



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ



ΔΙΑΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων
Ειδίκευση: Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας &
Προστασίας Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Του Γκορίτσα Βασίλειου

«Συμβολή στη βελτιστοποίηση συνδυασμού
διεργασιών τριτοβάθμιας επεξεργασίας υγρών
αποβλήτων βαφείου κλωστοϋφαντουργίας.»

Τριμελής Επιτροπή:
Φ.Μπατζιάς, Καθηγητής
Δ.Σιδηράς, Επίκουρος Καθηγητής (Επιβλέπων)
Χ.Σιοντόρου, Λέκτορας

Αθήνα, Ιούνιος 2010.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του ΜΠΣ ‘Διαχείριση Συστημάτων Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος’ και αφορά την αξιοποίηση λιγνοκυτταρινούχου υλικού και την συμβολή αυτού στη τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων βαφείου κλωστοϋφαντουργίας

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους που συνεισέφεραν ουσιαστικά στην προσπάθεια μου. Πρώτα απ’ όλα, τον καθηγητή κ. Φραγκίσκο Μπατζιά που με εμπιστεύθηκε και μου προσέφερε τη δυνατότητα ενασχόλησης στο Εργαστήριο Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών καθώς και τον επίκουρο καθηγητή κ. Δημήτριο Σιδηρά ο οποίος μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα θέμα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος και γόνιμου προβληματισμού στον τομέα των εναλλακτικών μορφών ενέργειας και της αξιοποίησης βιομάζας. Με τις πολύτιμες συμβουλές τους και πάνω απ’ όλα με την υπομονή που έδειξαν, κατάφερα να ολοκληρώσω την παρούσα εργασία, ενώ επίσης δεν θα μπορούσα να παραλείψω και την κα. Χριστίνα Σιοντόρου για την αμέριστη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας. Τέλος, θεωρώ απαραίτητο να ευχαριστήσω κάποιους φίλους και συμφοιτητές, τον Κομνηνό Αρχοντόπουλο και τον Ανδρέα Κάνταρο για τη συνεργασία μας κατά τη χρήση του επιστημονικού εξοπλισμού του εργαστηρίου ΠΒΔ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες εμφανίζεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις τεχνολογίες των ανανεώσιμων πηγών υλικών και ενέργειας. Έμφαση δίνεται στην επεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων υλικών (άχυρα, ξύλο κλπ) με στόχο την αξιοποίηση των τριών βασικών συστατικών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, λιγνίνη). 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. Η αξιοποίηση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών όμως δεν περιορίζεται μόνο στη χρήση των παραπάνω τριών συστατικών. Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει και η ικανότητα τους ως προσροφητικά υλικά. Η αξιοποίηση και χρήση του γι αυτόν το λόγο θα πρέπει να εξεταστεί με βάση διάφορα τεχνοοικονομικά κριτήρια έτσι ώστε να αξιολογηθούν οι εκάστοτε συνθήκες υπό τις οποίες θα μπορούσε ένα λιγνοκυτταρινούχο υλικό να αντικαταστήσει κάποια ευρέως διαδεδομένα προσροφητικά μέσα όπως ο ενεργός άνθρακας, ως μια οικονομικότερη εναλλακτική λύση.

Ο σκοπός της επεξεργασίας των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων είναι η ασφαλής διάθεση τους σε κάποιον αποδέκτη χωρίς κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων ή την πρόκληση ρύπανσης στο φυσικό περιβάλλον. Η επεξεργασία αυτή επιτυγχάνεται με έναν συνδυασμό φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που απομακρύνει τα ανόργανα και οργανικά στερεά, διασπά την απομένουσα οργανική ουσία και τους παθογόνους μικροοργανισμούς.

Στην παρούσα διπλωματική εξετάζεται η αξιοποίηση λιγνοκυτταρινούχου υλικού και η συμβολή αυτού στη τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων βαφείου κλωστοϋφαντουργίας με προσρόφηση. Η φυσική διεργασία της προσρόφησης, στηρίζεται στο φαινόμενο κατά το οποίο ιόντα ή μόρια μιας ουσίας (συνήθως οργανικού ρύπου) που είναι διαλυμένα στο νερό συγκεντρώνονται στην επιφάνεια των σωματιδίων. Ο ρύπος που προσροφάται αποκαλείται adsorbate (προσροφούμενη ουσία) και η στερεά φάση πάνω στην οποία συγκεντρώνεται ο ρύπος αποκαλείται adsorbent (προσροφητής) και είναι στην συγκεκριμένη εργασία προκατεργασμένο λιγνοκυτταρινούχο υλικό.

Οι διεργασίες 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 είναι τάξεις μεγέθους

μεγαλύτερη από την εξωτερική ειδική επιφάνεια. 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 (χρωστικές, ελεύθερα κυανιούχα, κυανιούχα μετάλλων, ιόντα αμμωνίου, οργανικοί διαλύτες κλπ).

Ειδικότερα στο κεφάλαιο 1 γίνεται μια εισαγωγή στα συστήματα και τις μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Τα συστήματα επεξεργασίας χωρίζονται στα φυσικά συστήματα τα οποία εκμεταλλεύονται τα διάφορα φυσικά οικοσυστήματα που αναλαμβάνουν να αποικοδομήσουν το ρυπαντικό φορτίο ή ένα μέρος αυτού και τα συμβατικά συστήματα επεξεργασία που αποτελούν μια προσομοίωση των φυσικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στα φυσικά οικοσυστήματα.

Στο κεφάλαιο 2 αναπτύσσεται το εργοστάσιο των υφανσίμων, οι διάφορες διεργασίες, τα στάδια παραγωγής, οι πρώτες ύλες καθώς επίσης και η φύση των αποβλήτων που προέρχονται από αυτό.

Στο κεφάλαιο 3 γίνεται μια αναφορά στο φαινόμενο της προσρόφησης, τα είδη της προσρόφησης καθώς και στα διάφορα μαθηματικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την καλύτερη προσομοίωση του φαινομένου. Επίσης γίνεται αναφορά στις χρωστικές ουσίες και στα διάφορα προσροφητικά μέσα που είναι ευρέως διαδεδομένα και χρησιμοποιούνται στον οικιακό, βιομηχανικό και αγροτικό τομέα.

Στο κεφάλαιο 4 αναπτύσσεται η όξινη υδρόλυση και η χρήση της στη προκατεργασία διαφόρων λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Παρουσιάζονται επίσης τα διάφορα μαθηματικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί και έχουν ως στόχο, την όσο το δυνατόν καλύτερη προσομοίωση των διεργασιών, χημικών και μη που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της υδρόλυσης.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται περιληπτικά η πειραματική διαδικασία, τα υλικά, τα εργαστηριακά όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την προκατεργασία του λιγνοκυτταρινούχου υλικού και η μεθοδολογία των πειραμάτων της παρούσης εργασίας.

Στο κεφάλαιο 6 γίνεται η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της προκατεργασίας του λιγνοκυτταρινούχου υλικού των εργαστηριακών πειραμάτων και η μελέτη των διαφόρων παραμέτρων.

Στο κεφάλαιο 7 ακολουθεί ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας, τα συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από την παρούσα εργασία, καθώς επίσης και κάποιες προτάσεις που τυγχάνουν επιστημονικού ενδιαφέροντος για πιθανή μελλοντική έρευνα

Στο κεφάλαιο 8 παρουσιάζεται η σχετική βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για το θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΡΑΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	7
1.1. Φυσικά συστήματα επεξεργασίας.....	8
1.1.1. Αντικείμενα και Χαρακτηριστικά των Φυσικών Συστημάτων Επεξεργασίας	9
1.1.2. Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων και Μηχανισμοί Επεξεργασίας	13
1.2. Συμβατικά (μηχανικά) συστήματα επεξεργασίας.....	18
1.3. Μέθοδοι επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.....	20
1.3.1. Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας	20
1.3.2. Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας.....	26
1.4. Παράμετροι Ρυπαντικού Φορτίου Υγρών Αποβλήτων.....	31
1.5. Παράμετροι Ανόργανου Ρυπαντικού Φορτίου Υγρών Αποβλήτων	34
1.6. Νομοθεσία και κόστος διαχείρισης	35
1.7. Περιβαλλοντικοί όροι που πρέπει να τηρούνται.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΑΦΕΙΟΥ	39
2.1. Ο κλάδος της κλωστοϋφαντουργίας	39
2.2. Η Συμμετοχή της Βιομηχανίας των Υφανσίμων στη Ρύπανση του Περιβάλλοντος.....	40
2.3. Το Εργοστάσιο Υφανσίμων.....	43
2.3.1. Πρώτες Ύλες – Παραγωγική Διαδικασία.....	43
2.3.2. Χρώματα και Βοηθητικές Ύλες	49
2.4. Καταναλώσεις και Εκπομπές των Βαφείων – Φινιριστηρίων	52
2.4.1. Αέριες Εκπομπές.....	52
2.4.2. Κατανάλωση Νερού και Υγρά Απόβλητα.....	53
2.4.3. Στερεά Απόβλητα.....	56
2.4.4. Τοξικές και Επικίνδυνες Ουσίες	57
2.5. Χαρακτηριστικά των Αποβλήτων.....	58
2.6. Ρυπαντές και οι Επιπτώσεις τους στους Αποδέκτες.....	60
2.7. Μέθοδοι επεξεργασίας Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων Βαφείου.....	66
2.7.1. Προεπεξεργασία.....	69
2.7.2. Πρωτοβάθμια Επεξεργασία.....	71
2.7.3. Δευτεροβάθμια Επεξεργασία Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων	74
2.7.4. Τριτοβάθμια Επεξεργασία Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων.....	78
2.7.5. Προχωρημένες Μέθοδοι Επεξεργασίας	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΓΙΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΑΦΕΙΟΥ.....	80
3.1. Χαρακτηριστικά των αποβλήτων που περιέχουν χρωστικές ουσίες	80
3.2. Χαρακτηριστικά του αποδέκτη	81
3.3. Προσρόφηση.....	82
3.4. Είδη Προσρόφησης.....	84
3.5. Στάδια Προσρόφησης.....	85
3.6. Μαθηματικά μοντέλα του φαινομένου της Προσρόφησης	86
3.6.1. Ισόθερμες Προσρόφησης	86
3.6.2. Είδη Ισοθέρμων.....	91
3.6.3. Κινητική της Προσρόφησης.....	93
3.7. Τεχνικές προσρόφησης, είδη προσροφητικών μέσων και χρωστικές.....	97

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	102
4.1. Γενικά για την όξινη υδρόλυση	103
4.2. Υδρόλυση Κυτταρινούχων με Πυκνό Οξύ	105
4.3. Υδρόλυση Κυτταρινούχων με Αραιό Οξύ	108
4.4. Μηχανισμοί Όξινης Υδρόλυσης	113
4.4.1. Όξινη αποικοδόμηση γλυκοζιτικού δεσμού	113
4.4.2. Όξινη αποικοδόμηση σακχάρων	118
4.5. Κινητικά Μοντέλα Όξινης Υδρόλυσης	119
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	131
5.1. Εξοπλισμός και υλικά	131
5.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	131
5.2.1. Ελάττωση Μεγέθους	131
5.2.2. Αυτόκλειστο	131
5.2.3. Διήθηση – Έκπλυση	136
5.2.4. Ξήρανση	137
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	139
6.1. Αποτελέσματα προκατεργασίας πριονιδιού με αυτοϋδρόλυση	139
6.1.1. Αποτελέσματα προκατεργασίας πεύκου με αυτοϋδρόλυση	139
6.1.2. Αποτελέσματα προκατεργασίας οξιάς με αυτοϋδρόλυση	184
6.2. Συγκενρωτικά αποτελέσματα προκατεργασίας πριονιδιού	207
6.2.1. Συγκενρωτικά αποτελέσματα προκατεργασίας πεύκου με αυτοϋδρόλυση	207
6.2.2. Συγκενρωτικά αποτελέσματα προκατεργασίας οξιάς με αυτοϋδρόλυση	216
6.3. Αποτελέσματα από κινητικό μοντέλο υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών	225
6.4. Συγκενρωτικά Αποτελέσματα Προσρόφησης	236
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	241
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	243

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Ο αντικειμενικός σκοπός της επεξεργασίας των αστικών υγρών αποβλήτων είναι η ασφαλής διάθεση τους σε κάποιον αποδέκτη χωρίς κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων ή την πρόκληση ρύπανσης στο φυσικό περιβάλλον. Η επεξεργασία αυτή επιτυγχάνεται με έναν συνδυασμό φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που απομακρύνει τα ανόργανα και οργανικά στερεά, διασπά την απομένουσα οργανική ουσία σε απλά ανόργανα (θρεπτικά) άλατα και τέλος τους παθογόνους μικροοργανισμούς.

Η παραπάνω επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι δυνατό να επιτευχθεί με διαφορετικές τεχνολογίες, [Metcalf and Eddy Inc., 1991; Pescod M.B., 1992]. Η επικρατούσα τεχνολογία ήτοι ενεργού ιλύος, βιολογικών φίλτρων κλπ, εφαρμόζεται στις Συμβατικές Μονάδες Βιολογικού Καθαρισμού [Στάμου Α., 1995]. Η εναλλακτική τεχνολογία αφορά τα Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων όπως δεξαμενές σταθεροποίησης, τεχνητοί υγρότοποι, λεκάνες διήθησης κλπ. [Reed et al., 1995; Αγγελάκης Α.Ν. και Tchobanoglous G., 1995].

Στις συμβατικές μονάδες η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων γίνεται σε ειδικές διατάξεις (αντιδραστήρες) με την προσθήκη ενέργειας που επιταχύνουν την δράση μικροοργανισμών για την αποδόμηση του οργανικού φορτίου σε απλές ανόργανες ενώσεις. Συνήθως η επεξεργασία αυτή διαρκεί λίγες ώρες, η μείωση των παθογόνων γίνεται με χλωρίωση ή U.V. ακτινοβολία οι δε εγκαταστάσεις καταλαμβάνουν μικρή σχετικά έκταση.

Στα φυσικά συστήματα και ειδικότερα στις δεξαμενές σταθεροποίησης, η επεξεργασία διαρκεί αρκετές ημέρες (>30 ημέρες) και γίνεται με την βοήθεια της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας και την δράση μικροοργανισμών οι οποίοι διασπούν τις πολύπλοκες οργανικές ενώσεις των υγρών αποβλήτων σε απλά ανόργανα άλατα. Οι δεξαμενές σταθεροποίησης διακρίνονται σε αναερόβιες, επαμφοτερίζουσες και αερόβιες, ανάλογα με τις επικρατούσες στο εσωτερικό τους βιολογικές διεργασίες [U.S. EPA, 1983; Mara & Pearson, 1987]. Η οξυγόνωση των δεξαμενών επιτυγχάνεται είτε λόγω του κυματισμού είτε λόγω της έκλυσης οξυγόνου που παρατηρείται κατά την φωτοσυνθετική δράση του φυτοπλαγκτού που σχηματίζεται. Τέλος η μείωση του αριθμού των παθογόνων μικροοργανισμών εξασφαλίζεται από τον μεγάλο χρόνο παραμονής, την δράση της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας και την καθίζηση των παθογόνων μικροοργανισμών (κυρίως των σπορίων) στο πυθμένα της δεξαμενής.

Οι πρώτες αναφορές για τη σημασία των δεξαμενών σταθεροποίησης στην επεξεργασία υγρών αστικών αποβλήτων ανάγονται στη δεκαετία του 1940 [Green and Oswald, 1993]. Τα πρώτα συστήματα επεξεργασίας με δεξαμενές σταθεροποίησης αποτελούνταν, συνήθως, από μια επαμφοτερίζουσα δεξαμενή, σημαντικά μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες, βάθους 1-2m που δέχονταν ένα επιφανειακό ρυπαντικό φορτίο περίπου 50 kg BOD₅/ha.day, που ακολουθείται από δύο μικρότερες δεξαμενές ωρίμανσης συνολικής επιφάνειας ίσης με την πρώτη.

Σήμερα η χρήση των δεξαμενών σταθεροποίησης έχει επεκταθεί σε διάφορους τύπους υγρών αποβλήτων και ο σχεδιασμός τους έχει βελτιωθεί σημαντικά [Green and Oswald, 1993; Pearson, 1996; Pescod, 1996]. Βασική επιδίωξη των νέων σχεδιασμών είναι η μείωση των απαιτήσεων σε έκταση, η βελτίωση της ποιότητας των εκροών και η αποφυγή έστω και περιορισμένων δυσάρεστων οσμών.

Από τις τεχνικές βελτίωσης των τελευταίων ετών ιδιαίτερα σημαντικές είναι αυτές που αφορούν στη χρήση αναερόβιων δεξαμενών [Pescod, 1996], επανακυκλοφορία μέρους της εκροής στην πρώτη δεξαμενή [Shelef and Kanarek, 1995], χρήση ταμιευτήρων αποθήκευσης [Juanico and Shelef, 1994] και χρήση φίλτρων άμμου ή σκύρων μετά την τελευταία δεξαμενή ωρίμανσης [Middlebrooks, 1995].

1.1. Φυσικά συστήματα επεξεργασίας

Όπως είναι γνωστό, διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες συμβαίνουν στο φυσικό περιβάλλον με την αλληλεπίδραση του νερού, του εδάφους, της ατμόσφαιρας και φυτικών και ζωικών οργανισμών. Τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας σχεδιάζονται έτσι ώστε να χρησιμοποιούν τα πλεονεκτήματα τέτοιων φυσικών διεργασιών, στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Πολλές φορές οι διεργασίες που εμπλέκονται στα φυσικά συστήματα επεξεργασίας είναι οι ίδιες με αυτές που συμβαίνουν στα μηχανικά ή συμβατικά συστήματα επεξεργασίας, όπως είναι η καθίζηση, το φιλτράρισμα, η μεταφορά αερίων, η προσρόφηση, η ιοντική εναλλαγή, η χημική κατακρήμνιση, η χημική οξείδωση και αναγωγή και η βιολογική μετατροπή και αποδόμηση και άλλες, που είναι μοναδικές σε φυσικά συστήματα επεξεργασίας, όπως είναι η φωτοσύνθεση, η φωτοοξείδωση και η πρόσληψη από τα φυτά. Στα φυσικά συστήματα οι διεργασίες συντελούνται με ‘φυσικές’ ταχύτητες και τείνουν να διενεργούνται περισσότερες από μια συγχρόνως, σε ένα ‘οικοσυστηματικό αντιδραστήρα’, σε

αντίθεση με τα μηχανικά συστήματα στα οποία συμβαίνουν διαδοχικά και σε διαφορετικούς, σε σειρά αντιδραστήρες ή δεξαμενές, με επιταχυνόμενες ταχύτητες, ως αποτέλεσμα της εισρέουσας σε αυτές ενέργειας [Metcalf & Eddy, 1991].

Γενικά, φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ονομάζονται αυτά που η επεξεργασία του υγρού αποβλήτου διενεργείται με φυσικά μέσα και διεργασίες, όπως είναι οι φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες ή συνδυασμός τους, που συμβαίνουν στο περιβάλλον 'γήινοι σχηματισμοί - φυτό - υγρό απόβλητο [Αγγελάκης, 1989]. Τα φυσικά συστήματα κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες [Metcalf & Eddy, 1991]:

1. Αυτά που βασίζονται στο έδαφος ή τα γήινα συστήματα επεξεργασίας. Μετά την εφαρμογή προεπεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στην επιφάνεια του εδάφους, επιτυγχάνεται περαιτέρω επεξεργασία τους δια μέσου των φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών, που συμβαίνουν στο έδαφος και βαθύτερους γεωλογικούς σχηματισμούς. Τα υδραυλικά φορτία εφαρμογής των αποβλήτων πρέπει να είναι συμβατά με το δυναμικό του κάθε συστήματος. Οι κύριοι τύποι συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με εφαρμογή τους στο έδαφος και σε βαθύτερους γεωλογικούς σχηματισμούς είναι οι: α) βραδεία εφαρμογή β) ταχεία διήθηση, γ) επιφανειακή ροή και δ) συνδυασμένοι τύποι.
2. Τα συστήματα που βασίζονται στα υδροχαρή φυτά, όπως είναι οι φυσικοί και τεχνητοί υδροβιότοποι και τα συστήματα των επιπλεόντων υδροχαρών φυτών.

1.1.1. Αντικείμενα και Χαρακτηριστικά των Φυσικών Συστημάτων Επεξεργασίας

Παρακάτω γίνεται μια σύντομη περιγραφή και σύγκριση των φυσικών χαρακτηριστικών και των δυνατοτήτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, με διάφορους τύπους φυσικών συστημάτων. Όλοι οι τύποι φυσικών συστημάτων επεξεργασίας προϋποθέτουν προεπεξεργασία των χρησιμοποιούμενων υγρών αποβλήτων, με κάποια μηχανική και / ή συμβατική διεργασία. Η ελάχιστη προεπεξεργασία που συνιστάται είναι η εσχάρωση και / ή πρωτοβάθμια καθίζηση, με σκοπό την απομάκρυνση στερεών, που θα μπορούσαν να προξενήσουν προβλήματα στα δίκτυα διανομής ή να δημιουργήσουν ενοχλητικές συνθήκες στο περιβάλλοντα χώρο. Η ανάγκη για πιο υψηλού επιπέδου προεπεξεργασία εξαρτάται από τα αντικείμενα και τους σκοπούς του συστήματος και τους σχετικούς κανονισμούς που ισχύουν. Σημειώνεται ότι η ικανότητα όλων σχεδόν των φυσικών συστημάτων για

επεξεργασία υλούς υγρών αποβλήτων είναι περιορισμένη. Γι αυτό το λόγο τα συστήματα αυτά θα πρέπει να σχεδιάζονται, να κατασκευάζονται και να διαχειρίζονται με δεδομένη αυτή την υπόθεση.

Βραδεία Εφαρμογή

Η βραδεία εφαρμογή αποτελεί τον επικρατέστερο σήμερα τύπου φυσικού συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Αυτό, συνοπτικά, περιλαμβάνει την ελεγχόμενη εφαρμογή του προεπεξεργασμένου υγρού αποβλήτου σε έδαφος με φυτική βλάστηση, με σκοπό την περαιτέρω επεξεργασία του και την ικανοποίηση εξατμισοδιαπνευστικών αναγκών της φυτικής βλάστησης [Αγγελάκης, 1989]. Κάθε πιθανή επιφανειακή απορροή, συνήθως, συγκεντρώνεται και επανα-εφαρμόζεται στο σύστημα. Η επεξεργασία του αποβλήτου διενεργείται καθώς αυτό διηθείται στο έδαφος.

Ταχεία Διήθηση ή Εφαρμογή

Τα συστήματα αυτά ονομάζονται επίσης SAT (Soil-Aquifer-Treatment). Με τα συστήματα αυτά το υγρό απόβλητο, που έχει υποστεί προεπεξεργασία, εφαρμόζεται σε αβαθείς επιφανειακές λεκάνες διήθησης και επαναλαμβανόμενους κύκλους. Η εφαρμογή του αποβλήτου είναι δυνατή με εκτοξευτές υψηλής ταχύτητας. Συνήθως, σε τέτοιες περιπτώσεις δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη φυτικής βλάστησης πλην της περιπτώσεως όπου η εφαρμογή του αποβλήτου διενεργείται με εκτοξευτές. Επειδή σε τέτοια συστήματα τα φορτία και οι ταχύτητες εφαρμογής είναι σχετικά υψηλά, οι απώλειες με εξάτμιση είναι μικρές και γι' αυτό ο μεγαλύτερος όγκος του εφαρμοζόμενου αποβλήτου κατεισδύει στο έδαφος, όπου διενεργείται η περαιτέρω επεξεργασία του.

Επιφανειακή Ροή

Τα συστήματα επιφανειακής ροής βασίζονται στην εφαρμογή του προεπεξεργασμένου υγρού αποβλήτου κατά μήκος της υψηλότερης πλευράς μιας διαβαθμισμένης, κεκλιμένης επιφάνειας με φυτική βλάστηση, που επιτρέπει την ροή του σε όλη την έκταση της και τη συλλογή της επεξεργασμένης εκροής στο τέλος της κλίσης της. Συνήθως, τα συστήματα επιφανειακής ροής εφαρμόζονται σε θέσεις με εδάφη σχετικά αδιαπέρατα, αν και οι διεργασίες αυτών των έχουν εφαρμογή σε μια ποικιλία εδαφικών τύπων και κυρίως υδραυλικών αγωγιμοτήτων, επειδή η περατότητα του εδάφους σε τέτοια συστήματα μειώνεται σημαντικά με το χρόνο. Με αυτά τα συστήματα η εδαφική διήθηση του αποβλήτου

είναι περιορισμένη και αποτελεί μια μειωμένη υδραυλική δίοδο του αποβλήτου. Ο κύριος όγκος του εφαρμοζόμενου αποβλήτου συλλέγεται ως επιφανειακή απορροή.

Υγροβιότοποι

Οι υγροβιότοποι είναι τμήματα εδάφους κατακλυζόμενα με νερό συνήθως μικρού βάθους (<0,6 m), στα οποία αναπτύσσονται φυτά όπως είναι διάφορα είδη κύπερης (φυτά της οικογένειας Cyperaceae, κυρίως του γένους Carex spp.), καλάμια (φυτά του γένους Phragmites, κυρίως του είδους P. Communis), είδη βούρλων (φυτά του γένους Scirpus) και άλλα όπως είναι είδη ψαθίου και αφράτου (φυτά του γένους Typha). Η φυτική βλάστηση προσφέρει το βασικό υπόστρωμα ανάπτυξης βακτηριακών μεμβρανών, βοηθά στο φιλτράρισμα και την προσρόφηση συστατικών του αποβλήτου, μεταφέρει οξυγόνο στη μάζα νερού και περιορίζει την ανάπτυξη αλγών με τον έλεγχο της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας. Στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο οι τεχνητοί, όσο και οι φυσικοί υγροβιότοποι. Οι φυσικοί όμως υγροβιότοποι έχουν περιορισμένη χρήση στην αποδοχή και /ή περαιτέρω επεξεργασία εκροών δευτεροβάθμιας ή ακόμα προωθημένης επεξεργασίας.

Φυσικοί Υγροβιότοποι

Από μια κανονιστική άποψη οι φυσικοί υγροβιότοποι μπορούν να θεωρηθούν ως υδατικοί αποδέκτες. Έτσι, στις περισσότερες περιπτώσεις, που οι φυσικοί υγροβιότοποι δέχονται εκροές δευτεροβάθμιας ή προωθημένης επεξεργασίας, πληρούν κανονιστικές απαιτήσεις. Επιπλέον, το κύριο αντικείμενο χρησιμοποίησης φυσικών υγροβιότοπων, ως αποδεκτών εκροών επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, είναι η ενίσχυση προϋπάρχοντος εθίμου. Τροποποιήσεις σε υπάρχοντες υγροβιότοπους με σκοπό τη βελτίωση των συνθηκών επεξεργασίας πρέπει γενικά να αποφεύγονται, γιατί μπορεί να προξενήσουν πρόβλημα στο φυσικό οικοσύστημα.

Τεχνητοί Υγροβιότοποι

Οι τεχνητοί υγροβιότοποι έχουν όλες τις δυνατότητες των φυσικών υγροβιότοπων, αλλά χωρίς περιορισμούς, που αφορούν τη διάθεση εκροών σε φυσικά οικοσυστήματα. Για την περαιτέρω επεξεργασία προεπεξεργασμένων υγρών αποβλήτων με συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί δυο τύποι: α) Αυτά της ελεύθερης επιφάνειας (FWS) και β) τα υποεπιφανειακής ροής (SFS). Τα FWS συστήματα αποτελούνται, συνήθως, από παράλληλες λεκάνες, κανάλια ή τάφρους με αδιαπέρατους πυθμένες, με

αναφερόμενη φυτική βλάστηση και μικρό βάθος νερού (0,1-0,6m). Σε τέτοια συστήματα εφαρμόζονται συνεχώς προεπεξεργασμένα υγρά απόβλητα και η περαιτέρω επεξεργασία τους διενεργείται, καθώς η εφαρμοσμένη εκροή του ρέει με μικρή ταχύτητα δια μέσου των στελεχών και ριζωμάτων της υφιστάμενης φυτικής βλάστησης και του υφιστάμενου υποστρώματος. Επίσης, τα συστήματα αυτά μπορούν να σχεδιάζονται με σκοπό τη δημιουργία νέων εθίμων και ευαισθητοποίηση της κοινής γνώμης για την αποδοχή υγροβιότοπων ή ενίσχυση υφιστάμενων φυσικών υγροβιότοπων. Σε τέτοιες περιπτώσεις, αναπτύσσεται ένας συνδυασμός υδατικών επιφανειών, με βλάστηση και ανοικτών και μικρών νησίδων με την κατάλληλη βλάστηση και ενίσχυση της ροής του νερού με αναζωογόνηση των υφιστάμενων εθίμων. Ανάλογα, τα συστήματα τύπου SFS σχεδιάζονται με σκοπό την επίτευξη δευτεροβάθμιας ή προωθημένης επεξεργασίας. Αυτά τα συστήματα ονομάζονται επίσης συστήματα 'ριζόσφαιρας' ή 'φίλτρων εδάφους - καλαμιών' και αναπτύσσονται, μέσα σε καλάμια ή τάφρους με σχετικά στεγανούς πυθμένες που περιέχουν άμμο ή άλλα γήινα μέσα υποστήριξης της αναπτυσσόμενης (επιφανειακά) φυτικής βλάστησης.

Συστήματα Επιπλέοντων Υδροχαρών Φυτών

Τα συστήματα επιπλέοντων υδροχαρών φυτών μοιάζουν στη βασική σύλληψη τους με αυτά των υγροβιότοπων ελευθέρως επιφάνειας με τη διαφορά ότι τα χρησιμοποιούμενα φυτά είναι επιπλέοντα είδη, όπως είναι ο υάκινθος του νερού (*Eichhornia crassipes*) και διάφορα είδη της οικογενείας Lemnaceae. Σ' αυτά τα συστήματα το βάθος του νερού είναι συνήθως μεγαλύτερο από αυτό των συστημάτων των τεχνητών υγροβιότοπων (FWS) και συνήθως κυμαίνεται από 0,5 έως 1,8m. Επίσης σ' αυτά τα συστήματα εφαρμόζεται συνήθως συμπληρωματικός αερισμός για την αύξηση της ικανότητας επεξεργασίας και τη διατήρηση αεροβίων συνθηκών και βιολογικού ελέγχου της ανάπτυξης κουνουπιών. Τέτοια επιπλέοντα υδροχαρή φυτά έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αλγών από εκροές λιμνών σταθεροποίησης. Τα συνήθη υδραυλικά φορτία και η ειδική έκταση των συστημάτων επεξεργασίας με επιπλέοντα υδροχαρή φυτά είναι ισοδύναμα των αντίστοιχων συστημάτων τεχνητών υγροβιότοπων.

Υδατοκαλλιέργεια

Υδατοκαλλιέργεια είναι η ανάπτυξη ψαριών και άλλων υδροβίων οργανισμών σε εκροές υγρών αποβλήτων για την παραγωγή πηγών φυτικών τροφών και κυρίως βιομάζας. Σε διάφορες χώρες, τα υγρά απόβλητα έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλαπλές περιπτώσεις υδατοκαλλιεργειών. Στις περισσότερες, όμως, περιπτώσεις το κύριο αντικείμενο τέτοιων

συστημάτων ήταν η παραγωγή βιομάζας και η επεξεργασία υγρού αποβλήτου αποτελούσε επιμέρους ή δευτερεύοντα σκοπό. Η επιτυγχανόμενη με τέτοια συστήματα επεξεργασία οφείλεται εξ ολοκλήρου στα βακτήρια, που αναπτύσσονται και εγκαθίστανται στα επιπλέοντα υδροχαρή φυτά [Reed et all, 1988]. Γενικά ο συνδυασμός της υδατοκαλλιέργειας και της επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου, ως μιας ενιαίας λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος, απαιτεί περαιτέρω έρευνα. Ιδιαίτερα, θα πρέπει να καθορισθεί η επικινδυνότητα για τη δημόσια υγεία, που μπορεί να οφείλεται στους υδρόβιους οργανισμούς που αναπτύσσονται σε τέτοια συστήματα.

1.1.2. Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων και Μηχανισμοί Επεξεργασίας

Τα υγρά απόβλητα περιέχουν ανόργανη και οργανική ύλη σε μορφή αιωρούμενων στερεών και σε διάλυση. Η ποιότητα τους, ή όπως ονομάζεται διαφορετικά στην Περιβαλλοντική Μηχανική, το ρυπαντικό φορτίο, χαρακτηρίζεται από μια σειρά παραμέτρων που αναφέρονται στις οργανικές ουσίες, βιοαποικοδομήσιμες και μη, στα αιωρούμενα στερεά, στα ολικά στερεά, στις τοξικές για ζώντες οργανισμούς χημικές ενώσεις, οργανικές και ανόργανες (κυρίως βαρέα μέταλλα), στο άζωτο και το φώσφορο.

Αιωρούμενα Στερεά

Στα συστήματα που χαρακτηρίζονται από ροή της εφαρμοζόμενης εκροής στην εδαφική επιφάνεια, όπως σε αυτά της επιφανειακής ροής, των υδροβιότοπων και των υδροχαρών φυτών, τα αιωρούμενα στερεά, απομακρύνονται μερικώς με καθίζηση, που ευνοείται από τις επικρατούσες μικρές ταχύτητες ροής και το μικρό βάθος νερού και μερικώς με φιλτράρισμα διαμέσου του εδαφικού βιολογικού φίλτρου και φυσικά της φυτικής βλάστησης. Συμπληρωματική απομάκρυνση στερεών συντελείται στην εδαφική διεπιφάνεια. Αντίθετα, στα συστήματα που χαρακτηρίζονται από ροή της εφαρμοζόμενης εκροής υποεπιφανειακά, όπως είναι η βραδεία εφαρμογή, η ταχεία διήθηση και οι υδροβιότοποι τύπου SFS, τα αιωρούμενα στερεά απομακρύνονται κυρίως με φιλτράρισμα τους στο έδαφος ή στο υπέδαφος ή σε βαθύτερους γεωλογικούς σχηματισμούς. Σε μερικές περιπτώσεις, όμως, όπως στα συστήματα ταχείας διήθησης, η καθίζηση στη διάρκεια εφαρμογής του αποβλήτου μπορεί να είναι σημαντική διεργασία απομάκρυνσης.

Οργανικό Φορτίο

Η αποδομούμενη οργανική ουσία, διαλυμένη ή σε αιώρηση που αποτελεί συστατικό των υγρών αποβλήτων, απομακρύνεται με τη διεργασία της βιολογικής αποδόμησης. Οι μικροοργανισμοί, που διενεργούν βιολογική αποδόμηση, αναπτύσσονται υπό τη μορφή λεπτών μεμβρανών ή γλοιωδών εκκρίσεων τους στις επιφάνειες των εδαφικών σωματιδίων, της φυτικής βλάστησης ή των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων και προϋποθέτουν την επικράτηση ακόρεστων συνθηκών. Γενικά, τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας σχεδιάζονται και λειτουργούν συνήθως υπό αερόβιες συνθήκες, με σκοπό να προάγεται η αποδόμηση με αερόβιους μικροοργανισμούς, που είναι πιο ταχεία και πιο πλήρης διεργασία, σε σύγκριση με την αναερόβια αποδόμηση. Έτσι περιορίζεται, επίσης, το δυναμικό ανεπιθύμητων οσμών, που προξενεί η αναερόβια αποδόμηση. Μια εξαίρεση, βέβαια, στην επικράτηση αερόβιων συνθηκών αποτελούν τα συστήματα που σχεδιάζονται με σκοπό τη μεγιστοποίηση της απομάκρυνσης του αζώτου με απονιτροποίηση. Σε τέτοια συστήματα θα πρέπει να ευνοούνται περιοδικά και τοπικά ανοξικές συνθήκες, με σκοπό την επιτάχυνση της διεργασίας της απονιτροποίησης. Η ικανότητα των φυσικών συστημάτων για αερόβια αποδόμηση οργανικής ουσίας περιορίζεται, όταν το οξυγόνο προέρχεται κατευθείαν από την ατμόσφαιρα. Γι' αυτό τα συστήματα αυτά πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε η ταχύτητα εφαρμογής του φορτίου BOD να είναι μικρότερη από την εκτιμώμενη ταχύτητα μεταφοράς οξυγόνου προς το σύστημα.

Οργανικό Άζωτο

Το οργανικό άζωτο, που περιέχεται στα αιωρούμενα στερεά των υγρών αποβλήτων, απομακρύνεται όπως προαναφέρεται σε μεγάλο ποσοστό με καθίζηση και φιλτράρισμα. Επίσης, το οργανικό άζωτο, υπό τη μορφή στερεών συστατικών του αποβλήτου, που συνήθως περιέχεται σε πολύπλοκες, μεγαλομοριακές οργανικές ενώσεις, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιγνίνη, μπορεί να ενσωματώνεται κατευθείαν στην οργανική μάζα ή το χούμο του εδάφους. Ένα ποσοστό του οργανικού αζώτου υδρολύεται σε διαλυτά αμινοξέα και μπορεί να υποστεί περαιτέρω διάσπαση κατά την οποία ελευθερώνεται ιονισμένο αμμώνιο (NH_4^+).

Αμμωνιακό Άζωτο

Το αμμωνιακό άζωτο μπορεί να ακολουθεί διάφορες δίοδους απομάκρυνσής του στα φυσικά συστήματα επεξεργασίας. Διαλυμένη αμμωνία μπορεί να απομακρυνθεί με εξάχνωση της, ως αέριος αμμωνία κατευθείαν στην ατμόσφαιρα. Το ποσοστό απομάκρυνσης με αυτή τη δίοδο

είναι σχετικά μικρό (<10%), εκτός από την περίπτωση που χρησιμοποιούνται δεξαμενές σταθεροποίησης, όπου επικρατούν συνθήκες μακρού χρόνου κράτησης και υψηλού pH, που είναι ευνοϊκές για εξάχνωση της αμμωνίας. Το μεγαλύτερο ποσοστό του εισερχόμενου και /ή παραγόμενου, σε ένα φυσικό σύστημα, αμμωνίου προσροφάται προσωρινά δια μέσου αντιδράσεων εναλλαγής ιόντων σε εδαφικά οργανικά και αργιλικά σωματίδια. Το προσροφημένο αμμώνιο είναι διαθέσιμο για πρόσληψη του από τα φυτά και /ή μικροοργανισμούς ή για μετατροπή του σε νιτρικό άζωτο, δια μέσου της βιολογικής νιτροποίησης.

Νιτρικό Άζωτο

Το νιτρικό άζωτο φέρει αρνητικό φορτίο, δεν συγκρατείται με αντιδράσεις εναλλαγής και συνήθως παραμένει σε διάλυση και μεταφέρεται με τη ροή του νερού. Έτσι, όταν το νιτρικό άζωτο δεν απομακρύνεται με πρόσληψη του από τα φυτά ή απονιτροποίηση του, καταλήγει στους υπόγειους υδροφορείς. Σε συστήματα, με σημαντική κατείδυση νερού, όπως αυτά της βραδείας εφαρμογής, της ταχείας διήθησης και της διάθεσης εφαρμογής ιλύος, η μεταφορά νιτρικού αζώτου με το νερό κατείδυσης, μπορεί να καταστεί επικίνδυνη για τη δημόσια υγεία. Όπως έχει προαναφερθεί, το νιτρικό άζωτο προσλαμβάνεται από τα φυτά, αλλά η απομάκρυνση του με αυτή την διεργασία συμβαίνει μόνο στην περιοχή ανάπτυξης των ριζών και την περίοδο ενεργού φυτικής βλάστησης. Αντίθετα, όταν η φυτική βλάστηση παραμένει στο σύστημα, το άζωτο που περιέχεται σε αυτήν επανεισάγεται στο σύστημα κυρίως ως οργανικό άζωτο. Ο κύριος διεργασιακός μηχανισμός απομάκρυνσης αζώτου από τα συστήματα βραδείας εφαρμογής είναι η πρόσληψη και η περιοδική συγκομιδή και απομάκρυνση της φυτικής βλάστησης.

Βιολογική Απονιτροποίηση

Το νιτρικό άζωτο απομακρύνεται, επίσης από τα φυσικά συστήματα με τη διεργασία της βιολογικής απονιτροποίησης και στη συνέχεια τη διάχυση του στην ατμόσφαιρα, κυρίως ως οξειδίου του αζώτου ή ελεύθερου αζώτου. Επίσης, είναι δυνατή η διάλυση αερίων ειδών αζώτου στο εδαφικό νερό [Angelakis et al, 1989]. Η βιολογική απονιτροποίηση αποτελεί τον κύριο διεργασιακό μηχανισμό απομάκρυνσης αζώτου με τα συστήματα ταχείας διήθησης, επιφανειακής ροής και υδροχαρών φυτών. Η απονιτροποίηση διενεργείται με επαμφοτερίζοντα βακτήρια υπό ανοξικές συνθήκες. Γι' αυτήν τη διεργασία δεν είναι απαραίτητο να επικρατούν ανοξικές συνθήκες σε ολόκληρο το σύστημα. Έτσι, απονιτροποίηση είναι δυνατόν να συμβαίνει σε ανοξικές μικροπεριοχές, παρακείμενες σε

ευρύτερες αερόβιες περιοχές [Rolston et al, 1976]. Για μεγιστοποίηση, όμως, της απονιτροποίησης θα πρέπει να βελτιστοποιούνται οι απαιτούμενες συνθήκες γι' αυτήν τη διεργασία. Για την ολοκλήρωση της βιολογικής απονιτροποίησης, εντός ανοξικών συνθηκών, απαιτείται μια αυξημένη αναλογία άνθρακα / αζώτου. Μια αναλογία άνθρακα / αζώτου τουλάχιστον 2:1 είναι απαραίτητη για την ολοκλήρωση της διεργασίας απονιτροποίησης [Smith et al, 1988].

Φώσφορος

Ο φώσφορος στο έδαφος βρίσκεται συνήθως υπό τη μορφή ορθοφωσφορικών αλάτων, που μπορούν να προσροφούνται από αργιλικά και ορισμένα οργανικά εδαφικά σωματίδια και να μεταφέρεται στη στερεά εδαφική μάζα. Οι κύριοι διεργασιακοί μηχανισμοί απομάκρυνσης του φωσφόρου σε φυσικά συστήματα επεξεργασίας είναι η χημική κατακρήμνιση και η προσρόφηση. Μικρότερες ποσότητες φωσφόρου είναι δυνατόν να απομακρυνθούν με πρόσληψη του από τα φυτά. Χημική κατακρήμνιση φωσφόρου με ασβέστιο (σε ουδέτερο προς αλκαλικό pH) και σίδηρο ή αλουμίνιο (σε όξινο pH) μπορεί να επιτυγχάνεται σε μικρότερες ποσότητες. Γενικά, η χημική κατακρήμνιση θεωρείται μια σημαντική διεργασία απομάκρυνσης του φωσφόρου. Η προσρόφηση του φωσφόρου είναι σχετικά ισχυρή και ανθίσταται στη μεταφορά του με τη ροή του νερού κατείσδυσης. Παρόλο που το δυναμικό προσρόφησης του φωσφόρου είναι πεπερασμένο, αυτό θεωρείται σχετικά υψηλό ακόμη και σε αμμώδη εδάφη. Έτσι, σε ένα έργο ταχείας εφαρμογής ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων, στο Calumet του Michigan, μετά από 88 έτη λειτουργίας του, η συγκέντρωση του φωσφόρου στον υποκείμενο υπόγειο υδροφόρο παραμένει σε χαμηλά επίπεδα, 0,1 έως 0,4 mg/L [Uiga and Shedden, 1976]. Η μακροχρόνια, όμως εφαρμογή δημιουργεί αύξηση του διαλυμένου φωσφόρου στο επιφανειακό έδαφος (0,3m), που οφείλεται στην επικράτηση κορεσμένων συνθηκών στη ζώνη προσρόφησης. Ο επιταχυνόμενος βαθμός απομάκρυνσης φωσφόρου, με ένα φυσικό σύστημα επεξεργασίας, εξαρτάται από τον αντίστοιχο βαθμό επαφής του αποβλήτου με τη στερεά μάζα του εδάφους. Έτσι τα συστήματα που χαρακτηρίζονται από ροή του εφαρμοζόμενου υγρού αποβλήτου στην επιφάνεια του εδάφους, όπως αυτά της επιφανειακής ροής και των υδροχαρών φυτών, έχουν περιορισμένο δυναμικό απομάκρυνσης φωσφόρου.

Ίχνη Ανόργανων Στοιχείων

Η απομάκρυνση των ανοργάνων στοιχείων, κυρίως των μετάλλων, διενεργείται με προσρόφηση (ένας όρος που περιλαμβάνει προσρόφηση και χημική κατακρήμνιση) και σε

μικρότερο βαθμό με πρόσληψη τους από τις ρίζες των φυτών. Γενικά, τα μέταλλα παραμένουν στο έδαφος ή στα ιζήματα των συστημάτων υδροχαρών φυτών. Το δυναμικό κατακρήμνισης μετάλλων στα περισσότερα εδάφη και στα διάφορα ιζήματα είναι γενικά υψηλό, ιδιαίτερα υπό συνθήκες με pH μεγαλύτερο του 6. Αντίθετα, υπό αναερόβιες συνθήκες και pH μικρότερο του 6, ορισμένα μέταλλα είναι περισσότερο διαλυτά και μπορούν να απελευθερώνονται στην εδαφική διάλυση. Η απομάκρυνση μετάλλων στα διάφορα φυσικά συστήματα ποικίλει και εξαρτάται από τη συγκέντρωση τους στην εφαρμοζόμενη εκροή και τις τοπικές συνθήκες. Τα ποσοστά απομάκρυνσης τους κυμαίνονται από 80-95%. Μικρότερα ποσοστά επιτυγχάνονται με συστήματα υδροβιότοπων τύπου FWS και επιπλέοντων υδροχαρών φυτών, που οφείλονται στην περιορισμένη επαφή του αποβλήτου με το έδαφος και τα ιζήματα και τις αναερόβιες συνθήκες, που συνήθως επικρατούν σε αυτά.

Ίχνη Οργανικών

Ίχνη οργανικών ουσιών απομακρύνονται από τα υγρά απόβλητα, που εφαρμόζονται σε φυσικά συστήματα επεξεργασίας, με τις διεργασίες της εξάχνωσης, της προσρόφησης, και των βιολογικών ή φωτοχημικών διασπάσεων. Γενικά, τα φυσικά συστήματα είναι ικανά για απομάκρυνση μεγάλων ποσοστών οργανικών ουσιών σε ίχνη. Τα διαθέσιμα, όμως, δεδομένα είναι περιορισμένα για πρόβλεψη της αποτελεσματικότητας της απομάκρυνσης επί μέρους ουσιών.

Μικροοργανισμοί

Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των βακτηρίων και παρασίτων, όπως πρωτόζωα και έλμινθοι, που είναι συνήθη στα περισσότερα φυσικά συστήματα επεξεργασίας, περιλαμβάνουν καθίζηση, προσρόφηση, ακτινοβολία, ξήρανση, εμπλοκή, ανταγωνιστικές επιδράσεις, φυσική φθορά και γενικά έκθεση τους σε διάφορες αντίξοες περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι ιοί απομακρύνονται μόνο με φυσική φθορά και καταστροφή τους. Σε συστήματα βραδείας εφαρμογής και ταχείας διήθησης, που χαρακτηρίζονται από ροή του υγρού αποβλήτου δια μέσου του εδαφικού προφίλ, η απομάκρυνση των μικροοργανισμών θεωρείται σχεδόν πλήρης. Σε αμμοπηλώδη έως αργιλοπηλώδη εδάφη, που συνήθως χρησιμοποιούνται σε συστήματα βραδείας εφαρμογής, πλήρης απομάκρυνση μικροοργανισμών επιτυγχάνεται κατά τη μεταφορά της εκροής του εφαρμοζόμενου αποβλήτου σε βάθος τουλάχιστον 1,5m. Μεγαλύτερες αποστάσεις μεταφοράς απαιτούνται για υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης με τα συστήματα ταχείας διήθησης, στα οποία η απόσταση μεταφοράς εξαρτάται, κυρίως, από το υδραυλικό φορτίο μεταφοράς και την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους [US. EPA,

1981a]. Στους υπόλοιπους τύπους φυσικών συστημάτων επεξεργασίας παρατηρούνται διαφοροποιούμενα ποσοστά απομάκρυνσης μικροοργανισμών, αλλά γενικά όχι σε τέτοιο βαθμό που να μην απαιτείται συμπληρωματική απολύμανση των λαμβανόμενων από αυτά τελικών εκροών, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που επιδιώκεται η επαναχρησιμοποίηση τους.

1.2. Συμβατικά (μηχανικά) συστήματα επεξεργασίας

Τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων όπως προαναφέρθηκε στη εισαγωγή δεν διαφέρουν υπερβολικά στο τρόπο λειτουργίας και δράσης από τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας. Ουσιαστικά αποτελούν μια προσομοίωση των φυσικών διεργασιών επεξεργασίας που λαμβάνουν χώρα στα φυσικά οικοσυστήματα. Αποτελούνται από αντιδραστήρες σε μια συγκεκριμένη διάταξη, οι οποίοι αντιδραστήρες αναλαμβάνουν να τελέσουν μια ξεχωριστή διεργασία από το σύνολο των διεργασιών που απαρτίζουν ένα σύστημα επεξεργασίας, ή να επιτύχουν ένα συγκεκριμένο βαθμό επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Ο βαθμός επεξεργασίας, τόσο ποσοτικός, όσο και ποιοτικός, χωρίζεται εμπειρικά σε 3 μεγάλες κατηγορίες. Συνοπτικά, οι κατηγορίες αυτές είναι οι εξής:

Πρωτοβάθμια επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

Η πρωτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί ένα στάδιο προεπεξεργασίας και στοχεύει στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και επιπλεόντων υλικών, κυρίως μεσαίου και μεγάλου διαμετρήματος. Περιλαμβάνει διεργασίες εσχάρωσης, εξάμμωσης, κοσκινίσματος, λιποσυλλογής, πρωτοβάθμιας καθίζησης υποβοηθούμενης με χημικά ή μη μέσα, επίπλευσης διαλυμένου αέρα κ.α. Ο πρωταρχικός στόχος της είναι η απομάκρυνση των στερεών από τον κύριο όγκο των υγρών αποβλήτων σαν ένα πρώτο στάδιο καθαρισμού, ενώ παράλληλα βοηθά στην αποφυγή επιπλοκών στα επόμενα στάδια επεξεργασίας. Κάποια στοιχεία – υλικά μεγάλου διαμετρήματος που εμπεριέχονται στα υγρά απόβλητα ενδέχεται να προξενήσουν προβλήματα στους επακόλουθους αντιδραστήρες.

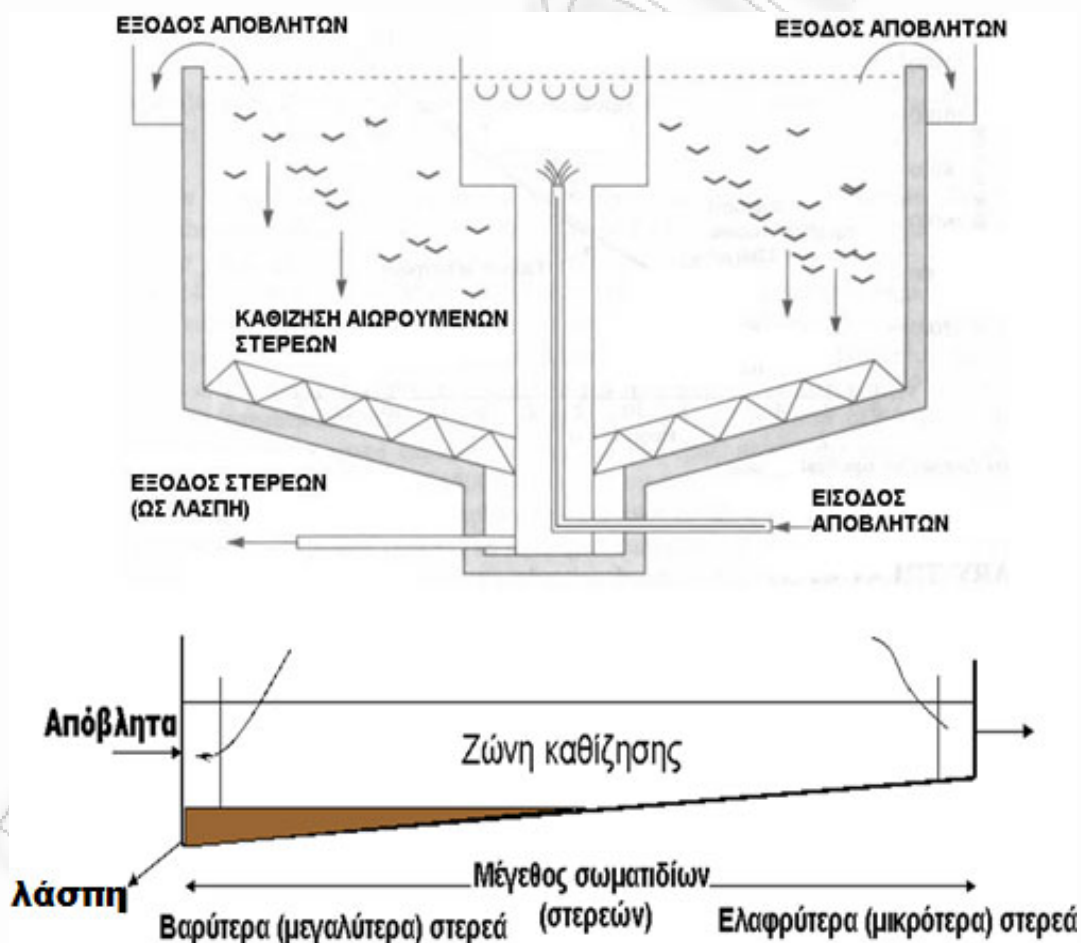
Δευτεροβάθμια επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί το αμέσως επόμενο στάδιο επεξεργασίας και στοχεύει στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και στοιχείων ευτροφισμού όπως το άζωτο και ο φώσφορος, με βιολογικές διεργασίες. Αυτές οι διεργασίες

περιλαμβάνουν βιολογικούς αντιδραστήρες, αερόβιους και αναερόβιους, συνεχούς ή διαλείπουσας λειτουργίας (sequencing batch reactors), αιωρούμενης ή προσαρτημένης ανάπτυξης βιομάζας καθώς και εξειδικευμένους βιολογικούς αντιδραστήρες μεμβρανών (membrane biological reactors).

Τριτοβάθμια επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

Η τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί το τελικό στάδιο επεξεργασίας και αποσκοπεί στην ανάκτηση νερού υψηλής ποιότητας με την εφαρμογή των καταλλήλων διεργασιών όπως η διύλιση για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και η αντίστροφη όσμωση ή και η εξάτμιση για την απομάκρυνση διαλυτών σε ειδικά υγρά απόβλητα.



Σχήμα 1.1: Τυπικές δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης (κυκλική και ορθογωνική)

[www.kee.gr/perivallontiki/]

1.3. Μέθοδοι επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

Σε κάθε μια από τις παραπάνω κατηγορίες επιτυγχάνεται και ένας συγκεκριμένος βαθμός επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, τόσο σε ποσοτικό όσο και σε ποιοτικό επίπεδο. Επίσης στα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, διενεργούνται ένα σύνολο φυσικών και /ή χημικών διεργασιών, που μεταφράζονται σε ένα σύνολο διαφορετικών μεθόδων επεξεργασίας. Οι σήμερα διαθέσιμες μέθοδοι με δυναμικό εφαρμογής στις εγκαταστάσεις του κλάδου της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι οι ακόλουθες :

1.3.1. Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας

Εξισορρόπηση

Εφαρμόζεται κατά προτεραιότητα σε ΧΥΤΑ, όπου ο ρυθμός παραγωγής των στραγγισμάτων μεταβάλλεται, λόγω της άμεσης συνάρτησης του με την βροχόπτωση, τις επιφανειακές απορροές, την περιεχόμενη υγρασία. Με δεδομένο ότι το σύνολο σχεδόν των μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δεν μπορεί να ανταποκριθεί σε ακραίες και απότομες αλλαγές, η εξισορρόπηση των πρωτογενών εκροών συνιστάται ιδιαίτερα, πριν την εισαγωγή τους για κύρια επεξεργασία. Για την εξίσωση του φορτίου - παροχής των στραγγισμάτων, χρησιμοποιούνται δεξαμενές προσωρινής αποθήκευσης με χωρητικότητα που επαρκεί για την απορρόφηση των αιχμών παραγωγής των στραγγισμάτων. Η εξισορρόπηση του υδραυλικού (και ρυπαντικού) φορτίου έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης και την αξιοπιστία των κυρίως συστημάτων επεξεργασίας καθώς και οικονομία στο μέγεθος των μονάδων.

Εξουδετέρωση

Το pH διαφέρει ανάλογα με την φάση αποδόμησης των αποβλήτων. Η ουδετεροποίηση των αποβλήτων με την προσθήκη βάσεων ή οξέων, αντιμετωπίζει τις ακραίες τιμές του και ρυθμίζει το pH στο επιθυμητό σημείο, ανάλογα με την μέθοδο της κυρίως επεξεργασίας που ακολουθεί.

Θρόμβωση – Κροκίδωση

Περιλαμβάνει την προσθήκη αντιδραστηρίων στο απόβλητο η οποία ακολουθείται από ταχεία μείξη και παραμονή σε δεξαμενή ηρεμίας για τον διαχωρισμό των φάσεων, ενώ μπορεί να

χρησιμοποιηθεί πριν ή μετά από άλλες μεθόδους. Συμβάλλει στην μείωση των αιωρούμενων στερεών, των βαρέων μετάλλων, της θολερότητας, του χρώματος και του οργανικού φορτίου. Η χρήση της αυξάνει την απόδοση συστημάτων που περιλαμβάνουν ιζηματοποίηση ή φίλτραση. Χρησιμοποιούνται κυρίως τρεις τύποι προσθέτων :

- ανόργανοι ηλεκτρολύτες
- οργανικά πολυμερή
- συνθετικά πολυμερή.

Οι εγκαταστάσεις περιλαμβάνουν δεξαμενή ταχείας μείξης με χρόνο παραμονής 15'' έως λίγα λεπτά και (δεύτερη) δεξαμενή αργής μείξης, όπου τα βαρύτερα στερεά καθιζάνουν σε χρόνους παραμονής 15' έως 60'.

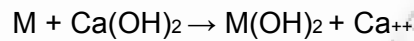
Καθίζηση

Αποτελεί μια απλή και οικονομική μέθοδο (προ)επεξεργασίας. Η παραμονή των αποβλήτων σε συνθήκες ηρεμίας οδηγούν τα αιωρούμενα στερεά, τα βαρύτερα από το νερό, να καθιζάνουν στον πυθμένα, σχηματίζοντας μια στρώση ιλύος που αφαιρείται περιοδικά. Κατά τον ίδιο τρόπο μπορούν να αφαιρεθούν και συστατικά ελαφρύτερα από το νερό (επιπλέοντα) όπως έλαια κ.λπ. [A.P.I., C.P.I. separators].

Χημική Καθίζηση

Χρησιμοποιείται για την καταβύθιση και αφαίρεση μεταλλικών ενώσεων από διαλύματα τους. Τα μεταλλικά ιόντα μετατρέπονται σε αδιάλυτες μορφές. Η μέθοδος συνδυάζεται με θρόμβωση για την ταυτόχρονη αφαίρεση αιωρούμενων και κolloειδών σωματιδίων. Τα αδιάλυτα μέταλλα απομακρύνονται από το υπόλοιπο απόβλητο με υγρή διύλιση ή καθαρισμό (με βοήθεια βαρύτητας). Άλλες μέθοδοι όπως εξίσωση, χημική οξειδωση ή αναγωγή μπορούν να εφαρμοστούν πριν, καθώς η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται από χημικές αλληλεπιδράσεις, θερμοκρασία, pH, διαλυτότητα και ανάμιξη των προς απομάκρυνση ρύπων. Ως δραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται ασβέστης, υδροξείδιο του νατρίου, σόδα, θειούχο νάτριο και αλουμίνιο. Άλλα χημικά που χρησιμοποιούνται για την διόρθωση του pH και την θρόμβωση είναι θειικό και φωσφορικό οξύ, χλωριούχος σίδηρος, πολύ-ηλεκτρολύτες κ.α. Η επιλογή των αντιδραστηρίων έχει να κάνει με τα χαρακτηριστικά του απόβλητου. Η χρήση υδροξειδίων είναι αποτελεσματική για την αφαίρεση αντιμονίου, αρσενικού, χρωμίου, χαλκού, μολύβδου, υδραργύρου, νικελίου και ψευδαργύρου. Η χρήση σουλφιδίων χρησιμοποιείται κατά αντικατάσταση των υδροξειδίων σε συγκεκριμένα μεταλλικά ιόντα

(μολύβδου, υδραργύρου, αργύρου). Η διοχέτευση διοξειδίου του άνθρακα αφαιρεί επίσης αντιμόνιο και μόλυβδο. Η χρήση αλουμινίου, τέλος, ενδείκνυται για την αφαίρεση αρσενικού και καδμίου. Καθώς ο ασβέστης αποτελεί το πιο φθινό υλικό, η χρήση του είναι η πλέον διαδεδομένη, παρ' ότι είναι δύσκολο να χειριστεί. Ο χημικός μηχανισμός που ακολουθείται στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι:



Ο χρόνος παραμονής στις δεξαμενές εξαρτάται από το είδος του αποβλήτου και την επιθυμητή ποιότητα των εκροών.

Χημική Οξείδωση

Η οξείδωση με χρήση οξειδωτικών και ρύθμιση του pH, χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση θεικών και θειωδών, φορμαλδευδών, κυανιδίων και φαινολών [Waste Management Paper 26B], την μείωση βακτηρίων και άλλων παθογόνων οργανισμών. Ως χημική οξείδωση περιγράφεται η αντίδραση, στην οποία ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την ουσία που οξειδώνεται στην χημική ουσία που προκαλεί την ανταλλαγή (οξειδωτικό). Ο δέκτης του ηλεκτρονίου μπορεί να είναι άλλο χημικό στοιχείο (περιλαμβανομένου και του μοριακού οξυγόνου), ή ένωση που περιέχει οξυγόνο (υπεροξείδιο του υδρογόνου, υποχλωρίτης, υπερμαγγανίτης, διοξείδιο του χλωρίου, όζον). Κατά την χρήση όζοντος, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες για ουσιαστική μείωση του COD, αλλά παράλληλα έχουμε και αποχρωματισμό. Η μέθοδος συντελεί και στον έλεγχο οσμών που παράγονται από την απομάκρυνση των θειωδών και αποτελούν δυσμενή δευτερογενή επίπτωση. Κατά τον σχεδιασμό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι οι ποσότητες οξειδωτικού που απαιτούνται, για διάφορους λόγους (ανεπαρκής κατανάλωση του οξειδωτικού μέσου, απαίτηση οξειδωτικού από άλλες διαλυτές ενώσεις κ.λπ.), είναι μεγαλύτερες από την θεωρητική μάζα που υπολογίζεται. Για την αποτελεσματική οξείδωση, σημαντικός σχεδιαστικός παράγοντας είναι ο έλεγχος του pH. Άλλοι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη είναι [Waste Management Paper 26B]:

- η απόδοση της μονάδας (εξαρτάται από τον χρόνο παραμονής και το είδος του οξειδωτικού μέσου).
- η μέθοδος μπορεί να αποτελεί συνεχή ή μη διεργασία, χρησιμοποιώντας τις διαλυτικές ιδιότητες των οξειδωτικών (αναφέρεται ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να διαλύσει ομοιόμορφα τα θειικά, σε ουδέτερο pH, σε χρόνο δέκα λεπτών περίπου)

Οξείδωση με υγρό αέρα (wet air)

Αποτελεί μέθοδο καύσης αποβλήτων με υψηλό COD (μεταξύ 5000 και 150000 mg/l) και μπορεί να συνδυαστεί με άλλες μεθόδους σαν τελικό στάδιο της επεξεργασίας. Στην περίπτωση αυτή το απόβλητο αναμιγνύεται με αέρα και αντλείται σε σειρά θερμοκλών εναλλακτών υπό πίεση. Η οξείδωση επιτυγχάνεται σε αντιδραστήρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 310 °C και σε πίεση 200 Bar. Η αέρια φάση που προκύπτει περνάει από ένα σύστημα καθαρισμού αερίων και ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ενώ το υγρό που απομένει επανέρχεται στους εναλλάκτες.

Απογύμνωση (Stripping)

Αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο για την απομάκρυνση διαλυμένων πτητικών ενώσεων. Η απομάκρυνση γίνεται με την διαβίβαση αέρα ή ατμών σε τυρβώδες (αναταρασσόμενο) ρεύμα υγρών αποβλήτων. Η μέθοδος της απογύμνωσης μπορεί να εφαρμοστεί και για την απομάκρυνση της αμμωνίας. Χρησιμοποιείται εκτεταμένος αερισμός, σε λίμνες ή ειδικά διαμορφωμένους πύργους. Το pH ρυθμίζεται σε τιμές άνω του 11, πριν την έκθεση του αποβλήτου σε μεγάλες ποσότητες αέρα. Για την εφαρμογή της λαμβάνονται υπόψη :

- οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την απελευθέρωση της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα
- (συνεκτιμώνται και επιπτώσεις από οσμές)
- το κόστος απόκτησης γης και η κατανάλωση της ενέργειας
- το κόστος για την ρύθμιση του pH

Διήθηση

Διαχωρίζει σωματίδια από την ρευστή φάση, με χρήση πορώδους μέσου. Ο διαχωρισμός γίνεται με άσκηση πίεσης (βαρύτητα, κεντρομόλος δύναμη, διαφορά πίεσης). Υλοποιείται με διάφορα μέσα και μεμβράνες διαχωρισμού (υπέρ-διήθηση, αντίστροφη όσμωση). Συνοδεύεται, σε πολλές περιπτώσεις από προ-επεξεργασίες για την αδιαλυτοποίηση των διαλυμένων στερεών ή και προσθήκη πολυμερών για την θρόμβωση μικρότερων σωματιδίων. Επίσης από προ-κατεργασία με σίδηρο και ασβέστιο, για την αποφυγή επιστρώσεων (κρούστας) στην επιφάνεια του διηθητικού μέσου. Σε ΧΥΤΑ η χρήση της μεθόδου συνιστάται για την απομάκρυνση στερεών είτε ως κύρια μέθοδος, είτε μετά από φυσικοχημική ή βιολογική επεξεργασία [USA EPA, 1998].

- Αμμόφιλτρα: Η διήθηση πραγματοποιείται με βοήθεια σταθερού ή μετακινούμενου στρώματος άμμου. Διακρίνονται δύο ειδών σταθερά φίλτρα: πίεσης και βαρύτητας. Τα φίλτρα πίεσης περιέχουν άμμο ως πληρωτικό υλικό σε στεγανά δοχεία και συνοδεύονται από αντλία τροφοδοσίας για την αντιστάθμιση της διαφοράς πίεσης. Τα φίλτρα βαρύτητας λειτουργούν με την βοήθεια της υδροστατικής πίεσης του υπερκείμενου υγρού. Η ταχύτητα διήθησης τους κυμαίνεται μεταξύ 1,5 - 4 lt/sec/m².
- Γή Διατόμων: Το φυσικό, διηθητικό μέσο τοποθετείται σε φίλτρα πίεσης ή κενού, σε λεπτές στρώσεις σε σταθερό φορέα (σήτα). Το απόβλητο φιλτράρεται περνώντας από το διηθητικό μέσο, ενώ τα αιωρούμενα στερεά κατακρατούνται.
- Φίλτρα πολλαπλών στρωμάτων (multimedia): Το φιλτράρισμα με πολυμέσα (σύνθετο κοκκώδες στρώμα) χρησιμοποιείται για την συμπληρωματική αφαίρεση των εναπομενόντων αιωρούμενων στερεών μετά από χημική ή βιολογική επεξεργασία. Τα διηθητικά μέσα αποτελούνται από στρώματα υλικών διαφορετικής κοκκομετρίας και πορώδους. Τα φίλτρα λειτουργούν υπό πίεση ή με βαρύτητα. Τυπικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως διηθητικά μέσα είναι ανθρακίτης, άμμος και άργιλος. Τα φίλτρα σχεδιάζονται, ώστε τα διαφορετικά στρώματα να μην αναμιγνύονται, κατά το δυνατό. Τούτο επιτυγχάνεται με έλεγχο της υδραυλικής φόρτισης τους.

Μεμβράνες

Εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο οι ακόλουθες μέθοδοι που χρησιμοποιούν μεμβράνες ως διηθητικό μέσο:

- Μικρο-διήθηση: Χρησιμοποιεί μεμβράνες για την κατακράτηση σωματιδίων σχετικά μεγάλης διαμέτρου. Το πορώδες των μεμβρανών κυμαίνεται από 0,2 - 5 μm. Η μέθοδος επιτυγχάνει κατακράτηση αιωρούμενων σωματιδίων, άμμου και βακτηρίων. Δεν απαιτεί ιδιαίτερα υψηλές πιέσεις (συνήθως μικρότερες των 2 bar).
- Υπερ-διήθηση: Χρησιμοποιεί ημι-περατές μεμβράνες με μικρο-πόρους, όπου το διήθημα διαπερνά υπό υψηλή πίεση. Το διήθημα αποτελείται από νερό καθώς και μικρού μοριακού βάρους διαλυτές ενώσεις (ιόντα αλάτων, απορρυπαντικά κ.λπ.). Γαλακτώματα και αιωρούμενα στερεά απορρίπτονται από την μεμβράνη μαζί με ορισμένο ποσοστό ύδατος, ως συμπύκνωμα. Το συμπύκνωμα ανακυκλοφορεί έως την επίτευξη κορεσμού, οπότε και διατίθεται για περαιτέρω επεξεργασία. Το διήθημα απορρίπτεται ή οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία. Η μέθοδος ενδείκνυται για απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις σε μέταλλα και έλαια. Μπορεί να διαχωρίσει

ενώσεις με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 500, όπως αιωρούμενα στερεά, έλαια, λίπη, μεγάλα οργανικά μόρια και σύμπλοκα βαρέων μετάλλων.

- Αντίστροφη όσμωση: Απομακρύνει αιωρούμενα και κολλοειδή σωματίδια, αμμωνιακό άζωτο, βαρέα μέταλλα, τα περισσότερα διαλυμένα στερεά και μειώνει σημαντικά το COD και το BOD των αποβλήτων. Συνιστάται σε περιπτώσεις αποβλήτων με υψηλό μη βιο-αποικοδομήσιμο (κυρίως ανόργανο) φορτίο και χαμηλή υδραυλική παροχή. Χρησιμοποιούνται μεμβράνες σε πίεση λειτουργίας 40 bar και άνω, που υπερβαίνει την οσμωτική πίεση και διασφαλίζει υψηλό βαθμό καθαρισμού, καθώς στην ουσία δεν αποτελεί επεξεργασία διαχωρισμού αλλά συμπύκνωσης του διαλύματος (με βαθμό συμπύκνωσης 25 έως 40% κ.ο.). Το συμπυκνωμένο απόβλητο, μπορεί να ανακυκλωθεί.

Για την κατασκευή των μεμβρανών χρησιμοποιούνται εστέρες κυτταρίνης ή αρωματικά πολυαμίδια σε διαμόρφωση λεπτού φιλμ. Οι μεμβράνες τοποθετούνται σε κυλινδρικούς φορείς διαμέτρου έως και τριχοειδούς (hollow fibbers), πιατέλες ή σπιδράλ πλαίσια τα οποία με την σειρά τους τοποθετούνται σε δοχεία πίεσης. Έχουν περιορισμένη διάρκεια ζωής, που εξαρτάται από την χρήση τους και την συχνότητα καθαρισμού. Ο καθαρισμός πραγματοποιείται μηχανικά ή με χρήση χημικών.

Ιοντοανταλλαγή

Αποτελεί διαδικασία απορρόφησης ρύπων, που επιτυγχάνεται με την διέλευση του αποβλήτου από στρώματος ρητίνης. Χρησιμοποιείται κυρίως για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων από ρεύματα αποβλήτων σχετικά χαμηλής συγκέντρωσης. Η μέθοδος επιτρέπει την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των μετάλλων που συγκρατούνται στην ρητίνη. Τα συστήματα είναι δυνατόν να σχεδιάζονται για επιλεκτική αφαίρεση συγκεκριμένων μετάλλων, με υψηλή απόδοση. Λειτουργικό μειονέκτημα αποτελεί η ευαισθησία της ρητίνης σε έλαια και μεταλλικά πολυμερή, που είναι δυνατόν να περιέχονται στα απόβλητα. Ο κύκλος λειτουργίας των συστημάτων αποτελείται συνήθως από 4 στάδια : επεξεργασία (ωφέλιμη λειτουργία), αναγέννηση υλικού ρητίνης, ανάκτηση συγκρατημένων υλικών, ξέπλυμα (συνήθως κατ' αντιρροή), έτσι ώστε τα συστήματα να αποτελούνται από ανάλογο αριθμού παράλληλες διατάξεις ιοντο-ανταλλακτικών στοιχείων.

