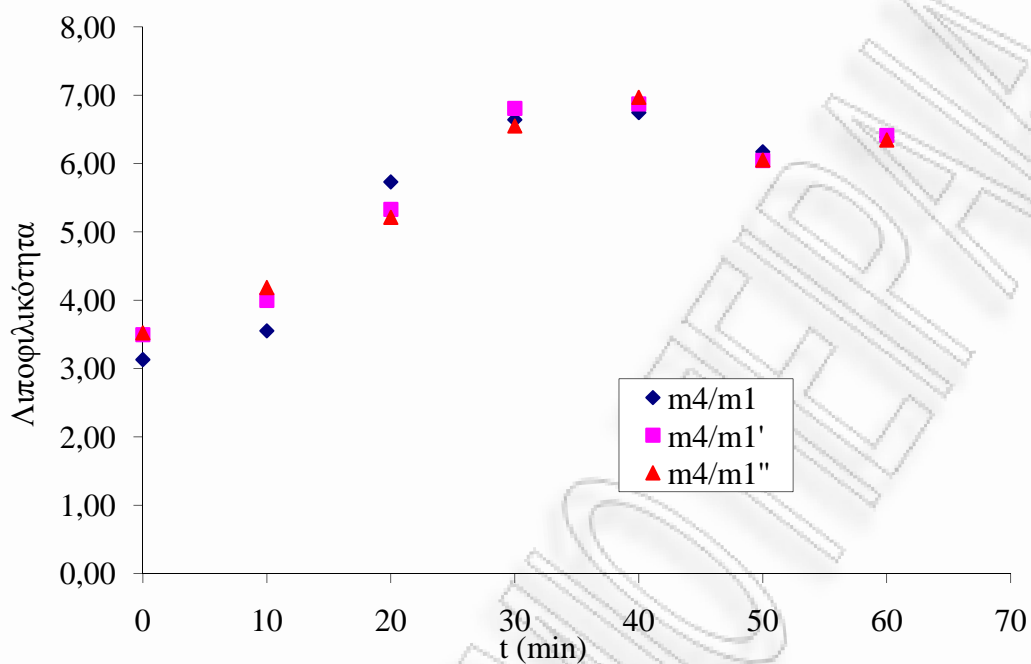
Γράφημα 6.1.8 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού στους 180°C.

Πίνακας 6.9 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

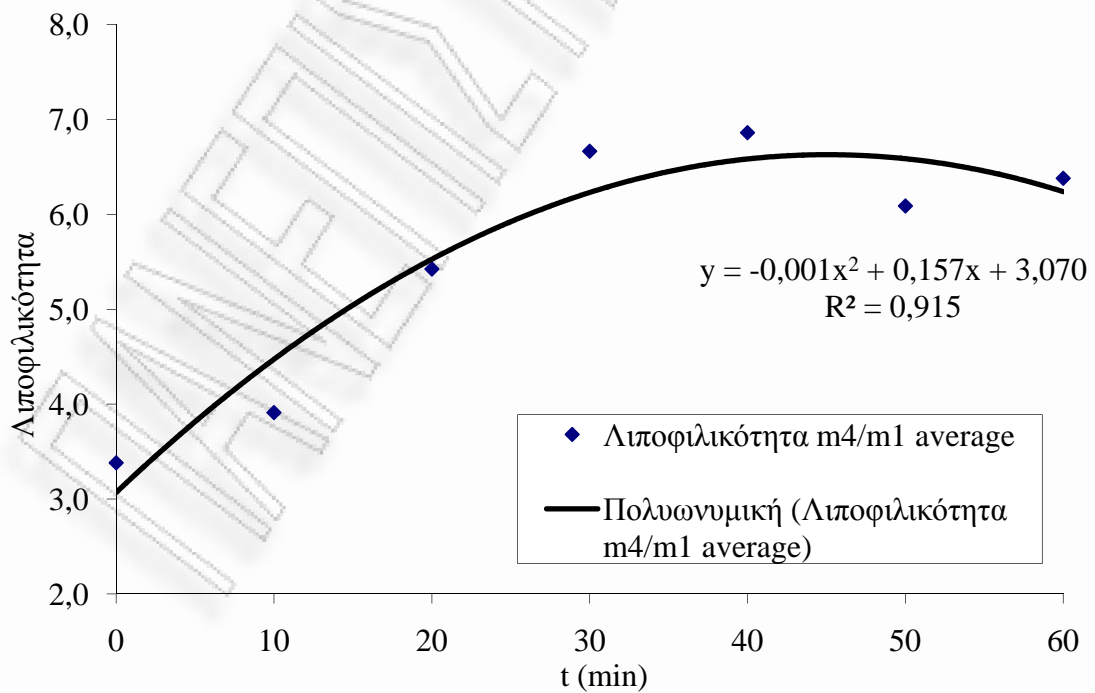
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	168,3	184,86	12,5500	3,1297
	4,0100	168,62	186,65	14,0200	3,4963
	4,0100	168,84	186,97	14,1200	3,5212
0	4,0100	168,54	186,79	14,2400	3,5511
	4,0100	168,65	188,69	16,0300	3,9975
	4,0100	168,81	189,6	16,7800	4,1845
10	4,0100	168,83	195,82	22,9800	5,7307
	4,0100	168,81	194,19	21,3700	5,3292
	4,0100	169,01	193,92	20,9000	5,2120
20	4,0100	169,07	199,71	26,6300	6,6409
	4,0100	169,05	200,36	27,3000	6,8080
	4,0100	169,17	199,44	26,2600	6,5486
30	4,0100	169,15	200,21	27,0500	6,7456
	4,0100	169,18	200,75	27,5600	6,8728
	4,0100	169,2	201,15	27,9400	6,9676
40	4,0100	169,18	197,94	24,7500	6,1721
	4,0100	169,17	197,42	24,2400	6,0449
	4,0100	169,18	197,45	24,2600	6,0499
50	4,0100	168,55	198,17	25,6100	6,3865
	4,0100	168,7	198,42	25,7100	6,4115
	4,0100	168,74	198,19	25,4400	6,3441

Πίνακας 6.10 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	3,13	3,50	3,52	3,38
10	3,55	4,00	4,18	3,91
20	5,73	5,33	5,21	5,42
30	6,64	6,81	6,55	6,67
40	6,75	6,87	6,97	6,86
50	6,17	6,04	6,05	6,09
60	6,39	6,41	6,34	6,38



Γράφημα 6.1.9 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).



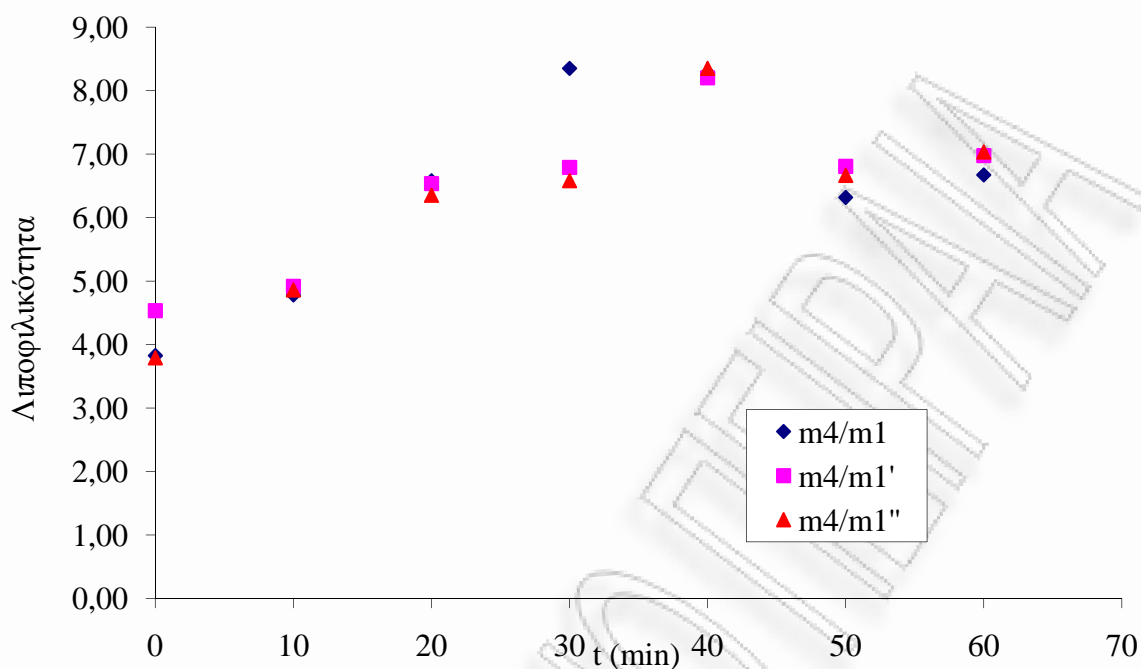
Γράφημα 6.1.10 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).

Πίνακας 6.11 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

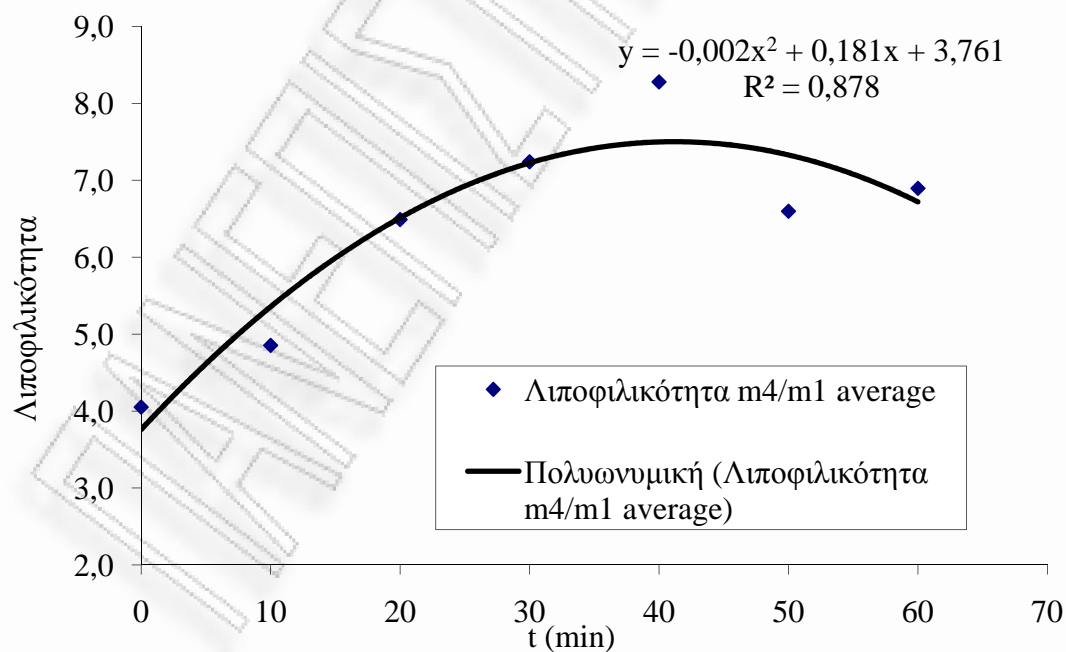
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	139,56	158,92	15,3500	3,8279
	4,0100	141,07	163,27	18,1900	4,5362
	4,0100	141,16	160,37	15,2000	3,7905
0	4,0100	141,09	164,28	19,1800	4,7830
	4,0100	141,2	164,93	19,7200	4,9177
	4,0100	141,36	164,86	19,4900	4,8603
10	4,0100	141,24	171,64	26,3900	6,5810
	4,0100	141,41	171,63	26,2100	6,5362
	4,0100	141,3	170,78	25,4700	6,3516
20	4,0100	141,17	178,67	33,4900	8,3516
	4,0100	141,37	172,61	27,2300	6,7905
	4,0100	141,37	171,77	26,3900	6,5810
30	4,0100	141,38	178,61	33,2200	8,2843
	4,0100	141,3	178,2	32,8900	8,2020
	4,0100	141,26	178,76	33,4900	8,3516
40	4,0100	141,38	170,73	25,3400	6,3192
	4,0100	141,3	172,61	27,3000	6,8080
	4,0100	141,38	172,12	26,7300	6,6658
50	4,0100	141,19	171,96	26,7600	6,6733
	4,0100	141,29	173,28	27,9800	6,9776
	4,0100	141,23	173,44	28,2000	7,0324

Πίνακας 6.12 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	3,83	4,54	3,79	4,05
10	4,78	4,92	4,86	4,85
20	6,58	6,54	6,35	6,49
30	8,35	6,79	6,58	7,24
40	8,28	8,20	8,35	8,28
50	6,32	6,81	6,67	6,60
60	6,67	6,98	7,03	6,89



Γράφημα 6.1.11 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).



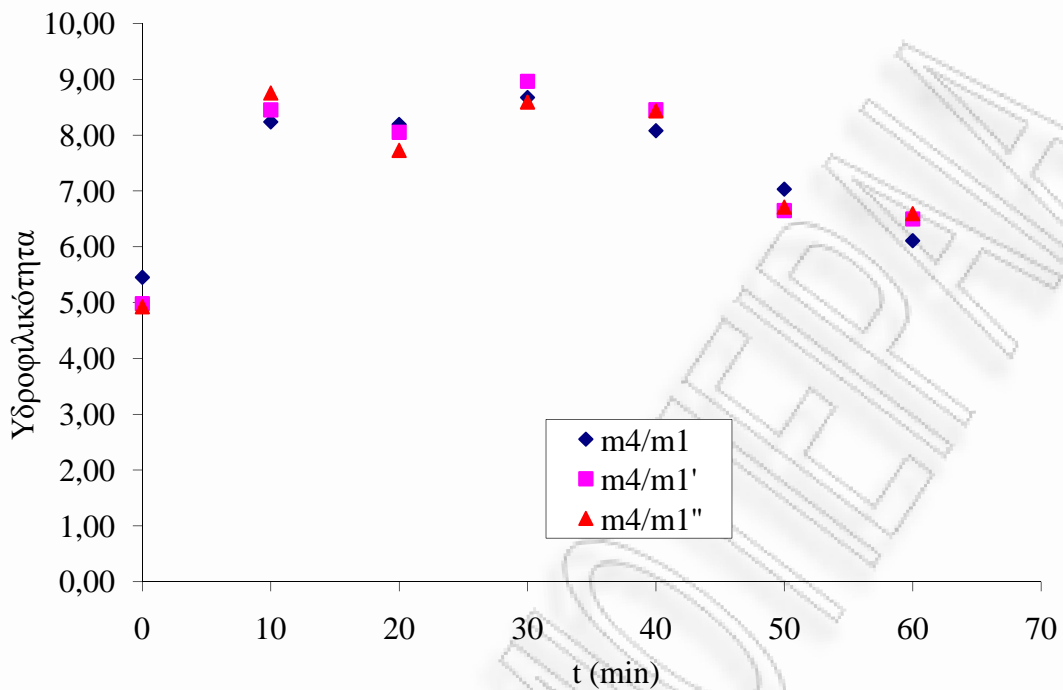
Γράφημα 6.1.12 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρελαίου) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).

Πίνακας 6.13 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

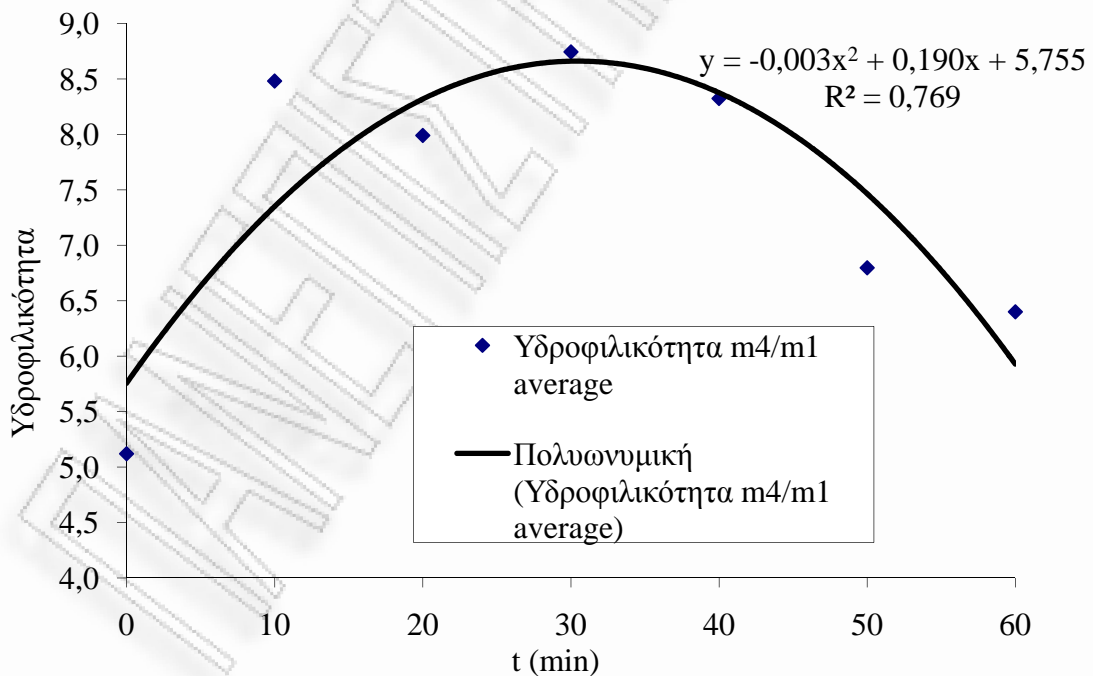
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Υδροφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	168,38	194,26	21,8700	5,4539
	4,0100	168,5	192,49	19,9800	4,9825
	4,0100	168,52	192,28	19,7500	4,9252
0	4,0100	168,31	205,35	33,0300	8,2369
	4,0100	168,58	206,48	33,8900	8,4514
	4,0100	168,64	207,76	35,1100	8,7556
10	4,0100	168,36	205,22	32,8500	8,1920
	4,0100	168,54	204,83	32,2800	8,0499
	4,0100	168,55	203,55	30,9900	7,7282
20	4,0100	168,6	207,39	34,7800	8,6733
	4,0100	168,61	208,56	35,9400	8,9626
	4,0100	168,71	207,18	34,4600	8,5935
30	4,0100	168,58	204,99	32,4000	8,0798
	4,0100	168,58	206,49	33,9000	8,4539
	4,0100	168,63	206,47	33,8300	8,4364
40	4,0100	168,53	200,74	28,2000	7,0324
	4,0100	168,75	199,42	26,6600	6,6484
	4,0100	168,59	199,51	26,9100	6,7107
50	4,0100	168,35	196,86	24,5000	6,1097
	4,0100	168,41	198,48	26,0600	6,4988
	4,0100	168,56	199,01	26,4400	6,5935

Πίνακας 6.14 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Υδροφιλικότητα m4/m1 average
0	5,45	4,98	4,93	5,12
10	8,24	8,45	8,76	8,48
20	8,19	8,05	7,73	7,99
30	8,67	8,96	8,59	8,74
40	8,08	8,45	8,44	8,32
50	7,03	6,65	6,71	6,80
60	6,11	6,50	6,59	6,40



Γράφημα 6.1.13 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).



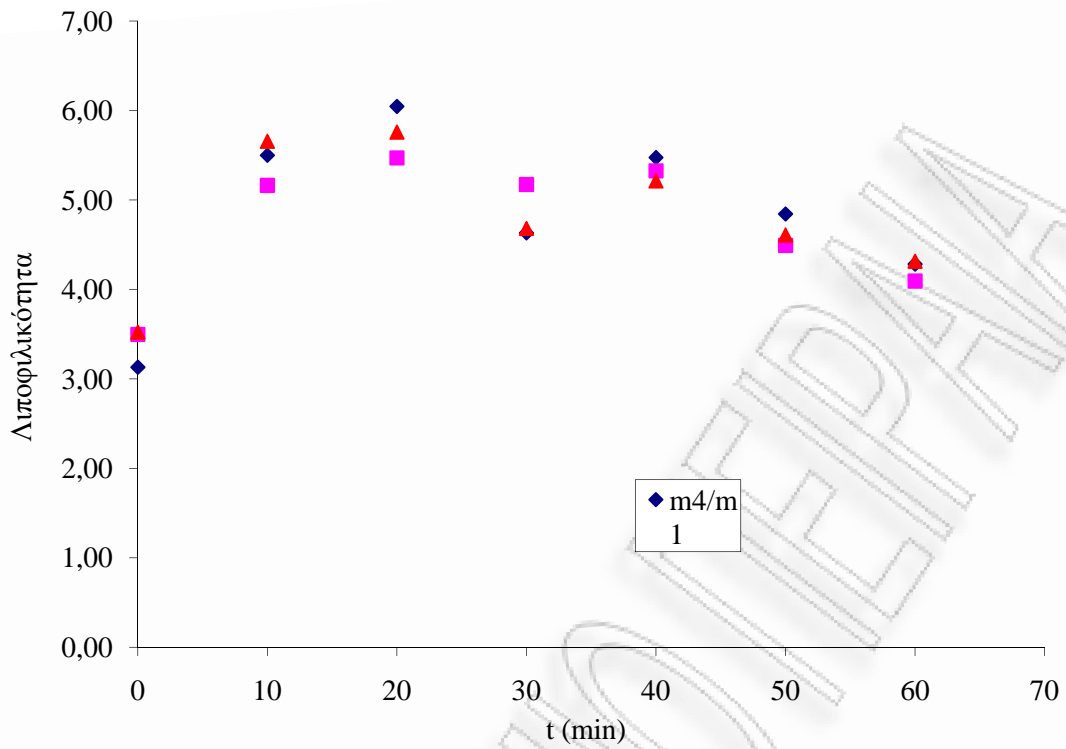
Γράφημα 6.1.14 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).

Πίνακας 6.15: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

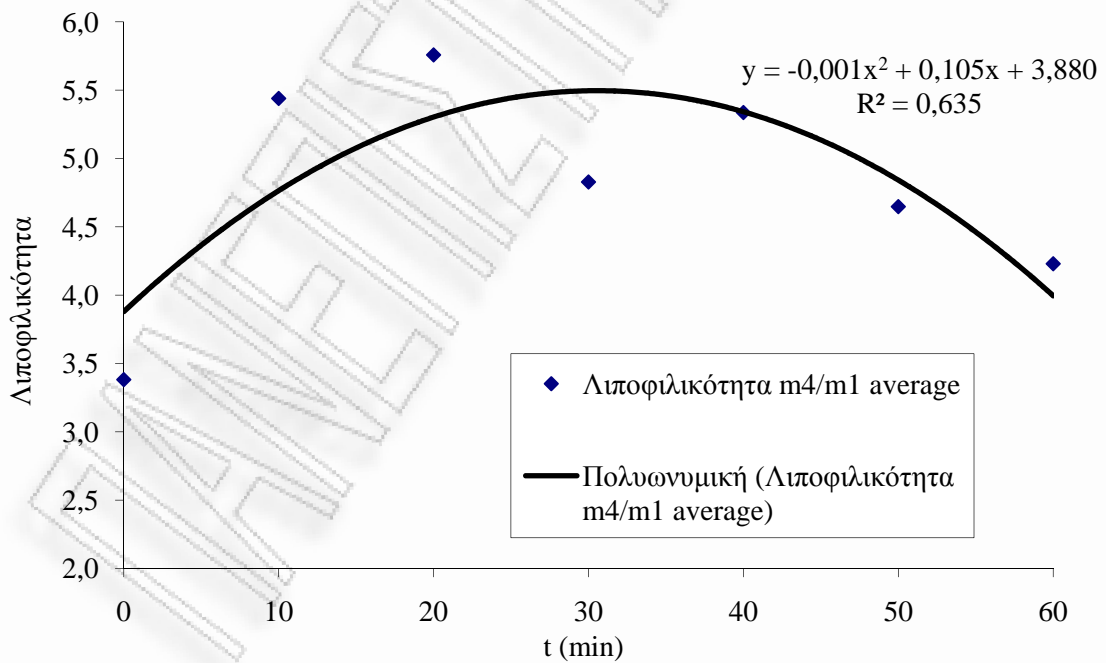
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απροκατέργαστο	4,0100	168,3	184,86	12,5500	3,1297
	4,0100	168,62	186,65	14,0200	3,4963
	4,0100	168,84	186,97	14,1200	3,5212
0	4,0100	168,7	194,76	22,0500	5,4988
	4,0100	168,78	193,49	20,7000	5,1621
	4,0100	168,76	195,45	22,6800	5,6559
10	4,0100	168,77	197,02	24,2400	6,0449
	4,0100	168,78	194,72	21,9300	5,4688
	4,0100	168,82	195,92	23,0900	5,7581
20	4,0100	168,59	191,17	18,5700	4,6309
	4,0100	168,69	193,44	20,7400	5,1721
	4,0100	168,71	191,49	18,7700	4,6808
30	4,0100	168,74	194,7	21,9500	5,4738
	4,0100	168,73	194,09	21,3500	5,3242
	4,0100	168,79	193,7	20,9000	5,2120
40	4,0100	168,8	192,23	19,4200	4,8429
	4,0100	168,82	190,84	18,0100	4,4913
	4,0100	168,88	191,37	18,4800	4,6085
50	4,0100	168,88	190,06	17,1700	4,2818
	4,0100	168,92	189,34	16,4100	4,0923
	4,0100	168,93	190,24	17,3000	4,3142

Πίνακας 6.16 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	3,13	3,50	3,52	3,38
10	5,50	5,16	5,66	5,44
20	6,04	5,47	5,76	5,76
30	4,63	5,17	4,68	4,83
40	5,47	5,32	5,21	5,34
50	4,84	4,49	4,61	4,65
60	4,28	4,09	4,31	4,23



Γράφημα 6.1.15 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).



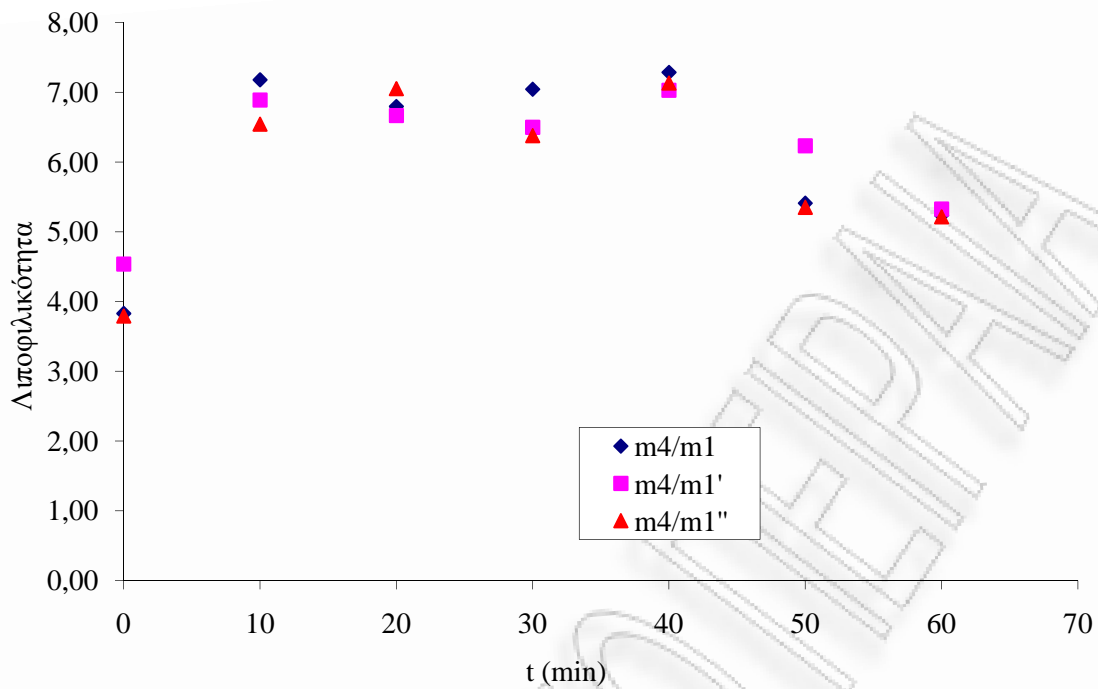
Γράφημα 6.1.16 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).

Πίνακας 6.17: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

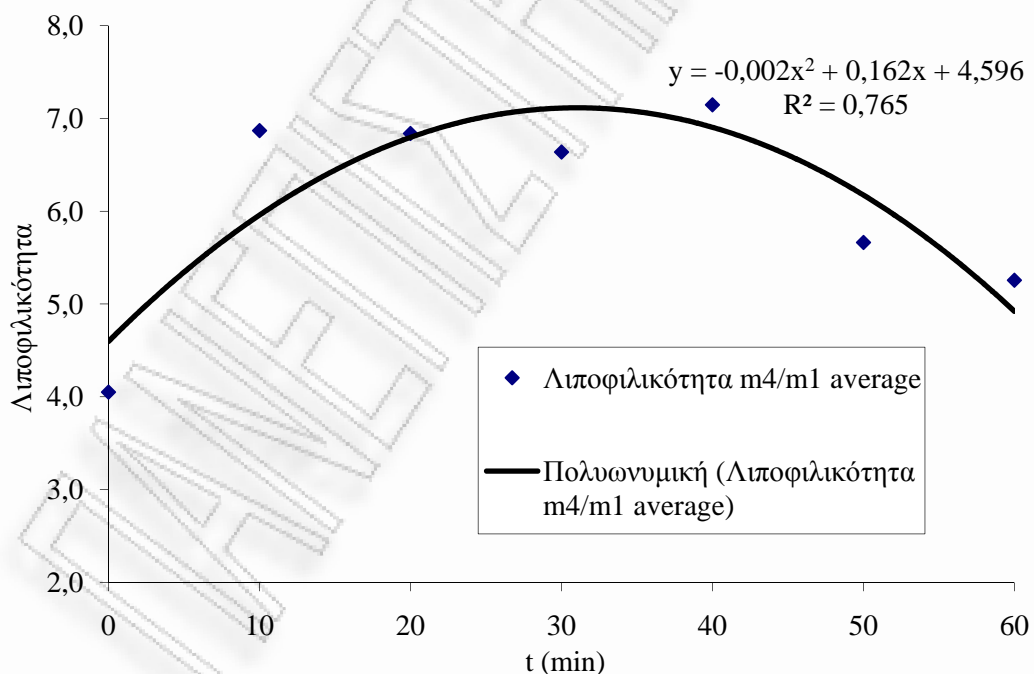
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απροκατέργαστο	4,0100	139,56	158,92	15,3500	3,8279
	4,0100	141,07	163,27	18,1900	4,5362
	4,0100	141,16	160,37	15,2000	3,7905
0	4,0100	141,37	174,16	28,7800	7,1771
	4,0100	141,28	172,91	27,6200	6,8878
	4,0100	141,18	171,42	26,2300	6,5411
10	4,0100	141,26	172,52	27,2500	6,7955
	4,0100	141,3	172,04	26,7300	6,6658
	4,0100	141,44	173,72	28,2700	7,0499
20	4,0100	141,47	173,72	28,2400	7,0424
	4,0100	141,67	171,73	26,0500	6,4963
	4,0100	141,79	171,37	25,5700	6,3766
30	4,0100	141,68	174,9	29,2100	7,2843
	4,0100	141,64	173,83	28,1800	7,0274
	4,0100	141,91	174,51	28,5900	7,1297
40	4,0100	141,47	167,17	21,6900	5,4090
	4,0100	141,92	170,92	24,9900	6,2319
	4,0100	141,72	167,18	21,4500	5,3491
50	4,0100	140,85	165,85	20,9900	5,2344
	4,0100	141,15	166,51	21,3500	5,3242
	4,0100	141,08	165,99	20,9000	5,2120

Πίνακας 6.18 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	3,83	4,54	3,79	4,05
10	7,18	6,89	6,54	6,87
20	6,80	6,67	7,05	6,84
30	7,04	6,50	6,38	6,64
40	7,28	7,03	7,13	7,15
50	5,41	6,23	5,35	5,66
60	5,23	5,32	5,21	5,26



Γράφημα 6.1.17 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).