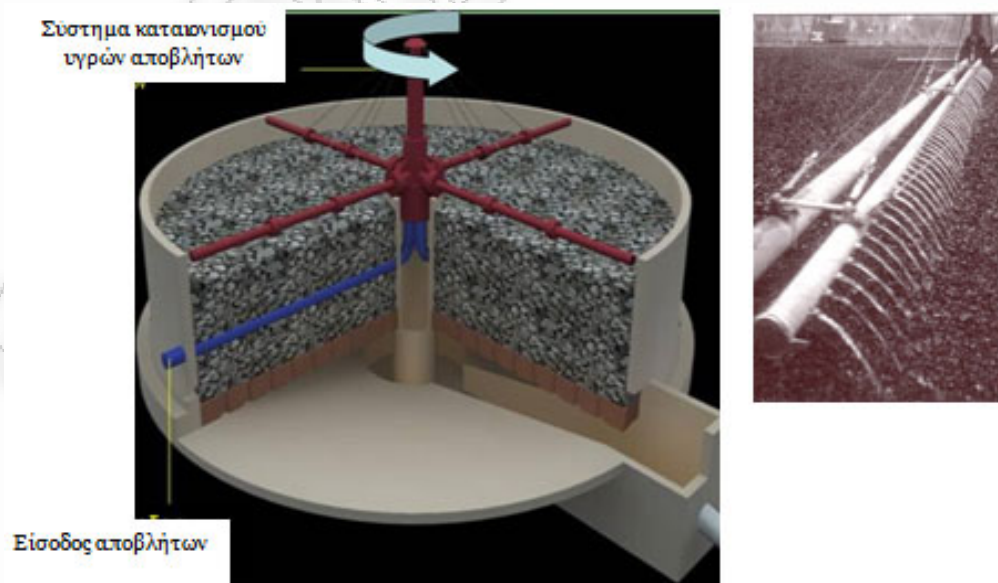
1.3.2. Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας

Οι βιολογικές μέθοδοι χρησιμοποιούν μικροοργανισμούς, που μεταβολίζουν (και συνεπώς καταστρέφουν) οργανικές ενώσεις. Εκτός από την οργανική τροφή, απαραίτητα στοιχεία για την αύξηση του μικροβιακού πληθυσμού είναι η ενέργεια και στοιχεία απαραίτητα για την μοριακή ανάπτυξη (άζωτο, φωσφόρος - θρεπτικά υλικά). Διακρίνονται δύο βασικοί τύποι μικροοργανισμών: αναερόβιοι και αερόβιοι, ενώ υπάρχουν και αναερόβιοι οργανισμοί με δυνατότητα ανάπτυξης και σε συνθήκες οξυγόνου (facultative). Η επιτυχία στην επεξεργασία εξαρτάται από σειρά παραμέτρων (pH, θερμοκρασία, είδος ρυπαντών, απαίτηση σε θρεπτικά υλικά, παρουσία τοξικών ουσιών για τους μικροοργανισμούς, διακύμανση υδραυλικού ή ρυπαντικού φορτίου).

Αερόβιες Μέθοδοι

Μέθοδοι προσαρτημένης αύξησης (βιολογικά φίλτρα, βιόφιλτρα)

Στα συστήματα αυτά η βιομάζα συγκρατείται σε σταθερό υπόστρωμα, σχηματίζοντας ένα λεπτό φιλμ, που έρχεται σε επαφή με το απόβλητο. Καθώς το φιλμ (που αποτελείται κυρίως από βακτήρια, πρωτόζωα και μύκητες) αναπτύσσεται, αποκολλάται από το μέσο και αντικαθιστάται από νέα καλλιέργεια ενεργών μικροοργανισμών.



Σχήμα 1.2: Τυπικό βιολογικό φίλτρο κυκλικής δεξαμενής. Οι μικροοργανισμοί της αποικοδόμησης αναπτύσσονται πάνω στο αδρανές υλικό της δεξαμενής [<http://www.kee.gr/perivallontiki/>]

Διακρίνονται τα ακόλουθα συστήματα:

- Πάχυνση και Διήθηση: Το ενεργό φίλμ δημιουργείται σε αδρανή μέσα (πέτρες, ξύλο, πλαστικό). Η μέθοδος έχει περιορισμένη εφαρμογή στην επεξεργασία ιδιαίτερα πυκνών αποβλήτων, καθώς το αυξημένο οργανικό και ανόργανο φορτίο δημιουργεί προβλήματα φραγής, λόγω της μεγάλης παραγωγής ιλύος και αλάτων (κυρίως σιδήρου).
- Περιστερόμενα βιολογικά φίλτρα επαφής (RBC): Αποτελούνται από συστοιχίες περιστερόμενων δίσκων αξονικής βάσης. Καθώς οι δίσκοι περιστρέφονται, οι προσαρτημένοι μικροοργανισμοί βυθίζονται αλληλοδιαδόχως στο απόβλητο και εκτίθενται στον αέρα. Η περίσσεια των μικροοργανισμών καθώς και τα λοιπά στερεά απομακρύνονται από τα φίλμ των δίσκων με τη δύναμη συνάφειας, που δημιουργείται από την περιστροφή τους. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των RBC είναι το είδος και η συγκέντρωση της οργανικής ύλης, ο υδραυλικός χρόνος επαφής, η ταχύτητα περιστροφής, η επιφάνεια βύθισης. Κατά το σχεδιασμό πρέπει να προβλέπεται επαρκής αερισμός των δεξαμενών, έλεγχος του pH και της θερμοκρασίας, και ανακύκλωση ιλύος, ώστε να υποβοηθάται η απονιτροποίηση. Τα RBC προσδίδουν ευελιξία σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας στραγγιδίων ΧΥΤΑ, όπου τα χαρακτηριστικά των στραγγισμάτων μεταβάλλονται σημαντικά. Η κατασκευή τους σε υπο-μονάδες εν σειρά δίνει την δυνατότητα αύξησης ή μείωσης της έντασης της επεξεργασίας, βελτιώνοντας την δυνατότητα επεξεργασίας αιφνίδιων υψηλών φορτίων. Βοηθά επίσης στην νιτροποίηση του αμμωνιακού αζώτου.
- Αντιδραστήρες ρευστοστερεού στρώματος (κλίνης): Στα συστήματα αυτά η βιολογική καλλιέργεια (και δράση) αναπτύσσεται στην επιφάνεια κοκκώδους υποστρώματος από ενεργό άνθρακα ή άμμο. Το απόβλητο εισέρχεται στον αντιδραστήρα με τρόπο που να ρευστο-αιωρεί το υπόστρωμα. Καθώς το βιο-φίλμ που δημιουργείται μεγαλώνει, το σώμα του υποστρώματος διαστέλλεται, μειώνοντας την δραστική του ικανότητα, οπότε αφαιρείται και αντικαθίσταται (ο ενεργός άνθρακας μπορεί να ανακυκλωθεί) Η προσθήκη οξυγόνου πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα αυξάνει την απόδοση του συστήματος.

Μέθοδοι μη προσαρτημένης αύξησης

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο αερισμός σε λίμνες, τέλματα, ή δεξαμενές, όπου ο μικροβιακός πληθυσμός που διασπά και μεταβολίζει τα ρυπογόνα συστατικά αναπτύσσεται σε αερόβιες συνθήκες. Στα συστήματα αυτά υπολογίζεται ότι ένας χρόνος παραμονής των αποβλήτων 10 έως 20 ημερών οδηγεί στην απομάκρυνση του 90% του αρχικού COD και αμμωνιακού αζώτου.

Επισημαίνεται ότι:

- Τα συστήματα με αερισμό (aerated lagoons) είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά, τόσο βιολογικά όσο και μηχανικά.
- Λόγω του μεγάλου όγκο τους, η μικροβιακή μάζα που σχηματίζεται έχει αντοχή σε αιφνίδια φορτία και προσαρμόζεται εύκολα στην παρουσία τοξινών, μεταλλικών ιόντων, αμμωνιακού αζώτου και χλωριόντων
- Ο σχεδιασμός μιας μονάδας διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος των αποβλήτων. Τα συστήματα π.χ. επεξεργασίας ιλύος από Ε.Ε.Λ., όπου επιζητείται αφαίρεση COD, αλλά όχι πλήρης αφαίρεση του αμμωνιακού αζώτου, σχεδιάζονται για μικρότερους χρόνους παραμονής.
- Για την καλή λειτουργία της εγκατάστασης απαιτείται επαρκής φώσφορος, που προσδίδεται συνήθως με μορφή φωσφορικού οξέως. Είναι ενδεχόμενα απαιτητή και η προσθήκη αλκαλικών ενώσεων (κατά προτίμηση υδροξειδίου του νατρίου), για την ρύθμιση του pH, που μειώνεται κατά την νιτροποίηση.

Ενεργός ιλύς

Τα συστήματα ενεργού ιλύος περιγράφονται από συνεχή ροή του αποβλήτου σε αερόβια βιολογική επεξεργασία που επιτελείται από ενεργούς (διαλυτούς) μικροοργανισμούς, που αποδομούν τους οργανικούς ρυπαντές. Το ρεύμα των αποβλήτων εισάγεται σε δεξαμενή όπου και αναμιγνύεται με την βιομάζα. Η απόδοση των συστημάτων εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρων / ρυθμίσεων κατά τον σχεδιασμό και την λειτουργία. Βασικές παραμέτρους αποτελούν :

- το οργανικό φορτίο (αναλογία τροφής προς βιομάζα ή κιλά BOD₅ εφαρμοζόμενα ημερήσια στο σύστημα, ανά κιλό αναμεμιγμένων αιωρούμενων στερεών -MLSS)
- ο χρόνος παραμονής της ιλύος, ώστε τα βακτήρια να μην απομακρύνονται από το σύστημα πριν τον χρόνο αναπαραγωγής τους

- ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, ή χρόνος του αερισμού, για τον σχεδιασμό των δεξαμενών αερισμού σε σχέση με τις παραπάνω παραμέτρους
- η απαίτηση σε οξυγόνο
- η βιο-κινητική σταθερά / ρυθμός K (εξίσωση Monod), που εκφράζει την ταχύτητα απορρόφησης του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου και εξαρτάται από την θερμοκρασία.

Οι κύριοι τύποι συστημάτων ενεργού ιλύος είναι :

- Κλασικό σύστημα (Conventional)
- Πλήρους ανάμειξης (Completed mix)
- Ήπιου αερισμού (Tapered aeration)
- Βηματικού αερισμού (Step aeration)
- Υψηλού βαθμού ενεργού ιλύος (High rate activated sludge)
- Καθαρού οξυγόνου (Pure oxygen)
- Εκτεταμένου αερισμού (Extended aeration)
- Επαφής - σταθεροποίησης (Contact stabilization)
- Τάφροι οξείδωσης (Oxidation ditch)

Αναερόβιες Μέθοδοι

Εντοπίζονται διάφορα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας όπως χωνευτές σύνθετη ανάμειξης, αντιδραστήρες επαφής με ανακύκλωση της ιλύος, αναερόβια φίλτρα. Η καλή λειτουργία των συστημάτων εξαρτάται από την ικανότητα τους να διατηρούν ενεργή μια καλλιέργεια αναερόβιων μικροοργανισμών. Η αποδοτικότητα τους σχετίζεται με παραμέτρους όπως υδραυλικός χρόνος παραμονής, χρόνος κράτησης των στερεών (Solids Retention Time), θερμοκρασία, θρεπτικά συστατικά που εισρέουν, ύπαρξη ή μη τοξικών ουσιών. Οι μέθοδοι δεν συνιστανται όταν προηγείται άλλη αναερόβια διεργασία [Waste Management Paper 26B] καθώς το μεγαλύτερο μέρος των ρύπων που μπορεί να αποδομηθεί αναερόβια έχει ήδη εκλείψει και κανένα αναερόβιο σύστημα δεν μπορεί να αφαιρέσει το αμμωνιακό άζωτο.

Τεχνητοί Υγρότοποι

Η ικανότητα διαφόρων φυτών - κυρίως καλαμιών - να επεξεργάζονται απόβλητα προκύπτει από την ικανότητα τους να μεταφέρουν οξυγόνο στα ριζώματα τους, που προκαλεί την ανάπτυξη αερόβιων βακτηρίων στην περιοχή που τα περιβάλλει. Δημιουργούνται έτσι οξειδωτικές ζώνες κοντά στις ρίζες, ενώ μακριά από αυτές επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Το μωσαϊκό οξειδωτικών - ανοξικών ζωνών που δημιουργείται επιτρέπει σε αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες να αποδομήσουν οργανικές ουσίες και άλλους ρύπους. Ένας άλλος αριθμός ρύπων (κυρίως μετάλλων) κατακρατείται ή απορροφάται από τα ίδια τα φυτά. Αποτελεί καινοτόμο μέθοδο με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, τόσο ως (μετά-)επεξεργασία ιλύων Ε.Ε.Λ. όσο και στραγγισμάτων ΧΥΤΑ, ιδιαίτερα για τις θερμές μεσογειακές συνθήκες (ήπιοι χειμώνες, έλλειψη συνθηκών παγετού).

Συστήματα Νιτροποίησης – Απονιτροποίησης

Η νιτροποίηση γίνεται από νιτροποιά βακτήρια σε αερόβιες συνθήκες που μετατρέπουν την αμμωνία σε νιτρικά άλατα. Η αντίδραση γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά, βακτήρια όπως τα nitrosomonas μετατρέπουν την αμμωνία σε νιτρώδη και, στην συνέχεια, άλλα βακτήρια όπως τα nitro-bacter μετατρέπουν τα νιτρώδη σε νιτρικά. Την νιτροποίηση ακολουθεί συνήθως από-νιτροποίηση κατά την οποία, σε ανοξικές συνθήκες, το αμμωνιακό άζωτο μετατρέπεται σε στοιχειακό. Κατά την διεργασία αυτή τα βακτήρια χρησιμοποιούν το υποξείδιο του αζώτου σαν πηγή ηλεκτρονίων αντί του οξυγόνου, για την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιούν σαν τροφή.

1.4. Παράμετροι Ρυπαντικού Φορτίου Υγρών Αποβλήτων

Όπως προαναφέρθηκε, τα υγρά απόβλητα χαρακτηρίζονται από κάποια ποιότητα, διαφορετική ανάλογα την πηγή. Η ποιότητα και η σύσταση των υγρών αποβλήτων μπορεί να αποτυπωθεί μέσα από διάφορους δείκτες – μεγέθη. Παρακάτω παρουσιάζονται τα μεγέθη – δείκτες που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό του ρυπαντικού φορτίου ή της ποιότητας των αποβλήτων.

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 αναδεύομενη 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 αποδομηθούν από τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο δείγμα κατά τη μέτρηση του BOD. Στα Υγρά Αστικά Απόβλητα (ΥΑΑ) το μεγαλύτερο ποσοστό των οργανικών ενώσεων είναι βιοαποδομήσιμο, ενώ στα Υγρά Βιομηχανικά Απόβλητα (ΥΒΑ) 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 (ΥΒΑ). 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 θειοθειικά, 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 Ag₂SO₄.
- Η ύπαρξη χλωριόντων παρεμβάλλεται στη μέτρηση του COD και πρέπει να λαμβάνεται πρόνοια για την απόληψη 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 CO₂ 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 N₂ – O₂ 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 Συνολικά 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 [CH₂(NH₂)COOH], ThOD = 112 g O₂/mol.

Πίνακας 1.3.: BOD μετρήσιμο με διάφορες αραιώσεις του δείγματος

Χρησιμοποιώντας ποσοστιαία μίγματα		Με απευθείας έγχυση σε φιάλες 300 mL	
% μίγμα	περιοχή BOD	mL	περιοχή BOD
0,01	20000 - 70000	0,02	30000 - 105000
0,02	10000 - 35000	0,05	12000 - 42000
0,05	4000 - 14000	0,1	6000 - 21000
0,1	2000 - 7000	0,2	3000 - 10500
0,2	1000 - 3500	0,5	1200 - 4200
0,5	400 - 1400	1	600 - 2100
1	200 - 700	2	300 - 1050
2	100 - 350	5	120 - 420
5	40 - 140	10	60 - 210
10	20 - 70	20	30 - 105
20	10 - 35	50	12 - 42
50	4 - 14	100	6 - 21
100	0 - 7	300	0 - 7

1.5. Παράμετροι Ανόργανου Ρυπαντικού Φορτίου Υγρών Αποβλήτων

Το ανόργανο ρυπαντικό φορτίο των υγρών αποβλήτων μπορεί να είναι η οξύτητα, η αλκαλικότητα, τα διαλυμένα ανόργανα στερεά και κυρίως τα μέταλλα, μερικά από τα οποία είναι τοξικά και τα αδιάλυτα αιωρούμενα ανόργανα στερεά.

Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα δημιουργεί προβλήματα αποθέσεων στο αποχετευτικό δίκτυο. Η ύπαρξη των όξινων ανθρακικών στο νερό εξουδετερώνει την υδροξυαλκαλικότητα μέχρι ενός σημείου, δρώντας ως ρυθμιστικό διάλυμα. Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων παρεμποδίζεται από το υψηλό pH. Το pH πρέπει να ρυθμίζεται κοντά στο ουδέτερο πριν την εκροή των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στο περιβάλλον ή στο αποχετευτικό δίκτυο. Συνήθως οι κανονισμοί απαιτούν pH 6-9.

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 ρυθμίζεται στο ουδέτερο με την χρήση ασβεστόλιθου, υδρασβέστου ή άλλης χημικής βάσης πριν την εκροή τους στο περιβάλλον ή το αποχετευτικό δίκτυο.

Διαλυμένα Στερεά

Τα διαλυμένα ανόργανα στερεά σε μεγάλη συγκέντρωση παρεμποδίζουν την βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Συγκέντρωση διαλυμένων στερεών μεγαλύτερη από 16.000mg/l παρεμποδίζει τη βιολογική δράση. Έχουν αναφερθεί και συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου από 8.000 – 15.000mg/l ως Cl⁻ που παρεμποδίζουν την βιολογική αύξηση.

Αμμωνία και Θειούχα

Το αμμωνιακό άζωτο όταν υπάρχει σε μεγάλες συγκεντρώσεις παρεμποδίζει την βιολογική δράση πολλών μικροοργανισμών. Η παρουσία αμμωνιακού αζώτου μεγαλύτερη από 16.000mg/l παρεμποδίζει τη βιολογική επεξεργασία [Λέκκας, 2001]. Η ύπαρξη θειούχων ανιόντων (S^{2-}) επίσης επιδρά αρνητικά στη βιολογική δράση. Συγκέντρωση S^{2-} πάνω από 100mg/l παρεμποδίζει τη βιολογική επεξεργασία. Σε μερικές διεργασίες παράγονται θειούχα ανιόντα και απομακρύνονται από το σύστημα με τη μέθοδο της χημικής καθίζησης, για την αποφυγή παρεμπόδισης της βιολογικής διεργασίας [Λέκκας, 2001].

Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα και η επίδραση τους στη βιολογική επεξεργασία, έχουν μελετηθεί από πολλούς. Από μια συγκέντρωση και άνω, τα βαρέα μέταλλα παρεμποδίζουν την βιολογική αύξηση. Η οριακή συγκέντρωση για την παρεμπόδιση διαφέρει από μέταλλο σε μέταλλο, π.χ. για τον Cu το όριο παρεμπόδισης είναι 1mg/l, ενώ για τον Zn περισσότερο από 10mg/l.

1.6. Νομοθεσία και κόστος διαχείρισης

Ο ορισμός των επικινδύνων αποβλήτων είναι ένα θέμα το οποίο συγκέντρωσε την προσοχή πολλών επιστημόνων και νομοθετών, δεδομένου ότι είναι ιδιαίτερα δύσκολος, τουλάχιστον όταν πρωτάρχισε να χρησιμοποιείται ως όρος περίπου το 1970. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η Αμερικανική Προστασία Περιβάλλοντος (USA EPA) χρειάστηκε σχεδόν 4 χρόνια προκειμένου να καταλήξει στην ανάπτυξη ενός ειδικού νομοθετικού πλαισίου για τον ορισμό και την ταξινόμηση των επικινδύνων αποβλήτων. Η Περιβαλλοντολογική επίπτωση των χρωστικών που παρουσιάζεται στα υγρά απόβλητα πολλών βιομηχανιών τομέων όπως βαφεία, κλωστοϋφαντουργίες, βιομηχανίες τροφίμων και ποτών, δέρματος, παραγωγής χαρτοπολτού, χαρτιού και προϊόντων από χαρτί, βιομηχανίες εκδόσεων, εκτυπώσεων, τονίζει την αναγκαιότητα της αφαίρεσης και καθαρισμού των αποβλήτων. Επιπλέον, από την Ευρωπαϊκή Ένωση, με το Κανονισμό (ΕΚ) αριθ.1097/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 18ης Δεκεμβρίου 2006 για την καταχώρηση, την αδειοδότηση, τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων, καθώς και τη χρήση και την απόρριψη κάθε ουσίας απαιτείται να πληρούνται οι συναφείς με την επικείμενη επιτροπή, περιβαλλοντικοί όροι. Η Ευρωπαϊκή Ένωση ορίζει τις υποχρεώσεις που πρέπει να τηρούνται στο πλαίσιο βιομηχανικών και γεωργικών δραστηριοτήτων υψηλού δυναμικού ρύπανσης, θεσπίζει μια

διαδικασία έκδοσης άδειας για τέτοιες δραστηριότητες και προσδιορίζει ελάχιστες απαιτήσεις τις οποίες πρέπει να καλύπτει κάθε άδεια, σε ό,τι αφορά κυρίως την απόρριψη ουσιών που ρυπαίνουν. Στόχος είναι η μη ρύπανση ή η ελαχιστοποίηση των ρύπων στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος, καθώς και των αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανικές και γεωργικές εγκαταστάσεις με σκοπό να επιτευχθεί μια υψηλής στάθμης προστασία του περιβάλλοντος. Οδηγία 96/61/EK του Συμβουλίου, της 24ης Σεπτεμβρίου 1996, σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης θεσπίζει την έκδοση άδειας για βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες υψηλού δυναμικού ρύπανσης. Για την έκδοση μιας τέτοιας άδειας προϋποτίθεται η τήρηση ορισμένων περιβαλλοντικών απαιτήσεων, έτσι ώστε οι επιχειρήσεις να αναλαμβάνουν οι ίδιες την πρόληψη και τη μείωση της ρύπανσης που ενδεχομένως θα προξενήσουν.

Η Οδηγία 96/61/EK, σχετικά με την Ολοκληρωμένη Πρόληψη και Έλεγχο της Ρύπανσης (Integrated Prevention Pollution Control, IPPC), αναφέρεται στον έλεγχο και την πρόληψη της ρύπανσης με βάση την πρόγνωση και τη λήψη των αναγκαίων μέτρων, ώστε να επιτευχθεί ένας υψηλός βαθμός προστασίας του περιβάλλοντος. Ουσιαστικά, μέσα από τη συγκεκριμένη οδηγία προωθείται ο συνδυασμός της οικονομικής ευημερίας των επιχειρήσεων που εντάσσονται σε αυτήν, με τη μείωση της χρήσης φυσικών πόρων και ενέργειας καθώς και της έκθεσης σε επικίνδυνες ουσίες και εκπομπές κάθε τύπου.

Η Οδηγία αποσκοπεί στην ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης που προκαλούν οι βιομηχανικές δραστηριότητες. Οι δραστηριότητες αυτές συνοπτικά είναι:

1. Βιομηχανίες ενεργειακών δραστηριοτήτων
2. Παραγωγή και μεταποίηση μετάλλων
3. Βιομηχανία ορυκτών προϊόντων
4. Χημική βιομηχανία
5. Διαχείριση αποβλήτων (με τις επιφυλάξεις των σχετικών Οδηγιών για τα επικίνδυνα απόβλητα)
6. α. Βιομηχανικές εγκαταστάσεις παραγωγής χαρτοπολυτού, χαρτιού και χαρτονιού
β. Εγκαταστάσεις προεπεξεργασίας ή βαφής ινών και υφασμάτων
γ. Εγκαταστάσεις δέψης δερμάτων
δ. Σφαγεία
ε. Εγκαταστάσεις επεξεργασίας και μεταποίησης προϊόντων διατροφής από ζωικές και φυτικές πρώτες ύλες.

- στ. Εγκαταστάσεις επεξεργασίας και μεταποίησης γάλακτος.
- ζ. Εγκαταστάσεις για την εξάλειψη ή αξιοποίηση σφαγίων και ζωικών απορριμμάτων
- η. Εγκαταστάσεις εντατικής εκτροφής πουλερικών και χοίρων
- θ. Εγκαταστάσεις επεξεργασίας της επιφάνειας υλών, αντικειμένων ή προϊόντων με τη χρήση οργανικών διαλυτών.
- ι. Εγκαταστάσεις για την παραγωγή σκληρού άνθρακα και ηλεκτρογραφίτη.

Η εφαρμογή της αρχής της αειφόρου ανάπτυξης, κεντρικής ιδέας του 5ου Προγράμματος Δράσης για το Περιβάλλον για την Ευρωπαϊκή Ένωση επιβάλλει μία ολοκληρωμένη προσέγγιση ελέγχου της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Μία ολοκληρωμένη προσέγγιση πρέπει να έχει στόχο την πρόληψη των εκπομπών στην ατμόσφαιρα, το νερό και το έδαφος και όταν αυτό είναι αδύνατο, να έχει στόχο την ελαχιστοποίησή τους, συμπεριλαμβανομένης της διαχείρισης των αποβλήτων.

1.7. Περιβαλλοντικοί όροι που πρέπει να τηρούνται

Για να πάρει άδεια λειτουργίας, μια βιομηχανική ή γεωργική εγκατάσταση πρέπει να τηρεί ορισμένες θεμελιώδεις υποχρεώσεις αναφορικά κυρίως με:

- τη χρησιμοποίηση όλων των αναγκαίων μέτρων καταπολέμησης της ρύπανσης και κυρίως την προσφυγή στις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές (ώστε να προκύπτουν τα λιγότερα δυνατά απόβλητα, να χρησιμοποιούνται οι λιγότερο επικίνδυνες ουσίες, να είναι δυνατή η ανάκτηση και ανακύκλωση των εκπεμπόμενων ουσιών.)
 - την πρόληψη κάθε ρύπανσης μεγάλων διαστάσεων.
 - την πρόληψη, ανακύκλωση ή διάθεση των αποβλήτων, με τις λιγότερο ρυπαντικές συνέπειες.
 - την αποτελεσματική χρησιμοποίηση της ενέργειας.
 - την πρόληψη των ατυχημάτων και τον περιορισμό των συνεπειών τους.
 - την αποκατάσταση της τοποθεσίας μετά την ολοκλήρωση των δραστηριοτήτων.

Επιπλέον, η απόφαση για έγκριση άδειας περιέχει αριθμό συγκεκριμένων απαιτήσεων, οι κυριότερες μεταξύ των οποίων είναι:

- οριακές τιμές εκπομπής ρύπων (εξαιρούνται τα αέρια που προξενούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου όταν εφαρμόζεται το σύστημα εμπορίας δικαιωμάτων).
- ενδεχόμενα μέτρα για προστασία του εδάφους, του νερού και του αέρα.
- μέτρα διαχείρισης των αποβλήτων.
- μέτρα για εξαιρετικές περιστάσεις (διαρροές, δυσλειτουργίες, στιγμιαίες διακοπές ή οριστική παύση.)
- ελαχιστοποίηση της ρύπανσης σε μεγάλες αποστάσεις (διασυνοριακής ρύπανσης).
- επιτήρηση της απόρριψης αποβλήτων.

Η ολοκληρωμένη πρόληψη και ο έλεγχος της ρύπανσης αφορούν βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες, νέες ή ήδη υπάρχουσες, υψηλού δυναμικού ρύπανσης, (ενεργειακές βιομηχανίες, παραγωγή και μεταποίηση μετάλλων, εξορυκτική βιομηχανία, χημική βιομηχανία, διαχείριση των αποβλήτων).

Τετραπλάσια πρόστιμα θα επιβάλλει στο εξής το ΥΠΕΧΩΔΕ σε περιπτώσεις περιβαλλοντικών παραβάσεων. Τα ανώτατα πρόστιμα θα φθάνουν μέχρι και τα 2 εκατ. ευρώ από 500.000 που είναι ήδη. Τραγική υποβάθμιση έχει υποστεί η λίμνη της Κορώνειας και 25 βιομηχανίες που έχουν ελεγχθεί εντοπίστηκαν παραβάσεις μη τήρησης των περιβαλλοντικών όρων για τη λειτουργία τους, κυρίως όσον αφορά στην επεξεργασία, την παρακολούθηση και τη διάθεση των υγρών αποβλήτων.



Σχήμα 1.4: Μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, Μονή, Λεμεσός, Κύπρος

[www.sbla.com.cy/]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΑΦΕΙΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΑΦΕΙΟΥ

2.1.Ο κλάδος της κλωστοϋφαντουργίας

Ο υπό εξέταση κλάδος των βαφείων-φινιριστηρίων ανήκει στον γενικότερο κλάδο της Κλωστοϋφαντουργίας. Σύμφωνα με τη μέχρι πρόσφατα χρησιμοποιούμενη κωδικοποίηση των βιομηχανιών από την ΕΣΥΕ, ο κλάδος των βαφείων-φινιριστηρίων ανήκει στην κατηγορία 237 και εμφανίζεται ως υποκλάδος των υφαντικών ειδών (κατηγορία 23). Ο κλάδος [Οδηγία 96/61/ΕΚ, Αθήνα 2001]

237 υποδιαιρείται στις παρακάτω 3 υποκατηγορίες:

237.1 Βαφεία, λευκαντήρια, φινιριστήρια

237.2 Νεροτριβή

237.3 Τυποβαφεία

Είναι εμφανές ότι στην υποκατηγορία 237.1, ουσιαστικά περιλαμβάνεται το σύνολο των βαφείων-φινιριστηρίων που είναι το αντικείμενο μελέτης, ενώ κάποιο ενδιαφέρον παρουσιάζει η υποκατηγορία 237.3 που περιλαμβάνει μόνο μονάδες τυποβαφής. Σύμφωνα με τη νέα Στατιστική Κωδικοποίηση (ΣΤΑΚΟΔ - 91) που ισχύει από το 1993 και εναρμονίζεται με τις αντίστοιχες κωδικοποιήσεις των Ηνωμένων Εθνών και της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ο κλάδος των βαφείων - φινιριστηρίων υπάγεται την κατηγορία 173 'Φινίρισμα Κλωστοϋφαντουργικών Προϊόντων' που αποτελεί υποκλάδο της 'Παραγωγής Κλωστοϋφαντουργικών Υλών' (κατηγορία 17). Ειδικότερα, στην κατηγορία 173 περιλαμβάνονται μονάδες που δραστηριοποιούνται στην λεύκανση, βαφή, τυποβαφή (και θερμοτυποβαφή), προετοιμασία, στέγνωμα, επεξεργασία με ατμό, συρρίκνωση, μαντάρισμα, σανφορισμό και μερσερισμό υφασμάτων και υφαντουργικών εν γένει προϊόντων που δεν κατασκευάστηκαν από υλικά ίδιας παραγωγής, περιλαμβανομένων και των ενδυμάτων. Επισημαίνεται ότι εξαιρούνται από την κατηγορία αυτή μονάδες που επιτελούν βαφή και φινίρισμα υφαντουργικών προϊόντων που κατασκευάστηκαν από υλικά ίδιας παραγωγής (δηλαδή καθετοποιημένες μονάδες παραγωγής υφαντουργικών προϊόντων), οι οποίες υπάγονται αντίστοιχα στις παρακάτω κατηγορίες:

171. Προπαρασκευή και νηματοποίηση υφαντικών ινών από βαμβάκι, μαλλί, λινάρι, μετάξι, κλπ.

172. Υφαντήρια βαμβακερών, μάλλινων, μεταξωτών, κλπ.

173. Κατασκευή άλλων κλωστοϋφαντουργικών ειδών όπως τάπητες, σχοινιά, κορδέλες, βάτες, κλπ. Η στατιστική και οικονομική ανάλυση του κλάδου βασίζεται στην παλαιότερη κωδικοποίηση με βάση την οποία υπάρχουν δημοσιευμένα στατιστικά στοιχεία.

2.2. Η Συμμετοχή της Βιομηχανίας των Υφανσίμων στη Ρύπανση του Περιβάλλοντος

Η βιομηχανία υφανσίμων, για την ύπαρξη της στηρίζεται στο νερό μιας και οι διεργασίες της συγκαταλέγονται ανάμεσα σε αυτές με την μεγαλύτερη κατανάλωση νερού. Στη Μεγάλη Βρετανία μόνο η κατανάλωση του νερού ανέρχεται περίπου στα χίλια εκατομμύρια γαλόνια ανά εβδομάδα. Σε έρευνα αναφέρεται ότι η μέση χρήση του νερού για τις διεργασίες που αφορούν το βαμβάκι και τις τεχνητές ίνες ανέρχεται στα $0,18m^3 / kg$. Τονίζεται επίσης ότι οι διεργασίες πλυσίματος μετά την βαφή συνεισφέρουν κατά μεγάλο ποσοστό στην κατανάλωση αυτή. [U.S.A. EPA, 1978]

Λόγω αυτής της μεγάλης ανάγκης για φθηνή και άπλετη χρήση του νερού τα εργοστάσια απλώθηκαν στις πλευρές των ποταμών κατά την διάρκεια της βιομηχανικής επανάστασης. Δυστυχώς όμως αυτοί οι ίδιοι ποταμοί, σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν σαν μέσα για την απομάκρυνση των στερεών και υγρών αποβλήτων των εργοστασίων. Το αποτέλεσμα ήταν να πάσουν πλέον οι ποταμοί να είναι πηγή ζωής, τα ψάρια πέθαναν και το νερό έπαψε να προσφέρεται για χρήση σε μεγάλη απόσταση από την πηγή της ρύπανσης. Εκτός όμως από τους ποταμούς και η θάλασσα όντας στην εποχή μας ο πιο συνηθισμένος αποδέκτης των αποβλήτων "πληρώνει" με τον τρόπο της, και μαζί με αυτή και εμείς, τις συνέπειες μιας εντελώς λάθος σκέψης και τακτικής που λέει ότι το νερό είναι μία αστείρευτη πηγή αγαθών και πρώτης ύλης που εκτός αυτών έχει και την δυνατότητα να αποδέχεται όλων των ειδών τα απόβλητα. Φυσικά όχι μόνο οι υφαντουργικές αλλά και οι άλλες βιομηχανίες είναι υπεύθυνες για αυτή την καταστροφική και λαθεμένη τακτική.

Τα απόβλητα των υφαντουργικών βιομηχανιών

Τα απόβλητα των βιομηχανιών υφανσίμων είναι αρκετά δύσκολα και επιβαρημένα και περιλαμβάνουν εκείνα που προέρχονται τόσο από τις διεργασίες παρασκευής της ίνας όσο και

από τις διεργασίες βαφής και φινιρίσματος. Τα απόβλητα αυτά περιέχουν αρκετές ενώσεις που παράγονται από άλλες βιομηχανίες (χρώματα, απορρυπαντικά και άλλα χημικά). Οι ρυπαντές τους είναι οργανικοί ή ανόργανοι και μπορεί να αποτελούν παραπροϊόντα των διεργασιών επεξεργασίας του βαμβακιού. Επίσης μπορεί να περιέχουν ενώσεις που είναι άξιες ανάκτησης, ή ενώσεις που είναι τοξικές για τα ψάρια, για τα καλλιεργήσιμα φυτά και τους άλλους οργανισμούς ή τέλος παρεμποδιστικές ορισμένων επεξεργασιών. Οι ανόργανες ενώσεις που υπάρχουν στα απόβλητα περιλαμβάνουν οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα, πιγμέντα, άλατα, οξέα και αλκάλια. Όλα συμβάλλουν στη ρυπογόνα ισχύ των αποβλήτων. Οι οργανικοί ρυπαντές περιλαμβάνουν χρώματα, οργανικά οξέα, άμυλο, διαλύτες, λίπη, λάδια και απορρυπαντικά. Οι ρυπαντές αυτοί επηρεάζουν κυρίως την κατανάλωση οξυγόνου στον αποδέκτη. [IPPC, 2003]

Ένας άλλος σπουδαίος παράγοντας είναι η θερμοκρασία του απόβλητου μιας και ένα έστω και μη ρυπογόνο άλλα θερμό απόβλητο μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητα αποτελέσματα όταν αυτό απορριφθεί σε έναν ποταμό ή αποδέκτη γενικά, όπως π.χ. την ανάπτυξη φυκών την επίπλευση της λάσπης, την μείωση της παρουσίας του οξυγόνου κ.α. Η θερμοκρασία επηρεάζει επίσης δυσμενώς τον αερισμό των αποδεκτών και ίσως να επιτείνει τα προβλήματα της τοξικότητας. [IPPC, 2003]

Όλοι οι ρυπαντές δημιουργούν ειδικά προβλήματα επεξεργασίας μιας και επιδεικνύουν εντελώς διαφορετικές επιδράσεις στον αποδέκτη ή την εγκατάσταση επεξεργασίας στην οποία απορρίπτονται. Πρέπει να έχουμε υπόψη ότι σε ένα μεγάλο εργοστάσιο οι πολλές διαφορετικές διεργασίες πιθανότατα αποβάλλουν τα απόβλητά τους ταυτόχρονα με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα συνιστάμενο "περίπλοκο" ολικό απόβλητο. Έτσι πριν αποφασιστεί η βέλτιστη επεξεργασία καθαρισμού είναι αναγκαίο να εκτιμηθούν τα γενικά χαρακτηριστικά του απόβλητου όπως π.χ. η παροχή και η "ισχύς" του κάτι που συνήθως σημαίνει μια λεπτομερή έρευνα των ρυπαντικών συστατικών και της συγκέντρωσης τους στο απόβλητο. Εξαιτίας των μεγάλων διαφορών στη φύση των υλικών που χρησιμοποιούνται, των διεργασιών και του μηχανολογικού εξοπλισμού που χρησιμοποιείται είναι πολύ δύσκολο να συγκρίνει κανείς το απόβλητο ενός εργοστασίου με αυτό ενός άλλου. Το πρόβλημα της επεξεργασίας του απόβλητου ενός εργοστασίου είναι κατά κάποιο τρόπο μοναδικό και πρέπει να εκτιμηθεί χωριστά.

Τα απόβλητα από τις διεργασίες βαφής και η συμβολή τους στη ρυπογόνο "ισχύ" των ολικών αποβλήτων ενός εργοστασίου υφανσίμων

Οι βαφές γενικά αποτελούν ένα μικρό μόνο ποσοστό του ολικού οργανικού φορτίου των αποβλήτων. Όμως παράγουν ένα σημαντικό ποσό χρώματος που συνεισφέρει στην υποβάθμιση της αισθητικής αξίας του νερού του αποδέκτη όπου αποβάλλεται. Η απομάκρυνση του χρώματος από το απόβλητο είναι μερικές φορές πιο σημαντική από την απομάκρυνση των διαλυτών άχρωμων οργανικών ενώσεων που συνήθως συνεισφέρουν στο μεγαλύτερο ποσοστό του βιοχημικά απαραίτητου οξυγόνου. Η ρυπαντική ισχύς του χρώματος έγκειται στο ότι παρεμποδίζει την διείσδυση του φωτός στο νερό. Αναφέρεται ότι από το φως που προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υδάτινου στρώματος, το 10% πρέπει να μπορεί να φθάνει στον βυθό της φωτοσυνθετικής ζώνης όπου και είναι απαραίτητο για την διατήρηση ικανοποιητικών συγκεντρώσεων οξυγόνου. Αν το χρώμα ενός υδάτινου αποδέκτη είναι πάνω από 50 μονάδες (οι μονάδες αυτές μέτρησης αναφέρονται σε αναλυτική διαδικασία όπου έχουμε "σύγκριση" του αποβλήτου με πρότυπα διαλύματα) τότε μπορεί να περιορίσει σημαντικά την φωτοσύνθεση και μειώνοντας έτσι την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου να καταστρέψει την ισορροπία μεταξύ των διαφόρων μορφών της υδρόβιας ζωής. [U.S. EPA, 1997]

Στην περίπτωση των θαλασσινών νερών, πρέπει οι προσθήκες του χρώματος από τα απόβλητα να περιορίζονται μόνο σε αυτές που έχουν αποδεχθεί σίγουρα μη τοξικές για την υδρόβια ζωή. Αν πρόκειται για νερά που προορίζονται για αγροτική χρήση, συνιστάται το χρώμα τους να μην ξεπερνά τις 15 μονάδες, διότι ακόμα και αν δεν έχει επίπτωση στη δημόσια υγεία δεν γίνεται αποδεκτό από αισθητική άποψη. Σύμφωνα με τους ελληνικούς κανονισμούς το χρώμα του πόσιμου νερού δεν πρέπει να ξεπερνά τις 5 μονάδες. [Πατσουράτης, 1986]

Σε ένα συνήθη χρόνο, περίπου 640,000 τόνοι βαφών χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες υφανσίμων κυρίως, από τους οποίους περίπου 94,000 τόνοι χάνονται κατά την διάρκεια των διεργασιών και προστίθενται στο εξερχόμενο απόβλητο. Οι περισσότερες βαφές καθώς έχουν σταθερές αρωματικές μοριακές δομές δεν καταστρέφονται από τις βιολογικές επεξεργασίες και η απομάκρυνση τους από τα απόβλητα είναι ένα μεγάλο πρόβλημα. Βαφές - σύμπλοκα με μέταλλα και καταλύτες με βαρέα μέταλλα όπως αρσενικό, κάδμιο, κοβάλτιο, υδράργυρο, χρώμιο, μόλυβδο, και ψευδάργυρο πρέπει να περιοριστούν σε μεγάλο βαθμό καθώς είναι τοξικά στους χρήσιμους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στις δεξαμενές αερισμού των βιολογικών μονάδων επεξεργασίας. [U.S. EPA, 1997]

2.3. Το Εργοστάσιο Υφανσίμων

2.3.1. Πρώτες Ύλες – Παραγωγική Διαδικασία

Η υφαντουργική βιομηχανία επεξεργάζεται τρεις βασικές πρώτες ύλες το βαμβάκι, το μαλλί και τις συνθετικές ίνες.

Βαμβάκι

Το ανεπεξέργαστο βαμβάκι καθαρίζεται και απαλλάσσεται από σπόρους (εκκόκκιση), ξαίνεται, κλώθεται σε νήμα και τυλίγεται σε πηνία (κουβαρίστρες), κολλαρίζεται (slashing), για να γίνει το νήμα ανθεκτικό και μαλακό, σχεδιάζεται και υφαίνεται σε ύφασμα, προτού υποβληθεί σε τελική κατεργασία. Στα παραπάνω στάδια παράγονται υγρά απόβλητα μόνο κατά το κολλάρισμα, που γίνεται με παράγωγα κυτταρίνης. Το κολλαρισμένο ύφασμα περιέχει 8-15% κόλλα που αφαιρείται κατά το τελείωμα (finishing).

Το ύφασμα απαλλάσσεται από την κόλλα, καθαρίζεται σε θερμό αλκαλικό περιβάλλον (kiering), για να αφαιρεθούν οι φυσικές ακαθαρσίες λευκαίνεται, μερσερίζεται (επεξεργασία με αλκαλικό διάλυμα) για να αποκτήσει στιλπνότητα, αντοχή και απορροφητικότητα στη βαφή, βάφεται ή τυπώνεται και τελικά κολλαρίζεται ξανά, για να γίνει πιο ανθεκτικό και ευχάριστο στην αφή. Κάθε κατεργασία με προσθήκη ή αφαίρεση κόλλας, καθάρισμα, άσπρισμα, μερσερισμό ή βαφή συνοδεύεται από πλύσιμο και ξέπλυμα του υφάσματος και παράγει υγρά απόβλητα. Τα κύρια στάδια της επεξεργασίας του υφάσματος παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω και παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχ. 2.1, ενώ η επεξεργασία των νημάτων παρουσιάζεται στο Σχ. 2.2. Η διαδικασία αποτελείται από τα παρακάτω στάδια:

1. Κολλάρισμα (sizing): Το κολλάρισμα στήμονος γίνεται στην κυτταρική ίνα προκειμένου να προσδώσει μηχανική αντοχή κατά την ύφανση.
2. Αποκολλάρισμα (desizing): Γίνεται στο έτοιμο ύφασμα για την απομάκρυνση των υλικών του κολλαρίσματος που προστέθηκαν στο νήμα.
3. Διαβροχή-πλύσιμο: Αποσκοπεί στην απομάκρυνση των κεριών, των λιπών και άλλων μη κυτταρινούχων ακαθαρσιών από την ίνα ή το ύφασμα, για να μπορέσει να γίνει στη συνέχεια η λεύκανση και βαφή.
4. Λεύκανση (bleaching): Αποσκοπεί στην απομάκρυνση του φυσικού χρώματος του υλικού και το καθιστά κατάλληλο για βαφή. Σήμερα, υπάρχει η τάση συνδυασμού της λεύκανσης με το αρχικό πλύσιμο, οπότε βελτιώνεται ο βαθμός λευκότητας και μειώνεται η κατανάλωση

χημικών ουσιών. Η λεύκανση γίνεται είτε σε παρτίδες ή σε συνεχή διαδικασία εντός κάδων και ακολουθεί πλύσιμο για την απομάκρυνση των οξειδωτικών που συνήθως γίνεται με διάσπαση με προσθήκη διθειϊκού οξέος.

5. Μερσερισμός: Ο μερσερισμός αποσκοπεί στην αύξηση της αντοχής του νήματος σε χημικές ουσίες, ηλιακό φως και μηχανική αντοχή, στην επίτευξη στιλπνότητας του υλικού και στη βελτίωση της βαφικής του ικανότητας.

6. Κρεπάρισμα: Αποσκοπεί στη δημιουργία κυματισμών ή ζαρωμάτων στο ύφασμα και γίνεται με τύπωμα πυκνής καυστικής σόδας. Μετά την κατεργασία το υλικό ξεπλένεται με αραιό θειϊκό οξύ.

7. Βαφή: Η βαφή ενός προϊόντος, είτε στη μορφή του νήματος ή του υφάσματος, γίνεται με την προσθήκη χρωστικής ουσίας, η οποία προσδίδει στο προϊόν το επιθυμητό χρώμα. Η βαφή γίνεται με χρώματα direct, αντιδράσεως (reactive), κάδου (vat) και θείου, καθώς και με τυποβαφή.

8. Φινίρισμα: Ο τελικός εξευγενισμός ή φινίρισμα των υφασμάτων περιλαμβάνει υγρές και ξηρές επεξεργασίες που έχουν σκοπό να προσδώσουν το τελικό προϊόν ορισμένα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Οι υγρές επεξεργασίες του φινιρίσματος περιλαμβάνουν την εφαρμογή μεγάλου εύρους χημικών ουσιών έτσι ώστε το τελικό προϊόν να αποκτήσει αντοχή στο ζάρωμα, στο νερό (αδιαβροχοποίηση), στη φωτιά, στις κηλίδες καθώς και στη προσβολή του από σκώρο, παράσιτα, βακτήρια, κλπ. Οι υγρές επεξεργασίες του φινιρίσματος οι οποίες παράγουν υγρά απόβλητα συνοψίζονται παρακάτω:

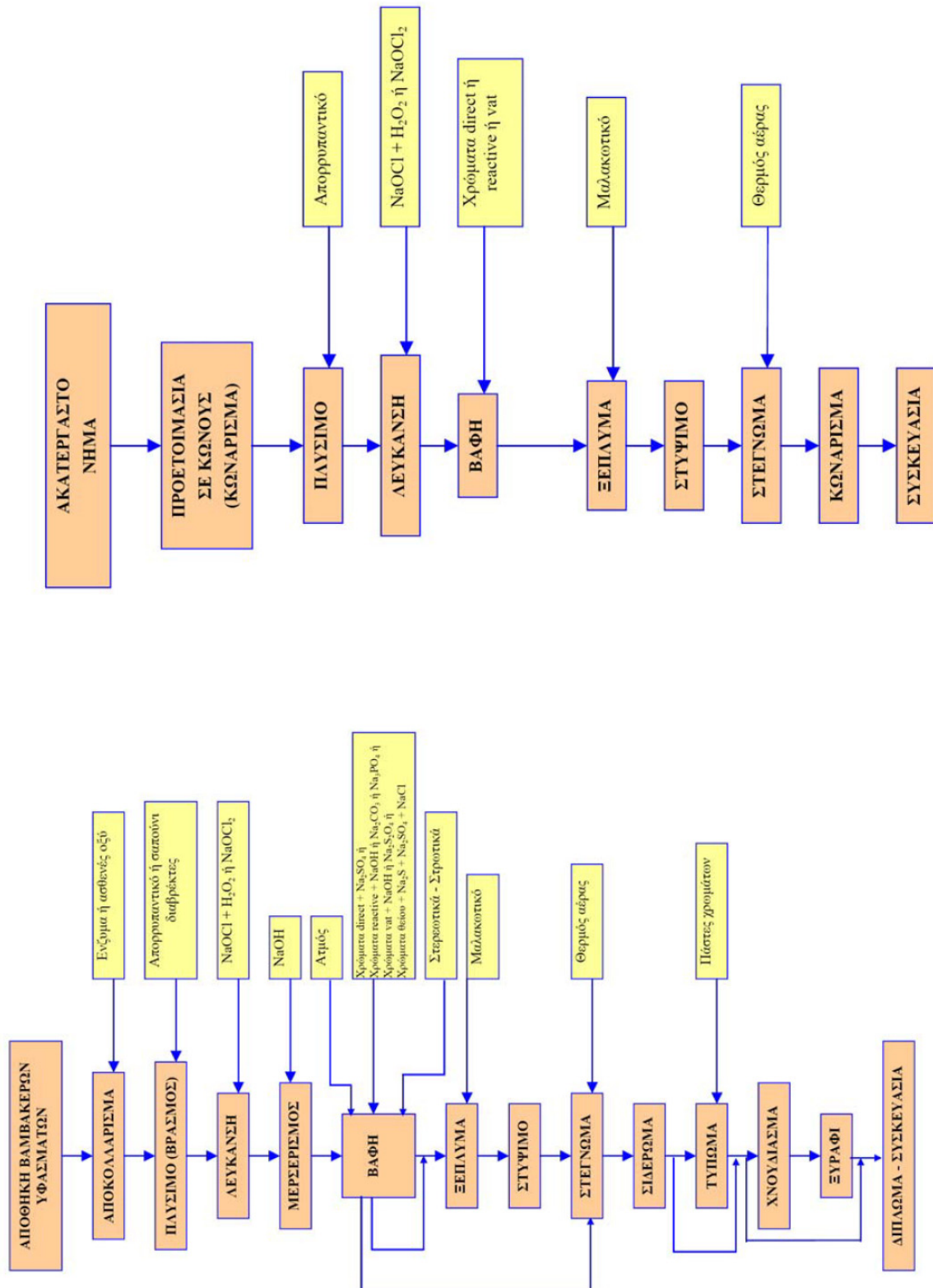
- Μαλάκωμα
- Ατσαλάκωτο
- Γέμισμα
- Αδιαβροχοποίηση
- Επιβράδυνση φωτιάς
- Βακτηριοστατική επεξεργασία
- Επίστρωση
- Λάμψη-γυάλισμα

Οι ξηρές επεξεργασίες έχουν σκοπό να δώσουν ορισμένα χαρακτηριστικά στην τελική επιφάνεια του προϊόντος που διακρίνονται είτε οπτικά ή οργανοληπτικά όπως είναι το χνούδιασμα, ο μερσερισμός, η κυματοποίηση, το άμισμα, το σιδέρωμα, κλπ.

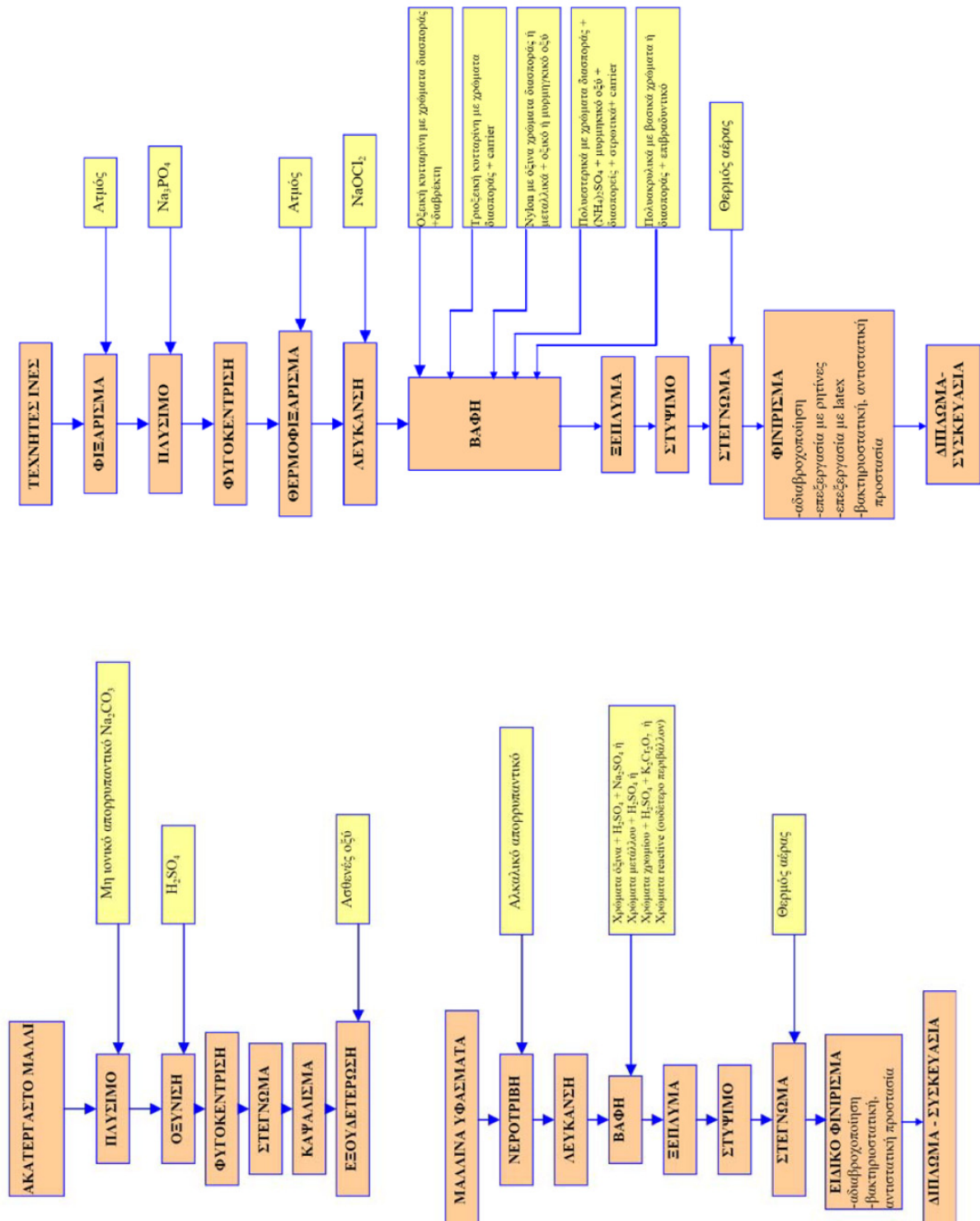
Μαλλί

Η επεξεργασία του μαλλιού έχει ορισμένες διαφορές από αυτή του βαμβακιού. Το μαλλί καθαρίζεται (και απολιπαίνεται) σε θερμό αλκαλικό διάλυμα με απορρυπαντικά (scouring), εξουδετερώνεται (η αλκαλικότητα) και ξεπλένεται, βάφεται, ανακατώνεται, λαδώνεται (1-11% λάδι κατά βάρος) για καλύτερη συνοχή των ινών και υποβοήθηση του στριψίματος, υφαίνεται, γίνεται κρουστό το υφάσμα (fulling), ανθρακώνεται με πυκνό οξύ για την απανθράκωση τυχόν φυτικών υλών στο μαλλί, τινάζεται και πλένεται. Τα στάδια επεξεργασίας του είναι:

- 1. Πλύσιμο (scouring):** Για την απομάκρυνση των λιπαρών του ιδρώτα και των ακαθαρσιών του μαλλιού.
- 2. Καρβονισμός:** Αποσκοπεί στην αφαίρεση κυτταρινούχων υλικών του μαλλιού και γίνεται είτε σε χύμα μαλλί ή σε νήματα ή τέλος σε υφάσματα.
- 3. Νεροτριβή (σταθεροποίηση διαστάσεων):** Είναι μία μηχανική κατεργασία των μάλλινων υφασμάτων που προκαλεί μεταβολή στη δομή του υφάσματος με αποτέλεσμα την συμπύκνωση των ινών και την διόγκωση των υφασμάτων. Παράλληλα γίνεται και η διαβροχή του υφάσματος σε λουτρό ζεστού νερού με αλκαλικό διάλυμα σαπουνιού και στο τέλος μούσκεμα σε κρύο νερό ώστε να μειωθεί η συστολή του υφάσματος.
- 4. Λεύκανση:** Όπως και πριν.
- 5. Βαφή:** Χρησιμοποιούνται χρώματα όξινα, χρωμίου, reactive και μεταλλικά σύμπλοκα.
- 6. Φινίρισμα:** Όπως και πριν.



Σχήμα 2.1.: Τυπική παραγωγική διαδικασία βαφής - φινιρίσματος βαμβακερών νημάτων



Σχήμα 2.2.: Τυπική παραγωγική διαδικασία βαφής - φινιρίσματος μάλλινων (αριστερά) και τεχνητών ινών (δεξιά)

Συνθετικές Ίνες

Αποτελούνται από καθαρές χημικές ουσίες και δεν έχουν φυσικές ακαθαρσίες. Κολλαρίζονται, καθαρίζονται, λευκαίνονται, υφαίνονται και βάφονται. Η επεξεργασία των συνθετικών ινών περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια όπως παρουσιάζεται και στο Σχ. 2.2.

1. Φιξάρισμα: Η κυριότερη προκατεργασία που γίνεται στις τεχνητές ίνες είναι το φιξάρισμα, το οποίο σταθεροποιεί τις διαστάσεις της ίνας και βελτιώνει την ποιότητα βαφή του υλικού. Το φιξάρισμα γίνεται σε κάλτσες, πλεκτά και υφαντά είδη από πολυαμίδια, ακρυλικά, πολυεστερικά και οξικής κυτταρίνης.
2. Προεπεξεργασία πολυαμιδικών υφασμάτων: Τα πολυαμιδικά υφάσματα υφίστανται προεπεξεργασία που περιλαμβάνει τα εξής στάδια:
 - Relaxion,
 - Πλύσιμο και ήπια φυγοκέντριση.
 - Θερμοφιξάρισμα με άτμισμα
 - Λεύκανση και βαφή
3. Λεύκανση: Η λεύκανση των συνθετικών είναι προαιρετική και επιτυγχάνεται με χρήση χλωριώδους νατρίου.
4. Βαφή: Η βαφή των τεχνητών και συνθετικών ινών παρουσιάζει ποικιλία στις μεθόδους βαφής και τύπων βαφών λόγω των διαφορετικών χαρακτηριστικών των ινών.
5. Φινίρισμα: Το φινίρισμα συνήθως περιλαμβάνει αντιστατική επεξεργασία για να ελαττωθεί το ηλεκτροστατικό φορτίο των συνθετικών υφασμάτων.

Σύμμικτα Υφάσματα

Τα κυριότερα σύμμικτα υφάσματα που χρησιμοποιούνται σήμερα στην κλωστοϋφαντουργία είναι τα ακόλουθα:

- Πολυεστέρας/ βαμβάκι
- Πολυεστέρας/ μαλλί
- Πολυεστέρας/ ακρυλικό
- Ακρυλικό/ μαλλί
- Ακρυλικό/ βαμβάκι
- Πολυαμιδικό/ acetate
- Πολυαμιδικό/ triacetate

Η βαφή των σύμμικτων μπορεί να γίνει με τους παρακάτω τρόπους :

- βαφή με εξάντληση του λουτρού
- βαφή διαλείποντος έργου
- βαφή συνεχείας

Στο σύνολο τους, οι κύριες διεργασίες ενός εργοστασίου κλωστοϋφαντουργίας και επεξεργασίας υφανσίμων είναι οι παρακάτω:

1. αποκολλάρισμα (desizing)
2. διαβροχή - απολίπανση (scouring)
3. μερσερισμός (mercerizing)
4. λεύκανση (bleaching)
5. βαφή (dyeing)
6. τύπωση (printing)
7. φινίρισμα (finishing)

Η παραγωγική διαδικασία στην κλωστοϋφαντουργία, και ειδικότερα στον κλάδο των βαφείων-φινιριστηρίων, εξαρτάται από το είδος της πρώτης ύλης και τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου προϊόντος. Οι τρεις βασικές πρώτες ύλες της κλωστοϋφαντουργίας είναι: το βαμβάκι, το μαλλί και οι συνθετικές ίνες. Αντίστοιχα, τα κυριότερα τελικά προϊόντα είναι τα νήματα και οι κλωστές, τα υφάσματα, τα πλεκτά, τα κεντήματα, τα χαλιά και λοιπά προϊόντα. Οι συνθετικές πρώτες ύλες διακρίνονται στις αναγεννημένες τεχνητές ίνες όπως η βισκόζη (rayon), το rayon χαλκαμμωνίας και η οξική κυτταρίνη (acetate, triacetate), και στις καθαρά συνθετικές όπως οι πολυαμιδικές ίνες (nylon 6,6, nylon 6), πολυεστερικές ίνες και οι ακρυλικές ίνες. Τέλος, υπάρχουν και οι σύμμικτες πρώτες ύλες που είναι συνδυασμός των φυσικών και τεχνητών υλών.

2.3.2. Χρώματα και Βοηθητικές Ύλες

Χρώματα

Τα χρώματα είναι ουσίες που έχουν την ικανότητα να προσδίδουν απόχρωση στην υφάνσιμη ίνα. Για τη βαφή χρησιμοποιούνται οργανικά χρώματα φυτικής προέλευσης, συνθετικές βαφές, χρώματα μεταλλικής ή ανόργανης προέλευσης καθώς και βοηθητικά υλικά, όπως

αναλύονται παρακάτω. Τα χρησιμοποιούμενα χρώματα κατατάσσονται σύμφωνα με: τη χημική τους σύσταση τη βαφική τους ικανότητα

Κατάταξη βάσει της χημικής σύστασης

Οι φυσικές βαφές είναι γνωστές από παλιά, όπως π.χ. το λουλάκι και κατασκευάζονταν από μούρα, ρίζες, φλοιούς, λουλούδια και θαλάσσια είδη. Οι συνθετικές οργανικές βαφές, οι οποίες αντικατέστησαν τις φυσικές, κατασκευάζονται με βάση την πίσσα και μόρια υδροκαρβιδίων. Η χημική σύσταση των χρωμάτων καθορίζεται από τη χημική ομάδα που περιέχουν οπότε διακρίνονται ως Αζωχρώματα (Μόνο-αζω, Δι-αζω, Τρι-αζω, πολύ-αζω), νίτρο-, νιτρόδο-, σιλβενίου, κινολίνης, θείου, ανθρακινόνης, αντιδράσεως (reactive), ινδικοειδή και πολλά άλλα. Στο μόριο της χρωστικής υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές ομάδες: η χρωμοφόρος που δίνει τη χρωστική χροιά και η αυξοχρώμος που δίνει το βάθος και την διάρκεια της βαφής. [U.S. EPA, 1978]

Κατάταξη βάσει της βαφικής ικανότητας

Διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

- Χρώματα απλά (Direct)
- Χρώματα αντιδράσεως (Reactive)
- Χρώματα κάδου (VAT)
- Χρώματα διασποράς (disperse)
- Όξινα Χρώματα
- Βασικά ή κατιονικά χρώματα
- Μεταλλικά σύμπλοκα (metal complex)
- Χρώματα χρωμίου
- Χρώματα θείου
- Χρώματα λευκοενώσεων
- Χρώματα ναφθόλης (naphthol)

Βοηθητικές Ύλες

Ως βοηθητικές ύλες κατά τη βαφή εφαρμόζονται, κατά περίπτωση, διάφορες χημικές ουσίες, με σκοπό να δώσουν κάποια επιθυμητά χαρακτηριστικά στο τελικό προϊόν είτε να αυξήσουν την απόδοση της βαφής.

Βοηθητικά υλικά βαφής, όπως τα στρωτικά, είναι ουσίες που βοηθούν τη βαφική ύλη να εισχωρήσει στην ίνα, είτε με διόγκωση ή με πλαστικοποίηση ή με μείωση της απαιτούμενης ενέργειας. Αυτά διακρίνονται σε στρωτικά βαφής που αντιδρούν με την ίνα και στρωτικά που αντιδρούν με το χρώμα. [U.S. EPA, 1996]

Στα βοηθητικά τυπώματος υπάγονται τα πηκτικά προϊόντα φυτικής ή συνθετικής προέλευσης και τα διαλυτικά για την πάστα τυπώματος. Τα φυσικής προέλευσης πηκτικά είναι δεξτρίνες, άμυλο αραβοσίτου, πολυσακχαρίτες, και λευκωματώδεις ουσίες, ενώ τα συνθετικά πηκτικά είναι μεθύλ-αιθέρες, αιθέρες κυτταρίνης με ανθρακικό οξύ, καρβόξυ-μεθύλο-κυτταρίνη (CMC), αμυλαιθέρες, πολυακρίλικά παράγωγα, ακετυλοκυτταρίνη, νιτροκυτταρίνες και ενώσεις πολυβινυλίου. Τέλος, σαν διαλυτικά της πάστας χρησιμοποιούνται αιθανόλη και γλυκόλες. [U.S. EPA, 1996]

Στις προεπεξεργασίες της διαβροχής και πλυσίματος εφαρμόζονται επιφανειακά ενεργές βοηθητικές ύλες, όπως διαβρέκτες, πλυντικά, διασπορείς και μαλακωτικά. Υλικά σκλήρυνσης χρησιμοποιούνται, είτε στο κολλάρισμα ή στο στάδιο του φινιρίσματος, με την εφαρμογή θερμοπλαστικών ρητινών σε μορφή γαλακτώματος για την δημιουργία ενός φιλμ ρητίνης. Ακόμα, μπορεί να χρησιμοποιηθούν υλικά για την επιβράδυνση της καύσης, για την αδιαβροχοποίηση του υλικού, για την αντιστατική προστασία, για επεξεργασία έναντι συρρίκνωσης, επεξεργασία αντοχής σε αποσύνθεση, σκώρο, μύκητες, κ.λπ., όπως αναλύονται στις επεξεργασίες του φινιρίσματος. Τέλος, χρησιμοποιούνται και επιφανειακώς ενεργά χημικά όπως οι διαβρέκτες, τα πλυντικά, οι διασπορείς, μαλακωτικά, γυαλιστικά, κλπ. [U.S. EPA, 1996]

2.4. Καταναλώσεις και Εκπομπές των Βαφείων – Φινιριστηρίων

2.4.1. Αέριες Εκπομπές

Οι αέριες εκπομπές στο χώρο παραγωγής των βαφείων-φινιριστηρίων περιλαμβάνουν:

- **Εκπομπές πτητικών υδρογονανθράκων (VOCs)** κατά την επεξεργασία με βοηθητικές ύλες που περιέχουν πτητικές οργανικές ουσίες, όπως πλαστικοποιητές ή άλλες ουσίες που γίνονται πτητικές ή διασπώνται σε πτητικές ενώσεις κάτω από υψηλές θερμοκρασίες. Τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας που παράγουν πτητικές οργανικές ενώσεις είναι το θερμοφιζάρισμα των συνθετικών, η στίλβωση, το στέγνωμα, η τυποβαφή και οι διαδικασίες του φινιρίσματος με οργανικές βοηθητικές ύλες σε υψηλή θερμοκρασία όπως επεξεργασία με ρητίνες, πλαστικοποίηση.
- **Εκπομπές όξινων αερίων** όπως υδρόθειο παράγονται κατά το καρμπονάρισμα του μαλλιού και κατά τη βαφή με χρήση χρωμάτων θείου λόγω της αναγωγής του χρησιμοποιούμενου ως βοηθητικού θειούχου νατρίου.
- **Ατμοί οξέων και βάσεων** εκλύονται κατά τις παραγωγικές διαδικασίες που χρησιμοποιούν τα αντίστοιχα χημικά και εκτελούνται σε υψηλές θερμοκρασίες από 50-100°C, όπως πλύσιμο, αποκολλάρισμα, λεύκανση, μερσερισμός, κ.λπ.
- **Εκπομπές διοξειδίου του χλωρίου** κατά τη λεύκανση με χρήση χλωριώδους νατρίου.
- **Εκπομπές διαλυτών** απελευθερώνονται σε περιπτώσεις χρήσης οργανικών διαλυτών όπως κατά το στεγνό καθάρισμα και κατά τις εκπλύσεις των μηχανών τυποβαφής με διαλύτες ή για την βελτίωση των παστών.
- **Σκόνες και ίνες** παράγονται κατά τις ξηρές επεξεργασίες του νήματος καθώς και κατά το φινίρισμα των υφασμάτων με μηχανικά μέσα για τη δημιουργία χνουδωτής επιφάνειας ή για κατά το ζύρισμα των χαλιών.
- **Σκόνες από χρωστικές ουσίες και βοηθητικές ύλες** παράγονται στους χώρους αποθήκευσης και παρασκευής των αντίστοιχων υδατικών διαλυμάτων όταν οι χημικές ύλες είναι σε κοκκώδη μορφή.

Δυστυχώς δεν υπάρχουν βιβλιογραφικά στοιχεία μετρήσεων των αέριων εκπομπών βαφείων-φινιριστηρίων, λόγω της μεγάλης δυσκολίας των αντικειμενικών μετρήσεων και έτσι δεν έχουν προταθεί πρότυπα εκπομπών, παρότι οι αέριες εκπομπές θεωρούνται ως το δεύτερο σημαντικό πρόβλημα ρύπανσης μετά τα υγρά απόβλητα. Επίσης σημαντικές αέριες εκπομπές

στον εξωτερικό περιβάλλοντα χώρο προέρχονται από την καύση υγρών ή αερίων καυσίμων στους ατμολέβητες των μονάδων με κύριες αέριες εκπομπές ως ακολούθως ανάλογα του χρησιμοποιούμενου καυσίμου που είναι συνήθως πετρέλαιο μαζούτ 1500'' με περιεκτικότητα 1,5% σε θείο καθώς και υγραέριο. [U.S. EPA, 1974; U.S. EPA, 1997]

2.4.2. Κατανάλωση Νερού και Υγρά Απόβλητα

Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα της κλωστοϋφαντουργίας προέρχονται κυρίως από τα στάδια της υγρής επεξεργασίας του υλικού που λαμβάνουν χώρα στα βαφεία-φινιριστήρια. Η ποσότητα και ποιότητα των υγρών αποβλήτων διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με την εφαρμοζόμενη παραγωγική διαδικασία και χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες. Η κατανάλωση νερού και τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων υγρών αποβλήτων κατά το στάδιο επεξεργασίας παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω.

Πλύσιμο - Διαβροχή

Παράγονται πολύ μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων από τα νερά της πλύσης που περιέχουν απορρυπαντικά, σημαντικό οργανικό φορτίο και εναιωρούμενα στερεά ως SS καθώς και σχετικά υψηλό pH. Τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με την πρώτη ύλη, την χρησιμοποιούμενη τεχνική και το είδος απορρυπαντικών, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων της πλύσης-διαβροχής για διάφορες πρώτες ύλες [Οδηγία 96/61/EK, Αθήνα 2001]

Πρώτη ύλη	BOD ₅ (mg/L)	BOD ₅ (g/kg)	COD (g/kg)	Ολικά στερεά (mg/L)	pH	Ποσότητα (m ³ /tn)
Βαμβακερά	100 - 2.900	23	94	2.200 - 17.400	10 - 13	2,5 - 43
Μάλλινα	1.000 - 10.000	47	113	1.000 - 30.000	9 - 11	46 - 100
Rayon	2.800	14	86	3.300	8 - 9	17 - 33
Acetate	2.000			2.000	9 - 10	25 - 83
Nylon	1.300			1.800	10 - 11	50 - 67
Ακρυλικά	2.100	14	86	1.800	9 - 10	50 - 67
Πολυεστερικά	500 - 800	14	86	600 - 1.400	8 - 10	25 - 42

Καρμπονάρισμα Μαλλιού

Κατά το στάδιο αυτό παράγονται σημαντικές ποσότητες υγρών αποβλήτων (17 - 135 m³/tn προϊόντος), μέτριας συγκέντρωσης σε οργανικό φορτίο (BOD₅=15-100 mg/L), υψηλής συγκέντρωσης σε ολικά στερεά (100-10.000 mg/L) και χαμηλό pH λόγω της παρουσίας θειϊκού οξέος.

Αποκολλάρισμα

Τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων του αποκολλαρίσματος εξαρτώνται άμεσα από το είδος της χρησιμοποιούμενης κόλλας και την εφαρμοζόμενη μέθοδο αποκολλαρίσματος, ενζυμική ή με χρήση οξέος. Εν γένει, τα απόβλητα περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο και ολικά στερεά (BOD₅= 200-5.200 mg/L ή 50 g/kg για άμυλο και 14 g/kg για συνθετικά κολλαριστικά, COD= 3.500-23.000 mg/L ή 92 g/kg, TS= 400 - 4.000 mg/L ή 89 g/kg για άμυλο και 5 για συνθετικά, pH= 6 - 8, ποσότητα 2,5 - 21 m³/tn προϊόντος).

Μερσερισμός

Τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων του μερσερισμού εξαρτώνται από την ποσότητα της χρησιμοποιούμενης καυστικής σόδας και το βαθμό ανακύκλωσης του διαλύματος που εφαρμόζεται. Εν γένει τα απόβλητα περιέχουν μέτριο οργανικό φορτίο, υψηλό φορτίο ολικών στερεών και υψηλό pH λόγω της παρουσίας καυστικής σόδας. Τυπικό εύρος τιμών BOD₅=45-65 mg/L, TS= 300 - 18.000 mg/L, pH= 5-9,5, ποσότητα 23 - 95 m³/tn προϊόντος.

Λεύκανση

Τα υγρά απόβλητα της λεύκανσης, μαζί με το ξέπλυμα που ακολουθεί, είναι σημαντικά σε όγκο και περιέχουν υπολείμματα λευκαντικού υγρού, οργανικό φορτίο και διαλυμένα στερεά. Ακόμα μπορεί να σχηματιστούν οργανικές ενώσεις του χλωρίου λόγω της χρήσης ενώσεων του χλωρίου σε συγκεντρώσεις 10-80 mg/L ή 0,3 g/kg προϊόντος. Η διακύμανση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων της λεύκανσης παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων της λεύκανσης για διάφορες πρώτες ύλες [Οδηγία 96/61/EK, Αθήνα 2001]

Πρώτη ύλη	BOD (mg/L)	BOD (g/kg)	COD (mg/L)	Ολικά Στερεά (mg/L)	pH	Ποσότητα (m ³ /tn)
Βαμβακερά	100-1.700	5-15	3.500-13.500	800-15.000	8-12	2,5-125
Μάλλινα	400	1,5		900	6	2,5-25
Acetate	700	2		800-1.000	7-9	33,5-50

Βαφή

Τα υγρά απόβλητα από το στάδιο της βαφής είναι τα εξαντλημένα λουτρά βαφής καθώς και τα υγρά πλύσης μετά τη βαφή. Τα ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικών των αποβλήτων εξαρτώνται άμεσα από την πρώτη ύλη, τον τύπο της χρωστικής ουσίας και βοηθητικών υλών, τις λειτουργικές συνθήκες, την εφαρμοζόμενη μέθοδο βαφής και τον τύπο των βαφικών μηχανών. Η διακύμανση των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, παρουσιάζει μεγάλο εύρος τιμών, λόγω των διαφορετικών τεχνολογιών βαφής, τύπους χρωστικών ουσιών και λειτουργικές συνθήκες που εφαρμόζονται κατά περίπτωση. Στον Πίνακα 2.3 δίνονται τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων βαφής για διάφορους τύπους πρώτης ύλης. Από τα στοιχεία αυτά φαίνεται ότι τα απόβλητα βαφής περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο και ολικά διαλυμένα στερεά, μεγάλο εύρος διακύμανσης του pH και του υδραυλικού φορτίου.