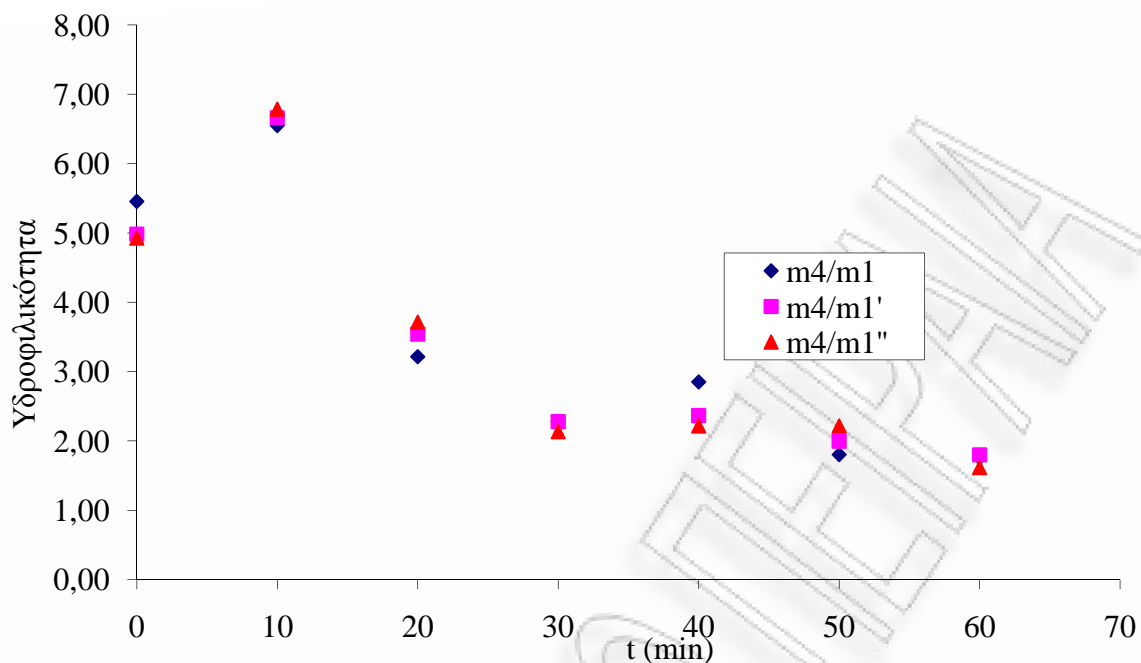
Γράφημα 6.1.18 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).

Πίνακας 6.19: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

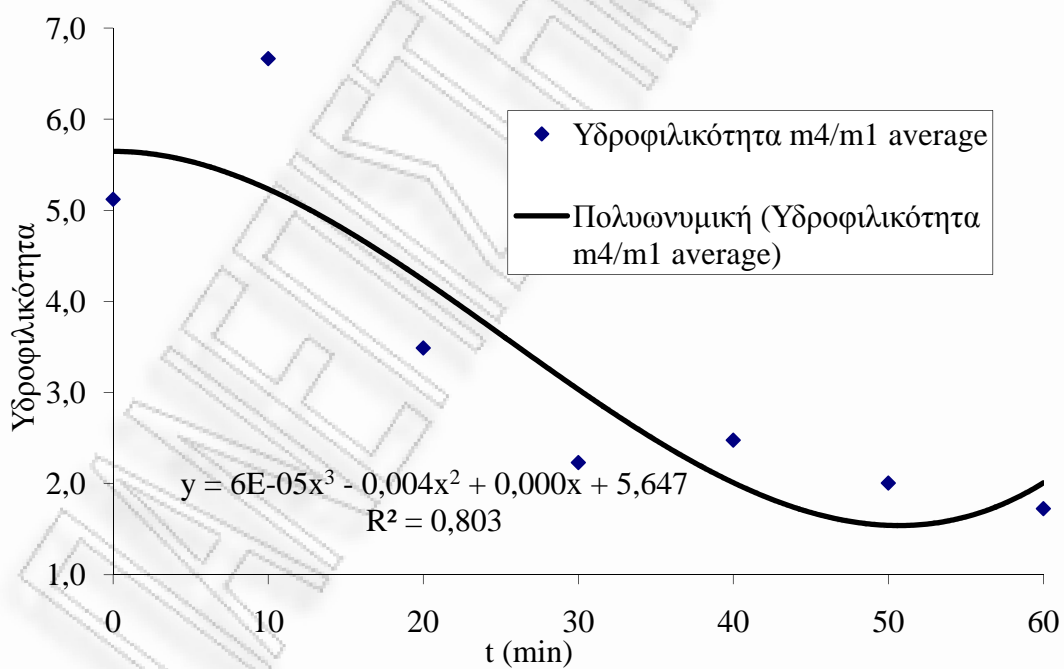
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Υδροφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	168,38	194,26	21,8700	5,4539
	4,0100	168,5	192,49	19,9800	4,9825
	4,0100	168,52	192,28	19,7500	4,9252
0	4,0100	168,33	198,6	26,2600	6,5486
	4,0100	168,34	199,06	26,7100	6,6608
	4,0100	168,38	199,6	27,2100	6,7855
10	4,0100	168,33	185,23	12,8900	3,2145
	4,0100	168,35	186,56	14,2000	3,5411
	4,0100	168,37	187,27	14,8900	3,7132
20	4,0100	168,47	181,63	9,1500	2,2818
	4,0100	168,61	181,76	9,1400	2,2793
	4,0100	168,69	181,25	8,5500	2,1322
30	4,0100	168,46	183,9	11,4300	2,8504
	4,0100	168,56	182,06	9,4900	2,3666
	4,0100	168,7	181,6	8,8900	2,2170
40	4,0100	168,32	179,56	7,2300	1,8030
	4,0100	168,44	180,46	8,0100	1,9975
	4,0100	168,39	181,29	8,8900	2,2170
50	4,0100	168,37	179,43	7,0500	1,7581
	4,0100	168,41	179,64	7,2200	1,8005
	4,0100	168,39	178,88	6,4800	1,6160

Πίνακας 6.20 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Υδροφιλικότητα m4/m1 average
0	5,45	4,98	4,93	5,12
10	6,55	6,66	6,79	6,67
20	3,21	3,54	3,71	3,49
30	2,28	2,28	2,13	2,23
40	2,85	2,37	2,22	2,48
50	1,80	2,00	2,22	2,01
60	1,76	1,80	1,62	1,72



Γράφημα 6.1.19 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).



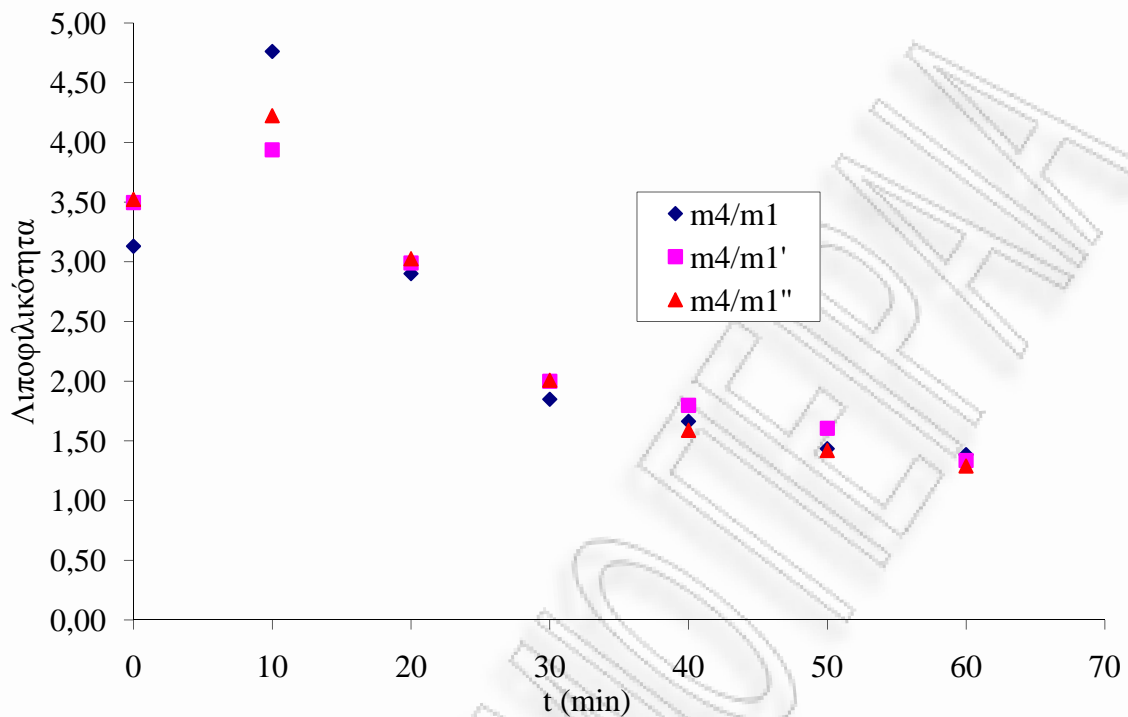
Γράφημα 6.1.20 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).

Πίνακας 6.21: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

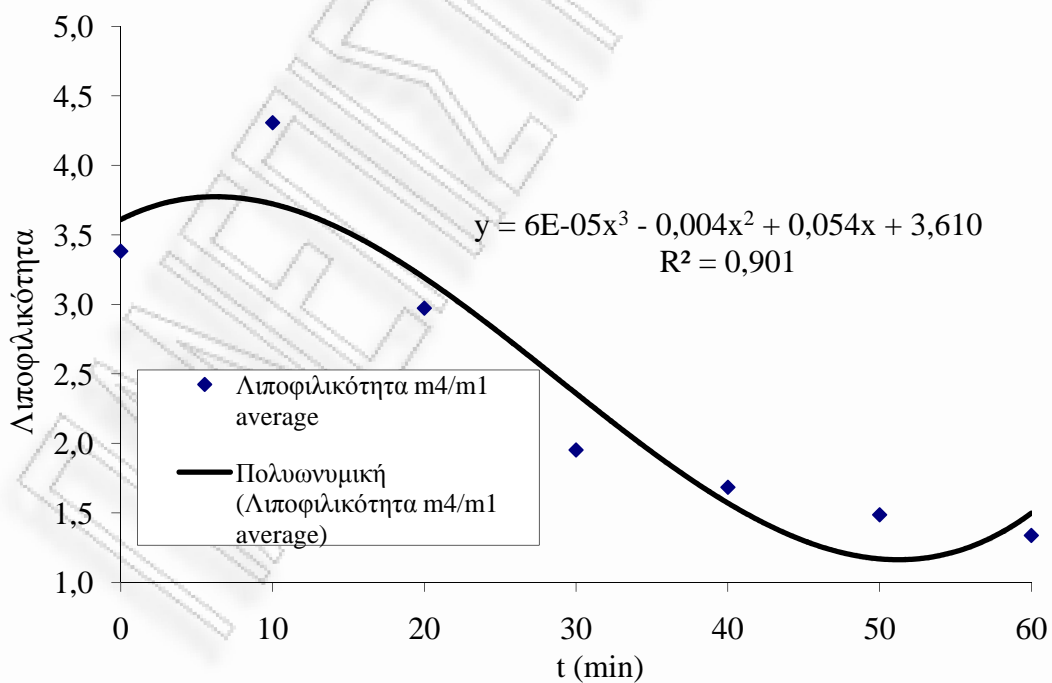
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	168,3	184,86	12,5500	3,1297
	4,0100	168,62	186,65	14,0200	3,4963
	4,0100	168,84	186,97	14,1200	3,5212
0	4,0100	168,86	191,96	19,0900	4,7606
	4,0100	168,87	188,67	15,7900	3,9377
	4,0100	168,92	189,86	16,9300	4,2219
10	4,0100	168,77	184,41	11,6300	2,9002
	4,0100	168,91	184,91	11,9900	2,9900
	4,0100	168,98	185,12	12,1300	3,0249
20	4,0100	169,04	180,46	7,4100	1,8479
	4,0100	168,96	180,99	8,0200	2,0000
	4,0100	169,02	181,08	8,0500	2,0075
30	4,0100	168,67	179,35	6,6700	1,6633
	4,0100	168,76	179,98	7,2100	1,7980
	4,0100	168,76	179,14	6,3700	1,5885
40	4,0100	168,8	178,56	5,7500	1,4339
	4,0100	168,84	179,29	6,4400	1,6060
	4,0100	168,85	178,55	5,6900	1,4190
50	4,0100	168,7	178,26	5,5500	1,3840
	4,0100	168,83	178,2	5,3600	1,3367
	4,0100	168,93	178,11	5,1700	1,2893

Πίνακας 6.22 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	3,13	3,50	3,52	3,38
10	4,76	3,94	4,22	4,31
20	2,90	2,99	3,02	2,97
30	1,85	2,00	2,01	1,95
40	1,66	1,80	1,59	1,68
50	1,43	1,61	1,42	1,49
60	1,38	1,34	1,29	1,34



Γράφημα 6.1.21 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).



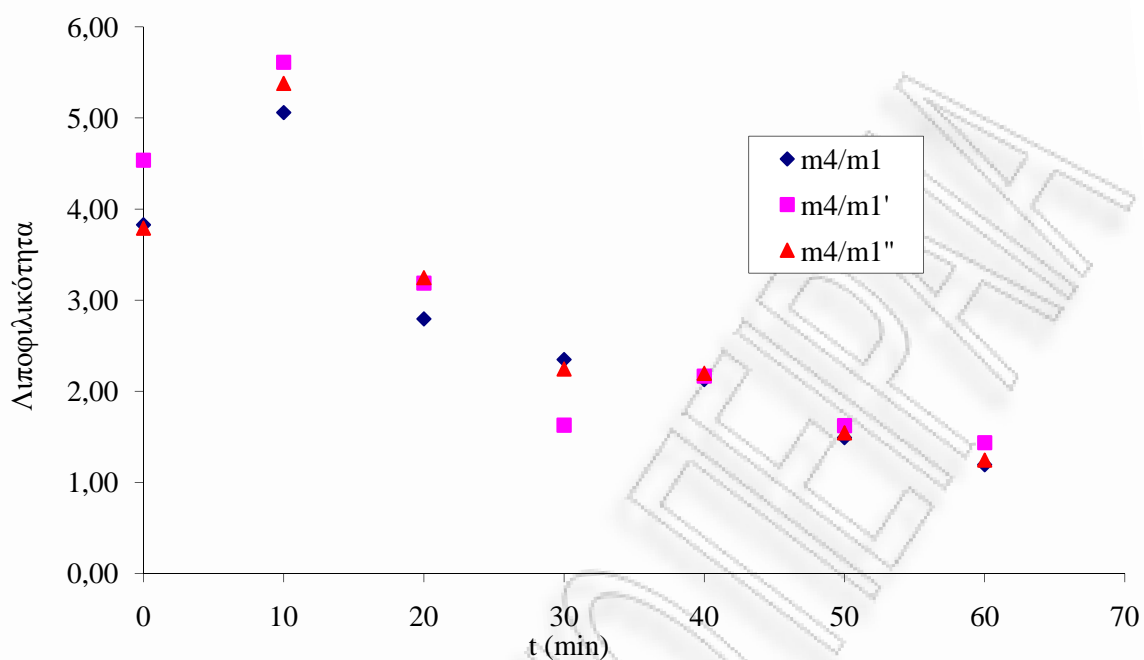
Γράφημα 6.1.22 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).

Πίνακας 6.23: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

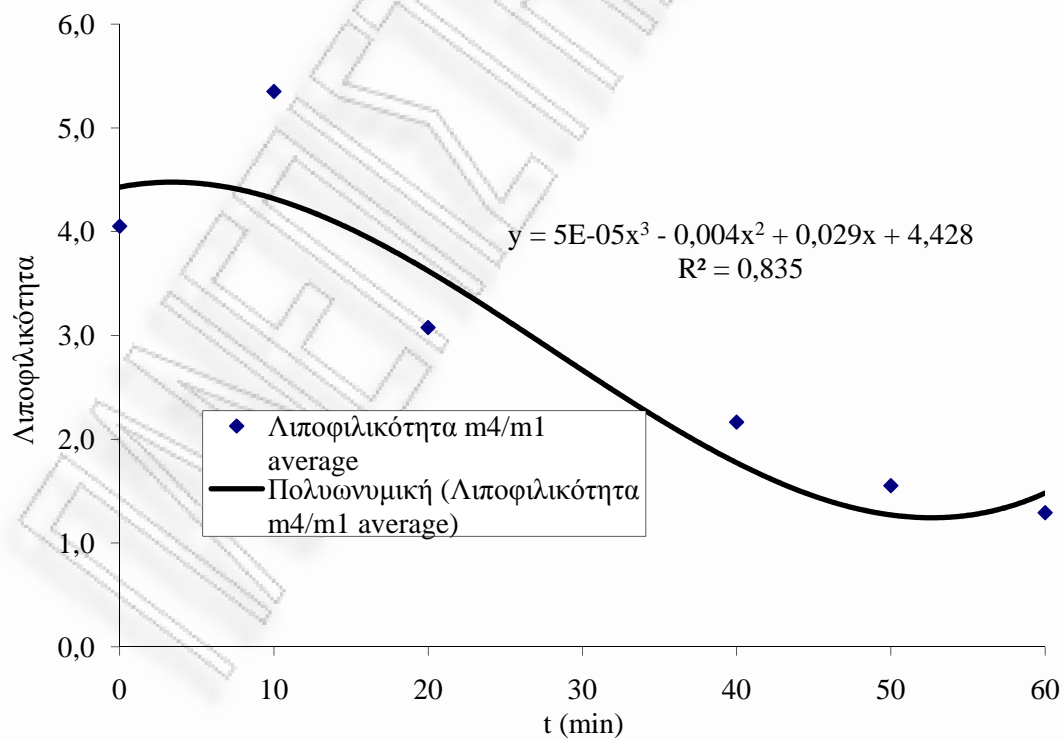
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	139,56	158,92	15,3500	3,8279
	4,0100	141,07	163,27	18,1900	4,5362
	4,0100	141,16	160,37	15,2000	3,7905
0	4,0100	140,65	164,95	20,2900	5,0599
	4,0100	140,89	167,4	22,5000	5,6110
	4,0100	140,92	166,5	21,5700	5,3791
10	4,0100	140,91	156,13	11,2100	2,7955
	4,0100	140,96	157,75	12,7800	3,1870
	4,0100	141,22	158,25	13,0200	3,2469
20	4,0100	141,09	154,52	9,4200	2,3491
	4,0100	141,47	152,01	6,5300	1,6284
	4,0100	141,16	154,17	9,0000	2,2444
30	4,0100	141,16	153,71	8,5400	2,1297
	4,0100	141,09	153,79	8,6900	2,1671
	4,0100	141,19	154,01	8,8100	2,1970
40	4,0100	141,87	151,86	5,9800	1,4913
	4,0100	141,42	151,94	6,5100	1,6234
	4,0100	141,52	151,72	6,1900	1,5436
50	4,0100	141,38	150,18	4,7900	1,1945
	4,0100	141,95	151,72	5,7600	1,4364
	4,0100	141,98	150,98	4,9900	1,2444

Πίνακας 6.24 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	3,83	4,54	3,79	4,05
10	5,06	5,61	5,38	5,35
20	2,80	3,19	3,25	3,08
30	2,35	1,63	2,24	2,07
40	2,13	2,17	2,20	2,16
50	1,49	1,62	1,54	1,55
60	1,19	1,44	1,24	1,29



Γράφημα 6.1.23 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).



Γράφημα 6.1.24 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).

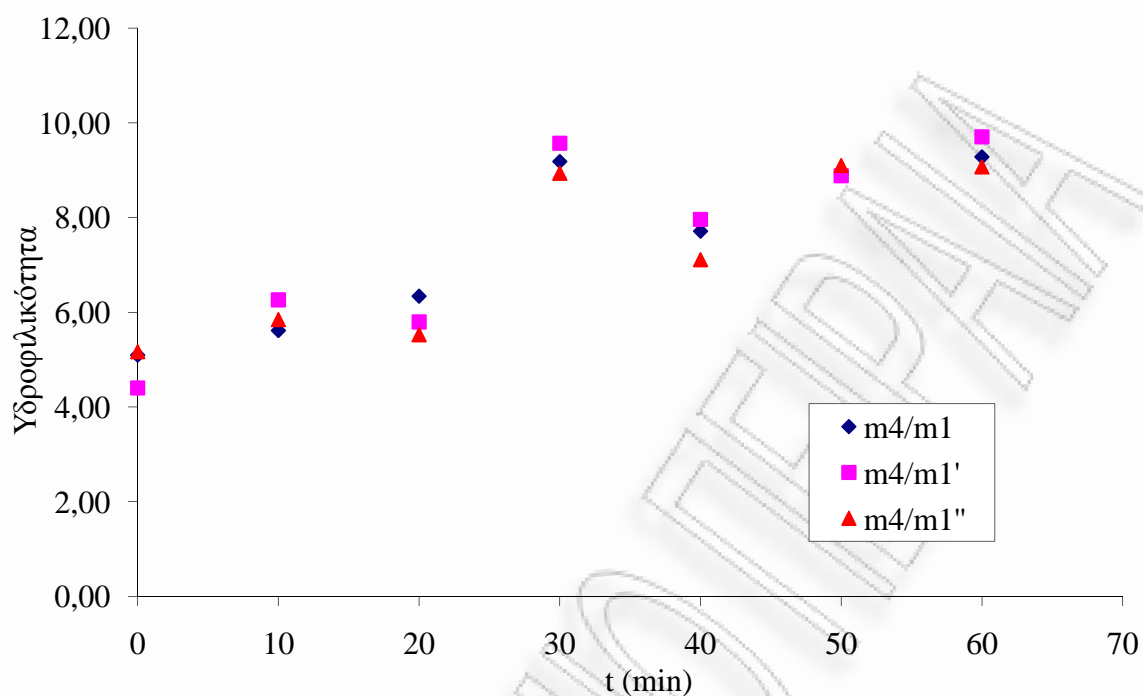
6.2 Αποτελέσματα προσδιορισμού της υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας του άχυρου σιταριού.

Πίνακας 6.25: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

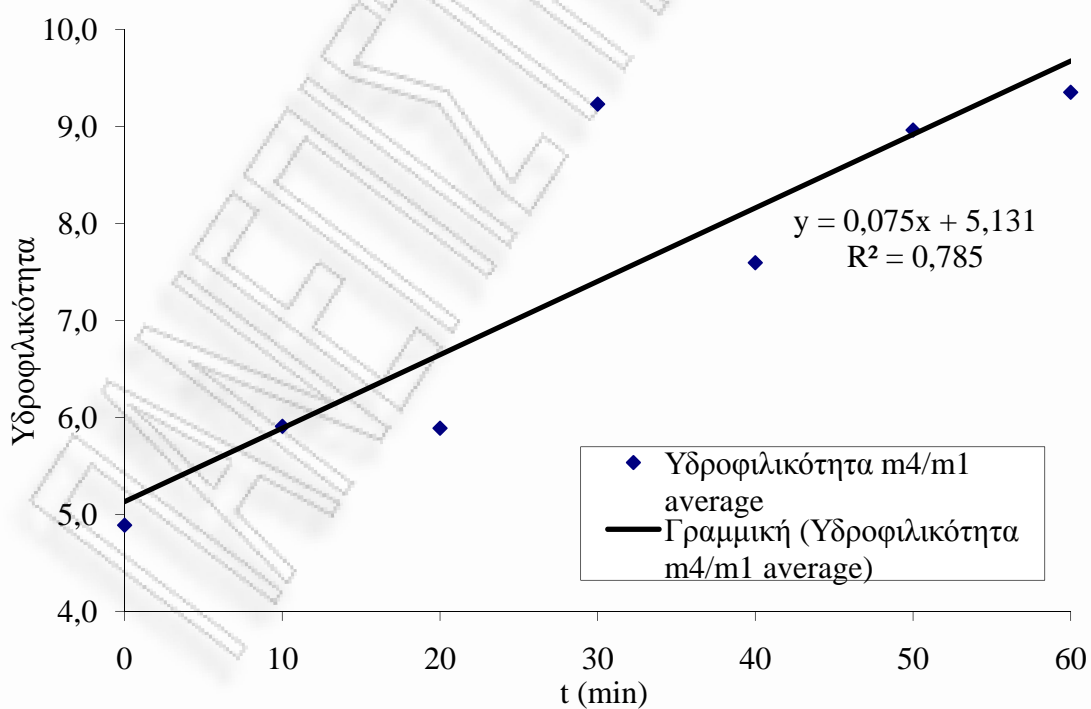
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Υδροφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0020	157,63	182,03	20,3980	5,0970
	4,0077	157,63	179,28	17,6423	4,4021
	4,0100	139,37	164,1	20,7200	5,1671
0	4,0100	157,62	184,15	22,5200	5,6160
	4,0100	157,67	186,79	25,1100	6,2618
	4,0100	157,63	185,08	23,4400	5,8454
10	4,0100	167,63	197,07	25,4300	6,3416
	4,0100	167,75	195	23,2400	5,7955
	4,0100	167,85	194,02	22,1600	5,5262
20	4,0100	139,38	180,22	36,8300	9,1845
	4,0100	139,38	181,76	38,3700	9,5686
	4,0100	139,38	179,22	35,8300	8,9352
30	4,0100	167,63	202,57	30,9300	7,7132
	4,0100	167,64	203,57	31,9200	7,9601
	4,0100	167,6	200,12	28,5100	7,1097
40	4,0100	167,38	207,11	35,7200	8,9077
	4,0100	167,52	207,15	35,6200	8,8828
	4,0100	167,59	208,09	36,4900	9,0998
50	4,0100	167,62	208,85	37,2200	9,2818
	4,0100	167,56	210,48	38,9100	9,7032
	4,0100	167,52	207,9	36,3700	9,0698

Πίνακας 6.26 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Υδροφιλικότητα m4/m1
0	5,10	4,40	5,17	4,89
10	5,62	6,26	5,85	5,91
20	6,34	5,80	5,53	5,89
30	9,18	9,57	8,94	9,23
40	7,71	7,96	7,11	7,59
50	8,91	8,88	9,10	8,96
60	9,28	9,70	9,07	9,35



Γράφημα 6.2.1 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).



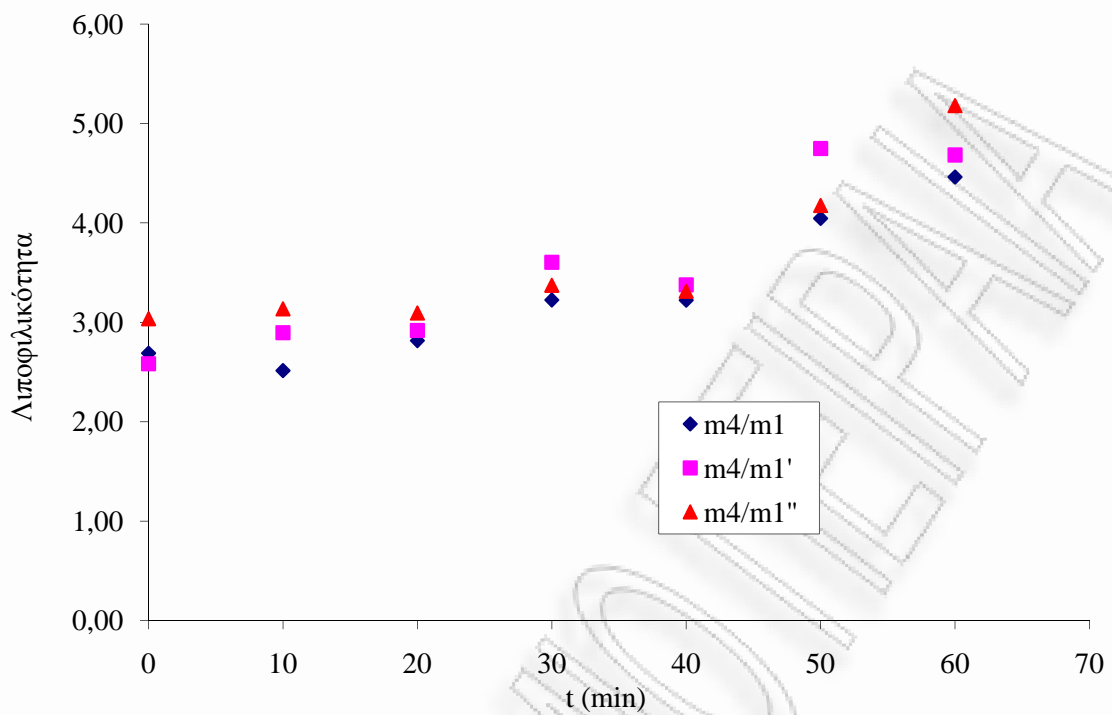
Γράφημα 6.2.2 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).

Πίνακας 6.27: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

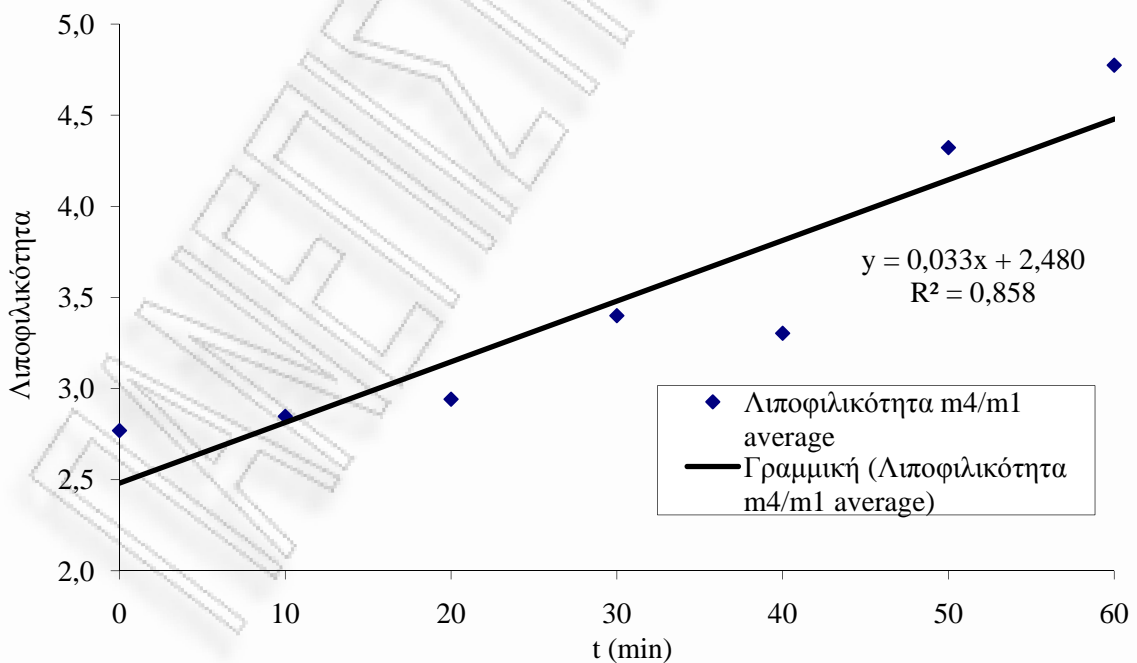
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0200	157,63	172,46	10,8100	2,6891
	4,0100	157,83	172,2	10,3600	2,5835
	4,0100	157,96	174,14	12,1700	3,0349
0	4,0100	167,4	181,49	10,0800	2,5137
	4,0100	167,46	183,08	11,6100	2,8953
	4,0100	167,5	184,08	12,5700	3,1347
10	4,0100	167,55	182,85	11,2900	2,8155
	4,0100	167,58	183,29	11,7000	2,9177
	4,0100	167,69	184,1	12,4000	3,0923
20	4,0100	167,66	184,6	12,9300	3,2244
	4,0100	167,74	186,2	14,4500	3,6035
	4,0100	167,72	185,25	13,5200	3,3716
30	4,0100	167,72	184,65	12,9200	3,2219
	4,0100	167,75	185,3	13,5400	3,3766
	4,0100	167,71	185	13,2800	3,3117
40	4,0100	167,8	188,03	16,2200	4,0449
	4,0100	167,75	190,8	19,0400	4,7481
	4,0100	167,89	188,64	16,7400	4,1746
50	4,0100	167,8	189,7	17,8900	4,4613
	4,0100	167,81	190,6	18,7800	4,6833
	4,0100	167,72	192,5	20,7700	5,1796

Πίνακας 6.28 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	2,69	2,58	3,03	2,77
10	2,51	2,90	3,13	2,85
20	2,82	2,92	3,09	2,94
30	3,22	3,60	3,37	3,40
40	3,22	3,38	3,31	3,30
50	4,04	4,75	4,17	4,32
60	4,46	4,68	5,18	4,77



Γράφημα 6.2.3 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).



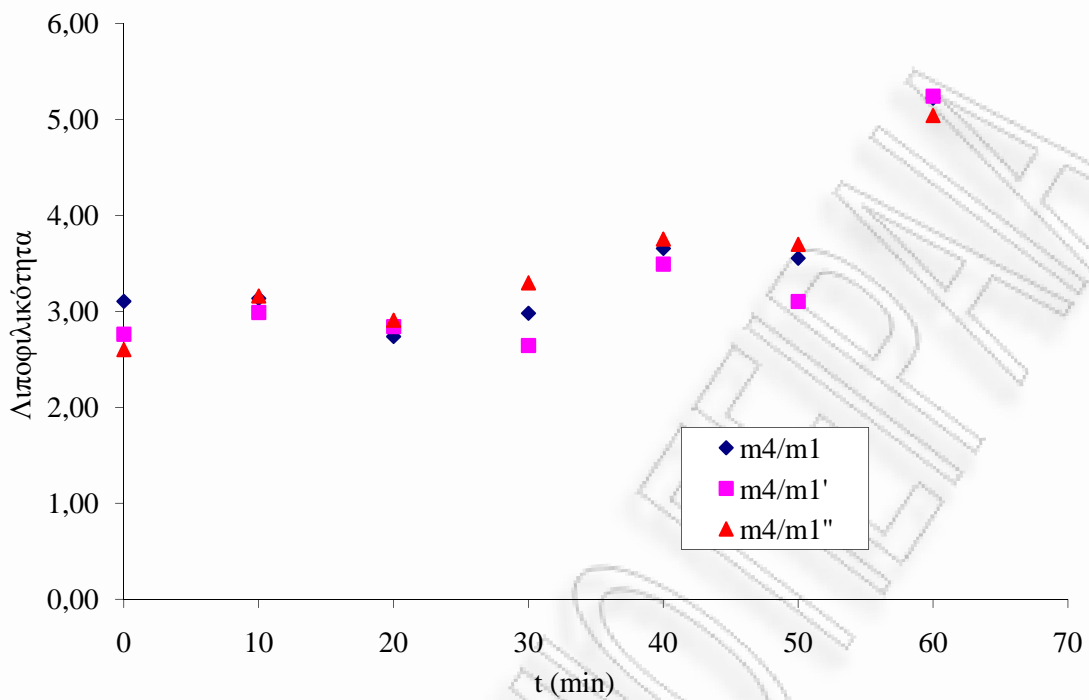
Γράφημα 6.2.4 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).

Πίνακας 6.29: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C

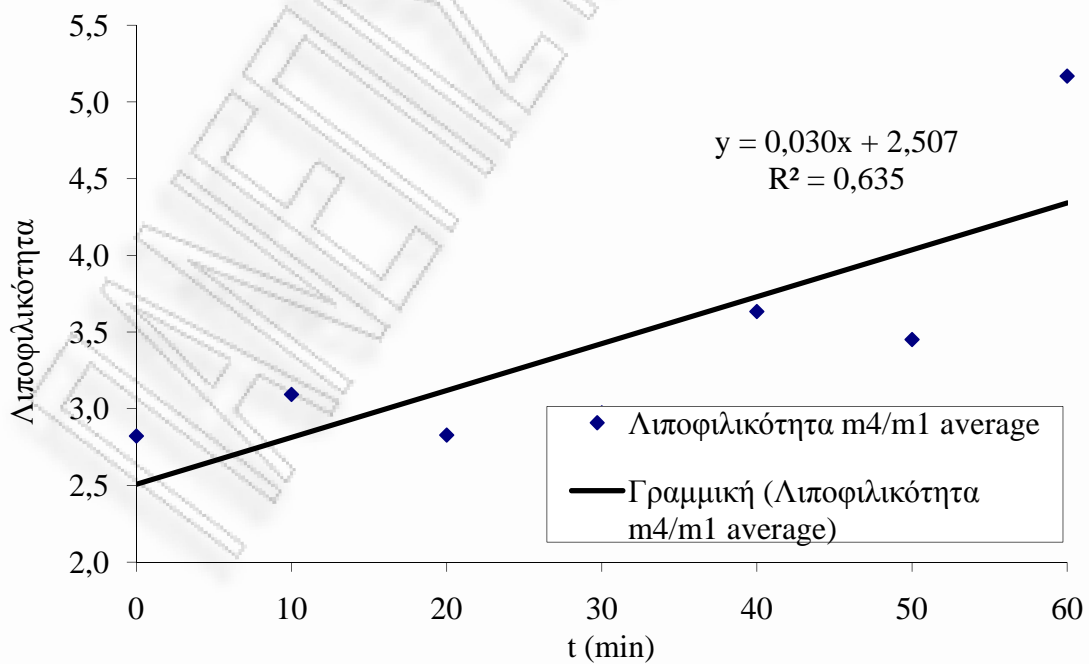
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	139,7	156,16	12,4500	3,1047
	4,0100	140,42	155,5	11,0700	2,7606
	4,0100	140,6	155,04	10,4300	2,6010
0	4,0100	141,45	158,03	12,5700	3,1347
	4,0100	141,19	157,18	11,9800	2,9875
	4,0100	141,01	157,69	12,6700	3,1596
10	4,0100	140,77	155,76	10,9800	2,7382
	4,0100	140,74	156,14	11,3900	2,8404
	4,0100	140,76	156,43	11,6600	2,9077
20	4,0100	140,17	156,13	11,9500	2,9800
	4,0100	140,52	155,13	10,6000	2,6434
	4,0100	140,8	158,03	13,2200	3,2968
30	4,0100	140,72	159,39	14,6600	3,6559
	4,0100	140,68	158,69	14,0000	3,4913
	4,0100	140,65	159,71	15,0500	3,7531
40	4,0100	140,71	158,97	14,2500	3,5536
	4,0100	140,72	157,17	12,4400	3,1022
	4,0100	141,01	159,85	14,8300	3,6983
50	4,0100	141	165,95	20,9400	5,2219
	4,0100	140,98	166,01	21,0200	5,2419
	4,0100	141,28	165,5	20,2100	5,0399

Πίνακας 6.30 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	3,10	2,76	2,60	2,82
10	3,13	2,99	3,16	3,09
20	2,74	2,84	2,91	2,83
30	2,98	2,64	3,30	2,97
40	3,66	3,49	3,75	3,63
50	3,55	3,10	3,70	3,45
60	5,22	5,24	5,04	5,17



Γράφημα 6.2.5 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).



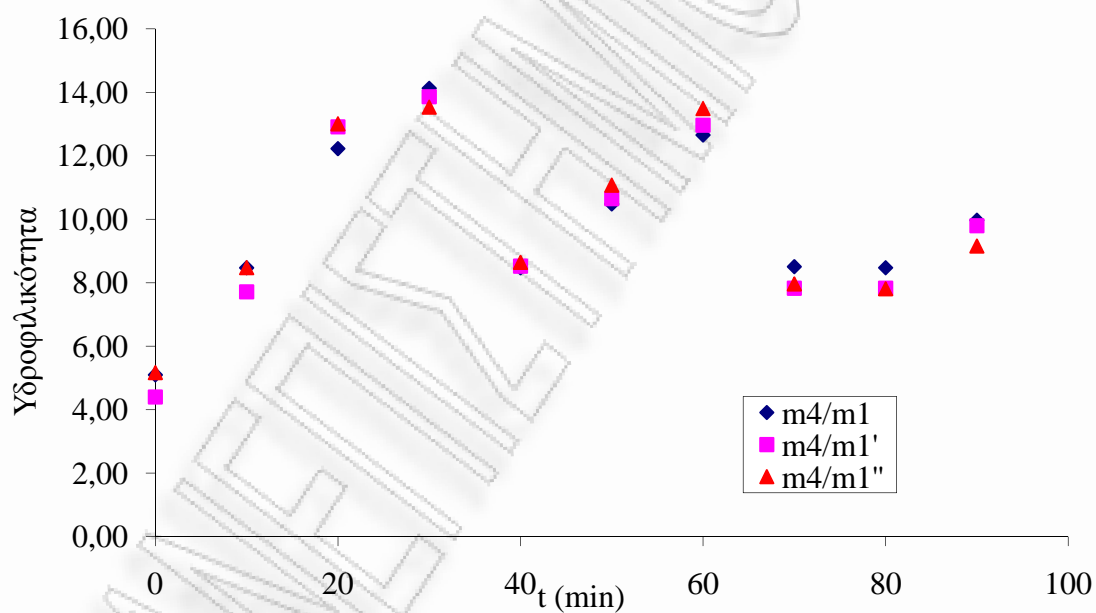
Γράφημα 6.2.6 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).

Πίνακας 6.31: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

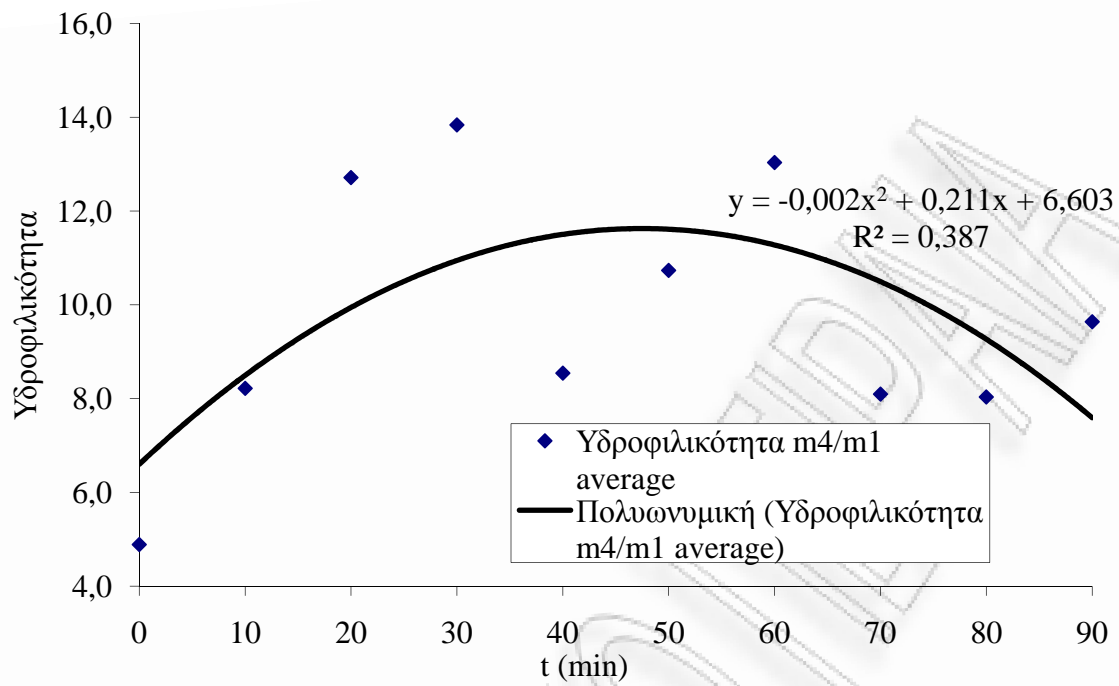
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Υδροφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0020	157,63	182,03	20,3980	5,0970
	4,0077	157,63	179,28	17,6423	4,4021
	4,0100	139,37	164,1	20,7200	5,1671
0	4,0100	167,44	205,41	33,9600	8,4688
	4,0100	167,46	202,4	30,9300	7,7132
	4,0100	167,46	205,46	33,9900	8,4763
10	4,0100	167,43	220,45	49,0100	12,2219
	4,0100	167,43	223,21	51,7700	12,9102
	4,0100	167,44	223,59	52,1400	13,0025
20	4,0100	167,43	228,07	56,6300	14,1222
	4,0100	167,43	227	55,5600	13,8554
	4,0100	167,44	225,7	54,2500	13,5287
30	4,0100	167,43	205,4	33,9600	8,4688
	4,0100	167,52	205,7	34,1700	8,5212
	4,0100	167,55	206,2	34,6400	8,6384
40	4,0100	167,57	213,6	42,0200	10,4788
	4,0100	167,61	214,31	42,6900	10,6459
	4,0100	167,61	216,02	44,4000	11,0723
50	4,0100	167,5	222,24	50,7300	12,6509
	4,0100	167,5	223,48	51,9700	12,9601
	4,0100	167,53	225,62	54,0800	13,4863
60	4,0100	167,51	205,62	34,1000	8,5037
	4,0100	167,52	202,91	31,3800	7,8254
	4,0100	167,54	203,47	31,9200	7,9601
70	4,0100	167,52	205,5	33,9700	8,4713
	4,0100	167,54	202,93	31,3800	7,8254
	4,0100	167,57	202,89	31,3100	7,8080
80	4,0100	167,56	211,54	39,9700	9,9676
	4,0100	167,55	210,83	39,2700	9,7930
	4,0100	167,58	208,3	36,7100	9,1546

Πίνακας 6.32: Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Υδροφιλικότητα m4/m1 average
0	5,10	4,40	5,17	4,89
10	8,47	7,71	8,48	8,22
20	12,22	12,91	13,00	12,71
30	14,12	13,86	13,53	13,84
40	8,47	8,52	8,64	8,54
50	10,48	10,65	11,07	10,73
60	12,65	12,96	13,49	13,03
70	8,50	7,83	7,96	8,10
80	8,47	7,83	7,81	8,03
90	9,97	9,79	9,15	9,64



Γράφημα 6.2.7 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).



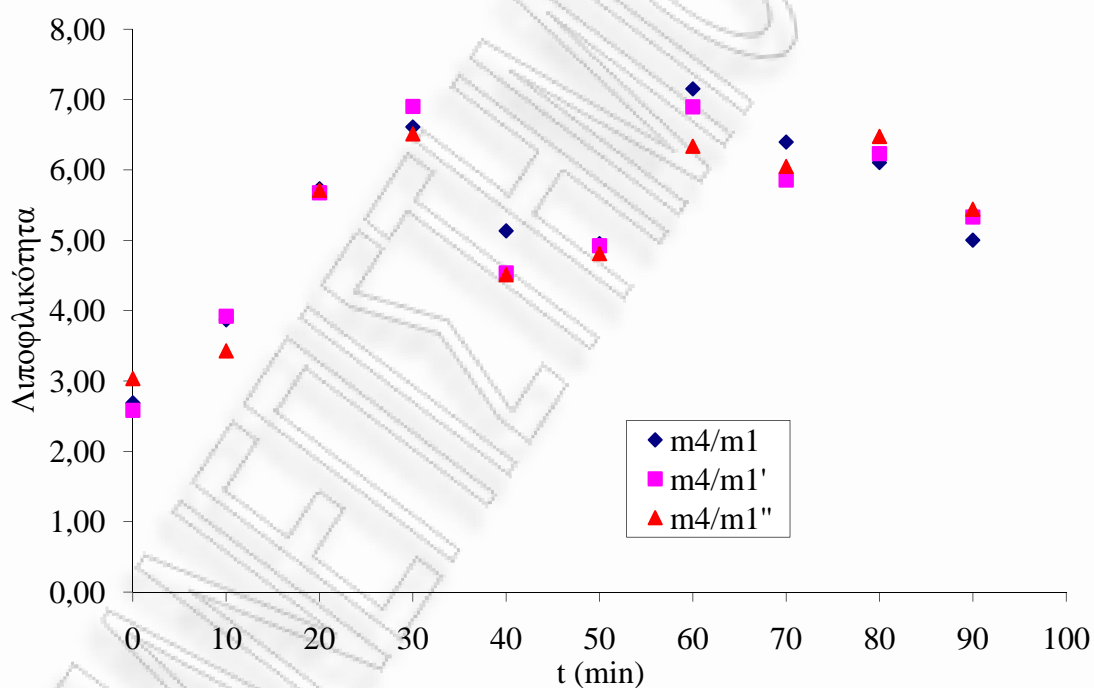
Γράφημα 6.2.8 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).

Πίνακας 6.33 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

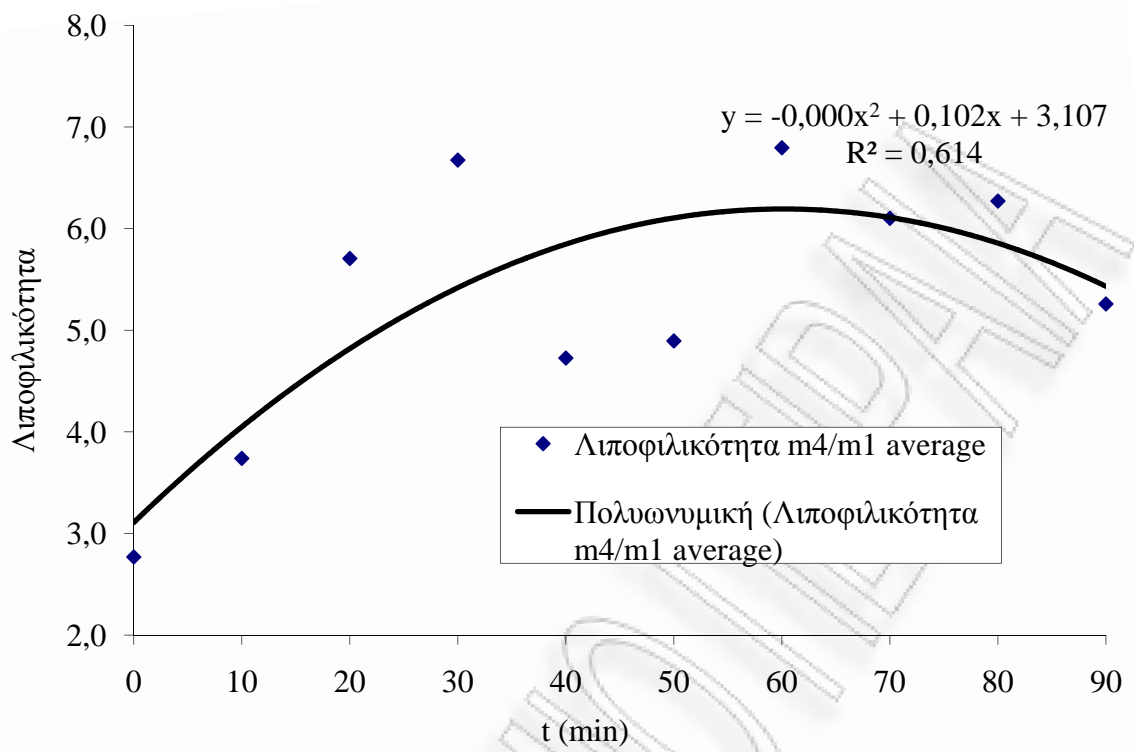
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0200	157,63	172,46	10,8100	2,6891
	4,0100	157,83	172,2	10,3600	2,5835
	4,0100	157,96	174,14	12,1700	3,0349
0	4,0100	167,41	186,94	15,5200	3,8703
	4,0100	167,5	187,23	15,7200	3,9202
	4,0100	167,64	185,4	13,7500	3,4289
10	4,0100	167,61	194,61	22,9900	5,7332
	4,0100	167,7	194,47	22,7600	5,6758
	4,0100	167,8	194,71	22,9000	5,7107
20	4,0100	167,81	198,33	26,5100	6,6110
	4,0100	167,68	199,37	27,6800	6,9027
	4,0100	167,73	197,85	26,1100	6,5112
30	4,0100	167,7	192,3	20,5900	5,1347
	4,0100	167,76	189,96	18,1900	4,5362
	4,0100	167,8	189,9	18,0900	4,5112
40	4,0100	167,63	191,5	19,8600	4,9526
	4,0100	167,7	191,45	19,7400	4,9227
	4,0100	167,81	191,11	19,2900	4,8105
50	4,0100	167,86	200,55	28,6800	7,1521
	4,0100	167,85	199,52	27,6600	6,8978
	4,0100	167,83	197,25	25,4100	6,3367
60	4,0100	167,53	197,19	25,6500	6,3965
	4,0100	167,65	195,15	23,4900	5,8579
	4,0100	167,63	195,9	24,2600	6,0499
70	4,0100	167,75	196,24	24,4800	6,1047
	4,0100	167,82	196,82	24,9900	6,2319
	4,0100	167,9	197,88	25,9700	6,4763
80	4,0100	167,91	191,98	20,0600	5,0025
	4,0100	167,92	193,31	21,3800	5,3317
	4,0100	167,97	193,8	21,8200	5,4414

Πίνακας 6.34 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	2,69	2,58	3,03	2,77
10	3,87	3,92	3,43	3,74
20	5,73	5,68	5,71	5,71
30	6,61	6,90	6,51	6,67
40	5,13	4,54	4,51	4,73
50	4,95	4,92	4,81	4,90
60	7,15	6,90	6,34	6,80
70	6,40	5,86	6,05	6,10
80	6,10	6,23	6,48	6,27
90	5,00	5,33	5,44	5,26



Γράφημα 6.2.9 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).



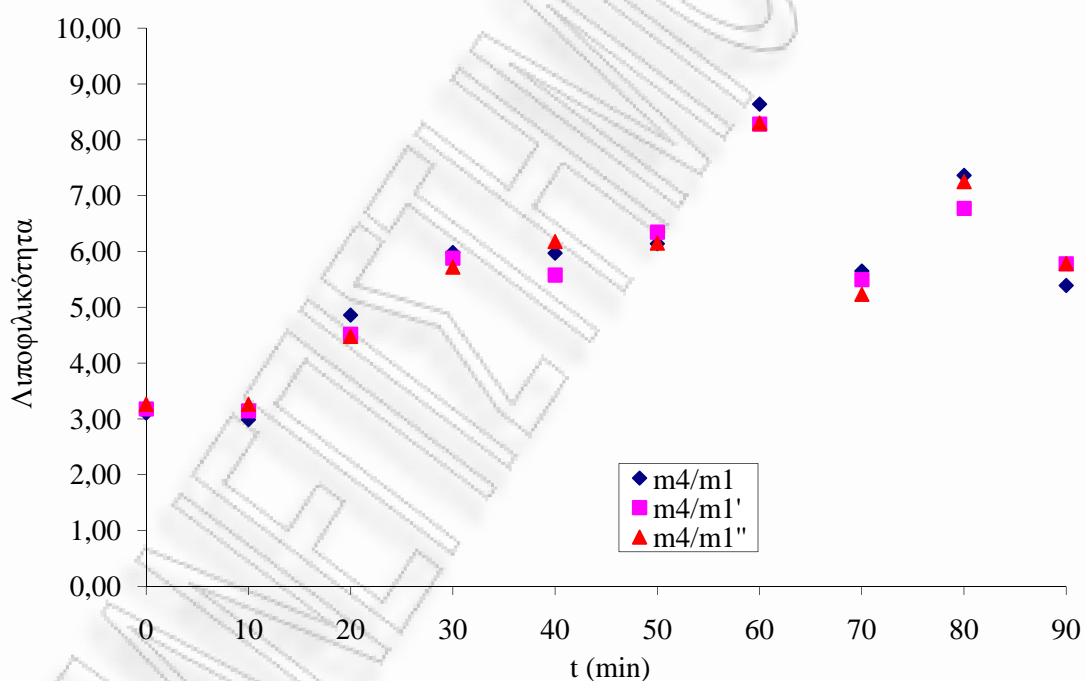
Γράφημα 6.2.10 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).

Πίνακας 6.35 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

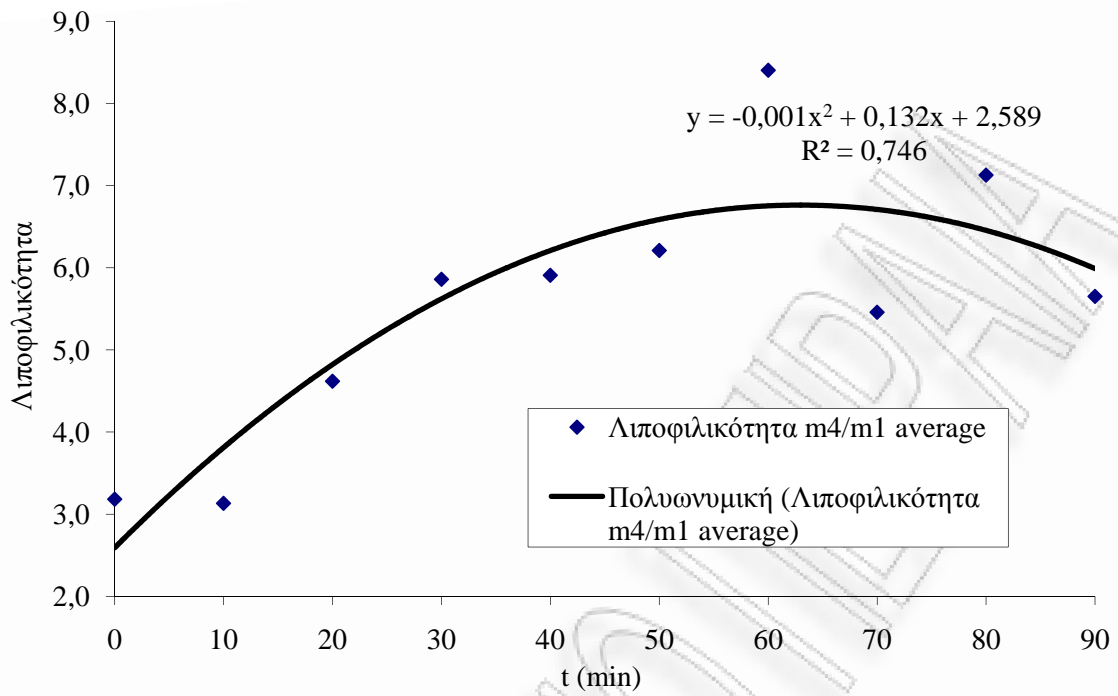
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	139,7	156,16	12,4500	3,1047
	4,0100	140,42	157,18	12,7500	3,1796
	4,0100	140,6	157,69	13,0800	3,2618
0	4,0100	140,96	156,95	11,9800	2,9875
	4,0100	140,91	157,53	12,6100	3,1446
	4,0100	140,98	158,06	13,0700	3,2594
10	4,0100	140,16	163,66	19,4900	4,8603
	4,0100	140,78	162,91	18,1200	4,5187
	4,0100	140,74	162,7	17,9500	4,4763
20	4,0100	140,59	168,58	23,9800	5,9800
	4,0100	140,68	168,27	23,5800	5,8803
	4,0100	140,76	167,7	22,9300	5,7182
30	4,0100	140,72	168,67	23,9400	5,9701
	4,0100	140,86	167,23	22,3600	5,5761
	4,0100	140,82	169,6	24,7700	6,1771
40	4,0100	140,94	169,57	24,6200	6,1397
	4,0100	140,95	170,4	25,4400	6,3441
	4,0100	141,01	169,67	24,6500	6,1471
50	4,0100	140,25	178,9	34,6400	8,6384
	4,0100	140,8	178,01	33,2000	8,2793
	4,0100	140,66	177,94	33,2700	8,2968
60	4,0100	140,96	167,62	22,6500	5,6484
	4,0100	140,85	166,9	22,0400	5,4963
	4,0100	140,82	165,8	20,9700	5,2294
70	4,0100	140,36	173,89	29,5200	7,3616
	4,0100	140,63	171,8	27,1600	6,7731
	4,0100	140,69	173,77	29,0700	7,2494
80	4,0100	140,68	166,3	21,6100	5,3890
	4,0100	140,71	167,9	23,1800	5,7805
	4,0100	140,83	168,02	23,1800	5,7805

Πίνακας 6.36 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα α m4/m1
0	3,10	3,18	3,26	3,18
10	2,99	3,14	3,26	3,13
20	4,86	4,52	4,48	4,62
30	5,98	5,88	5,72	5,86
40	5,97	5,58	6,18	5,91
50	6,14	6,34	6,15	6,21
60	8,64	8,28	8,30	8,40
70	5,65	5,50	5,23	5,46
80	7,36	6,77	7,25	7,13
90	5,39	5,78	5,78	5,65



Γράφημα 6.2.11 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).



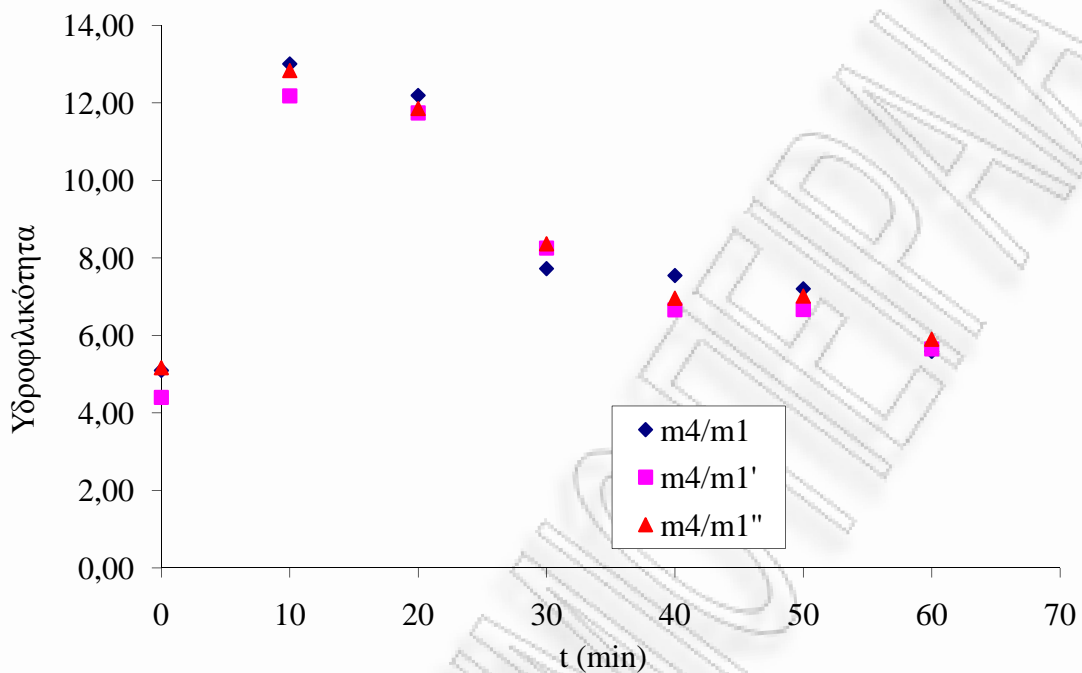
Γράφημα 6.2.12 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).