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων της βαφής για διάφορες πρώτες ύλες

Πρώτη ύλη	BOD (mg/L)	BOD (g/kg)	Ολικά στερεά (mg/L)	pH	Ποσότητα (m ³ /tn προϊόντος)	Ολικά στερεά (kg/tn)
Βαμβακερά	60-10.000	2-80(30)	10-800	1 – 12	8,5-300	35
Μάλλινα	400-3.000	9-34	2.000–10.000	5 – 8	16,7-25	
Rayon	2.800	2-50	3.500	8 – 9	16,7-33,5	
Acetate	2.000	5-100	2.000	9 – 10	33,5-50	30-200
Nylon	400		600	8 – 9	16,7-33,5	20-35
Ακρυλικά	200-2.000	2-50	800-2.000	1 – 4	16,7-33,5	6-9
Πολυεστερικά	500-27.000	30-600	300-3.000	6- 9	16,7-33,5	30-200

Τέλος, για βαφές χρωμίου ή όξινες βαφές που περιέχουν χρώμιο, περίπου 50-250 mg/L Cr καταλήγουν στα υγρά απόβλητα.

Τυποβαφή

Υγρά απόβλητα στην τυποβαφή παράγονται κυρίως κατά τις εκπλύσεις των μητρών τυποβαφής με απορρυπαντικά και διαλύτες, καθώς και από πλύσεις δοχείων βαφών, σωληνώσεων, δαπέδων κ.λπ. Τυπικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων της τυποβαφής είναι BOD= 600-1800 mg/L ή 55 g/kg, COD= 50 g/kg, Ολικά στερεά= 1200-3600 mg/L και pH= 4,5-8, ενώ η ποσότητα των υγρών ανέρχεται σε 30-50 m³/tn υφάσματος για χρήση χρωστικών τυποβαφής.

Φινίρισμα

Η παραγωγή υγρών αποβλήτων κατά το φινίρισμα δεν είναι συνεχής, καθώς αποτελείται από αποχετεύσεις των λουτρών του φινιρίσματος που περιέχουν υπολείμματα χημικών διαλυμάτων ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες διαδικασίες φινιρίσματος, καθώς και από εκπλύσεις κάδων. Από τη βιβλιογραφία, η διακύμανση των ποιοτικών χαρακτηριστικών είναι για βαμβακερά υφάσματα: BOD= 20-500 mg/L, ολικά στερεά= 40-1700 mg/L και pH= 6-8 και για συνθετικά: BOD= 2-80 kg/tn, ολικά στερεά= 3-100 kg/tn, ενώ για συνθετικά υφάσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4:Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων του φινιρίσματος

Πρώτη ύλη	BOD		Ολικά στερεά		Ποσότητα m ³ /tn
	mg/L	kg/tn	mg/L	kg/tn	
Rayon	1.500-5000	20	250-25.000	3-100	4-12
Acetate	1.600-10.000	40	100-4.000	3-100	25-40
Nylon	200-300	10	60-3.300	3-100	30-50
Ακρυλικά	1.100-1.500	60	55-1.500	3-100	40-55
Πολυεστερικά	80-600	2-80	120-1.000	3-100	10-25

2.4.3. Στερεά Απόβλητα

Η παραγωγή στερεών αποβλήτων σε μονάδες βαφείων-φινιριστηρίων από τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας είναι περιορισμένες σε ποσότητα. Τα κύρια παραγόμενα στερεά είναι διάφορα απορρίμματα από τους χώρους εργασίας και γραφείων, υπολείμματα υφασμάτων, νημάτων και κλωστών, πλαστικές μπομπίνες υφασμάτων καθώς και υλικά συσκευασίας πρώτων και βοηθητικών υλών τα οποία περιλαμβάνουν και υπολείμματα χρωστικών και διαλυτών. Σημαντική όμως ποσότητα στερεών αποβλήτων αποτελούν τα ιζήματα που προέρχονται από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα στερεά υπολείμματα του εσχαρισμού, τα ιζήματα ή ο επίπαγος από τις διατάξεις θρόμβωσης - διαύγασης, το πλεόνασμα της βιομάζας από τους διαυγαστήρες των εγκαταστάσεων βιολογικής επεξεργασίας, ενώ μικρότερες ποσότητες στερεών προέρχονται από μονάδες διύλισης των υγρών.

2.4.4. Τοξικές και Επικίνδυνες Ουσίες

Από εκτεταμένη έρευνα σε βαφεία-φινιριστήρια του Καναδά (Environment Canada, 1989) και των ΗΠΑ (U.S. EPA 1979), προκύπτει ένας σημαντικός αριθμός οργανικών και άλλων τοξικών και επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα βαφείων φινιριστηρίων. Προγενέστερη έρευνα της EPA (1979) είχε καταγράψει πάνω από 100 διαφορετικές ουσίες στα επεξεργασμένα υγρά 44 μονάδων βαφείων-φινιριστηρίων. Από τις ουσίες αυτές, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις άνω των 10 mg/L, 17 επικίνδυνες οργανικές ενώσεις, 11 βαρέα μέταλλα καθώς και κυανιούχα. Από την αντίστοιχη έρευνα σε μονάδες του Καναδά εντοπίστηκαν αρκετές επικίνδυνες οργανικές ενώσεις καθώς και βαρέα μέταλλα τα συνηθέστερα από τα οποία ήταν: phthalates (όπως bis (2-ethylhexyl phthalate και di-n-butyl phthalate), ναφθαλίνη, φαινόλες, τουλουόλιο, τετραχλωροαιθυλένιο, χλωροφόρμιο, τριχλωροαιθυλένιο, ethylbenzene και dichlorobenzene. Οι ουσίες αυτές μπορεί να αποτελούν ιχνοστοιχεία ή πρόσθετα σε βαφές, βοηθητικές ύλες βαφής και διαλύτες καθαρισμού ή να προέρχονται από τις πρώτες ύλες. Επίσης, εντοπίστηκαν τα παρακάτω βαρέα μέταλλα: χρώμιο, χαλκός, ψευδάργυρος, αρσενικό, κάδμιο, μόλυβδος, νικέλιο και υδράργυρος σε συγκεντρώσεις κάτω του 1 mg/L προερχόμενα κυρίως από τις χρησιμοποιούμενες βαφές.

2.5. Χαρακτηριστικά των Αποβλήτων

Οι βασικές κατεργασίες που παράγουν απόβλητα, είναι το συστηματικό καθάρισμα, με θερμό αλκαλικό διάλυμα και απορρυπαντικά (scouring), μαζί με την αφαίρεση της κόλλας (desizing), η βαφή (dyeing), η λεύκανση (bleaching) και το ειδικό τελείωμα (π.χ. αδιαβροχοποίηση, στιλπνότητα, διατήρηση σιδερώματος κλπ.). Η ενδεικτική συμβολή της κάθε κατεργασίας στο φορτίο ρυπάνσεως των αποβλήτων σημειώνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.5: Ενδεικτική συμβολή των βασικών κατεργασιών στη ρύπανση των αποβλήτων (Eckenfelder, 1966)

Κατεργασία	Ποσοστό συμβολής σε BOD_5 και στερεά, (%)		
	Μπαμπάκι	Μαλλί	Συνθετικά
1. Συστηματικό καθάρισμα	50-75	50-75	<50
2. Λεύκανση	<5	<5	<5
3. Βαφή	15-35	3-11	5-80
4. Ειδικό τελείωμα	5-15	5-15	5-15

Ειδικότερα, για κάθε τόνο επεξεργασμένο μπαμπάκι (ύφασμα) υπολογίζεται, ότι απορρίπτονται με τα απόβλητα 0,8-1,0 tn ρυπαντικές ουσίες. Εξάλλου το επεξεργασμένο μαλλί αντιπροσωπεύει το 40% του βάρους της αρχικής ποσότητας, που κουρεύεται από τα πρόβατα, ενώ τα υπόλοιπα 60% είναι φυσικές ακαθαρσίες, όπως άμμος, κολλιτσιδές, λίπος (από το οποίο μπορεί να βγει με εκχύλιση λανολίνη) και αποξηραμένο έκκριμα από τη διαπνοή (suint). Τελικά, για κάθε τόνο επεξεργασμένο μαλλί απορρίπτονται στα απόβλητα 1,5 ακαθαρσίες μαζί με 300-600 χημικές ουσίες κατεργασίας. Το συστηματικό καθάρισμα (scouring) και η τελική κατεργασία των μαλλιών παράγουν μικτά απόβλητα με $pH= 9,0-10,5$, $BOD_5 = 700 - 1200 mg / lt.$, ολικά στερεά $TS= 3000 mg / lt$, αιωρούμενα στερεά $SS=100 mg / lt$, ολική αλκαλικότητα $600 mg / lt$ και με περιεκτικότητα σε χρώμο $4 mg / lt$.

Συγκεντρωτικά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων για κάθε ξεχωριστό στάδιο επεξεργασίας, καθώς και ανάμικτα, στους τρεις βασικούς κλάδους (βαμβακερά, μάλλινα, συνθετικά) συνοψίζονται στους ακόλουθους πίνακες [Environment Canada, 1981]:

Πίνακας 2.6: Χαρακτηριστικά αποβλήτων υφαντουργικών βιομηχανιών

Είδος	Ποσότητα αποβλήτων m^3/h ύφασμα	Μέσο BOD ₅ , mg/lt
1. Μπαμπάκι	584	200-600
2. Μαλλί	584	700-1200
3. Συνθετικά :		
-Rayon	42	1200-1800
-Nylon	125	300-500
-Acetate	75	500-800
-Orlon	210	500-700
-Dacron	100	200-8000

Πίνακας 2.7: Χαρακτηριστικά αποβλήτων παραγωγής βαμβακερών (ανά τόνο προϊόντος)

Παράμετρος	1. Όγκος	2. BOD ₃	3. SS	4. TDS	5. pH
Μονάδες	m^3 / T	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t
Κολλάρισμα νήματος	4,2	2,8	-	57	7-...
Αποκολλάρισμα	22	58	30	53	7
Καθάρισμα	100	53	22	65	10-13
Λεύκανση	100	8	5	35	8,5-9,6
Μερσερισμός	35	8	2,5	33	5,5-9,5
Βαφή	50	60	25	70	5-10
Τύπωμα	14	54	12	71	-
Ανάμικτα απόβλητα	317	155	70	205	8-11
Παραδοχές : Μερσερισμό 35% , βαφή 50% και τύπωμα 14% του προϊόντος					

Πίνακας 2.8: Χαρακτηριστικά αποβλήτων παραγωγής μάλλινων (ανά τόνο προϊόντος)

Παράμετρος	Μονάδες	Χωριστά Απόβλητα					Ανάμικτα Απόβλητα	
		Πλύσιμο	Βαφή	Ξέπλυμα	Ανθράκωση	Λεύκανση	Με πλύσιμο	Χωρίς πλύσιμο
1. Όγκος	m^3 / t	17	25	362	138	12,5	554	537
2. BOD ₅	kg/t	227	22	63	2	1,4	314	87
3. COD	kg/t	1093	-	-	347	-	1440	347
4. SS	kg/t	153	-	-	44	-	196	43
5. TDS	kg/t	116	100	95	166	3,3	481	365
6. Λίπος και λάδι	kg/t	191,4	-	-	-	-	1,91	-
7. Φαινόλες	kg/t	0,0537	0,166	-	-	-	0,22	0,166
8. Χρώμο	kg/t	-	1,33	-	-	-	1,33	1,33
9. pH		9-10,4	4,8-8	7,3-10	1,9-9	6	2-10	2-10
Παραδοχές : Μερσερισμό 20% και λεύκανση 10% του προϊόντος								

Πίνακας 2.9: Χαρακτηριστικά αποβλήτων παραγωγής συνθετικών (ανά τόνο προϊόντος)
[Environment Canada, 1981]

Παράμετ	Μονάδες	Rayon	Acetate	Nylon	Acrylic	Polyester
1.Όγκος	m^3 / t	42	75	125	210	100
2.BOD ₅	kg / t	30	45	45	125	185
3.COD	kg / t	52	78	78	216	320
4.SS	kg / t	55	40	40	87	95
5.TDS	kg / t	100	100	100	100	150
6.pH		6,5-12,5				

2.6. Ρυπαντές και οι Επιπτώσεις τους στους Αποδέκτες

Οι ρυπαντικές παράμετροι των αποβλήτων της βιομηχανίας των υφανσίμων κατατάσσονται στις παρακάτω δύο κατηγορίες :

Γενικές ρυπαντικές παράμετροι

- Περιεκτικότητα σε στερεά
- Αφρός
- Φορτίο σε οργανικό άνθρακα
- Περιεκτικότητα σε άλατα
- Λίπη και έλαια
- pH
- Θερμοκρασία
- Χρώμα

Ειδικές ρυπαντικές παράμετροι

- Απορρυπαντικά
- Φωσφόρος
- Βαρέα μέταλλα
- Φαινόλες
- Θειούχες ενώσεις
- Αζωτο
- Ειδικοί ρυπαντές

1. Στερεά σωματίδια: Υπάρχουν τριών ειδών στερεά στα απόβλητα. Είναι τα ορατά, τα αιωρούμενα και τα διαλυτά.

Τα χονδροειδή στερεά είναι χνούδια, κλωστές, μικρά κομμάτια υφάσματος κ.α. και τα προβλήματα που μπορούν να δημιουργήσουν είναι φράξιμο των σωληνώσεων και των αντλιών ή συλλογή τους από τον αφρό με αποτέλεσμα την όξυνση των επιπτώσεων που προκαλεί ο αφρός (π. χ. δυσσομία) κ. α.

Η παρουσία των αιωρούμενων στερεών των οποίων το μέγεθος είναι τέτοιο που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με εσχарισμό, είναι σημαντικός παράγοντας ρύπανσης που υποβαθμίζει το απόβλητο.

Τα διαλυμένα στερεά είναι αυτά που απομένουν μετά την απομάκρυνση των ορατών και αιωρούμενων . Είναι ανόργανες ή οργανικές ενώσεις με απαίτηση σε οξυγόνο και δημιουργούν αρκετά προβλήματα λόγω της διαβρωτικής φύσης μερικών από αυτές (θεικές, χλωριούχες ενώσεις), της αυξημένης αλατότητας που προκαλούν στον αποδέκτη (καταστρέφει την ισορροπία της ζωής του υδάτινου ορίζοντα μέσω της στέρησης της τροφής που προκαλεί σε αρκετούς οργανισμούς του), και του περιορισμού της δυνατότητας ανακύκλωσης του νερού.

2. Αφρός: Ο αφρός που στην αγγλική ορολογία διακρίνεται σε scum (δημιουργείται από σαπούνια, λίπη, λάδια, διαλύτες και ρητίνες) και σε foam (δημιουργείται από βιοαποικοδομήσιμα και μη απορρυπαντικά) είναι ανεπιθύμητος και δημιουργεί προβλήματα όπως δυσσομία, άσχημες από αισθητική άποψη εικόνες, μείωση της διαλυτότητας του οξυγόνου στο νερό με όλα τα άσχημα συνεπακόλουθα κ.τ.λ. Αν δεν μειωθεί η παρουσία του τότε συχνά παρασύρεται από τον αέρα δημιουργώντας προβλήματα στους γειτονικούς στην βιολογική μονάδα οικισμούς.

3. Οργανικό Φορτίο: Το οργανικό φορτίο ενός αποβλήτου μετρείται σε BOD, COD, ή TOC όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα προβλήματα που δημιουργεί ένα επιβαρημένο σε οργανικό φορτίο απόβλητο κατά την απόρριψή του στον αποδέκτη είναι γνωστά με κυριότερο την μείωση του διαλυμένου οξυγόνου, με αποτέλεσμα τον θάνατο αρκετών υδρόβιων οργανισμών. Η αμερικάνικη υπηρεσία που ασχολείται με την προστασία του περιβάλλοντος EPA έχει καθορίσει ως ελάχιστη επιτρεπτή παρουσία του οξυγόνου στους ποταμούς και γενικά τους υδάτινους αποδέκτες που έχουν υδρόβια ζωή τα 5 mg / lt .

Όσον αφορά την βιολογική μονάδα, η απότομη επιβάρυνσή της με υψηλό οργανικό φορτίο σε κατανάλωση BOD έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του διαλυμένου οξυγόνου, την επίπλευση της λάσπης, την δημιουργία αναερόβιων συνθηκών, και την μείωση της ποιότητας του αποβλήτου που εγκαταλείπει την εγκατάσταση. [U.S. EPA, 1974

4. Άλατα: Η περιεκτικότητα σε άλατα στο απόβλητο μετρείται κυρίως μέσω της παραμέτρου TDS. Εναλλακτικές ενδείξεις αποτελούν η αλατότητα και η αγωγιμότητα. Η παρουσία τους όπως εξηγήθηκε παραπάνω είναι ανεπιθύμητη, ενώ η απομάκρυνση τους από το απόβλητο αποτελεί μία από τις πιο δύσκολες και δαπανηρές μεθόδους κατεργασίας του απόβλητου.

5. Λίπη και Έλαια: Το λάδι προκαλεί σημαντικό πρόβλημα κατά την απόρριψή του στις μονάδες επεξεργασίας καθώς προσροφόμενο σε διάφορα υλικά προκαλεί την επίπλευση τους. Στους ποταμούς και τους υδάτινους αποδέκτες γενικά τα λάδια και τα λίπη ρυπαίνουν το νερό, σχηματίζοντας ένα στρώμα στην επιφάνεια του το οποίο παρεμποδίζει την διάλυση του οξυγόνου σε αυτό. [U.S. EPA, 1974

6. pH: Η υδάτινη ζωή και οι διεργασίες επεξεργασίας των αποβλήτων επηρεάζονται δυσμενώς από την υπερβολική οξύτητα ή την υπερβολική αλκαλικότητα και η εξουδετέρωση του απόβλητου είναι συχνά αναγκαία πριν από οποιαδήποτε χρήση του.

Όξινο pH κάτω από 5,5 πολύ σπάνια αφήνεται να απορριφθεί στα αποχετευτικά δίκτυα καθώς το τσιμέντο, ο ασβέστης και διάφορα μέταλλα στις σωληνώσεις τις αντλιτικές εγκαταστάσεις κ.τ.λ. υφίστανται έντονη διάβρωση. Επιπλέον, το όξινο pH συνήθως αποσταθεροποιεί γαλακτώματα όπως αυτά των σαπουνιών και λαδιών δημιουργώντας έτσι κολλώδη μάζες που φράζουν τις σωληνώσεις. Αν υπάρχουν σουλφίδια, δύσοσμο και δηλητηριώδες υδρόθειο δημιουργείται . [U.S. EPA, 1974

Τα απόβλητα της βιομηχανίας υφανσίμων είναι συνήθως αλκαλικά με pH στην περιοχή 10-14 λόγω της χρήσης της καυστικής σόδας σε αρκετές διεργασίες. Πάντως η μέθοδος της ενεργού ιλύος μπορεί να επεξεργαστεί με επιτυχία αλκαλικά απόβλητα καθώς η διεργασία αυτή οξειδώνει τον οργανικό άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα που αντιδρώντας με το νερό δίνει ανθρακικό οξύ, εξουδετερώνοντας έτσι ταυτόχρονα το αλκαλικό απόβλητο. Έτσι ρύθμιση του pH στο 6,5-8,5 γίνεται αυτόματα, και μόνο στην περίπτωση που καμία προσπάθεια για ανάκτηση της καυστικής σόδας δεν πραγματοποιείται, χρειάζεται η εξουδετέρωση του απόβλητου πριν την είσοδο του στην δεξαμενή αερισμού.

7. Θερμοκρασία: Η ρύθμιση της θερμοκρασίας του αποβλήτου πριν την απόρριψή του στον αγωγό, τον ποταμό ή την θάλασσα είναι αναγκαία. Οι υψηλές θερμοκρασίες ενισχύουν το φαινόμενο της διάβρωσης στις διάφορες εγκαταστάσεις ενώ μπορούν επίσης να μειώσουν το διαλυμένο στον αποδέκτη οξυγόνο με όλα τα δυσμενή συνεπακόλουθα (ανάπτυξη φυκιών κ.τ.λ.). Πριν την απόρριψη του στον αποδέκτη το νερό πρέπει να έχει θερμοκρασία όχι πολύ μεγαλύτερη από $25^{\circ}C$. [Freeman, 1995]

8. Χρώμα: Η απομάκρυνση του χρώματος αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της επεξεργασίας των αποβλήτων της βιομηχανίας υφανσίμων . Σαν ρυπαντής εμποδίζει την

διείσδυση του φωτός στο νερό και αναστέλλει ορισμένες σημαντικές αντιδράσεις όπως είναι αυτή της φωτοσύνθεσης. [Freeman, 1995]

9. Απορρυπαντικά: Η παρουσία των απορρυπαντικών δεν είναι επιθυμητή στο απόβλητο λόγω της δημιουργίας αφρού που συχνά προκαλούν, αλλά και του ότι πολλά από αυτά, τουλάχιστον μέχρι πριν λίγα χρόνια, ήταν ενώσεις δύσκολα βιοαποικοδομήσιμες (ABS alkyl benzene sulphonates).

Όταν απαιτείται μείωση της παρουσίας των απορρυπαντικών στο απόβλητο τότε η αντικατάσταση των μη βιοαποικοδομήσιμων από αυτά με άλλα αποικοδομήσιμα είναι το πρώτο μέτρο. Αν αυτό δεν λύσει το πρόβλημα, τότε η χημική κροκίδωση με τα συνήθη κροκιδωτικά είναι σχετικά αποτελεσματική.

10. Φώσφορος: Ενώσεις που συνεισφέρουν σε φωσφόρο στο απόβλητο χρησιμοποιούνται κυρίως στην βαφή. Μαζί με το άζωτο αποτελούν τα θρεπτικά συστατικά των μικροοργανισμών στις δεξαμενές αερισμού και μια αναλογία για την σχέση BOD:N:P της τάξης του 100:5:1 συνιστάται συνήθως. Πάντως πριν την απόρριψη στον τελικό αποδέκτη η παρουσία του στο απόβλητο πρέπει να μειωθεί αρκετά (< 1ppm) για την αποφυγή δημιουργίας του φαινομένου του ευτροφισμού.

11. Βαρέα Μέταλλα: Μερικά βαρέα μέταλλα είναι τοξικά τόσο για την υδρόβια ζωή του αποδέκτη όσο και για την αποτελεσματική λειτουργία διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας. Από αυτά τα σπουδαιότερα, στην περίπτωση των αποβλήτων της βιομηχανίας των υφανσίμων είναι ο χαλκός (παρεμποδίζει τη αντίδραση της νιτροποίησης) και το χρώμιο. Το χρώμιο συνήθως χρησιμοποιείται στην οξείδωση κατά την βαφή των βαμβακερών και σύμμικτων υφασμάτων καθώς και για το "στερέωμα" ορισμένων βαφών στην βαφή του μαλλιού. Συνήθως διχρωμικό νάτριο χρησιμοποιείται και ένα μικρό ποσοστό χρωμίου III παράγεται κατά την αναγωγή.

Κατά την βαφή των βαμβακερών και σύμμικτων υφασμάτων άλλα οξειδωτικά μέσα (υπεροξείδιο, υποχλωριώδεις ενώσεις, αέρας κ.α.) χρησιμοποιούνται, στην θέση των διχρωμικών και πλήρης απομάκρυνση του χρωμίου μπορεί να λάβει χώρα με αυτόν τον τρόπο.

Κατά την βαφή του μαλλιού η προσθήκη του μεταθειώδους νατρίου κατά την στερεοποίηση του χρώματος συντελεί στην μετατροπή του Cr^{6+} στο λιγότερο

επικίνδυνο Cr^{3+} . Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι τα όρια παρουσίας των παραπάνω ιόντων στα απόβλητα των βιομηχανιών στην Ελβετία έχουν καθοριστεί στα $0,1\text{ mg/l}$ και 2 mg/l αντίστοιχα.

Τα βαρέα μέταλλα έχουν επίσης δυσμενείς επιπτώσεις και στην λειτουργία των βιολογικών μονάδων. Έτσι συσσωρεύονται στην λάσπη σε συγκεντρώσεις από 20 έως και 100 φορές μεγαλύτερες αυτών που βρίσκονται στο εισερχόμενο απόβλητο. Σε λίγο όξινης συνθήκης τα υδροξείδια των μετάλλων αντιδρούν με τα όξινα μέσα με αποτέλεσμα τα μέταλλα να περνούν σαν ιόντα στην διαλυτή τους μορφή προκαλώντας τον θάνατο πολλών μικροοργανισμών. [UNEP, 1994]

12. Φαινόλες: Χαμηλές συγκεντρώσεις (<1ppm) ενώσεων που περιέχουν την δομή της φαινόλης μπορούν να προκαλέσουν, ακόμα και μετά την χλωρίωση, άσχημη γεύση στο πόσιμο νερό και το κρέας των ψαριών. Πολλά χημικά που χρησιμοποιούνται στις επεξεργασίες των υφανσίμων, συμπεριλαμβανομένων και μερικών απορρυπαντικών, έχουν σαν τμήμα του μορίου τους την δομή αυτή. Οι κυριότερες όμως πηγές είναι οι βασιζόμενες στην φαινόλη "μεταφορείς" (carriers) των βαφών και ορισμένα φινιριστικά (ιδιαίτερα αυτά που προσδίδουν στο ύφασμα αντοχή στο τσαλάκωμα). Το λουτρό αυτού του είδους φινιρίσματος δεν πρέπει να απομακρύνεται με το κυρίως απόβλητο άλλα αν είναι δυνατό να προσροφάται σε ξύλο ή χαρτί και να απορρίπτεται έτσι σαν στερεό απόβλητο για καύση.

Υπό την προϋπόθεση ότι η συγκέντρωση των φαινολών στο μη επεξεργασμένο απόβλητο είναι χαμηλή, η βιολογική επεξεργασία είναι ικανή να μειώσει την παρουσία τους ακόμα περισσότερο. Αν κάτι τέτοιο αποτύχει τότε φυσικές μέθοδοι τεταρτογενούς επεξεργασίας απαιτούνται για την μείωση της παρουσίας των φαινολών στα επιτρεπτά όρια απόρριψης.

13. Ενώσεις του θείου: Οι ενώσεις του θείου στα απόβλητα της βιομηχανίας των υφανσίμων προέρχονται κυρίως από την βαφή με βαφές θείου. Πάντως η κύρια πηγή προβλημάτων είναι η δημιουργία του υδρόθειου. Διατηρώντας το pH σε τιμές της τάξης του 9-10 (αλκαλικές συνθήκες) το πρόβλημα αυτό ελαχιστοποιείται. Η βιολογική επεξεργασία συνήθως οξειδώνει τις ενώσεις του θείου και όπου αυτό δεν γίνεται με επιτυχία η χρήση χημικών οξειδωτικών μέσων, όπως είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το χλώριο, κ.α. μπορεί να φέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

14. Άζωτο: Το άζωτο παρουσιάζεται στα απόβλητα σαν αμμωνία, νιτρώδες και νιτρικά άλατα και οργανικό άζωτο. Υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας και νιτρωδών αλάτων είναι ανεπιθύμητες και ανεπίτρεπτες για απευθείας απόρριψη στους φυσικούς αποδέκτες. Οι ενώσεις αυτές είναι τοξικές για τα ψάρια και επιπλέον έχουν μεγάλες απαιτήσεις σε οξυγόνο για να μετατραπούν στις λιγότερο επικίνδυνες νιτρικές. Επίσης καθιστούν το νερό ακατάλληλο για πόσιμη χρήση ενώ αποτελούν τα θρεπτικά εκείνα συστατικά που επιταχύνουν και δημιουργούν το φαινόμενο του ευτροφισμού.

Η απομάκρυνση της αμμωνίας και των νιτρωδών μπορεί σχετικά εύκολα να επιτευχθεί με την βιολογική οξειδωση και την κατανάλωσή τους κατά την δημιουργία των νέων κυτταρικών μορίων. Η αμμωνία σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί επίσης να απομακρυνθεί μέσω απορρόφησης από αλκαλικά διαλύματα με την βοήθεια του αέρα, ή με ιοντοεναλλαγή.

15. Ειδικόί Ρυπαντές: Είναι πολυσυζητημένο το φαινόμενο της συσσώρευσης τοξικών και δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον και το πέρασμα τους στην τροφική αλυσίδα.

Πολυαλογονωμένες ενώσεις βρίσκουν ευρεία εφαρμογή κυρίως κατά το φινίρισμα των υφασμάτων σαν μέσα βελτίωσης της προσροφητικότητας αυτών (πενταχλωροφαινόλες κ.α.), μέσα επιβράδυνσης της φωτιάς κ.α. Είναι φανερό ότι αυστηρά μέτρα πρέπει να παίρνονται τόσο στην χρήση όσο και στην απόρριψη αυτών των ενώσεων μια και η παρουσία τους σε ένα απόβλητο καθιστά το τελευταίο πολύ επικίνδυνο και τοξικό.

2.7. Μέθοδοι επεξεργασίας Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων Βαφείου

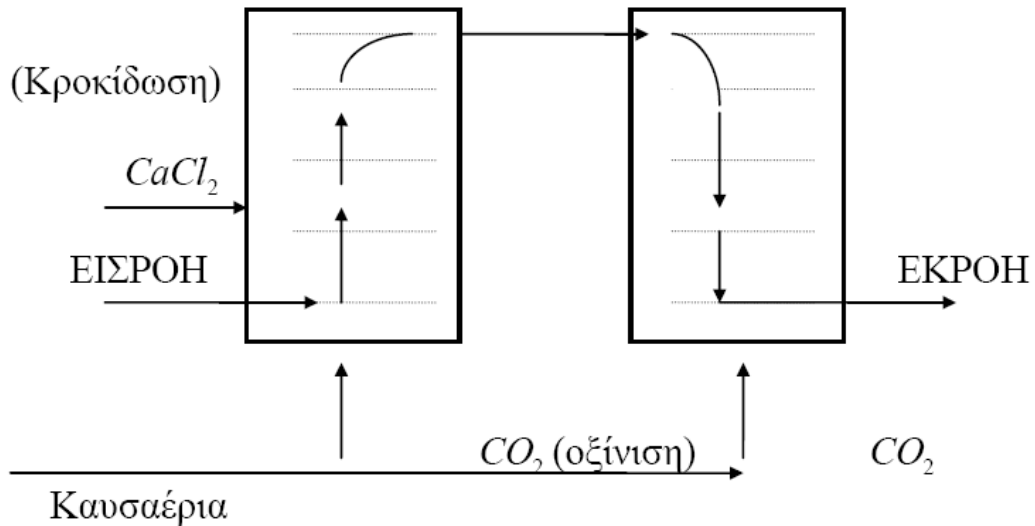
Βασική επιδίωξη, πριν αρχίσει η μελέτη επεξεργασίας των αποβλήτων, πρέπει να είναι ο περιορισμός του όγκου και του ρυπαντικού φορτίου. Αυτό επιτυγχάνεται με καλή οργάνωση, ρύθμιση και συντήρηση του υδραυλικού συστήματος πλύσεως, συστηματικό έλεγχο των διαφόρων σταδίων της κατεργασίας, οικονομία στη χρήση χημικών με παράλληλη χρήση άλλων, που έχουν πιο ήπιες επιπτώσεις στους αποδέκτες και τέλος με ανάκτηση των χρήσιμων υλικών (λίπος, NaOH, κόλλα).

Η αφαίρεση του λίπους από τα απόβλητα της πλύσεως γίνεται με φυγοκέντριση (απόδοση 50%), με όξινη κροκίδωση με θειικό οξύ για την καταστροφή του γαλακτώματος και αποδέσμευση του λίπους (απόδοση 50%), με όξινη κροκίδωση και προσρόφηση (σε στρώμα από μαλλί) (απόδοση 75%), με επίπλευση (45%) και τέλος με συνδυασμό οξίνισης των αποβλήτων με προσθήκη CO_2 συνήθως από τα καυσαέρια (12-14% CO_2) και παράλληλη κροκίδωση με $CaCl_2$ (1,25% κατά βάρος). Η επεξεργασία γίνεται σε δύο κατακόρυφες δεξαμενές, που επικοινωνούν στο πάνω μέρος (Σχήμα. 2.3). Στην πρώτη, που γίνεται η εισαγωγή και η προσθήκη του κροκιδωτικού, η ροή είναι ανοδική, ενώ στη δεύτερη καθοδική. Παράλληλα με το CO_2 , που προστίθεται σε μεγάλη ποσότητα (2-3 φορές περισσότερο από το απαιτούμενο), διοχετεύονται και φυσαλίδες αέρα. Το λίπος συγκεντρώνεται με τη λάσπη, που ξεραίνεται γρήγορα και ύστερα από πρόσθετη οξίνιση με θειικό οξύ, αφαιρείται με συμπίεση. Με τη μέθοδο αυτή αφαιρείται το λίπος κατά 97%, τα αιωρούμενα στερεά κατά 99% και το BOD_5 κατά 80%. [Nenerow, 1980]

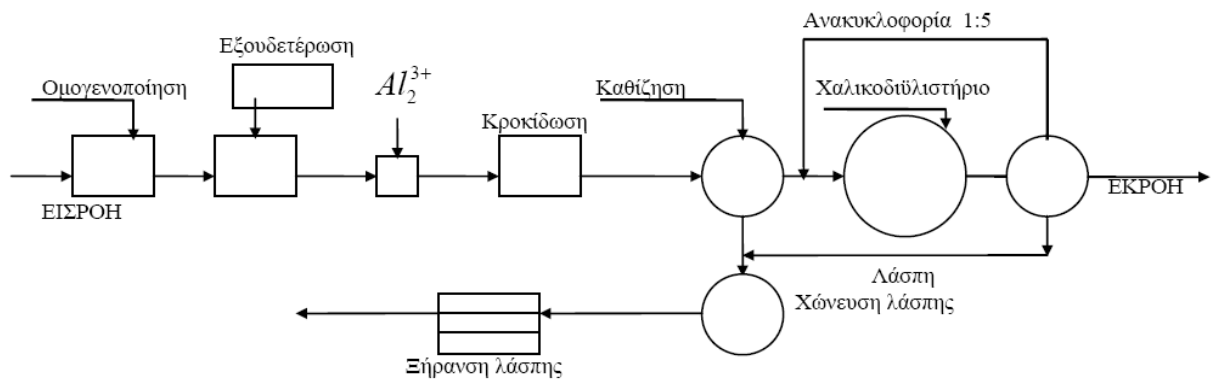
Γενικά, για την επεξεργασία των αποβλήτων της υφαντουργίας, γίνεται αρχικά κατά περίπτωση ομογενοποίηση, εξουδετέρωση και αφαίρεση του λίπους. Στη συνέχεια ακολουθεί χημική κροκίδωση με καθίζηση ή σε συνδυασμό με βιολογική επεξεργασία (χαλικοδιυλιστήριο, δραστική λάσπη, αναερόβια δεξαμενή).

Η εξουδετέρωση των αλκαλικών αποβλήτων γίνεται με θειικό οξύ ή εμφιαλωμένο CO_2 ή με καυσαέρια (12-14% CO_2).

Η συνδυασμένη χημική και βιολογική επεξεργασία περιλαμβάνει π.χ. για απόβλητα από βαμβάκι δεξαμενή ομογενοποίησης, εξουδετέρωση με θειικό οξύ, κροκίδωση με θειικό αργίλιο, 1η καθίζηση, χαλικοδιυλιστήριο με ανακυκλοφορία, δεύτερη καθίζηση και χώνευση της λάσπης (Σχήμα. 2.4). Το BOD_5 ελαττώνεται κατά 90%, ενώ χωρίς την κροκίδωση περιορίζεται σε 60-70%. [Nenerow, 1980]

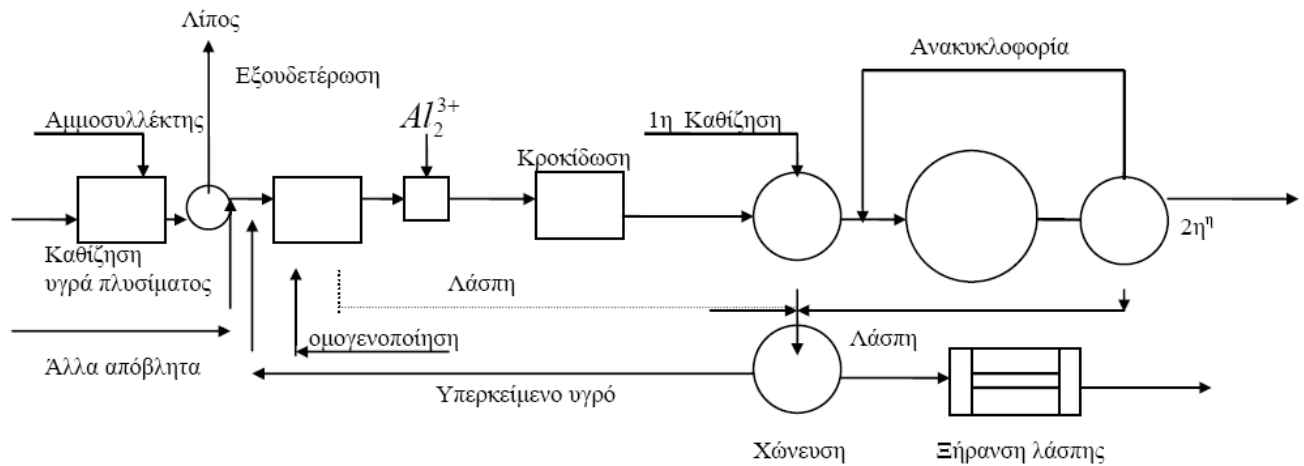


Σχήμα 2.3: Επεξεργασία υγρών αποβλήτων από πλύση μαλλιών με αφαίρεση λίπους [Nenerow, 1980]



Σχήμα 2.4: Σχηματική διάταξη Μονάδας Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (MEYA) για απόβλητα από βαμβάκι [Nenerow, 1980]

Σε περίπτωση επεξεργασίας αποβλήτων από μαλλί γίνεται αρχικά η αφαίρεση του λίπους και ακολουθούν τα άλλα στάδια (Σχήμα. 2.5). Οι αναερόβιες δεξαμενές κατασκευάζονται συνήθως διπλές με βάθος 3-5 m, χρόνο παραμονής 3-5 ημέρες και φόρτιση 240-320 g BOD_5/m^3 με ελάττωση του BOD_5 κατά 85%. Γενικά οι μέθοδοι επεξεργασίας και οι βαθμοί αποδόσεως σημειώνονται στον πίνακα 2.10. [UNEP, 1996]



Σχήμα 2.5: Διάταξη μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων για απόβλητα από μαλλί [Cooper, 1978]

Πίνακας 2.10: Μέθοδοι επεξεργασίας και οι διάφορες αποδόσεις τους [UNEP, 1996]

Επεξεργασία	Ελάττωση, %			
	BOD_5	Αιωρ. στερεά	Αλκαλικότητα	Χρώμα
1. Καθίζηση	30-50 α	55-65 α	10-20 α	10-50 α
	5-15 β,γ	15-60 β,γ	-	-
2. Χημική	20,85 α,δ	-	-	< 75 α
3. Κροκίδωση	25-60 β	<90 β	-	-
4. Αναερόβια δεξαμενή	<85 α	<70 α	<20 α	<30 α
	<80 β	<80 β	-	-
5. Αεριζόμ. δεξαμενή	<95 β,γ	<95 β, γ	-	-
6. Δραστική λάσπη	<90 α	<95 α	<30 α	<30α
	<95 β,γ	< 95 β,γ	-	-

α: Μαλλί

β: Βαμβάκι

γ: Συνθετικές ίνες

δ: Προσθήκη $H_2SO_4 + Al^{3+}$ ή $FeCl_2$ ή ανάκτηση με όξινη διάσπαση, φυγοκέντριση ή εξάτμιση .

2.7.1. Προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία και η πρωτογενής επεξεργασία είναι διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των αποβλήτων όταν αυτά πρόκειται να αποβληθούν σε αποδέκτες χαμηλής ποιότητας ή να δεχθούν δευτερογενή επεξεργασία. Μία από τις κύριες διεργασίες της προεπεξεργασίας είναι η απομάκρυνση των στερεών που μπορεί να γίνει με τον εσχαρισμό, και την κοσκίνηση, ενώ σ'αυτήν (προεπεξεργασία) ανήκουν επίσης ο διαχωρισμός των ελαιωδών, η εξισορρόπηση της ροής και η μέτρηση της ροής των αποβλήτων. [Freeman, 1995]

1. Εσχαρισμός – Κοσκίνισμα: Η αφαίρεση των στερεών από το ρεύμα των υγρών αποβλήτων γίνεται με τους παρακάτω τρόπους:

- Εσχάρες
- Στατικά κόσκινα
- Περιστρεφόμενα κυλινδρικά κόσκινα
- Μικροκόσκινα
- Δονούμενα κόσκινα

Κοινός στόχος όλων των παραπάνω είναι η απομάκρυνση στερεών που ανάλογα με το είδος της εγκατάστασης που χρησιμοποιείται μπορεί να αφορά στερεά μεγέθους έως και $35 \mu m$. Η παρουσία των στερεών είναι γενικά ανεπιθύμητη γιατί προκαλεί φράξιμο των σωληνώσεων και των αντλητικών εγκαταστάσεων. Ο εσχαρισμός και το κοσκίνισμα στην περίπτωση των αποβλήτων των υφανσίμων απομακρύνει κυρίως τις κλωστές, τα μικρά κομμάτια υφάσματος, τα χνούδια κ.α. Ειδικά οι κλωστές αν περάσουν στην δεξαμενή της δευτερογενούς καθίζησης ανεβαίνουν στην επιφάνεια δημιουργώντας ανεπιθύμητο επιφανειακό στρώμα αφρού και λάσπης.

2. Μέτρηση της ροής του Αποβλήτου: Η μέτρηση της παροχής στην τεχνολογία επεξεργασίας των αποβλήτων είναι μεγάλης σπουδαιότητας. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι μέτρησής της, γενικά όμως οι οδοντωτοί υδατοφράκτες τύπου V και οι ορθογωνικού τύπου είναι κατάλληλοι για μετρήσεις επεξεργασμένων αποβλήτων, ενώ οι μετρήσεις τύπου καναλιού είναι κατάλληλοι για μετρήσεις ακατέργαστων αποβλήτων.

3. Απομάκρυνση Ελαίων (oil-water separation): Οι διαχωριστήρες ελαίων είναι ορθογώνιες επιμήκεις δεξαμενές όπου λόγω διαφοράς ειδικού βάρους τα σταγονίδια του ελαίου ανέρχονται στην επιφάνεια, απ' όπου συλλέγονται με κατάλληλο μηχανισμό, η δε κύρια ροή του αποβλήτου υπερχειλίζει για περαιτέρω επεξεργασία.

4. Απομάκρυνση Άμμου (Grit Chambers): Η διεργασία αυτή εφαρμόζεται συνήθως στις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων ή συνδυασμένων αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων. Στην δεξαμενή αυτή απομακρύνονται στερεά ορισμένων χαρακτηριστικών (άμμος, αδρανή υλικά). Οι δεξαμενές αυτές έχουν συνήθως τομή που πλησιάζει την παραβολή έτσι που η ταχύτητα του νερού διαμέσου της δεξαμενής να μην εξαρτάται από την παροχή. Με τον τρόπο αυτό ανεξάρτητα από την διακύμανση της ροής στην δεξαμενή, απομακρύνονται στερεά με τα ίδια πάντα χαρακτηριστικά. Μερικές φορές διαχεόμενος αέρας χρησιμοποιείται βοηθώντας τον διαχωρισμό καθώς αναγκάζει τα σωματίδια να κινούνται σε στροβίλους με αποτέλεσμα την σύγκρουση αυτών στα τοιχώματα και την κατακάθιση τους.

5. Εξισορρόπηση: Η εξισορρόπηση είναι η διεργασία κατά την οποία η ποιότητα και η ποσότητα του αποβλήτου εξομαλύνεται, και είναι συνήθως απαραίτητη όταν υπάρχουν μη συνεχείς διεργασίες και γενικά μεγάλες διακυμάνσεις στην παροχή και την ποιότητα του αποβλήτου. Όλες οι μονάδες επεξεργασίας δουλεύουν πολύ πιο αποτελεσματικά όταν το υδραυλικό, BOD και άλλα φορτία διατηρούνται σταθερά κατά την διάρκεια της εβδομάδας. Η βέλτιστη εξουδετέρωση μπορεί να επιτευχθεί με εισαγωγή όλων των αποβλήτων σε μία δεξαμενή. Δεξαμενές που παρέχουν ένα χρόνο παραμονής της τάξης των 3 με 8 ωρών παρέχουν και ικανοποιητική εξισορρόπηση. Συνήθως όμως ο όγκος της υπολογίζεται μετά από καθημερινές μετρήσεις της παροχής του αποβλήτου. Ο κύριος στόχος της εξισορρόπησης είναι η εξομάλυνση του BOD. Στην περίπτωση που το μεγαλύτερο ποσοστό του BOD κατανέμεται σε όγκο του αποβλήτου μικρότερο του ολικού τότε η απομόνωση αυτού του ποσοστού και η εξισορρόπησή του σε μικρότερη δεξαμενή δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αυτό μπορεί να βρει εφαρμογή στα απόβλητα του αποκολλαρίσματος και απολίπανσης και σε άλλες περιπτώσεις όπου υψηλό φορτίο BOD υπάρχει σε μικρή παροχή αποβλήτου.

2.7.2. Πρωτοβάθμια Επεξεργασία

A. Χημική Επεξεργασία

1. Εξουδετέρωση (Neutralization): Η εξουδετέρωση είναι αναγκαία τόσο για την απόρριψη του αποβλήτου με ανεκτό για τον αποδέκτη και επιτρεπτό από τη νομοθεσία pH (6-9), όσο και για την σωστή και αποτελεσματική λειτουργία της βιολογικής μονάδας ενεργού ιλύος μια και τα βακτήρια ενεργούν αποτελεσματικά σε μια περιοχή pH της τάξης του 4 με 11 μονάδων. Πρέπει όμως να τονίσουμε ότι η βιολογική μονάδα έχει μια ικανότητα αυτορυθμίσεως του pH μέσω του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα που εξουδετερώνει την μεγάλη αλκαλικότητα, αλλά και την εκ φύσεως υπάρχουσα στην δεξαμενή αερισμού αλκαλικής ρυθμιστικότητας. [U.S. EPA, 1995]

Στην περίπτωση της βιομηχανίας των υφανσίμων όξινα απόβλητα σπάνια υπάρχουν, εκτός της περιπτώσεως που βάζονται πλεκτά προϊόντα οπότε γίνεται χρήση μεγάλων ποσοτήτων οξικού οξέως που κατεβάζει το pH του αποβλήτου σε χαμηλά επίπεδα. Και πάλι όμως η παρουσία της καυστικής σόδας στα απόβλητα λόγω της χρήσης της στο μερσερισμό και την απολίπανση εξουδετερώνει τον όξινο χαρακτήρα του αποβλήτου.

Όξινα απόβλητα γενικά, μπορούν να εξουδετερωθούν με άσβεστο που είναι το πιο φθινό αλκαλικό αντιδραστήριο. Η διαχείρισή του όμως είναι αρκετά δύσκολη μια και συνήθως τροφοδοτείται με μορφή λάσπης που έχει την τάση να καθιζάνει και να φράζει τις σωληνώσεις. Πιο εύκολο στην διαχείριση είναι διάλυμα (50%) υδροξειδίου του νατρίου. Όταν απαιτείται άζωτο σαν θρεπτικό συστατικό τότε η προσθήκη αμμωνίας μπορεί να παίξει τον διπλό αυτό ευεργετικό ρόλο. [U.S. EPA, 1995]

Τα αλκαλικά απόβλητα μπορούν να εξουδετερωθούν με την χρήση ισχυρών οξέων (θειικό, νιτρικό, υποχλωρικό κ.α.) που δίνουν αντιδράσεις σχεδόν ακαριαίες, ή με την προσθήκη αερίων που περιέχουν ικανοποιητικές ποσότητες CO_2 και SO_2 (π.χ. καπναέρια) τα οποία έχουν την ικανότητα να κατεβάζουν το pH.

Η ρύθμιση του pH με χημικά μέσα συνήθως πραγματοποιείται με ένα σύστημα το οποίο περιλαμβάνει μία δεξαμενή αποθήκευσης του χημικού αντιδραστήριου, μία δοσομετρική αντλία ή μία ρυθμιστική βαλβίδα, ένα δοχείο "αντίδρασης" με αναδευτήρα, και ορισμένα όργανα ελέγχου. Οι μέθοδοι ρυθμίσεως που χρησιμοποιούνται είναι η ρύθμιση καθ' οδήγησης (feed forward), η αναλογική (proportional), και η με ανατροφοδότηση (feed back).

2. Χημική Κροκίδωση – Συσσωμάτωση: Η χημική κροκίδωση μόνη της, δεν είναι ικανοποιητική μέθοδος μείωσης του BOD, COD στην περίπτωση των αποβλήτων της

βιομηχανίας των υφανσίμων. Σαν συμπληρωματική όμως μέθοδος πριν ή μετά την βιολογική επεξεργασία συνεισφέρει στην μείωση των BOD, COD και του χρώματος καθώς απομακρύνει τα αιωρούμενα στερεά. Όταν μάλιστα εφαρμόζεται μετά την βιολογική μονάδα τότε απόβλητο υψηλής ποιότητας παράγεται με μικρότερη μάλιστα χρήση χημικών.

Η κροκίδωση πραγματοποιείται με την προσθήκη διαφόρων κροκιδωτικών (alum, ασβέστης, γλωριούχος σίδηρος, θειικός II, III σίδηρος κ.α.) καθώς και πολυηλεκτρολυτών.

Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η συσσωμάτωση των κολλοειδών σωματιδίων σε μεγαλύτερα με αποτέλεσμα την εύκολη πλέον κατακάθισή τους στην δεξαμενή καθίζσεως. Για την σωστή επιλογή του κροκιδωτικού, της κατάλληλης δόσης του και του pH απαιτείται η εκτέλεση πειραματικών μετρήσεων, όλες δε οι παραπάνω παράμετροι εξαρτώνται από τα χημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων που πρόκειται να απομακρυνθούν, από το pH του αποβλήτου και το κόστος μαζί με την διαθεσιμότητα των κροκιδωτικών. Για την εφαρμογή της η χημική κροκίδωση απαιτεί μία δεξαμενή ή διάταξη έντονης ανάμιξης των χημικών με το απόβλητο, ακολουθούμενη από δεξαμενή καθίζσεως. [U.S. EPA, 1995]

B. Φυσική Επεξεργασία

3. Καθίζηση: Η καθίζηση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών από τα απόβλητα. Η διεργασία αυτή χωρίζεται σε τρεις υποκατηγορίες και ο χαρακτηρισμός της εξαρτάται από την φύση των στερεών που αποτελούν το αιώρημα. Έτσι έχουμε:

- 1) καθίζηση διακεκριμένων σωματιδίων
- 2) καθίζηση συσσωματούμενων σωματιδίων
- 3) καθίζηση ζώνης

Στην περίπτωση που έχουμε διακεκριμένα σωματίδια η καθίζηση χαρακτηρίζεται και ως πρωτογενής ή φυσική (Sedimentation, Clarification) μια και σ' αυτήν δρα κυρίως η δύναμη της βαρύτητας για την απομάκρυνση των καθιζάμενων στερεών των αποβλήτων. Συνήθως εκτός της απομάκρυνσης των στερεών συνεισφέρει και σε μία μείωση του BOD της τάξης του 10 - 30 %. [Danish EPA, 1997]

Παρόλο που η πρωτογενής καθίζηση δεν έχει ουσιαστικό νόημα όσο αναφορά το κύριο στόχο της, στην περίπτωση των αποβλήτων των υφανσίμων μια και τα καθιζάμενα στερεά είναι λίγα ($<200 \text{ mg / lt}$), η μέθοδος και η δεξαμενή ιδιαίτερα μπορεί να φανεί χρήσιμη για μερική εξουδετέρωση, ρύθμιση του pH, χημική κροκίδωση, απομάκρυνση χρωμίου, φαινολών, αφρού κ.α. Μία δεξαμενή πρωτογενούς καθίζσεως μπορεί να είναι ορθογωνική ή κυκλική

ενώ οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοσή της είναι ο χρόνος παραμονής του αποβλήτου, το ελάχιστο βάθος της και η επιφανειακή φόρτιση (σαν όγκος ανά επιφάνεια).

Η καθίζηση συσσωματούμενων σωματιδίων και κυρίως η καθίζηση ζώνης συναντάται στην περίπτωση της κατακάθισης της ενεργού ιλύος και των κροκιδωμένων χημικών αιωρημάτων όταν η συγκέντρωση των στερεών είναι μεγαλύτερη από 500 mg/l . Στην περίπτωση αυτή η καθίζηση χαρακτηρίζεται και ως δευτεροβάθμια καθίζηση ενώ οι αρχές που κυβερνούν τον σχεδιασμό της δεξαμενής της είναι διαφορετικές από αυτές της πρωτοβάθμιας. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση και η "λεπτότερη" φύση των σωματιδίων της ενεργού ιλύος δίνουν μικρότερες ταχύτητες καθίζησης από ότι των διακριτών σωματιδίων και ο σωστός σχεδιασμός απαιτεί εργαστηριακή έρευνα. Σημαντική παράμετρος σχεδιασμού είναι η συγκέντρωση της λάσπης στο κάτω μέρος της δεξαμενής που για λόγους εύκολης διάθεσής της πρέπει να είναι μεγαλύτερη από μία ελάχιστη τιμή. Η συγκέντρωση αυτή καθορίζει και την μέγιστη επιφανειακή φόρτιση της δεξαμενής. Μετά τον προσδιορισμό αυτών των δύο η επιφάνεια της δεξαμενής καθορίζεται με την βοήθεια της συγκεντρώσεως της ενεργού ιλύος (MLSS). Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την σωστή λειτουργία της δεξαμενής καθίζησης είναι ο δείκτης όγκου της λάσπης (SVI) ο οποίος όσο αυξάνει, η καθιζησιμότητα της λάσπης και η δυνατότητα εύκολης συγκέντρωσης της μειώνονται.

4. Διήθηση (Filtration): Η διήθηση των αιωρούμενων και κolloειδών σωματιδίων πραγματοποιείται με το πέρασμα του αποβλήτου μέσα από κλίνη με κοκκώδη υλικά με αποτέλεσμα την κατακράτηση των σωματιδίων από την κλίνη. Η διήθηση είναι πολύ συνηθισμένη μέθοδος προχωρημένης επεξεργασίας, ιδίως μετά από τον βιολογικό καθαρισμό. Υπάρχουν πολλά υλικά πληρώσεως της κλίνης (ανθρακίτες, ρητίνες, άμμος, ενεργός άνθρακας κ.α.) ενώ οι μονάδες διήθησης μπορεί να λειτουργούν με την βαρύτητα ή με πίεση. Οι κυριότεροι παράμετροι σχεδιασμού είναι το υδραυλικό φορτίο ($m^3 \text{ pm} / m^2$), το φορτίο των στερεών ($kg / \eta\mu / m^2$), το ύψος της στήλης (m), ο χρόνος που απαιτείται για το πέρασμα από την στήλη (h). [Danish EPA, 1997]

5. Επίπλευση (Flotation): Η επίπλευση που μπορεί να βρει εφαρμογή στην περίπτωση της βιομηχανίας των υφανσίμων είναι η επίπλευση με την βοήθεια διαλυμένου αέρα. Μικρές φυσαλίδες αέρα με διάμετρο μικρότερη από $100 \mu m$, εισέρχονται στο απόβλητο οπότε λόγω επιφανειακών δυνάμεων έρχονται σε επαφή με τα στερεά σωματίδια μειώνοντας με τον τρόπο αυτό την πυκνότητά τους και αναγκάζοντάς τα να έρθουν στην επιφάνεια του

αποβλήτου. Από εκεί απομακρύνονται με τη βοήθεια ενός επιφανειακού μηχανισμού απομάκρυνσης. Οι κυριότεροι παράμετροι σχεδιασμού είναι το υδραυλικό φορτίο, η πίεση λειτουργίας, η αναλογία αέρα προς στερεά κ.α.

2.7.3. Δευτεροβάθμια Επεξεργασία Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων

Η βιολογική επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων ουσιαστικά είναι η επαφή τους με μία μικτή αποικία μικροοργανισμών (τα βακτήρια είναι τα πιο σημαντικά) κάτω από ορισμένες συνθήκες. Οι μικροοργανισμοί προκαλούν τον μεταβολισμό των συστατικών των αποβλήτων χρησιμοποιώντας τα έτσι για ενέργεια και σύνθεση των κυττάρων τους. Στην διεργασία αυτή οι μικροοργανισμοί καταναλώνοντας DO παράγουν διοξείδιο του άνθρακα και νέα κύτταρα. [Environment Canada, 1987]

Η παραπάνω αντίδραση συνεχώς πραγματοποιείται στη φύση, αλλά ο ρυθμός της συνήθως περιορίζεται από ορισμένους περιοριστικούς παράγοντες όπως είναι το διαλυμένο οξυγόνο, τα θρεπτικά συστατικά, και η συγκέντρωση των μικροοργανισμών. Στις βιολογικές μονάδες επεξεργασίας ο ρυθμός της παραπάνω αντίδρασης επιταχύνεται κατά πολύ μέσω της παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων μικροοργανισμών, ικανοποιητικής ανάδευσης για επαφή των μικροοργανισμών με την "τροφή" τους, και ικανοποιητικής ποσότητας οξυγόνου.

Οι μέθοδοι της βιολογικής επεξεργασίας είναι αερόβιες ή αναερόβιες. Στην πρώτη περίπτωση, η αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων πραγματοποιείται μέσω του οξυγόνου. Καθώς τα απόβλητα των υφανσίμων είναι γενικά αλκαλικά, η απελευθέρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην αερόβια βιολογική επεξεργασία μειώνει την αλκαλικότητα και το pH του αποβλήτου. Με τον τρόπο αυτό τα υψηλού pH απόβλητα ταχύτατα εξουδετερώνονται, χωρίς κόστος, σε pH της τάξης του 8,5 με 9,0, που είναι ικανοποιητικό για την σωστή λειτουργία της μονάδας. Η οξείδωση του οργανικού φορτίου παρέχει ενέργεια (τροφή) στους μικροοργανισμούς. Το οργανικό επίσης φορτίο μαζί με τα απαραίτητα θρεπτικά επιτρέπει στους μικροοργανισμούς να συνθέσουν νέα κύτταρα. Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί υπάρχουν εκεί που η παρουσία του οξυγόνου είναι μικρή ή μηδαμινή. Η λάσπη που παράγεται κατά την βιολογική επεξεργασία εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες όπως είναι ο τύπος της επεξεργασίας, το οργανικό φορτίο, η θερμοκρασία, και η αποτελεσματικότητα της καθίζησης. Οι μέθοδοι ενεργού ιλύος με την μεγαλύτερη εφαρμογή στα απόβλητα της

βιομηχανίας των υφανσίμων ακολουθούν παρακάτω και με σειρά αυξανόμενου χρόνου παραμονής [Environment Canada, 1987]:

1. Βιόφιλτρα (trickling filter): Τα βιολογικά φίλτρα είναι η "αρχαιότερη" μέθοδος επεξεργασίας. Πρόκειται για μία τεχνητή εξομοίωση της φυσικής μεθόδου καθαρισμού που λαμβάνει χώρα στους ποταμούς καθώς ρυπαντές απομακρύνονται ερχόμενοι σε επαφή με βιολογική λάσπη προσκολλημένη στις πέτρες του ποταμού. Σαν μέσα πλήρωσης των φίλτρων χρησιμοποιούνται άμμος, βότσαλα και πρόσφατα συνθετικά υλικά όπως π.χ. PVC. Τα τελευταία δίνουν την δυνατότητα κατασκευής υψηλών φίλτρων (30 ft) με οικονομία στον χώρο, μεγαλύτερα υδραυλικά φορτία και φορτία BOD της τάξης των $5-10 / y^3 / day$.

2. Συστήματα Ενεργού Ιλύος (activated sludge): Η μέθοδος της ενεργού ιλύος αναπτύχθηκε γύρω στα 1912-1914. Ονομάστηκε έτσι λόγω της ενεργής λάσπης που παράγει. Η διεργασία με λίγα λόγια περιλαμβάνει τον αερισμό ενός σε αιώρηση πληθυσμού μέσα στο απόβλητο με στόχο τον καθαρισμό του. Κατά την διάρκεια του αερισμού αερόβια βακτήρια και άλλοι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται και παράγουν ένα βιολογικό συσσωμάτωμα το οποίο διατηρείται και επανατροφοδοτείται στο "φρέσκο" απόβλητο. Πολλές παραλλαγές αυτής της βασικής διεργασίας έχουν δημιουργηθεί. Για τα απόβλητα των υφανσίμων συνίσταται συνήθως η μέθοδος της πλήρους ανάμιξης.

Ο χρόνος παραμονής για ένα συμβατικό σύστημα είναι 6-12 ώρες. Το εισερχόμενο φορτίο συνήθως εκφράζεται σαν λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς (F/M). Για συστήματα αερισμού με διαχυτήρες ή με μηχανικούς αεριστήρες ο παραπάνω λόγος πρέπει να διατηρείται αυστηρά στην περιοχή 0,2 με 0,5. Λόγω των περιορισμένης δυνατής παρουσίας των μικροοργανισμών (MLVSS) σε ένα σύστημα, το ογκομετρικό φορτίο του BOD περιορίζεται στην περιοχή των 25 με 75 *pounds* ανά 1000 *ft*³ ανά ημέρα. Απομακρύνσεις του BOD μεγαλύτερες από 90% αναμένονται για αυτό το σύστημα. Στερεά απόρριψης παράγονται με ρυθμό 0,35 με 0,55 *kg/kg* του BOD που απομακρύνεται .

Συστήματα που χρησιμοποιούν αεριστήρες με τουρμπίνες παρέχοντας συμπιεσμένο αέρα και διατήρηση του αιωρήματος με μηχανικό τρόπο, καθώς και συστήματα που παρέχουν καθαρό οξυγόνο μπορούν να λειτουργήσουν σε μεγαλύτερα φορτία BOD, ή διαφορετικά σε λόγους της τάξης του 1 με 5 F/M . Παρόλα αυτά το εξερχόμενο απόβλητο έχει υψηλή συγκέντρωση σε αιωρούμενα στερεά και συχνά απαιτείται κάποια μορφή διήθησής του.

Εξάλλου αυτά τα υψηλού ρυθμού (high rate) συστήματα έχουν ανάγκες σε οξυγόνο διπλάσιες από ότι τα συνηθισμένα συμβατικά συστήματα.

Για αποτελεσματική εφαρμογή της μεθόδου της ενεργού ιλύος στην επεξεργασία των αποβλήτων της βιομηχανίας των υφανσίμων απαιτείται μία προεπεξεργασία με σπουδαιότερο τμήμα της αυτό της εξισορρόπησης και της εξουδετέρωσης. Η απομάκρυνση του χρώματος που επιτυγχάνεται δεν είναι μεγαλύτερη από 50% ενώ η λάσπη που παράγεται από μία τέτοια επεξεργασία απαιτεί ειδικό μηχανολογικό εξοπλισμό για την διαχείριση και την απόρριψή της.

3. Περιστρεφόμενοι Βιολογικοί Δίσκοι (rotating biological disks): Οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι είναι μία σχετικά πρόσφατη μέθοδος βιολογικής επεξεργασίας. Αποτελούνται από μεγάλης διαμέτρου, ελαφρούς πλαστικούς δίσκους που βρίσκονται προσαρμοσμένοι σε έναν οριζόντιο άξονα τοποθετημένο σε ημικυλινδρική δεξαμενή. Μία σειρά από τέτοιες εγκαταστάσεις επεξεργάζονται το απόβλητο, το οποίο ρέει από την μία δεξαμενή στην άλλη. Οι μικροοργανισμοί προσροφώνται πάνω στους δίσκους μαζί με το απόβλητο που ανασύρεται από την δεξαμενή επικαθιμένο στην επιφάνεια των δίσκων, καθώς οι τελευταίοι περιστρέφονται. Εκεί οι οργανικές ενώσεις του αποβλήτου αποικοδομούνται από τους αερόβιους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούν το οξυγόνο του αέρα. Η περίσσεια της λάσπης που παράγεται απομακρύνεται με την βαρύτητα από τους δίσκους, οι οποίοι με την συνεχή περιστροφή τους βοηθούν στο να υπάρχει ένα καλά αναμεμιγμένο αιώρημα στην δεξαμενή.

Μετά την επεξεργασία από μία σειρά τέτοιων δίσκων, μία τελική δεξαμενή καθίζησης απομακρύνει τα αιωρούμενα ενεργά στερεά. Απομάκρυνση του BOD μεγαλύτερη και από 90% μπορεί να επιτευχθεί με συστοιχία βιολογικών δίσκων. Οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι παρουσιάζουν ευελιξία όσο αναφορά την συμπεριφορά τους κατά την φόρτισή τους με διακυμαινόμενα φορτία οργανικά και υδραυλικά, όμως λόγω των μικρών χρόνων παραμονής σε κάθε επί μέρους μονάδα παρουσιάζουν μία ευαισθησία σε τοξικά φορτία. Η μείωση της θερμοκρασίας του αποβλήτου είναι μικρή και απόβλητα υψηλής θερμοκρασίας επηρεάζουν αρνητικά την λειτουργία τους. Αυτού του είδους η επεξεργασία έχει σαν πλεονέκτημα τον μικρό απαιτούμενο χώρο και την οικονομικά συγκρίσιμη με τις άλλες μεθόδους εγκατάσταση. Το εξερχόμενο απόβλητο είναι καλά οξυγονομένο, ενώ η οξείδωση της αμμωνίας, των σουλφιδίων και των φαινολών είναι ικανοποιητική. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι βιολογικοί δίσκοι χρησιμοποιούνται για την περαιτέρω απομάκρυνση του BOD μετά από την μονάδα της βιολογικής επεξεργασίας.

4. Ενεργός Ιλύς παρατεταμένου αερισμού (extended aeration): Μία παραλλαγή της μεθόδου της ενεργού ιλύος είναι και αυτή του παρατεταμένου αερισμού. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε για να αντιμετωπίσει το πρόβλημα των απότομων μεταβολών στο φορτίο του αποβλήτου (BOD), καθώς και για την μείωση της παραγόμενης λάσπης σε τιμές της τάξης του 0,1 με 0,2 kg/kg του BOD₅ που απομακρύνεται.

Κατά την μέθοδο του παρατεταμένου αερισμού, ο χρόνος αερισμού είναι τέτοιος (συνήθως μεγάλος) που προκαλείται οξείδωση σχεδόν όλης της λάσπης που παράγεται κατά την επεξεργασία του αποβλήτου. Ο ρυθμός κατανάλωσης του οξυγόνου είναι αυτός της ενδογενούς αναπνοής.

Στην μέθοδο του παρατεταμένου αερισμού, όπως και στις άλλες παραλλαγές της ενεργού ιλύος είναι αναγκαίο να υπάρχει μία τελική δεξαμενή καθίζησης που πρέπει να έχει τουλάχιστον 12 ft βάθος και όγκο τέτοιο που να εξασφαλίζει ένα χρόνο παραμονής τουλάχιστον 4 ώρες μια και η καθιζησιμότητα της ενεργής λάσπης δεν είναι μεγάλη. Η επιφανειακή φόρτιση της δεξαμενής πρέπει να είναι μικρότερη από 300 $gal/ft^2/day$ συγκεκριμένα για τα απόβλητα των υφανσίμων. Ένα υψηλής ποιότητας απόβλητο παρέχεται, με απομακρύνσεις του BOD₃ της τάξης του 90 με 95%. Επίσης λόγω των μεγαλύτερων χρόνων παραμονής και των μεγάλων όγκων η μέθοδος είναι πιο ανεκτική σε απότομες φορτίσεις.

5. Αβαθείς λίμνες (lagoons): Οι αβαθείς λίμνες μπορεί να είναι αερόβιες, αναερόβιες ή συνδυασμός των δύο. Ένας τύπος αερόβιας λίμνης στηρίζεται στις φυσικές διεργασίες της ακτινοβολίας και της φωτοσύνθεσης από φύκη. Αυτές οι λίμνες χαρακτηρίζονται ως oxidation ponds. Είναι ρηχές και καταλαμβάνουν μία μεγάλη έκταση. Η φόρτιση σε BOD₃ πρέπει να είναι μικρή για να αποφευχθούν αναερόβιες συνθήκες, ενώ ο χρόνος παραμονής των αποβλήτων είναι μερικοί μήνες.

"Λίμνες" με αεριστήρες απαιτούν 3 με 5% της έκτασης των αβαθών λιμνών, και ο χρόνος παραμονής σε αυτές είναι 2 με 10 ώρες. Ο αερισμός γίνεται με διαχυτήρες αέρος ή με επιφανειακούς αεριστήρες, ενώ δεξαμενές καθίζησης απαιτούνται και η απομάκρυνση του BOD στην περίπτωση των αποβλήτων των υφανσίμων κυμαίνεται από 85 έως 95%.

2.7.4. Τριτοβάθμια Επεξεργασία Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων

Στην τριτοβάθμια επεξεργασία ανήκουν οι κατεργασίες της χημικής καταβύθισης (συνηθισμένη επεξεργασία μετά την βιολογική για την απομάκρυνση των στερεών που ξεφεύγουν από την κατεργασία της βιολογικής οξειδώσεως / κατακαθίσεως), της απομάκρυνσης των αζωτούχων ενώσεων, της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα, της διήθησης, της αποστείρωσης του αποβλήτου (χλωρίωση, οζόνωση) κ.α. [Irish EPA, 1997]

2.7.5. Προχωρημένες Μέθοδοι Επεξεργασίας

Σ' αυτήν την κατηγορία ανήκουν η επεξεργασία με καθαρό οξυγόνο (Pure Oxygen Activated Sludge), η υπερδιήθηση (ultrafiltration), η αντίστροφη ώσμωση (reverse osmosis), η ιοντοεναλλαγή (ion Exchange), η ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis), η απόσταξη (distillation) κ.α. [Irish EPA, 1997]

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι αποδόσεις όσο αναφορά την απομάκρυνση ορισμένων ρυπαντών, όλων των πιθανών μεθόδων επεξεργασίας των αποβλήτων που προέρχονται από την βιομηχανία των υφανσίμων. Η όλη ανάλυση που έχει προηγηθεί όσο αναφορά τις μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων αυτών, όπως και οι παρακάτω ενδεικτικές αποδόσεις, πρέπει να αναφέρουμε ότι αφορούν και τα ειδικά απόβλητα της βαφής μιας και σε πολλές περιπτώσεις τα συγκεκριμένα απόβλητα επεξεργάζονται μαζί με το σύνολο των αποβλήτων της βιομηχανικής εγκαταστάσεως κατεργασίας των υφανσίμων.

Πίνακας 2.11: Μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας υφανσίμων και οι διάφορες αποδόσεις τους (επί %) [Irish EPA, 1997]

Αποδόσεις των μεθόδων επεξεργασίας των αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανίες υφανσίμων .					
Είδος Επεξεργασίας	Όρια Αποδόσεων				
	BOD ₃	COD	TSS	Λάδια	Χρώμα
<i>Πρωτογενής επεξεργασία</i>					
Εσχαρισμός	0-5	-	5-20	-	-
Εξισορρόπηση	0-20	-	-	-	-
Εξουδετέρωση	-	-	-	-	-
Χημική Κροκίδωση	40-70	40-70	30-90	90-97	0-70
Επίπλευση	30-50	20-40	50-60	90-98	-
<i>Δευτερογενής επεξεργασία</i>					
(Conventional) ενεργή ιλύς	70-95+	50-70	85-95	0-15	
(Extended) ενεργή ιλύς	70-94+	50-70	85-95	0-15	
Αεριζόμενα lagoon και καθίζηση	60-90	45-60	85-95	0-10	
Αεριζόμενα lagoon	50-80	35-60	50-80	0-10	
<i>Τριτογενής επεξεργασία</i>					
Χημική Κροκίδωση	40-70	40-70	30-90	90-97	0-70
Προσρόφηση σε άνθρακα	25-40	25-60	25-40	-	80-90
Χλωρίωση	0-5	0-5	-	0-5	0-5
Οζόνωση	-	30-40	50-70	-	70-80
<i>Advanced μέθοδοι</i>					
Spray Irrigation	90-95	80-90	95-98	-	-
Απόσταξη	98-99	95-98	99	-	-
Αντίστροφη ώσμωση	95-99	90-95	95-98	-	-

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΓΙΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
ΒΑΦΕΙΟΥ**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΓΙΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΑΦΕΙΟΥ

3.1. Χαρακτηριστικά των αποβλήτων που περιέχουν χρωστικές ουσίες

Η μέθοδος της επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων, την απαιτούμενη ποιότητα της τελικής εκροής, από τα χαρακτηριστικά του αποδέκτη, τη νομοθεσία καθώς και το κόστος της επεξεργασίας.

Τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων που περιέχουν χρωστικές ουσίες, περιέχουν ένα σημαντικό αριθμό οργανικών τοξικών και επικίνδυνων ουσιών οι οποίες προέρχονται από διαλύτες που χρησιμοποιούνται στο στάδιο της διαβροχής έκπλυσης της πρώτης ύλης καθώς στο πλύσιμο του εξοπλισμού. Οι συνηθέστερες οργανικές ουσίες που παρουσιάζονται είναι οι φαινόλες, ναφθαλίνη, τολουόλιο, τρι-χλωρο-αιθυλένιο, τετρα-χλωρο-αιθυλένιο, αιθυλένιο, τετρα-χλωρο-αιθυλένιο, αιθυλο-βενζόλιο και διχλωρο-βενζόλιο. Εκτός από τις οργανικές ενώσεις επικίνδυνα απόβλητα αποτελούν και τα βαρέα μέταλλα που απαντώνται στις βαφές, ως συστατικά τους, ή ως παραπροϊόντα παραγωγής τους. Με τον όρο βαρέα μέταλλα εννοούμε εκείνα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου (Fe) και κυρίως αναφερόμαστε στον μόλυβδο (Pb), τον υδράργυρο (Hg), τον χαλκό (Cu), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), το ψευδάργυρος (Zn), το αρσενικό (As) και το νικέλιο (Ni). Αυτά τα απόβλητα που περιέχουν τοξικά μέταλλα, είναι επικίνδυνα για τον άνθρωπο, ρυπαίνουν και μολύνουν τους υδάτινους αποδέκτες και συμβάλλουν στην υποβάθμιση της περιοχής που έχει εγκατασταθεί η βιομηχανία. Το κάδμιο (Cd) παράγεται από βιομηχανίες και περνάει στο νερό και τα τρόφιμα. Μπαίνει στις τροφικές αλυσίδες όπου και συγκεντρώνεται. Όταν πίνουμε νερό ή παίρνουμε τροφές που περιέχουν κάδμιο τότε αυτό έχει επίδραση στα κόκαλα και είναι θανατηφόρο. Τον μόλυβδο (Pb) τον συναντάμε στις βενζίνες των αυτοκινήτων, στη βιομηχανία χυτοσιδήρου και στη χημική βιομηχανία. Βρίσκεται επίσης σε μεγάλες ποσότητες στα νερά των θαλασσών, των λιμνών και των ποταμών όπου κατακαθίζει. Αποτελεί δηλητήριο που απορροφάται από τους ζωντανούς οργανισμούς. Όταν συγκεντρώνεται σε μεγάλες ποσότητες σε ένα οργανισμό προσβάλλει τα ένζυμα και αλλοιώνει τον μεταβολισμό των κυττάρων. Προκαλεί επίσης βλάβες στον εγκέφαλο, το συκώτι τα νεφρά και το νευρικό σύστημα. Ο υδράργυρος (Hg) προέρχεται από τη χρήση ορισμένων ορυκτών καυσίμων, από τις βιομηχανίες, από τα ορυχεία, από τα διυλιστήρια κ.α. Αποτελεί δηλητήριο διατροφής που μολύνει κυρίως τα ψάρια και άλλους θαλάσσιους οργανισμούς και μέσω αυτών και στον

άνθρωπο. Η συσσώρευσή του προκαλεί διαταραχές στο νευρικό σύστημα και πολλές φορές και τύφλωση.

Γενικότερα οι χρωστικές ουσίες προκαλούν εάν τις καταπιούμε προβλήματα της γαστρονομικής περιοχής όπως συμπτώματα ναυτίας, εμετού και διάρροιας. Η άμεση επαφή με τα μάτια χρωστικών ουσιών προκαλεί εγκαύματα. Εάν τις εισπνεύσουμε μπορούν να προκαλέσουν ταχυκαρδία και δύσπνοια.[Senthikummar et al, 2005].

Τα βαρέα μέταλλα είναι μια όχι ορατή αλλά πολύ σημαντική μορφή ρύπανσης εξαιτίας της τοξικότητάς τους.

Ένα περιστατικό αύξησης υδραργύρου έλαβε χώρα το 1956 στη πόλη της Minamata στο νομό του Kumamoto στην Ιαπωνία. Η θάλασσα ρυπάνθηκε από τα απόβλητα της χημικής βιομηχανίας Chisso Corporation τα οποία είχαν υψηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου. Αυτή η τοξική ουσία που ρύπανε αρχικά τις ακτές της Minamata και τη θάλασσα Shiranui και στη συνέχεια μεταφέρθηκε στο οικοσύστημα των ψαριών τα οποία καταναλώθηκαν από τους τοπικούς κατοίκους. Αποτέλεσμα της μόλυνσης αυτής ήταν να σημειωθεί ο θάνατος 800 ατόμων ενώ άλλα 2000 υπέστησαν σοβαρές βλάβες στην υγεία τους. Έτσι στη δεκαετία του '60 εμφανίστηκε η ασθένεια της Minamata ως ένα παράδειγμα εσφαλμένης διαχείρισης των αποβλήτων και θανατηφόρας επίπτωσης για τον άνθρωπο.

3.2. Χαρακτηριστικά του αποδέκτη

Όταν ο αποδέκτης των υγρών αποβλήτων που περιέχουν χρωστικές είναι υδάτινος, όπως σε μια θάλασσα, σε μια λίμνη, ή σε ένα ποτάμι, απαιτούνται ελάχιστες συγκεντρώσεις που είναι άμεσα συνδεδεμένες με απαιτήσεις. Οι επιδράσεις ειδικότερα από χρωστικά απόβλητα κατασκευαστικών και καταναλωτικών βιομηχανιών είναι υψηλά συνδεδεμένες με χημικές και βιοχημικές απαιτήσεις (COD και BOD). Όπου COD είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την χημική οξείδωση των αποβλήτων και BOD η βιομηχανική απαίτηση οξυγόνου, όπου είναι η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται από μικροοργανισμούς προκειμένου να αποικοδομήσουν βιολογικά τα απόβλητα. Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους ποιότητας του νερού είναι το ποσό του διαλυμένου σε αυτό οξυγόνου. Η μέγιστη συγκέντρωση (κορεσμού) του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό είναι μικρή, της τάξης των 8-15 mg/l και εξαρτάται από την θερμοκρασία και αλατότητα του νερού. Οι ελάχιστες

ποσότητες που απαιτούνται μπορεί να είναι υψηλές της τάξης των 5-8 mg/l ή και χαμηλότερες της τάξης των 3 mg/l.

3.3. Προσρόφηση

Προσρόφηση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο ιόντα ή μόρια μιας ουσίας (συνήθως οργανικού ρύπου) που είναι διαλυμένα στο νερό συγκεντρώνονται στην επιφάνεια των σωματιδίων. Ο ρύπος που προσροφάται αποκαλείται adsorbate (προσροφούμενη ουσία) και η στερεά φάση πάνω στην οποία συγκεντρώνεται ο ρύπος αποκαλείται adsorbent (προσροφητής). Η διαφορά του φαινομένου της προσρόφησης από αυτό της απορρόφησης συνίσταται στο γεγονός ότι, κατά την προσρόφηση η προσροφούμενη ουσία 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.

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. (Στην ελληνική γλώσσα ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται για τη γενική έννοια του όλου φαινομένου προσρόφησης – εκρόφησης, καθώς και για την προσρόφηση μόνο).

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 αργιλικών πλακιδίων είτε μέσω ακινητοποιήσεως των ιόντων λόγω καθίζησης με τη μορφή αδιάλυτων αλάτων. Έτσι, π.χ. το αρσενικό μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια των υδροξειδίων του σιδήρου και του μαγνησίου (που περιέχονται στα αργιλικά ορυκτά) και να καθιζήσει 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 & 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 (NH₄⁺) έλκεται προς την αρνητικώς φορτισμένη επιφάνεια των αργιλικών πλακιδίων και τελικώς δεσμεύεται.

3.4. Είδη Προσρόφησης

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

1. 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 συμυκνωμένη 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).

2. 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 απο-προσρόφηση (desorption) απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας του προσροφητή.

3. 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].

3.5. 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.

3.6. Μαθηματικά μοντέλα του φαινομένου της Προσρόφησης

3.6.1. 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:

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

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 & Guzel, 2004] έχουμε:

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2303RT}$$

$$\Delta G = -RTLn b$$

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

Όπου:

b είναι η σταθερά Langmuir σχετιζόμενη με την ενεργειακή προσρόφηση ($L\text{mmol}^{-1}$).

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 ($\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε (K).

R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

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 et al, 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.

Οι Freundlich και Langmuir παράμετροι για διάφορες προσροφητικές ουσίες που έχουν μελετηθεί παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.1.: Freundlich και Langmuir παράμετροι για τις προσροφητικές ουσίες Methylene Blue και Red Basic 22

	Freundlich, παράμετροι		Langmuir, παράμετροι		Αναφορές
	K_F	n	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	
<i>Methylene blue</i>					
Μπαμπού σκόνη κάρβουνου	0,68	1,96	143	0,12	Kannan, Sundaran (2001)
Rattan ξύλο		8,22	0,131		Hameed (2006)
Φλούδες μπανάνας	1,34	3	20,8	16,5	Annadurai, Juang (2002)
Πριονίδι οξιάς Πριονίδι πεύκου	6,05	1,59	9,78	1,60	Batzias, Sidiras (2006)
Ένεργός άνθρακας εμπορίου	6,7	3,4	980	0,48	Kannan, Sundaran (2001)
Φλούδες πορτοκαλιού	1,75	3,8	18,6	19,9	Annadurai, Juang (2002)

<i>Red basic 22</i>					
Πριονίδι οξιάς	4,77	1,64	20,16	0,34	Batzias, Sidiras (2006)
Kudzu	27.14	3.07	192	0.035	Alen (2003)
	48,1	1,9	180	0,279	Nassar, Magdy (1997)

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 (Lmg^{-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), [Chern et al, 2001; Chu, 2002; Cavazzini et al, 2002; 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, [Chern et al, 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 διαποτισμό

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-Schluender οι παράμετροι K_L , q_m και n μπορούν να προκύψουν με μη γραμμική ανάλυση παλινδρόμησης.

Η ισόθερμη του Radke-Prausnitz, [Allen et al, 2003; Wong et al, 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, [Allen et al, 2003; Chern et al, 2001; Cavazzini et al, 2002; Quinones et al, 1998], βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο.

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

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

Η εξίσωση Unilan, [Chern et al, 2001; Quinones et al, 1998], βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο.

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

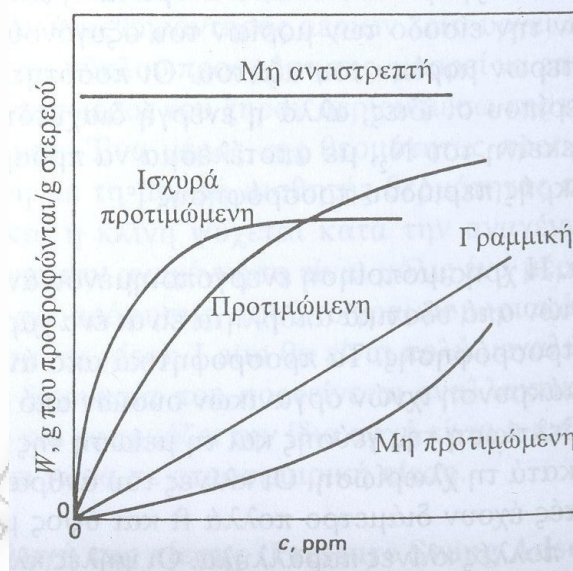
Όπου K_L είναι η σταθερά Langmuir (L/mg), q_m είναι η ποσότητα της χρωστικής που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες κορεσμού (mg/g) και s είναι μία σταθερά. Αν τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από την ισόθερμη UNILAN, οι παράμετροι K_L , q_m και s λαμβάνονται με ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης.

3.6.2. Είδη Ισοθέρμων

Στο Σχήμα 3.1 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.

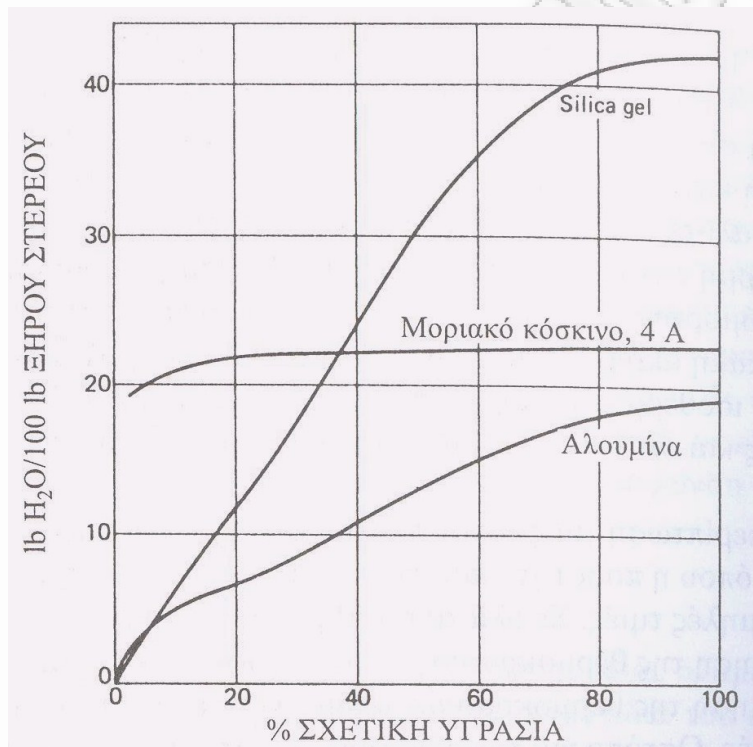
Μια ισόθερμη που είναι κοίλη προς τα επάνω χαρακτηρίζεται “μη προτιμώμενη” επειδή επιτυγχάνονται σχετικά χαμηλά φορτία στερεού και επειδή δημιουργεί μέσα στην κλίνη ζώνες μεταφοράς μάζας με μεγάλο μήκος. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου είναι σπάνιες, αξίζει όμως τον κόπο να μελετηθούν γιατί βοηθούν στην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



Σχήμα 3.1: Ισόθερμες προσρόφησης.

Για να φανεί η ποικιλία των σχημάτων των ισόθερμων για ένα μόνο προσροφητικό, παρουσιάζονται δεδομένα προσρόφησης του νερού από τον αέρα σε τρία ξηραντικά μέσα, Σχήμα 1.4. Το silica gel έχει μια σχεδόν γραμμική ισόθερμη για σχετική υγρασία μέχρι 50% και η τελική δυναμικότητά του είναι περίπου διπλάσια των άλλων στερεών. Σε υψηλά ποσοστά υγρασίας οι μικροί πόροι γεμίζουν με υγρό με τριχοειδή συμύκνωση και η ολική ποσότητα που προσροφάται εξαρτάται από τον όγκο των μικρών πόρων και όχι μόνο από την ειδική επιφάνεια. Το νερό συγκρατείται πολύ ισχυρά από τα μοριακά κόσκινα και η προσρόφηση του είναι σχεδόν μη αντιστρεπτή, όμως ο όγκος των πόρων δεν είναι τόσο

μεγάλος όσο του silica gel. Οι καμπύλες του σχήματος βασίζονται στη σχετική υγρασία, με αποτέλεσμα οι ισόθερμες να πέφτουν πάνω σε μια μόνο καμπύλη για μια περιοχή θερμοκρασιών. Αξίζει να σημειωθεί ότι, με εξαίρεση τα μοριακά κόσκινα, η ποσότητα που προσροφάται σε μια δεδομένη μερική πίεση μειώνεται κατά πολύ με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για τον αέρα που περιέχει 1% H₂O στους 20°C ισχύει $H_R=7,6\text{mm Hg}/17,52*100=43,4\%$ και η ποσότητα που προσροφάται στο silica gel είναι $W=0,26\text{lb/lb}$. Για την ίδια συγκέντρωση στους 40°C, $H_R=7,6\text{mm Hg}/55,28*100=13,7\%$ και $W=0,082\text{ lb/lb}$.



Σχήμα 3.2: Ισόθερμες προσρόφησης για νερό σε αέρα από 20 έως 50°C.

3.6.3. Κινητική της Προσρόφησης

Η κινητική προσρόφησης της χρωστικής *methylene blue* σε διάφορα υλικά μελετήθηκε χρησιμοποιώντας διάφορες εξισώσεις κινητικής. [Namasivayam et al, 2001; Annadurai et al, 2002; Aksu, 2001; Batzias & Sidiras, 2001].

Η επικρατούσα εξίσωση που χρησιμοποιείται είναι του **Lagergren** (1898).

$$q - q_t = q \cdot e^{-kt}$$

Όπου:

q και q_t είναι η ποσότητα της χρωστικής ουσίας για μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου σε (mg/g) σε χρόνο ισορροπίας άπειρο και σε χρόνο t αντιστοίχως.

k είναι η πρώτη κινητική σταθερά της προσροφητικής διαδικασίας (σε min^{-1})

Η εξίσωση του Lagergren μπορεί να γραφεί και ως:

$$\frac{(C_0 - C_e)}{m} - \frac{(C_0 - C)}{m} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot e^{-kt}$$

Όπου:

C_0 , C_e , C είναι οι συγκεντρώσεις του *methylene blue* της μάζας του διαλύματος σε χρόνο t , o και άπειρο, αντίστοιχα, ενώ m το βάρος του προσροφητικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε (σε g).

Επιπλέον μετατροπές δίνουν.

$$C - C_e = (C_0 - C_e) \cdot e^{-kt}$$

και ο λογαριθμικός σχηματισμός

$$\ln(C - C_e) = \ln(C_0 - C_e) - k \cdot t$$

Η προσρόφηση στο εσωτερικό της διάχυσης των κόκκων στη κινητική έχει μελετηθεί με το μοντέλο *Intra-particle*.

Η προσρόφηση στο εσωτερικό της διάχυσης των κόκκων (intra-particle) μπορεί να καθοριστεί χρησιμοποιώντας το μοντέλο **Weber–Morris** [Hamdaoui, 2006; Weber & Morris, 1962].

$$C = C_0 - K_W t^{1/2}$$

ή

$$q = \frac{K_W}{w} \cdot t^{1/2}$$

με $W = \frac{c_0 - c}{q}$

Όπου:

c_0 είναι η αρχική συγκέντρωση (mg / L^{-1}).

c είναι η συγκέντρωση για κάθε χρόνο t (mg / L^{-1}).

t είναι ο χρόνος σε (min).

q είναι η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας για κάθε χρόνο t σε ($mg \cdot g^{-1}$).

w είναι το βάρος του προσροφητικού υλικού ανά όγκο διαλύματος σε ($g \cdot L^{-1}$)

K_W είναι ο συντελεστής του Weber (intra-particle) διάχυση στο εσωτερικό των κόκκων σε ($m \cdot g \cdot L^{-1} \cdot min^{-1/2}$)

Αν θέσουμε $c=0$ έχουμε $q_t = k_p \cdot \sqrt{t}$

όπου $V=1$, $m = w$, $q_t = q$, $q_t = \frac{(c_0 - c) \cdot v}{m}$,

Αν προσθέσουμε και μια σταθερά c έχουμε στην πιο γενικευμένη του μορφή του μοντέλο της intra-particle διάχυσης [Nassar, 1999; Kannan & Sundaram, 2001; Annadurai et al, 2002; Chu & Chen, 2002; Mohan et al, 2002], δίνεται από τη σχέση:

$$q_t = k_p \cdot \sqrt{t} + c$$

Όπου:

q_t είναι η ποσότητα της χρωστικής ουσίας σε χρόνο t ,

c είναι σταθερός όρος.

k_p είναι ο συντελεστής διάχυσης στο εσωτερικό των κόκκων σε $mg g^{-1}$ και $min^{-1/2}$.

Ο συντελεστής k_p είναι μεγαλύτερος για πριονίδι το οποίο έχει υποστεί υδρόλυση από ένα υλικό το οποίο δεν έχει υποστεί καμία προκατεργασία.

Στην κινητική προσρόφηση έχει μελετηθεί επίσης η επίδραση του pH και η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης.

Η επίδραση του pH

Η τελική συγκέντρωση C του διαλύματος μετά από μια προσροφητική περίοδο των 190 min ήταν σημαντικά υψηλότεροι για τιμές του pH μεταξύ 1.5 και 4 για μη προκατεργασμένα και προκατεργασμένα υλικά. Η χαμηλή απορρόφηση του methylene blue σε όξινο pH οφείλεται εξ αιτίας της παρουσίας περίσσειας ιόντων H. Καθώς το pH του συστήματος αυξάνεται η ποσότητα του θετικού φορτίου μειώνεται ενώ ο αριθμός του αρνητικού φορτίου αυξάνεται. Το αρνητικό φορτίο ευνοεί την απορρόφηση της χρωστικής των ιόντων με θετικό φορτίο εξ αιτίας της ηλεκτροστατικής έλξης. Η αύξηση του αρχικού pH του διαλύματος από 8 σε 13 λίγο αυξάνει την ποσότητα της επιφάνειας που συγκρατεί τις ουσίες. Το τελικό pH του διαλύματος βρέθηκε να αυξήθηκε μόνο λίγο από 0,3 σε 0,5 μονάδες pH, μετά την απορρόφηση με methylene blue με απελευθέρωση ιόντων H (Υδρογόνου) από την ενεργή περιοχή της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου). [Namasivayan et al, 2001; Asku, 2001; Kannan & Sundaram, 2001; Batzias & Sidiras, 2001; Annadurai et al, 2002].

Η Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης.

Η ανάδευση είναι μια κλασική παράμετρος στο φαινόμενο της απορρόφησης που επηρεάζει την κατανομή του διαλύματος στο κύριο μέρος του διαλύματος και στο σχηματισμό ενός εξωτερικού ορίου film. Η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης μετριέται σε (rpm). Η κινητική φαίνεται να έχει αποτελέσματα από την ταχύτητα ανάδευσης για τιμές μεταξύ 0 και 200 rpm, η οποία επιβεβαιώνει ότι η επίδραση της επιρροής της εξωτερικής διάχυσης στην κινητική απορρόφηση παίζει ένα σημαντικό ρόλο. Σε αντίθεση, η μικρή επίδραση της ανάδευσης για διακύμανση από 200 σε 600 rpm δείχνει ότι η εξωτερική μεταφερόμενη μάζα δεν είναι περιοριστικός και εφαρμόζεται η (intra-particle) διάχυση ,προσρόφηση στο εσωτερικό της διάχυσης των κόκκων. [Batzias & Sidiras, 2001; Annadurai et al, 2002]

3.7. Τεχνικές προσρόφησης, είδη προσροφητικών μέσων και χρωστικές

Πολλές τεχνικές έχουν εφαρμοστεί για την αφαίρεση των χρωστικών από τα απόβλητα, όπως οξείδωση (oxidation-ozonation), βιολογική διαχείριση (biological treatment), κροκίδωση (coagulation- flocculation), μεμβράνες διήθησης (membrane filtration), προσρόφηση (adsorption), [Huseyn et al, 2007]. Εξ αιτίας της χαμηλής βιοαποικοδόμησιμότητας, την ικανότητα διάσπασης του υλικού από την επίδραση βακτηριδίων, των χρωστικών μια συμβατική βιολογική μεταχείριση δεν είναι πολύ αποτελεσματική. Χρωστικά απόβλητα υπόκεινται σε φυσικές και χημικές διαδικασίες, επεξεργασίες. Όλες αυτές οι μέθοδοι έχουν διαφορετική ικανότητα προσροφητικής αφαίρεσης (προσρόφησης), επενδυτικά και λειτουργικά κόστη. Από όλες αυτές τις διαδικασίες, η προσρόφηση έχει βρεθεί ότι είναι μια από τις καλύτερες από τις άλλες υπάρχουσες τεχνικές για την επεξεργασία αποβλήτων σε τομείς όπως, το πρωταρχικό κόστος, την απλότητα του σχεδιασμού και την ευκολία στη λειτουργία.

Η διεργασία της προσρόφησης εφαρμόζεται ευρέως στην επεξεργασία των επικίνδυνων αποβλήτων. Πολλά στερεά σώματα χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση διαφόρων προσμίξεων από υγρά. Τα κοινά προσροφητικά μέσα έχουν κατά κανόνα μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, ενώ 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), η τύρφη (peat), μοριακά κόσκινα (molecular sieve), άργιλο (clay) καθώς και σε σύνθλιψη οργανικά υλικά (crushed organic matters: seeds rice, etc).

Πίνακας 3.2: Ο ενεργός άνθρακας και οι διάφορες χρήσεις του

Σκοπός	Εφαρμογές	Παραδείγματα
<i>Αέρια φάση</i>		
Ανάκτηση	Ανάκτηση ατμών βενζίνης	Ανάκτηση βενζίνης ως καύσιμο
	Ανάκτηση διαλύτη	Κυκλοεξανόνη, τριχλωροεθάνιο, Μεθυλο-αιθυλο- 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 διοξινών, Διαστημόπλοια, CO ₂ κάτω από το έδαφος
Διαχωρισμός αερίων	Άζωτο	Διαχωρισμός αερίου αζώτου
	Άλλα αέρια	Ραδιενεργά αέρια
Υγρή φάση		
Επεξεργασία νερού	Εργοστάσιο υγρών αποβλήτων	Καθαρισμός υγρών αποβλήτων
	Επεξεργασία πόσιμου νερού	Απομάκρυνση τριχλωρομεθανίου, χλωρίνης, πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), αρσενικού.
Αποχρωματισμός βιομηχανικών χημικών	Βιομηχανική χρήση	Λεύκανση ζάχαρης, φαρμακευτική χρήση, δτύλιση ούισκι
Ιατρικές εφαρμογές	Ιατρική και νοσηλευτική	Συσκευές καθαρισμού νεφρού, νοσηλευτικές προμήθειες, αντιασφυξιογόνε μάσκες
Ηλεκτρονικά	Ηλεκτρόδια	Πυκνωτές διπλής στιβάδας, σκληροί δίσκοι
Ανάκτηση	Ανάκτηση χρυσού	Ανάκτηση χρυσού

μετάλλων		
----------	--	--

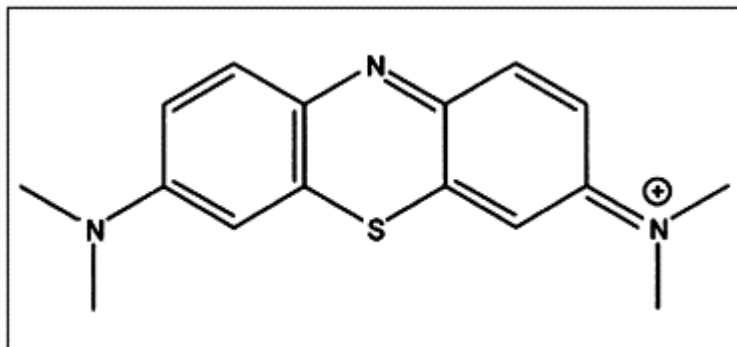
Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα από τα πιο κατάλληλα προσροφητικά μέσα, στη χρήση του στις μέρες μας, αλλά το υψηλό κόστος περιορίζει την εφαρμογή του. Έρευνες επικεντρώθηκαν πάνω στη χρήση χαμηλού κόστους εμπορικά κατάλληλων οργανικών υλικών ικανά να υποκαταστήσουν τον ενεργό άνθρακα, με αποτέλεσμα λιγνοκυτταρινούχα βιομηχανικά παραπροϊόντα από βιομηχανίες ξύλου, γεωργικά κατάλοιπα υπολείμματα, άχυρο, καλαμπόκι, φλούδες από πορτοκάλια ,να έχουν ερευνηθεί σαν προσροφητικά μέσα για την αφαίρεση της ρύπανσης από χρωστικές ουσίες.

Παρακάτω γίνεται μια σύγκριση της μέγιστης προσρόφησης που επιτυγχάνουν διάφορα οργανικά απορρίμματα για την χρωστική ουσία *methylene blue*.

Πίνακας 3.3: Σύγκριση της μέγιστης προσρόφησης της χρωστικής ουσίας *methylene blue* για διάφορα απορρίμματα

Χρωστική ουσία	Προσροφητική ουσία	Προσροφητική ικανότητα Langmuir παράμετροι qm σε mg/g	Αναφορές
Methylene blue	Πριονίδι από rattan	294,12	Hameed κ.α (2006)
	Jute (γιούτα) ίνες	225,64	Senthikumaar κ.α (2005)
	Τσόφλια από αμύγδαλα	1,33	Aygun κ.α (2003)
	Τσόφλια από καρύδια	3,53	Aygun κ.α (2003)
	Τσόφλια από φουντούκια	8,82	Aygun κ.α (2003)
	Κουκούτσια από βερίκοκα	4,11	Aygun κ.α (2003)

Ο μοριακός τύπος του *methylene blue* είναι $C_{16}H_{18}N_3SCl$, ενώ η χημική δομή της χρωστικής ουσίας *methylene blue* παρουσιάζεται παρακάτω



Σχήμα 3.5.: Χημική δομή της χρωστικής *methylene blue*



Πριονίδι χωρίς προκατεργασία



Πριονίδι με χρωστική ουσία metanil yellow(MY)



Πριονίδι με χρωστική ουσία methylene blue(MB)

Εκτός της *methylene blue* χρησιμοποιούνται και άλλες χρωστικές ουσίες. Οι basic yellow 21 και η basic red 22, (Stephen J.Allen 2003), basic blue 9 (Kannan και Sundaram 2001), basic red 46 (Martin κ.α 2003), basic violet 10 (Namasivayam κ.α 2001), basic green 4 (Garg κ.α), Cibacron Yellow C-2R, Cibacron Red C-2G, Cibacron Blue C-R, Remazol Black B και Remazol Red RB, (T.Robinson 2002). Acid yellow (Chern και Wu 2001), Acid yellow 117 (Choy κ.α 2000), Acid blue 40 (Ozacar και Sengil 2002), Acid blue 80 (Choy κ.α 2000), Acid red 88 (Venkata Mohal κ.α 1999), Acid red 114 (Choy κ.α 2000), Acid blue

blue 264 (Tseng κ.α 2003), Acid blue 25 (Juang κ.α 2002), Acid violet (Namasivayan και Kavitha 2002), Acid orange 10 (Tsai κ.α 2001), Direct red 28 Fu και Viraraghavan 2002), Direct brown 1 (Venkata Mohan κ.α 2002), Direct red 81 (Chiou κ.α 2004, Namasivayam και Kavitha 2002), Reactive red 2, Reactive red 141, Reactive red 120 (Netpradit κ.α 2003).

Η προσροφητική ικανότητα κάθε χρωστικής ουσίας διαφέρει από το μέσο που προσροφάτε και επιλέγεται η κατάλληλη κάθε φορά χρωστική ουσία.

Στην περίπτωση που εξετάζουμε λιγνοκυτταρινούχα η προσρόφηση με MB και πριονίδι είναι καλύτερη από την προσρόφηση μεταξύ MY και πριονίδι. Η MY είναι μια χρωστική ουσία με ιόν με αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο ενώ η MB με θετικό ηλεκτρικό φορτίο. Η επιφάνεια από πριονίδι έχει αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο εξαιτίας των υδροξυλίων της κυτταρίνης. Εξαιτίας αυτού η χρωστική ουσία MB είναι πιο δυνατή και με μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα στο πριονίδι. (Huseyin, 2007)

Η προσροφητική ικανότητα για φλούδες πορτοκαλιού η μπανάνας μειώνεται για κάποιες χρωστικές ουσίες με τη διάταξη methyl orange (M0) > methylene blue (MB) > Rhodamine B (RB) > Congo red (CR)> methyl violet (MV)> amido black 10B (AB), (Gurusamy Annadurai, 2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τις τελευταίες δεκαετίες εμφανίζεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις τεχνολογίες των ανανεώσιμων πηγών υλικών και ενέργειας. Έμφαση δίνεται στην επεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων υλικών (άχυρα, ξύλο κλπ) με στόχο την αξιοποίηση των τριών βασικών συστατικών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, λιγνίνη). 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, άχυρο, 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].

Η κυτταρίνη είναι η πιο διαδεδομένη από τις υπάρχουσες στη φύση οργανικές ενώσεις, ανέρχεται τουλάχιστον στο 1/3 της συνολικής φυτικής ύλης στον κόσμο, και είναι το κύριο συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των ανώτερων φυτών. Οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες της σύγχρονης βιομηχανίας για μεγάλες ποσότητες κυτταρίνης την φέρνει αντιμέτωπη με υλικά που προέρχονται από πολλές διαφορετικές φυτικές πηγές. Η ετήσια παραγωγή γεωργικών υπολειμμάτων, άχυρου κυρίως, αποτελεί σημαντική πηγή κυτταρίνης η οποία δεν έχει αξιοποιηθεί επαρκώς στην Ελλάδα. Ειδικότερα τα άχυρα των δημητριακών χρησιμοποιούνται από καιρό στη βιομηχανία χαρτιού.

Από το 1918 που πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά η υδρόλυση της κυτταρίνης με πυκνό θειικό οξύ, πολυάριθμοι ερευνητές ασχολήθηκαν με την χημεία και την βιομηχανική αξιοποίηση της όξινης υδρόλυσης. Σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές των κυτταρινούχων υλικών λαμβάνει χώρα η όξινη υδρόλυση. Η ετερογενής σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, που αποτελούνται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνη, και η μερικώς κρυσταλλική και μερικώς άμορφη δομή της κυτταρίνης, επιτρέπουν αναρίθμητες πιθανότητες χημικής αντίδρασης. Η όξινη υδρόλυση των κυτταρινούχων υλικών (κυρίως ξύλου) έχει εφαρμοστεί εκτεταμένα σε βιομηχανική κλίμακα για την βιομηχανική παραγωγή της εμπορικής αιθανόλης από βιομάζα (βιοαιθανόλης). Πολλές βιομηχανικές εγκαταστάσεις λειτουργούν στην πρώην Σοβιετική Ένωση. Στην Βραζιλία γίνεται βιομηχανική παραγωγή βιοαιθανόλης από παραπροϊόντα της βιομηχανίας ζάχαρης, και χρησιμοποιείται σε μίγμα με

την βενζίνη στις μηχανές εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων. Υπάρχει μεγάλο διεθνές ενδιαφέρον για την όξινη υδρόλυση αγροτικών παραπροϊόντων και στερεών αποβλήτων, με σκοπό την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας και πολύτιμων ή / και ανανεώσιμων χημικών προϊόντων.

Η φυσικοχημική και βιοχημική διεργασία αποικοδόμησης της κυτταρίνης είναι το κυριότερο εμπόδιο για την οικονομικά βελτιστοποιημένη βιομηχανική μετατροπή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών σε χρήσιμα προϊόντα. Για αξιοποίηση των υδατανθράκων που περιέχονται στο ξύλο και στα αγροτικά παραπροϊόντα, με την βιομηχανική διεργασία «σακχαροποίησης - ζύμωσης», η νέα βιομηχανία βιοαιθανόλης πρέπει να χρησιμοποιήσει κάποιες κατεργασίες που να καταστρέφουν την δομή των κυτταρινούχων συστατικών. Από τις πολλές φυσικές και χημικές βιομηχανικές διεργασίες που έχουν μελετηθεί για την βελτίωση της σακχαροποίησης των λιγνοκυτταρινούχων, είτε με ένζυμα είτε με οξέα, η άλεση σε σφαιρόμυλο είναι η πλέον υποσχόμενη άμεση δομική μετατροπή της κυτταρίνης.

Η υδρόλυση λιγνοκυτταρινούχου υλικού με αραιό οξύ, είναι ετερογενής αντίδραση και η προσομοίωσή της έχει απασχολήσει πάρα πολλούς ερευνητές. Η πειραματική προσομοίωση της βιομηχανικής χημικής διεργασίας της όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης μονοσακχαριτών, ολιγοσακχαριτών, κυτταρίνης, ξυλάνης, ημικυτταρινών, άχυρου σιταριού και πολλών άλλων λιγνοκυτταρινούχων υλικών σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (αυτόκλειστο). Η ανάγκη βελτιστοποίησης της απόδοσης της όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχων υλικών εντάσσεται στο γενικότερο πλαίσιο της αξιοποίησης της βιομάζας για την παραγωγή βιοαιθανόλης, δηλαδή ως Ήπιας Ανανεώσιμης Πηγής Ενέργειας.

4.1. Γενικά για την όξινη υδρόλυση

Ο Braconnot, το 1918, πρωτοπροσπάθησε να υδρολύσει κυτταρίνη με πυκνόθειικό οξύ.[Parisi, 1981] Τα τελευταία εκατό χρόνια πολυάριθμοι ερευνητές ασχολήθηκαν με την χημεία και την τεχνολογική χρησιμοποίηση της όξινης υδρόλυσης (acid hydrolysis). Σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές των κυτταρινούχων λαμβάνει χώρα όξινη υδρόλυση. Η ετερογενής σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων, που αποτελούνται από κυτταρίνη, με πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή υδροξύλια, ημικυτταρίνες με ακεταλικές και εστερικές ομάδες, και λιγνίνη, με φαινολικές, αλκοολικές και ψευδο-όξινες ομάδες, οι γέφυρες υδρογόνου μεταξύ των δραστικών ομάδων, και την μερικώς κρυσταλλική και

μερικώς άμορφη δομή της κυτταρίνης, επιτρέπουν αναρίθμητες πιθανότητες αντίδρασης [Wenzl, 1970].

Μέχρι σήμερα, η όξινη υδρόλυση έχει εφαρμοστεί σε εμπορική κλίμακα μόνο στο ξύλο, και η διεργασία έχει προσανατολιστεί στην παραγωγή αιθανόλης και ζωοτροφών. Οι μόνες σε λειτουργία βιομηχανικές εγκαταστάσεις είναι σήμερα στη ΕΣΣΔ (USSR), ενώ έχουν χρησιμοποιηθεί παλιότερα στις ΗΠΑ (USA), στην Ευρώπη και την Ιαπωνία, κάτω από ειδικές συνθήκες, πολέμου ή τοπικών οικονομικών συνθηκών. Μετά τον 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο, η παραγωγή αιθανόλης με ζύμωση αντικαταστάθηκε με την φθηνότερη καταλυτική παραγωγή αιθανόλης από αιθυλένιο. Υπάρχει όμως σήμερα ενδιαφέρον για την όξινη υδρόλυση αγροτικών παραπροϊόντων και στερεών αποβλήτων γενικά [Grethlein, 1978].

Όπως θα δούμε αναλυτικότερα παρακάτω, 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. Γι' 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 υπόψει 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 υπόψιν 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. Είναι λοιπόν σκόπιμο να εξετασθεί η χημική μετατροπή της βιομάζας εκείνης, η οποία δεν μπορεί να χρησιμεύσει ως τρόφιμο [Phillips, 1985].

4.2. Υδρόλυση Κυτταρινούχων με Πυκνό Οξύ

Η υψηλής κρυσταλλικότητας κυτταρίνη και οι άμορφες ημικυτταρίνες διαλύονται πλήρως στο 72%θειικό 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 120°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 θειικό 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. Εξατμίζοντας 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 al, 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 al, 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 al, 1971]. Για να επιτευχθεί μια εμπορική μονάδα υδρόλυσης, θα χρειαστεί γενικά

κάποια μηχανική προκατεργασία και κάποια ιοντική τροποποίηση του υδρολύοντος υγρού [Goldstein et al, 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 ασημαντη. 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].

Το κόστος του θειϊκού οξέος σε εμπορική κλίμακα δεν μπορεί να ισοσκελιστεί από τις μεγάλες αποδόσεις σε γλυκόζη. Μόνο μία μονάδα στην Ιαπωνία λειτουργεί, ανακτώντας το θειϊκό οξύ με θειϊκό ασβέστιο και παράγοντας γύψο. Η διαδικασία απαιτεί ανθεκτικούς στην διάβρωση αντιδραστήρες με υψηλό κόστος [Grethlein, 1978]. Λόγω της πτητικότητας του υδροχλωρικού οξέος αναπτύχθηκε το 1937 στη Γερμανία η μέθοδος Bergious, όπου η ανάκτηση του γινόταν με εκτόνωση σε κενό [Goldstein, 1983 / Grethlein, 1978 / Parisi, 1981 / Wenzl, 1970]. Μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, η μέθοδος αυτή τροποποιήθηκε από τον Schoenemann στις εγκαταστάσεις του Reinau. Η εγκατάσταση δεν λειτουργεί, παρά την μεγαλύτερη από 90% απόδοση σε γλυκόζη, γιατί το κόστος ήταν υψηλό [Grethlein, 1978 / Wenzl, 1970]. Η μέθοδος με αέριο υδροχλώριο μελετήθηκε στην Ιαπωνία από τους Kusama και Ishii το 1966, και στην ΕΣΣΔ από τους Chalov και Leshchuk το 1962, αλλά εξαιτίας του κόστους ανάκτησης δεν ξεπέρασαν την pilot plant (δοκιμαστική κλίμακα) [Goldstein, 1983]. Την μέθοδο τροποποίησαν ο Sharkov και οι συνεργάτες του το 1969 [Grethlein, 1978]. Στην Ιαπωνία, όπου το 1948 αναπτύχθηκε η μέθοδος που είναι γνωστή ως "Hokkaido process" σε μεταγενέστερη μέθοδο με πυκνό θειϊκό οξύ, του Oshima το 1965, η ανάκτηση γινόταν με διάχυση μέσω ημιπερατής μεμβράνης ή με εξουδετέρωση για παραγωγή γύψου [Goldstein, 1983 / Wenzl, 1970]. Η κυτταρινούχος ουσία πρέπει να είναι ξηρή γιατί η υγρασία της αραιώνει το οξύ. Κρίνοντας από εγκαταστάσεις που κατασκευάστηκαν σχετικά πρόσφατα στην Σοβιετική Ένωση, η παραδοσιακή υδρόλυση με πυκνό οξύ είναι ακόμη η σπονδυλική στήλη της βιομηχανίας υδρόλυσης [Grethlein, 1978].

4.3. Υδρόλυση Κυτταρινούχων 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 [Grethlein, 1978].

Έχουν σχεδιαστεί διεργασίες που χρησιμοποιούν 0,5-1,5% θειικό 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 φουρφουράλη. 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 [Koukios & Valkanas, 1982] των ημικυτταρινών με αραιό θειικό 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 θειικό οξύ, στην περιοχή 125-155°C. Η μεταφορά θερμότητας μπορεί να διευκολυνθεί με ανάμειξη αδιάλυτου λαδιού στο σύστημα αντίδρασης. Βρέθηκε ότι ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις σε πολτό 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 superacid), 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 al, 1984]. Και κατά την υδρόλυση των βολβών του αρτόδενδρου της Ιερουσαλήμ (Jerusalem artichoke) μεθειικό 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 al, 1988]. Από τα υδρολύματα κυτταρινούχων αιωρημάτων με αραιόθειικό 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 αραιόθειικό 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 al, 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 al, 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 al, 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 al., 1983 / Tsoutsos & Koukios, 1989].

Κατά την λειτουργία του percolator, προϊόντα της σύστασης του φυτού (οξικό και ουρανικό οξύ, φορμαλδεύδη, κλάσμα υδατοδιαλυτής λιγνίνης) περνούν στο διάλυμα, μαζί με τα σάκχαρα, καθώς και τα προϊόντα καταστροφής των σακχάρων (φουρφουράλη, υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, φορμικό, και λεβουλινικό οξύ). Τα πρώτα εξαρτώνται από την σύσταση του κυτταρινούχου υλικού, ενώ τα τελευταία, τα προϊόντα καταστροφής, εξαρτώνται από τις παραμέτρους της διεργασίας: τις σταθερές υδρόλυσης, το χρόνο διάβασης του στερεού μέσω του υγρού (percolation time), την θερμοκρασία. Η δυναμική σχηματισμού αυτών των ουσιών έχει μεγάλη σημασία, γιατί επιδρά αρνητικά στην ποιότητα του υδρολύματος [Nemirovskii et al., 1987].

Η λειτουργία των ήδη υπαρχόντων υδρολυτήρων μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από την αύξηση του ρυθμού διέλευσης υγρού μέσω του στερεού (percolation rate). Αύξηση του ρυθμού αυτού έχει ως άμεση συνέπεια την μείωση του χρόνου υδρόλυσης, αλλά εκείνου και της παραμονής των σχηματιζόμενων σακχάρων στο χώρο αντίδρασης. Η μείωση του βαθμού υδρόλυσης μπορεί να αποφευχθεί με αύξηση της θερμοκρασίας υδρόλυσης, η οποία επιταχύνει την αντίδραση. Αυτό βέβαια δεν σημαίνει πως θα αυξηθεί η απόδοση σε σάκχαρα [Sapotnitskii & Dimitriev, 1987]. Η μείωση του χρόνου της διεργασίας με αύξηση της ταχύτητας της χημικής δράσης, περιορίζεται από την διάχυση (diffusion) των σακχάρων κατά την υδρόλυση διαβροχής (percolation). Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει πολύ γρηγορότερα τον ρυθμό της χημικής δράσης παρά την μεταφορά μάζας. Για να απαντηθεί το ερώτημα σε ποιο βαθμό η διάχυση περιορίζει την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, πρέπει να μελετηθεί η κινητική της υδρολυτικής δράσης σε σχέση με την ταχύτητα διάχυσης των σχηματιζόμενων σακχάρων. Σε συγκεκριμένες εγκαταστάσεις μονάδας υδρόλυσης, όπως αναφέρθηκε από τον Sapotnitskii το 1987, βρέθηκε ότι δεν υπάρχει όριο στην αύξηση της θερμοκρασίας υδρόλυσης [Sapotnitskii & Konovalova, 1987].

Στις μονάδες υδρόλυσης μεγάλης δυναμικότητας, όπου η υδρόλυση του ξύλου και των αγροτικών υπολειμμάτων λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρες όγκου 18 ως 160 m³, η εκροή ελαττώνονται αυξανόμενου του όγκου της μονάδας. Η ελάττωση της εκροής οφείλεται: στον μειωμένο ειδικό ρυθμό διέλευσης, στην ανομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας της πρώτης

ύλης ως προς το ύψος της μονάδας, και στην αναντιστοιχία μεταξύ των ειδικών ρυθμών διέλευσης και της πυκνότητας των ζωνών της πρώτης ύλης. Η μέση πυκνότητα αυτής αυξάνει αυξανόμενου του ύψους της μονάδας [Solon'En, 1987].

Εργασίες που ξεκίνησαν το 1920 κατέληξαν το 1930 στην κατασκευή pilot plant στην Γερμανία σύμφωνα με την τεχνολογία που πήρε την ονομασία “Scholler – Tornesch”. Είναι διαλείπωντος έργου και χρησιμοποιεί θειικό οξύ στους 170°C [Goldstein, 1983 / Grethlein, 1978 / Parisi, 1981 / Wenzl, 1970]. Μετά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο Η μέθοδος Madison αναπτύχθηκε στις ΗΠΑ σε πιλοτική κλίμακα, με αντιδραστήρα 0,76m³, για την όξινη υδρόλυση ξύλου, με αραιό θειικό οξύ. Το υλικό δεν χρειαζόταν να ξηραθεί, όπως στην περίπτωση του πυκνού θειικού οξέος. Ήταν διαδικασία ημιδιαλείπωντος έργου, όπου το πριονίδι έμενε τρεις ώρες στον αντιδραστήρα, καθώς περνούσε θερμό θειικό οξύ, και συλλεγόταν στην βάση του αντιδραστήρα. Η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν 180°C και η συγκέντρωση του οξέως 0,5% επί της υγρής φάσης. Με κάποιες βελτιώσεις προέκυψε η μέθοδος TVA (Tennessee Valley Authority Process) με 5,6 m³ αντιδραστήρα. Η συγκέντρωση των υδρολυμάτων ήταν μόνο 3-5% σε αναγωγικά σάκχαρα, δηλαδή πολύ χαμηλή για ζύμωση. Αυτό είναι το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου με αντιδραστήρα διαβροχής κλίσης [Goldstein, 1983 / Grethlein, 1978 / Parisi, 1981 / Wenzl, 1970]. Εγκαταστάσεις με ανάλογες διαδικασίες προς αυτά λειτουργούν μέχρι σήμερα στην ΕΣΣΔ και την Βραζιλία [Goldstein, 1983]. Αυξάνοντας τον χρόνο επαφής ανέβασαν την απόδοση σε αναγωγικά σάκχαρα στο 50 με 65% (German Scholler Process). Με αυτήν την τεχνική κατασκευάστηκε το 1944-1947 στο Springfield, (Oregon, USA) πλήρους μεγέθους μονάδα, 58,8 m³, αλλά ποτέ δεν λειτούργησε εμπορικά. Ο σχηματισμός παραπροϊόντων απανθράκωσης, αν δεν αποφευχθεί, μπορεί να δημιουργήσει πρόβλημα καθαρισμού των αντιδραστήρων [Grethlein, 1978]. Βελτιωμένοι αντιδραστήρες τύπου percolator χρησιμοποιούνται στην ΕΣΣΔ, με συνδυασμό οριζοντίων και κατακόρυφων στοιχείων για ταχύτερους ρυθμούς διέλευσης [Grethlein, 1978 / Wenzl, 1970].

Κατά την όξινη υδρόλυση είναι προτιμότερη μια συνεχής διεργασία από μια διαλείπωντος 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 απορρίμματα 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 οξιτισμένο 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].

Στην ΕΣΣΔ γίνονται μελέτες πάνω στην όξινη υδρόλυση δύο σταδίων (two-step acid hydrolysis), το 1981. Το ξύλο υδρολύεται με αραιό θειικό οξύ σε δύο αντιδραστήρες περιοδικής δράσης. Έτσι πετυχαίνονται συνθήκες καταλληλότερες για την υδρόλυση των εύκολα και δύσκολα υδρολυόμενων πολυσακχαριτών του ξύλου, χωρίς σημαντική αποικοδόμηση. Η διεργασία δύο σταδίων επιτρέπει τον διαχωρισμό υψηλής ποιότητας υδρολυμάτων πεντοζών και εξοζών, και αυξάνει σημαντικά την απόδοση σε αναγωγικά σάκχαρα, ενώ μειώνει το κόστος θέρμανσης [Lokhande, 1978]. Ανάλογο process μελετάται ταυτόχρονα στις ΗΠΑ για υδρόλυση αγροτικών παραπροϊόντων με αραιό θειικό οξύ. Η ανακύκλωση του οξέος στο στάδιο της προ-υδρόλυσης αυξάνει την συγκέντρωση των σακχάρων κατά 259% και ελαττώνει το κόστος λειτουργίας κατά 20% [Ackerson et al, 1981]. Η διεργασία αυτή σε συνδυασμό με την παραπέρα ζύμωση των υδρολυμάτων προς αλκοόλη, βάσει προμελέτης για 75700m³ αιθανόλη το χρόνο από βλαστούς καλαμποκιού, θα φέρει ετήσιο κέρδος το 40% της επένδυσης [Ackerson et al, 1981 / Clause & Gaddy, 1983]. Μια υπό κατασκευή, το 1988, πιλοτική μονάδα στην Γαλλία θα εφαρμόσει το Bertin Process, όπου η υδρόλυση του λιγνοκυτταρινούχου υλικού θα γίνεται με θερμό θειικό οξύ, σε δύο συνεχούς διέλευσης αντιδραστήρες αντισροής (continuous percolation counter current reactors). Στον πρώτο θα γίνεται προ-υδρόλυση (130°C, 0,5% w/w θειικό οξύ στο υγρό), και στον δεύτερο υδρόλυση (200°C, 0,25% w/w θειικό οξύ στο υγρό). Η απόδοση σε σάκχαρα θα είναι πάνω από 80% και η μονάδα θα κατεργάζεται 200 Kg/h κυτταρινούχου αποβλήτου [Raymond et al, 1988].

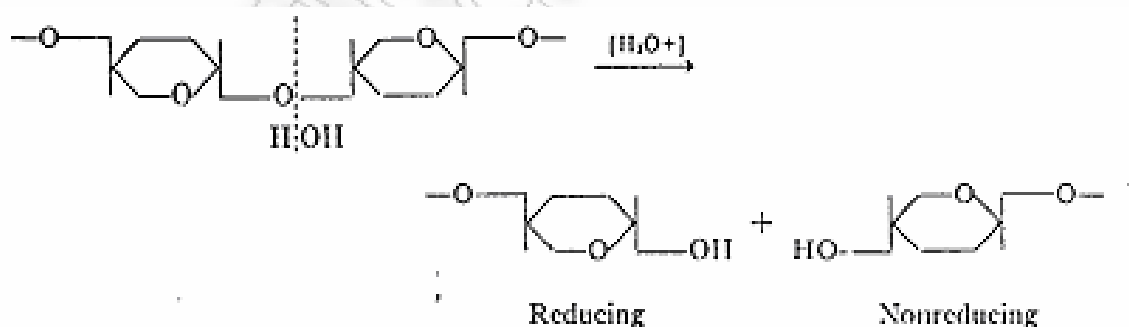
Η υδρόλυση με αραιό θειικό οξύ σε δύο στάδια των γεωργικών παραπροϊόντων, και γενικότερα των κυτταρινούχων στερεών αποβλήτων, φαίνεται να είναι η περισσότερα υποσχόμενη κατεύθυνση έρευνας στον τομέα της όξινης υδρόλυσης των κυτταρινούχων υλικών, και έχει τις περισσότερες πιθανότητες βιομηχανικής εφαρμογής.

4.4. Μηχανισμοί Όξινης Υδρόλυσης

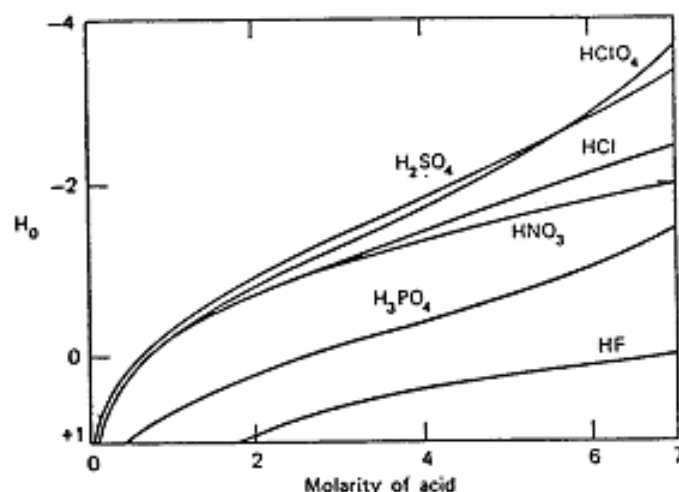
4.4.1. Όξινη αποικοδόμηση γλυκοζιτικού δεσμού.

Το μόριο της κυτταρίνης είναι ευαίσθητο στα οξέα. Η όξινη υδρόλυση έχει μελετηθεί εκτεταμένα και οι μετρήσεις του ρυθμού αντίδρασης έχουν συντελέσει στην διαμόρφωση των θεωριών για την δομή του μορίου της κυτταρίνης, καθώς και στην δομή της ίνας του πολυμερούς. Η αντίδραση μπορεί να απεικονιστεί απλά, όπως στο Σχήμα 4.1. Συγκεκριμένα, προστίθεται ένα μόριο νερού στον γλυκοζιτικό δεσμό, με αποτέλεσμα το σπάσιμο της αλυσίδας με την αντίστοιχη αύξηση στην αναγωγική ισχύ του προϊόντος αποικοδόμησης [McBurney, 1956].

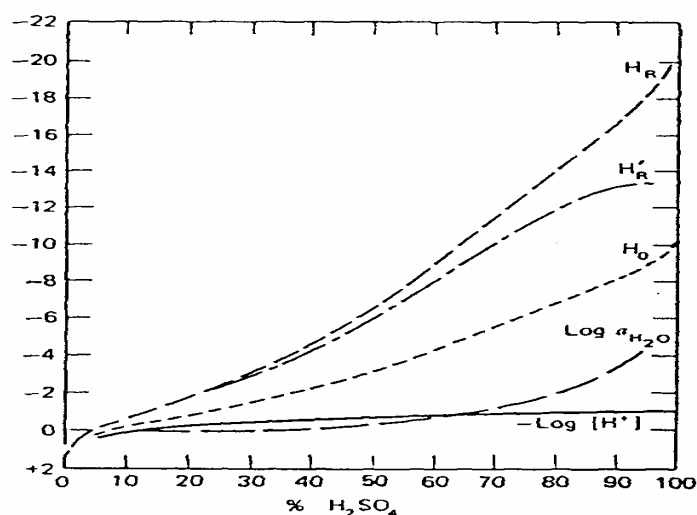
Η φύση της αντίδρασης δείχνει ότι πρόκειται για περίπτωση πρωτοτροπικής κατάλυσης. [Bender, 1971] Τα πρώτα ποσοτικά αποτελέσματα αυτού του τύπου είναι του Gibbons, ο οποίος διερεύνησε την ομογενή όξινη υδρόλυση της μεθυλικής κυτταρίνης. Ο ίδιος σύγκρινε τους ρυθμούς υδρόλυσης της κυτταρίνης σε θειικό οξύ (51% H_2SO_4 , $18^\circ C$), και της μεθυλοκυτταρίνης σε υδροχλωρικό οξύ (1,81 N HCL, $50^\circ C$), και βρήκε ότι αντιστοιχούν στην ίδια καμπύλη αντίδρασης πρώτης τάξης όταν πολλαπλασιαστούν με έναν κατάλληλο συντελεστή. Έτσι του φάνηκε σωστό να επεκτείνει τα συμπεράσματα από την μεθυλική κυτταρίνη [BeMiller, 1967] στην κυτταρίνη [McBurney, 1956].



Σχήμα 4.1: Όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης [McBurney, 1956]



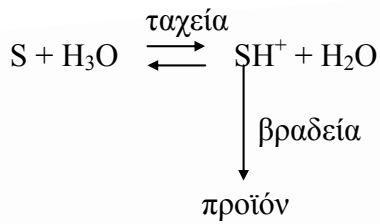
Σχήμα 4.2: Συνάρτηση οξύτητας H_0 [Bender, 1971]



Σχήμα 4.3: Η ποικιλία των διαφόρων συναρτήσεων οξύτητας για διαλύματα θειϊκού οξέος [Bender, 1971].

Η αντίδραση φάνηκε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (first-order kinetics) στην περιοχή που έγιναν οι μετρήσεις. Η σχέση των σταθερών ταχύτητας δεν ήταν γραμμική ως προς την συγκέντρωση (concentration) ή την ενεργότητα (activity) του οξέος, αλλά εκείνη των λογαρίθμων τους ως προς την συνάρτηση οξύτητας (acidity function) κατά Hammett H_0 [BeMiller, 1967 / Bender, 1971]. Ο Hammett είχε παρατηρήσει το ίδιο κατά την υδρόλυση του σακχαροκάλαμου. [Bender, 1971]

Η χρήση της σταθεράς του Hammett Σχήμα 4.2 και Σχήμα 4.3 [Bender, 1971] στηρίζεται στην παραδοχή ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ιοντικού τύπου (ionization type) [Bender, 1971 / McBurney, 1956]. Αυτό μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Ο ρυθμός σχηματισμού του ενδιάμεσου ιόντος (SH^+) υποτίθεται πως είναι πολύ ταχύς συγκρινόμενος με την αποικοδόμηση του ώστε να υπάρχει ισορροπία μεταξύ S και SH^+ . Ο ρυθμός ν δίνεται από την σχέση:

$$V = k_1 C_{\text{SH}^+} = k_2 a_s a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{1}{f_{\text{SH}^+}} = k_2 C_s A_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{1}{f_{\text{SH}^+}} \quad (4.4)$$

Όπου f ο συντελεστής ενεργότητας (activity coefficient). Ο λόγος f_s/f_{SH^+} είναι ίδιος με τον λόγο f_s/f_{SH^+} στο αντίστοιχο σύστημα δείκτη που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της οξύτητας [Bender, 1971], τη σχέση:

$$H_o = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{f_{\text{H}^+}}{f_{\text{SH}^+}} \quad (4.5)$$

Συνεπώς η ειδική σταθερά ταχύτητας $k = V/C_s$ θα είναι ίση με:

$$\log k + H_o = \log k_2 \quad (4.6)$$

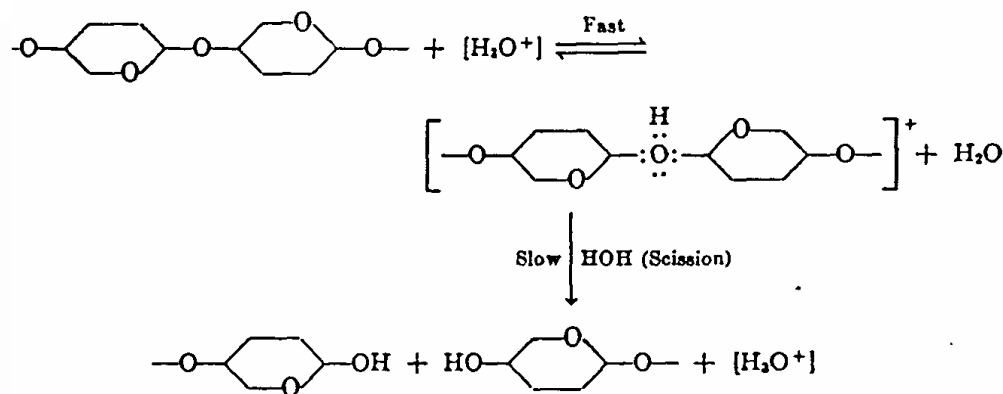
Τοιουτοτρόπως η γραφική παράσταση του $\log k$ ως προς το H_o οφείλει να είναι ευθεία γραμμή [McBurney, 1956].

Η οξύτητα κατά Hammett (H_o) δεν είναι τίποτα άλλο από την επέκταση της κλίμακας του pH, η οποία είναι ικανοποιητική για αραιά διαλύματα οξέων, σε πυκνά ισχυρών οξέων όπως το H_2SO_4 [Bender, 1971]. Η σχέση (4.6) για αραιά διαλύματα οξέων γίνεται:

$$\log k + \text{pH} = \log k_2 \quad (4.7)$$

Και σ' αυτή την περίπτωση η γραφική παράσταση του $\log k$ ως προς το pH πρέπει να είναι ευθεία γραμμή.

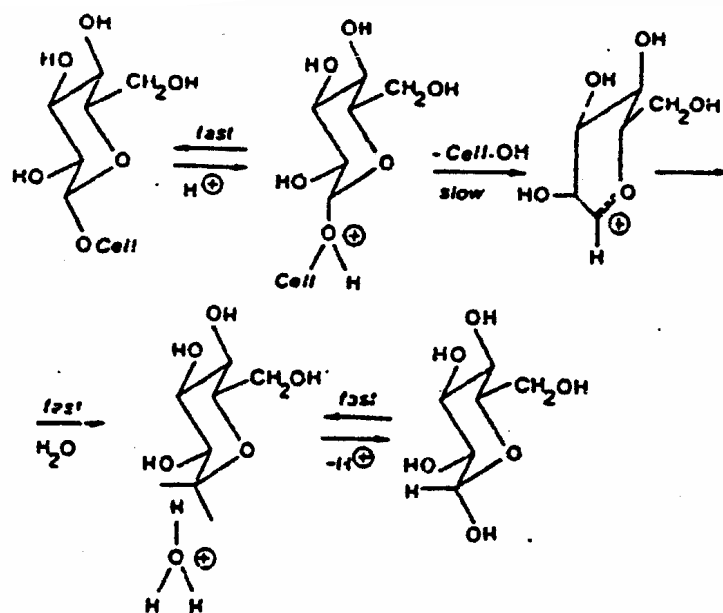
Όταν η παραπάνω θεωρία εφαρμόζεται στην υδρόλυση της μεθυλικής κυτταρίνης, η γραμμική συσχέτιση μεταξύ $\log k$ και είναι θαυμάσια. Άρα, είναι δικαιολογημένο να υποθεθεί ότι η υδρόλυση και της μεθυλικής κυτταρίνης και της κυτταρίνης είναι του αυτού τύπου, καταλυόμενες από υδρογονοϊόν, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.8. [McBurney, 1956].



Σχήμα 4.8: Ο μηχανισμός της όξινης υδρόλυσης του β-γλυκοζιτικού δεσμού της κυτταρίνης [McBurney, 1956].

Στην πραγματικότητα η υδρόλυση της κυτταρίνης είναι αρκετά πιο πολύπλοκη. Κατά την υδρόλυση με αραιά οξέα, το σύστημα είναι ετερογενές, και η αντίδραση ελέγχεται από την ικανότητα του αντιδραστήριου να προσπελάσει την πολύπλοκη δομή της κρυσταλλικής, της μεσόμορφης και της άμορφης κυτταρίνης. Η παραπάνω θεωρία ισχύει για μονομερείς ενώσεις, των οποίων όλες οι περιοχές είναι εξίσου διαθέσιμες για αντίδραση, με το βραδύτερο στάδιο να ελέγχει το ρυθμό αντίδρασης. Ισχύει για ομογενεία διαλύματα όπου τα φυσικά χαρακτηριστικά της δομής της ίνας δεν δρουν περιοριστικά [McBurney, 1956].

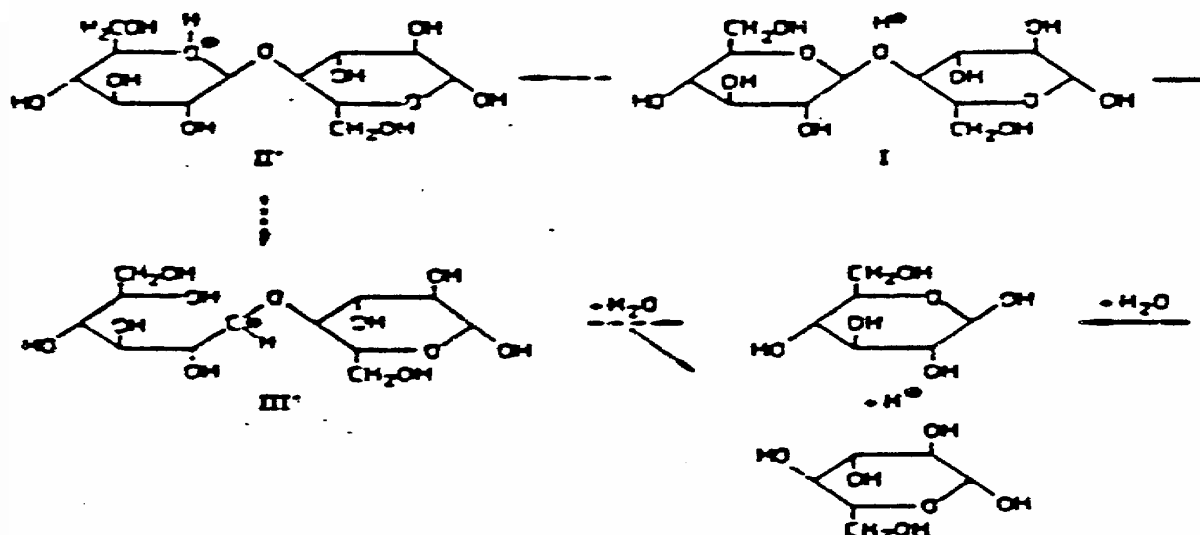
Αναλυτικότερα, ο μηχανισμός υδρόλυσης δίνεται στο Σχήμα 4.9, όπου Cell σημαίνει μια μακρά αλυσίδα β-γλυκοζιτικών μονάδων. Στην αρχή της υδρόλυσης, το γλυκοζιτικό οξύ πρωτονιώνεται ταχέως. Το ελέγχον την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο είναι ο μετασχηματισμός του μορίου της γλυκόζης από την διαμόρφωση κλίνης στην διαμόρφωση ημιανακλίντρου, συνοδευόμενη από την απομάκρυνση του Cell από την μονάδα της γλυκόζης. Τα επόμενα στάδια είναι η γρήγορη προσθήκη νερού και η ταχεία αναγέννηση του πρωτονίου. Η ενέργεια περιστροφής, η οποία απαιτείται για τον μετασχηματισμό του δακτυλίου, φαίνεται να είναι ο ελέγχων παράγοντας του ρυθμού υδρόλυσης. Η βραδεία υδρόλυση της κυτταρίνης εξηγείται από την σταθερότητα των γλυκοζιτικών δακτυλίων, οι οποίοι κρατούνται σταθερά στην κρυσταλλική δομή, όπως προσδιορίζεται από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων και των ατόμων υδρογόνου των γειτονικών αλυσίδων. Γι' αυτό, οι ρυθμοί υδρόλυσης της άμορφης κυτταρίνης και των ημικυτταρινών είναι πολύ ταχύτεροι [Parisi, 1981].



Σχήμα 4.9: Υδρόλυση κυτταρίνης μέσω κυκλικού καρβοκατιόντος [Parisi, 1981]

Κατά την ομογενή υδρόλυση ενός δισακχαρίτη όπως η κελλοβιόζη, είναι δυνατός ο μηχανισμός μέσω πρωτονιώσεως οξυγόνου του δακτυλίου, αλλά είναι ολιγότερος σημαντικός σε σχέση με τον παραπάνω μηχανισμό. (Σχήμα 4.10) [Αμπατζόγλου, 1989].

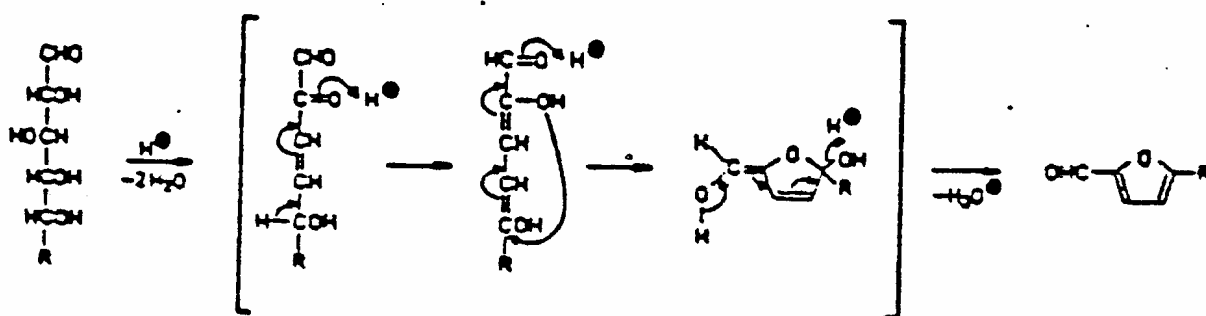
Η ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy) της ομογενούς όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης (με πυκνό οξύ) βρέθηκε περίπου 28 Kcal / mol, και αυτό συνηγορεί στο ότι το βραδύτερο στάδιο, που ελέγχει την ταχύτητα της αντίδρασης, είναι χημική δράση, και όχι φυσικό φαινόμενο όπως η διάχυση. Ο ρυθμός υδρόλυσης της κελλοβιόζης είναι ταχύτερος από αυτόν της κελλοτετραόζης, και ο ρυθμός υδρόλυσης της τελευταίας είναι ταχύτερος αυτού της κυτταρίνης [McBurney, 1956].



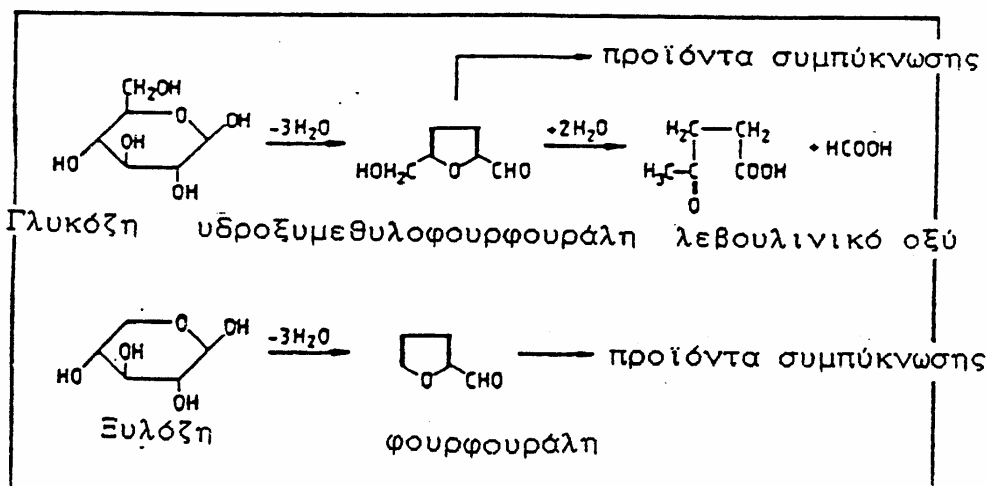
Σχήμα 4.10: Μηχανισμός υδρόλυσης δισακχαρίτη [Αμπατζόγλου, 1989]

4.4.2. Ώξινη αποικοδόμηση σακχάρων

Τα σάκχαρα, στις συνθήκες της υδρόλυσης με αραιό οξύ, αποικοδομούνται. Έτσι και τα σάκχαρα τα προερχόμενα από την όξινη υδρόλυση των ημικυτταρινών και της κυτταρίνης των κυτταρινούχων υλικών αποικοδομούνται, καταλυόμενα από το υδρογονοκατιόν του οξέος. Ο μηχανισμός αποικοδόμησης δίνεται στο Σχήμα 4.11α, για πεντόζες και εξόζες. Μια γενικότερη εικόνα των δράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη αποικοδόμηση των σακχάρων δίνεται στο Σχήμα 4.11β. [Αμπατζόγλου, 1989].



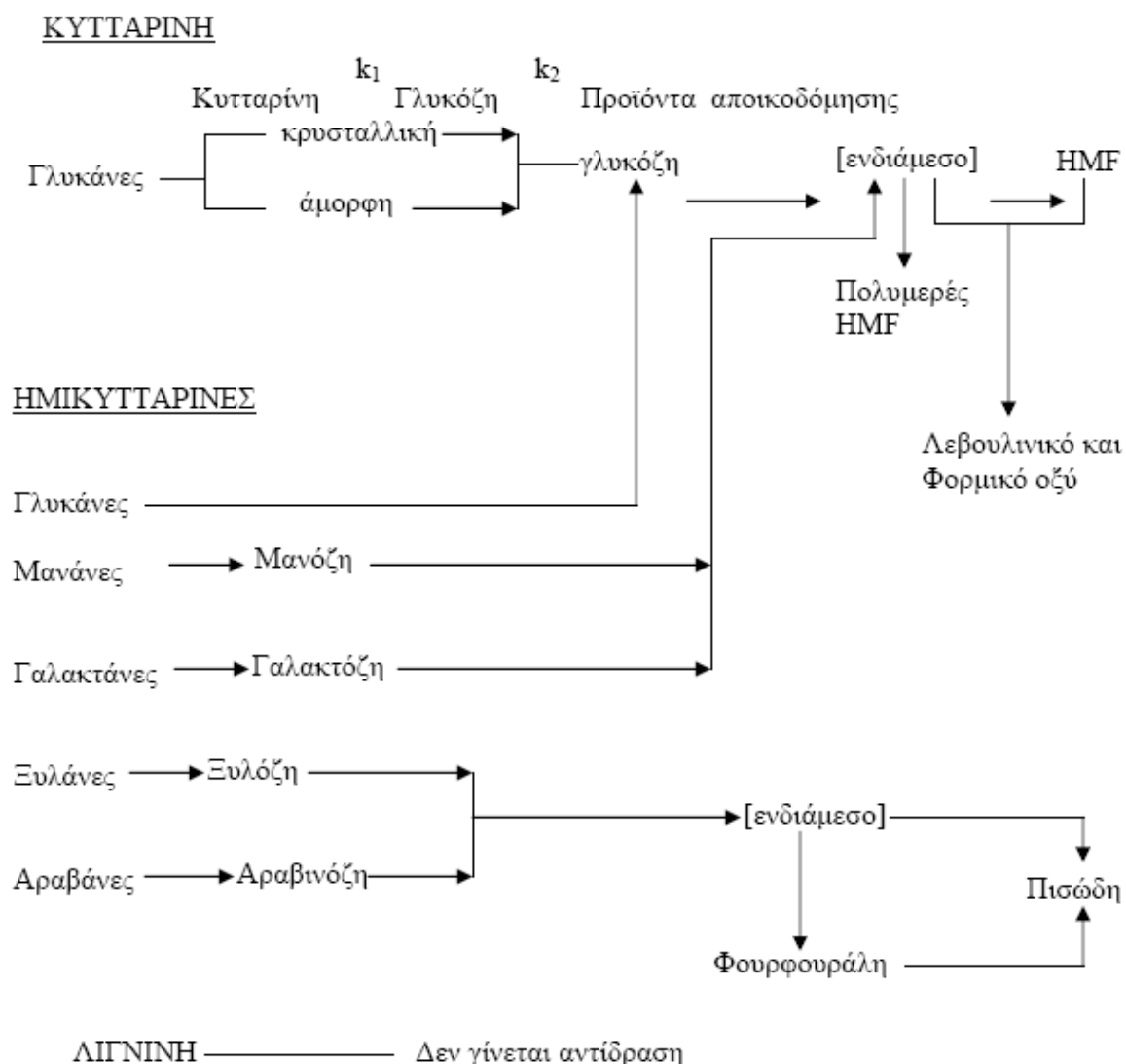
Σχήμα 4.11α: Μηχανισμός όξινης υδρόλυσης σακχάρων [Αμπατζόγλου, 1989]



Σχήμα 4.11β: Αντιδράσεις κατά την όξινη υδρόλυση σακχάρων [Αμπατζόγλου, 1989]

4.5. Κινητικά Μοντέλα Όξινης Υδρόλυσης

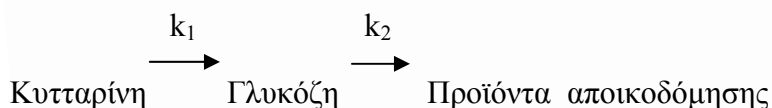
Όπως φαίνεται από τις προηγούμενες παραγράφους, η υδρόλυση κυτταρινούχου υλικού με πυκνό οξύ είναι ομογενής, οπότε η περιγραφή της δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα. Η υδρόλυση όμως με αραιό οξύ είναι ετερογενείς, και η μοντελοποίησή της έχει απασχολήσει πάρα πολλούς ερευνητές. Το σύνολο των κυριότερων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη υδρόλυση ενός τυπικού λιγνοκυτταρινούχου υλικού [Grethlein, 1978] είναι :



Σχήμα 4.12: Σύνολο αντιδράσεων της υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών

όπου HMF η υδροξυμεθυλοφουρφουράλη. Μια απλουστευμένη κάπως αλλά λειτουργικότερη άποψη του συνόλου των αντιδράσεων δίνεται στο Σχήμα 4.12, όπου επισημαίνεται η σημαντική παρουσία χημικών στερεών [Baugh & McCarty, 1988 / BeMiller, 1967].

Στα σχήματα αυτά των αντιδράσεων υδρόλυσης ως βασικό εργαλείο μοντελοποίησης χρησιμοποιείται το κινητικό μοντέλο του Saeman [Saeman, 1945]. Το 1945, διατυπώθηκε για την υδρόλυση της κυτταρίνης το εξής κινητικό μοντέλο δυο διαδοχικών αντιδράσεων πρώτης τάξης :



Οι διαφορικές εξισώσεις του μοντέλου αυτού είναι :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (4.13)$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = -k_2 C_B + k_1 C_A \quad (4.14)$$

όπου C_A η συγκέντρωση της κυτταρίνης, C_B η συγκέντρωση των αναγωγικών σακχάρων, K_1 η σταθερά ταχύτητας της υδρόλυσης της κυτταρίνης προς σάκχαρα, K_2 η σταθερά ταχύτητας αποικοδόμησης σακχάρων, και t ο χρόνος.

$$k_i = p_i C_i^{n_i} e^{\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}, \quad (i = 1,2), \quad (4.15)$$

όπου p_i συντελεστής, n_i εκθέτης της συγκέντρωσης του οξέος C , E_i η ενέργεια ενεργοποίησης, και T η απόλυτη θερμοκρασία αντίδρασης.

Η επίλυση των διαφορικών εξισώσεων (4.13) και (4.14), για σταθερή θερμοκρασία T και συγκέντρωση οξέος C , και για μηδενική αρχική συγκέντρωση αναγωγικών σακχάρων, δίνει τις ακόλουθες εκφράσεις για την μη υδρολυθείσα C_A κυτταρίνη και τα αναγωγικά σάκχαρα C_B αντίστοιχα, εκφρασμένα σαν κλάσμα βάρους της αρχικής συγκέντρωσης κυτταρίνης:

$$C_A = e^{-k_1 t} \quad (4.16)$$

$$C_B = \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1}\right) \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (4.17)$$

Μπορεί εύκολα να αποδειχθεί ότι η μέγιστη απόδοση σε αναγωγικά σάκχαρα $C_{B, \max}$ για δοσμένες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωση οξέος, είναι :

$$C_{B, \max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\left(\frac{k_2}{k_2 - k_1}\right)} \quad (4.18)$$

και ότι ο βέλτιστος χρόνος t_{opt} σε σχέση με την μέγιστη αυτήν απόδοση είναι :

$$t_{\text{opt}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad (4.19)$$

Ο Saeman προσδιόρισε τις σταθερές του μοντέλου του για όξινη αποικοδόμηση καθαρής γλυκόζης, και για όξινη υδρόλυση σκόνης ξύλου από έλατο, θεωρώντας την μόνο κυτταρίνη. Τα πειράματα του έγιναν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου αλλά θεωρήθηκαν κατά προσέγγιση ισοθερμοκρασιακά (170-190° C, 0,4-0,6% θειικό οξύ) [Saeman, 1945]. Η Brennan [Αμπατζόγλου, 1989] επανέλαβε αργότερα τα πειράματα με την ίδια πρώτη ύλη σε υψηλότερες θερμοκρασίες (238-254° C; 0,9-1,7% H₂SO₄) και προσδιόρισε νέες, διαφορετικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου αυτού.

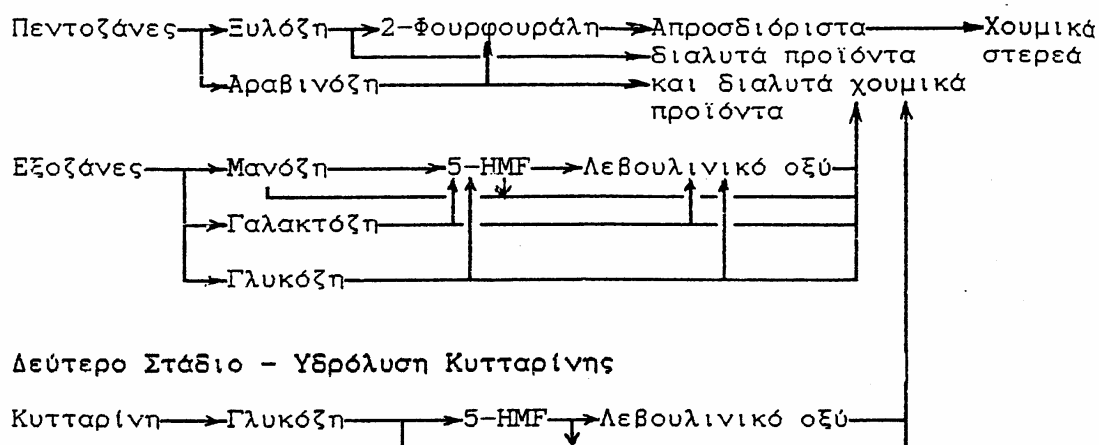
Το μοντέλο του Saeman [Saeman, 1945] χρησιμοποιήθηκε και ο Grethlein [Grethlein, 1975 / Grethlein, 1978a / Grethlein, 1978b] για την υδρόλυση χαρτιού από απορρίμματα με αραιό θειικό οξύ. Θεώρησε και αυτός την υδρόλυση ομογενή, αλλά για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων σχεδίασε τα πειράματα σε ανισόθερμες συνθήκες (διαλείποντος έργου) [Grethlein, 1975]. Ο συνεργάτης του Fagan [Fagan et al, 1971] έκανε το ίδιο, αλλά στους 240°C αντί για 180°C. Ο άλλος του συνεργάτης, ο Thompson [Thompson et al, 1979] εφάρμοσε με επιτυχία το ίδιο μοντέλο σε ισοθερμοκρασιακό αυλωτό αντιδραστήρα συνεχούς έργου, με πρώτη ύλη χαρτί εφημερίδας (180-240 °C, 0,5-2,0% H₂SO₄). Ο Santini [Santini, 1976], στην βιοχημική μετατροπή απορριμμάτων προς αλκοόλη, χρησιμοποίησε για την περιγραφή του καθενός σταδίου όξινης υδρόλυσης το μοντέλο του Saeman και τις τιμές που προσδιόρισε ο Fagan [Fagan et al, 1971] για τις κινητικές παραμέτρους τους.

Το μοντέλο του Saeman με τις ίδιες παραμέτρους χρησιμοποίησε ο Greenwald [Greenwald et al, 1983] με τους συνεργάτες του για την συγκριτική μελέτη της απόδοσης διαφόρων τύπων αντιδραστήρων (κινούμενης κλίνης ομοροής και αντιροής, αυλωτού εμβολικής ροής, percolator), και ο Sondhi [Roberts et al, 1980] με τους δικούς του συνεργάτες για την τεχνοοικονομική αριστοποίηση της σακχαροποίησης της κυτταρίνης με όξινη υδρόλυση.

Οι Church και Wooldridge [Church & Wooldridge, 1981] μελέτησαν σε ισοθερμοκρασιακό αυλωτό αντιδραστήρα εμβολικής ροής την υδρόλυση (200-225°C, 1-3% θειικό οξύ), σκόνης ξύλου, χαρτιού εφημερίδας, άχυρου σιταριού, και καλαμιού. Χρησιμοποίησαν το μοντέλο του Saeman τροποποιημένο, ώστε η αρχική τιμή των σακχάρων να μην είναι μηδενική. Αυτό ήταν αναγκαίο, λόγω του ότι το αρχικό μοντέλο γενικά παραλείπει την υδρόλυση της άμορφης κυτταρίνης, η οποία θεωρείται ότι γίνεται ταχύτατα [Grethlein, 1975]. Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων, κρίθηκε απαραίτητο είτε να τροποποιηθούν οι παράμετροι του Saeman, είτε να προσδιορισθούν νέες τιμές τους [Church & Wooldridge, 1981].

Οι κινητικές παράμετροι (συντελεστής p_1 , εκθέτης οξέος n_1 , και ενέργεια ενεργοποίησης E_1) της υδρόλυσης της κυτταρίνης με αραιό θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως προσδιορίστηκαν από τους παραπάνω ερευνητές, δίνονται στον Πίνακα 4.21. Η περιοχή συνθηκών υδρόλυσης (θερμοκρασία, συγκέντρωση οξέος), καθώς και η χρησιμοποιηθείσα πρώτη ύλη έχουν προαναφερθεί στο κείμενο.

Πρώτο Στάδιο - Υδρόλυση Ημικυτταρινών

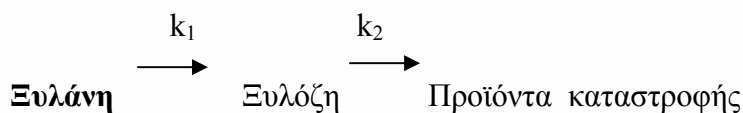


Σχίμα 4.20: το σύνολο των δράσεων σε κάθε στάδιο του μοντέλου όξινης υδρόλυσης.

Πίνακας 4.21.: Κινητικές παράμετροι υδρόλυσης της κυτταρίνης με αραιό θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες.

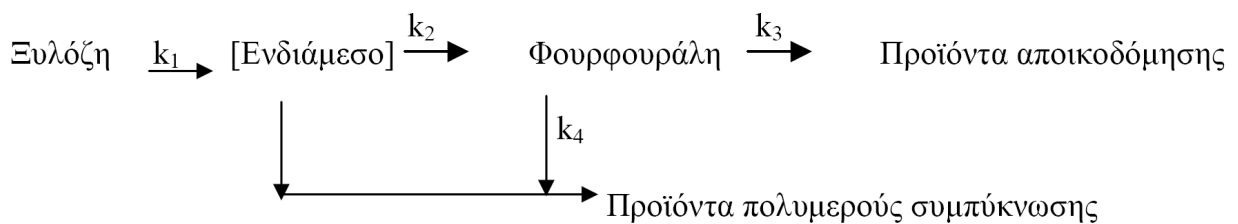
Ερευνητές	$p_1 \cdot 10^{-16}$ (min^{-1})	$p_2 \cdot 10^{-14}$ (min^{-1})	E_1 (cal/mol)	E_1 (cal/mol)	n_1	n_2
Saeman(139)	17,3	2,38	42.900	32.870	1,34	1,02
Grethlein(57)	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,56
Fagan(35)	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,55
Thompson(170)	12,2	3,79	42.500	32.700	1,16	0,69
Church(27)	4,4	0,028	42.900	30.000	1,00	1,80
Church(27)	17,3	2,38	44.000	33.400	1,34	1,02
Brennan(6)	0,00144	0,000384	33.717	20.988	1,16	0,57
Abatzoglou(1)	12,0	3,80	42.620	32.800	1,30	0,70
Bhandari(22)	27,1	2,01	45.300	32.800	2,74	1,80

Ένας σημαντικός αριθμός ερευνητών χρησιμοποίησε το μοντέλο του Saeman και για την υδρόλυση των ημικυτταρινών των κυτταρινούχων υλικών, ως εξής:



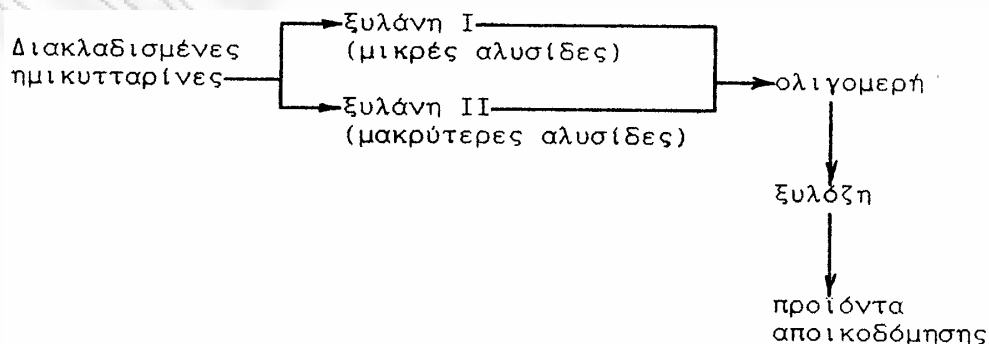
Ο Wright [Wright & D'Agincourt, 1984] το χρησιμοποίησε για να αξιολογήσει την όξινη υδρόλυση βιομάζας σε διάφορους τύπους αντιδραστήρων, οι Koukios [Koukios, 1981], Gonzalez [Gonzalez et al, 1986], και Ranganathan [Ranganathan et al, 1985] για την περιγραφή της κινητικής όξινης υδρόλυσης των ημικυτταρινών του άχυρου σιταριού, οι Ladisch [Ladisch, 1979], και Bhandari [Bhandari et al, 1984] για την κινητική σακχαροποίησης καλαμποκιάς με θειικό οξύ, και ο Juanbaro [Juanbaro & Puigjanet, 1986] έκανε το ίδιο με πρώτη ύλη σακχαροκάλαμο. Και ο Grethlein [Grethlein, 1978a], όταν συμπεριέλαβε την κινητική της όξινης υδρόλυσης της ξυλόζης κατά την υδρόλυση του χαρτιού εφημερίδας, χρησιμοποίησε και πάλι το μοντέλο Saeman.

Στις συνθήκες όξινης υδρόλυσης των ημικυτταρινών, η αποικοδόμηση της ξυλόζης δίνεται από πιο πολύπλοκα μοντέλα, όπως φαίνεται και στα προαναφερθέντα γενικά σχήματα όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχων υλικών [Baugh & McCarty, 1988 / Baugh et al, 1988 / Grethlein, 1978], λαμβάνοντας υπόψιν τον σχηματισμό αλλά και την αποικοδόμηση της φουρφουράλης. Χρησιμοποιείται ευρέως το μοντέλο του Dunlop και άλλων ερευνητών [Sproull et al, 1985], για την καταλυόμενη με οξύ σε υδατική φάση μετατροπή της ξυλόζης σε φουρφουράλη, ως εξής :



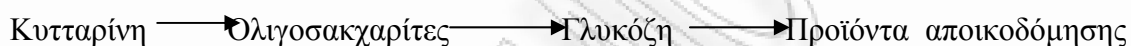
Ο ρυθμός παραγωγής της φουρφουράλης στην υδατική φάση μπορεί να υπολογισθεί συναρτήσει των συγκεντρώσεων της ξυλόζης και της φουρφουράλης, με την παραδοχή ότι έχει αποκατασταθεί ισορροπία για το ενδιάμεσο.

Για την όξινη υδρόλυση των ημικυτταρινών, συχνά, για το απλουστευμένο μοντέλο του Saeman [Saeman, 1945], συνιστάται εκείνο του Mehlberg [Bhandari et al, 1984], ως ακολούθως:



Η διακλαδισμένες ημικυτταρίνες δίνουν ταχύτατα εύκολα υδρολύσιμη ξυλάνη I και δύσκολα υδρολύσιμη ξυλάνη II. Τα ολιγομερή που προκύπτουν κατά την υδρόλυση των ξυλανών υδρολύονται τόσο ταχύτερα προς μονομερή ξυλόζη, όσο μικρότερος είναι ο βαθμός πολυμερισμού τους. Η σχέση ξυλάνης I προς ξυλάνη II, και η κατανομή μοριακών βαρών των ολιγομερών είναι δύσκολο να προσδιοριστούν [Bhandari et al, 1984]. Είναι σκόπιμο να θεωρηθεί ότι η ξυλάνη αποτελείται από δύο κλάσματα τα οποία αντιδρούν ακολουθώντας ομογενή κινητική πρώτης τάξης. Γενικότερα, είναι δόκιμη η παραδοχή ότι οι ημικυτταρίνες αποτελούνται από ένα γρήγορα υδρολύσιμο και ένα αργά υδρολύσιμο τμήμα [Maloney et al, 1985 / Maloney & Chapman, 1986].

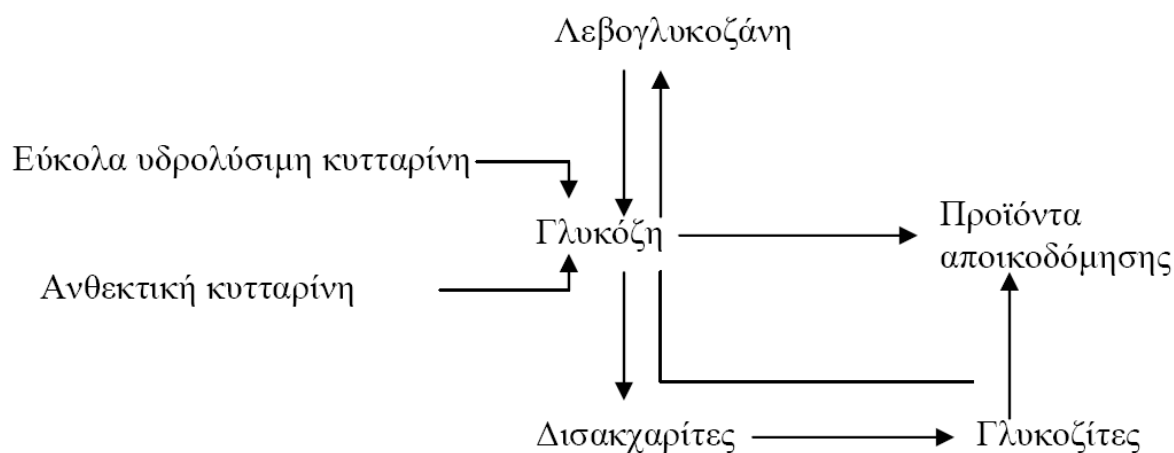
Ο Saeman [Saeman, 1945] και οι μετέπειτα ερευνητές, που δέχθηκαν το μοντέλο του, είχαν παρατηρήσει την ύπαρξη υδατοδιαλυτών ολιγοσακχαριτών και κατά την όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης. Οι Abatzoglou et al [Abatzoglou et al, 1986] τροποποίησαν το μοντέλο του Saeman, θεωρώντας ότι τα ολιγομερή προκύπτουν μόνο από τον



αποπολυμερισμό της κυτταρίνης, ως εξής:

Οι κινητικές παράμετροι του τροποποιημένου μοντέλου προσδιορίστηκαν για την όξινη υδρόλυση μηχανικά προκατεργασμένης κυτταρίνης εμπορίου (200-240°C, 0,2-1% θειικό οξύ). Η αποικοδόμηση των ολιγοσακχαριτών βρέθηκε 2 με 3 φορές ταχύτερη από αυτήν της κυτταρίνης [Abatzoglou et al, 1986].

Ένα πληρέστερο, αλλά και αρκετά πιο πολύπλοκο κινητικό μοντέλο διαμορφώθηκε από τον Conner [Conner et al, 1985], και εφαρμόστηκε στην περίπτωση της σακχαροποίησης προ-υδρολυμένης κόκκινης βάλανιδιάς (210 και 230°C, 0,8% θειικό οξύ). Η μεταφορά θερμότητας σύμφωνα με τον νόμο του Newton, και η απενεργοποίηση του οξέος λόγω της τέφρας λήφθηκαν σοβαρά υπόψη. Οι πολυάριθμες κινητικές σταθερές του μοντέλου δεν προσδιορίστηκαν, αλλά έγινε χρήση τιμών της ήδη υπάρχουσας σχετικής βιβλιογραφίας [Conner et al, 1985]. Οι διαφορικές εξισώσεις που αποτελούν την μαθηματική έκφραση του μοντέλου του Conner, μπορούν να ολοκληρωθούν μόνο αριθμητικά, ώστε να προσδιορισθούν, οι συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων προϊόντων ως συνάρτηση των συνθηκών σακχαροποίησης (θερμοκρασία και συγκέντρωση οξέος) και του χρόνου. Το μοντέλο Conner είναι το εξής:



Είχε ήδη αποδειχθεί από τον Philipp και τους συνεργάτες του [Philipp et al, 1947] ότι η όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης μπορεί να περιγραφεί από δύο παράλληλες αντιδράσεις, πρώτης τάξης, του κρυσταλλικού και του άμορφου συστατικού. Είναι βέβαια παραδοχή το ότι το γρήγορα υδρολυόμενο μέρος αντιπροσωπεύει το μέτρο των εύκολα προσβαλλόμενων (άμορφων) περιοχών, ενώ το αργά υδρολυόμενο μέρος αντιπροσωπεύει μόνο τους κανονικούς κρυσταλλίτες [Shinouda, 1976].

Το μοντέλο του Saeman τροποποιήθηκε από πολλούς ερευνητές [Berdnikov et al, 1972 / Cahela et al, 1983 / Marton et al, 1988], ώστε να περιλαμβάνει και την επίδραση της μεταφοράς μάζας κατά την προσομοίωση της όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης ή των ημικυτταρινών. Στην εξίσωση (4.14) έγινε προσθήκη ενός όρου που αντιστοιχεί στην διάχυση των ολίγο- και μονοσακχαριτών από την στερεά φάση της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας στην υδατική φάση του συστήματος της αντίδρασης. Το ισοζύγιο μάζας για τα σάκχαρα στην στερεά φάση είναι :

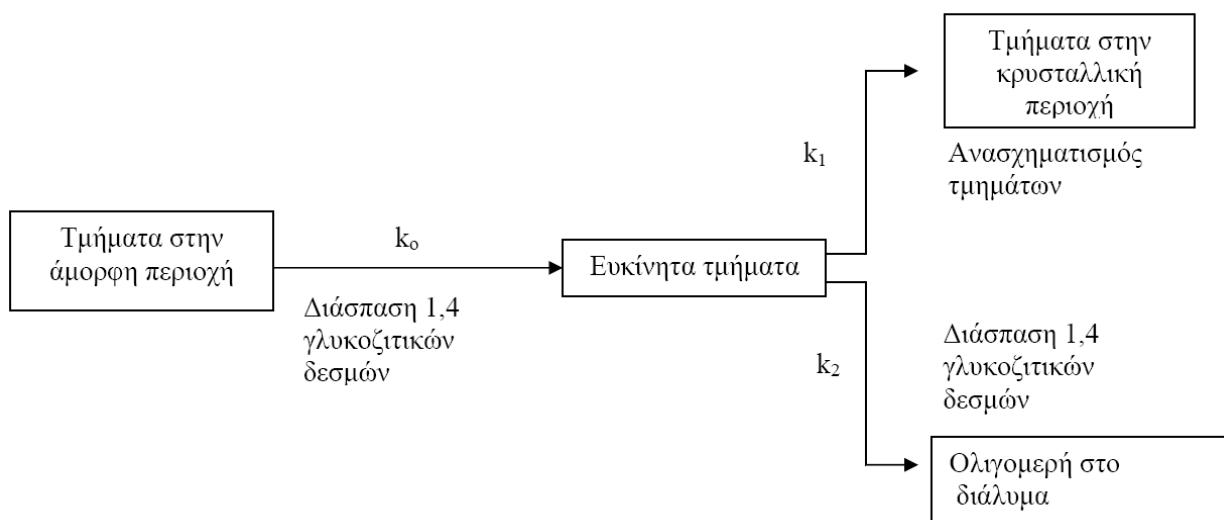
$$\frac{\theta C_B}{\theta t} = k_1 C_A - k_2 C_B + \frac{D_e \theta^2 C_{B,υγρό}}{\theta y^2} \quad (4.22)$$

Όπου D_e ο συντελεστής διάχυσης των σακχάρων μέσα στην στερεά φάση. Το αντίστοιχο ισοζύγιο μάζας στην υγρή φάση ποικίλει ανάλογα με τις επιμέρους παραδοχές του κάθε ερευνητή [Cahela et al, 1983 / Marton et al, 1988].

Κατά την προ-υδρόλυση άχυρου κριθαριού σε αυτόκλειστο με αραιό οξύ (120-140°C, 2% H_2SO_4 , στερεό / υγρό 1/10), για σωματίδια διαφόρων κοκομετριών, προέκυψε ότι η αντίδραση είναι εντελώς ανεξάρτητη της διάχυσης των σακχάρων στην στερεά φάση, και

συνεπώς ο ρυθμός σακχαροποίησης των ημικυτταρινών ελέγχεται από την χημική δράση [Marton et al, 1988]. Η χημική δράση είναι το ελέγχον στάδιο και της υδρόλυσης των ημικυτταρινών βλαστών καλαμποκιού σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (95°C, 0,45-4% H₂SO₄), όπου η μεταφορά μάζας και θερμότητας δεν επηρεάζουν τον ρυθμό υδρόλυσης [Ladisich, 1979]. Για την σχετική υδρόλυση των ημικυτταρινών σε αντιδραστήρα διαβροχής είναι χρήσιμο να συμπεριληφθεί η μεταφορά μάζας κατά τον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση του αντιδραστήρα [Cahela et al, 1983]. Για μεγάλο μέγεθος σωματιδίων ξύλου, και για τον ίδιο τύπο αντιδραστήρα, η διάχυση των σχηματιζόμενων σακχάρων δεν είναι πλήρης σε υψηλές θερμοκρασίες (170-200°C), γιατί η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει ταχύτερα τον ρυθμό της χημικής δράσης από ότι τον ρυθμό μεταφοράς μάζας [Sapotnitskii & Konovalova, 1987].

Κατά την όξινη ετερογενή υδρόλυση κυτταρίνης βαμβακιού, (60-80°C, 1-4 N HCL) παρατηρήθηκε ανακρυστάλλωση [Watanabe et al, 1971] κατά την υδρόλυση. Δηλαδή, καθώς λάμβανε χώρα γρήγορη υδρόλυση της άμορφης περιοχής και αργή υδρόλυση της κρυσταλλικής περιοχής, ένα μέρος των διασπόμενων αλυσίδων της άμορφης περιοχής επανασυνδέονταν, σχηματίζοντας κρυσταλλική περιοχή. Με βάση αυτήν την παρατήρηση, διαμορφώθηκε το εξής σχηματικό μοντέλο για την ανακρυστάλλωση των άμορφων περιοχών:



Για την ετερογενή όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης έχει προταθεί και ένα μοντέλο πολλαπλής γραμμικής συσχέτισης τεσσάρων μεταβλητών [Ant-Wuorinen & Visapaa, 1970]. Η εξαρτημένη μεταβλητή είναι είτε ο λογάριθμος του χρόνου ημιζωής (half life), log (HL) είτε ο λογάριθμος της σχετικής ταχύτητας αντίδρασης (relative reaction velocity), log (10r/N). Οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι ποσότητες ανάλογες του δείκτη κρυσταλλικότητας

της κυτταρίνης (IO), της ενεργότητας του νερού στο οξύ της υδρόλυσης a_{H_2O} , και της θερμοκρασίας υδρόλυσης ($t^{\circ}C$). Το μοντέλο είναι το εξής :

$$\log(HL) = a + b_2 IO + b_3 a_{H_2O} + b_4 \frac{1}{t^{\circ}C} \quad (4.23)$$

$$\log\left(\frac{10r}{N}\right) = a + b_2 \frac{1}{IO} + b_3 \frac{1}{a_{H_2O}} + b_4 t^{\circ}C \quad (4.24)$$

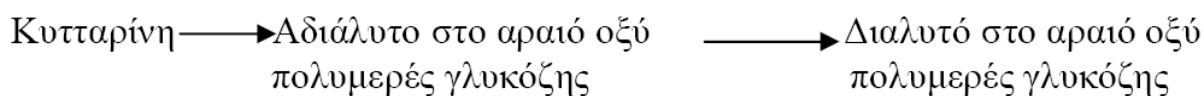
Το μοντέλο είχε καλή γραμμική συσχέτιση κατά την υδρόλυση διαφόρων ποιοτήτων κυτταρίνης (90-100 °C, 5-10 N H₂SO₄). Ανάλυση ευαισθησίας έδειξε ότι ο δείκτης κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης είναι η σημαντικότερη ανεξάρτητη μεταβλητή [Ant-Wuorinen & Visarapa, 1970]. Οι αταξίες της κυτταρινικής δομής παίζουν σημαντικό ρόλο στον ρυθμό της όξινης υδρόλυσης [Froelander et al, 1969]. Για να περιγραφεί η υδρόλυση αλεσμένων σε σφαιρόμυλο ποιοτήτων κυτταρίνης προστέθηκε στο μοντέλο και όρος ανάλογος του λογαρίθμου του χρόνου άλεσης, και του αντιστρόφου του, στις σχέσεις (4.23) και (4.24) αντίστοιχα [Visarapa, 1971]. Το μοντέλο εφαρμόστηκε επιτυχώς στην μελέτη της υδρόλυσης δέκα διαφορετικών ποιοτήτων κυτταρίνης [Visarapa, 1972].

Ανάλογο μαθηματικό μοντέλο παραγοντικού σχεδιασμού δευτέρας τάξης χρησιμοποιήθηκε κατά την μελέτη της διακύμανσης του δείκτη κρυσταλλικότητας συναρτήσει τεσσάρων παραμέτρων της όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης [Rozmarin et al, 1977]. Το μαθηματικό μοντέλο, που προτάθηκε για την συνάρτηση του δείκτη κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης Y, είναι :

$$Y = b_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_{i < j} b_{i,j} x_i x_j \quad (4.25)$$

Όπου b_0 , b_i , b_{ij} , συντελεστές συσχέτισης, x_1 η συγκέντρωση του θεικού οξέος (0-20 g οξύ/g κυτταρίνη) x_2 η θερμοκρασία (40-100°C), x_3 ο χρόνος αντίδρασης (1-5 h), και x_4 ο λόγος υγρό / στερεό (50-150 ml διαλύτη/g κυτταρίνης) [Rozmarin et al, 1977].

Η υδρόλυση της κυτταρίνης με μικρές ποσότητες πυκνού θεικού οξέος φαίνεται να ακολουθεί την εξής αμφίδρομη αντίδραση πρώτης τάξης:



Όσον αφορά την κυτταρίνη, παραλείποντας την αντίδραση μεταξύ κυτταρίνης και θεικού οξέος [Goto et al, 1971].

Όξινη υδρόλυση σε ομογενές σύστημα λαμβάνει χώρα όταν κυτταρίνη διαλυθεί πλήρως σε πυκνό φωσφορικό οξύ και υδρολυθεί στη συνέχεια με υδροχλωρικό οξύ (50°C, 4-16% HCL) [Tanaka et al, 1980]. Αν η σταθερά ταχύτητας πρώτης τάξης της διάσπασης του δεσμού κατά την όξινη υδρόλυση k_c είναι ανεξάρτητη του βαθμού πολυμερισμού (DP) της κυτταρίνης n , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης της κυτταρίνης C_n με DP εκφράζεται από την ισότητα:

$$\frac{dC_n}{d\theta} = -k_c(n-1)C_n + 2k_c \sum_{x=n+1}^N C_x \quad (4.26)$$

Όπου C_k η συγκέντρωση της κυτταρίνης με DP $x \geq n+1$, N ο μέγιστος DP της χρησιμοποιούμενης κυτταρίνης, και θ ο χρόνος αντίδρασης. Προκύπτει ότι ο μέσου αριθμού βαθμός πολυμερισμού DP_n δίνεται από την σχέση :

$$DP_n = \frac{1}{[1 - (1 - \frac{1}{N})e^{-k_c\theta}]} \quad (4.27)$$

Αν, κατά την αποικοδόμηση της κυτταρίνης σε ετερογενείς συνθήκες, ληφθεί υπόψη η ενεργειακή ανομοιομορφία των γλυκοζιτικών δεσμών [Ivanov et al, 1971], τότε ο βαθμός πολυμερισμού DP δίνεται από την ισότητα :

$$\frac{1}{LODP} - \frac{1}{DP} = A \cdot e^{-kt} \quad (4.28)$$

Όπου A συντελεστής, K σταθερά ταχύτητας, t ο χρόνος αντίδρασης, και $LODP$ (levelling-off degree of polymerization) ο βαθμός πολυμερισμού, ο οποίος προκύπτει μετά από πρακτικά πλήρη υδρόλυση του άμορφου μέρους της κυτταρίνης [Meyer, et al, 1976]. Για αραιά ανόργανα οξέα (όπως 0,3-3 % HCL στους 76-96 °C) $LODP > 10$. Ένας από τους αποφασιστικούς παράγοντες, ο οποίος αλλάζει την σταθερότητα των γλυκοζιτικών δεσμών σε όξινα μέσα, είναι η αλλαγή της ηλεκτρονικής του κατάστασης κάτω από την επίδραση των ενδ- και έξω-αλυσιδικών δεσμών υδρογόνου [Ivanov et al, 1971].

Για την υδρόλυση της κυτταρίνης βαμβακιού με 0,5 M $KHSO_4$ στους 40-60°C εξετάστηκε το μοντέλο :

$$\frac{1}{DP_{O(t)}} - \frac{1}{DP_{O(0)}} = k \cdot t \quad (4.29)$$

Όπου $DP_{n(t)}$ ο μέσου αριθμού βαθμός πολυμερισμού μετά από χρόνο αντίδρασης t , και k η σταθερά ταχύτητας, [Marx-Figini & Coun-Matus, 1981a / Marx-Figini & Coun-Matus, 1981b]. Βάσει όμως των πειραματικών τους αποτελεσμάτων προέκυψε η ανάγκη να τροποποιηθεί το μοντέλο αυτό ως εξής :

$$\frac{1}{DP_{O(t)}} = \frac{1}{DP_{O(0)}} - \log\left[x_0 \cdot e^{-k_1 t} + \frac{1}{x_0} \cdot e^{-k_2 t}\right] \quad (4.30)$$

Το X_0 εκφράζει το γραμμομοριακό κλάσμα των ταχύτερα υδρολυομένων δεσμών ως προς το συνολικό αριθμό δεσμών, και k_1 και k_2 είναι οι σταθερές ταχύτητας της γρήγορης και της αργής αντίδρασης, αντίστοιχα. Οι σταθερές ταχύτητας των δύο παράλληλων μηχανισμών υδρολυτικής αποικοδόμησης διαφέρουν κατά ένα παράγοντα της τάξης του 10^5 . Οι ευρεθείσες σχετικά υψηλές ενέργειες ενεργοποίησης (20 και 24 Kcal/mol, αντίστοιχα, για την γρήγορη και την αργή δράση) του μορίου της κυτταρίνης (δηλαδή stressed bonds) ως την πιο πιθανή αιτία για την ταχύτερη αντίδραση σχέσης των δεσμών [Marx-Figini & Coun-Matus, 1981a / Marx-Figini & Coun-Matus, 1981b].

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε, ότι τα κινητικά μοντέλα της όξινης υδρόλυσης των πολυσακχαριτών (κυτταρίνη και ημικυτταρίνες) των κυτταρινούχων υλικών προσομοιώνουν το πολύπλοκο αντιδρών σύστημα βάσει απλών παραδοχών, ανάλογα με τον σκοπό για τον οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθούν. Βασικά χαρακτηριστικά της κυτταρίνης, σε σχέση με την όξινη υδρόλυση, είναι η συγκέντρωσή της στο κυτταρινούχο υλικό, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και ο βαθμός πολυμερισμού της. Σκοπός ενός κινητικού μοντέλου είναι να περιγράψει όσο το δυνατόν ακριβέστερα τα περισσότερα από τα χαρακτηριστικά αυτά. Ο ρόλος των ολιγοσακχαριτών είναι σημαντικός κατά την υδρόλυση των ημικυτταρινών και της προκατεργασμένης (μειωμένης κρυσταλλικότητας) κυτταρίνης. Το πολύπλοκο σύστημα των αντιδράσεων αποικοδόμησης των σακχάρων αποτελεί αντικείμενο παραπέρα έρευνας, ειδικότερα όταν ενδιαφέρει η παρουσία της φουρφουράλης, υδροξυμεθυλοφουρφουράλης, και των προϊόντων πολυμερισμού τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1. Εξοπλισμός και υλικά

Για τους σκοπούς της παρούσης εργαστηριακής άσκησης χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:

- Πριονίδι πεύκου ή ελαιοπυρήνα απροκατέργαστο
- 2 λίτρα απιονισμένο νερό
- Μεταλλικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 3,75 λίτρων με κάθετο αναδευτήρα και σπирάλ ψυκτήρα
- 2 θερμοζεύγη, ηλεκτρικός θερμαντικός μανδύας και πιεσόμετρο
- Πίνακας ελέγχου οργάνων (controller) με δυνατότητα μεταφοράς δεδομένων στον Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό.
- Μετρητής pH
- Εργαστηριακός φούρνος ξήρανσης
- Εργαστηριακός αφυγραντήρας
- Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας 2 δεκαδικών ψηφίων
- Εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων

5.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

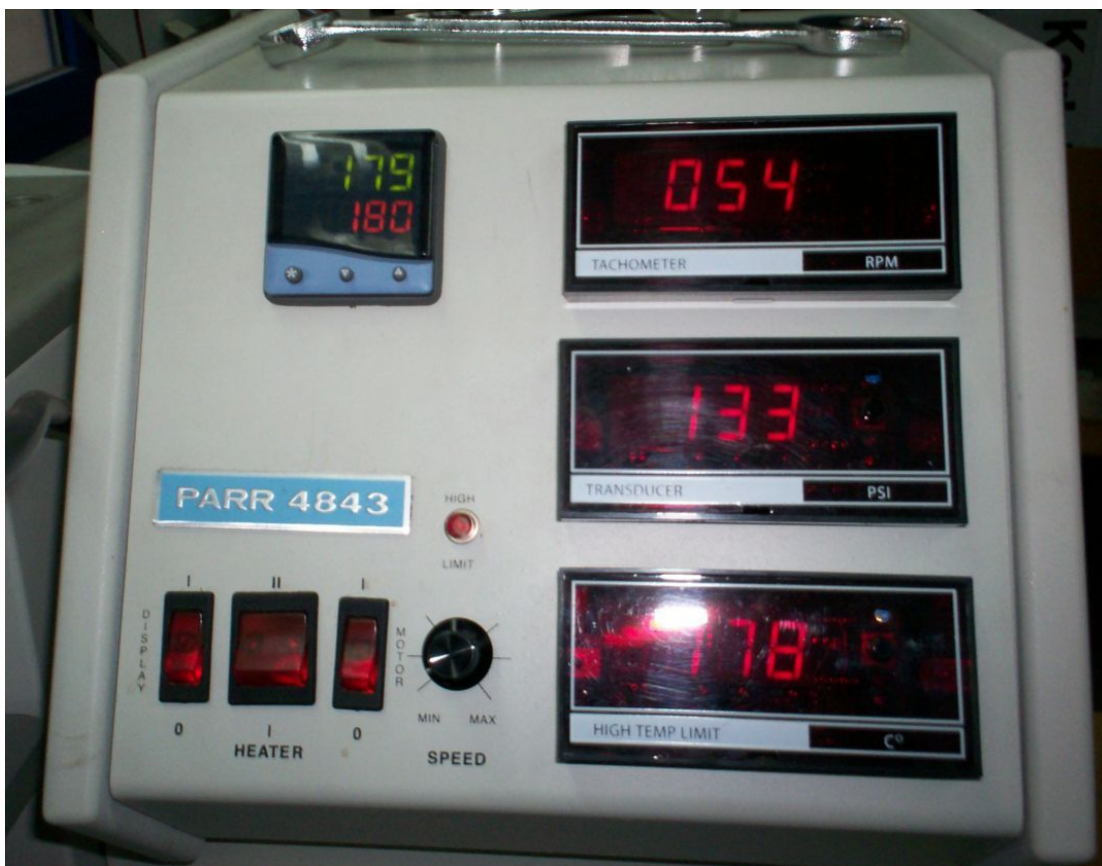
5.2.1. Ελάττωση Μεγέθους

Αρχικά γίνεται η ελάττωση – επιλογή του μεγέθους του λιγνοκυτταρινούχου υλικού που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι πριονίδι πεύκου ή ελαιοπυρήνα έτσι ώστε να επιτευχθεί μια ομοιομορφία. Το επιθυμητό μέγεθος δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα $0,5 - 1,0 \text{ cm}^3$ για την αποτελεσματικότερη υδρόλυση του.

5.2.2. Αυτόκλειστο

Το μοντέλο του εργαστηριακού αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε είναι το PARR 4553, χωρητικότητας 3,75 λίτρων. Η διαδικασία λειτουργίας του περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω:

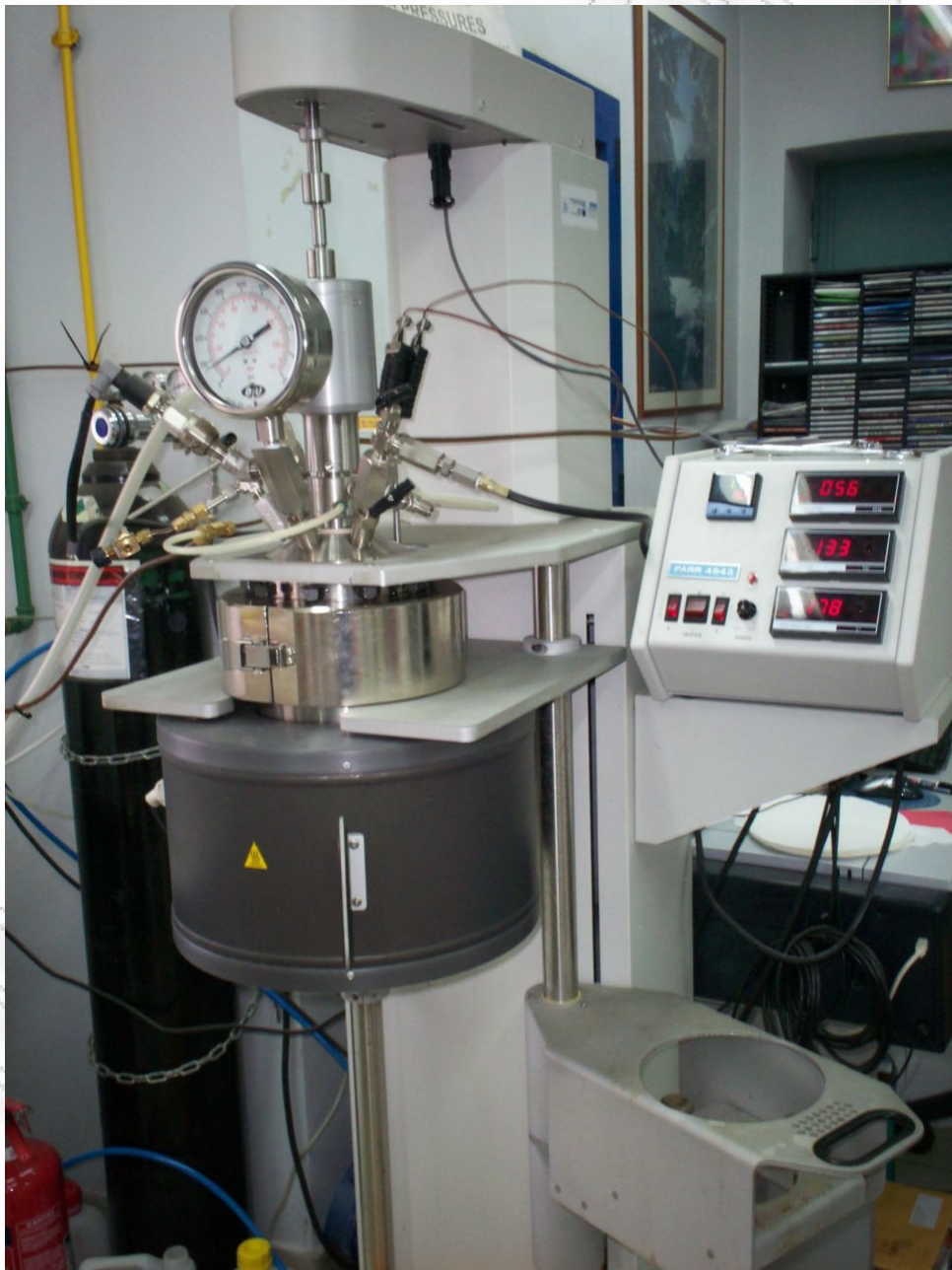
1. Για να ανοίξουμε την ηλεκτρική παροχή πατάμε το κουμπί **MAIN POWER** πίσω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* ώστε από την θέση '0' να πάει στην θέση 'I'.
2. Για να ανάψουν οι φωτεινές ενδείξεις στον *CONTROLLER PARR 4843* πατάμε το κουμπί **DISPLAY** ώστε από την θέση '0' να πάει στην θέση 'I'.



Σχήμα 5.1. Πίνακας ελέγχου του εργαστηριακού αντιδραστήρα PARR

3. Πατάμε το κουμπί **HIGH LIMIT RESET** πίσω στη μέση στον *CONTROLLER*, για να σβήσει το λαμπάκι **HIGH LIMIT** που έχει ανάψει και να εμφανιστούν οι σωστές ενδείξεις στις οθόνες στην πρόσοψη του *CONTROLLER*.
4. Ανοίγουμε αρκετά την παροχή του νερού ψύξης (βρύση στην μέση του πάγκου αριστερά) και ελέγχουμε οπτικά την ροή στον πλαστικό σωλήνα στον νεροχύτη αριστερά.
5. Ανοίγουμε το κομπρεσέρ στο υπόγειο: (i) πατάμε το πράσινο επίπεδο κουμπί ώστε η ένδειξη στην ψηφιακή οθόνη να γίνει 'ON', και (ii) πατάμε το φωτεινό κουμπί ώστε να ανάψει. Η πίεση του αέρα πρέπει να ανέβει από το 0 στις 8,8 atm Η βάνα στον κίτρινο σωλήνα πεπιεσμένου αέρα που συνδέεται εν τον σωλήνα του αυτοκλειστου πρέπει να παραμένει ανοιχτή (κάθετη θέση).
6. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πνευματικά το δοχείο του αυτοκλειστου (δεν πρέπει να είναι βιδωμένο ή ασφαλισμένο με τα 'κλιπς').
7. Τοποθετούμε στο δοχείο 2 L διαλύματος π.χ. 0,045 N H₂SO₄ (25 mL διαλύματος 3,6 N H₂SO₄ και το υπόλοιπο νερό) και 200 g πριονίδι (π.χ. πεύκου) ή 400 g ελαιοπυρήνα κοκ. Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 2 λίτρα απιονισμένου νερού και 200gr πριονιδιού πεύκου ή ελαιοπυρήνα.
8. Αναδεύουμε με γυάλινο ραβδί μέχρι ομοιογενοποίησης του αιωρήματος.
9. Με το εργαστηριακό πεχάμετρο παίρνουμε την ένδειξη του pH.
10. Με τον μοχλό αριστερά ανεβάζουμε πνευματικά το δοχείο του αυτοκλειστου (πρέπει αν το ευθυγραμμίσουμε καθέτως πλήρως ώστε να εφαρμόσει ακριβώς στο σταθερό καπάκι του αντιδραστήρα).
11. Τοποθετούμε το 'κολάρο' και ασφαλίζουμε τα δυο 'κλιπς' (εμπρός και πίσω).

12. Βιδώνουμε χαλαρά τις 10 βίδες και τις σφίγγουμε αντιδιαμετρικά ανά δυο με το ειδικό δυναμόκλειδο (το δυναμόκλειδο το αφήνουμε πάντα στην ένδειξη 25 που είναι ήδη ρυθμισμένο).
13. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πνευματικά την βάση όπου στηρίζεται το δοχείο του αυτοκλείστου και την τοποθετούμε τέρμα δεξιά.
14. Ανεβάζουμε τον μανδύα με την θερμαντική αντίσταση έτσι ώστε να αγκαλιάσει όλο το δοχείο. Για να κινηθεί πάνω / κάτω κρατάμε τραβηγμένο το μικρό μοχλό ασφαλείας στο στέλεχος / άξονα του και (με τα δυο χέρια) τον κινούμε εντελώς κάθετα (αν δεν είναι εντελώς κάθετη η κίνηση δεν κινείται πάνω / κάτω). Δεν ασκούμε μεγάλη δύναμη αλλά φροντίζουμε να τον κινούμε εντελώς κάθετα. Όταν φτάσει στην ανώτατη θέση αφήνουμε τον μοχλό ασφαλείας.



Σχήμα 5.2. Ο εργαστηριακός αντιδραστήρας κατά τη διάρκεια λειτουργίας του. Διακρίνεται ο θερμαντικός μανδύας που περιβάλλει το δοχείο

15. Ρυθμίζουμε την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης στην οθόνη πάνω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* πατώντας το κουμπί * και αλλάζοντας την ένδειξη με τα δυο κουμπιά με τα βελάκια που δειχθούν πάνω και κάτω. Πατάμε ξανά το κουμπί *.
16. Ενεργοποιούμε την μηχανική ανάδευση πατώντας τον διακόπτη **MOTOR** από το 0 στο I, και γυρίζοντας το περιστρεφόμενο κουμπί **MIN – MAX SPEED** ώστε στην οθόνη **TACHOMETER RPM** πάνω δεξιά στον *CONTROLLER PARR 4843* να εμφανιστεί η επιθυμητή ταχύτητα ανάδευσης (π.χ. 150 rpm).
17. Ανοίγουμε τον Η/Υ τον συνδεδεμένο μέσω data logger με το αυτόκλειστο και κάνουμε διπλό κλικ στο εικονίδιο Datalog (με την εικόνα της Parr).



Σχήμα 5.3. Διακρίνεται το δοχείο του αντιδραστήρα μετά από το πέρας του πειράματος. Στο συγκεκριμένο πείραμα το τροποποιημένο λιγνοκυτταρινούχο υλικό της αντίδρασης ήταν άχυρο

18. Επιλέγουμε Logging on > select file και δίνουμε όνομα αρχείου π.χ. 011107.csv. Πατάμε Enter και μετά Logging on.
19. Πατάμε αμέσως το κουμπί **HEATER** στη θέση II για έναρξη γρήγορης θέρμανσης (θα έπρεπε να ήταν στην μεσαία θέση δηλαδή κλειστή η θερμοαντική αντίσταση).
20. Παρακολουθούμε την θερμοκρασία αντίδρασης στον *CONTROLLER* (στην οθόνη πάνω αριστερά και στην οθόνη **HIGH TEMPERATURE LIMIT C^o**) και στο παράθυρο του λογισμικού καταγραφής και παρακολούθησης ενδείξεων στον H/Y.
21. Παρακολουθούμε την πίεση του αντιδραστήρα στον *CONTROLLER* (στην οθόνη **TRANSDUCER PSI**) στο μεγάλο κυκλικό αναλογικό μανόμετρο στο αυτόκλειστο (δείχνει ένδειξη από 0 – 137 bar ή 0 - 2000 psi) και στο παράθυρο του λογισμικού καταγραφής και παρακολούθησης ενδείξεων στον H/Y.
22. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στην επιθυμητή τιμή αρχίζουμε να μετράμε τον χρόνο αντίδρασης (ο χρόνος μέχρι το σημείο αυτό είναι ο χρόνος προθέρμανσης).
23. Όταν φθάσουμε τον επιθυμητό χρόνο αντίδρασης, για να ενεργοποιήσουμε την ψύξη, ρυθμίζουμε την θερμοκρασία αντίδρασης στους 25 °C στην οθόνη πάνω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* πατώντας το κουμπί * και αλλάζοντας την ένδειξη με τα δυο κουμπιά με τα βελάκια που δειχθούν πάνω και κάτω. Πατάμε ξανά το κουμπί *.
24. Ταυτόχρονα πατάμε αμέσως το κουμπί **HEATER** στη μεσαία θέση ώστε να κλείσει η θερμοαντική αντίσταση.
25. Κατεβάζουμε τελείως κάτω τον μανδύα με την θερμοαντική αντίσταση και τον σπρώχνουμε τέρμα αριστερά. Για να κινηθεί πάνω / κάτω κρατάμε τραβηγμένο το μικρό μοχλό ασφαλείας στο στέλεχος / άξονα του.
26. Όταν η θερμοκρασία πέσει στους 25 °C περίπου κλείνω (i) το κουμπί **DISPLAY** ώστε από την θέση 'I' να πάει στην θέση '0', (ii) τον διακόπτη **MOTOR** από το I στο 0, (iii) το κουμπί **MAIN POWER** πίσω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* ώστε από την θέση 'I' να πάει στην θέση '0'.
27. Τερματίζουμε το λογισμικό (που έχει αποθηκεύσει όλες τις ενδείξεις) και κλείνουμε τον H/Y.
28. Κλείνουμε την βάνα του νερού ψύξης (βρύση στην μέση του πάγκου αριστερά).
29. Με τον μοχλό αριστερά ανεβάζουμε πνευματικά την βάση όπου πρέπει να στηρίζεται το δοχείο του αυτοκλείστου και την τοποθετούμε ακριβώς κάτω από αυτό.
30. Ελέγχουμε προσεκτικά με το χέρι αν κρύωσε το κολάρο (το δοχείο μπορεί να έχει κρυώσει πλήρως αλλά το κολάρο μπορεί να καίει επικίνδυνα).
31. Ξεβιδώνουμε τις 10 βίδες.
32. Απασφαλίζουμε τα δυο 'κλιπς' (εμπρός και πίσω) και βγάζουμε το 'κολάρο' από το δοχείο.
33. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πλήρως πνευματικά την βάση με το δοχείο του αυτοκλείστου και την σπρώχνουμε τέρμα δεξιά.
34. Με την γυάλινη ράβδο ανακατεύουμε το αιώρημα έως ότου επιτευχθεί ομοιογενοποίηση του
35. Με το εργαστηριακό πεχάμετρο μετράμε την ένδειξη του pH
36. Αδειάζουμε χειροκίνητα το δοχείο στην πλαστική λεκάνη (με τα δυο χέρια γιατί είναι πολύ βαρύ) και στέλνουμε το περιεχόμενο για διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλήσσει του στερεού υπολείμματος με άφθονο νερό.
37. Πλένουμε προσεκτικά με νερό το δοχείο και όλα τα εξαρτήματα που ήταν εμβαπτισμένα στα αντιδραστήρια στο εσωτερικό του δοχείου (σπείρα ψύξης, θήκη θερμοζευγών ,πτερύγια αναδευτήρα).

38. Κλείνουμε το κομπρεσέρ στο υπόγειο: (i) πατάμε το κόκκινο επίπεδο κουμπί που είναι κάτω από το πράσινο ώστε η ένδειξη στην ψηφιακή οθόνη να γίνει ‘OFF’, και (ii) πατάμε το φωτεινό κουμπί ώστε να σβήσει.

5.2.3. Διήθηση – Έκπλυση

Μετά το πέρας της αντίδρασης το αιώρημα όπως προαναφέρθηκε τοποθετείται σε μια λεκάνη. Εφόσον έχει μετρηθεί το pH θα πρέπει αρχικά να γίνει διαχωρισμός της υγρής από την στερεή φάση. Η υγρή φάση εμπεριέχει ουσίες όπως κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, λιγνίνη ξυλάνες καθώς και διάφορα χουμικά. Η διαδικασία γίνεται με διήθηση υπό κενό του αιωρήματος σε ηθμό Buchner. Η υγρή φάση του αιωρήματος καταλήγει σε μια φιάλη, ενώ στον ηθμό παρακρατείται η στερεή φάση – το επεξεργασμένο υλικό της αντίδρασης.



Σχήμα 5.4. Διαχωρισμός της υγρής από τη στερεή φάση του τροποποιημένου λιγνοκυτταρινούχου υλικού σε δοχείο υπό πίεση μέσω ενός ηθμού Buchner

Στη συνέχεια θα πρέπει το υλικό να εκπλυθεί έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι διάφορες ανεπιθύμητες ουσίες – οξέα που έχουν εναπομείνει μεταξύ των μορίων του. Με την βοήθεια

ενός ογκομετρικού κυλίνδρου εκπλένουμε το υλικό με 1 λίτρο νερό βρύσης. Καθώς το νερό περνά μέσα από το υλικό και στη συνέχεια μέσω του ηθμού υπό πίεση (κενό αέρος) παρακρατά επιπλέον ουσίες και καταλήγει στην φιάλη. Το γεγονός αυτό γίνεται άμεσα αντιληπτό από χρωματισμό του νερού, ενώ παράλληλα επιβεβαιώνεται από μια απλή μέτρηση pH. Από το 1 λίτρο της αρχικής ποσότητας του νερού βρύσης που χρησιμοποιήσαμε για την έκπλυση του υλικού, ένα μέρος παρακρατείται μεταξύ των μορίων του αυξάνοντας έτσι το βάρος και τη σχετική υγρασία του, ενώ το υπόλοιπο περνά μέσα από τον ηθμό στην εργαστηριακή φιάλη. Γίνεται μέτρηση του όγκου του διαλύματος (χρωματισμένου νερού) καθώς επίσης και του pH αυτού. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται εκ νέου έως ότου το pH πλησιάσει εκείνο του νερού ενώ παράλληλα παρατηρείται ο σταδιακός αποχρωματισμός του.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων το pH του νερού της βρύσης κυμαινόταν μεταξύ 7,78 και 7,82. Στα συγκεκριμένα πειράματα αυτοϋδρόλυσης το αρχικό pH του διαλύματος πριν την αντίδραση είναι χαμηλό, κάτω από 7. Αυτό συμβαίνει διότι το υλικό (πριονίδι πεύκου ή ελαιοπυρήνα) με το που έρθει σε επαφή με το νερό απελευθερώνει διάφορα οξέα με αποτέλεσμα το διάλυμα να εμφανίζει μια ελαφρά οξύτητα. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης το φαινόμενο εντείνεται, περισσότερα οξέα λόγω των έντονων συνθηκών απελευθερώνονται στο διάλυμα έτσι ώστε το pH να εμφανίζει ακόμα μεγαλύτερη μείωση μετά το πέρας της αντίδρασης. Εφόσον το pH του διαλύματος φθάσει κοντά στο επιθυμητό κι έπειτα από αρκετές επαναλήψεις της διαδικασίας της έκπλυσης το υλικό που παραμένει στο πάνω μέρος του ηθμού στραγγίζεται καλά έτσι ώστε να χάσει ένα μεγάλο ποσοστό υγρασίας και στη συνέχεια πακετάρεται προσεκτικά μέσα σε φύλλα ηθμού Buchner.

5.2.4. Ξήρανση

Το υλικό τοποθετείται σε ξηρό μέρος για 10 με 15 ημέρες έτσι ώστε το ποσοστό υγρασίας του να πέσει στα επίπεδα του αέρα. Μετά το πέρας των 10 – 15 ημερών το υλικό ζυγίζεται για να υπολογιστεί το καθαρό του βάρος και στη συνέχεια αποθηκεύεται. Στη συνέχεια, σε μια εργαστηριακή κάψα τοποθετούμε περίπου 1gr από το υλικό και το θερμαίνουμε στους 120 °C για 2 ώρες. Έπειτα για 15min το αφήνουμε να κρυώσει μέσα στον αφυγραντήρα και το ζυγίζουμε έτσι ώστε με τη διαφορά βάρους να υπολογίσουμε τη σχετική υγρασία που έχει το υλικό μας.



Σχήμα 5.5. Εργαστηριακός Φούρνος όπου πραγματοποιείται η ξήρανση του λιγνοκυτταρινούχου υλικού



Σχήμα 5.6. Εργαστηριακός αφυγραντήρας με Silica Gel

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

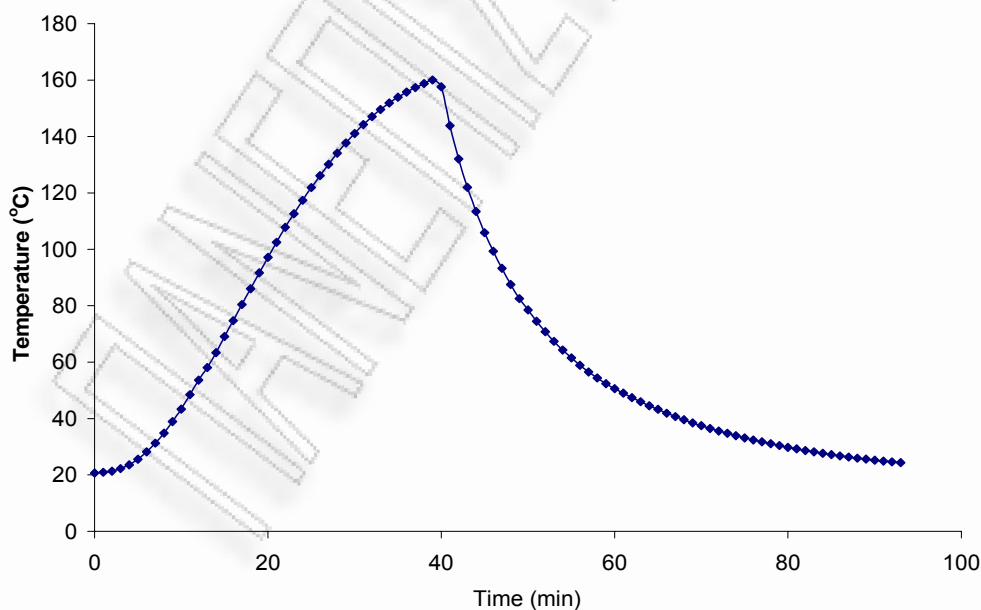
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1. Αποτελέσματα προκατεργασίας πριονιδιού με αυτοϋδρόλυση

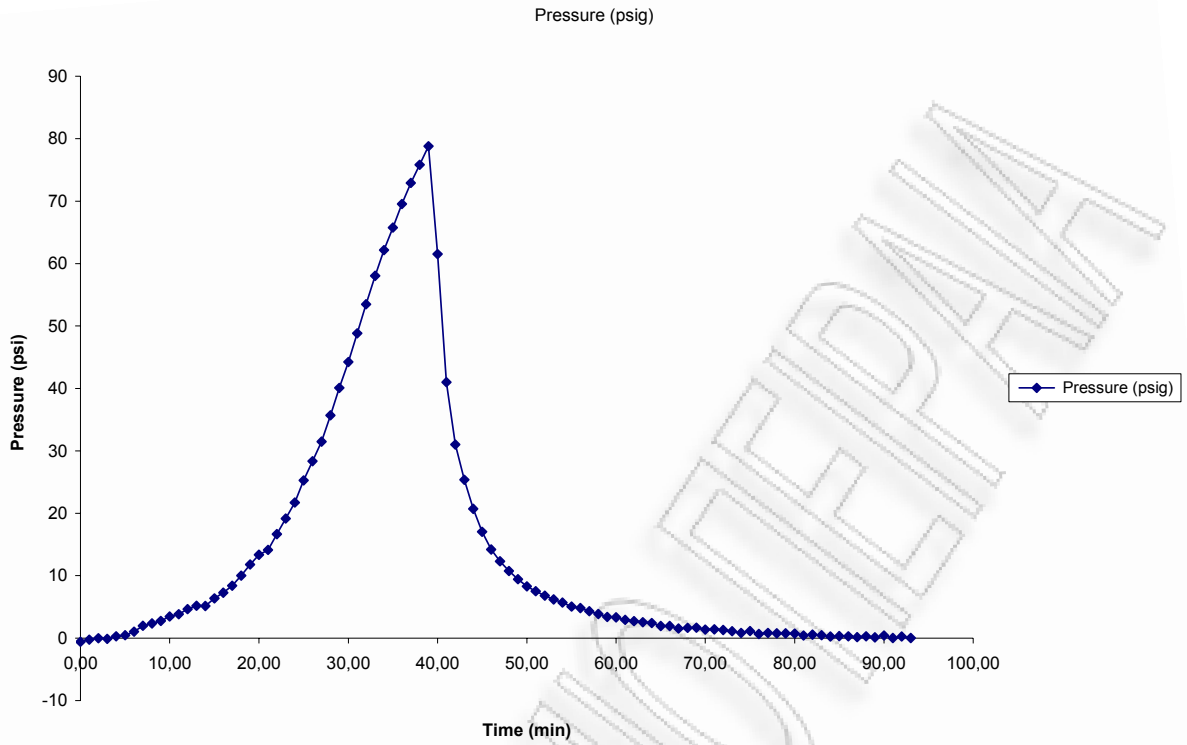
6.1.1. Αποτελέσματα προκατεργασίας πεύκου με αυτοϋδρόλυση

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδιού πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 160°C για 0min.

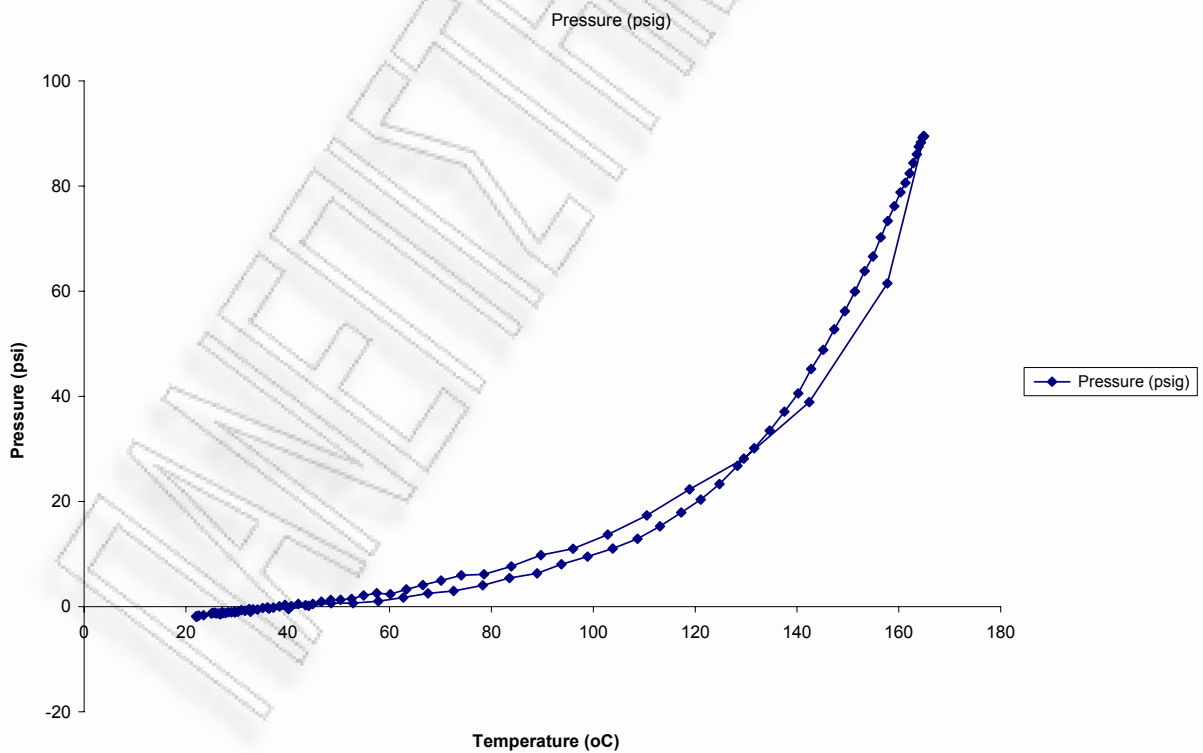
pH νερού (H ₂ O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (ml) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m ²) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		173,6		94,06
183,3028		172,4072		94,1%
ΚΑΨΑ : gr	39,3295			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3366	1,0071		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y ₂)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,2456	0,9161	0,091	9,0%
ΚΑΨΑ : gr	37,5334			
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	38,5695	1,0361		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y ₁)
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	38,483	0,9496	0,0865	8,3%



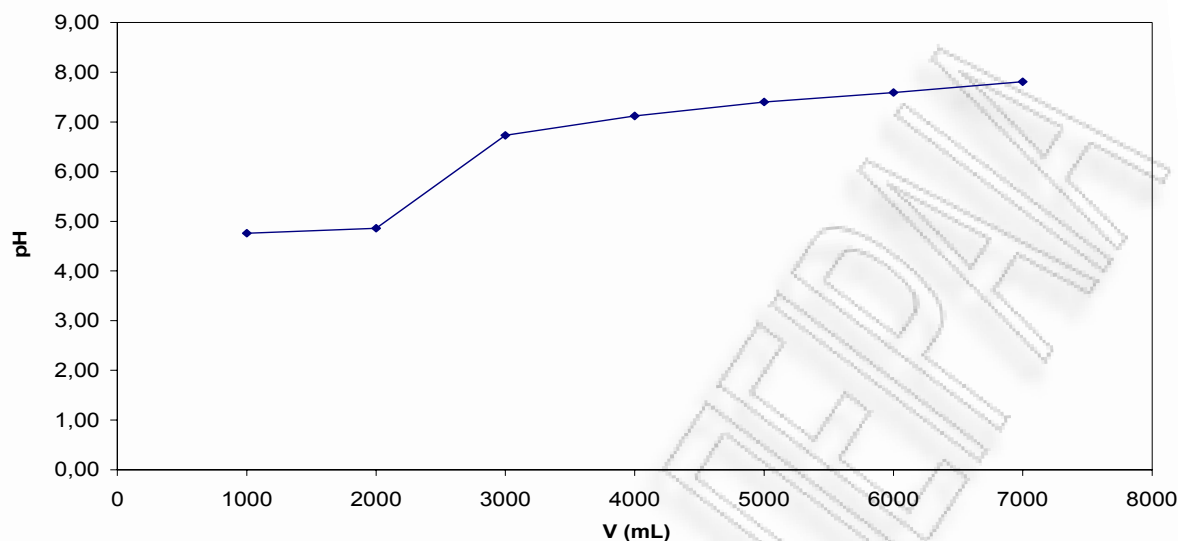
Σχήμα 6.1: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



Σχήμα 6.2: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



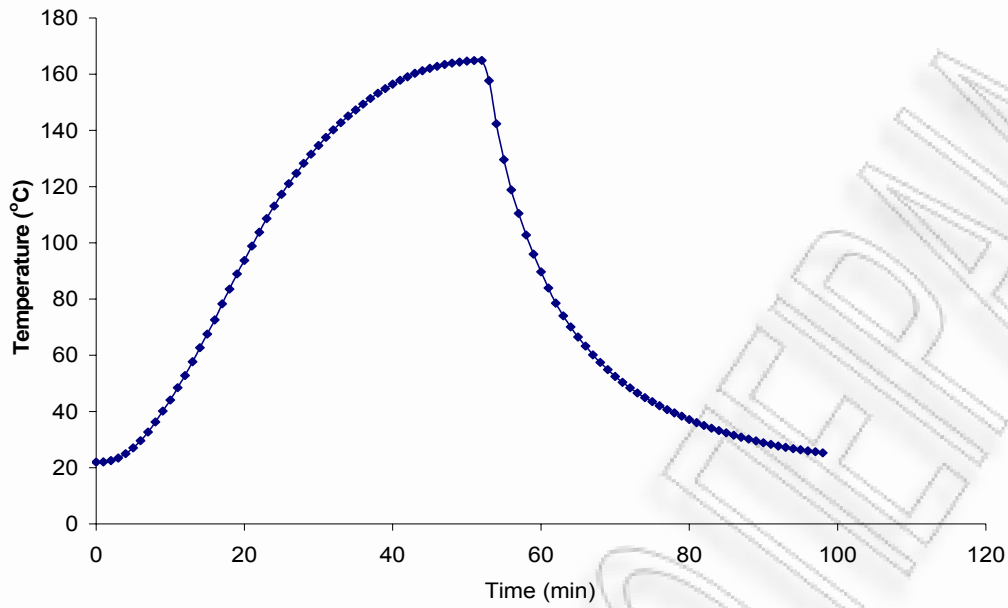
Σχήμα 6.3: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



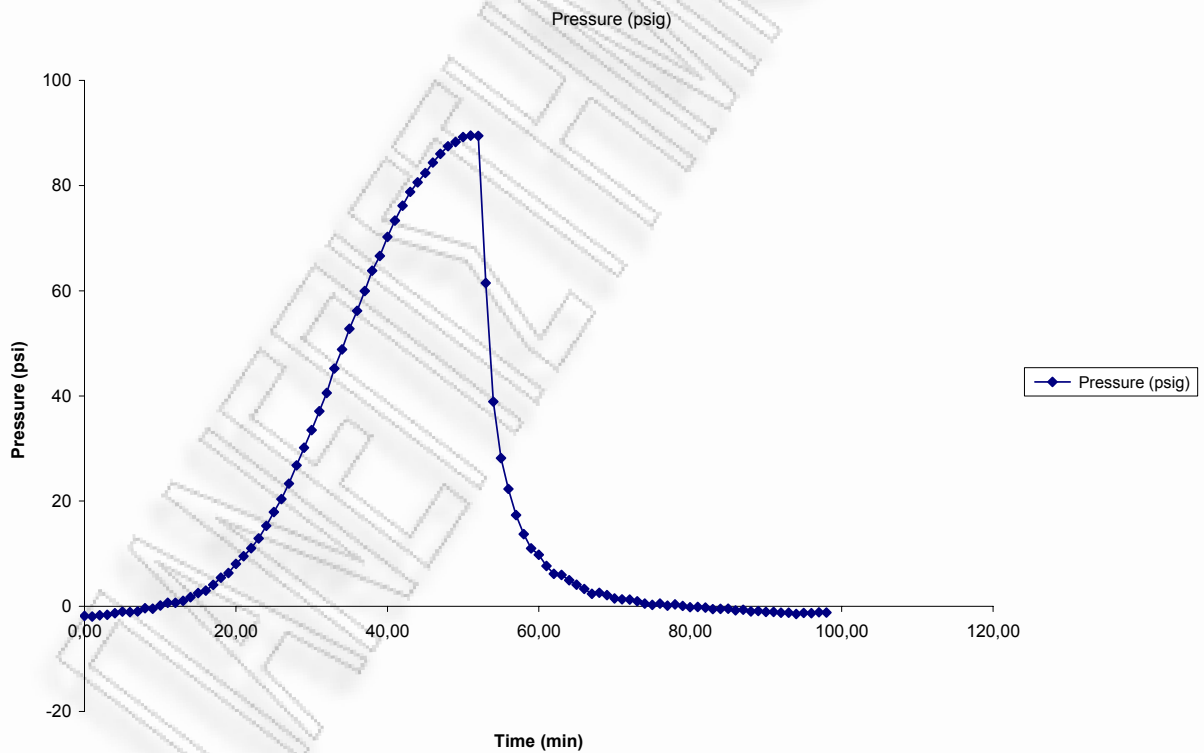
Σχήμα 6.4: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 160°C για 10min.