Πίνακας 6.37 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

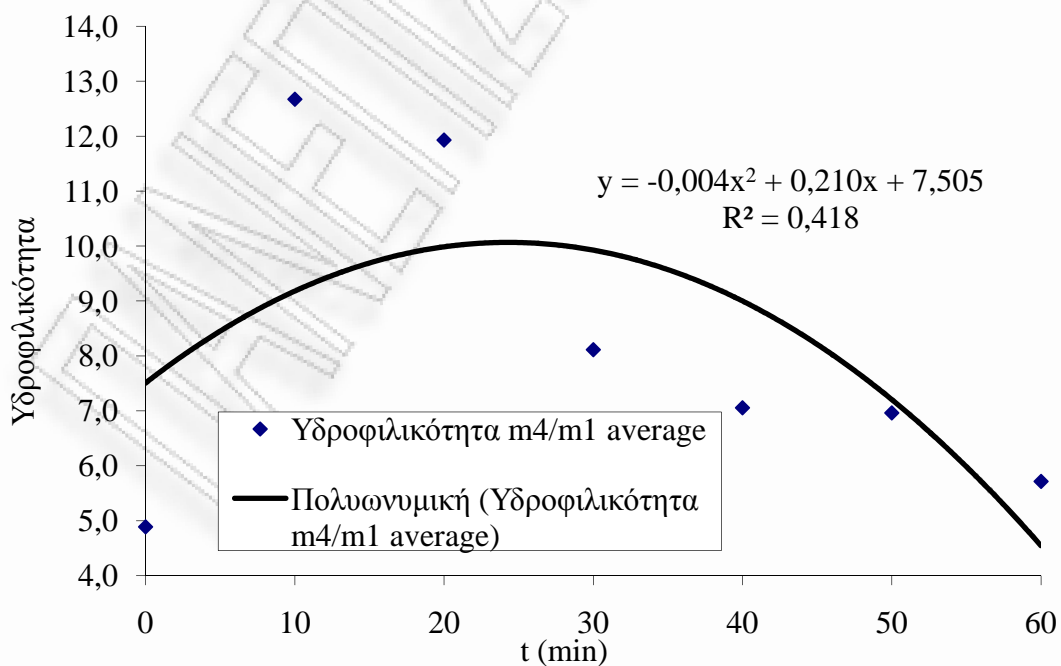
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Υδροφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0020	157,63	182,03	20,3980	5,0970
	4,0077	157,63	179,28	17,6423	4,4021
	4,0100	139,37	164,1	20,7200	5,1671
0	4,0100	167,46	223,62	52,1500	13,0050
	4,0100	167,48	220,33	48,8400	12,1796
	4,0100	167,52	222,99	51,4600	12,8329
10	4,0100	167,46	220,36	48,8900	12,1920
	4,0100	167,51	218,6	47,0800	11,7406
	4,0100	167,51	219,06	47,5400	11,8554
20	4,0100	167,48	202,46	30,9700	7,7232
	4,0100	167,47	204,58	33,1000	8,2544
	4,0100	167,51	205,06	33,5400	8,3641
30	4,0100	167,45	201,72	30,2600	7,5461
	4,0100	167,46	198,18	26,7100	6,6608
	4,0100	167,47	199,39	27,9100	6,9601
40	4,0100	167,42	200,32	28,8900	7,2045
	4,0100	167,45	198,2	26,7400	6,6683
	4,0100	167,46	199,6	28,1300	7,0150
50	4,0100	167,45	193,88	22,4200	5,5910
	4,0100	167,47	194,15	22,6700	5,6534
	4,0100	167,49	195,17	23,6700	5,9027

Πίνακας 6.38 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Υδροφιλικότητα m4/m1 average
0	5,10	4,40	5,17	4,89
10	13,00	12,18	12,83	12,67
20	12,19	11,74	11,86	11,93
30	7,72	8,25	8,36	8,11
40	7,55	6,66	6,96	7,06
50	7,20	6,67	7,01	6,96
60	5,59	5,65	5,90	5,72



Γράφημα 6.2.13 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).



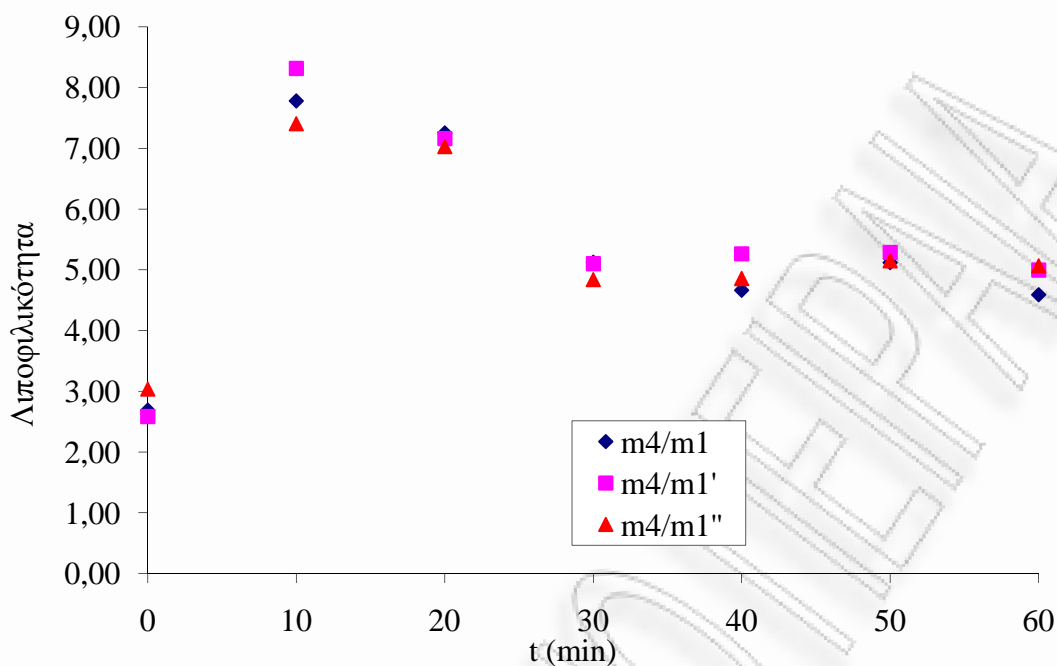
Γράφημα 6.2.14 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).

Πίνακας 6.39 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

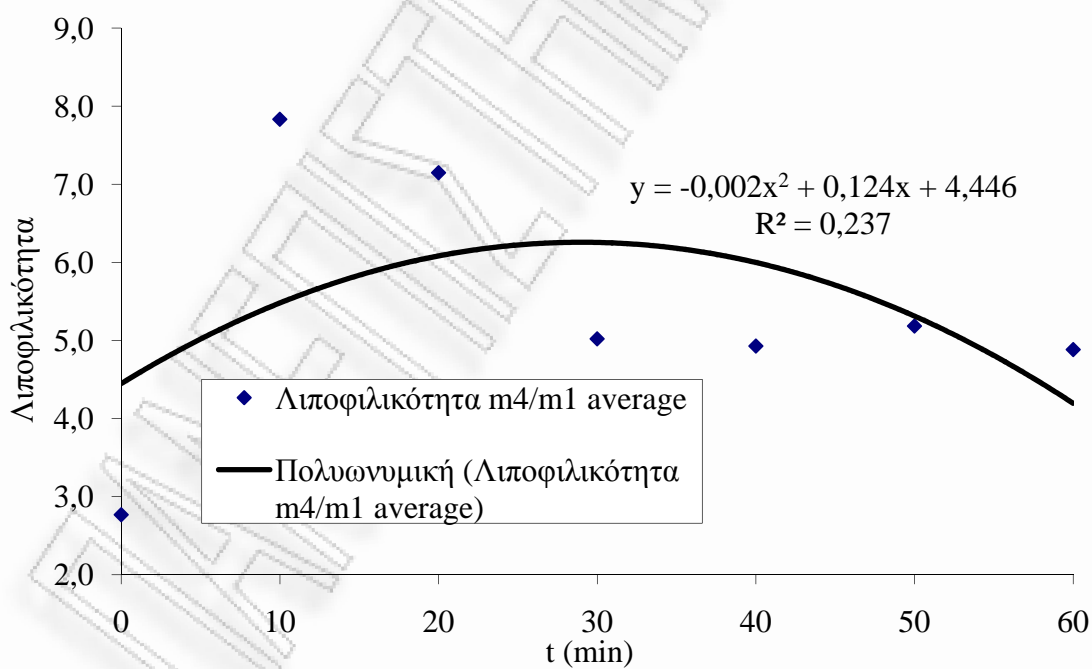
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0200	157,63	172,46	10,8100	2,6891
	4,0100	157,83	172,2	10,3600	2,5835
	4,0100	157,96	174,14	12,1700	3,0349
0	4,0100	167,47	202,68	31,2000	7,7805
	4,0100	167,62	204,97	33,3400	8,3142
	4,0100	167,62	201,32	29,6900	7,4040
10	4,0100	167,66	200,76	29,0900	7,2544
	4,0100	167,64	200,37	28,7200	7,1621
	4,0100	167,73	199,92	28,1800	7,0274
20	4,0100	167,65	192,21	20,5500	5,1247
	4,0100	167,74	192,2	20,4500	5,0998
	4,0100	167,73	191,14	19,4000	4,8379
30	4,0100	167,77	190,48	18,7000	4,6633
	4,0100	167,81	192,93	21,1100	5,2643
	4,0100	167,87	191,35	19,4700	4,8554
40	4,0100	167,86	192,4	20,5300	5,1197
	4,0100	167,86	193,08	21,2100	5,2893
	4,0100	167,97	192,62	20,6400	5,1471
50	4,0100	167,94	190,35	18,4000	4,5885
	4,0100	167,86	191,9	20,0300	4,9950
	4,0100	167,85	192,17	20,3100	5,0648

Πίνακας 6.40 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα α m4/m1
0	2,69	2,58	3,03	2,77
10	7,78	8,31	7,40	7,83
20	7,25	7,16	7,03	7,15
30	5,12	5,10	4,84	5,02
40	4,66	5,26	4,86	4,93
50	5,12	5,29	5,15	5,19
60	4,59	5,00	5,06	4,88



Γράφημα 6.2.15 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).



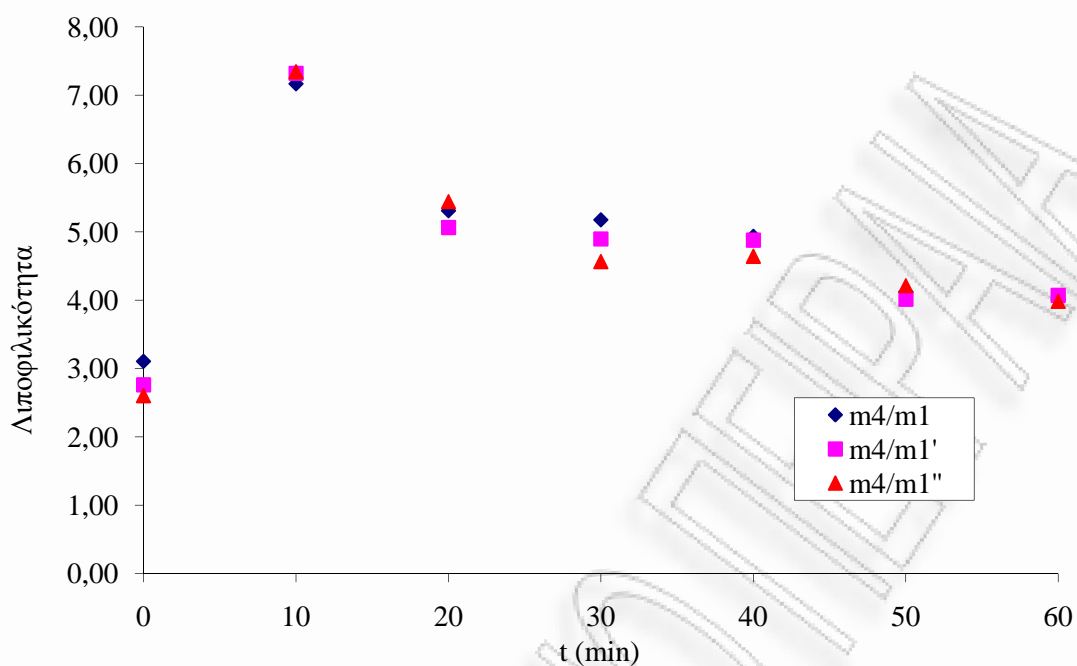
Γράφημα 6.2.16 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).

Πίνακας 6.41 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

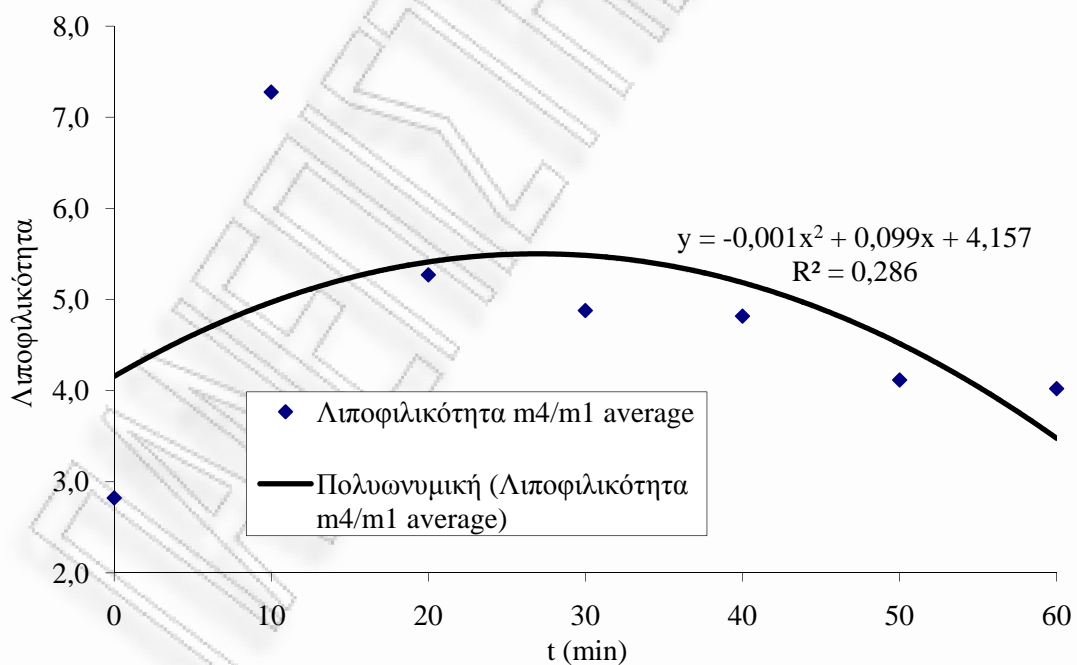
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	139,7	156,16	12,4500	3,1047
	4,0100	140,42	155,5	11,0700	2,7606
	4,0100	140,6	155,04	10,4300	2,6010
0	4,0100	140,83	173,58	28,7400	7,1671
	4,0100	141,02	174,39	29,3600	7,3217
	4,0100	141,14	174,59	29,4400	7,3416
10	4,0100	140,9	166,2	21,2900	5,3092
	4,0100	140,9	165,21	20,3000	5,0623
	4,0100	141,05	166,88	21,8200	5,4414
20	4,0100	140,81	165,58	20,7600	5,1771
	4,0100	140,81	164,46	19,6400	4,8978
	4,0100	141,67	163,98	18,3000	4,5636
30	4,0100	140,27	164,07	19,7900	4,9352
	4,0100	140,51	164,08	19,5600	4,8778
	4,0100	140,76	163,38	18,6100	4,6409
40	4,0100	140,84	161,39	16,5400	4,1247
	4,0100	141,19	161,3	16,1000	4,0150
	4,0100	141,28	162,18	16,8900	4,2120
50	4,0100	141,14	161,24	16,0900	4,0125
	4,0100	141,17	161,5	16,3200	4,0698
	4,0100	141,3	161,28	15,9700	3,9825

Πίνακας 6.42 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	3,10	2,76	2,60	2,82
10	7,17	7,32	7,34	7,28
20	5,31	5,06	5,44	5,27
30	5,18	4,90	4,56	4,88
40	4,94	4,88	4,64	4,82
50	4,12	4,01	4,21	4,12
60	4,01	4,07	3,98	4,02



Γράφημα 6.2.17 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).



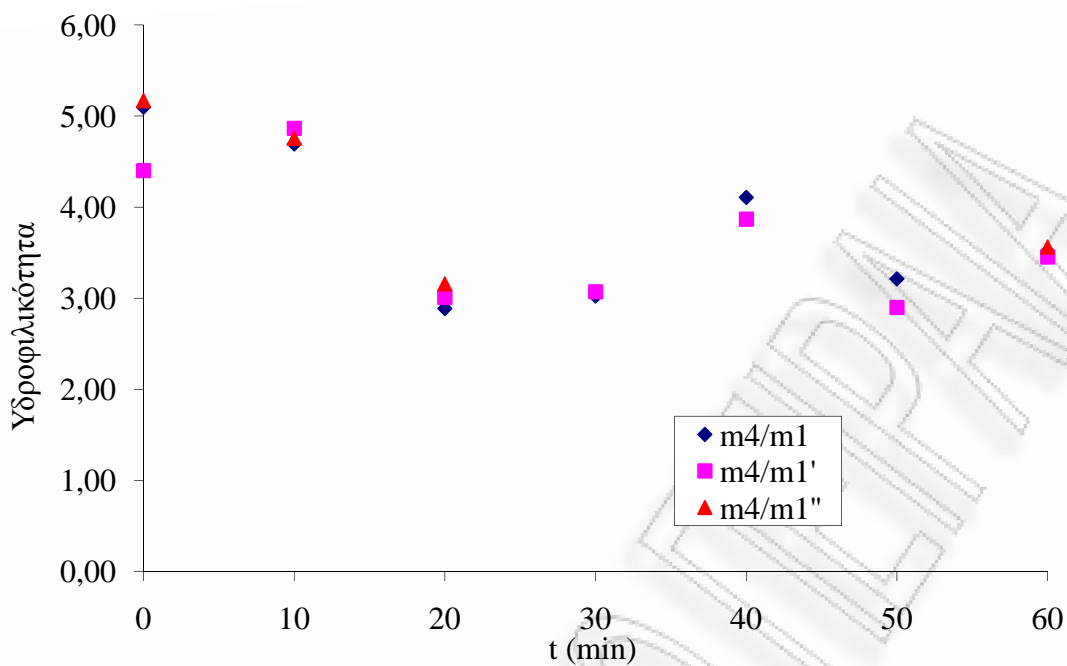
Γράφημα 6.2.18 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).

Πίνακας 6.43 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

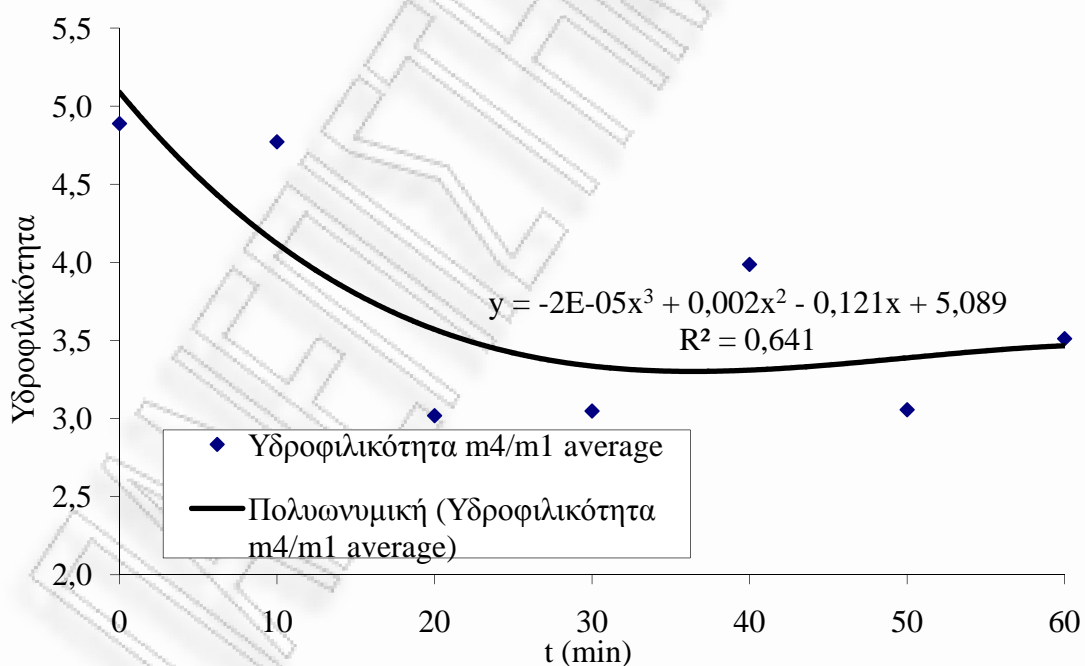
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Υδροφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0020	157,63	182,03	20,3980	5,0970
	4,0077	157,63	179,28	17,6423	4,4021
	4,0100	139,37	164,1	20,7200	5,1671
0	4,0100	167,54	190,37	18,8200	4,6933
	4,0100	167,65	191,17	19,5100	4,8653
	4,0100	167,63	190,71	19,0700	4,7556
10	4,0100	167,55	183,14	11,5800	2,8878
	4,0100	167,6	183,68	12,0700	3,0100
	4,0100	167,59	184,26	12,6600	3,1571
20	4,0100	167,51	183,65	12,1300	3,0249
	4,0100	167,56	183,89	12,3200	3,0723
30	3,0100	167,55	182,92	12,3600	4,1063
	3,0100	167,56	182,21	11,6400	3,8671
40	4,0100	167,52	184,41	12,8800	3,2120
	4,0100	167,57	183,21	11,6300	2,9002
50	4,0100	167,57	185,69	14,1100	3,5187
	4,0100	167,58	185,44	13,8500	3,4539
	4,0100	167,59	185,88	14,2800	3,5611

Πίνακας 6.44 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Υδροφιλικότητα m4/m1 average
0	5,10	4,40	5,17	4,89
10	4,69	4,87	4,76	4,77
20	2,89	3,01	3,16	3,02
30	3,02	3,07	-	3,05
40	4,11	3,87	-	3,99
50	3,21	2,90	-	3,06
60	3,52	3,45	3,56	3,51



Γράφημα 6.2.19 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).



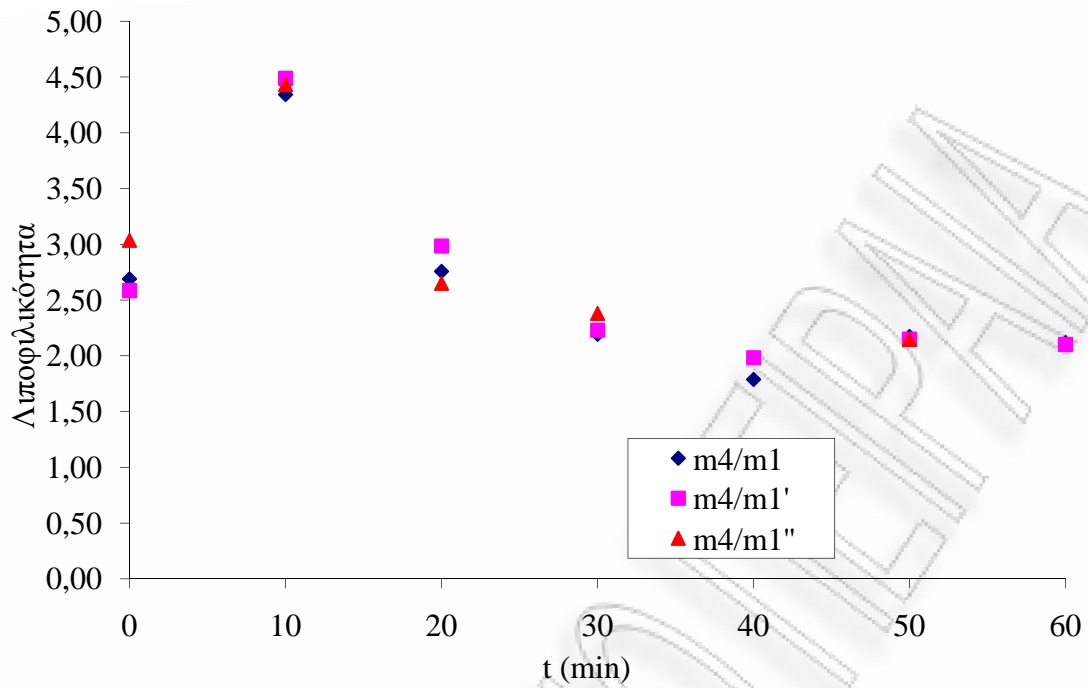
Γράφημα 6.2.20 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).

Πίνακας 6.45 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

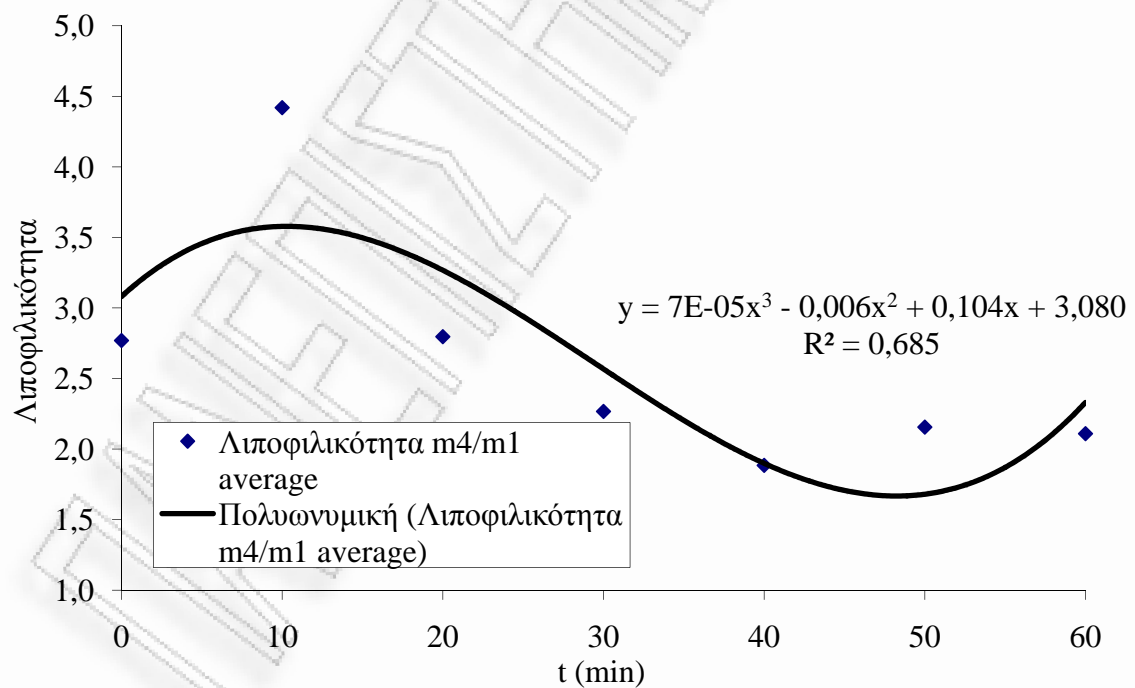
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0200	157,63	172,46	10,8100	2,6891
	4,0100	157,83	172,2	10,3600	2,5835
	4,0100	157,96	174,14	12,1700	3,0349
0	4,0100	167,48	188,9	17,4100	4,3416
	4,0100	167,8	189,8	17,9900	4,4863
	4,0100	167,92	189,7	17,7700	4,4314
10	4,0100	167,85	182,91	11,0500	2,7556
	4,0100	167,92	183,9	11,9700	2,9850
	4,0100	168,02	182,65	10,6200	2,6484
20	4,0100	167,97	180,77	8,7900	2,1920
	4,0100	168,03	180,98	8,9400	2,2294
	4,0100	168,05	181,6	9,5400	2,3791
30	3,0100	168,17	176,56	5,3800	1,7874
	3,0100	168,15	177,13	5,9700	1,9834
40	4,0100	168,07	180,79	8,7100	2,1721
	4,0100	168,07	180,7	8,6200	2,1496
	4,0100	168,22	180,83	8,6000	2,1446
50	4,0100	168,2	180,7	8,4900	2,1172
	4,0100	168,12	180,56	8,4300	2,1022

Πίνακας 6.46 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα α m4/m1
0	2,69	2,58	3,03	2,77
10	4,34	4,49	4,43	4,42
20	2,76	2,99	2,65	2,80
30	2,19	2,23	2,38	2,27
40	1,79	1,98	-	1,89
50	2,17	2,15	2,14	2,16
60	2,12	2,10	-	2,11



Γράφημα 6.2.21 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).



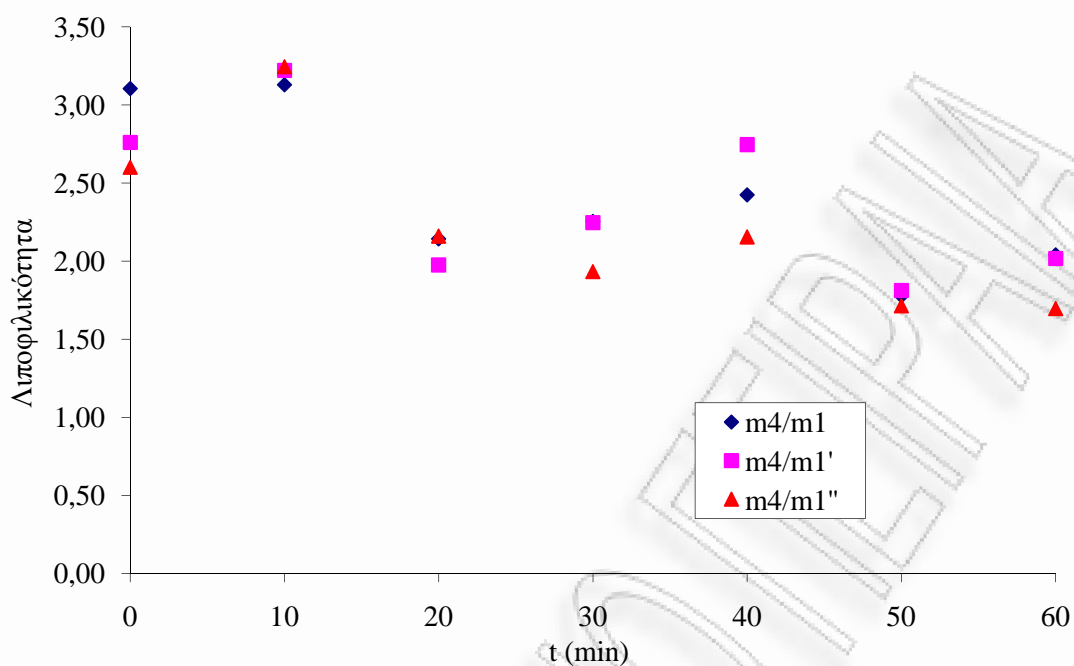
Γράφημα 6.2.22 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).

Πίνακας 6.47 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

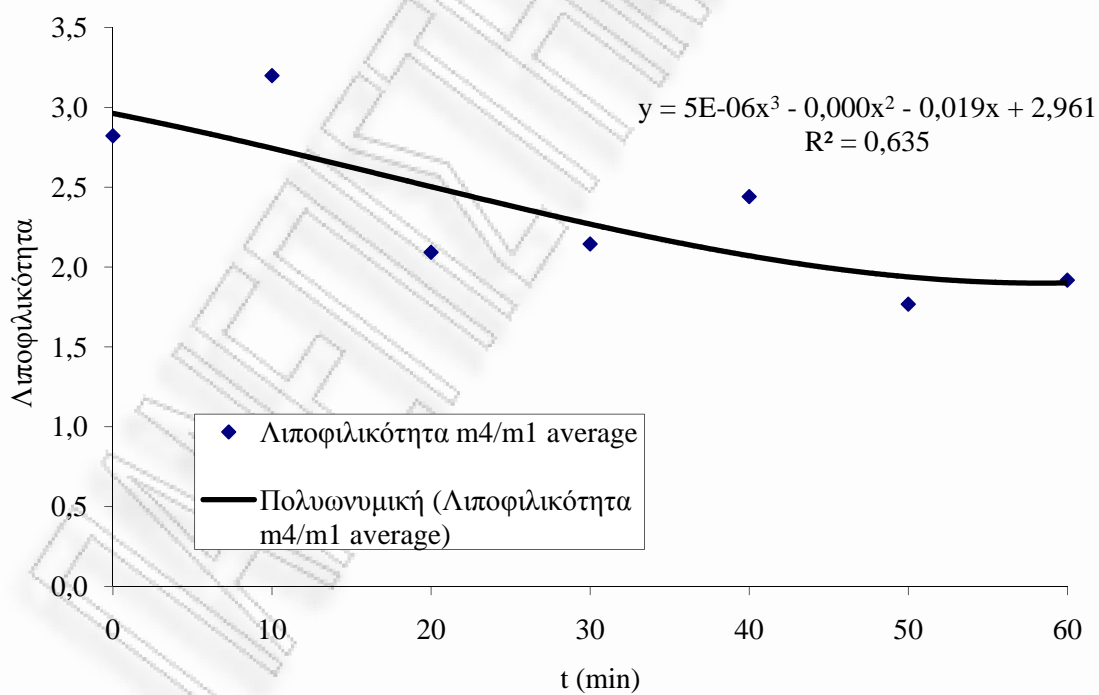
t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1
Απρο-κατέργαστο	4,0100	139,7	156,16	12,4500	3,1047
	4,0100	140,42	155,5	11,0700	2,7606
	4,0100	140,6	155,04	10,4300	2,6010
0	4,0100	168,07	184,63	12,5500	3,1297
	4,0100	168,76	185,69	12,9200	3,2219
	4,0100	168,85	185,87	13,0100	3,2444
10	4,0100	169,1	181,7	8,5900	2,1421
	4,0100	169,8	181,73	7,9200	1,9751
	4,0100	169,6	182,27	8,6600	2,1596
20	4,0100	169,86	182,91	9,0400	2,2544
	4,0100	170,23	183,25	9,0100	2,2469
	4,0100	169,57	181,33	7,7500	1,9327
30	4,0100	169,76	183,49	9,7200	2,4239
	4,0100	170,35	185,37	11,0100	2,7456
	4,0100	170,59	183,24	8,6400	2,1546
40	4,0100	170,51	181,65	7,1300	1,7781
	4,0100	169,95	181,23	7,2700	1,8130
	4,0100	169,83	180,71	6,8700	1,7132
50	4,0100	170,2	182,39	8,1800	2,0399
	4,0100	170,58	182,68	8,0900	2,0175
	4,0100	170,91	181,72	6,8000	1,6958

Πίνακας 6.48 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

t (min)	m4/m1	m4/m1'	m4/m1''	Λιποφιλικότητα m4/m1 average
0	3,10	2,76	2,60	2,82
10	3,13	3,22	3,24	3,20
20	2,14	1,98	2,16	2,09
30	2,25	2,25	1,93	2,14
40	2,42	2,75	2,15	2,44
50	1,78	1,81	1,71	1,77
60	2,04	2,02	1,70	1,92



Γράφημα 6.2.23 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτουδρόλυση στους 240°C).