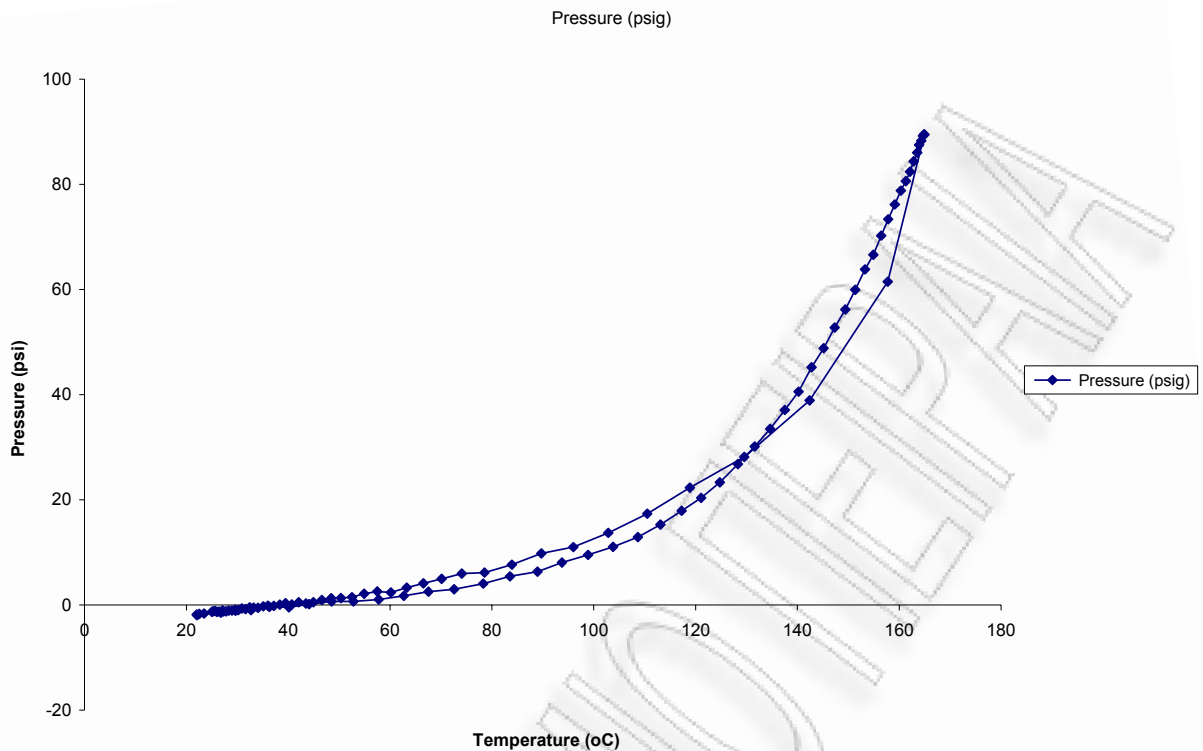
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		182,7		90,65
183,3028		166,1551		90,6%
ΚΑΨΑ : gr	39,3295			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3366	1,0071		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,2456	0,9161	0,091	9,0%



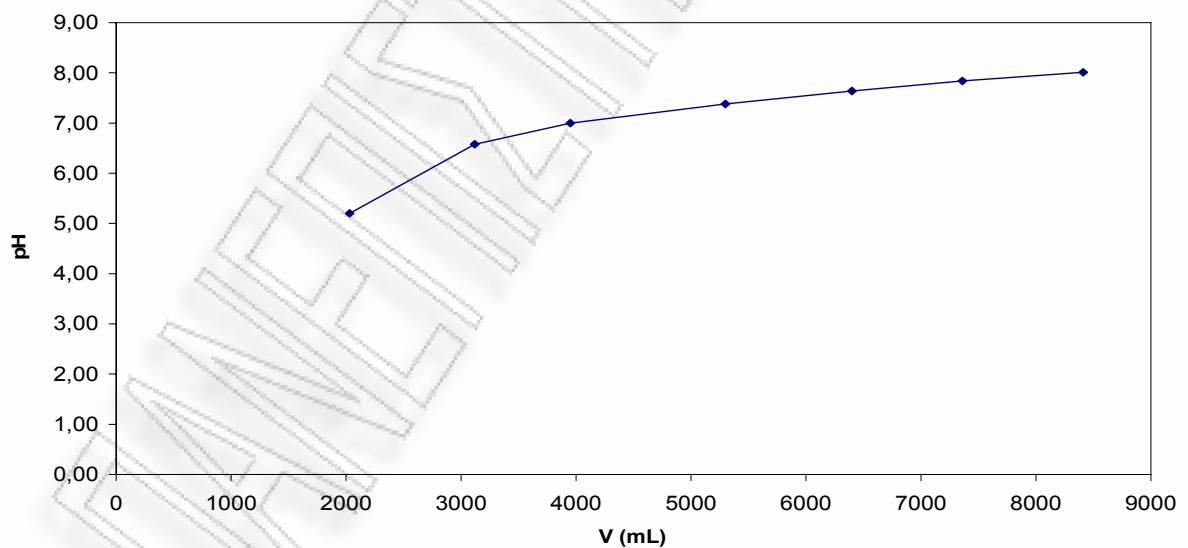
Σχήμα 6.5: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



Σχήμα 6.6: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



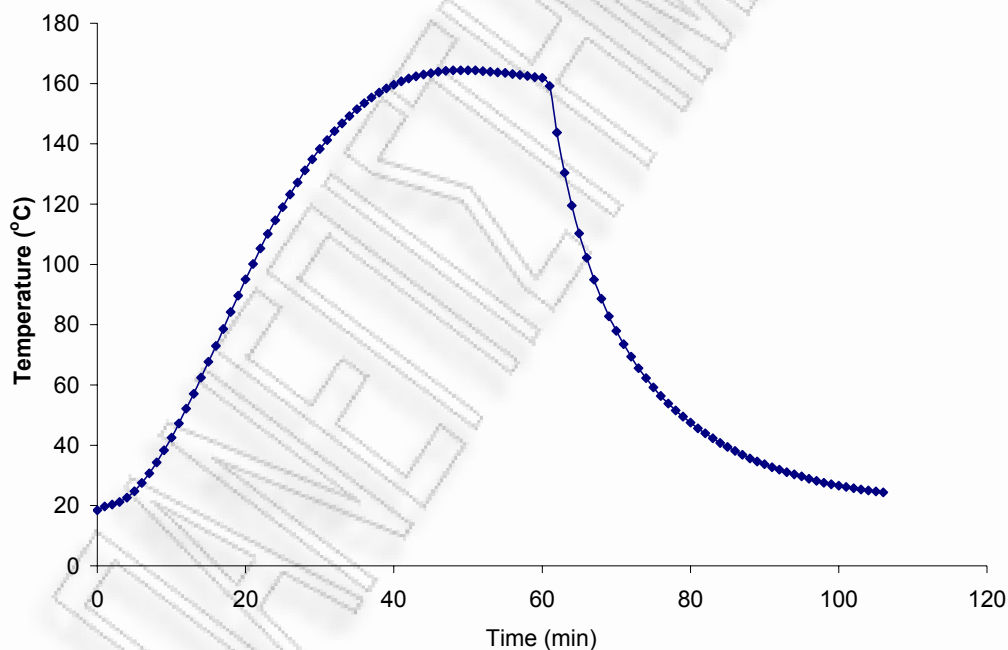
Σχήμα 6.7: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πρωιονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



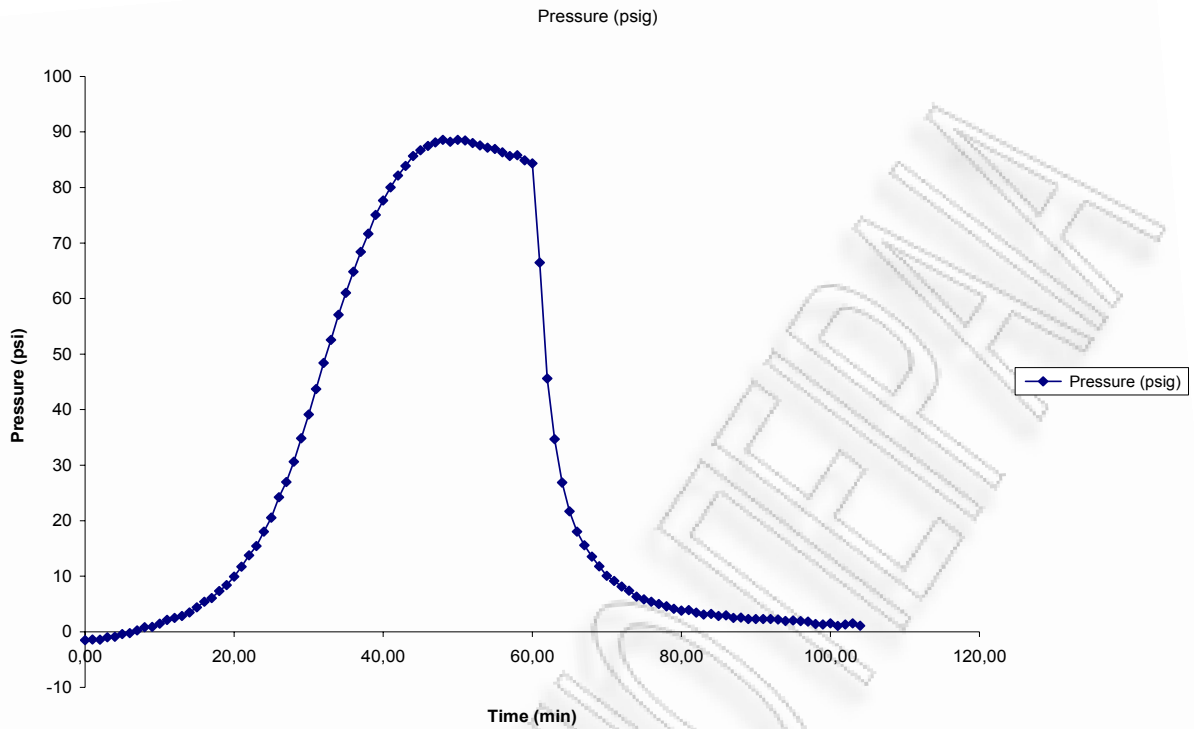
Σχήμα 6.8: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πρωιονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδιού πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 160°C για 20min.

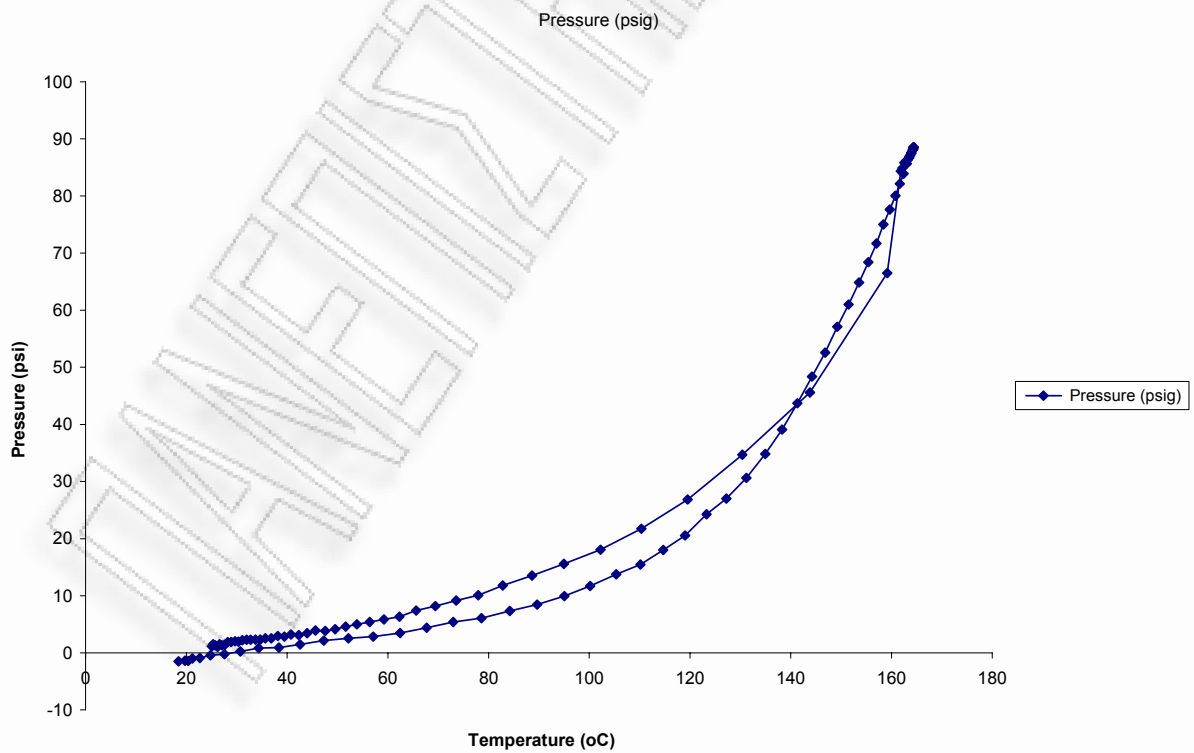
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		163,3		88,25
183,3028		161,7720		88,3%
ΚΑΨΑ : gr	39,3332			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3825	1,0493		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,3730	1,0398	0,0095	0,9%



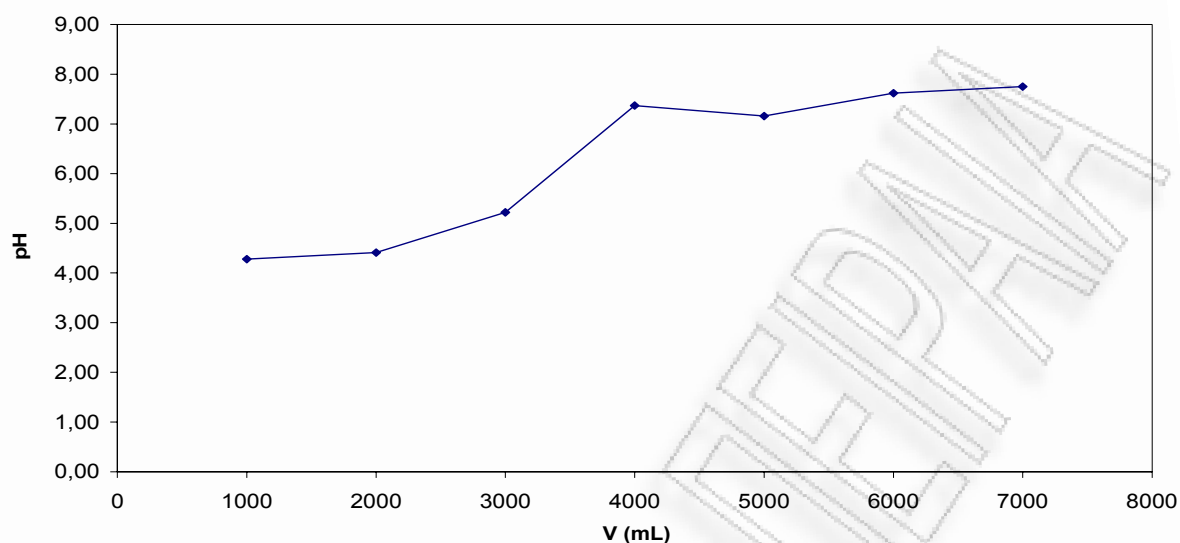
Σχήμα 6.9: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



Σχήμα 6.10: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



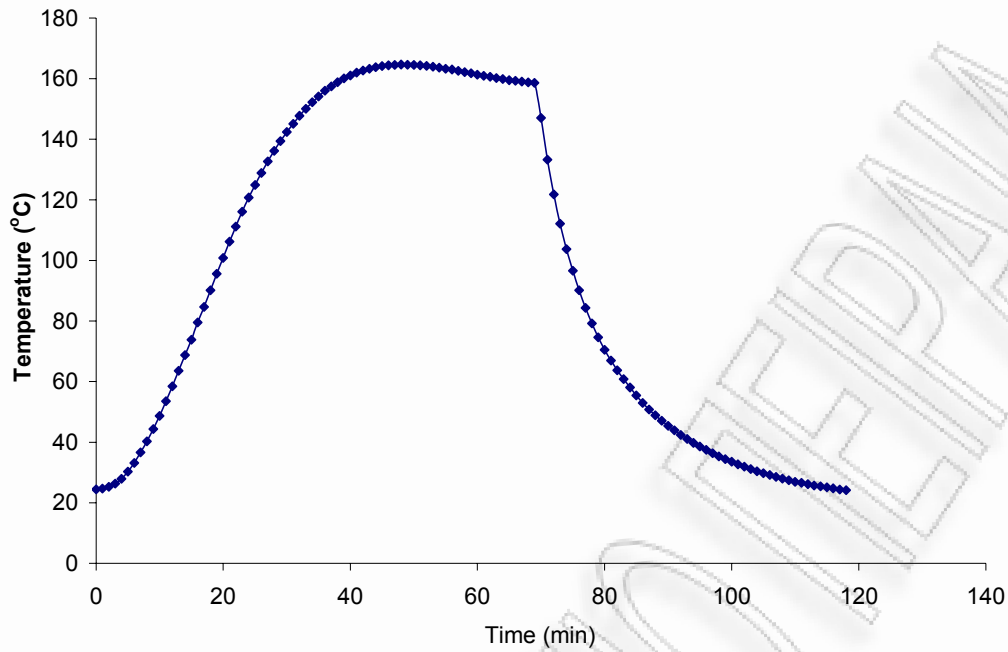
Σχήμα 6.11: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



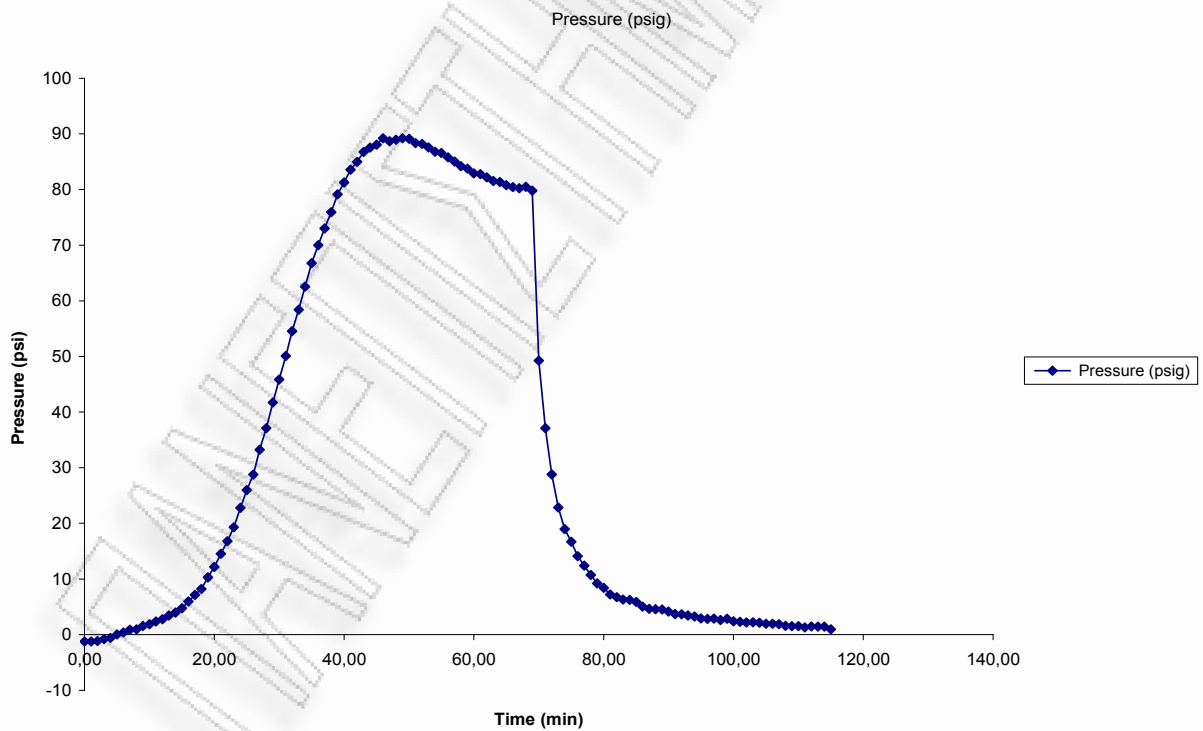
Σχήμα 6.12: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 160°C για 30min.

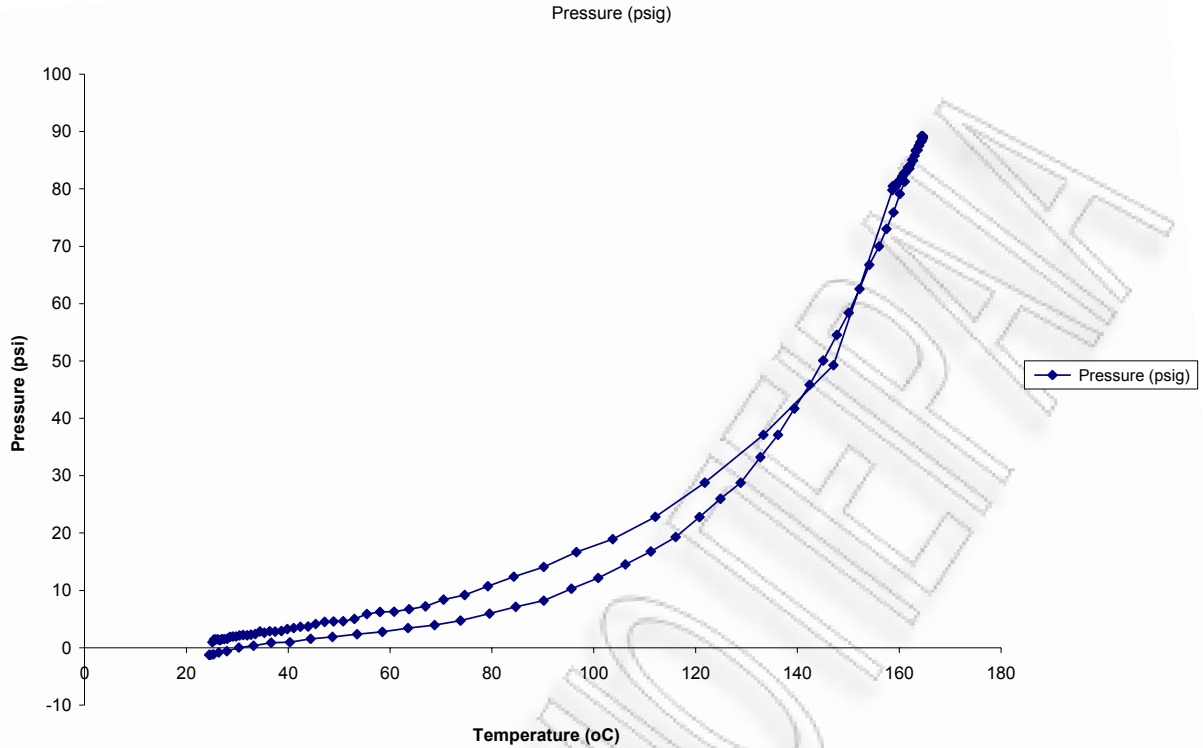
pH νερού (H₂O)				7,8
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		173,9		86,45
183,3028		158,4701		86,5%
ΚΑΨΑ : gr	38,3173			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3442	1,0269		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,2533	0,936	0,0909	8,9%



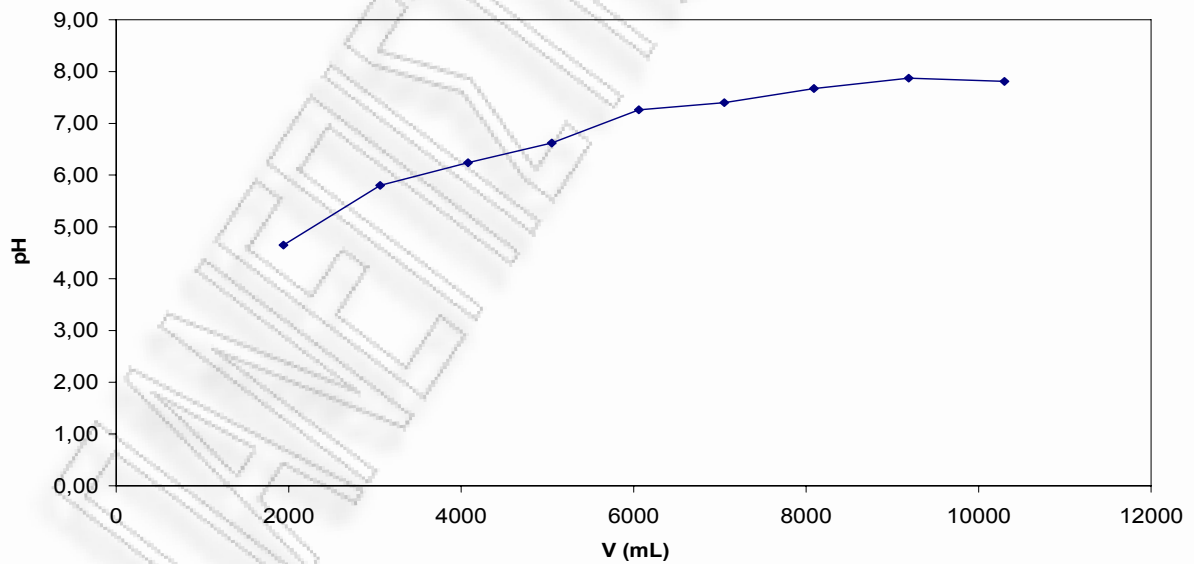
Σχήμα 6.13: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 30 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



Σχήμα 6.14: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 30 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



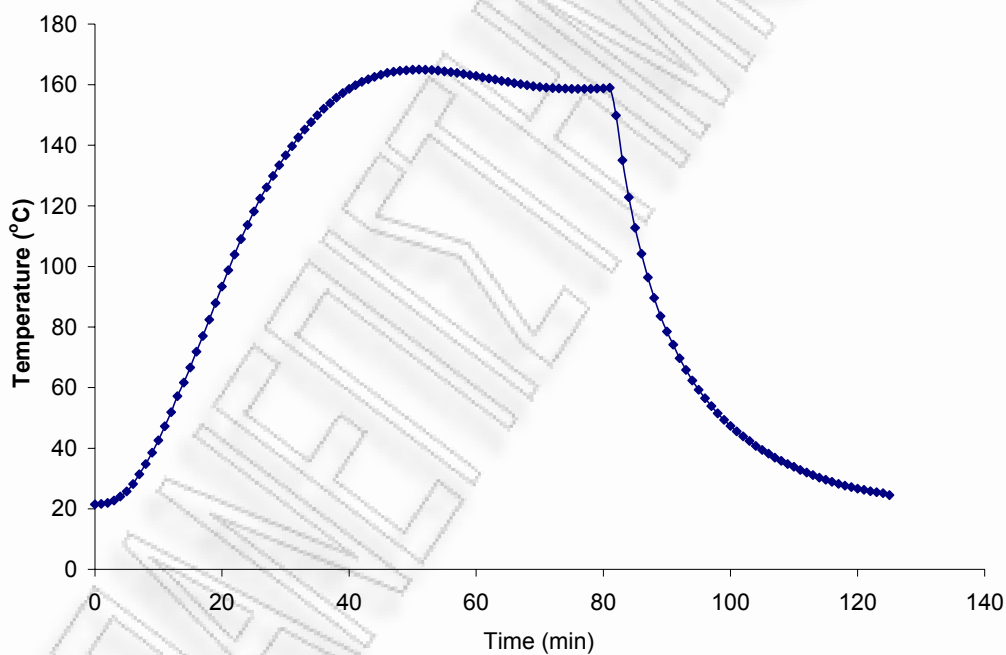
Σχήμα 6.15: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 30 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



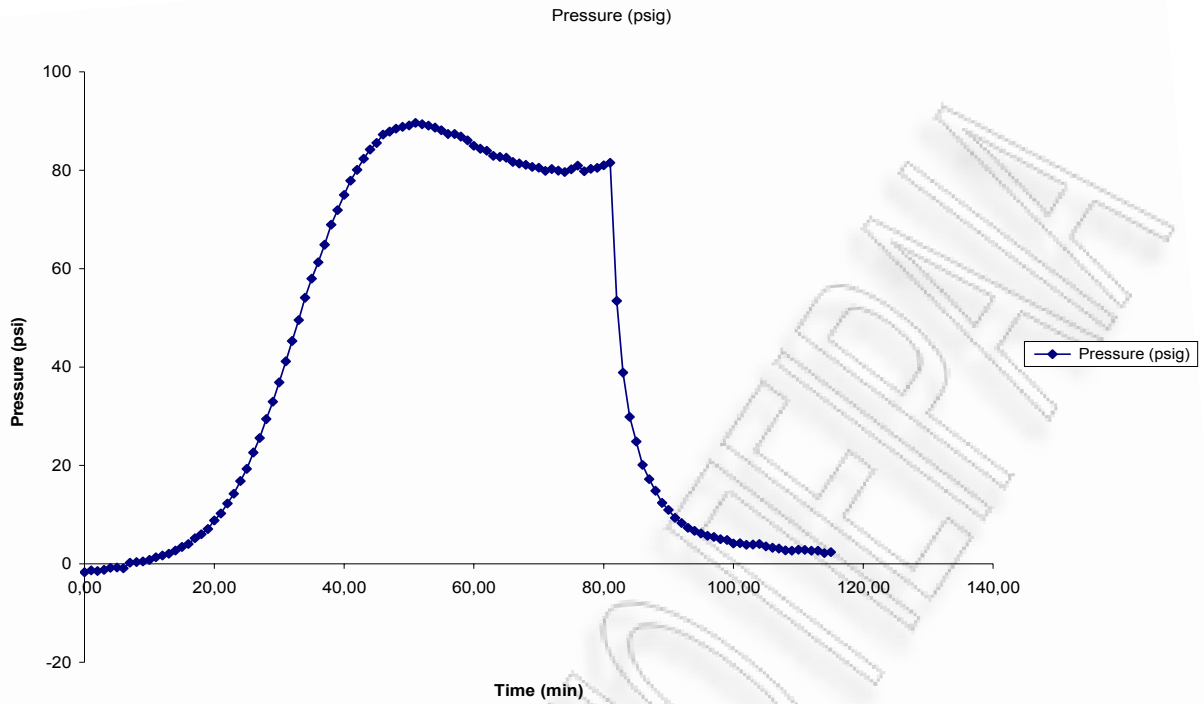
Σχήμα 6.16: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 30 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 160°C για 40min.

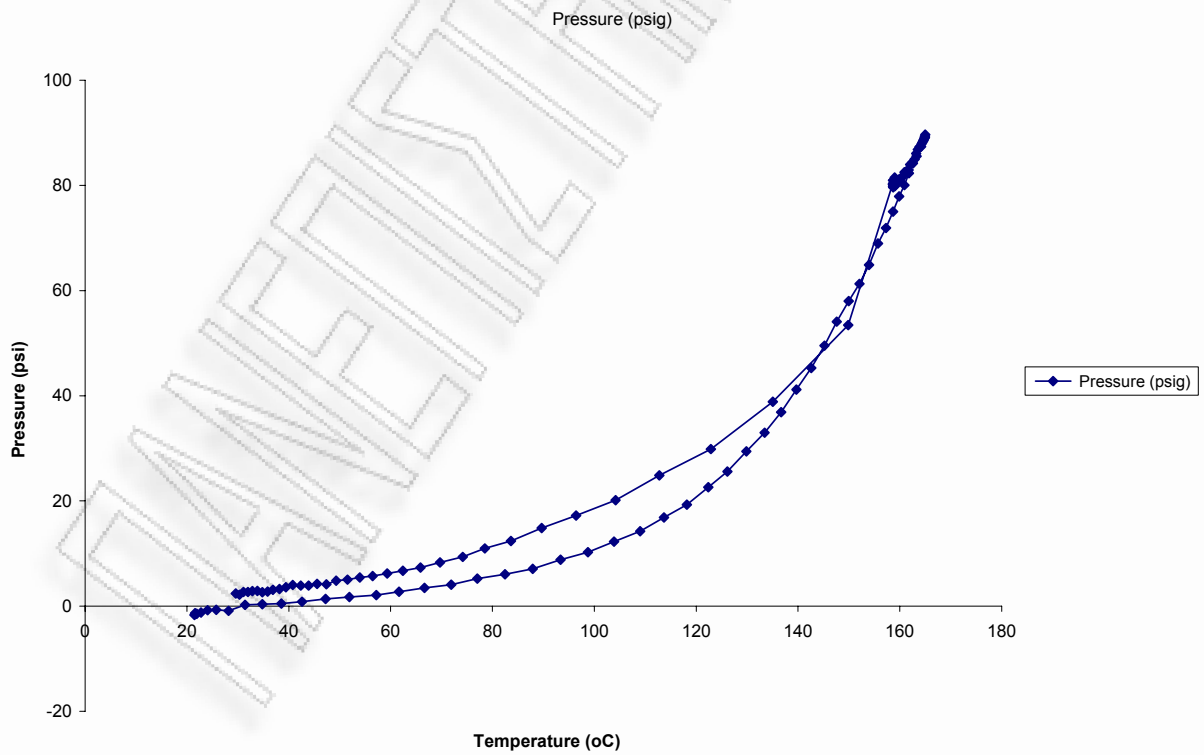
pH νερού (H₂O)				7,8
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		171,1		85,55
183,3028		156,8219		85,6%
ΚΑΨΑ : gr	38,4704			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,4782	1,0078		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,3941	0,9237	0,0841	8,3%



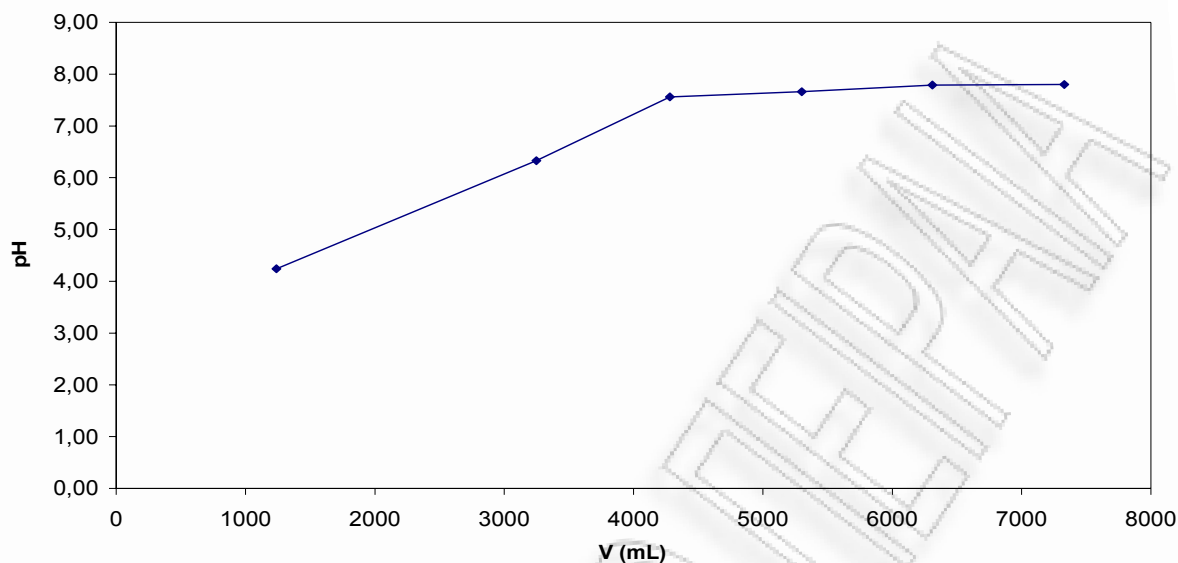
Σχήμα 6.17: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



Σχήμα 6.18: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



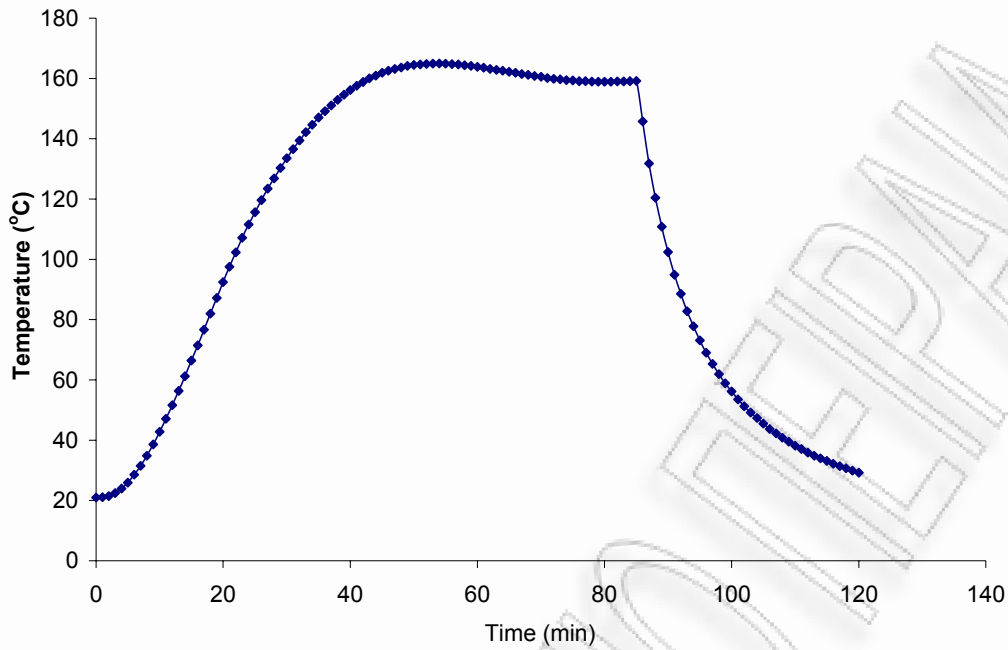
Σχήμα 6.19: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



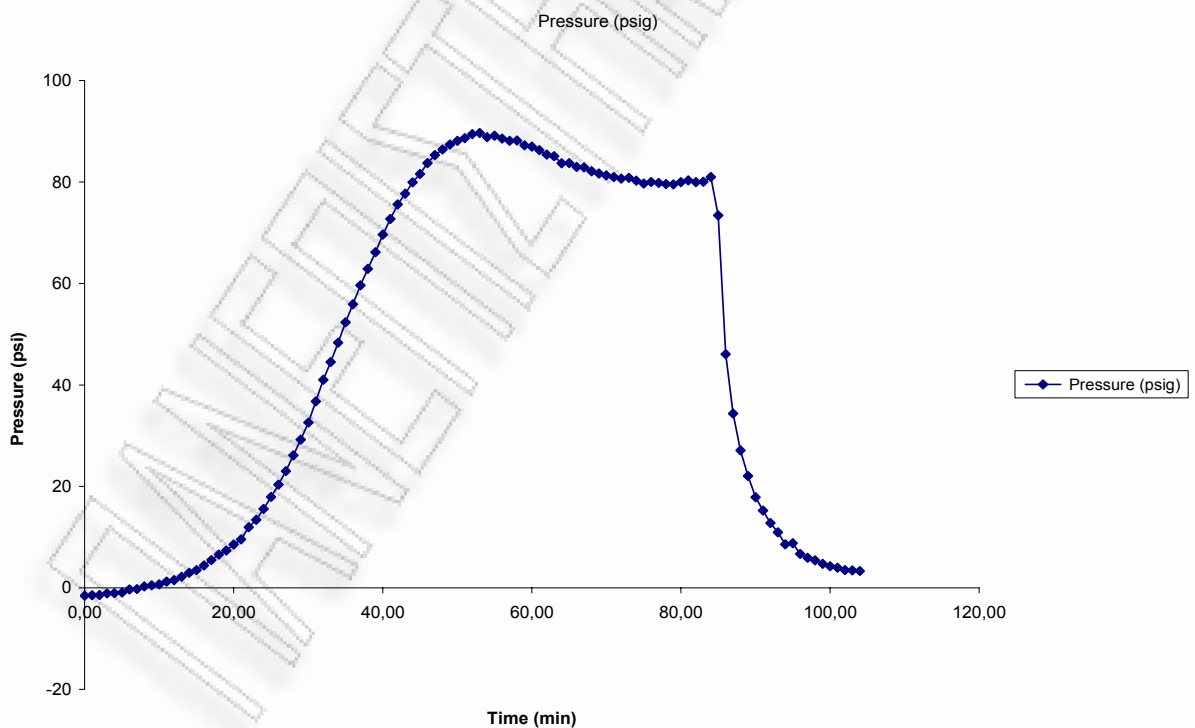
Σχήμα 6.20: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 160°C για 50min.

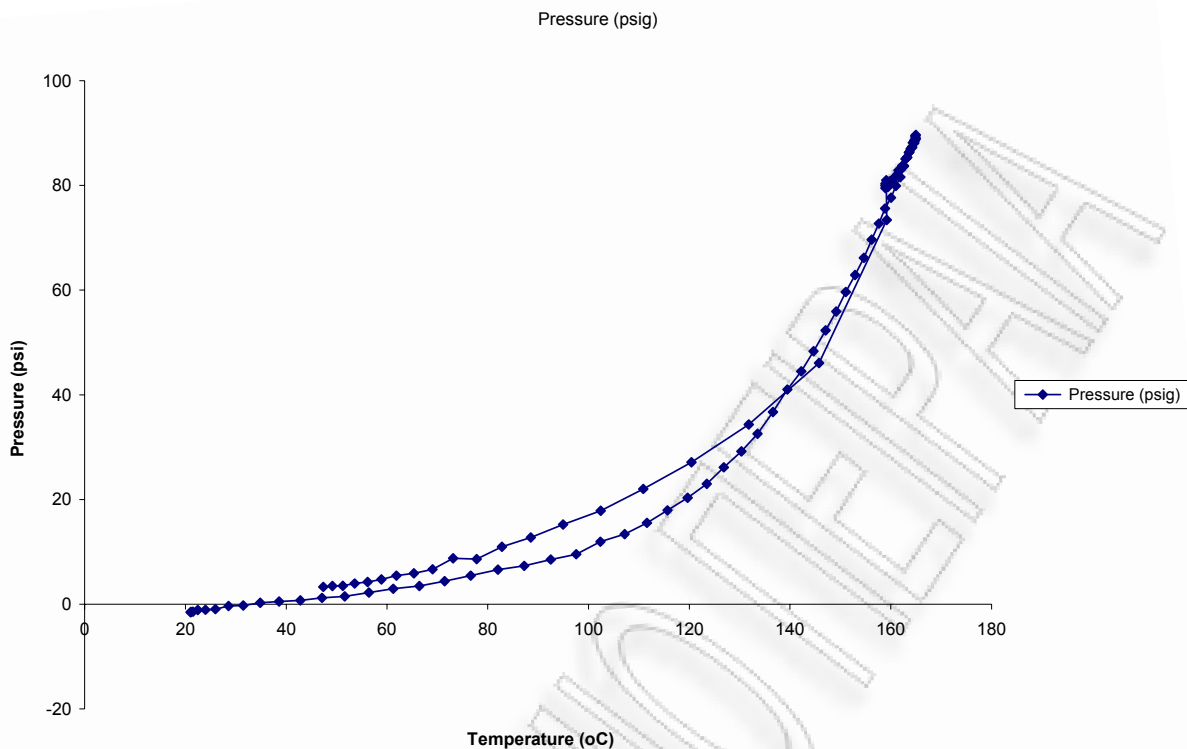
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		155,4		83,89
183,3028		153,7676		83,9%
ΚΑΨΑ : gr	38,3241			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3427	1,0186		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,3320	1,0079	0,0107	1,1%



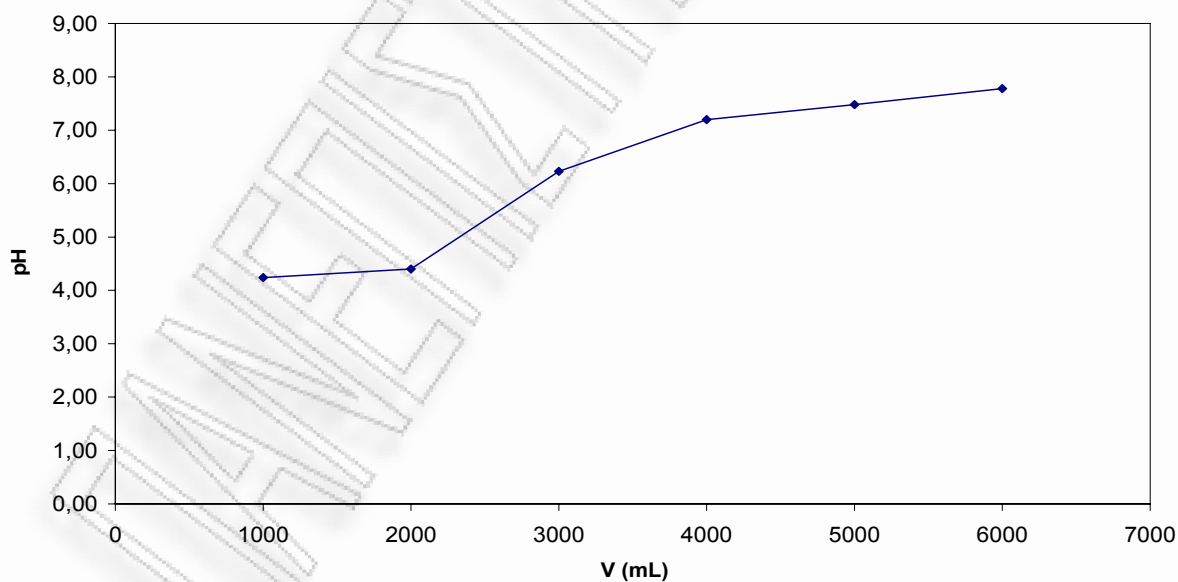
Σχήμα 6.21: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



Σχήμα 6.22: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



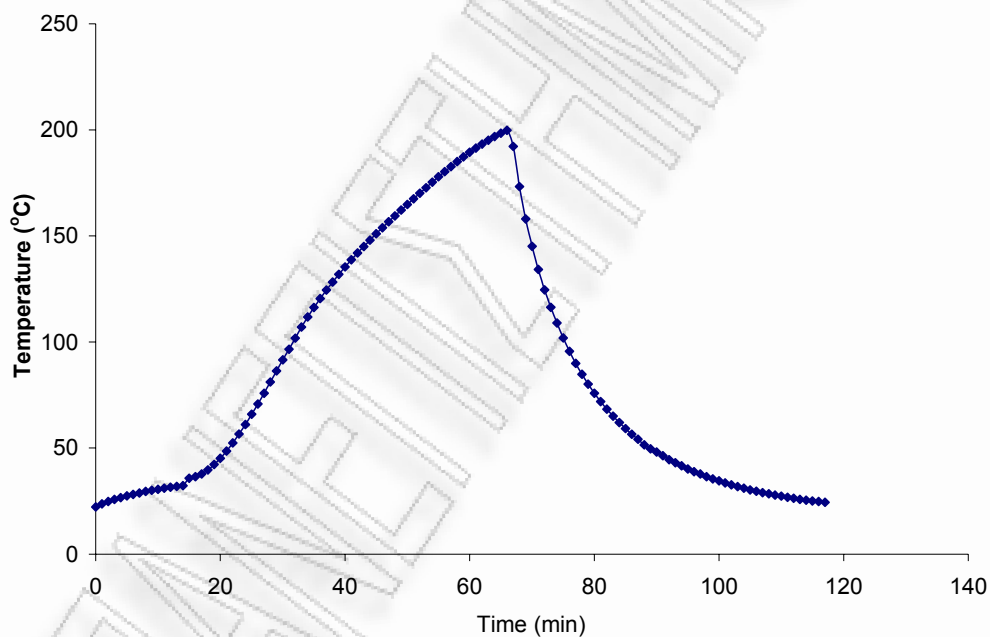
Σχήμα 6.23: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



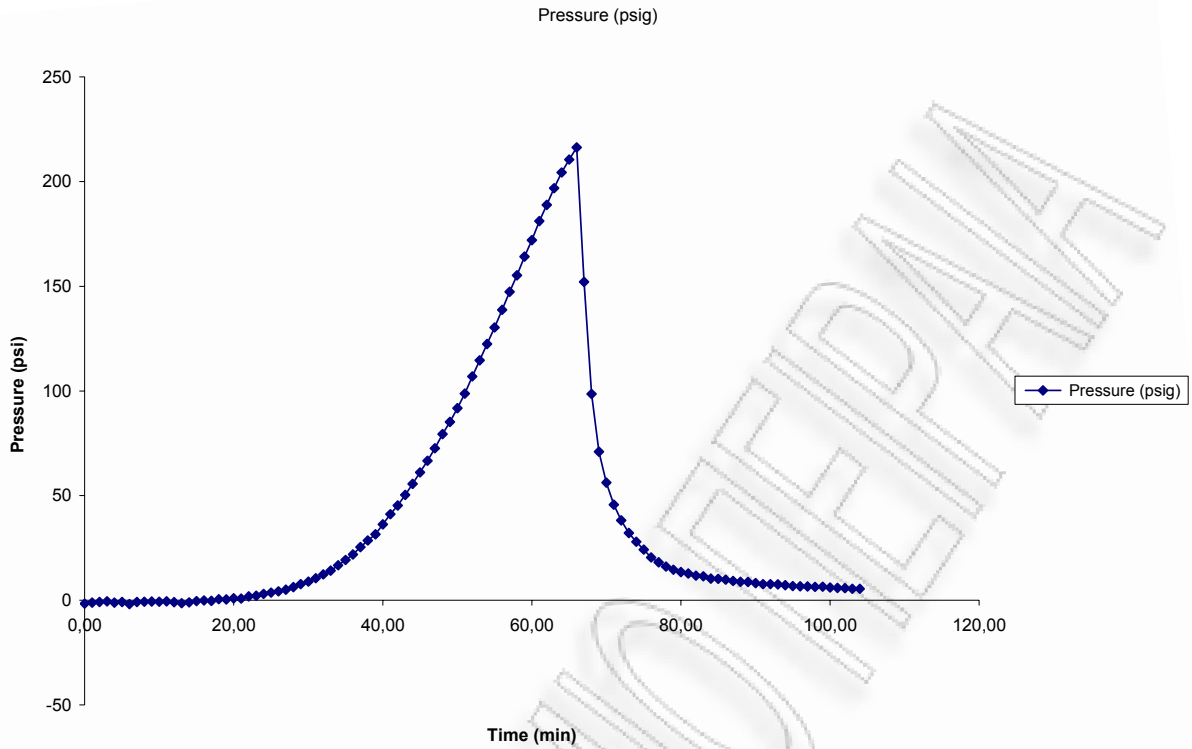
Σχήμα 6.24: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδιού πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 200°C για 0min.

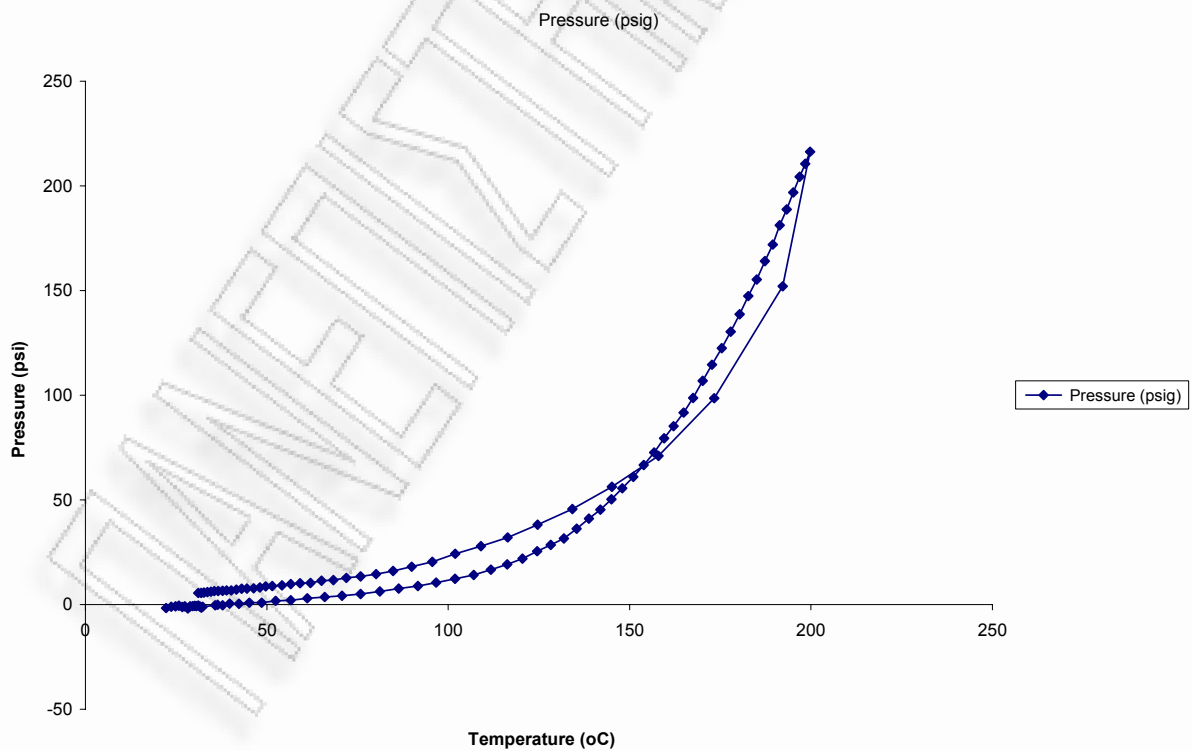
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		145,8		78,52
183,3028		143,9202		78,5%
ΚΑΨΑ : gr	39,5267			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,5606	1,0339		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,5472	1,0205	0,0134	1,3%



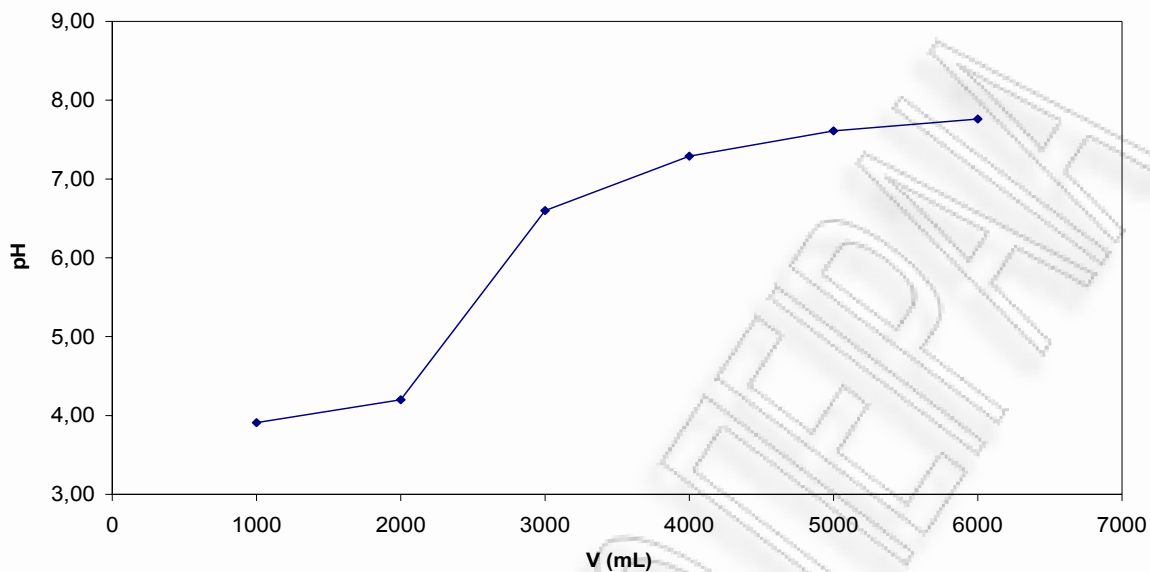
Σχήμα 6.25: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 66 min)



Σχήμα 6.26: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 66 min)



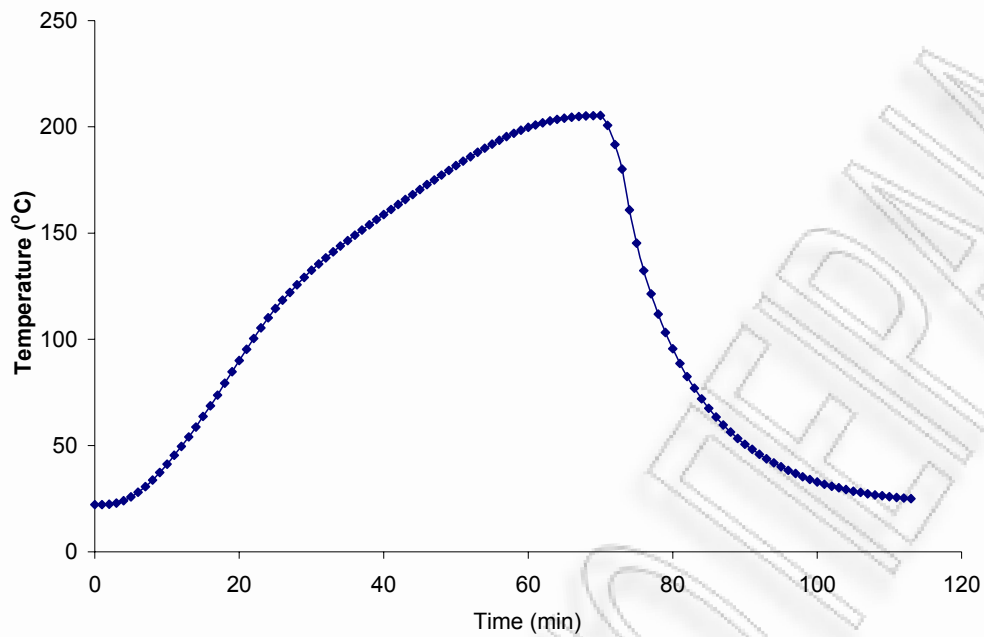
Σχήμα 6.27: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 66 min)



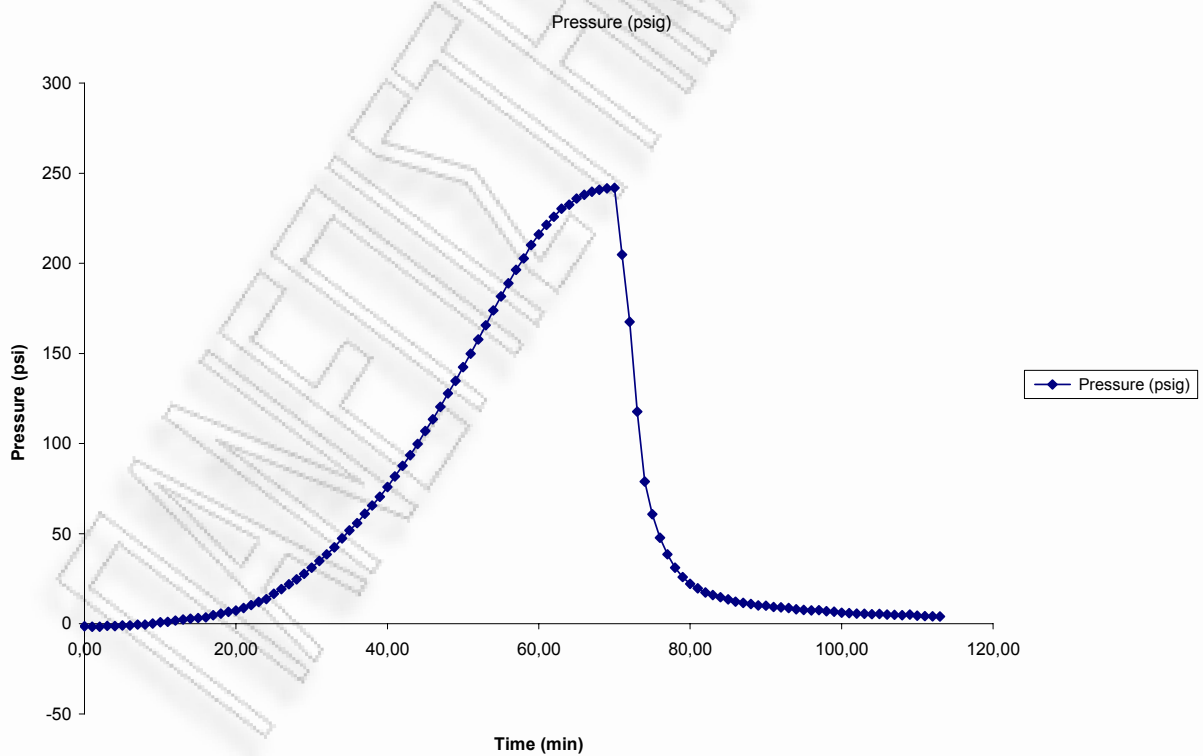
Σχήμα 6.28: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 66 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 200°C για 10min.

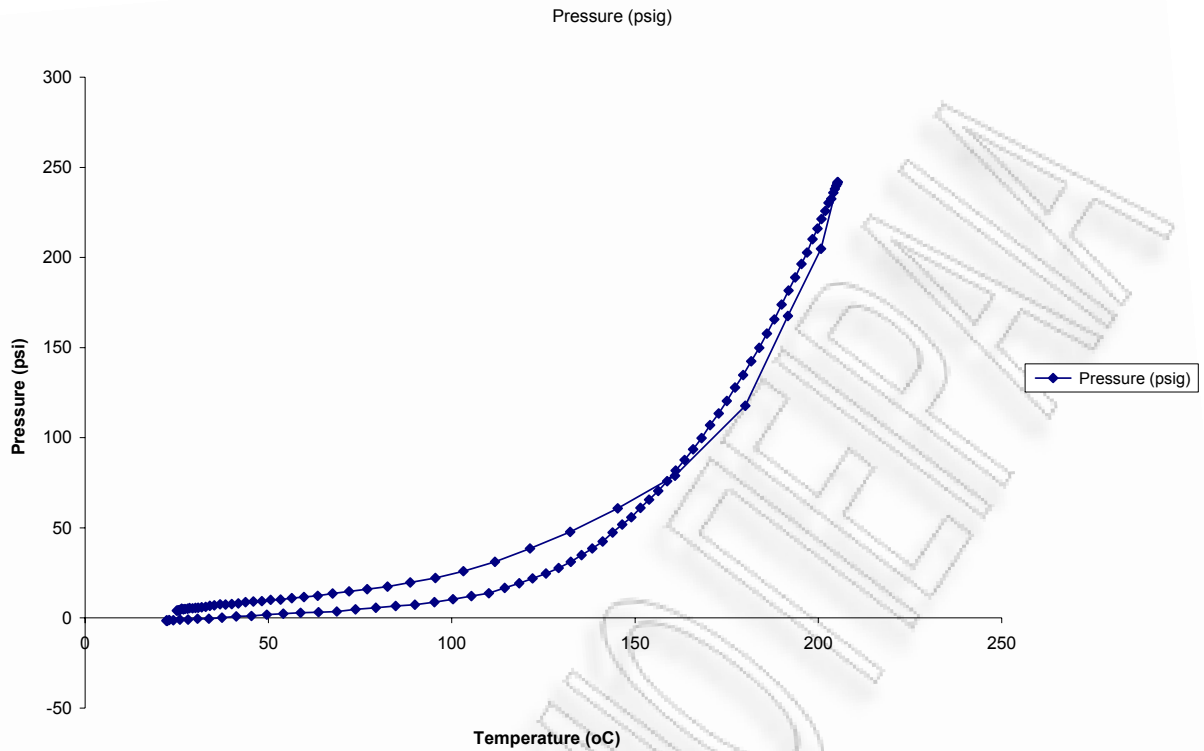
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		150,5		76,83
183,3028		140,8331		76,8%
ΚΑΨΑ : gr	39,5243			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,5923	1,068		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,5237	0,9994	0,0686	6,4%



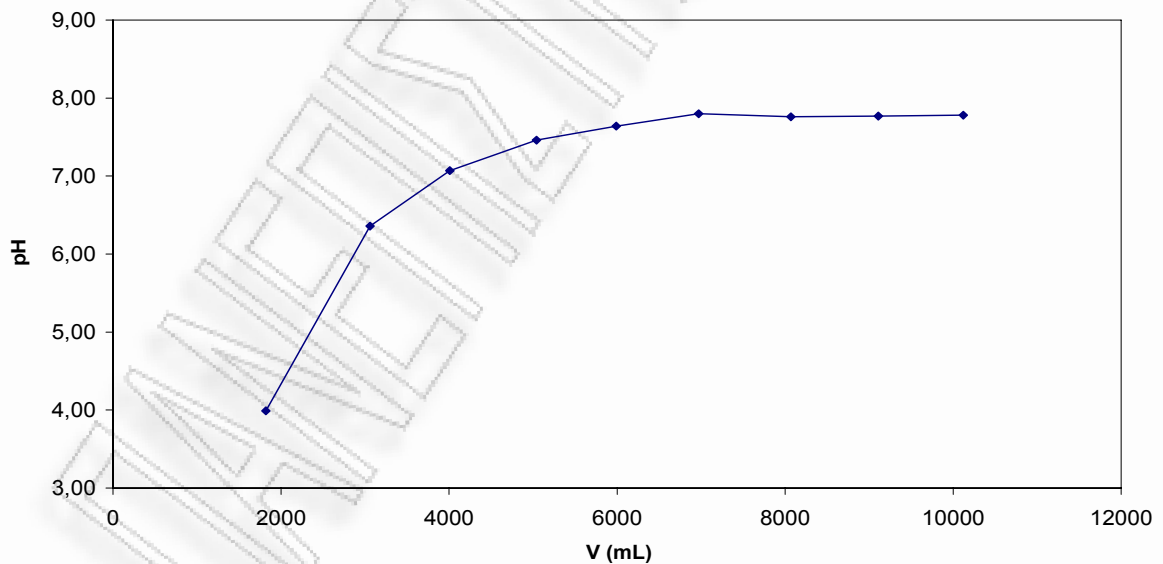
Σχήμα 6.29: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 60 min)



Σχήμα 6.30: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 60 min)



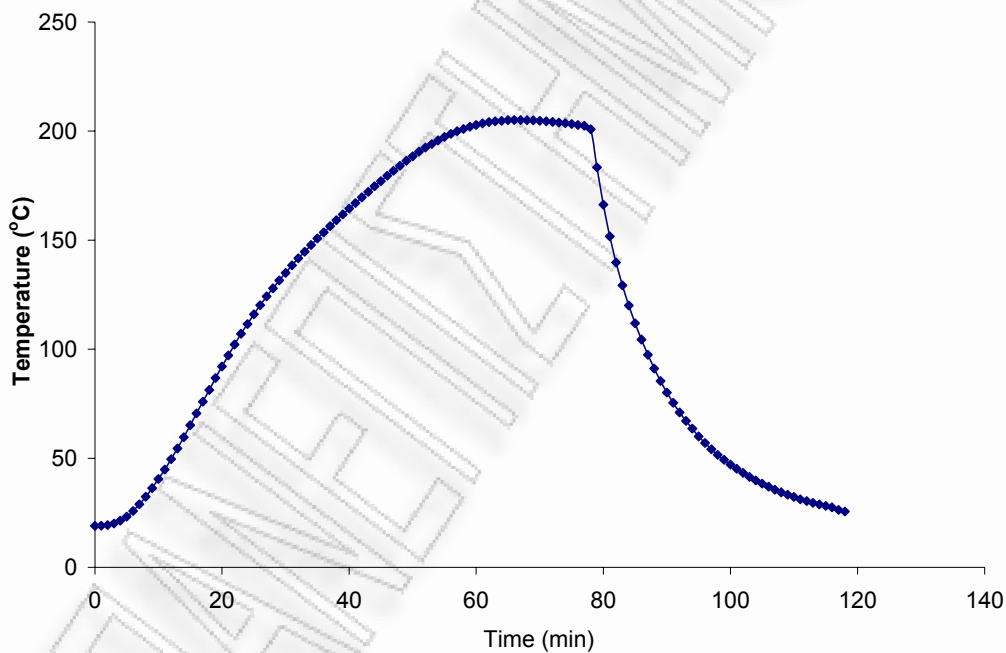
Σχήμα 6.31: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 60 min)



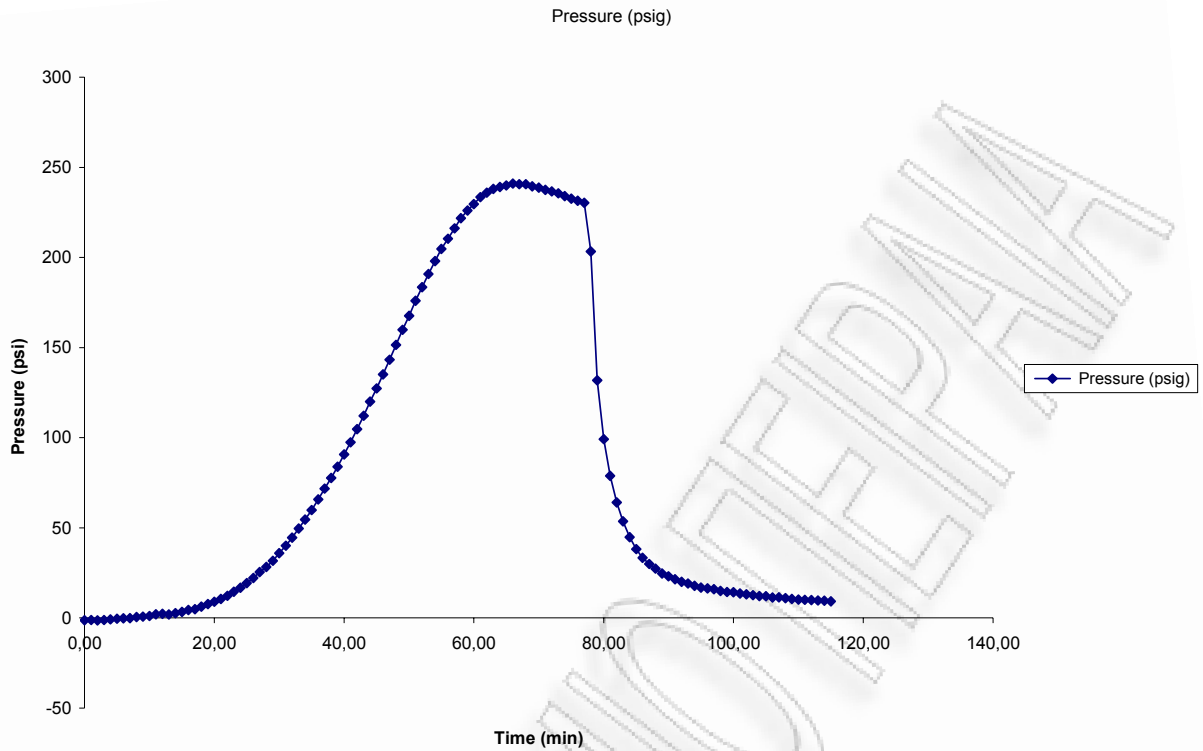
Σχήμα 6.32: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 60 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 200°C για 20min.