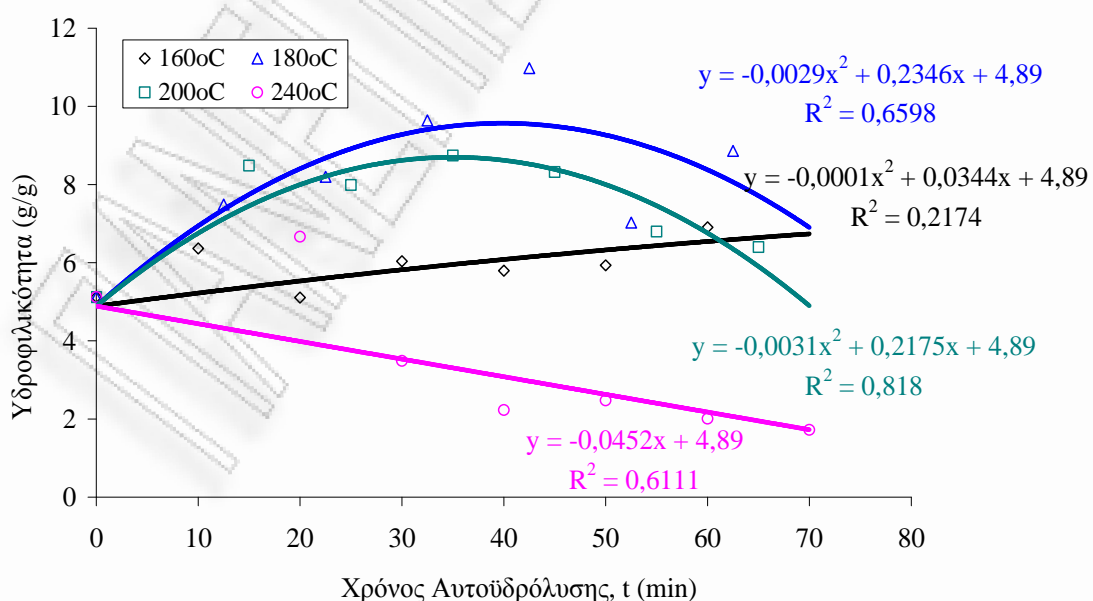
Γράφημα 6.2.24 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτουδρόλυση στους 240°C).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο κριθαριού.

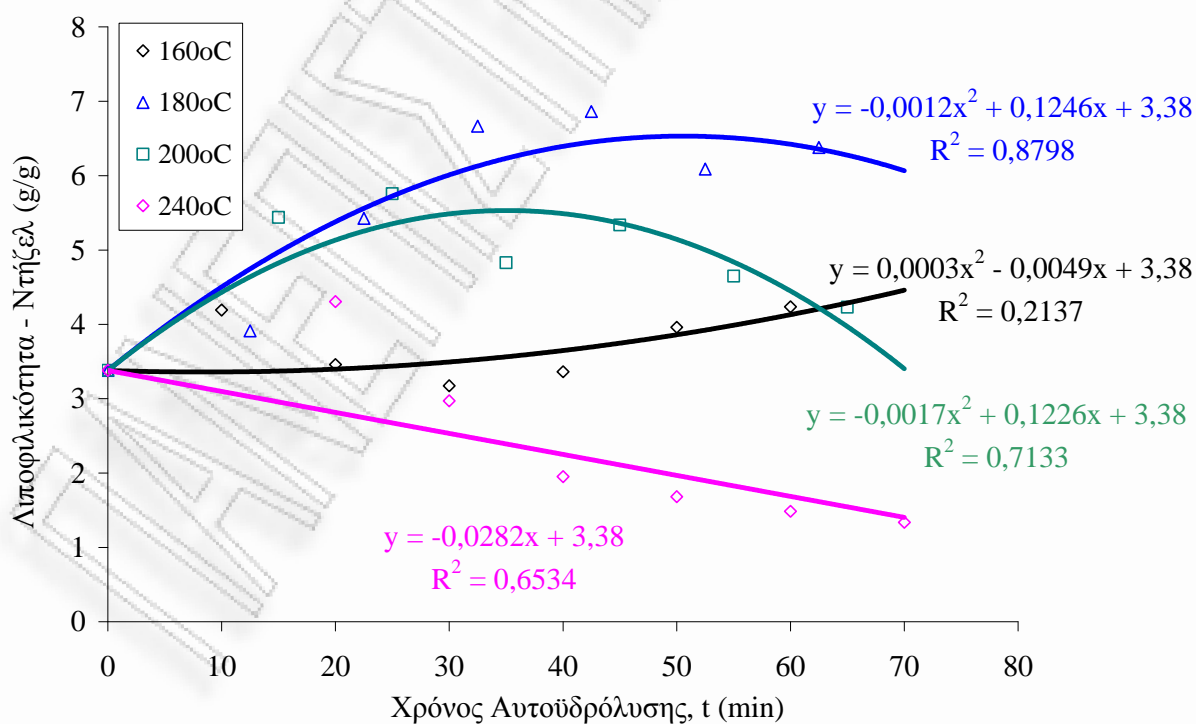
7.1.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο κριθαριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης.

Τα συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα, του απροκατέργαστου και του προκατεργασμένου με αυτοϋδρόλυση άχυρου κριθαριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης, παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα. Στο Γράφημα 7.1.1 παρατηρούμε ότι η υδροφιλικότητα του άχυρου κριθαριού ως προς το χρόνο αυτοϋδρόλυσης, για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C, παρουσιάζει μια αυξητική τάση στην τελική θερμοκρασία αντίδρασης των 160 °C, ενώ μειώνεται συνεχώς στους 240 °C. Η υδροφιλικότητα στις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης των 180 και 200°C σημειώνει αύξηση για χρόνο αυτοϋδρόλυσης μικρότερο των 42,5min (30min ισοθερμοκρασιακός χρόνος + 50min χρόνος προθέρμανσης = 30min + (25%)50min = 42,5min) και 35min(20min +(25%)60min = 35min) αντίστοιχα, και στη συνέχεια παρατηρείται μείωση. Η μέγιστη ποσότητα νερού που προσροφήθηκε είναι 10,98g/g στους 180°C.

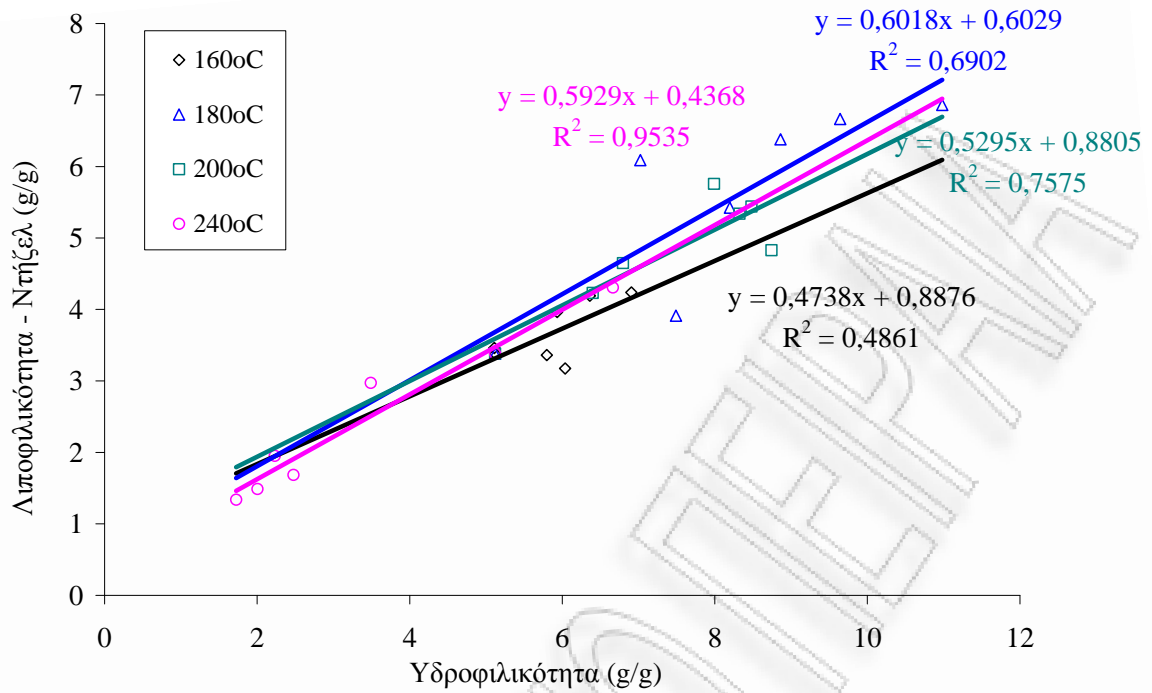


Γράφημα 7.1.1 : Η υδροφιλικότητα του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.

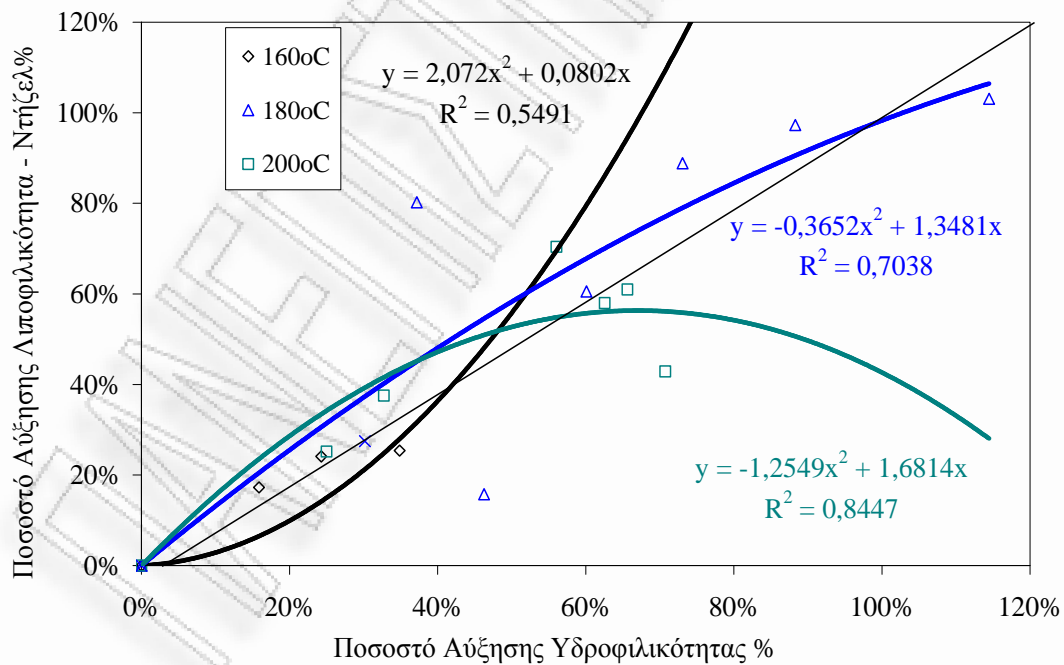
Σύμφωνα με το Γράφημα 7.1.2, η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης σημειώνει αύξηση στην περίπτωση των 160°C ενώ μειώνεται συνεχώς στους 240°C. Η λιποφιλικότητα για την τελική θερμοκρασία αντίδρασης των 180°C εμφανίζει αύξηση για χρόνο αυτοϋδρόλυσης μικρότερο των 42,5min (ισοθερμοκρασιακός χρόνος + χρόνος προθέρμανσης) και στη συνέχεια μειώνεται, ενώ για την τελική θερμοκρασία αντίδρασης των 200°C εμφανίζει αύξηση για χρόνο αυτοϋδρόλυσης μικρότερο των 35min και μειώνεται στη συνέχεια. Η μέγιστη ποσότητα ντήζελ που προσροφήθηκε ήταν 6,86g/g στους 180°C. Το Γράφημα 7.1.3 δείχνει ότι η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού εμφανίζει καλή γραμμική συσχέτιση με την υδροφιλικότητα για όλες τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης της αυτοϋδρόλυσης του προσροφητικού μέσου. Ο ρυθμός αύξησης της προσρόφησης ήταν αρκετά υψηλός σε όλες τις θερμοκρασίες αντίδρασης. Ωστόσο, το ποσοστό αύξησης της λιποφιλικότητας ήταν μεγαλύτερο από το ποσοστό αύξησης της υδροφιλικότητας στην τελική θερμοκρασία αντίδρασης των 180°C (Γράφημα 7.1.4).



Γράφημα 7.1.2 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.

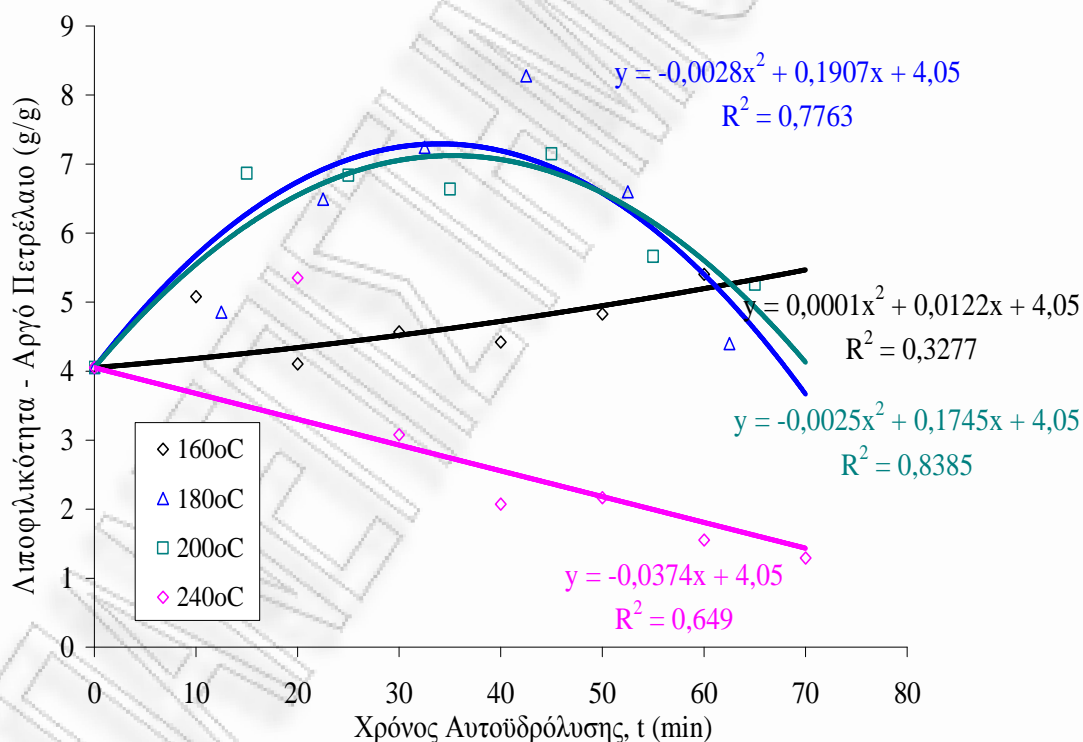


Γράφημα 7.1.3 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240οC.

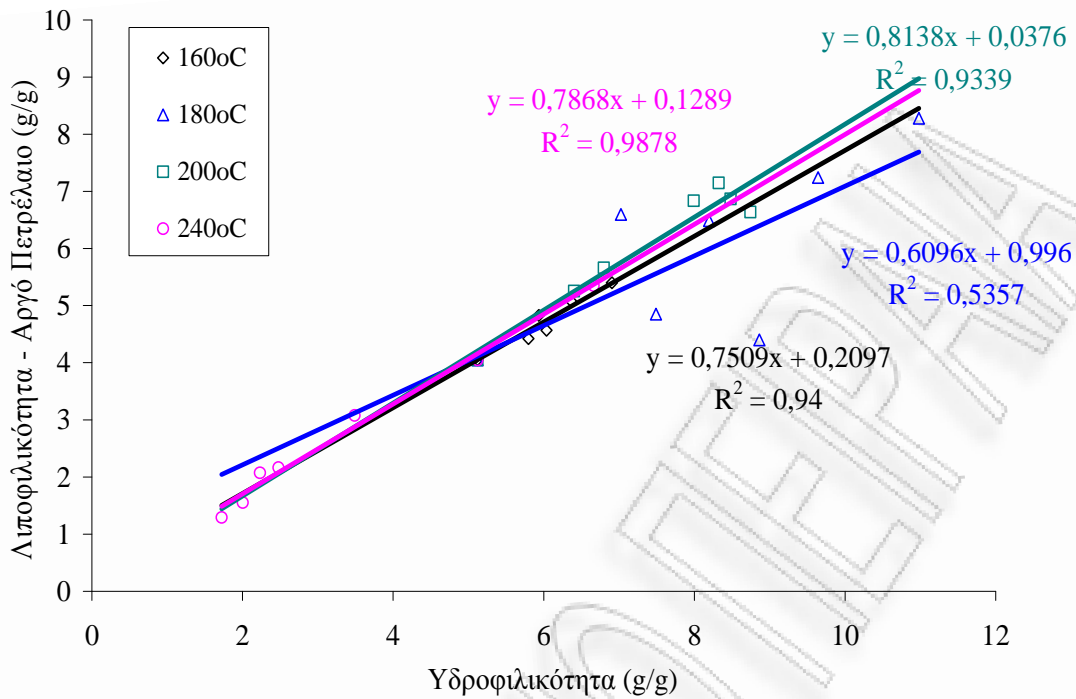


Γράφημα 7.1.4 : Ποσοστό αύξησης της λιποφιλικότητας (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του ποσοστού αύξησης της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200οC.

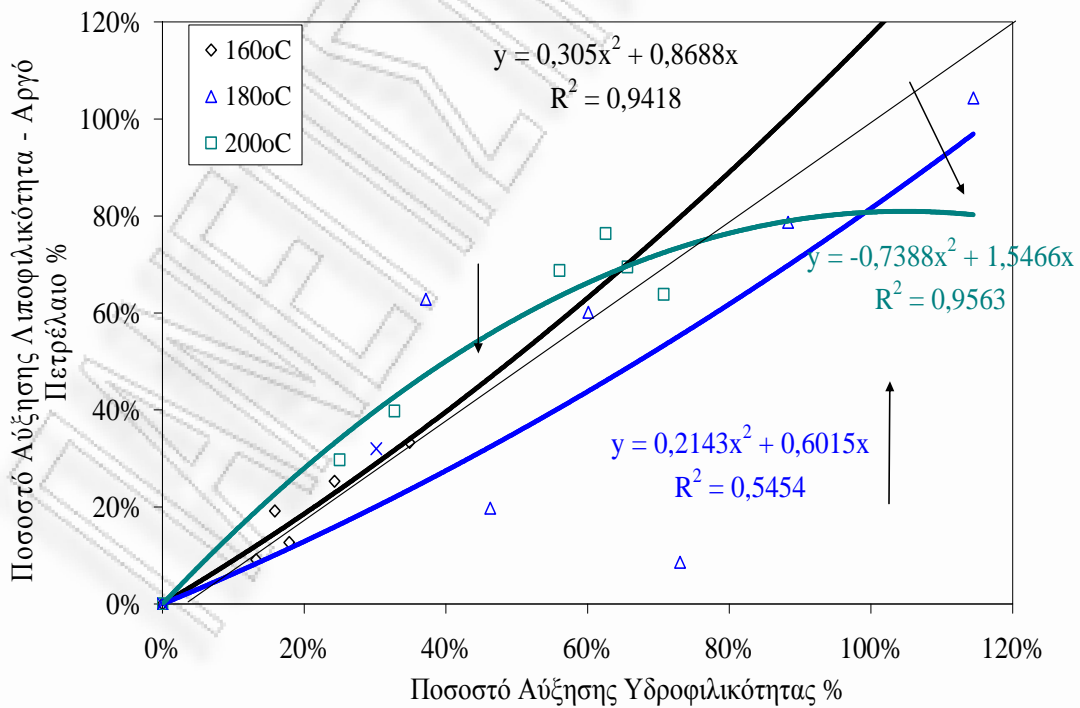
Η λιποφιλικότητα του άχυρου κριθαριού στο αργό πετρέλαιο σε συνάρτηση με το χρόνο αυτοϋδρόλυσης εμφανίζει αύξηση για την τελική θερμοκρασία αντίδρασης των 160° C, ενώ μειώνεται συνεχώς στους 240°C. Στις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης των 180 και 200 °C η λιποφιλικότητα αυξάνεται για χρόνο αυτοϋδρόλυσης μικρότερο των 42,5min και έπειτα μειώνεται, όπως συμπεραίνουμε στο Γράφημα 7.1.5. Η μέγιστη ποσότητα αργού πετρελαίου που προσροφήθηκε στους 180°C είναι 8,28g/g. Το Γράφημα 7.1.6 δείχνει ότι η λιποφιλικότητα εμφανίζει πολύ καλή συσχέτιση με την υδροφιλικότητα και για τις τέσσερις θερμοκρασίες αντίδρασης και ο ρυθμός αύξησης της προσρόφησης ήταν αρκετά υψηλός σε όλες θερμοκρασίες, παρουσιάζοντας παράλληλα πολύ υψηλούς συντελεστές συσχέτισης. Το ποσοστό αύξησης της λιποφιλικότητας, όμως, ήταν μεγαλύτερο από το ποσοστό αύξησης της υδροφιλικότητας στην τελική θερμοκρασία αντίδρασης των 200° C (Γράφημα 7.1.7).



Γράφημα 7.1.5 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.



Γράφημα 7.1.6 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου κριθαριού συναρτήσσει της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.



Γράφημα 7.1.7 : Ποσοστό αύξησης της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) του άχυρου κριθαριού συναρτήσσει του ποσοστού αύξησης της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200°C.

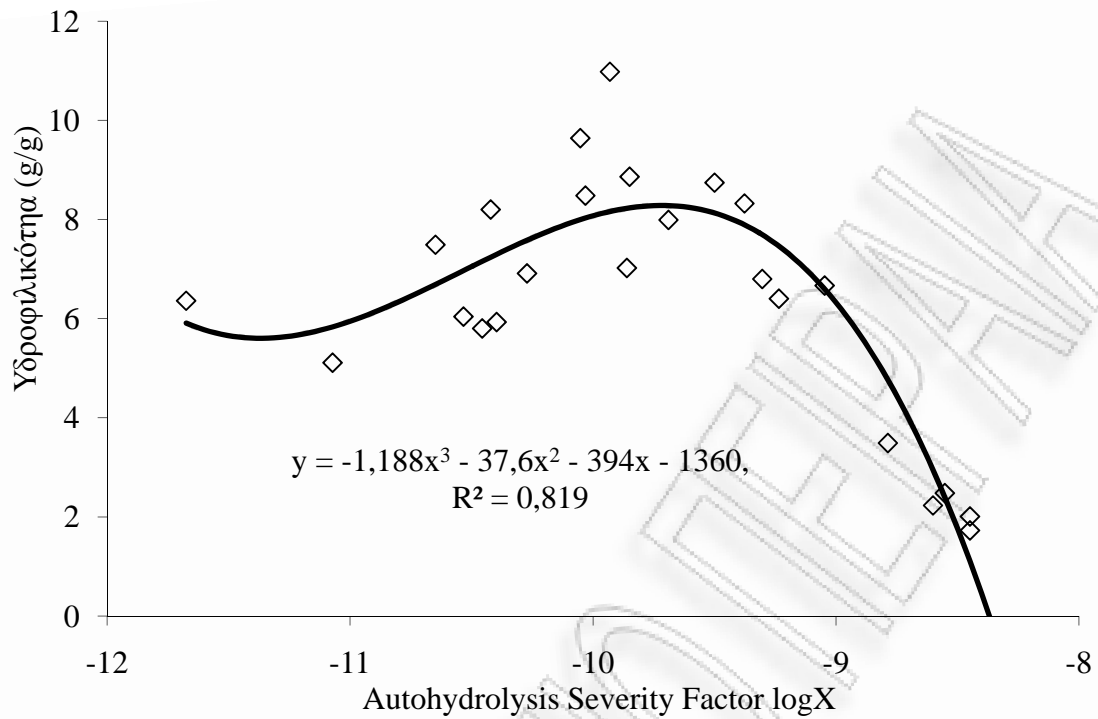
7.1.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο κριθαριού συναρτήσει του παράγοντα αντίδρασης.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα γραφήματα της υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας του άχυρου κριθαριού, συναρτήσει του παράγοντα αντίδρασης (Severity Factor) της αυτοϋδρόλυσης και της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου (Solid Residue Yield). Ο παράγοντας αντίδρασης X ενσωματώνει την επίδραση του χρόνου της αντίδρασης καθώς και της θερμοκρασίας κατά την υδρόλυση του άχυρου, ενώ μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση :

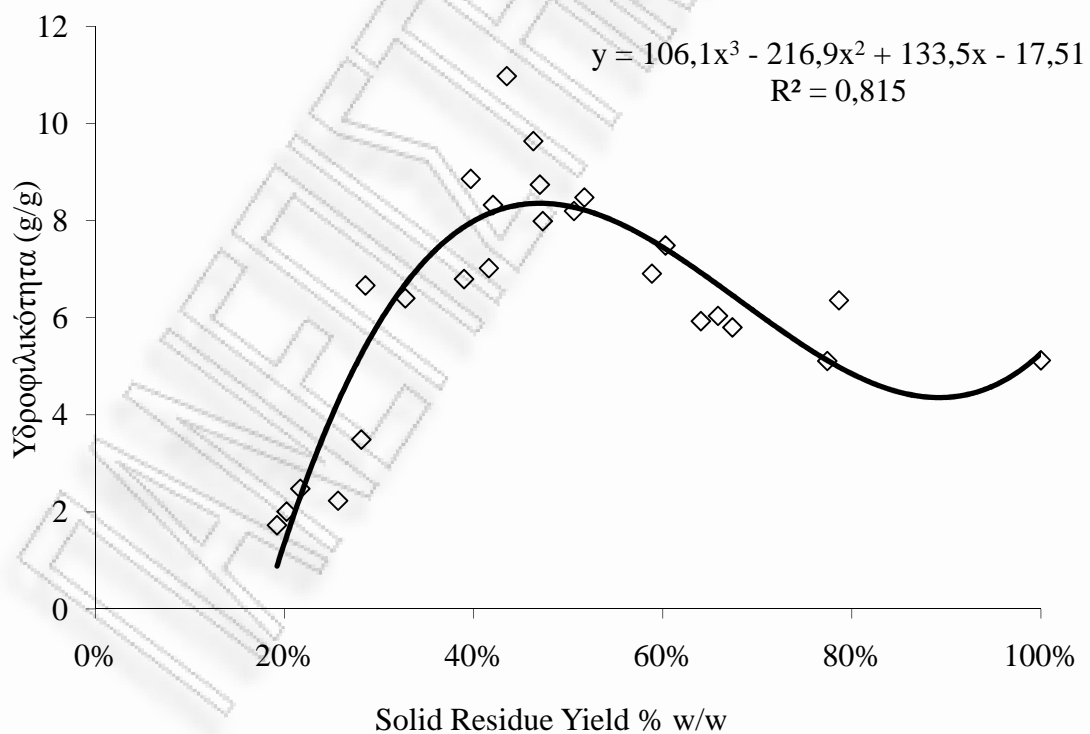
$$X = \int_0^t e^{-E/RT} dt$$

Όπου E = ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol.K), T = θερμοκρασία υδρόλυσης σε (Kelvin), R = σταθερά ιδανικών αερίων και t = χρόνος αντίδρασης (min). Η απόδοση της διαδικασίας της υδρόλυσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου είναι το βάρος του υλικού, χωρίς υγρασία, % w/w ως προς το αρχικό βάρος του υλικού χωρίς υγρασία.

Στο Γράφημα 7.1.8 δίνεται η υδροφιλικότητα συναρτήσει του παράγοντα αντίδρασης (Severity Factor) της αυτοϋδρόλυση σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C, και παρατηρούμε ότι η μέγιστη τιμή προσρόφησης νερού, τα 10,98g/g, αντιστοιχούν στο λογάριθμο του παράγοντα αντίδρασης της αυτοϋδρόλυσης ίσο με -9,93. Αντίστοιχα στο Γράφημα 7.2.9 βλέπουμε την υδροφιλικότητα του άχυρου σιταριού συναρτήσει της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα (% w/w) για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C και ότι η μέγιστη ποσότητα νερού που προσροφήθηκε αντιστοιχεί περίπου σε 43,5% της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα.

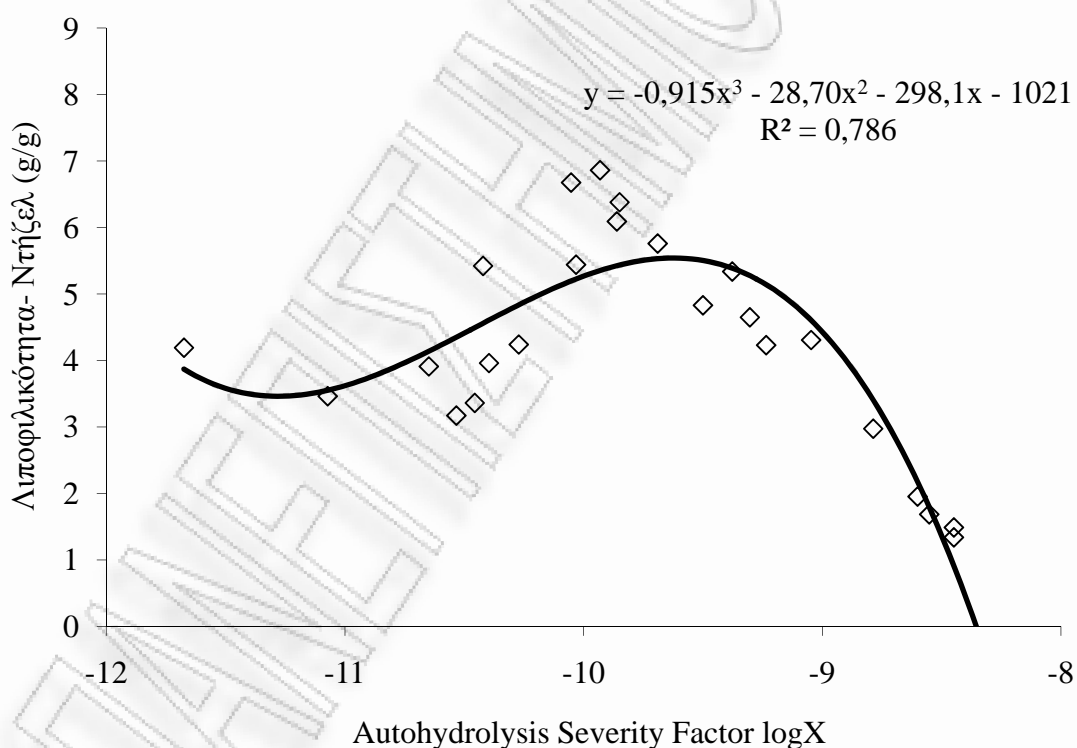


Γράφημα 7.1.8 : Η υδροφιλικότητα του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.

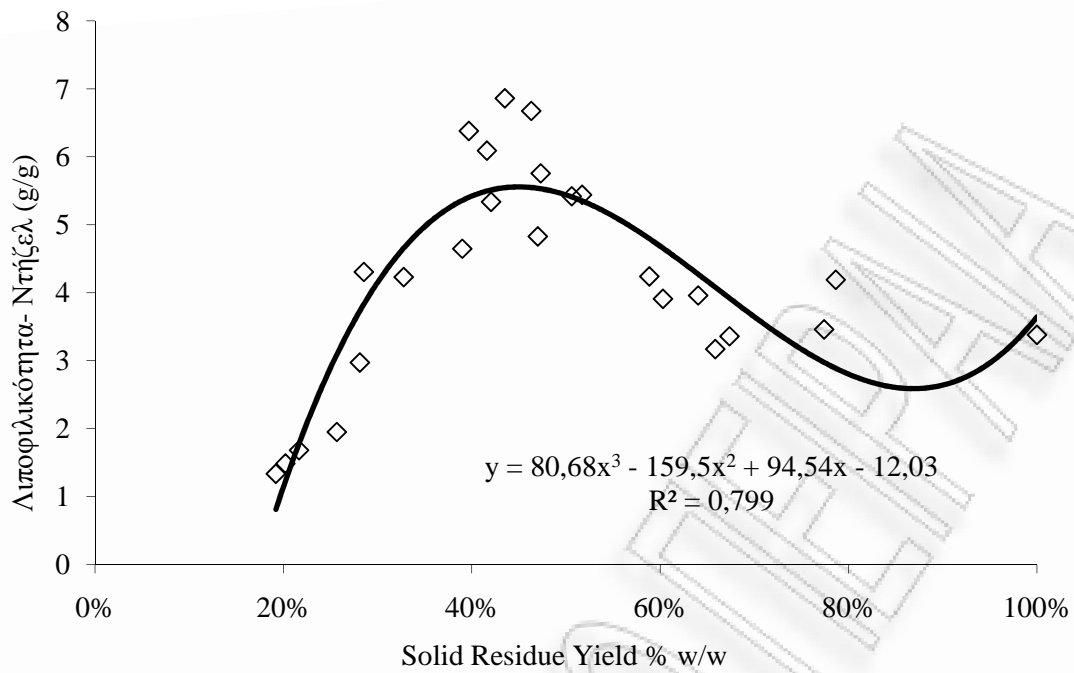


Γράφημα 7.1.9 : Η υδροφιλικότητα του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.

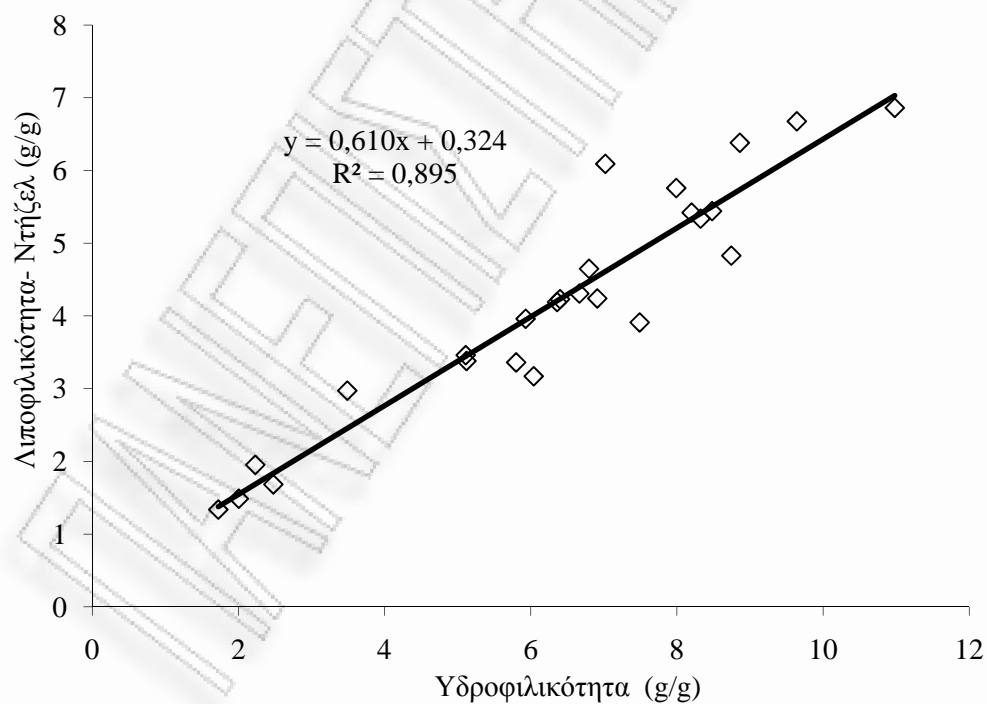
Στα Γραφήματα που ακολουθούν, 7.1.10 και 7.1.11, παρουσιάζεται η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του Severity Factor σε λογαριθμική μορφή και του Solid Residue Yield % w/w, αντίστοιχα, για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C. Και πάλι παρατηρείται ότι η μέγιστη ποσότητα ντήζελ που προσροφήθηκε, 6,86g/g, αντιστοιχεί στην τιμή -9,93 του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης και στο 43,5% της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα. Στο γράφημα 7.1.12 δίνεται η λιποφιλικότητα (ντήζελ) συναρτήσει της υδροφιλικότητας, για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης της αυτοϋδρόλυσης 160, 180, 200 και 240°C. Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης είναι αρκετά υψηλός, δηλώνοντας έτσι μια πολύ καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ της λιποφιλικότητας και της υδροφιλικότητας του άχυρου σιταριού.



Γράφημα 7.1.10 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.

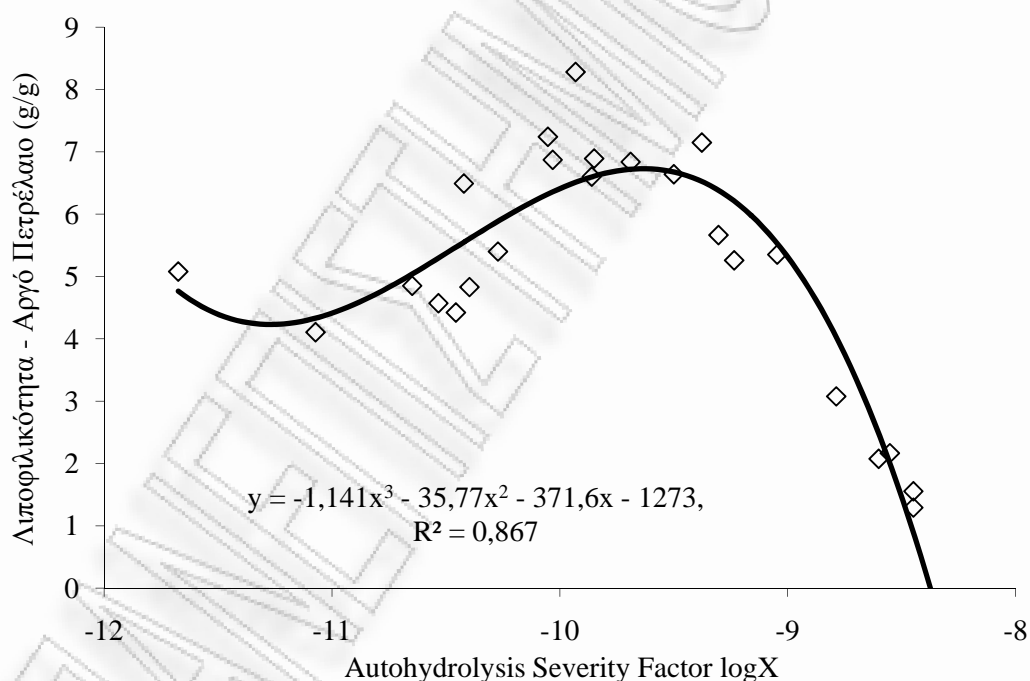


Γράφημα 7.1.11 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.

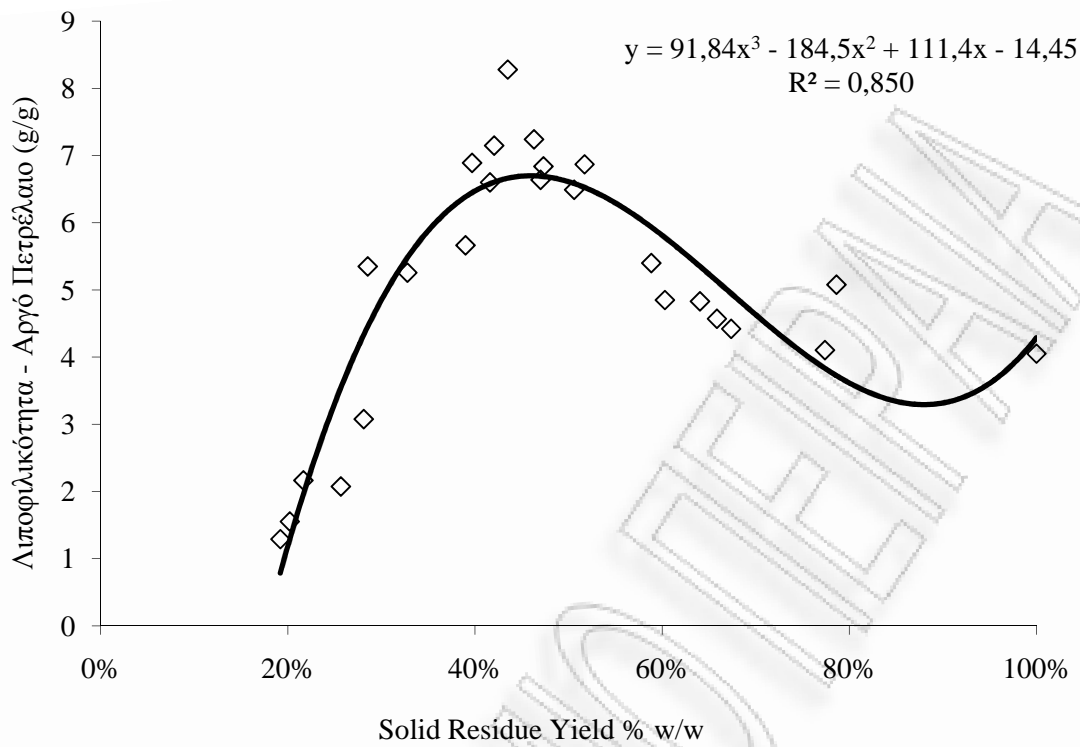


Γράφημα 7.1.12 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσσει της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.

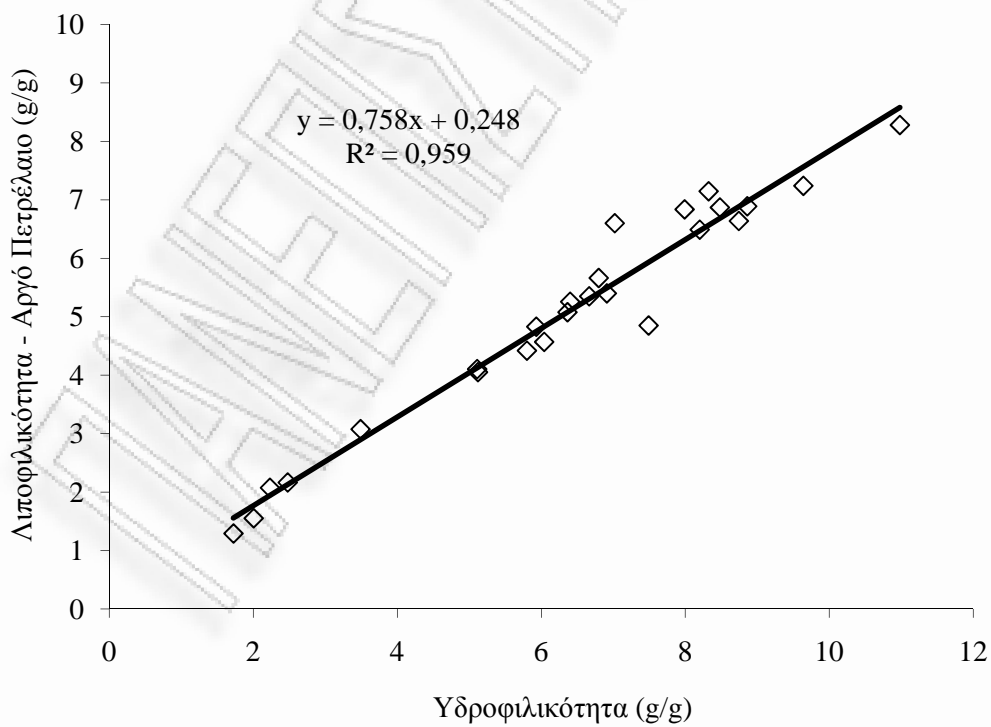
Τα γραφήματα που ακολουθούν αναφέρονται στη λιποφιλικότητα του άχυρου κριθαριού στο αργό πετρέλαιο. Από τα Γραφήματα 7.1.13 και 7.1.14 συμπεραίνουμε ότι η μέγιστη τιμή προσρόφησης αργού πετρελαίου, 8,28g/g, αντιστοιχεί στην τιμή -9,93 του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης της αυτοϋδρόλυσης, και στο 43,5% της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου κριθαριού. Στο Γράφημα 7.1.15 δίνεται η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει της υδροφιλικότητας, για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης της αυτοϋδρόλυσης 160, 180, 200 και 240°C. Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης είναι αρκετά υψηλός, δηλώνοντας έτσι μια πολύ καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) και της υδροφιλικότητας του άχυρου σιταριού. Ομοίως και στο Γράφημα 7.1.16 ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης δείχνει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση της λιποφιλικότητας του άχυρου κριθαριού στο αργό πετρέλαιο με τη λιποφιλικότητά του στο ντήζελ.



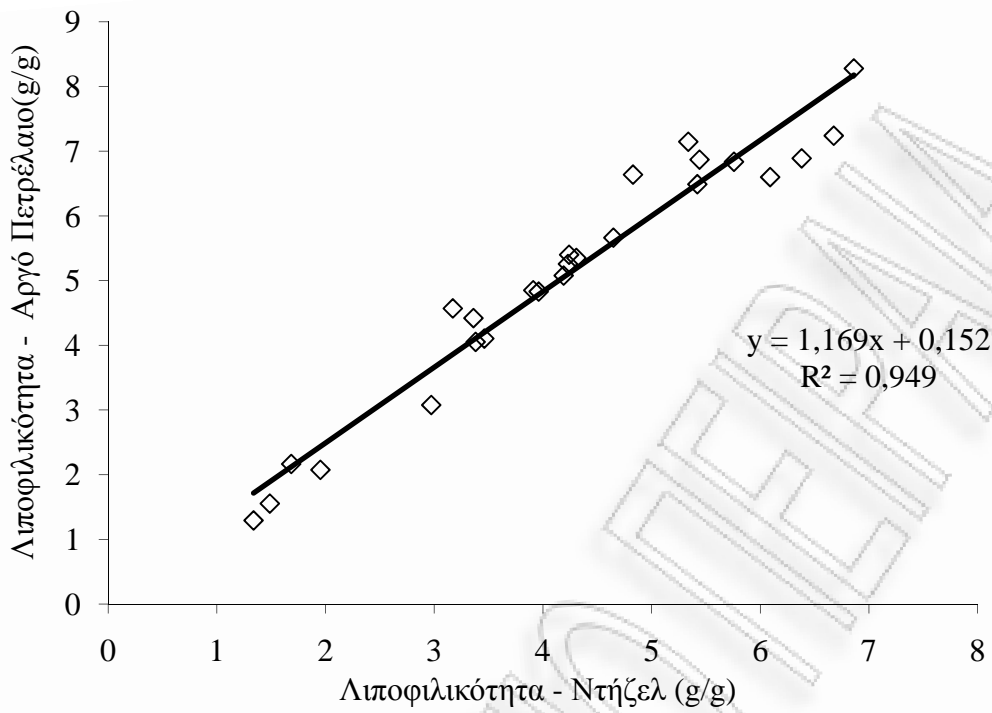
Γράφημα 7.1.13 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.



Γράφημα 7.1.14 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου κριθαριού συναρτήσκει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.



Γράφημα 7.1.15 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του κριθαριού σιταριού συναρτήσκει της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.

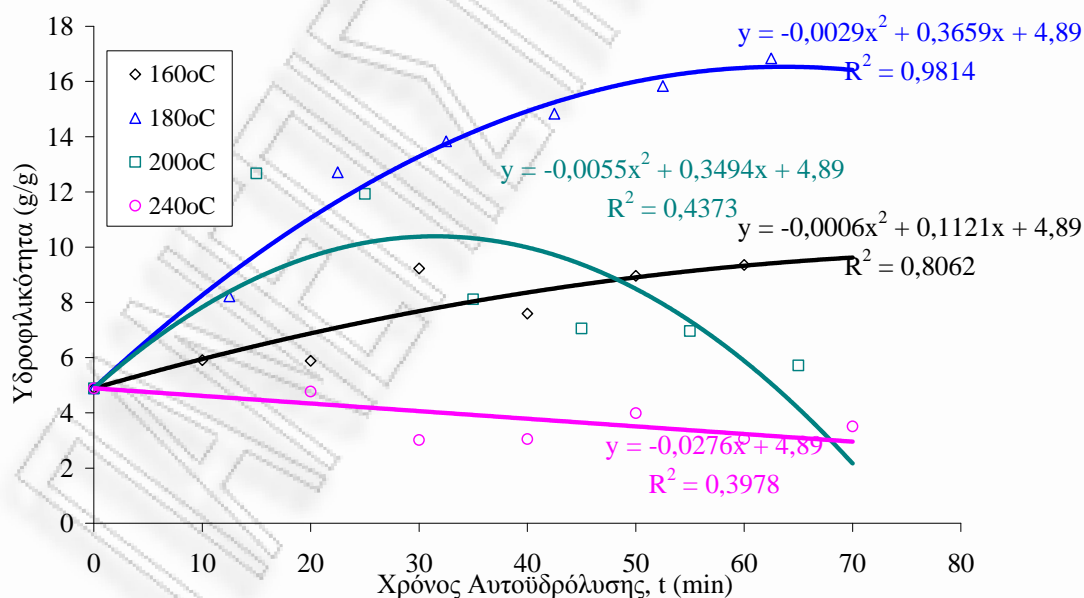


Γράφημα 7.1.16 : Η λιποφιλικότητα του άχυρου κριθαριού στο αργό πετρέλαιο συναρτήσει της λιποφιλικότητάς του στο ντήζελ.

7.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο σιταριού.

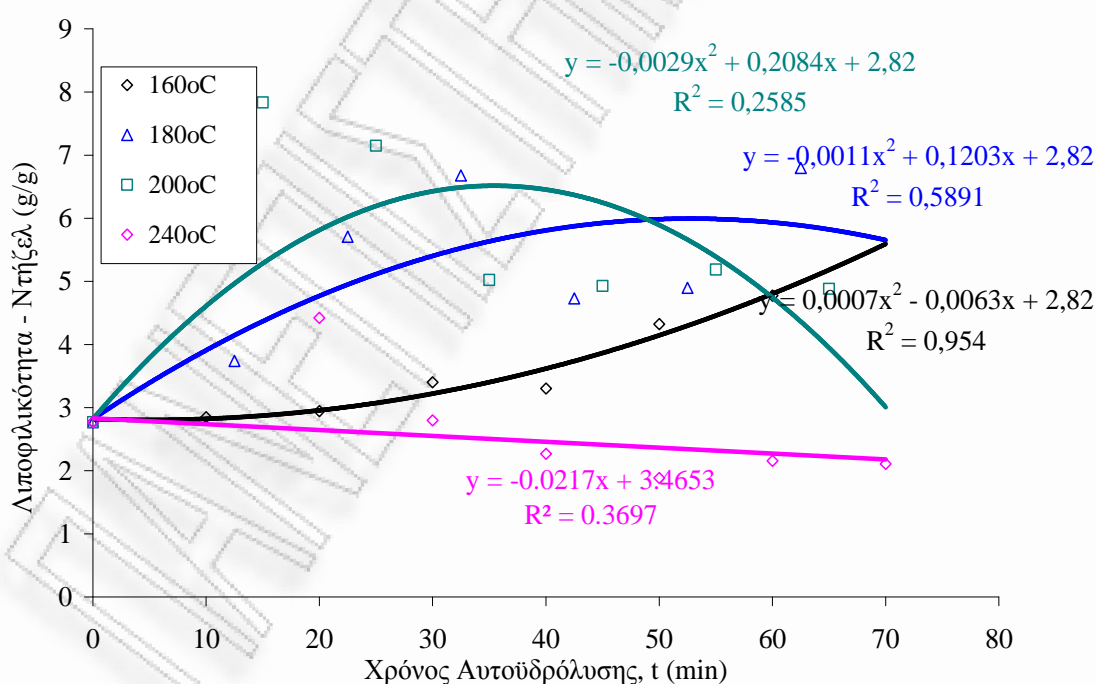
7.2.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης.

Τα συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα, του απροκατέργαστου και του προκατεργασμένου με αυτοϋδρόλυση άχυρου σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης, παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα. Στο Γράφημα 7.2.1 παρατηρούμε ότι η υδροφιλικότητα του άχυρου σιταριού, ως προς το χρόνο αυτοϋδρόλυσης, για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C, παρουσιάζει μια αύξηση σε συνάρτηση με το χρόνο αυτοϋδρόλυσης στις περιπτώσεις των 160 και 180°C, ενώ στους 240°C παρατηρείται συνεχής μείωση. Η υδροφιλικότητα, για την τελική θερμοκρασία αντίδρασης 200°C, παρουσιάζει αύξηση για χρόνο αυτοϋδρόλυσης μικρότερο των 35min και στη συνέχεια παρατηρείται μείωση. Η μέγιστη ποσότητα νερού που προσροφήθηκε στους 200°C ήταν περίπου 10g/g.

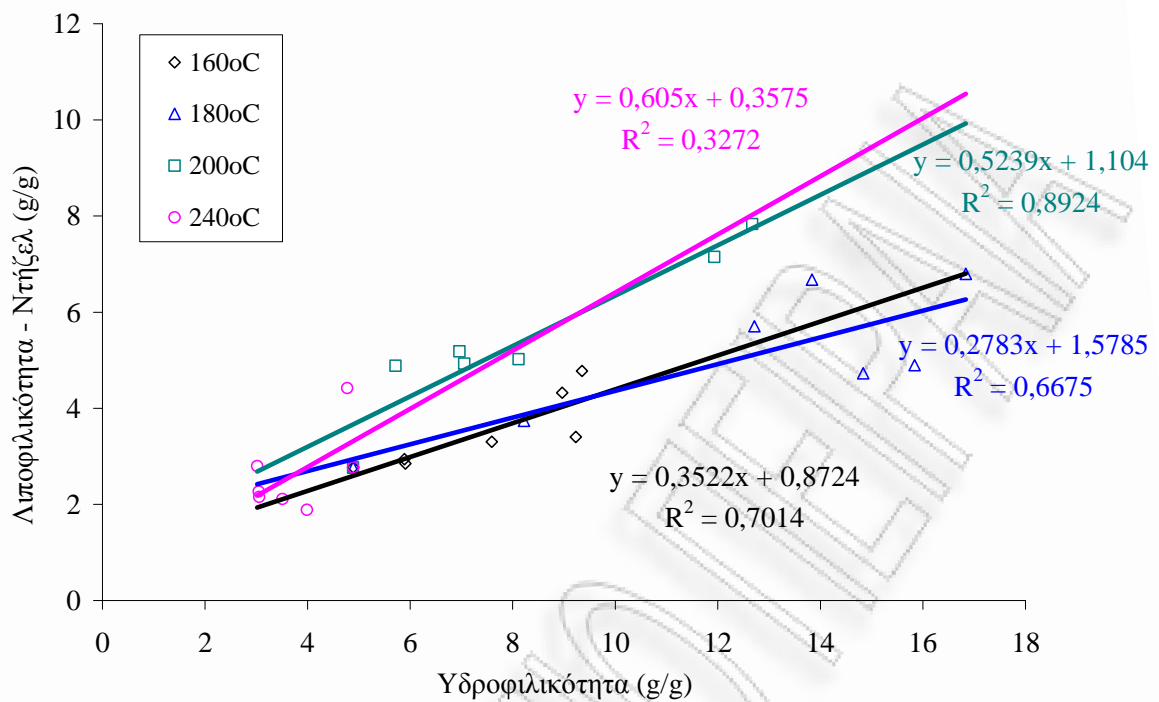


Γράφημα 7.2.1 : Η υδροφιλικότητα του άχυρου σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.

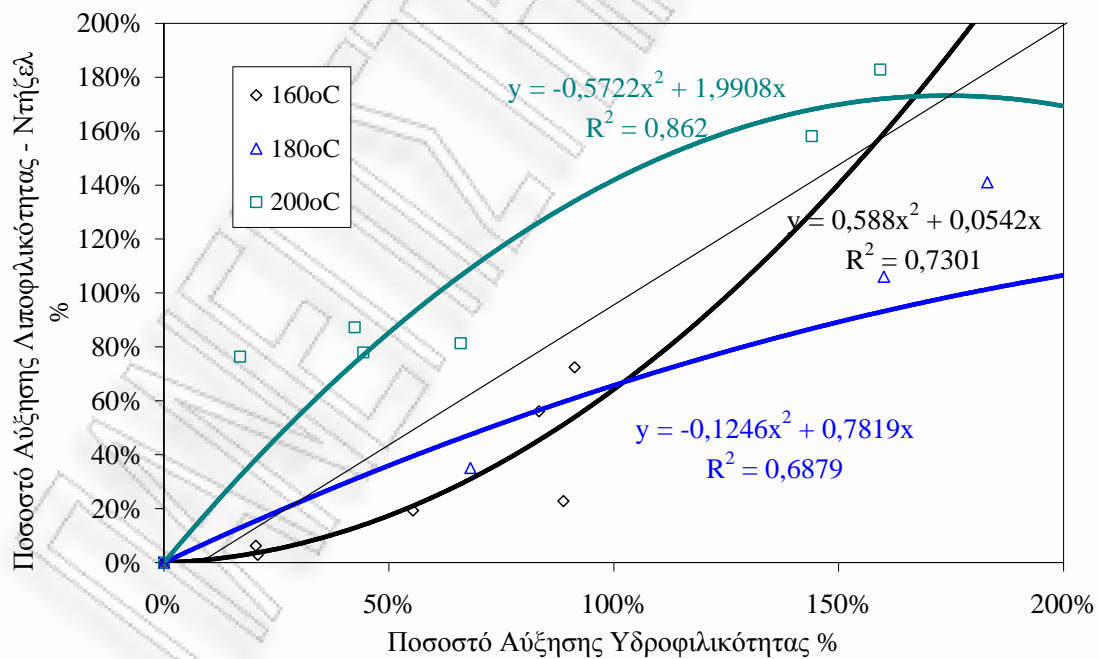
Στο Γράφημα 7.2.2 παρατηρούμε ότι η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου σιταριού σε συνάρτηση με το χρόνο αυτοϋδρόλυσης παρουσιάζει αύξηση για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160 και 180°C, ενώ υπάρχει συνεχής μείωση στους 240°C. Η λιποφιλικότητα για τελική θερμοκρασία αντίδρασης 200°C παρουσιάζει αύξηση για χρόνο αυτοϋδρόλυσης μικρότερο των 35min και έπειτα παρουσιάζει μείωση. Η μέγιστη ποσότητα ντήζελ που προσροφήθηκε ήταν περίπου 7g/g. Σύμφωνα με το Γράφημα 7.2.3, η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου σιταριού εμφανίζει καλή γραμμική συσχέτιση με την υδροφιλικότητα για όλες τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης της αυτοϋδρόλυσης του προσροφητικού μέσου. Ο ρυθμός αύξησης της προσρόφησης ήταν υψηλότερος στους 200 και 240°C, σε σχέση με το ρυθμό αύξησης που παρατηρήθηκε στους 160 και 180°C. Το ποσοστό αύξησης της λιποφιλικότητας ήταν μεγαλύτερο από το ποσοστό αύξησης της υδροφιλικότητας στην τελική θερμοκρασία αντίδρασης των 200°C, όπως μπορούμε να συμπεράνουμε από το Γράφημα 7.2.4.



Γράφημα 7.2.2 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.

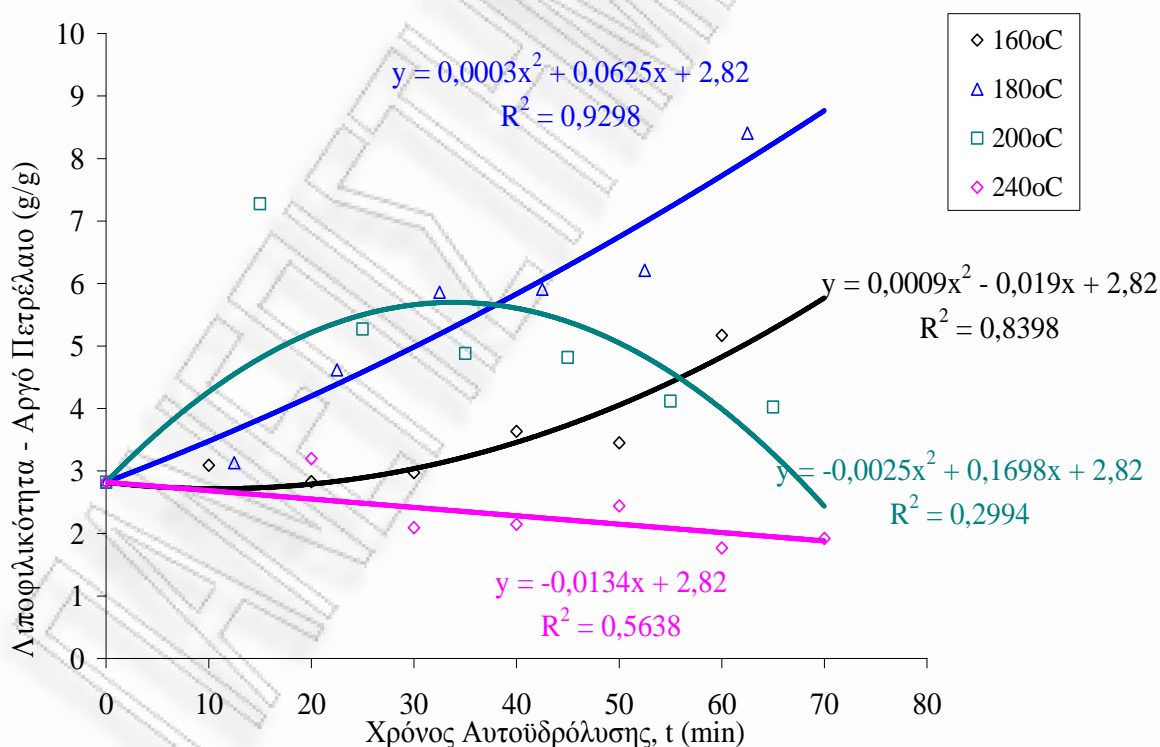


Γράφημα 7.2.3 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου σιταριού ως προς την υδροφιλικότητα για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.