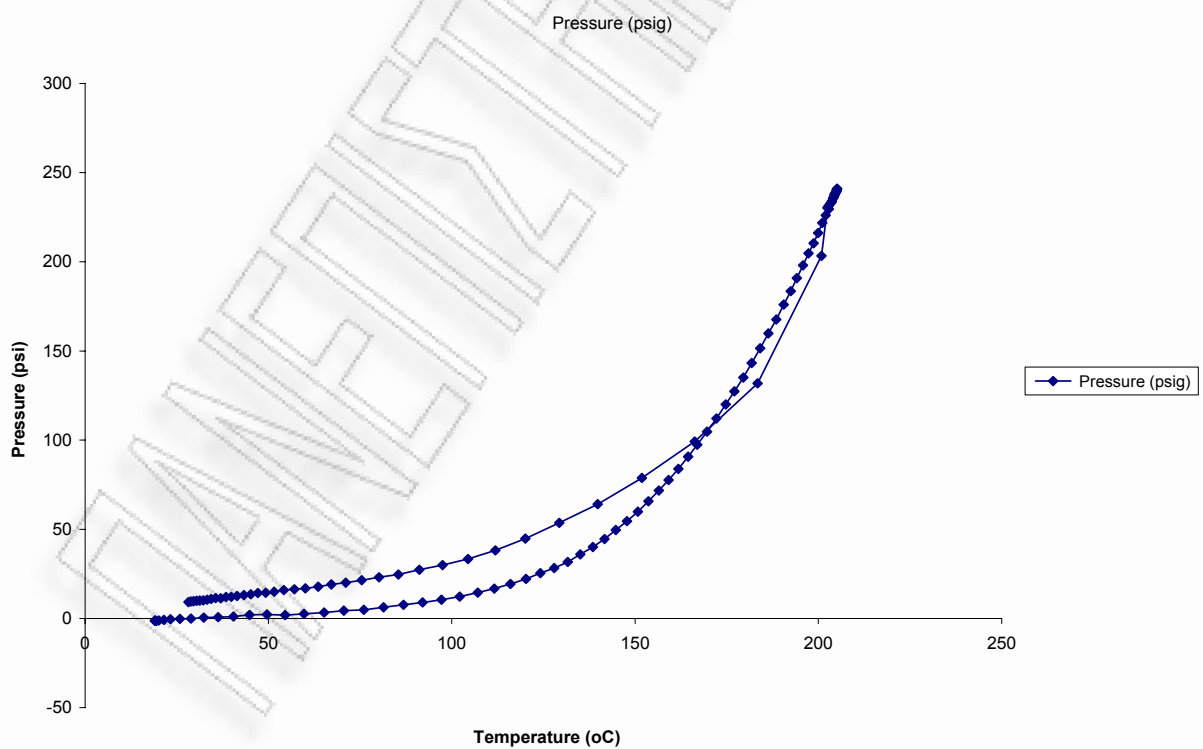
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		150,3		74,97
183,3028		137,4307		75,0%
ΚΑΨΑ : gr	39,3371			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3468	1,0097		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,2601	0,923	0,0867	8,6%



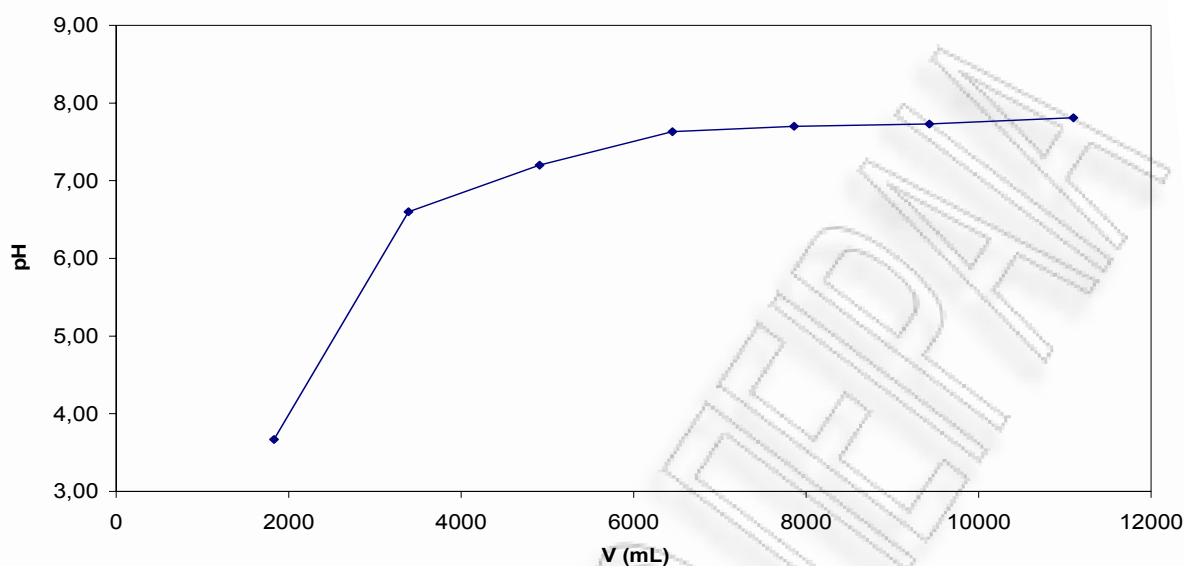
Σχήμα 6.33: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)



Σχήμα 6.34: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)



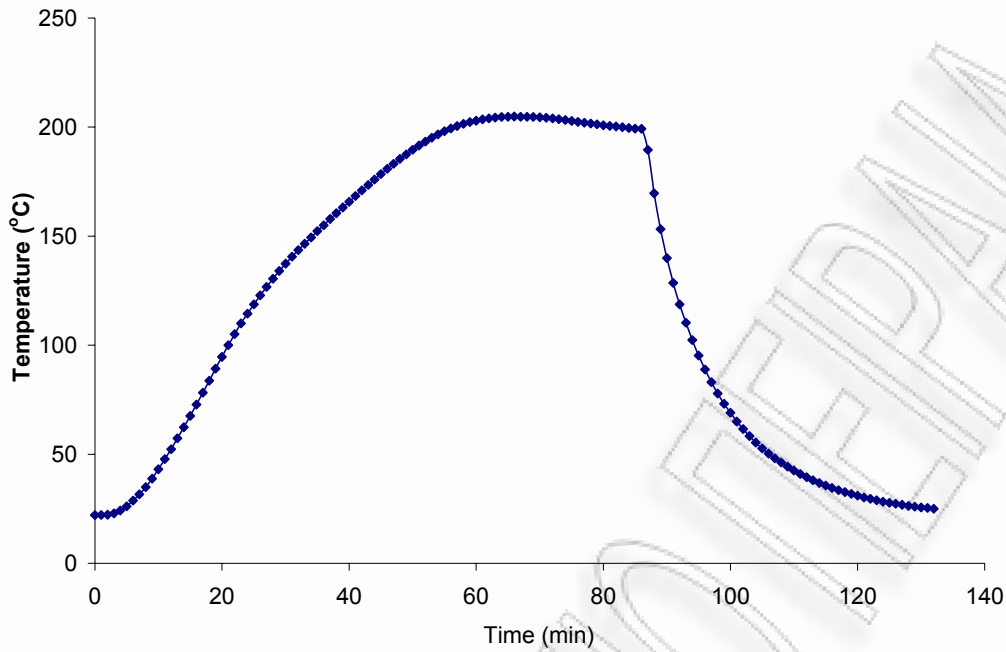
Σχήμα 6.35: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)



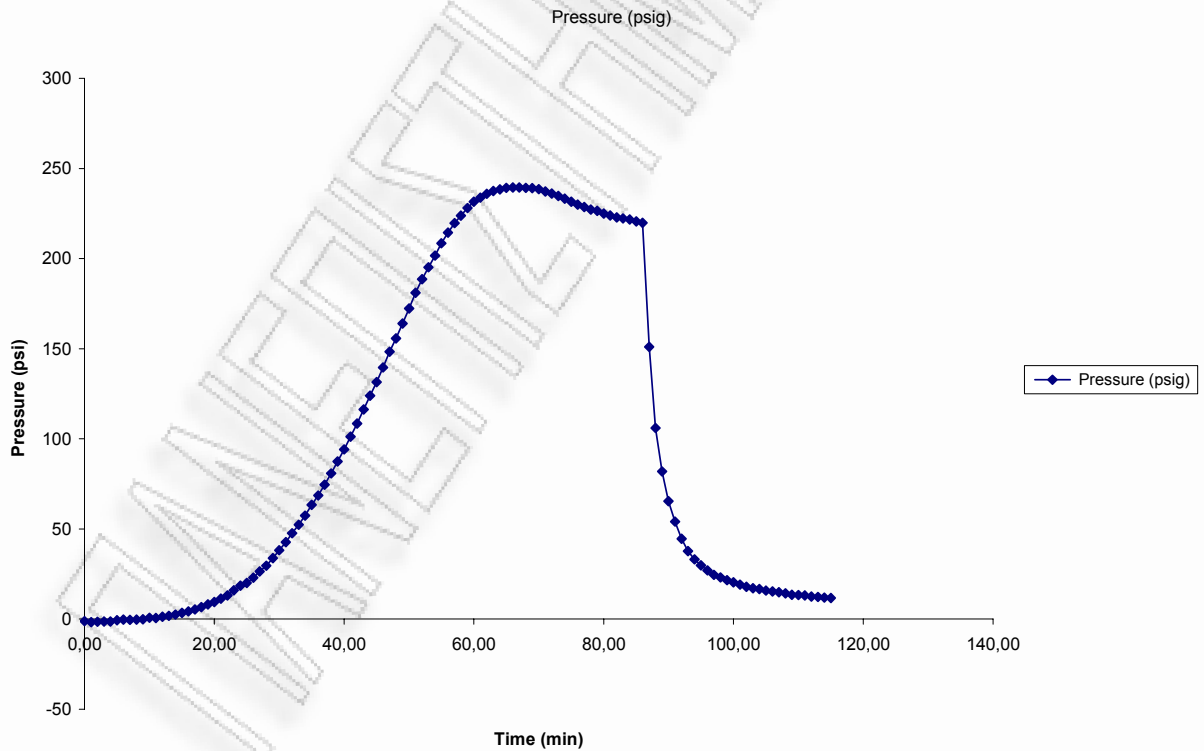
Σχήμα 6.36: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 200°C για 30min.

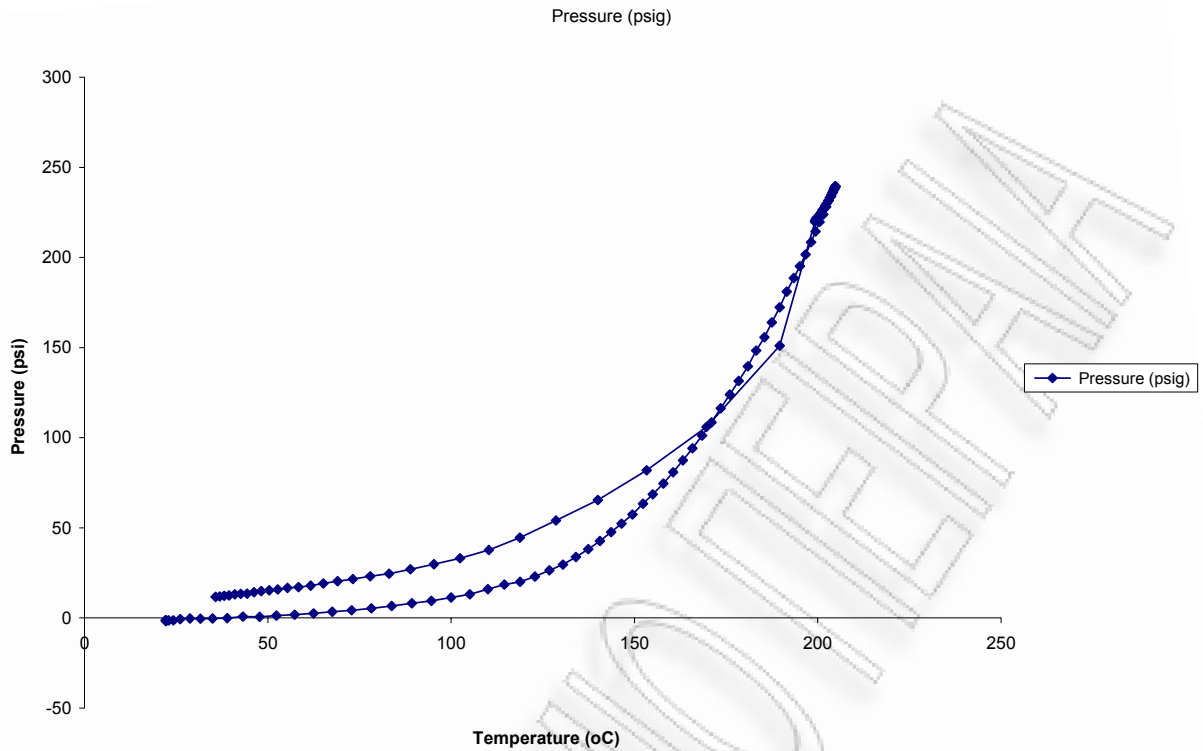
pH νερού (H₂O)				7,8
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		142,9		72,11
183,3028		132,1763		72,1%
ΚΑΨΑ : gr	39,1368			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,1798	1,043		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,1018	0,965	0,078	7,5%



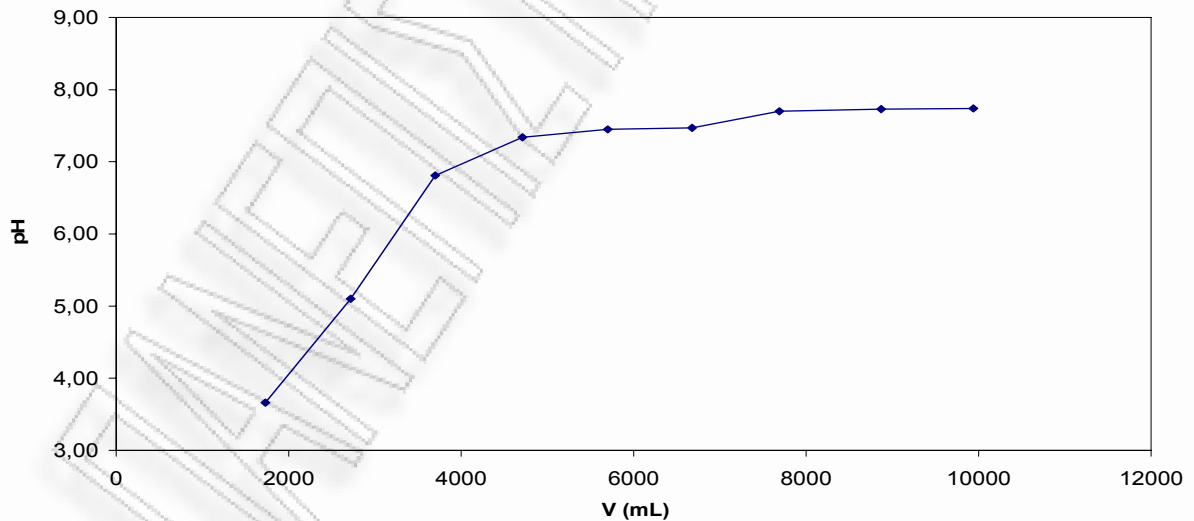
Σχήμα 6.37: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 30 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)



Σχήμα 6.38: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 30 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)



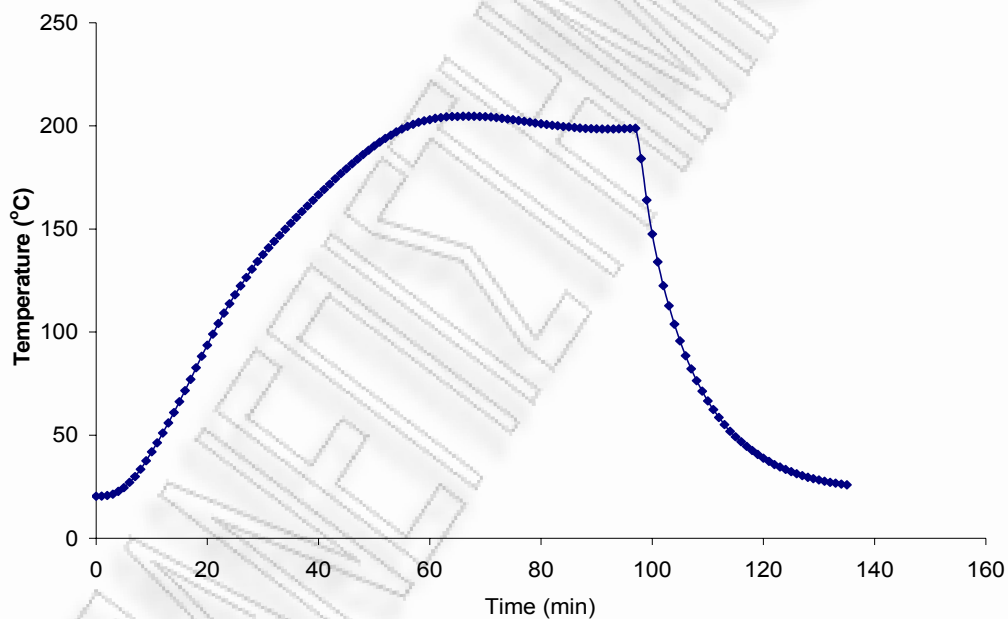
Σχήμα 6.39: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)



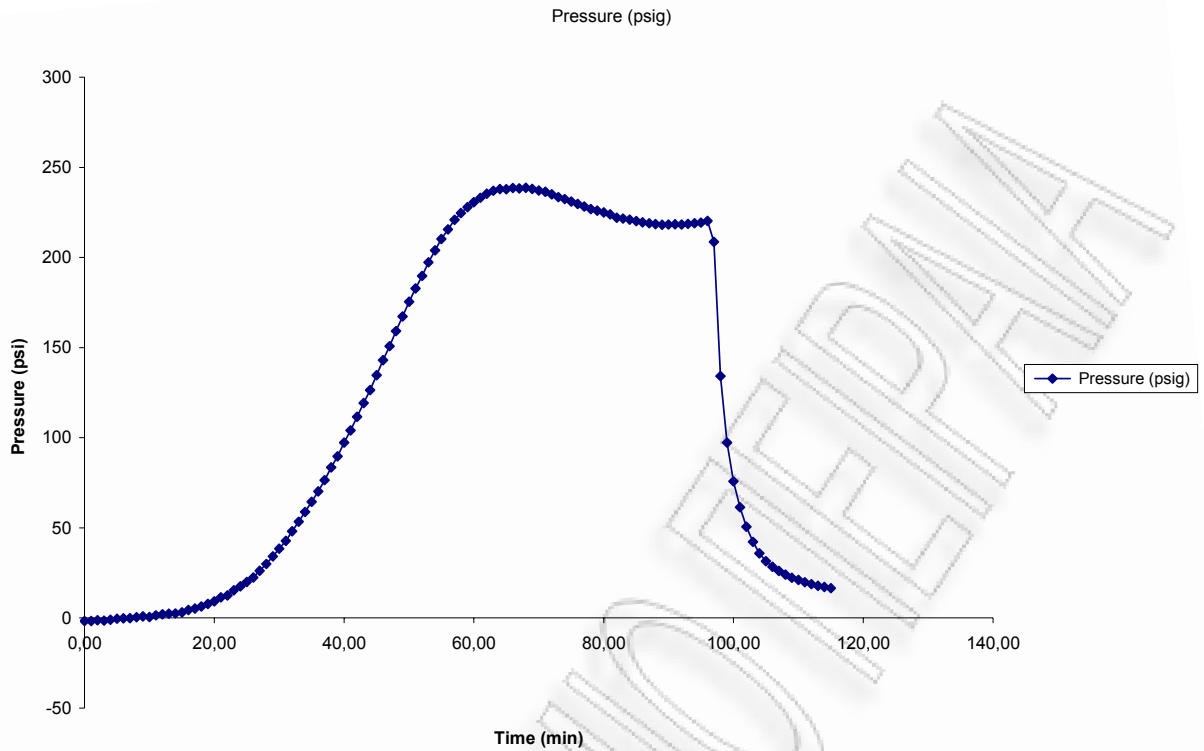
Σχήμα 6.40: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδιού πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 200°C για 40min.

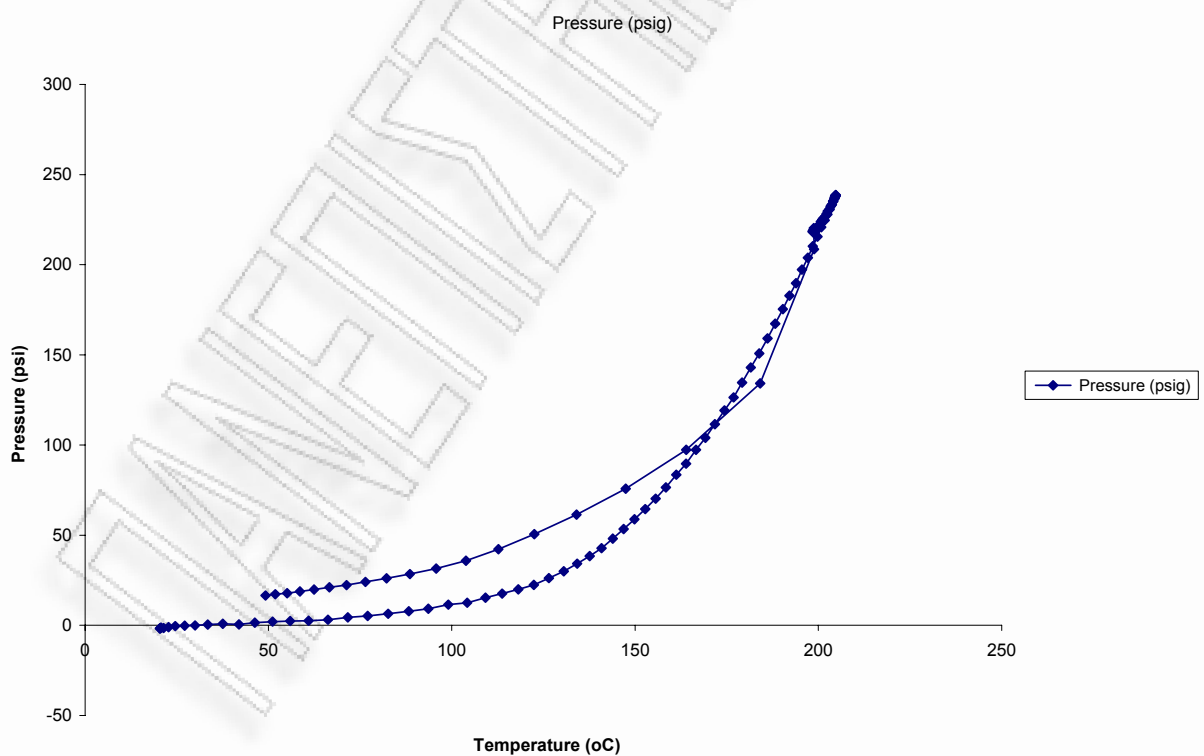
pH νερού (H₂O)				7,8
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		138,1		70,90
183,3028		129,9685		70,9%
ΚΑΨΑ : gr	39,3314			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3495	1,0181		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,2899	0,9585	0,0596	5,9%



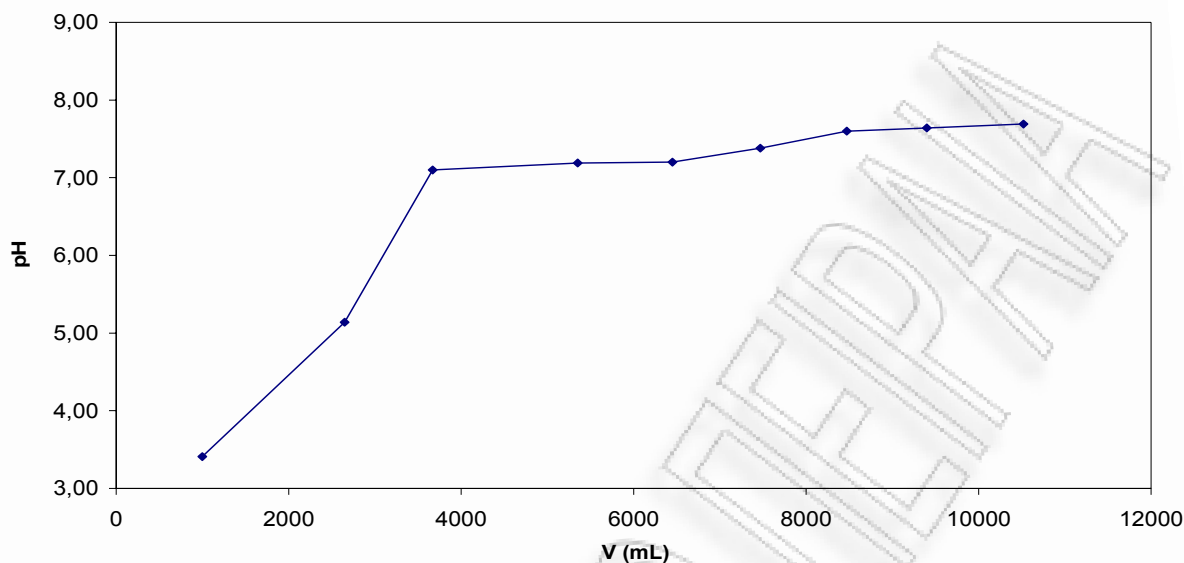
Σχήμα 6.41: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 40 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)



Σχήμα 6.42: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)



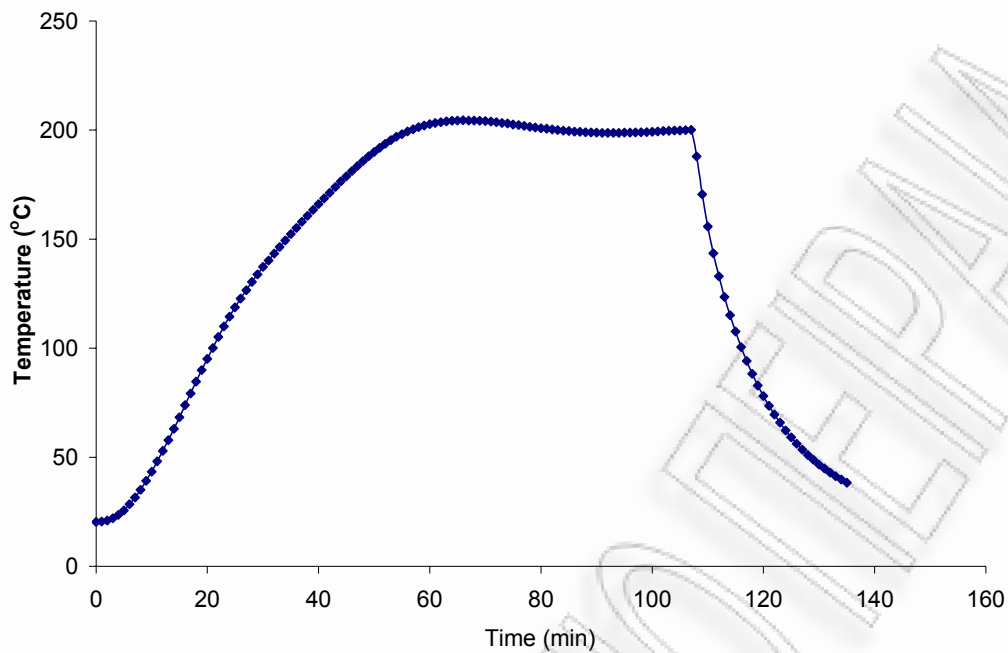
Σχήμα 6.43: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)



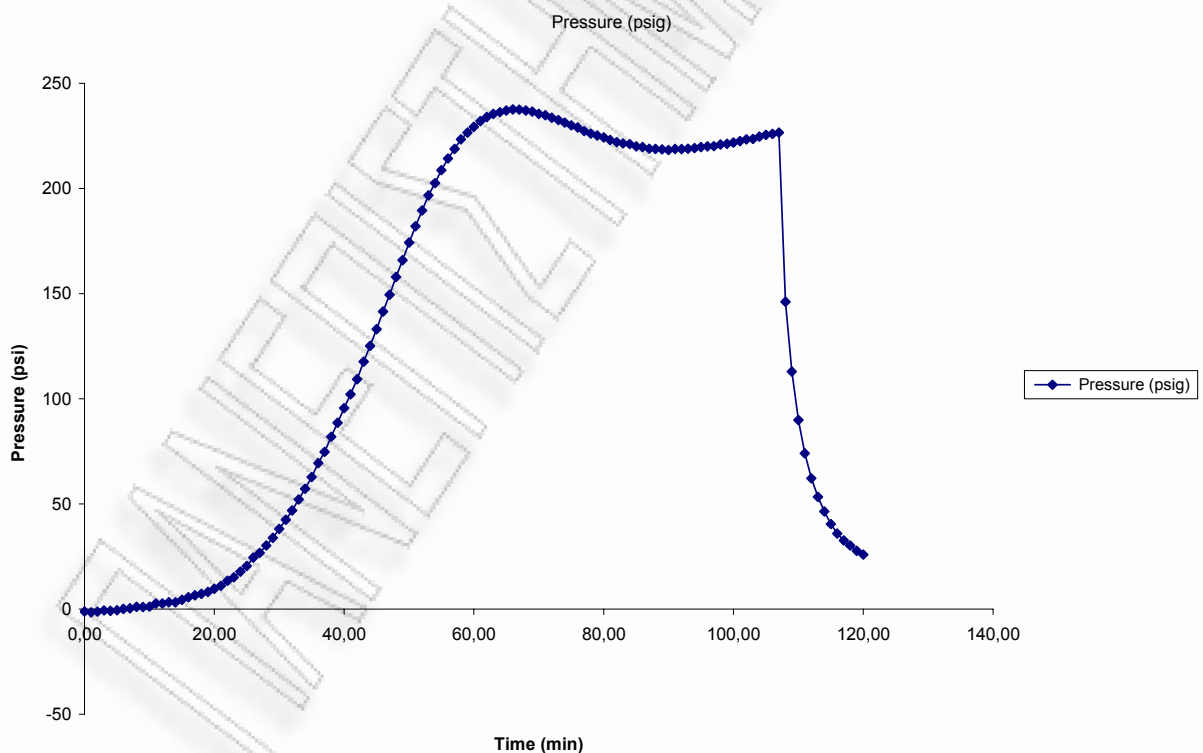
Σχήμα 6.44: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 200°C για 50min.

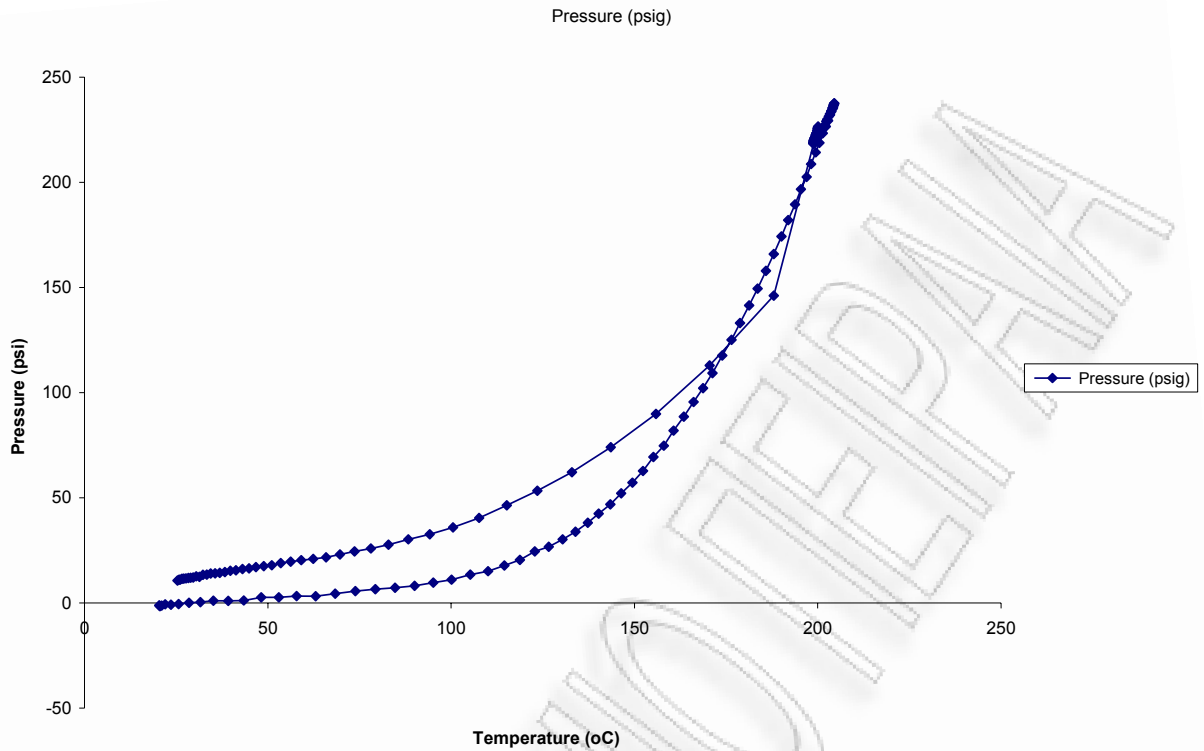
pH νερού (H₂O)				7,8
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		129,6		68,54
183,3028		125,6365		68,5%
ΚΑΨΑ : gr	39,3310			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3535	1,0225		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,3220	0,991	0,0315	3,1%



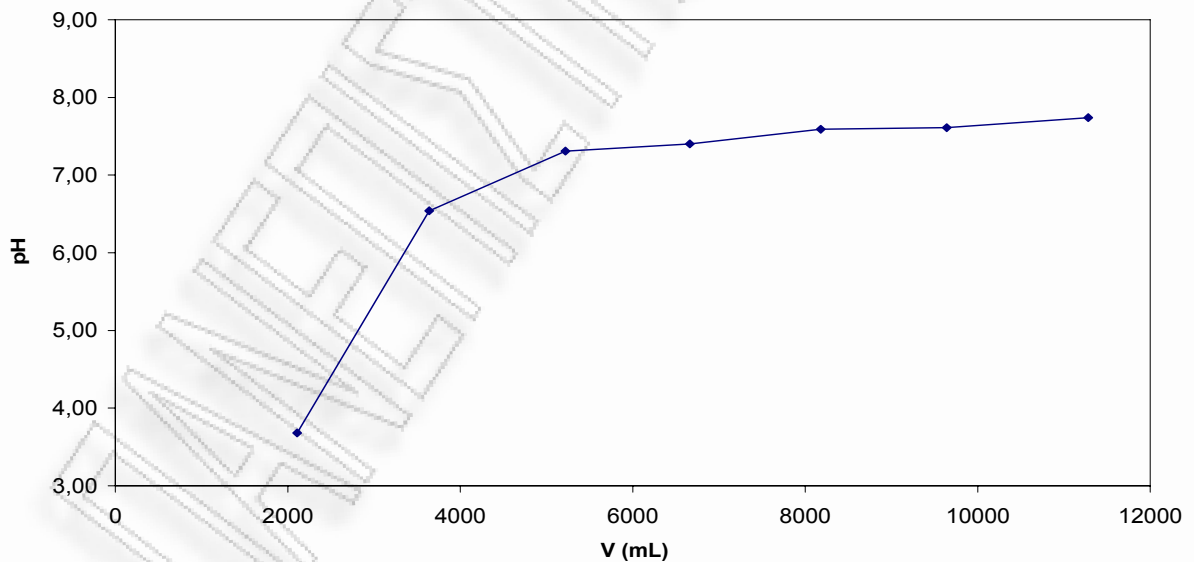
Σχήμα 6.45: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)



Σχήμα 6.46: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)



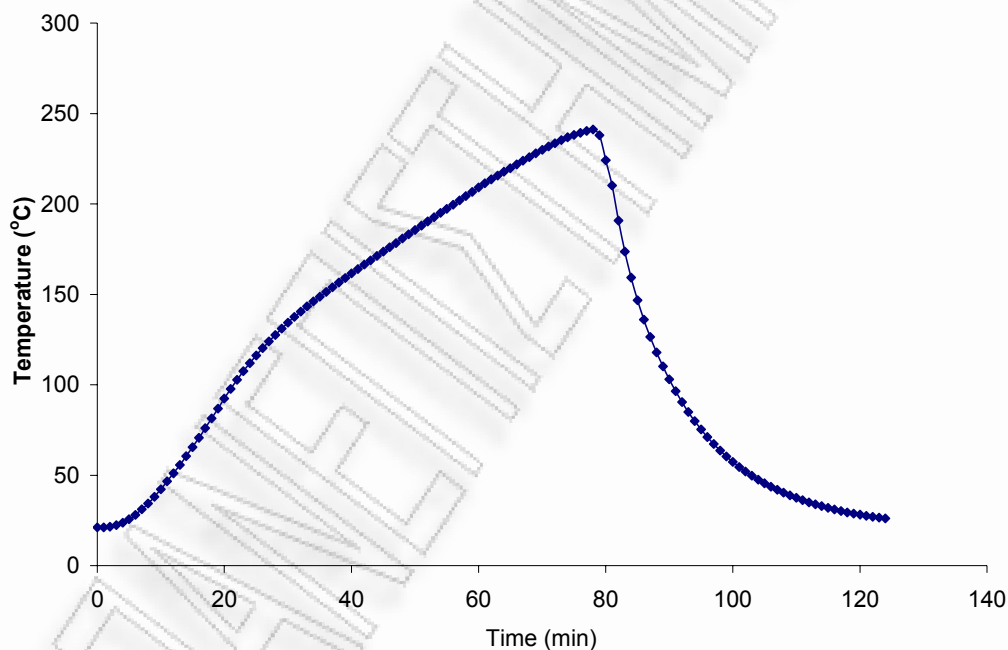
Σχήμα 6.47: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)



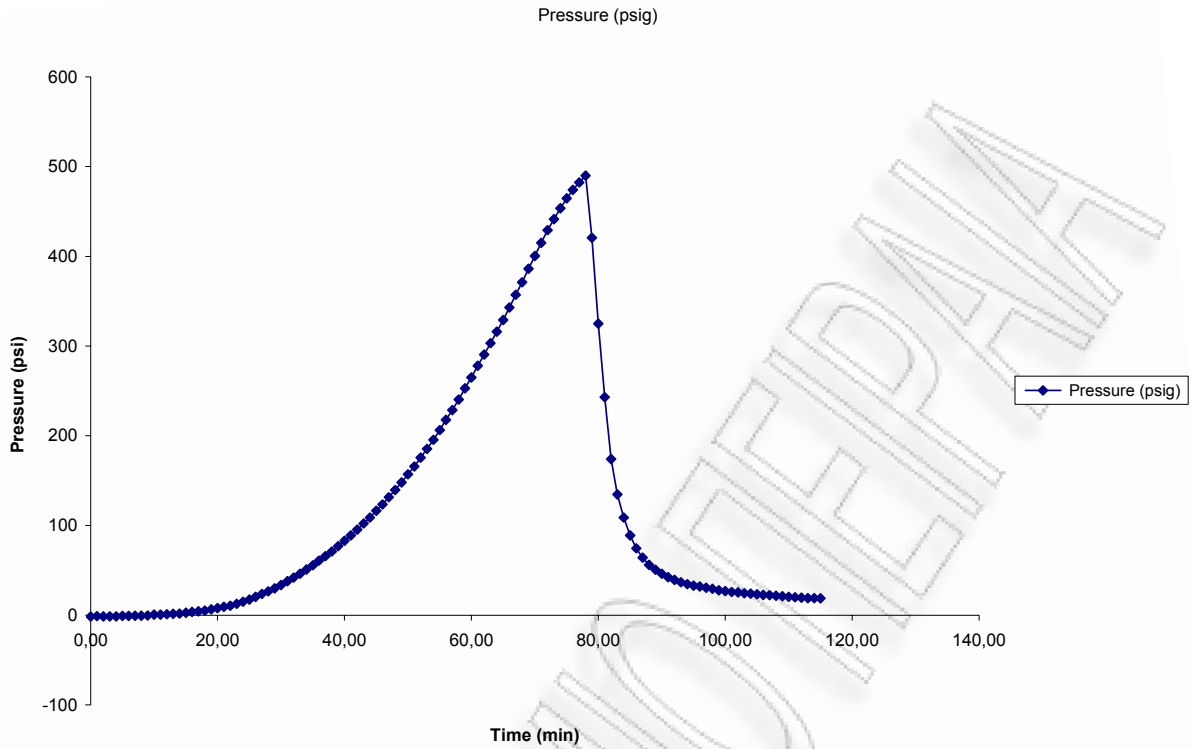
Σχήμα 6.48: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 57 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 240°C για 0min.

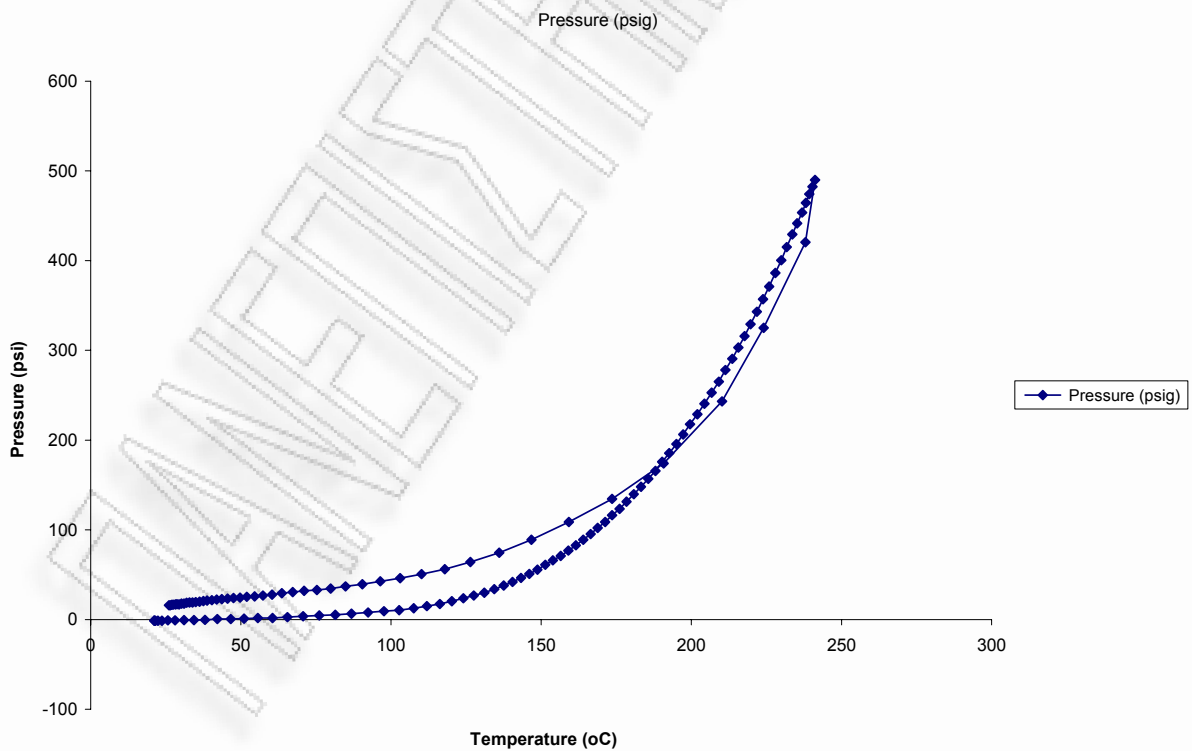
pH νερού (H₂O)				7,8
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		114,6		62,24
183,3028		114,0943		62,2%
ΚΑΨΑ : gr	38,3168			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3140	0,9972		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,3096	0,9928	0,0044	0,4%



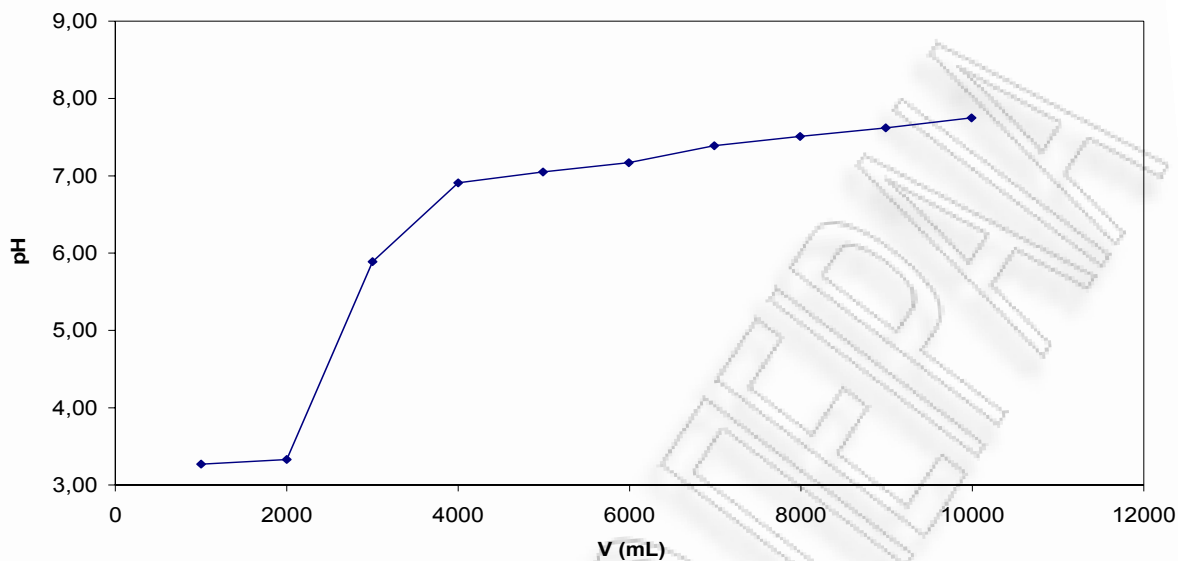
Σχήμα 6.49: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 77 min)



Σχήμα 6.50: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση προιονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 77 min)



Σχήμα 6.51: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση προιονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 77 min)

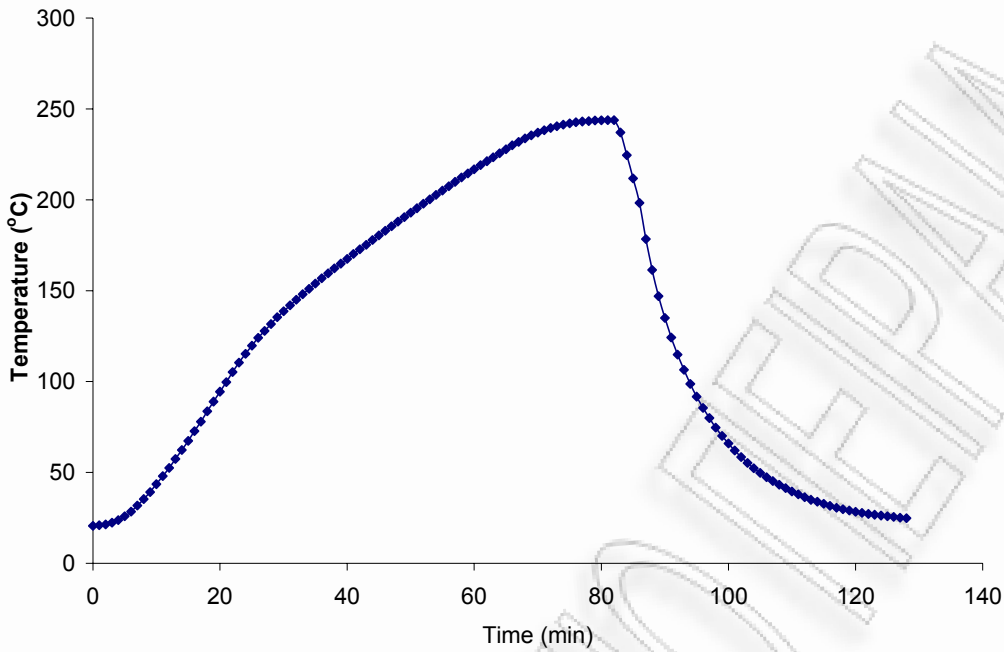


Σχήμα 6.52: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 77 min)

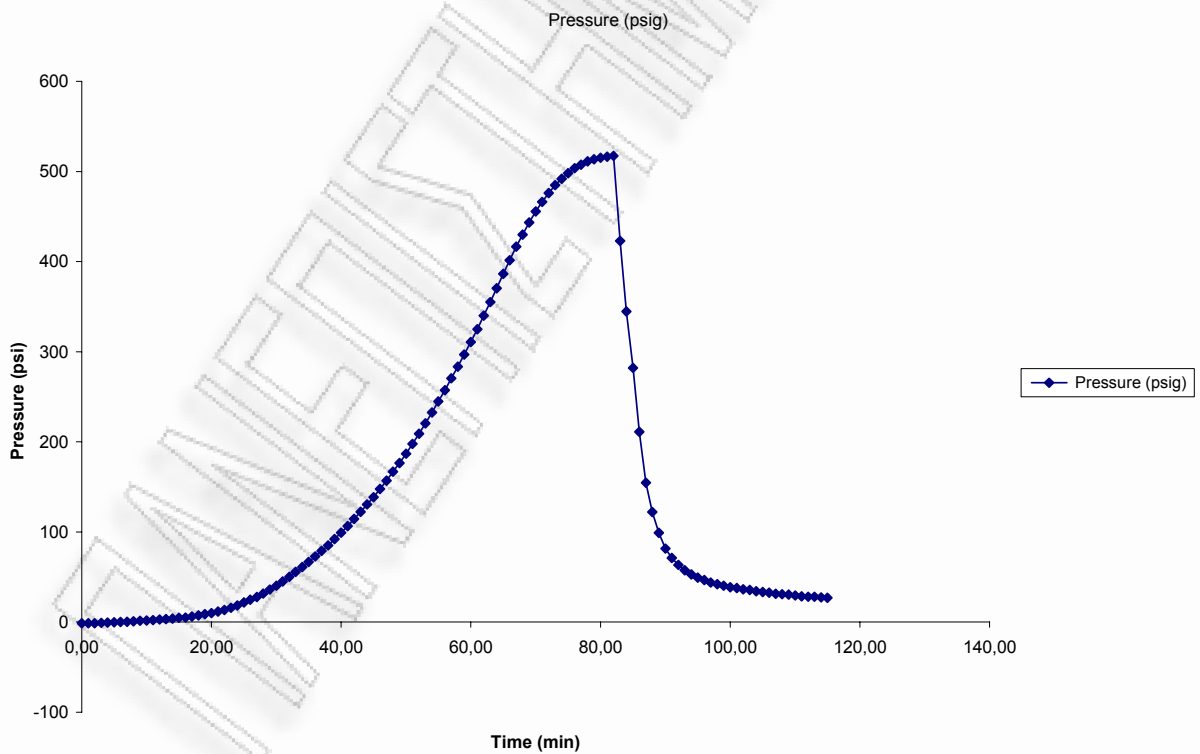
Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδιού πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 240°C για 10min.

Απόδοση

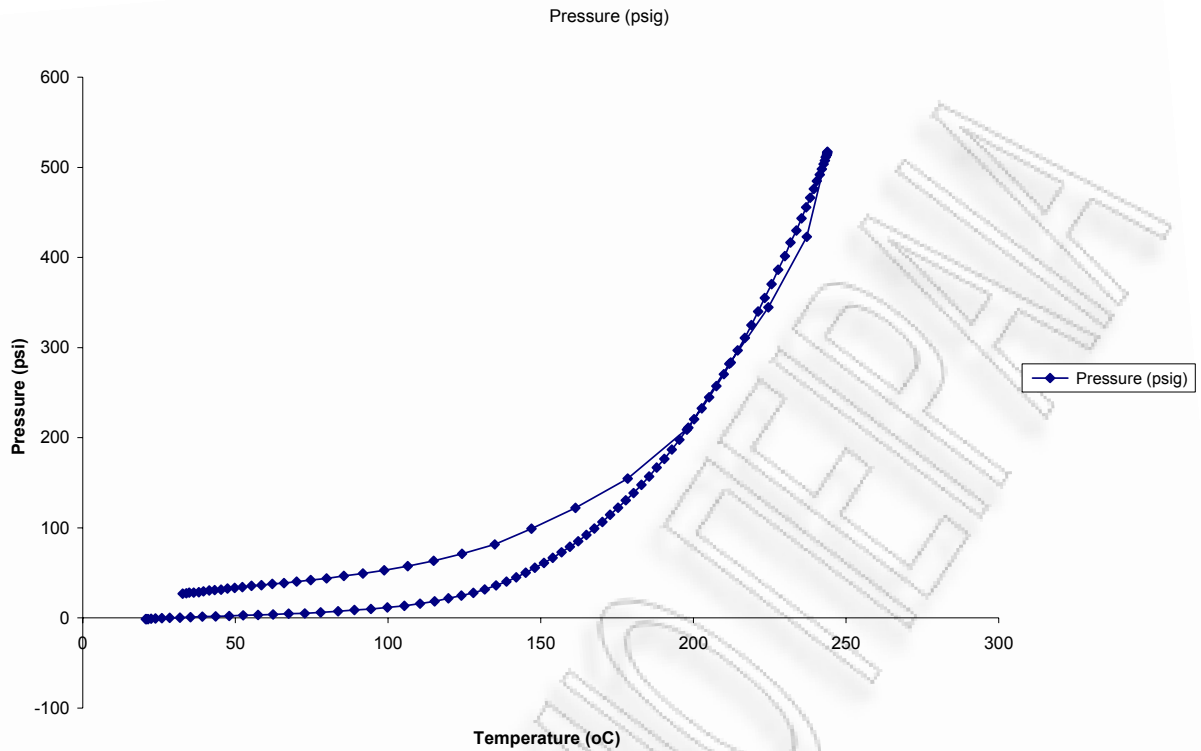
pH νερού (H₂O)				7,8
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		116,4		60,04
183,3028		110,0627		60,0%
ΚΑΨΑ : gr	38,3222			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3364	1,0142		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,2811	0,9589	0,0553	5,5%



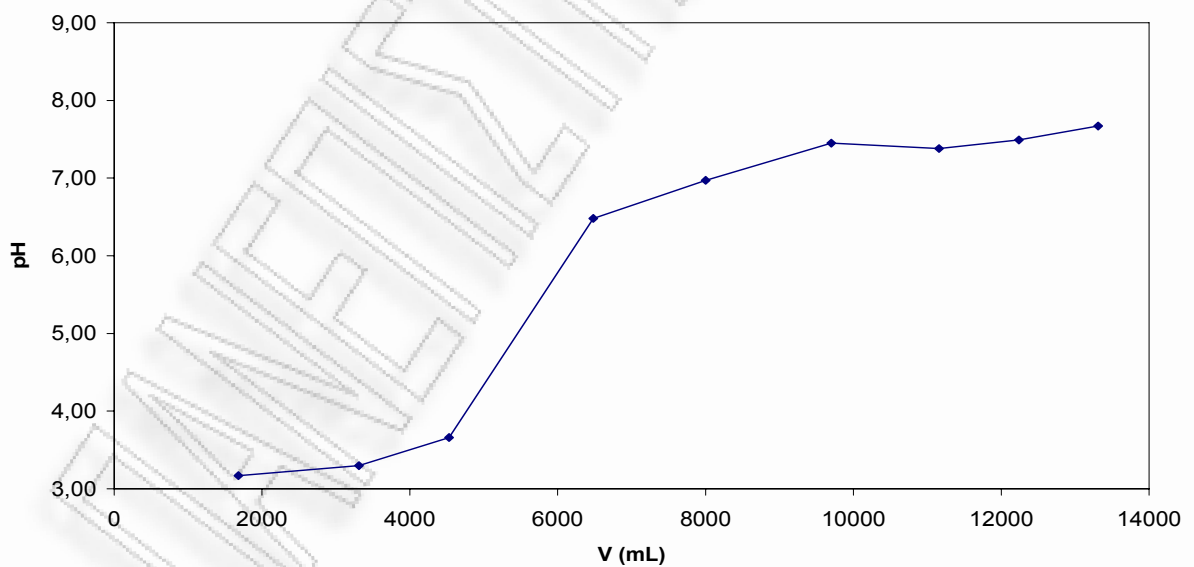
Σχήμα 6.53: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 73 min)



Σχήμα 6.54: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 73 min)



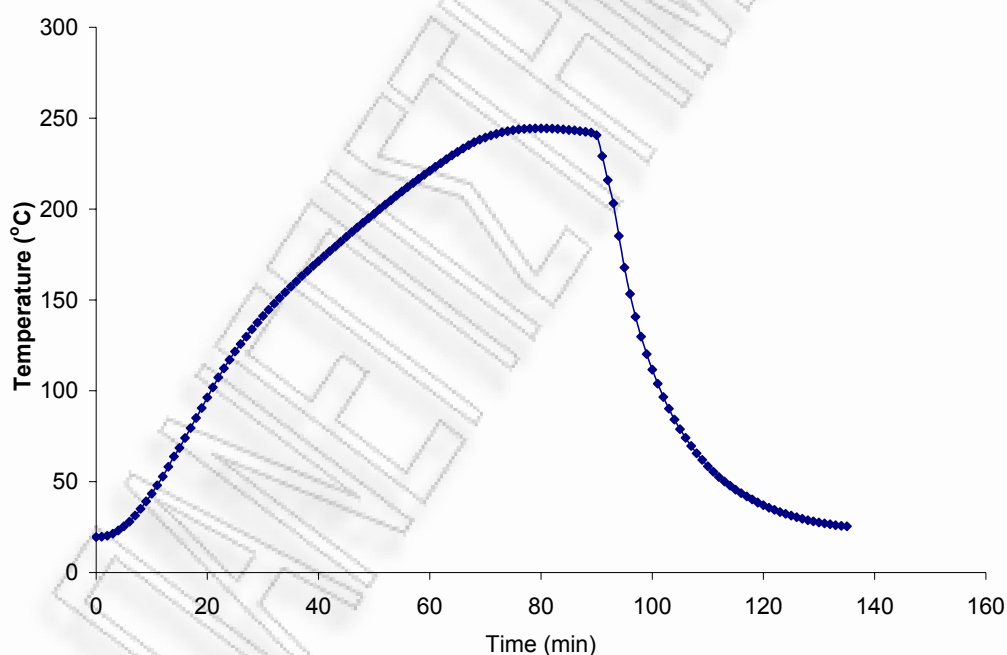
Σχήμα 6.55: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



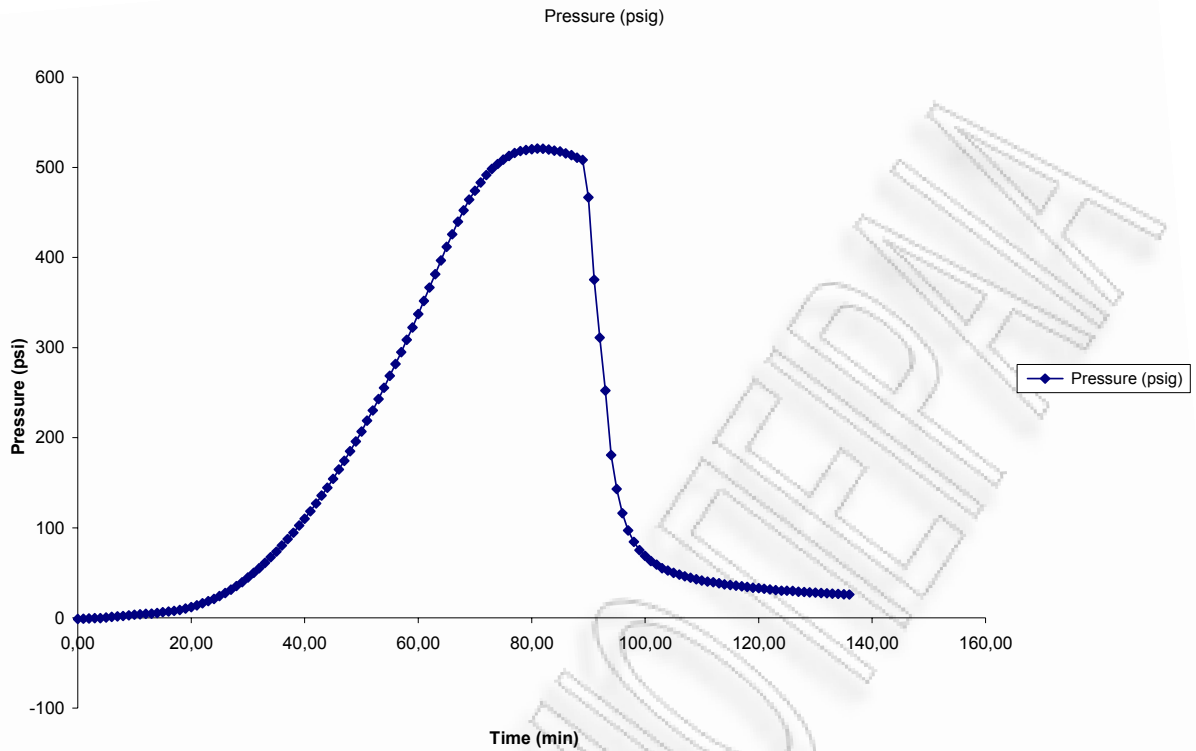
Σχήμα 6.56: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 73 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδιού πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 240°C για 20min.

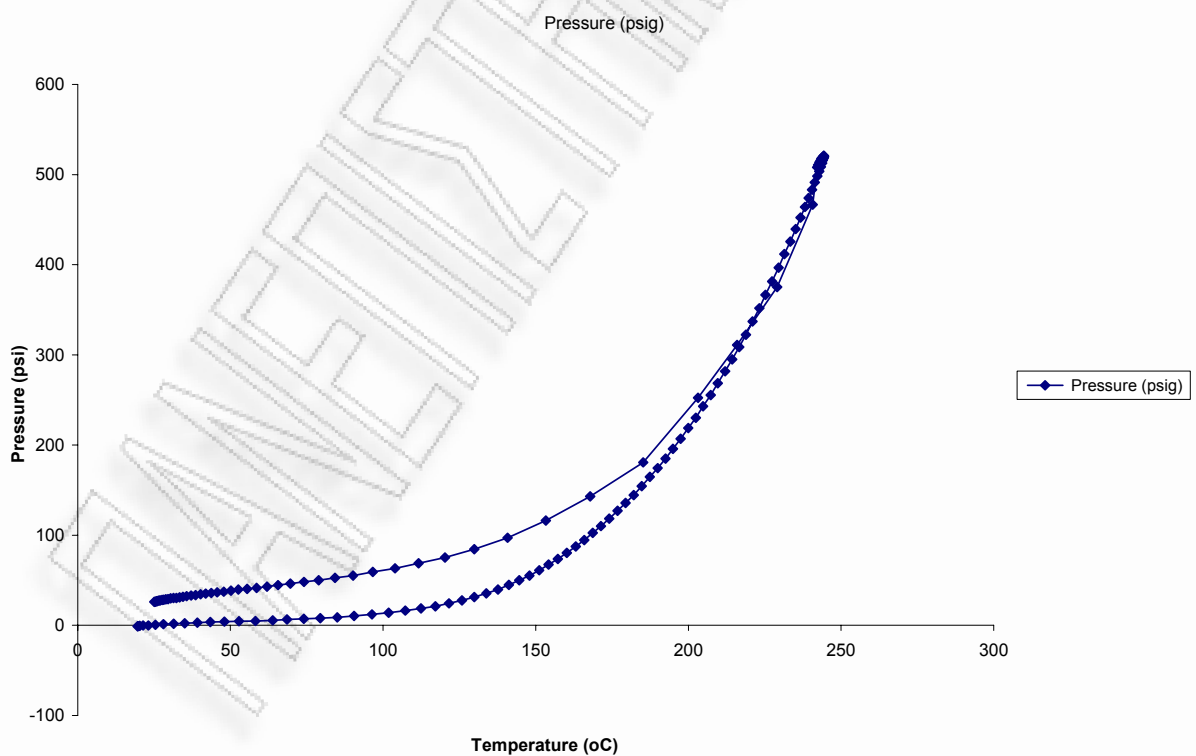
pH νερού (H₂O)				7,8
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		108,1		56,32
183,3028		103,2331		56,3%
ΚΑΨΑ : gr	38,4752			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,4777	1,0025		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,4323	0,9571	0,0454	4,5%



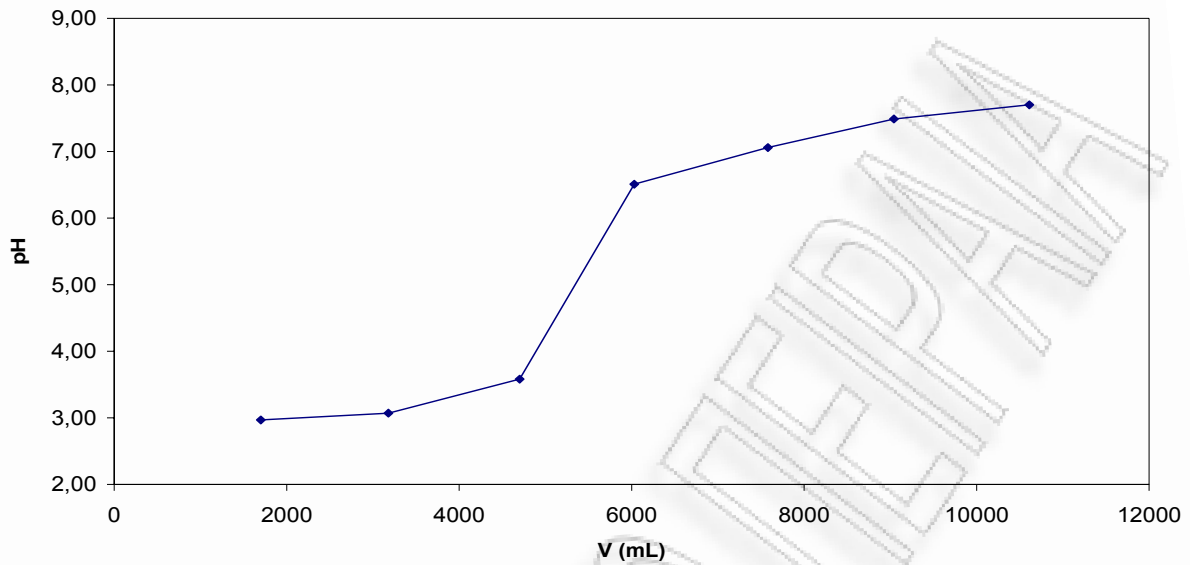
Σχήμα 6.57: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 71 min)



Σχήμα 6.58: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 71 min)



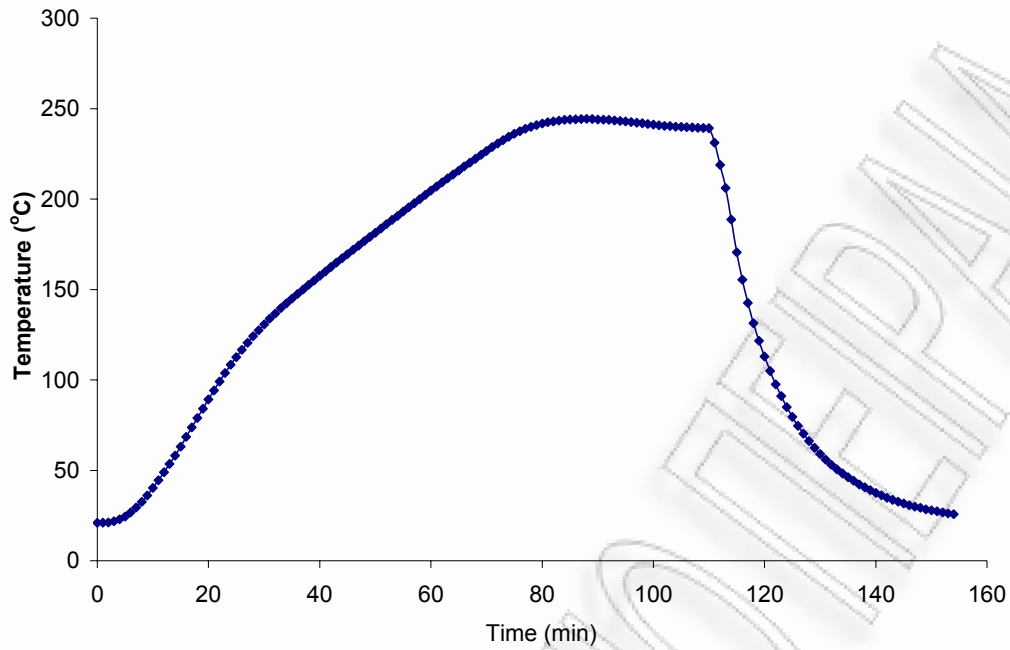
Σχήμα 6.59: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



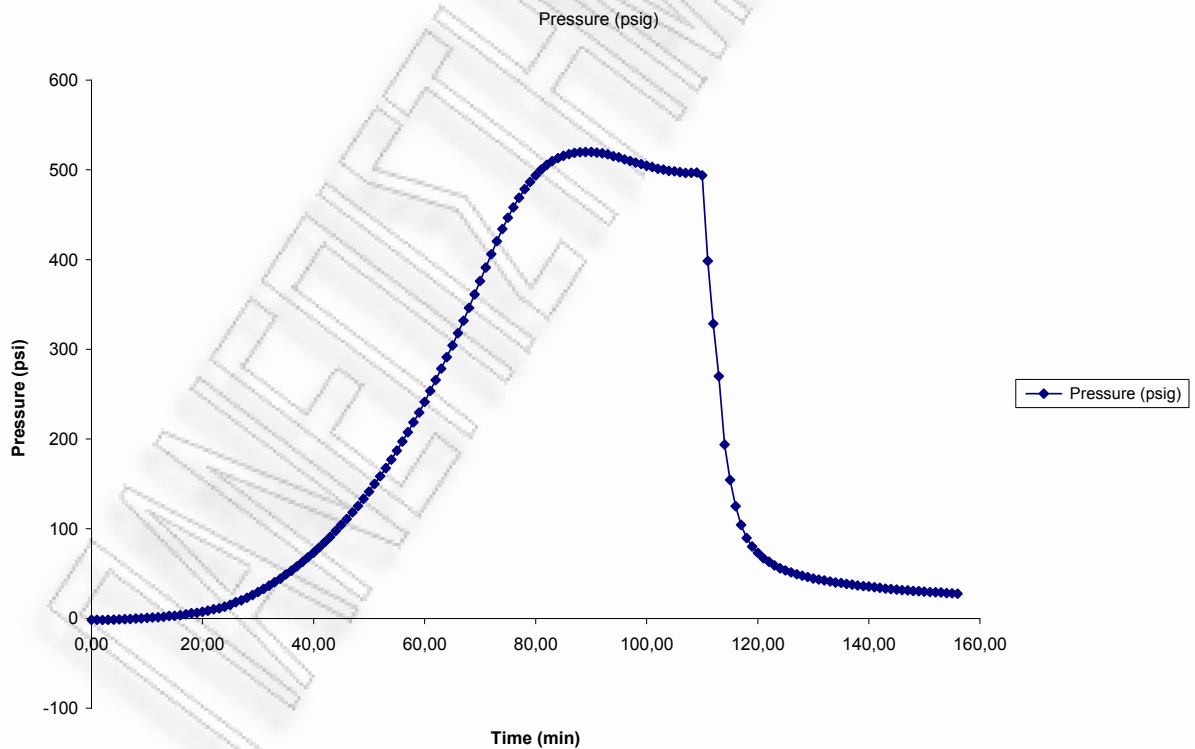
Σχήμα 6.60: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 71 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 240°C για 30min.

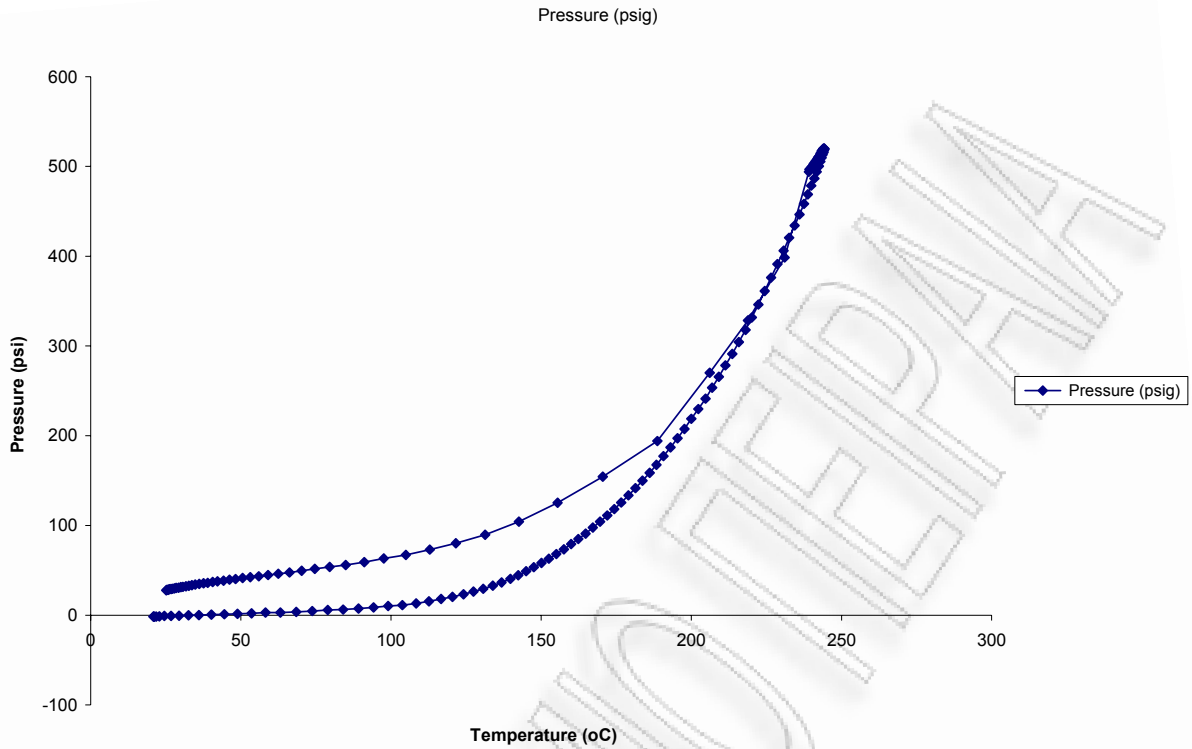
pH νερού (H₂O)				7,8
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		102,8		54,70
183,3028		100,2617		54,7%
ΚΑΨΑ : gr	38,3271			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3558	1,0287		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,3304	1,0033	0,0254	2,5%



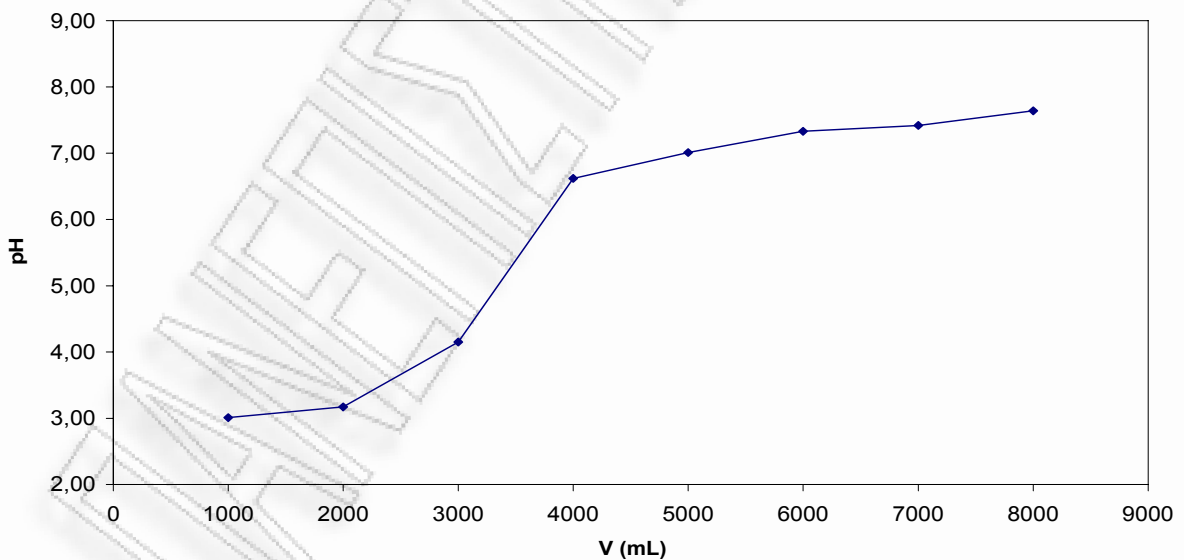
Σχήμα 6.61: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30 min, χρόνος προθέρμανσης 78 min)



Σχήμα 6.62: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, χρόνος προθέρμανσης 78 min)



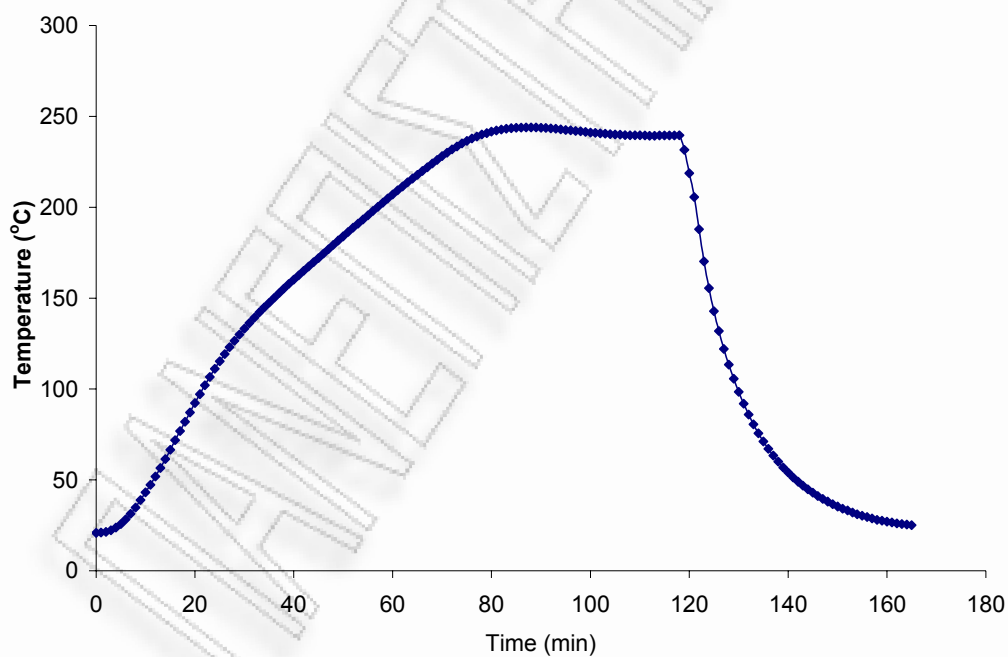
Σχήμα 6.63: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30 min, χρόνος προθέρμανσης 78 min)



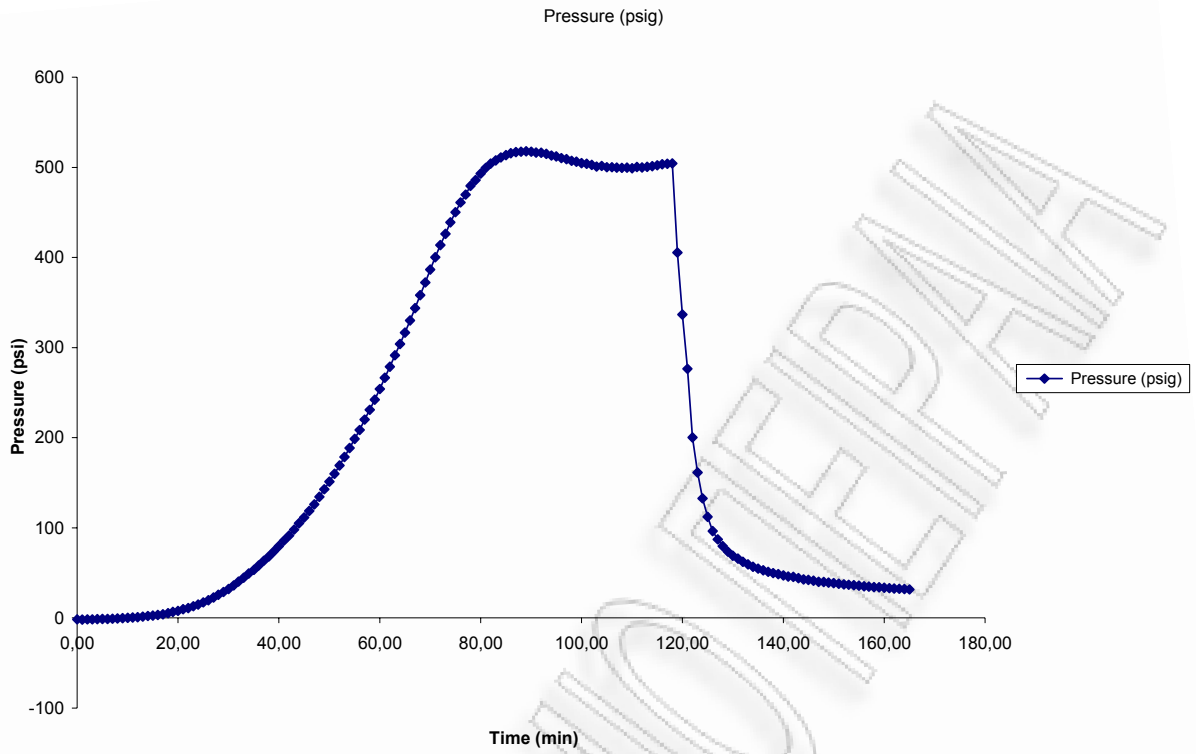
Σχήμα 6.64: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30 min, χρόνος προθέρμανσης 78 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 240°C για 40min.