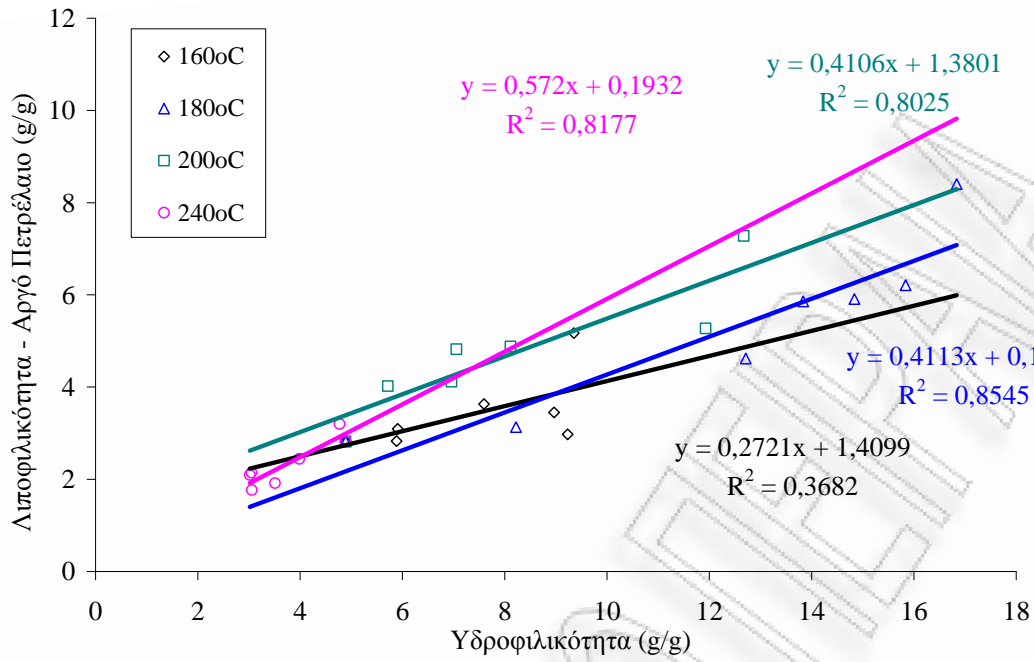


Γράφημα 7.2.4 : Ποσοστό αύξησης λιποφιλικότητας (ντήζελ) του άχυρου σιταριού ως προς το ποσοστό αύξησης της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200°C.

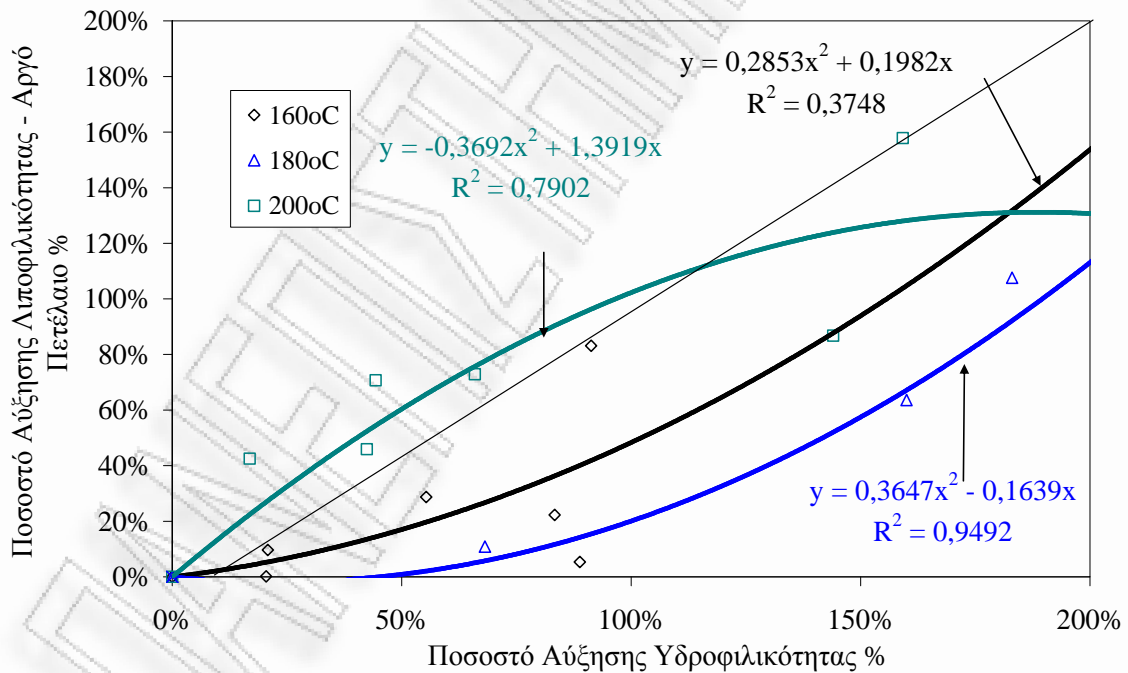
Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού συναρτήσε του χρόνου αυτοϋδρόλυσης παρουσιάζει αύξηση για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160 και 180°C, ενώ υπάρχει συνεχής μείωση στους 240°C (Γράφημα 7.2.5). Η λιποφιλικότητα, για την τελική θερμοκρασία αντίδρασης 200°C, παρουσιάζει αύξηση για χρόνο αυτοϋδρόλυσης μικρότερο των 35min και έπειτα παρουσιάζει μείωση. Η μέγιστη ποσότητα αργού πετρελαίου που προσροφήθηκε στους 200°C ήταν περίπου 6 g/g. Η προσρόφηση αργού πετρελαίου δείχνει μια σημαντική γραμμική συσχέτιση με την υδροφιλικότητα για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης από 180-240°C, αλλά στη θερμοκρασία των 160°C δεν υπάρχει κάποια συσχέτιση, όπως παρατηρούμε στο Γράφημα 7.2.6. Ο ρυθμός αύξησης της προσρόφησης ήταν μεγαλύτερος στις θερμοκρασίες 200 και 240° C σε σχέση με το ρυθμό αύξησης στους 160 και 180° C. Σύμφωνα με το Γράφημα 7.2.7 το ποσοστό αύξησης της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) ήταν μεγαλύτερο από το ποσοστό αύξησης της υδροφιλικότητας για την τελική θερμοκρασία αντίδρασης των 200°C.



Γράφημα 7.2.5 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού συναρτήσε του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.



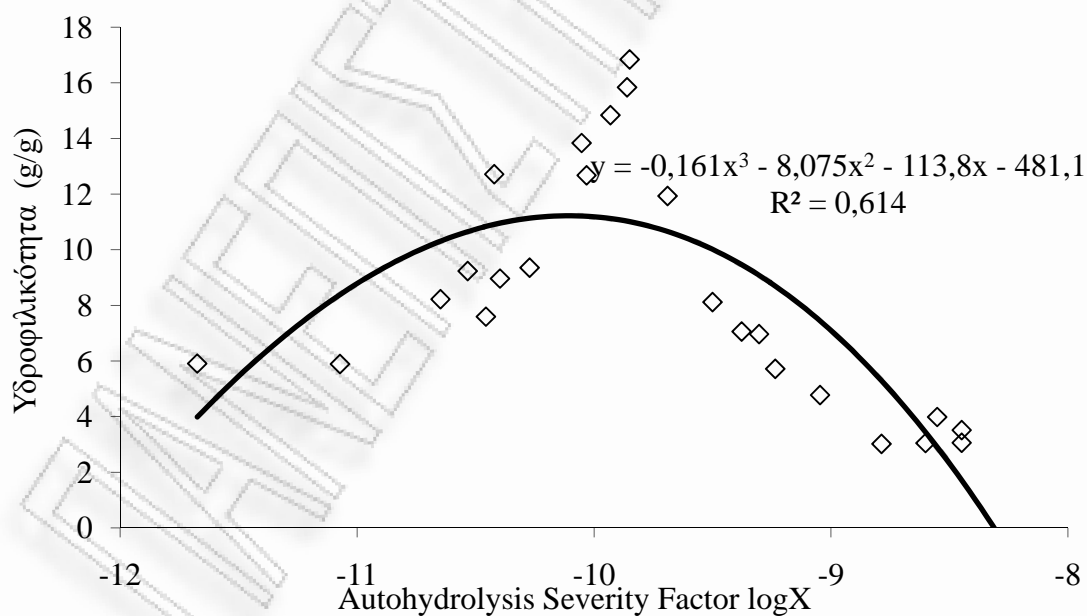
Γράφημα 7.2.6 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού συναρτήσεται της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.



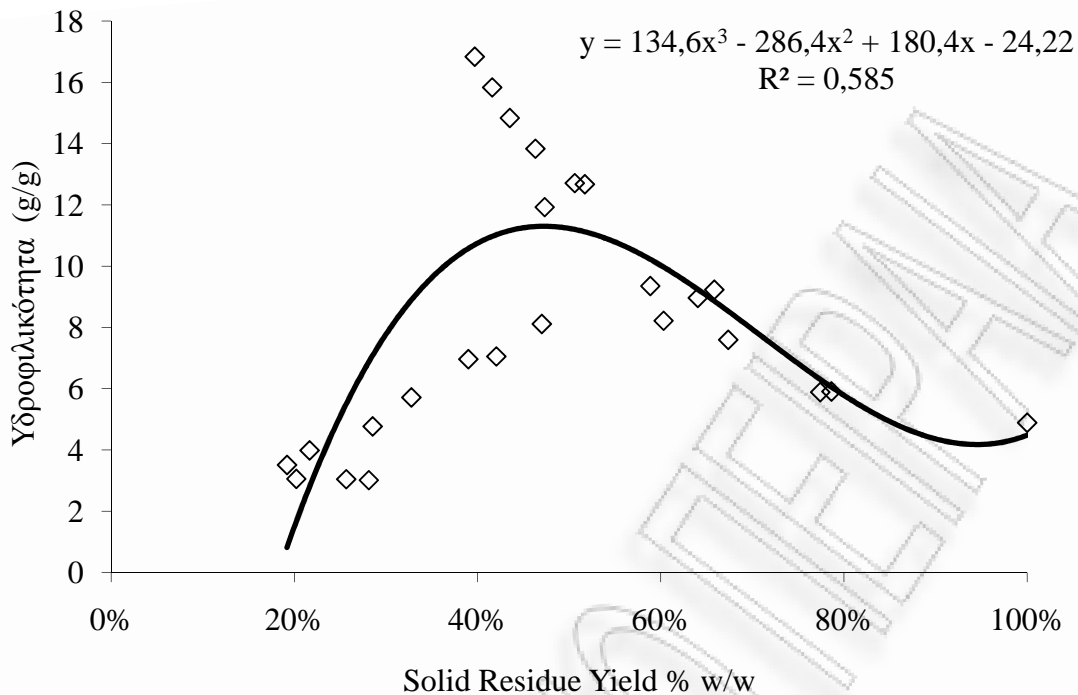
Γράφημα 7.2.7 : Ποσοστό αύξησης της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού συναρτήσεται του ποσοστού αύξησης της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200°C.

7.2.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας για το άχυρο σιταριού συναρτήσει του παράγοντα αντίδρασης.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα γραφήματα της υδροφιλικότητας και της λιποφιλικότητας του άχυρου σιταριού, συναρτήσει του παράγοντα αντίδρασης (Severity Factor) της αυτοϋδρόλυση και της απόδοσης στερεού υπολείμματος (Solid Residue Yield). Στο Γράφημα 7.2.8 δίνεται η υδροφιλικότητα συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C, και παρατηρούμε ότι η μέγιστη τιμή προσρόφησης νερού αντιστοιχεί στην τιμή -9,85 του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης της αυτοϋδρόλυσης. Αντίστοιχα στο Γράφημα 7.2.9 βλέπουμε την υδροφιλικότητα του άχυρου σιταριού συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C και ότι η μέγιστη ποσότητα νερού που προσροφήθηκε αντιστοιχεί περίπου στο 40% της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου σιταριού.

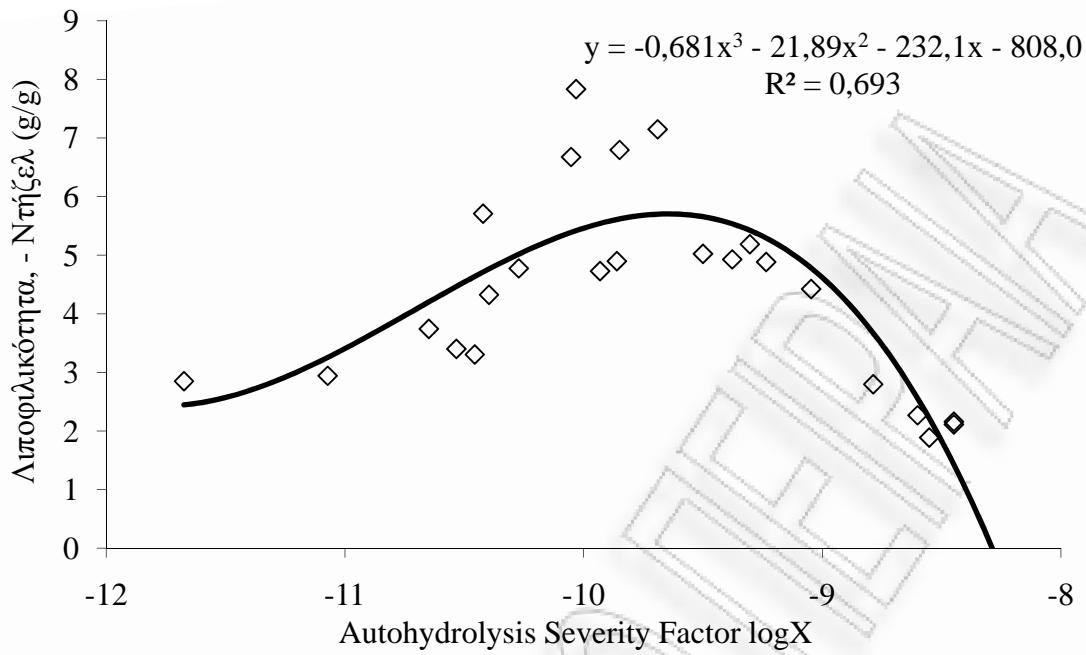


Γράφημα 7.2.8 : Η υδροφιλικότητα του άχυρου σιταριού συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.

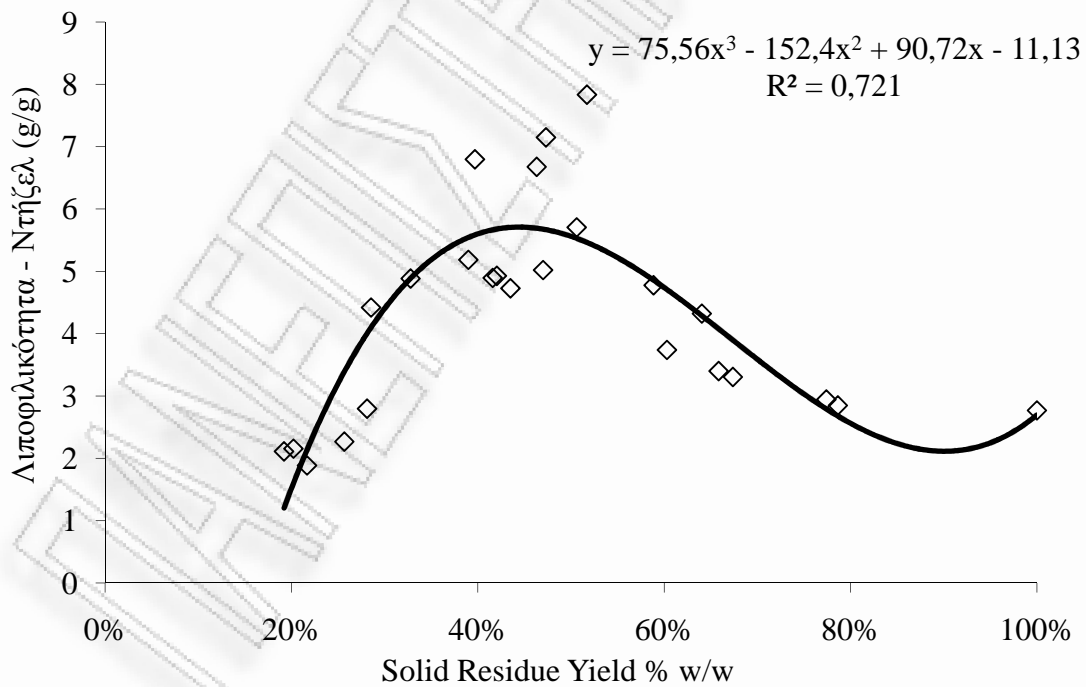


Γράφημα 7.2.9 : Η υδροφιλικότητα του άχυρου σιταριού συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.

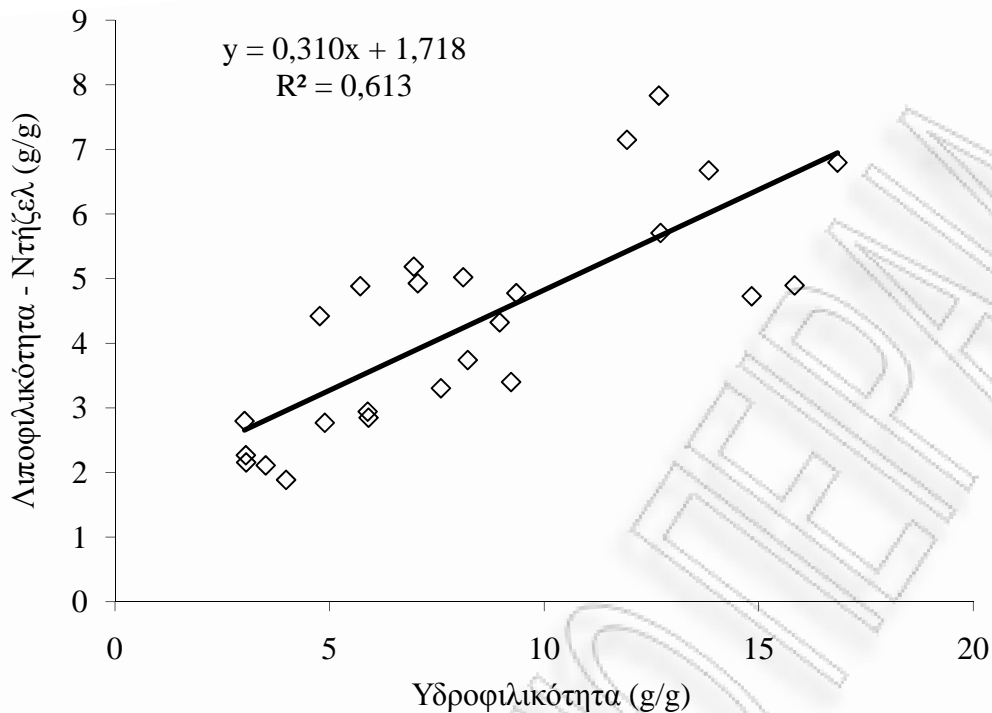
Στα Γραφήματα που ακολουθούν, 7.2.10 και 7.2.11, παρουσιάζεται η λιποφιλικότητα (ντήζελ) συναρτήσει του Severity Factor σε λογαριθμική μορφή και του Solid Residue Yield % w/w, αντίστοιχα, για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C. Παρατηρείται ότι η μέγιστη ποσότητα ντήζελ που προσροφήθηκε αντιστοιχεί περίπου στην τιμή -10 του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης και στο 52% περίπου της απόδοσης του στερεού υπολείμματος. Στο γράφημα 7.2.12 δίνεται η λιποφιλικότητα (ντήζελ) συναρτήσει της υδροφιλικότητας, για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης της αυτοϋδρόλυσης 160, 180, 200 και 240°C. Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης είναι υψηλός, δηλώνοντας έτσι μια πολύ καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ της λιποφιλικότητας και της υδροφιλικότητας του άχυρου σιταριού.



Γράφημα 7.2.10 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου σιταριού συναρτήσσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.

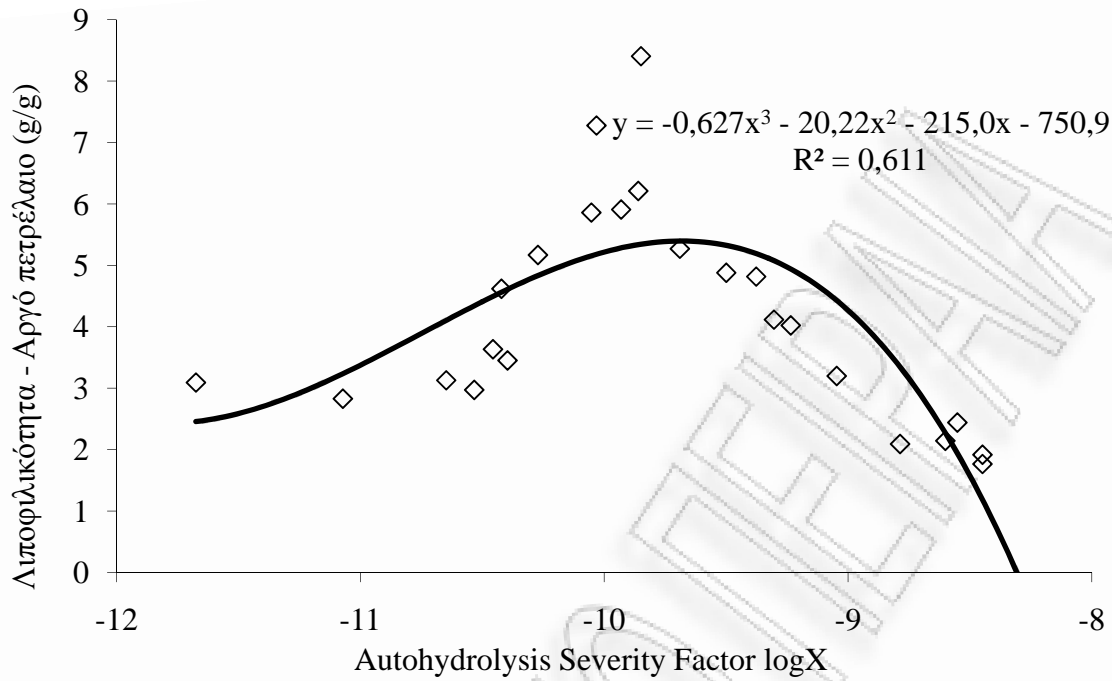


Γράφημα 7.2.11 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου σιταριού συναρτήσσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.

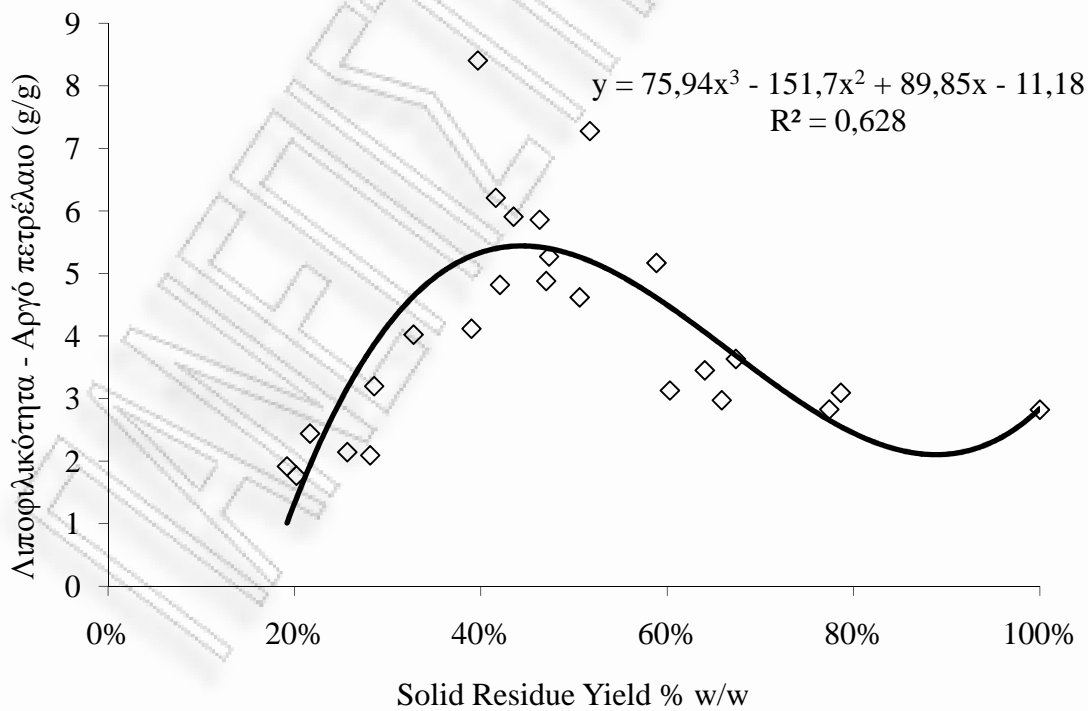


Γράφημα 7.2.12 : Η λιποφιλικότητα (νιτήζελ) του άχυρου σιταριού συναρτήσεως της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.

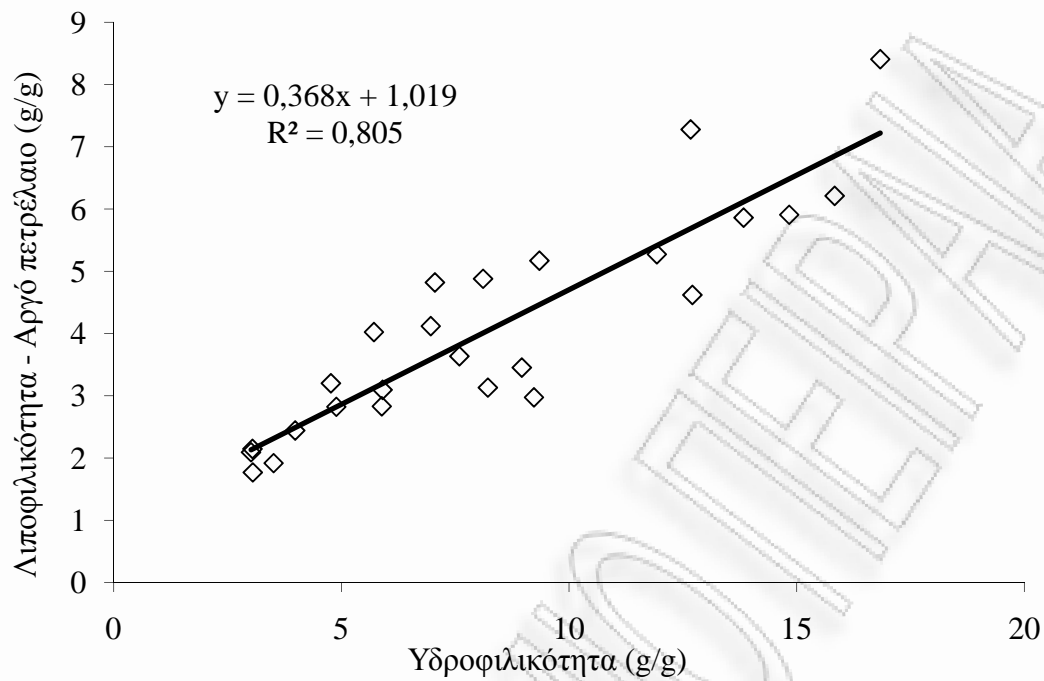
Τα γραφήματα που ακολουθούν αναφέρονται στη λιποφιλικότητα του άχυρου σιταριού στο αργό πετρέλαιο. Από τα Γραφήματα 7.2.13 και 7.2.14 συμπεραίνουμε ότι η μέγιστη τιμή προσρόφησης αργού πετρελαίου αντιστοιχεί περίπου στην τιμή -9,85 του παράγοντα αντίδρασης της αυτοϋδρόλυσης, και περίπου στο 40% της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου σιταριού. Στο Γράφημα 7.2.15 δίνεται η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) συναρτήσεως της υδροφιλικότητας, για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης της αυτοϋδρόλυσης 160, 180, 200 και 240°C. Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης είναι αρκετά υψηλός, δηλώνοντας έτσι μια πολύ καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) και της υδροφιλικότητας του άχυρου σιταριού. Ομοίως και στο Γράφημα 7.2.16 ο υψηλός συντελεστής γραμμικής συσχέτισης δείχνει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση της λιποφιλικότητας του άχυρου σιταριού στο αργό πετρέλαιο με τη λιποφιλικότητά του στο νιτήζελ.



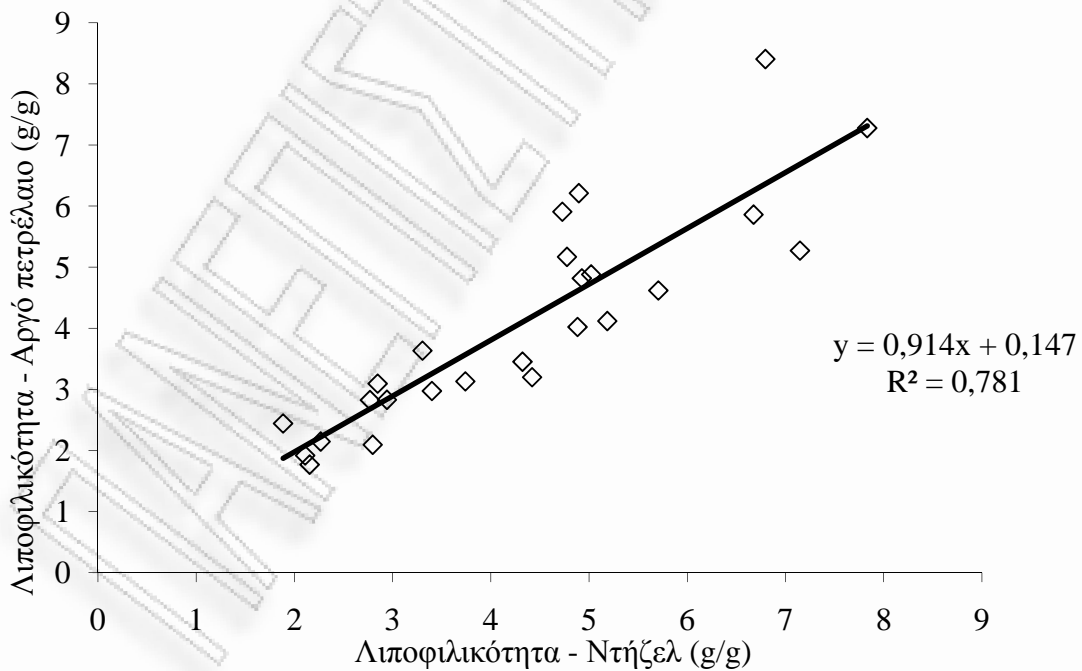
Γράφημα 7.2.13 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού συναρτήσεως του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.



Γράφημα 7.2.14 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού συναρτήσεως του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.



Γράφημα 7.2.15 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχρου σιταριού συναρτήσκει της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.



Γράφημα 7.2.16 : Η λιποφιλικότητα του άχρου σιταριού στο αργό πετρέλαιο συναρτήσκει της λιποφιλικότητάς του στο ντήζελ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η χρήση τροποποιημένων γεωργικών καταλοίπων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες. Το γεωργικό κατάλοιπο που χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό μέσο ήταν άχυρο κριθαριού και σιταριού, το οποίο τροποποιήθηκε με αυτοϋδρόλυση σε αντιδραστήρα PARR 4843 για τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C και για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0-50min. Προσδιορίστηκε (α) η υδροφιλικότητα και (β) η λιποφιλικότητα του άχυρου σιταριού και κριθαριού ακολουθώντας την ASTM F726-06 μέθοδο, χρησιμοποιώντας (α) νερό και (β) ντήζελ και αργό πετρέλαιο, αντίστοιχα.

Η υδροφιλικότητα και η λιποφιλικότητα του άχυρου κριθαριού αυξάνεται αναλογικά με το χρόνο αυτοϋδρόλυσης (ισοθερμοκρασιακός χρόνος + χρόνος προθέρμανσης) για την τελική θερμοκρασία αντίδρασης των 160°C, και μειώνεται στους 240°C. Στη θερμοκρασία των 180 και 200°C η προσρόφηση νερού και ντήζελ αυξάνεται για χρόνο αυτοϋδρόλυσης μικρότερο των 42.5min και 35min, αντίστοιχα, στη συνέχεια μειώνεται. Η προσρόφηση αργού πετρελαίου αυξάνεται στους 180 και 200°C για χρόνο αυτοϋδρόλυσης μικρότερο των 42,5min και έπειτα μειώνεται. Το ποσοστό αύξησης της προσρόφησης ντήζελ ήταν μεγαλύτερο από ότι του νερού, στη θερμοκρασία των 180°C, ενώ του αργού πετρελαίου στους 200°C. Οι μέγιστες ποσότητες νερού, ντήζελ και αργού πετρελαίου που προσροφήθηκαν από το άχυρο κριθαριού είναι 10,98g/g, 6,86g/g και 8,28g/g. Όλες οι μέγιστες ποσότητες παρατηρήθηκαν στους 180°C, για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 30min. Τέλος, για όλες τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης, οι μεγαλύτερες τιμές προσρόφησης νερού, ντήζελ και αργού πετρελαίου εμφανίζονται στο διάστημα -10,03 έως -9,5 του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης (Severity Factor) της αυτοϋδρόλυσης και στο 43-50% της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου κριθαριού (Solid Residue Yield).

Η υδροφιλικότητα και η λιποφιλικότητα του άχυρου σιταριού αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης των 160°C και 180°C, και μειώνεται για τη θερμοκρασία των 240°C. Η προσρόφηση νερού και πετρελαιοειδούς του άχυρου σιταριού αυξάνεται για χρόνο αυτοϋδρόλυσης μικρότερο των 35min, στη θερμοκρασία των 200°C, και στη συνέχεια μειώνεται. Το ποσοστό αύξησης της προσρόφησης ντήζελ και αργού πετρελαίου ήταν μεγαλύτερο

απ' ότι του νερού στη θερμοκρασία των 200°C. Οι μέγιστες ποσότητες νερού, ντήζελ και αργού πετρελαίου που προσροφήθηκαν από το άχυρο κριθαριού είναι 16,84g/g, 7,83g/g και 8,40g/g, και παρατηρήθηκαν στους 180°C για χρόνο υδρόλυσης 50min για το νερό, και στους 200°C και 0min για ντήζελ και αργό πετρέλαιο. Τέλος, για όλες τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης, οι μέγιστες τιμές προσρόφησης νερού, ντήζελ και αργού πετρελαίου εμφανίζονται στο διάστημα -10,03 έως -9,5 του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης (Severity Factor) της αυτοϋδρόλυσης, και στο 43-50% της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου σιταριού (Solid Residue Yield).

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε μία προκαταρκτική εξέταση της δυνατότητας χρήσης γεωργικών καταλοίπων για την προσρόφηση πετρελαιοειδών από τα υγρά απόβλητα. Για την περαιτέρω μελέτη του συγκεκριμένου θέματος προτείνεται η επέκταση των πειραματικών δοκιμών του άχυρου σιταριού και κριθαριού σε πετρελαιοκηλίδα. Επίσης προτείνεται η περαιτέρω διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης των συγκεκριμένων προσροφητικών μέσων, αφού έχουν υποστεί άλλη μέθοδο προκατεργασίας, όπως η όξινη υδρόλυση.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abatzoglou N., Chornet E., Belkacemi K., 1992. Phenomenological kinetics of complex systems: the development of a generalized severity parameter and its application to lignocelulosics fractionation, *Chem. Eng. Sci.*, 47(5) 1109-1122.
- Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P.A., 2003. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, *Bioresour.Technol.*, 88, 143-152.
- Alvarez, P.M., F.J Beltran, V. Gomez-Serrano, J. Jaramillo, E.M. Rodriguez, 2004, Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol, *Water Research* 38, 2155-2165.
- American Society of Testing and Materials - International, ASTM F 726-06, Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents, West Conshohocken (2006) 1201-1206
- Ania, C.O., J.A. Menendez, J.B. Parra, J.J. Pis, 2004, Microwave-induced regeneration of activated carbon polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration, *Carbon* 42, 1383-1387.
- Annunciado, T.R., T.H.D. Sydenstricker, C.S. Amico, 2005, Experimental investigation of various vegetables fibers as sorbent materials for oil spills, *Marine Pollution Bulletin* 50, 1340-1346.
- Atkas, O., F. Cecen, 2007, Bioregeneration of activated carbon : A review, *International Biodeterioration and Biodegradation* 59, 257-272.
- Atlas, Levent and Hanife Büyükgüngör (2008), Sulfide Removal in Petroleum Refinery Wastewater by Chemical Precipitation, *Journal of Hazardous Materials* 153, 462-469.
- Burkhard, Roland, Ana Deletic, Anthony Craig, 2000, Techniques for water and wastewater management: a review of techniques and their integration in planning, *Urban Water* 2, 197-201
- Cara, C., E. Ruiz, M. Ballesteros, P. Manzanares, M.J. Negro, E. Castro, 2008, Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning, *Fuel* 87, 692-700
- Chan, Yi Ying, Mei Fong Chong, Chung Lim Law, D.G. Hassel (2009), A Review on Anaerobic-Aerobic Treatment of Industrial and Municipal Wastewater, *Chemical Engineering Journal* 155, 1-18.
- Choi, H.M., J.P. Moreau, 1993, Oil sorption behavior of various sorbents studied by sorption capacity measurement and environmental scanning electron microscopy, *Microscopy Research and Technique* 25, 447-455.
- Davey, G., J. Bruce, 1983, Production of Microbial Biomass on the Products of Mild Acid Hydrolysis of Piggery Slurry. *Biotechnol. Bioeng.* 25, 647-658.
- Defaye, J., A. Gadelle, J. Papadopoulos, C Pedersen, 1983, Hydrogen Fluorid Saccharification of Cellulose and Lignocellulosic Materials. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 37, 653-670.
- Díaz, M.J., Cara, C., Ruiz, E., Romero, I., Moya, M., Castro, E., 2010. Hydrothermal pre-treatment of rapeseed straw. *Biores. Technol.* 101(7) 2428-2435.

- Eriksson, Eva, Karina Auffarth, Mogens Henze, Anna Ledin, 2002, Characteristic of grey wastewater, *Urban Water* 4, 85-104.
- F.A. Batzias, I.G. Konstantinou, N.L. Vallaj, D.K Sidoras, Diminishing an oil-products spill in seawater by using modified lignocellulosic residues as low cost adsorbents. Proc. 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010. Prague, Czech Republic, 28 August - 1 September 2010, No 1388.
- Filatova, A. M., Khomenko, N. D., Eremenko, Y. S., Nikolaeva, N. S., Isaikina, N. I., and Shkarbanov, N. A., 1984, Potential for Industrial Processing of Straw from Grain Crops. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 4, 4246.
- Gaballah, L., D. Goy, E. Allain, G. Kilbertus, J. Thauront, 1997, Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks, *Metallurgical and Materials Transactions B28*, 13-23.
- Garrote, G., Cruz, J.M., Domínguez, H., Parajó, J.C., 2008. Non-isothermal autohydrolysis of barley husks: Product distribution and antioxidant activity of ethyl acetate soluble fractions, *J. Food Eng.* 84(4) 544-552.
- Garrote, G., Domínguez, H., Parajó, J.C., 1999. Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1101–1109.
- Garrote, G., Domínguez, H., Parajó, J.C., 2001. Kinetic modeling of corncob autohydrolysis. *Process Biochem.* 36, 571–578.
- Garrote, G., Domínguez, H., Parajó, J.C., 2002. Autohydrolysis of corncob: study of non-isothermal operation for xylooligosaccharides production. *J. Food Eng.* 52, 211–218.
- Garrote, G., Parajo, J. C., 2002. Non-isothermal autohydrolysis of Eucalyptus wood. *Wood Science and Technology* 36 111–123.
- Goldstein, I. S., H. Pereira, J. L. Pittman, B. A. Strouse, F. P Scaringelli, 1983, The Hydrolysis of Cellulose with Superconcentrated Hydrochloric Acid. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 13, 17-25.
- Goldstein, I. S., Hydrolysis of Cellulose by Acids., 1983, *NATO Adv. Sci. Inst. Ser., Ser. A.* 67, 559-566.
- Goto, K., Y. Sakai, Y. Kamiyama, T. Kobayashi, 1971, The Rate of Cellulose Hydrolysis by Small Amount of Concentrated Sulfuric Acid. *Agr. Biol. Chem.* 35, 111-114.
- Grethlein, H. E., 1978, Chemical Breakdown of Cellulosic Materials. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 28, 296-308.
- Grethlein, H. E., 1978, Comparison of the Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint, *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 20, 503-525.
- H. El-Naas, Muftah, Sulaiman Al-Zuhair, Amal Al-Lobaney, Souzan Makhlof, Assesment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater, *Journal of Environmental Management* 91,180-185.
- H. El-Naas, Muftah, Sulaiman Al-Zuhair, Manal Abu Alhajja, (2010), Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 162, 997-1005.

- Han, R., W.Zou, W. Yu, S. Cheng, Y. Wang, J.Shi, 2007, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix leaves, *Journal of Hazardous Materials* 141, 156-162.
- Horwarth, J. A., R. Mutharasan, E. D. Grossmann, 1983, Pentosan Hydrolysis in a Concentrated Slurry System. *Biotechnol. Bioeng.* 25, 19-32.
- http://en.wikipedia.org/wiki/Froth_flotation
- Hu, R., Lin, L., Liu, T., Liu, S., 2010. Dilute sulfuric acid hydrolysis of sugar maple wood extract at atmospheric pressure, *Biores. Techn.* 101(10) 3586-3594.
- Huseyin Pekku, ilhan Uzun and Fuat Guzel, 2007, Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust.
- Ibrahim, Shariff, Ha-Ming Ang, Shaobin Wang, 2009, Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw, *Bioresource Technology* 100, 5744-5749.
- Kadar, Z., S.F. Maltha, Z. Szengyel, K. Reczey, W. De Laat, 2007, Ethanol fermentation of various pretreated and hydrolyzed substrates at low pH, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 137, 847-858.
- Karimi, K., G. Emtiazi, M.J. Taherzadeh, 2006, Ethanol production from dilute-acid pretreated rice straw by simultaneous saccharification and fermentation with *Mucor indicus*, *Rhizopus oryzae*, and *Saccharomyces cerevisiae*, *Enzyme and Microbial Technology* 40, 138-144.
- Khol'Kin, A. I., 1986, General Principles of classification of Hydrolysis Methods. *Hydrol. Wood Chem, USSR* 5, 12-15.
- Kim, S. B., Y. Y. Lee, 1985, Hydrolysis of Hemicellulose by solid Superacid. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 15, 81-89.
- Koukios, E. G., Reaction Engineering Aspects of the Prehydrolysis Stage in Biomass Aspects of the Prehydrolysis Stage in Biomass Refining. Proceedings of the 5th Conference on Applied Chemistry, Unit Operations and Processes (405th Event of the European Federation of Chemical Engineering) Efce Publications Series, No. 74, Vol. 1. Balatonfured, Hungary, September 1989. pp. 19-26.
- Kumagai, Seiji, Yosuke Noguchi, Yasuji Kurimoto, Koichi Takeda, 2006, Oil adsorbent produced by the carbonization of rice husks, *Waste Management* 27, 554-561.
- Lasut, Markus T., Kathe R. Jensen, Ganesh Shivakoti (2008), Analysis of Constraints and Potentials for Wastewater Management in the Coastal City of Manado, North Sulawesi, Indonesia, *Journal of Environmental Management* 88, 1141-1150.
- Lee, J.M., Shi J, Venditti, R.A., Jameel, H., 2009. Autohydrolysis pretreatment of Coastal Bermuda grass for increased enzyme hydrolysis. *Biores. Techn.*, 100(24) 6434-6441.
- Levanova, V. P., I. I. Korol'Kov, V. I. Forsov, G. L. Dudnik, G. D. Katsy, 1987, Production of Vegetable Carbohydrate Feed by Hydrolysis of Agricultural Crop Wastws. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 4, 12-15.
- Lim, J.L., M. Okada, 2005, Regeneration of granular activated carbon using ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 12, 277-282.

Lim, Teik Thye and Xiaofeng Huang, 2006, In situ oil/water separation using hydrophobic-oleophilic fibrous wall: A lab-scale feasibility study for groundwater cleanup, *Journal of Hazardous Materials* 137, 820-826.

Lobo, A., A. Gambiella, J.M. Benito, C. Pazos, J. Coca, 2006, Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with ceramic membranes : influence of pH and crossflow velocity, *Journal of Membrane Science* 278, 328-334.

Makishima, S., Mizuno, M., Sato, N., Shinji, K., Suzuki, M., Nozaki, K., Takahashi, F., Kanda, T., Amano, Y., 2009. Development of continuous flow type hydrothermal reactor for hemicellulose fraction recovery from corncob. *Biores. Technol.* 100(11) 2842-2848.

Mazon, P., F. Saez, J. M Martinez, M. Ballesteros, A. Ferro, P. Soriano, A. Cabanas, J. E. Carrasco, 1988, Acid hydrolysis of Jerusalem Artichoke Tubers for Subsequent Ethanol Production. *Energy from Biomass* 4. Proceedings of the Third Contractors' meeting. Ed. G. Grassi, D. Pirrwitz, and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, Paestum.

Metcalf & Eddy, 2003, Wastewater Engineering, Treatment and Residue, *McGraw-Hill*, fourth edition.

Mittal, A., Chatterjee, S.G., Scott, G.M., Amidon, T.E., 2009b. Modeling xylan solubilization during autohydrolysis of sugar maple and aspen wood chips: Reaction kinetics and mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 64(13) 3031-3041.

Mittal, A., Scott, G.M., Amidon, T.E., Kiemle, D.J., Stipanovic, A.J., 2009a. Quantitative analysis of sugars in wood hydrolyzates with ¹H NMR during the autohydrolysis of hardwoods, *Biores. Technol.* 100(24) 6398-6406.

Mohamed, A.M.I., Nabil El-menshawy, Amany M. Saif (2007), Remediation of Saturated Soil Contaminated with Petroleum Products Using Air Sparging with Thermal Enhancement, *Journal of Environment Management* 83, 339-350.

Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M., 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Biores. Technol.* 96(6) 673-686.

Muttamara, Samorn (1996), Wastewater Characteristics, *Resources, Conservation and Recycling* 16, 145-159.

Nabarlatz, D., Ebringerová, A., Montané, D., 2007. Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 69(1) 20-28.

Nordgren, Johan, Andreas Matussek, Ann Mattsson, Lennart Svensson, Per-Eric Lindgren (2009), Prevalence of Norovirus and Factors Influencing Virus Concentrations during One Year in a Full-Scale Wastewater Treatment Plant, *Water Research* 43, 1117-1125.

Parisi, F., 1981, Advances in Lignocellulosics Hydrolysis and in the Utilization of the Hydrolyzates. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 38, 53-63.

Pasila, Antti, 2004, A biological oil adsorption filter, *Marine Pollution Bulletin* 49, 1006-1012.

Peck G.A., 1990, "Surface treatment processes for heavy metals removal", *Proc. Environmental Hazards Conference and Exposition*, Seattle, WA.

- Perez, J.A., I. Ballesteros, M. Ballesteros, F. Saez, M.J. Negro, P. Manzanares, 2008, Optimizing Liquid Hot Water pre-treatment conditions to enhance sugar recovery from wheat straw for fuel-ethanol production, *Fuel* 87, 3640-3647.
- Philipps, J. A., 1985, It need not be “feedstock or food”. *Chemtech*, June, 377-381.
- Rajakovic, V., G. Aleksic, M. Radetic, and Lj Rajakovic, 2007, Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials, *Journal of Hazardous Materials* 143, 494-499.
- Ranjan, R., Thust, S, Gounaris, C.E., Woo, M., Floudas, C.A., Keitz, M., Valentas, K.J., Wei, J., Tsapatsis, M., 2009, Adsorption of fermentation inhibitors from lignocellulosic biomass hydrolyzates for improved ethanol yield and value-added product recovery. *Microporous Mesoporous Mater.* 122 143–148.
- Rodríguez, A., Moral, A., Sánchez, R., Requejo, A., Jiménez, L., 2009. Influence of variables in the hydrothermal treatment of rice straw on the composition of the resulting fractions. *Biores. Technol.* 100(20) 4863-4866.
- Roos, A.A., Persson, T., Krawczyk, H., Zacchi, G., Stålbrand, H., 2009. Extraction of water-soluble hemicelluloses from barley husks. *Biores. Technol.* 100(2) 763-769.
- Rowe, D.R., Abdel – Magid, I.M., 1995, *Handbook of wastewater reclamation and reuse*, Lewis Publishers, USA.
- Ruiz, E., C. Cara, P. Manzanares, M. Ballesteros, E. Castro, 2008, Evaluation of steam-explosion pre-treatment for enzymatic hydrolysis of sunflower stalks, *Enzyme and Microbial Technology* 42, 160-166.
- Sabio, E., E. Gonzalez, J.F. Gonzalez, C.M. Gonzalez-Garcia, A. Ramiro, J. Ganan, 2004 Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol, *Carbon* 42, 2285-2293.
- Saeman, J. F., J. L. Bubl, E. E Harris, (1945, Quantitative Saccharification of wood and Cellulose. *Industrial Engineering Chemistry Anal. Ed.* 17, 35-37.
- Saeman, J.F., Bubl, J.F., Harris, E.E, 1945, Quantitative saccharification of wood and cellulose. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 35-7.
- Said, Abd El-Aziz, Adriane G. Ludwick, and Heshmat A. Aglan, 2009, Usefulness of raw bagasse for oil absorption: A comparison of raw and acylated bagasse and their components, *Bioresource Technology* 100, 2219-2222.
- Saien, J. and H. Nejati (2007), Enhanced Photocatalytic Degradation of Pollutants in Petroleum Refinery Wastewater under Mild Conditions, *Journal of Hazardous Materials* 148, 491-495.
- Segal, L., Greely, J.J., Martin, A.E., Conrad, C.M., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Res. J.* 29, 786-95.
- Shaw, D.J. (1966). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth, London.
- Shi, J., R.R. Sharma-Shivappa, M. Chinn, N. Howell, 2009, Effect of microbial pre-treatment on enzymatic hydrolysis and fermentation of cotton stalks for ethanol production, *Biomass Bioenergy* 33, 88-96.

- Shukla, Alka, Yu Hui Zhang, P. Dubey, J. L. Margrave, and Shyam S. Shukla, 2002 The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials* 95, 137-152.
- Sidiras, D.K., 1998, Simulation of dilute acid hydrolysis of lignocellulosic materials: The case of pine sawdust, *Cellulose Chem. Technol.* 32, 405-424.
- Sidiras, D.K., Koukios, E.G., 1989, Acid saccharification of ball milled straw, *Biomass* 19, 289-306.
- Srinivasan, Asha and Thiruvengkatachari Viraraghavan 2010, Oil removal from water using biomaterials, *Bioresource Technology* 101, 6594-6600.
- Srinivasan, Asha and Thiruvengkatachari Viraraghavan 2010, Oil Removal from water by fungal biomass: A factorial design analysis, *Journal of Hazardous Materials* 175, 695-702.
- Srinivasan, Asha and Thiruvengkatachari Viraraghavan, 2008, Removal of oil by walnut shel media, *Bioresource Technology* 99, 8217-8220.
- Stepnowski, P., E.M. Siedlecka, P. Behrend, B. Jastorff, 2002, Enhanced photodegradation of contaminants in petroleum refinery, *Water Research* 36, 2167-2182.
- Teas ,Ch, S. Kalligeros, F. Zanikos, S. Stournas, E. Lois, and G. Anastopoulos, 2001, Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up, *Desalination* 140, 259-264.
- Tsoutsos, T. D., E. G. Koukios, 1989, Comparison of Various Types of Acid Hydrolysis Reactors for Alcohol Fuel Production. Proceedings of the 5th Conference on Applied Chemistry, Unit Operations and Processes (405th Event of the European Federation of Chemical Engineering) Efce Publications Series, No 74, Vol. 2, Balatonfured, Hungary, September, 118-124.
- Wan Ngah, W.S., M.A.M.K. Hanafiah, 2008, Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Biochemical Engineering Journal* 39, 521-530.
- Wang, L, N. Balasubramanian, 2009, Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds, *Chemical Engineering Journal* 155, 763-768.
- Weng, C.H., M.C. Hsu, 2008, Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process, *Separation and Purification Technology* 64, 227-236.
- Wenzl, H. F. J., *The Chemical Technology of Wood*, Academic Press, New York 1970.
- Wyman, C.E., B.E. Dale, R.T. Elander, M. Holtzapple, M.R. Ladisch, E.E. Lee, 2005, Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pre-treatment technologies on corn stover, *Bioresource Technology* 96, 2026-2032.
- Wytka-Jezewska, Edyta, Jan Hupka, Piotr Pieniazek, 2003, Investigation of oleophilic nature of straw sorbent conditioned in water, *Spill Science & Technology Bulletin* 8, 561-564.
- Ying, Fu and Zhang Fang (2006), Experimental Research on Heavy Metal Wastewater Treatment with Dipropyl Dithiophosphate, *Journal of Hazardous Materials* B137, 1636-1642.

Yu, Q., Zhuang, X., Yuan, Z., Wang, Q., Qi, W., Wang, W., Zhang Y., Xu J., Xu, H., 2009. Two-step liquid hot water pretreatment of *Eucalyptus grandis* to enhance sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose. *Biores. Technol.* doi:10.1016/j.biortech.2009.11.051.

Zhao, Y., Lu, W-J., Wang, H-T., 2009b. Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology. *Chem. Eng. J.* 150(2-3) 411-417.

Zhao, Y., Lu, W-J., Wang, H-T., Yang, J-L., 2009a. Fermentable hexose production from corn stalks and pine sawdust with combined supercritical and subcritical hydrothermal technology. *Biores. Technol.* 100(23) 5884-5889.

Zhuang, X., Yuan, Z., Ma, L., Wu C., Xu Mi., Xu J., Zhu S., Qi, W., 2009. Kinetic study of hydrolysis of xylan and agricultural wastes with hot liquid water. *Biotechnology Advances* 27(5) 578-582.

Zouboulis, A.I., A. Avranas, 2000, Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. *Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects* 172, 153-161.

Αμπατζόγλου, Ν., 1989, Προσομοίωση και Λειτουργία Αυλωτού Αντιδραστήρα για την Υδρόλυση Κυτταρίνης με Αραιό Οξύ, *Διδακτορική Διατριβή*, Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Βλυσίδης, Απόστολος 2006, Τεχνικές Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Καρβούνης, Σωτήρης, Δημήτριος Γεωργακέλλος, 2003, Διαχείριση του Περιβάλλοντος-Επιχειρήσεις και Βιώσιμη Ανάπτυξη, Εκδόσεις Σταμούλη.

Λέκκας, Θ., 2001, Περιβαλλοντική Μηχανική ΙΙ, Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων, Αθήνα.

Λοϊζίδου, Μαρία, 2006, Σημειώσεις, Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Μπατζιάς, Φραγκίσκος, 2006, Σχεδιασμός Συστημάτων Προστασίας Περιβάλλοντος, Σημειώσεις, Πανεπιστήμιο Πειραιώς.

http://en.wikipedia.org/wiki/Froth_flotation

http://www.kee.gr/perivallontiki/teacher8_3.html

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Διεργασίες προεπεξεργασίας.....	24
Σχήμα 2.2: Διεργασίες πρωτοβάθμιας επεξεργασίας	25
Σχήμα 2.3: Χημική και βιολογική οξείδωση υγρών αποβλήτων.....	27
Σχήμα 2.4: Τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων	29
Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση στήλης διαχωρισμού πετρελαιοειδών από υγρά απόβλητα με επίπλευση με αφρό. Πηγή: www.wikipedia.org	32
Σχήμα 3.1.: Ισόθερμες προσρόφησης.....	46
Γράφημα 6.1.1 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).	68
Γράφημα 6.1.2 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).	69
Γράφημα 6.1.3 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).....	71
Γράφημα 6.1.4 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).....	71
Γράφημα 6.1.5 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).....	73
Γράφημα 6.1.6 : Γραφική απεικόνιση του μέσου όρου λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).....	73
Γράφημα 6.1.7 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).	75
Γράφημα 6.1.8 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού στους (με αυτοϋδρόλυση 180°C).	75
Γράφημα 6.1.9 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).....	77
Γράφημα 6.1.10 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).....	77

Γράφημα 6.1.11 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).....	79
Γράφημα 6.1.12 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρελαίου) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).....	79
Γράφημα 6.1.13 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).	81
Γράφημα 6.1.14 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).	81
Γράφημα 6.1.15 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).....	83
Γράφημα 6.1.16 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).....	83
Γράφημα 6.1.17 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).	85
Γράφημα 6.1.18 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).....	85
Γράφημα 6.1.19 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).	87
Γράφημα 6.1.20 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).	87
Γράφημα 6.1.21 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).....	89
Γράφημα 6.1.22 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).....	89
Γράφημα 6.1.23 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).	91
Γράφημα 6.1.24 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου κριθαριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).....	91

Γράφημα 6.2.1 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).	93
Γράφημα 6.2.2 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).	93
Γράφημα 6.2.3 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).	95
Γράφημα 6.2.4 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).	95
Γράφημα 6.2.5 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).	97
Γράφημα 6.2.6 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 160°C).	97
Γράφημα 6.2.7 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).	99
Γράφημα 6.2.8 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).	100
Γράφημα 6.2.9 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).	102
Γράφημα 6.2.10 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).	103
Γράφημα 6.2.11 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).	105
Γράφημα 6.2.12 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).	106
Γράφημα 6.2.13 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).	108
Γράφημα 6.2.14 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).	108
Γράφημα 6.2.15 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).	110

Γράφημα 6.2.16 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).....	110
Γράφημα 6.2.17 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).....	112
Γράφημα 6.2.18 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 200°C).....	112
Γράφημα 6.2.19 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).....	114
Γράφημα 6.2.20 : Γραφική απεικόνιση της υδροφιλικότητας συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).....	114
Γράφημα 6.2.21 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).....	116
Γράφημα 6.2.22 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (ντήζελ) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).....	116
Γράφημα 6.2.23 : Γραφική απεικόνιση των μετρήσεων λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).....	118
Γράφημα 6.2.24 : Γραφική απεικόνιση της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του άχυρου σιταριού (με αυτοϋδρόλυση στους 240°C).....	118
Γράφημα 7.1.1 : Η υδροφιλικότητα του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.....	119
Γράφημα 7.1.2 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.....	120
Γράφημα 7.1.3 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240oC..	121
Γράφημα 7.1.4 : Ποσοστό αύξησης της λιποφιλικότητας (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του ποσοστού αύξησης της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200°C.....	121
Γράφημα 7.1.5 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.....	122

Γράφημα 7.1.6 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.....	123
Γράφημα 7.1.7 : Ποσοστό αύξησης της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του ποσοστού αύξησης της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200°C.	123
Γράφημα 7.1.8 : Η υδροφιλικότητα του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.....	125
Γράφημα 7.1.9 : Η υδροφιλικότητα του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.....	125
Γράφημα 7.1.10 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.....	126
Γράφημα 7.1.11 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.	127
Γράφημα 7.1.12 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.	127
Γράφημα 7.1.13 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.....	128
Γράφημα 7.1.14 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου κριθαριού συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.	129
Γράφημα 7.1.15 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του κριθαριού σιταριού συναρτήσει της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.	129
Γράφημα 7.1.16 : Η λιποφιλικότητα του άχυρου κριθαριού στο αργό πετρέλαιο συναρτήσει της λιποφιλικότητάς του στο ντήζελ.....	130
Γράφημα 7.2.1 : Η υδροφιλικότητα του άχυρου σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.....	131
Γράφημα 7.2.2 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.....	132
Γράφημα 7.2.3 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου σιταριού ως προς την υδροφιλικότητα για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C. ...	133

Γράφημα 7.2.4 : Ποσοστό αύξησης λιποφιλικότητας (ντήζελ) του άχυρου σιταριού ως προς το ποσοστό αύξησης της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200°C.	133
Γράφημα 7.2.5 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.....	134
Γράφημα 7.2.6 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού συναρτήσει της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200, 240°C.....	135
Γράφημα 7.2.7 : Ποσοστό αύξησης της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού συναρτήσει του ποσοστού αύξησης της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200°C.	135
Γράφημα 7.2.8 : Η υδροφιλικότητα του άχυρου σιταριού συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.....	136
Γράφημα 7.2.9 : Η υδροφιλικότητα του άχυρου σιταριού συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.....	137
Γράφημα 7.2.10 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου σιταριού συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.....	138
Γράφημα 7.2.11 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου σιταριού συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.	138
Γράφημα 7.2.12 : Η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου σιταριού συναρτήσει της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240oC.	139
Γράφημα 7.2.13 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240oC.....	140
Γράφημα 7.2.14 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.	140
Γράφημα 7.2.15 : Η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού συναρτήσει της υδροφιλικότητας για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.	141
Γράφημα 7.2.16 : Η λιποφιλικότητα του άχυρου σιταριού στο αργό πετρέλαιο συναρτήσει της λιποφιλικότητάς του στο ντήζελ.....	141

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Κατηγοριοποίηση τύπων ρύπανσης και μόλυνσης.	20
Πίνακας 3.1: Ο ενεργός άνθρακας και οι διάφορες χρήσεις του.	48
Πίνακας 6.1: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.....	67
Πίνακας 6.2 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.....	68
Πίνακας 6.3 : Καταγραφή των των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.	70
Πίνακας 6.4 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.....	70
Πίνακας 6.5 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C. ..	72
Πίνακας 6.6 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.....	72
Πίνακας 6.7 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.....	74
Πίνακας 6.8 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.....	74
Πίνακας 6.9 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.	76
Πίνακας 6.10 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.....	76
Πίνακας 6.11 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.	78
Πίνακας 6.12 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση (με αυτοϋδρόλυση στους 180°C).	78
Πίνακας 6.13 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.....	80
Πίνακας 6.14 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.....	80
Πίνακας 6.15: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.	82

Πίνακας 6.16 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.....	82
Πίνακας 6.17: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C. ...	84
Πίνακας 6.18 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.	84
Πίνακας 6.19: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.....	86
Πίνακας 6.20 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.....	86
Πίνακας 6.21: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.	88
Πίνακας 6.22 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.....	88
Πίνακας 6.23: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C. ...	90
Πίνακας 6.24 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου κριθαριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.	90
Πίνακας 6.25: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.....	92
Πίνακας 6.26 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.....	92
Πίνακας 6.27: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.	94
Πίνακας 6.28 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.....	94
Πίνακας 6.29: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C	96
Πίνακας 6.30 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.....	96
Πίνακας 6.31: Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.....	98
Πίνακας 6.32: Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.....	99

Πίνακας 6.33 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.	101
Πίνακας 6.34 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.....	102
Πίνακας 6.35 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C. ...	104
Πίνακας 6.36 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.....	105
Πίνακας 6.37 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.....	107
Πίνακας 6.38 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.....	107
Πίνακας 6.39 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.	109
Πίνακας 6.40 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.....	109
Πίνακας 6.41 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.	111
Πίνακας 6.42 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.....	111
Πίνακας 6.43 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός υδροφιλικότητας για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.....	113
Πίνακας 6.44 : Υπολογισμός της υδροφιλικότητας άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.....	113
Πίνακας 6.45 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.	115
Πίνακας 6.46 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (ντήζελ) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.....	115
Πίνακας 6.47 : Καταγραφή των μετρήσεων και προσδιορισμός λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C. .	117
Πίνακας 6.48 : Υπολογισμός της λιποφιλικότητας (αργό πετρέλαιο) άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.....	117