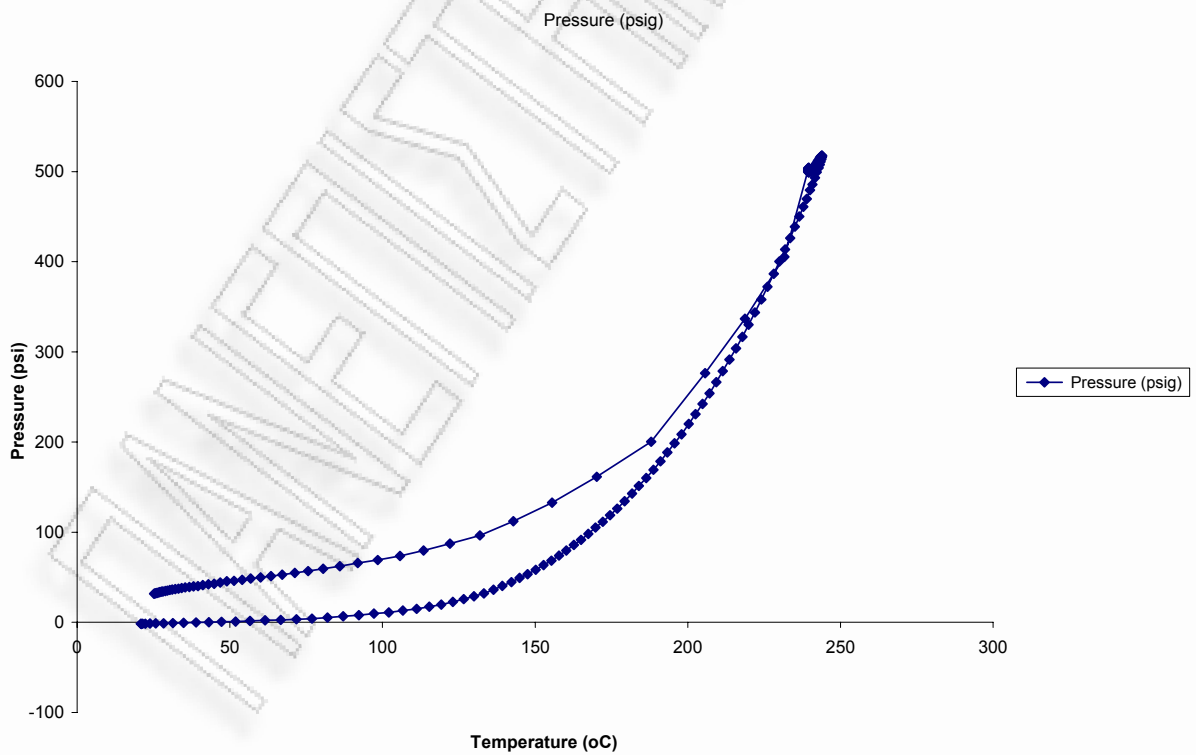
pH νερού (H₂O)				7,8
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		97,7		50,90
183,3028		93,2995		50,9%
ΚΑΨΑ : gr	39,5206			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,5728	1,0522		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,5251	1,0045	0,0477	4,5%



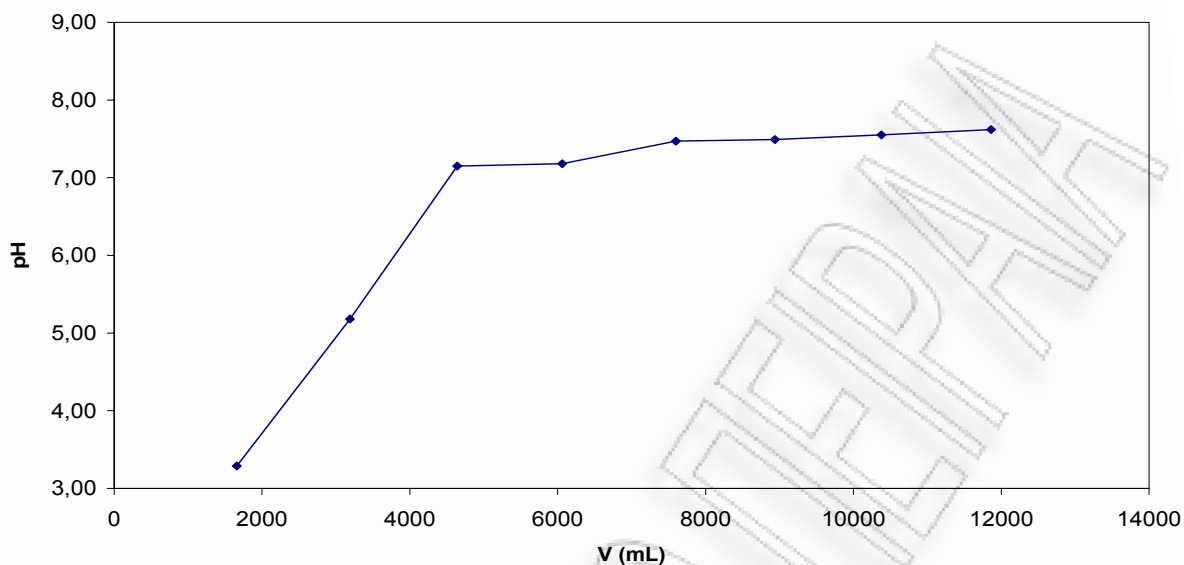
Σχήμα 6.65: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40min, χρόνος προθέρμανσης 78 min)



Σχήμα 6.66: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 40 min, χρόνος προθέρμανσης 78 min)



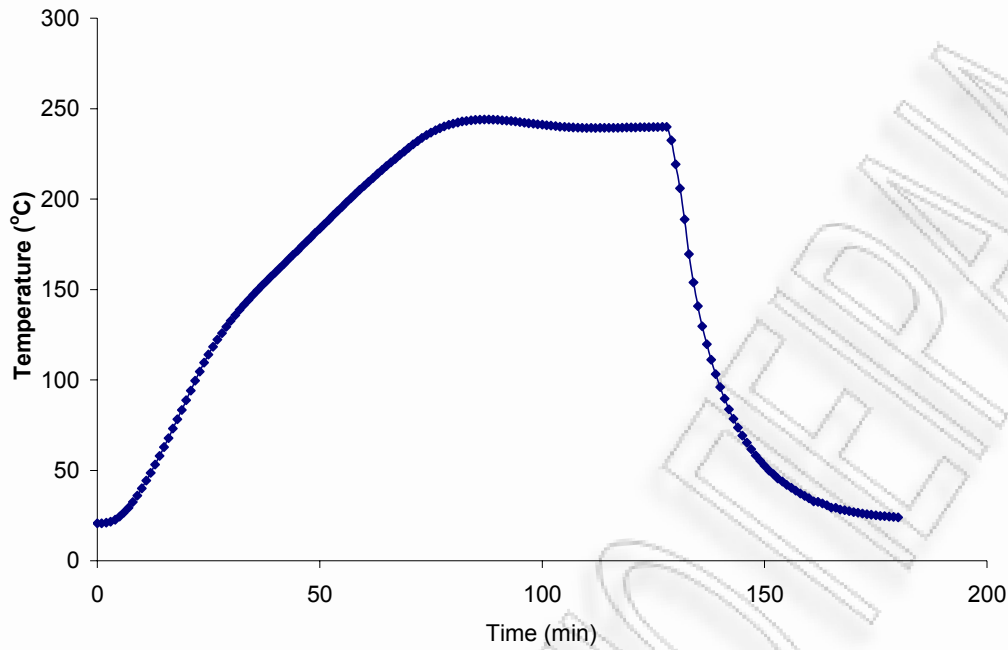
Σχήμα 6.67: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 40 min, χρόνος προθέρμανσης 78 min)



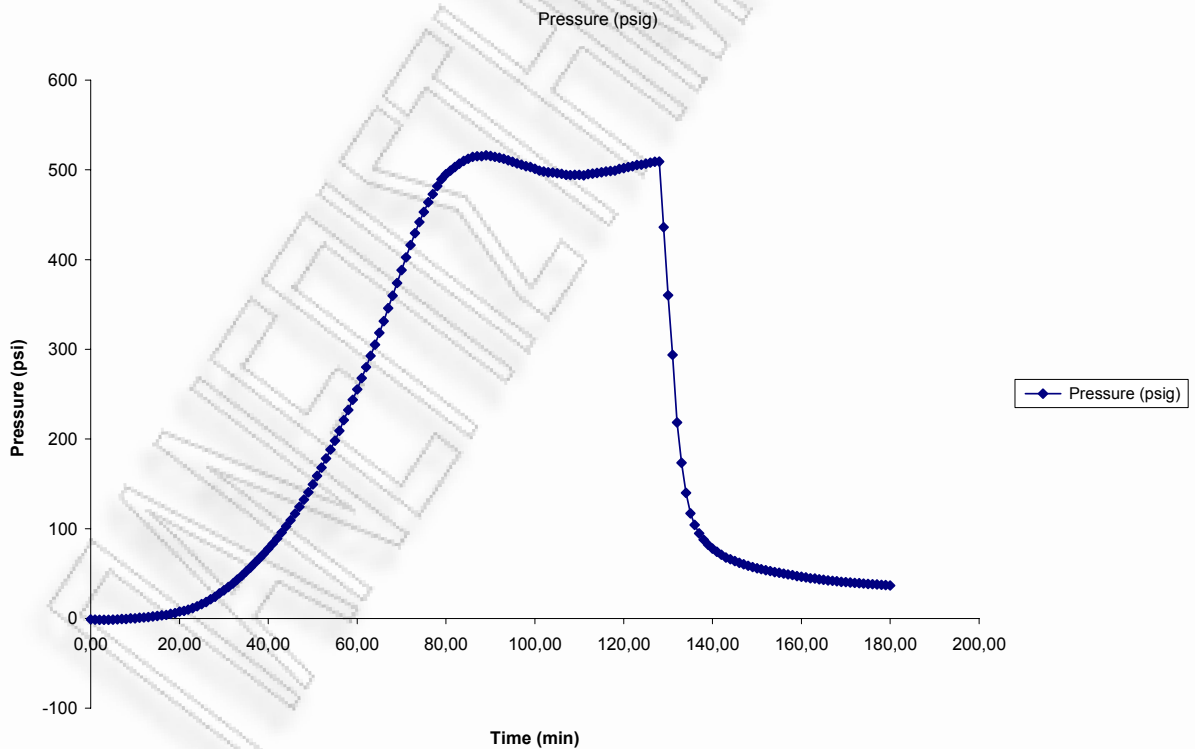
Σχήμα 6.68: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδίου πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 min, χρόνος προθέρμανσης 78 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου πεύκου με αυτοϋδρόλυση στους 240°C για 50min.

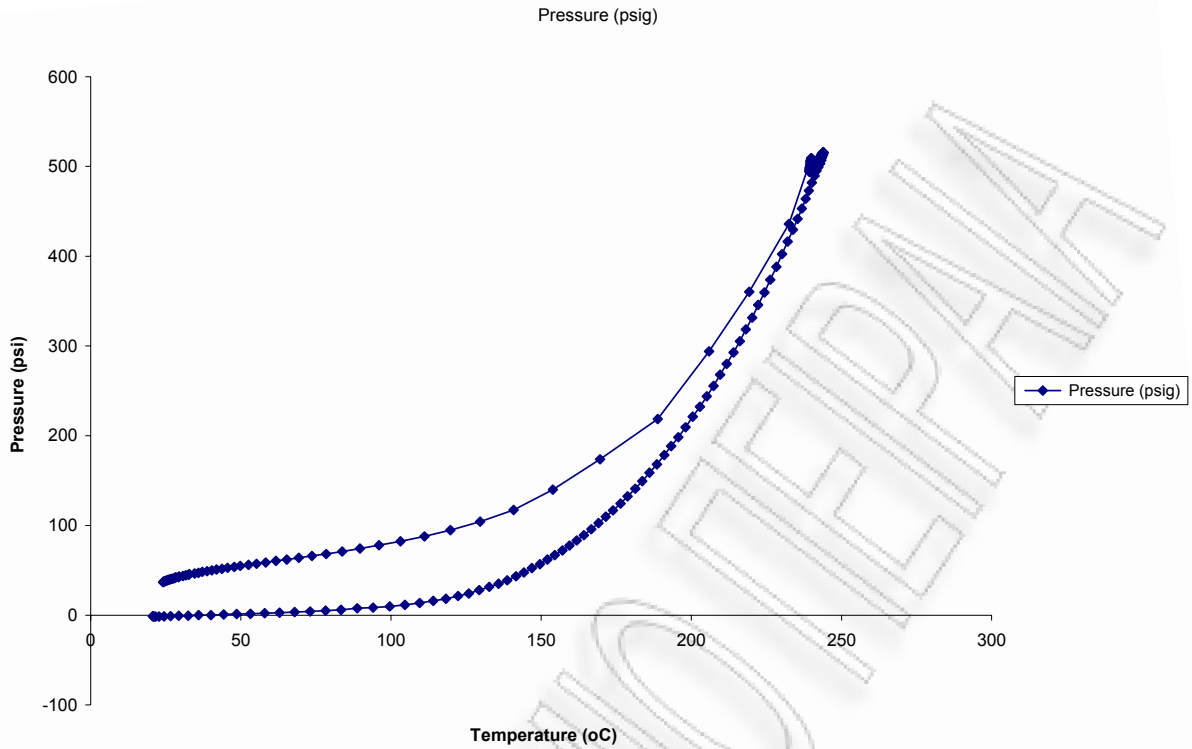
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		91,0		49,61
183,3028		90,9395		49,6%
ΚΑΨΑ : gr	39,3319			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3853	1,0534		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,3846	1,0527	0,0007	0,1%



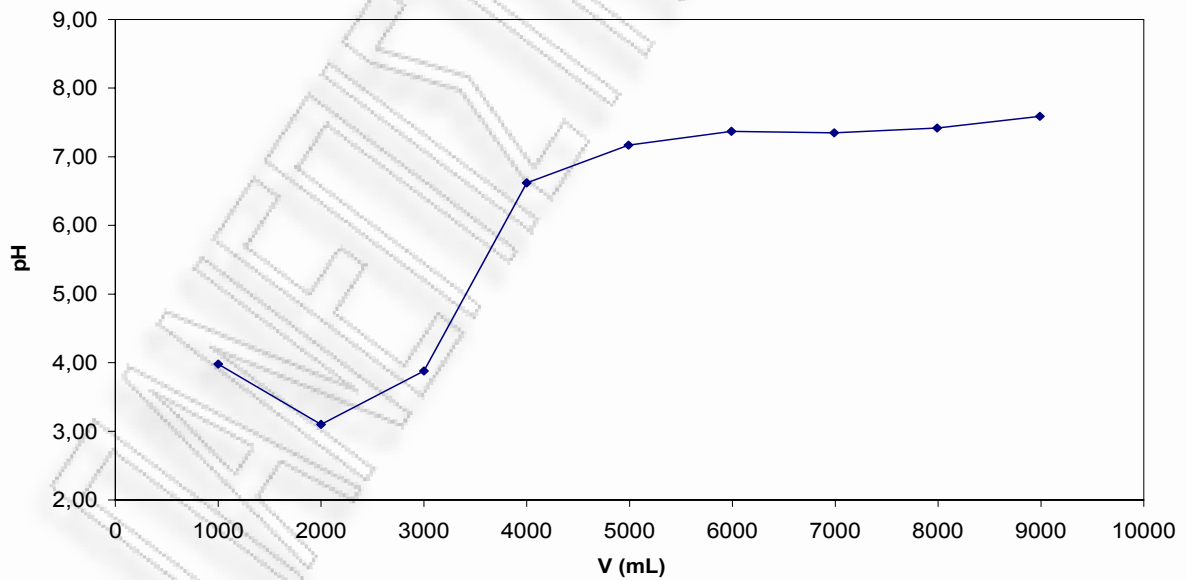
Σχήμα 6.69: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 78 min)



Σχήμα 6.70: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 78 min)



Σχήμα 6.71: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 78 min)

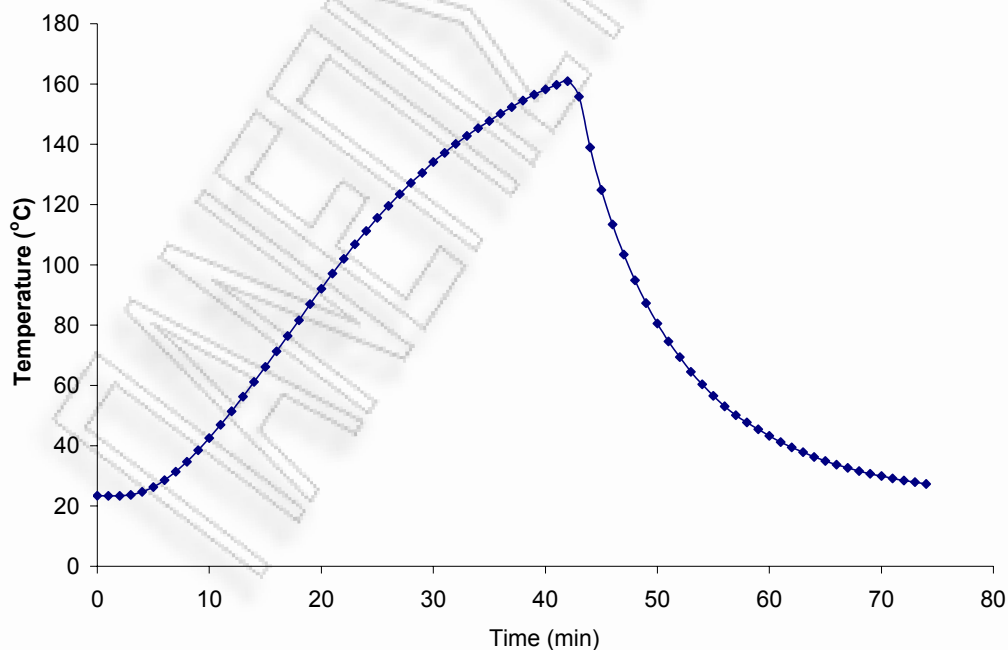


Σχήμα 6.72: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 78 min)

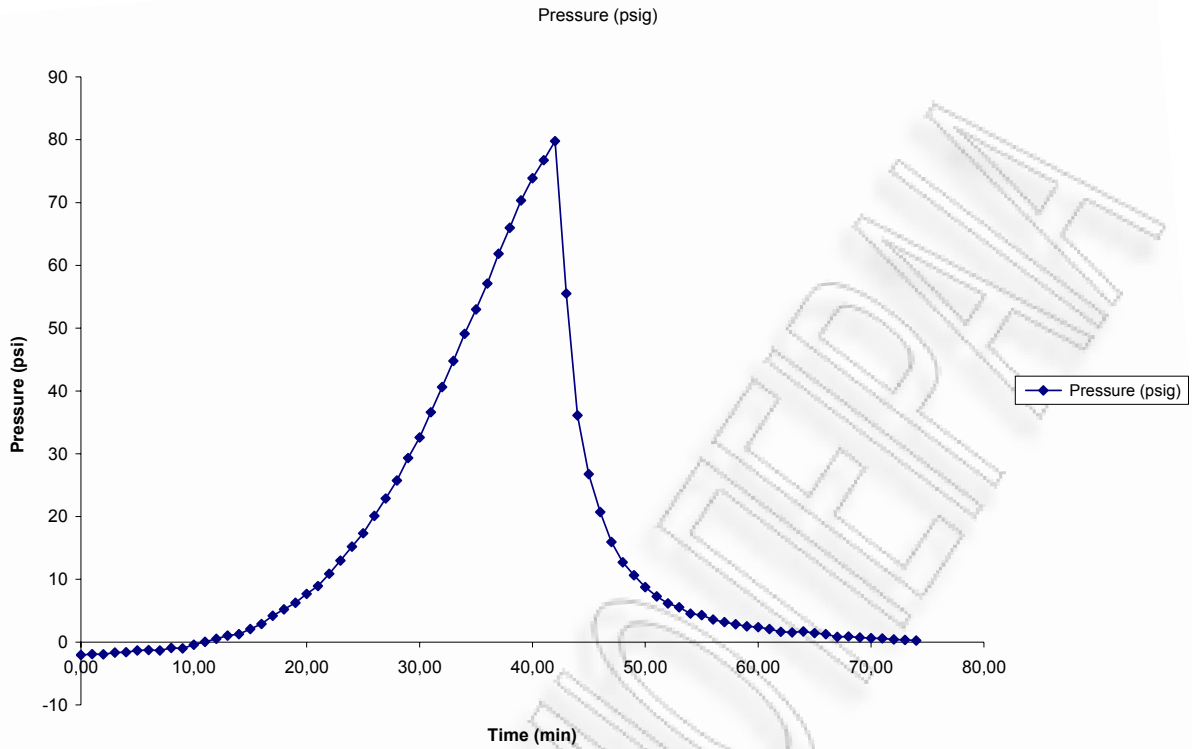
6.1.2. Αποτελέσματα προκατεργασίας οξιάς με αυτοϋδρόλυση

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδιού οξιάς με αυτοϋδρόλυση στους 160°C για 0min.

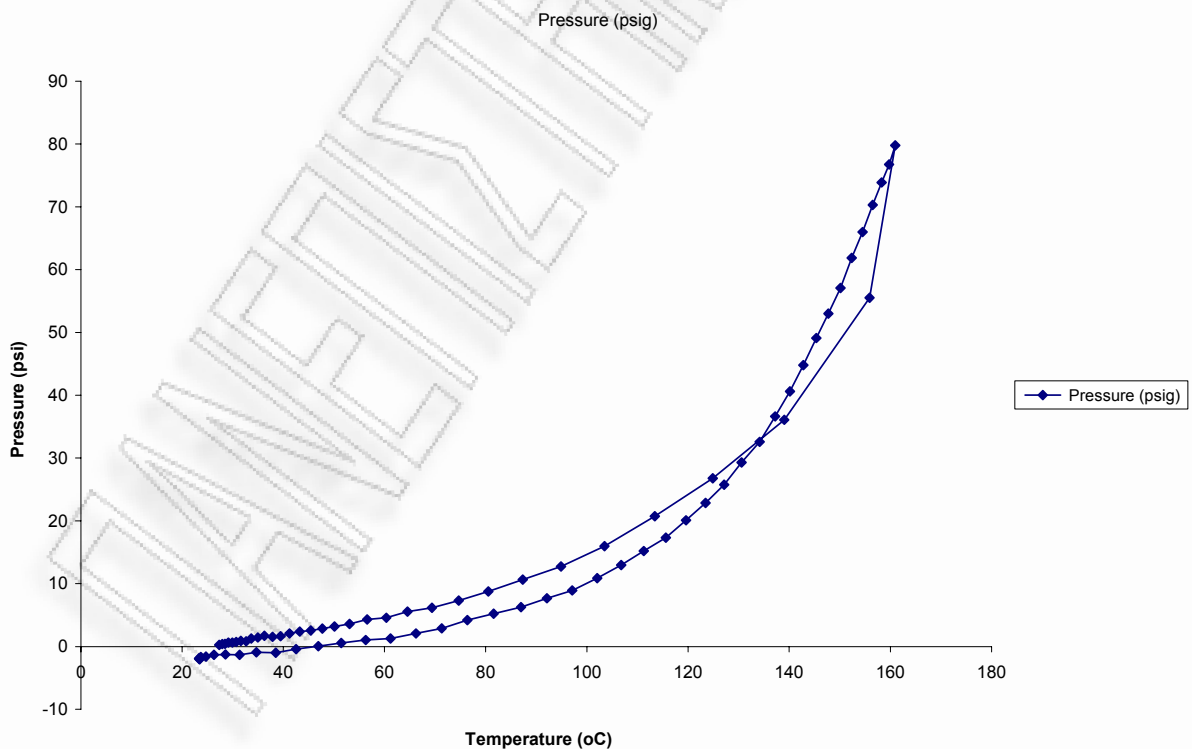
pH νερού (H ₂ O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		189,1		95,34
184,1253		175,5531		95,3%
ΚΑΨΑ : gr	39,3353			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3613	1,026		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,2880	0,9527	0,0733	7,1%
ΚΑΨΑ : gr	37,5334			
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	38,5695	1,0361		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ1)
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	38,483	0,9496	0,0865	8,3%



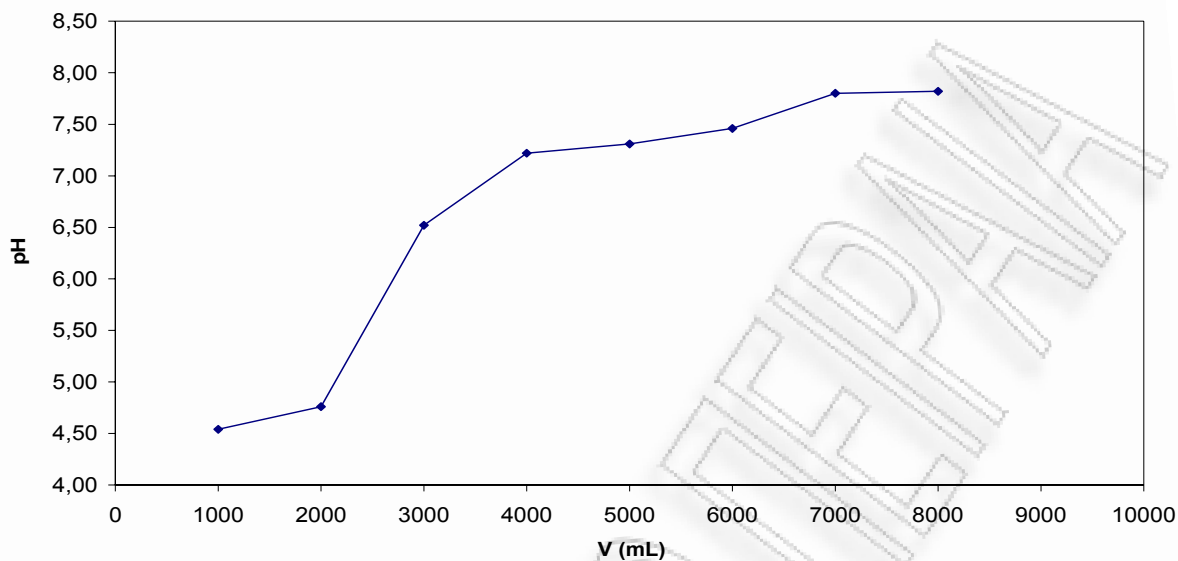
Σχήμα 6.73: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 41 min)



Σχήμα 6.74: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 41 min)



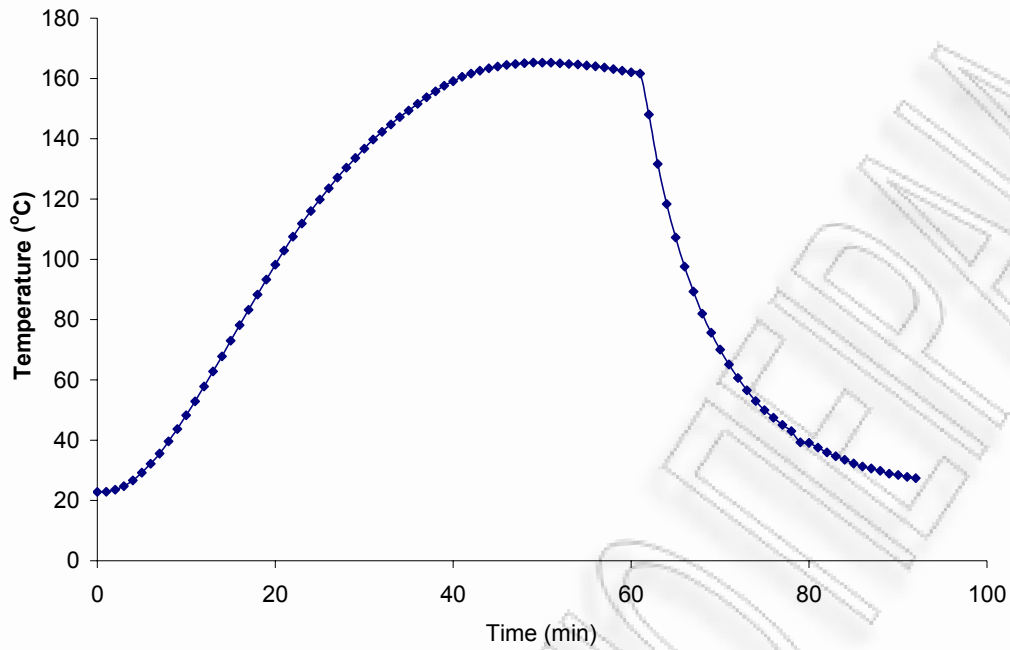
Σχήμα 6.75: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 41 min)



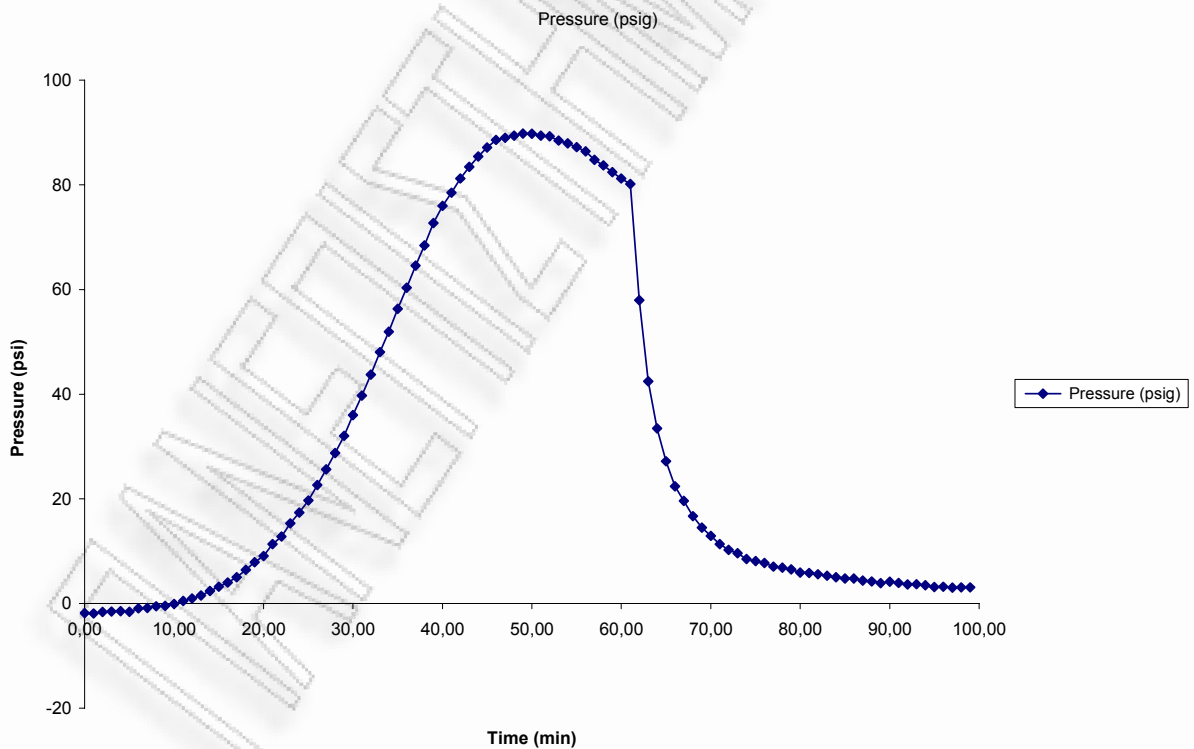
Σχήμα 6.76: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδίου οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 41 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου οξιάς με αυτοϋδρόλυση στους 160°C για 20min.

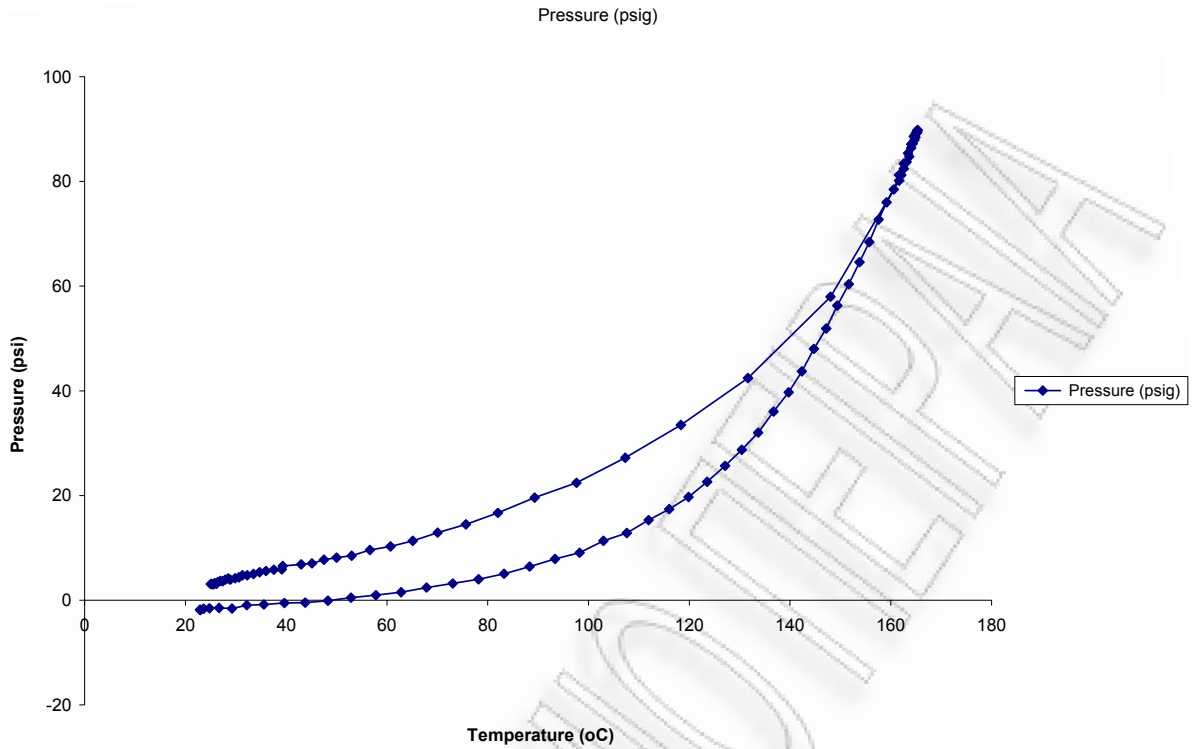
pH νερού (H ₂ O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		165,6		82,81
184,1253		152,4804		82,8%
ΚΑΨΑ : gr	38,3179			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3723	1,0544		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,2890	0,9711	0,0833	7,9%



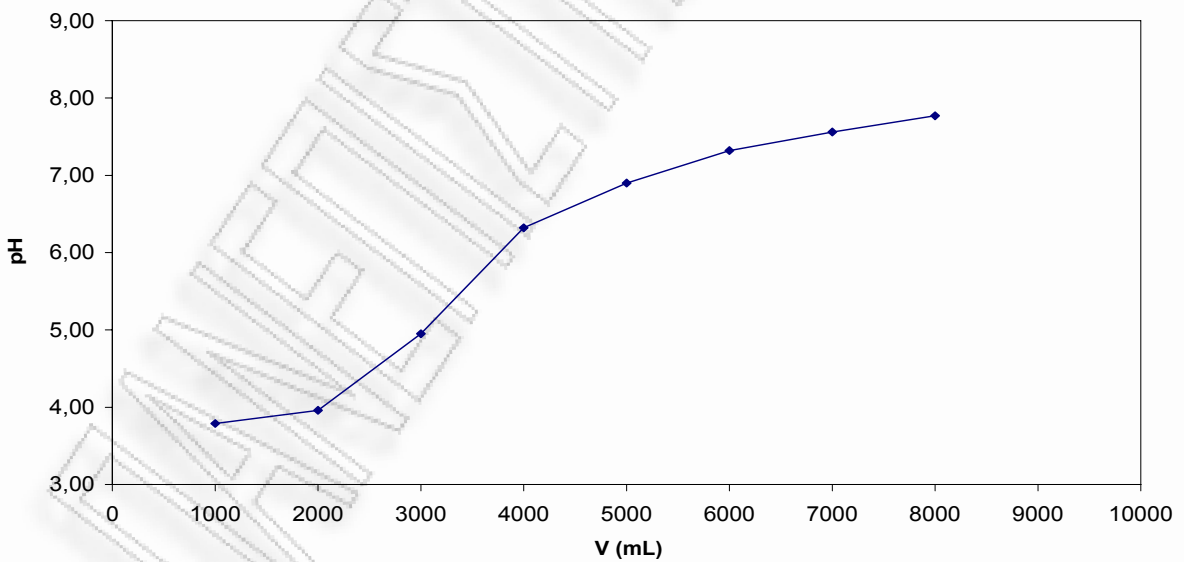
Σχήμα 6.77: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 41 min)



Σχήμα 6.78: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 41 min)



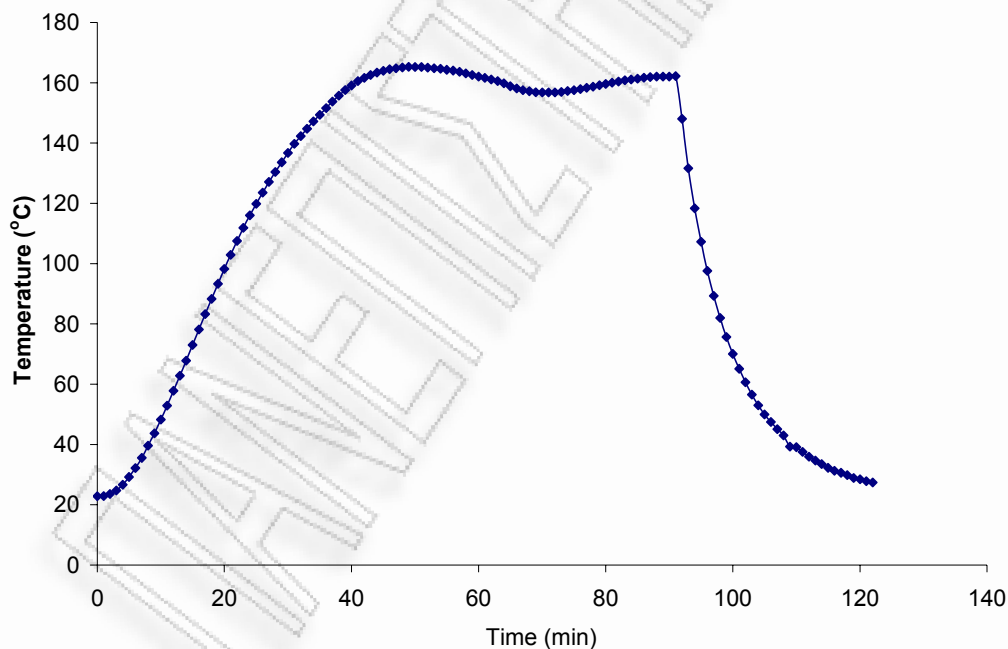
Σχήμα 6.79: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοδρόλυση προιονιδίου οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 41 min)



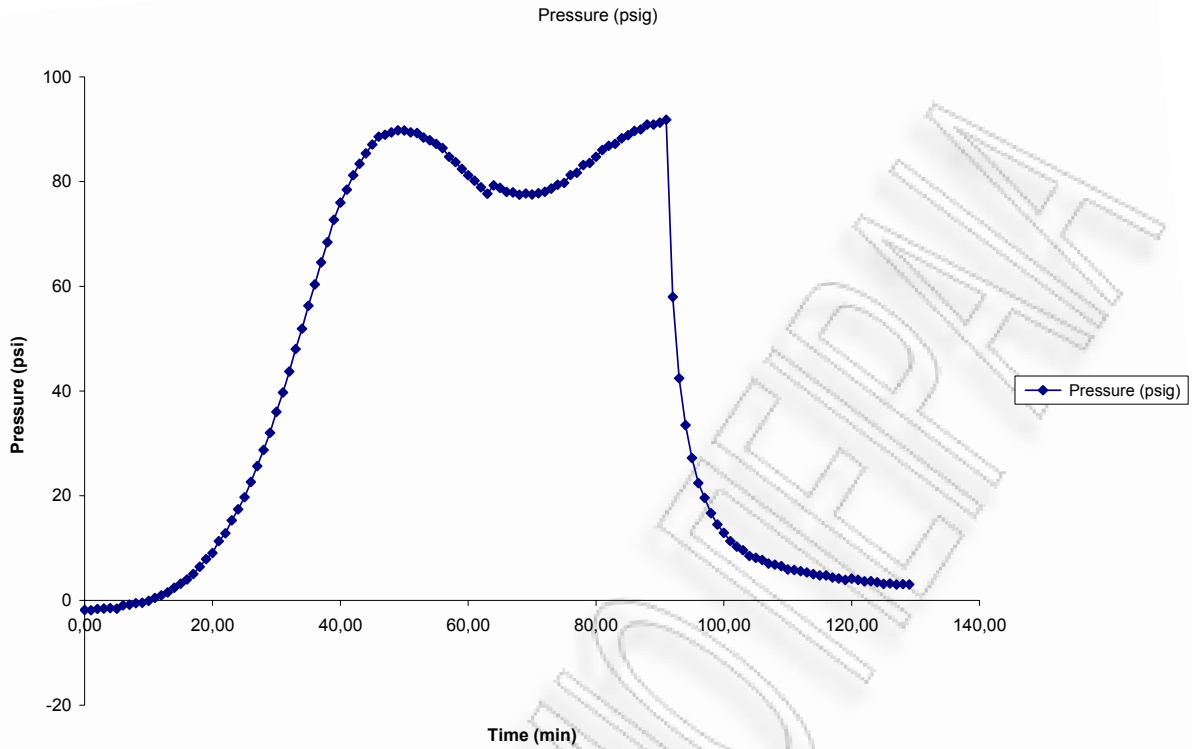
Σχήμα 6.80: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοδρόλυσης προιονιδίου οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 41 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου οξιάς με αυτοϋδρόλυση στους 160°C για 50min.

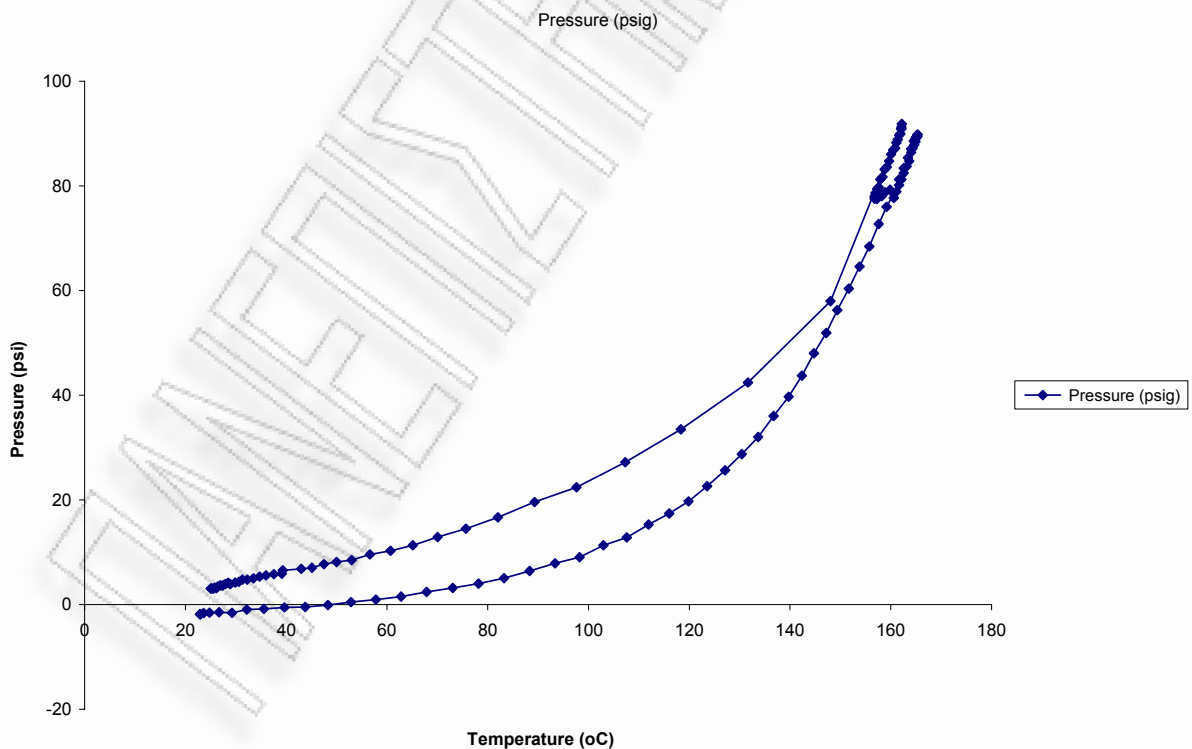
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		149,8		74,59
184,1253		137,3412		74,6%
ΚΑΨΑ : gr	38,4743			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,4927	1,0184		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,4080	0,9337	0,0847	8,3%



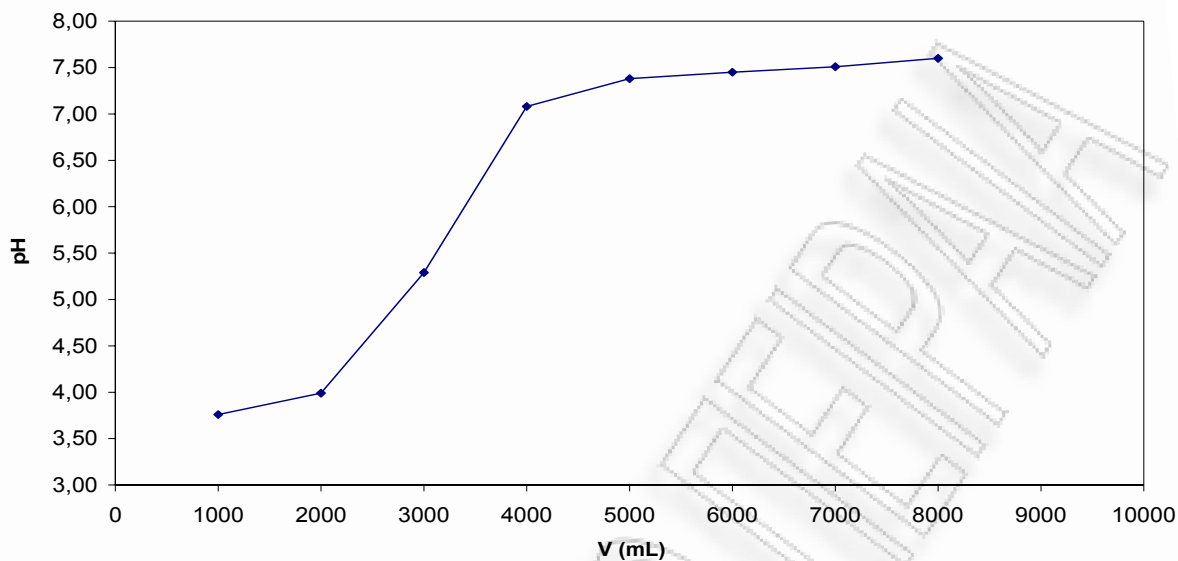
Σχήμα 6.81: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδίου οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



Σχήμα 6.82: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)



Σχήμα 6.83: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)

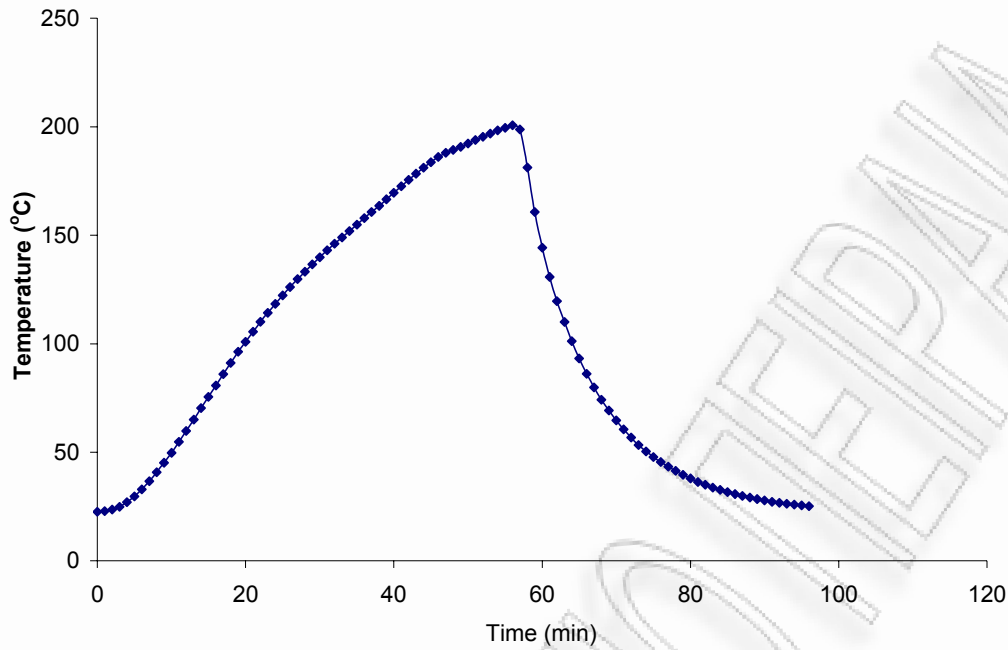


Σχήμα 6.84: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδίου οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)

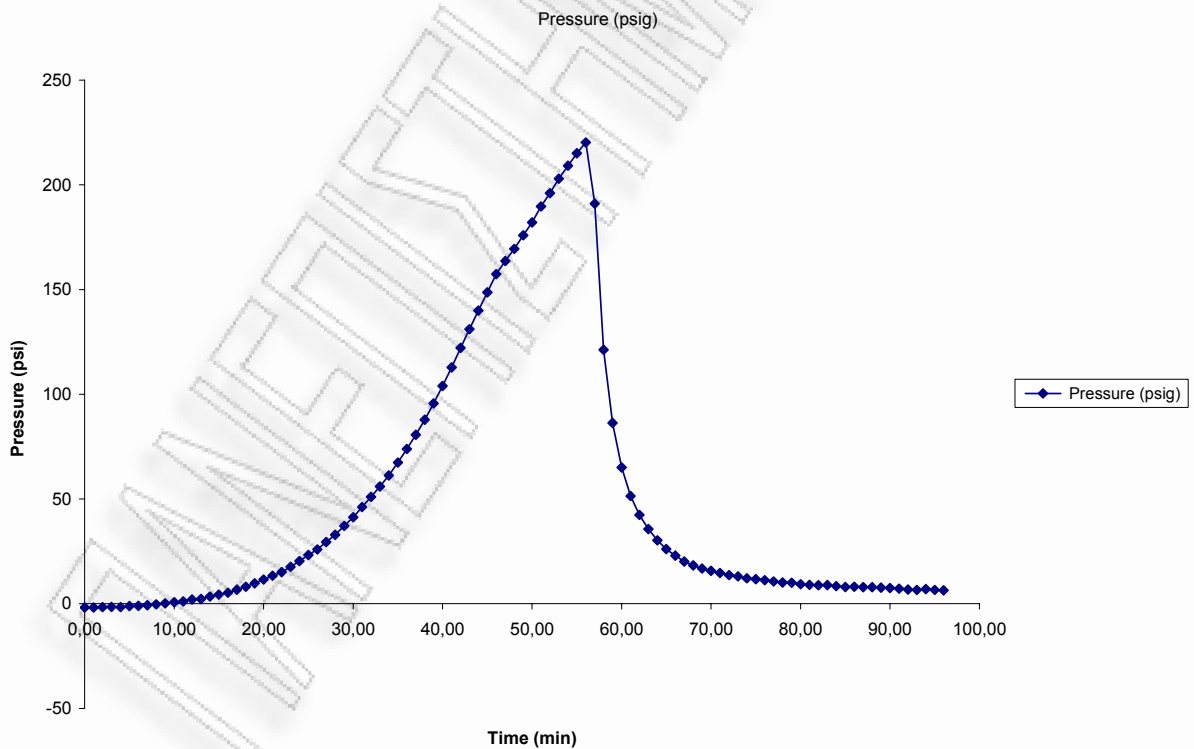
Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου οξιάς με αυτοϋδρόλυση στους 200°C για 0min.

Απόδοση

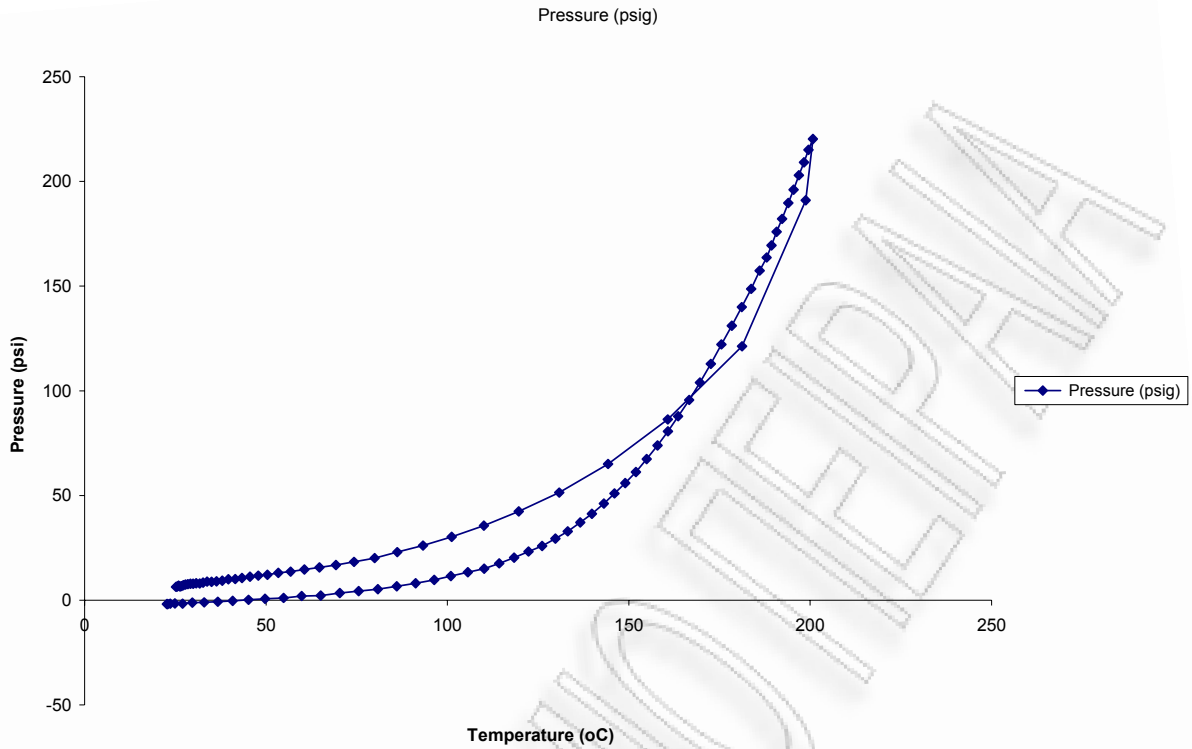
pH νερού (H₂O)				7,95
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		132,9		67,69
184,1253		124,6411		67,7%
ΚΑΨΑ : gr	39,5208			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,5371	1,0163		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,4738	0,953	0,0633	6,2%



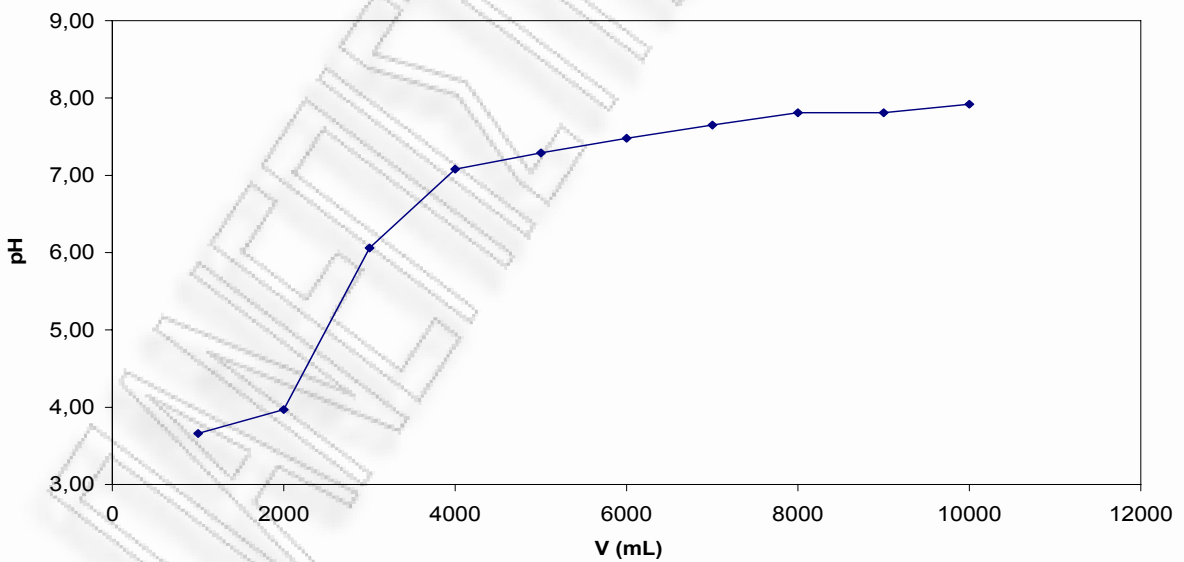
Σχήμα 6.85: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 55 min)



Σχήμα 6.86: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 55 min)



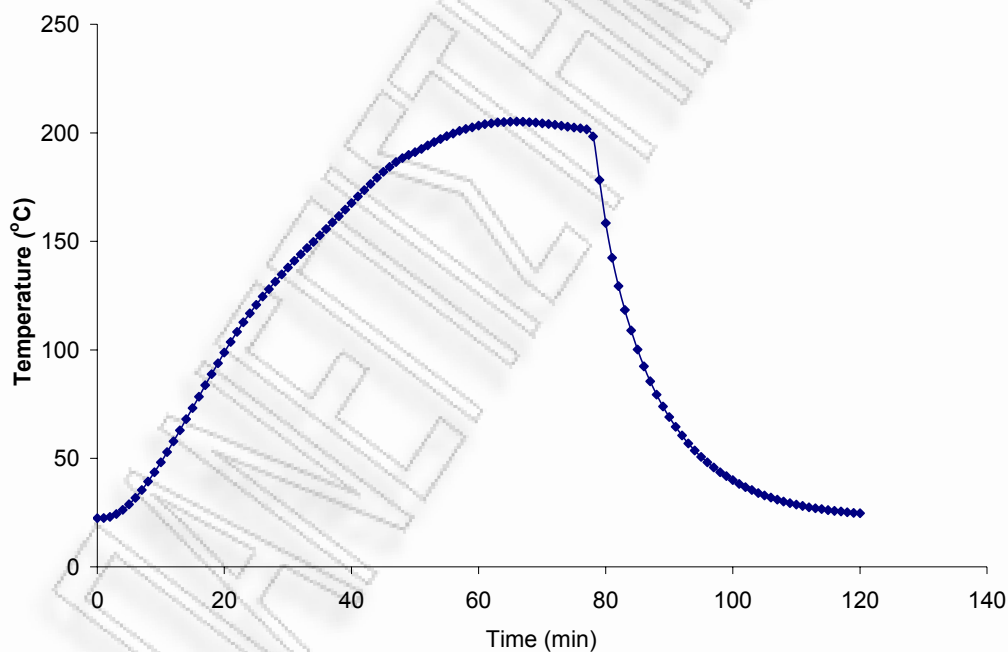
Σχήμα 6.87: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 55 min)



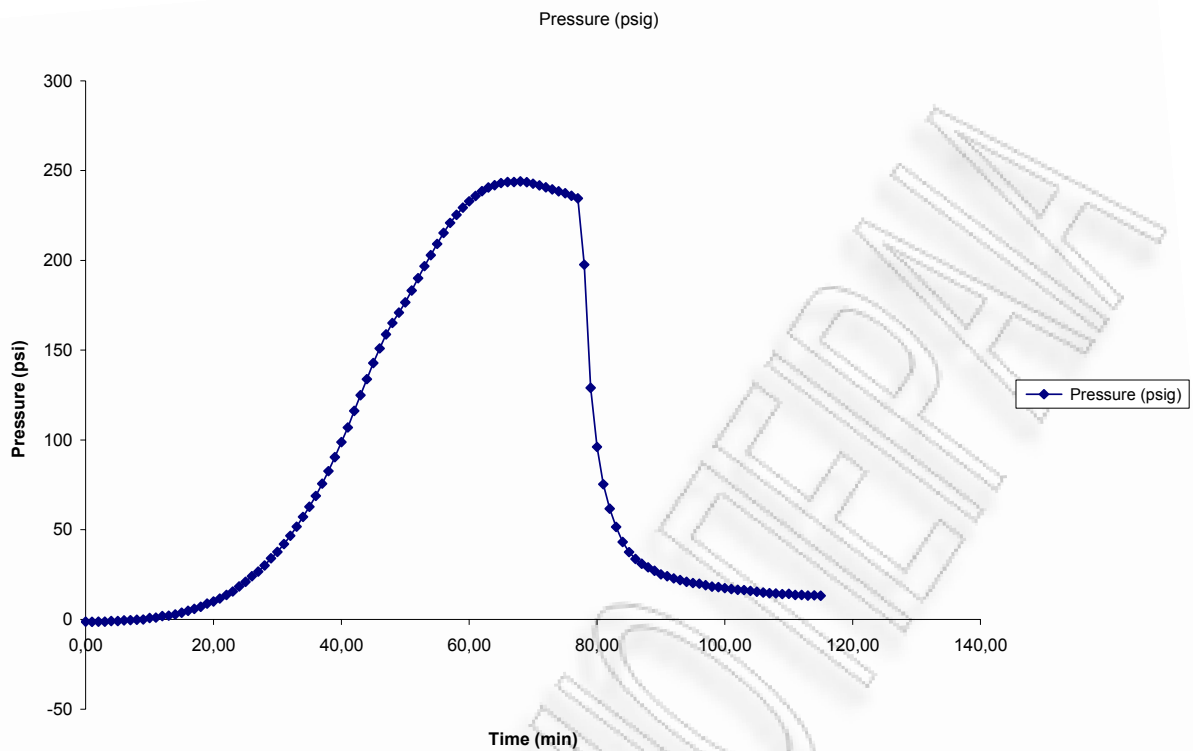
Σχήμα 6.88: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοδρόλυσης πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 55 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδιού οξιάς με αυτοϋδρόλυση στους 200°C για 20min.

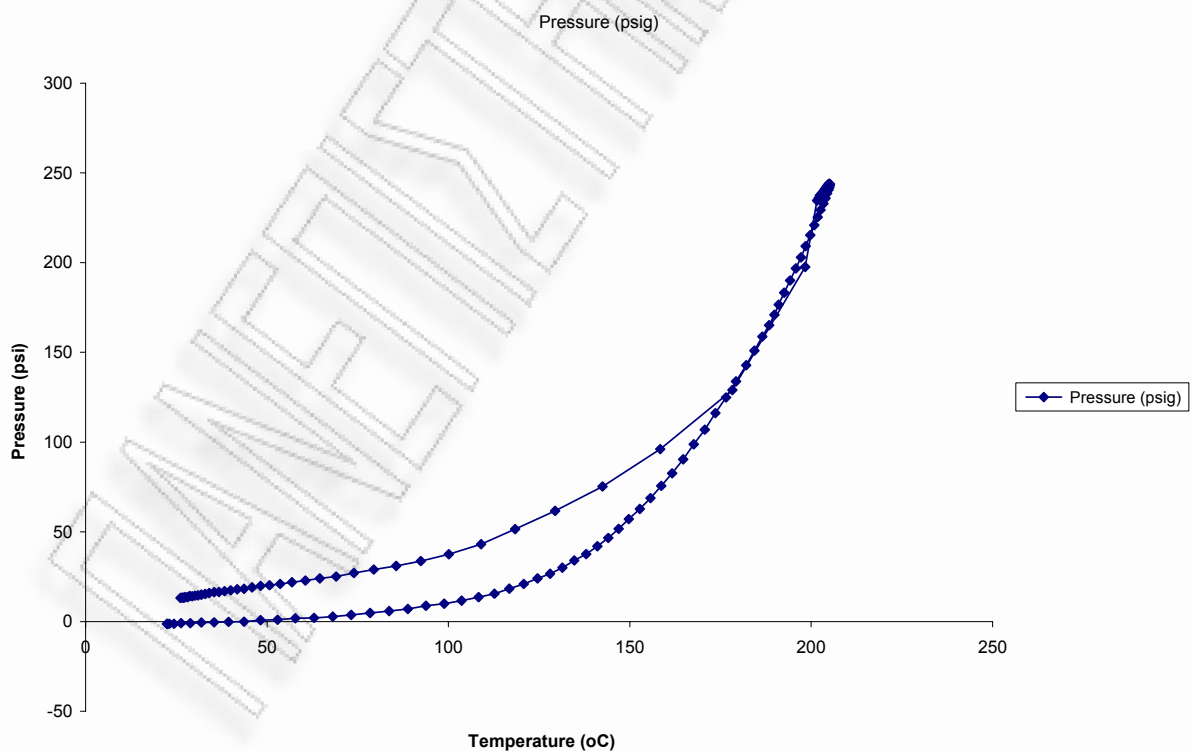
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		126,5		64,97
184,1253		119,6313		65,0%
ΚΑΨΑ : gr	36,7107			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	37,7310	1,0203		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	37,6756	0,9649	0,0554	5,4%



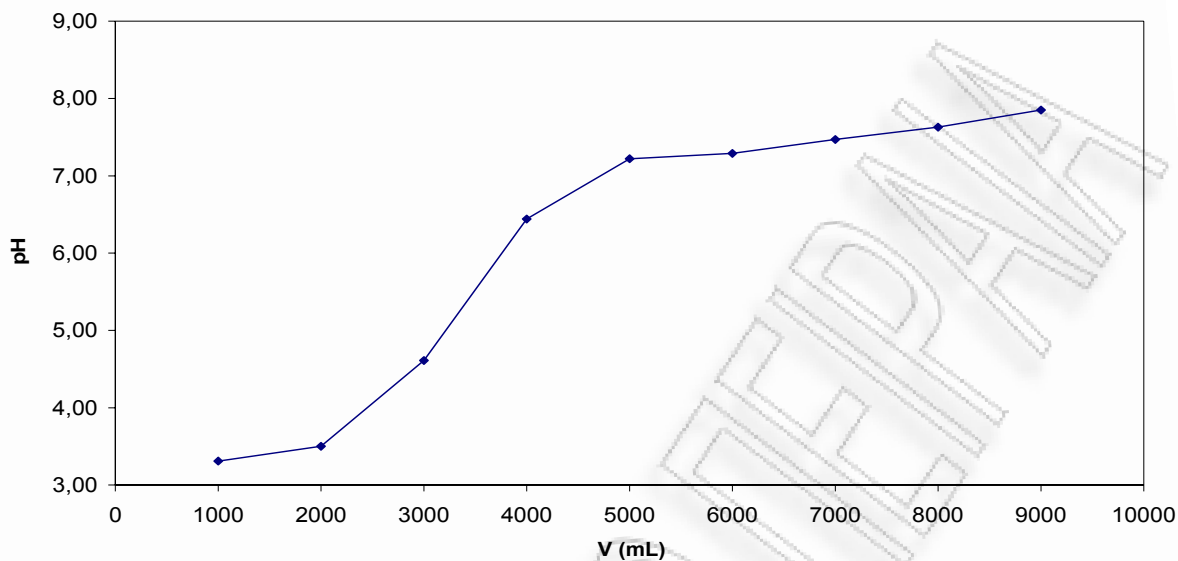
Σχήμα 6.89: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 56 min)



Σχήμα 6.90: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 56 min)



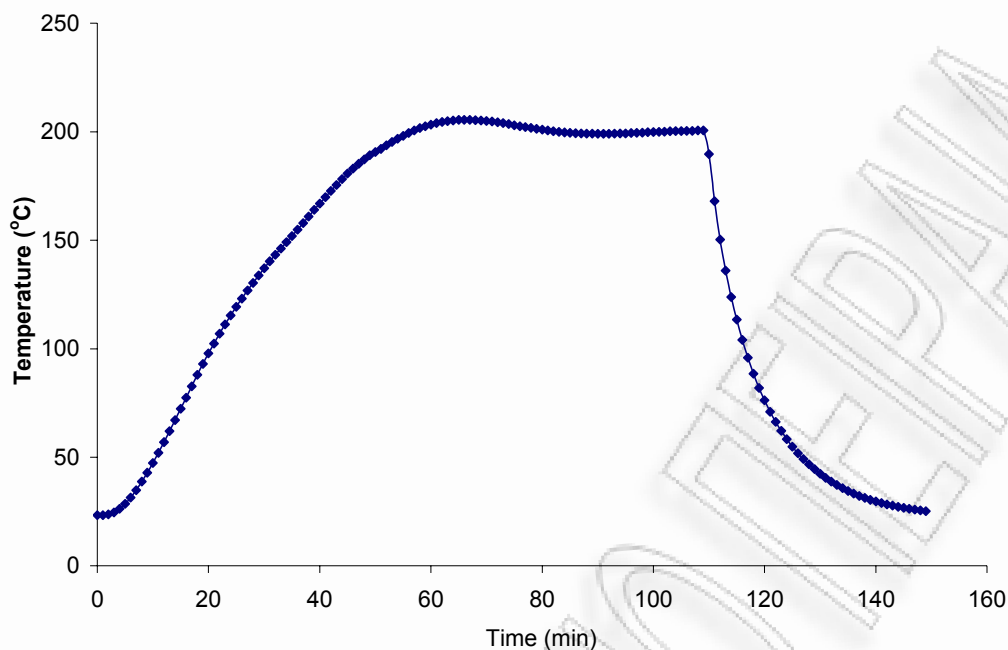
Σχήμα 6.91: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 56 min)



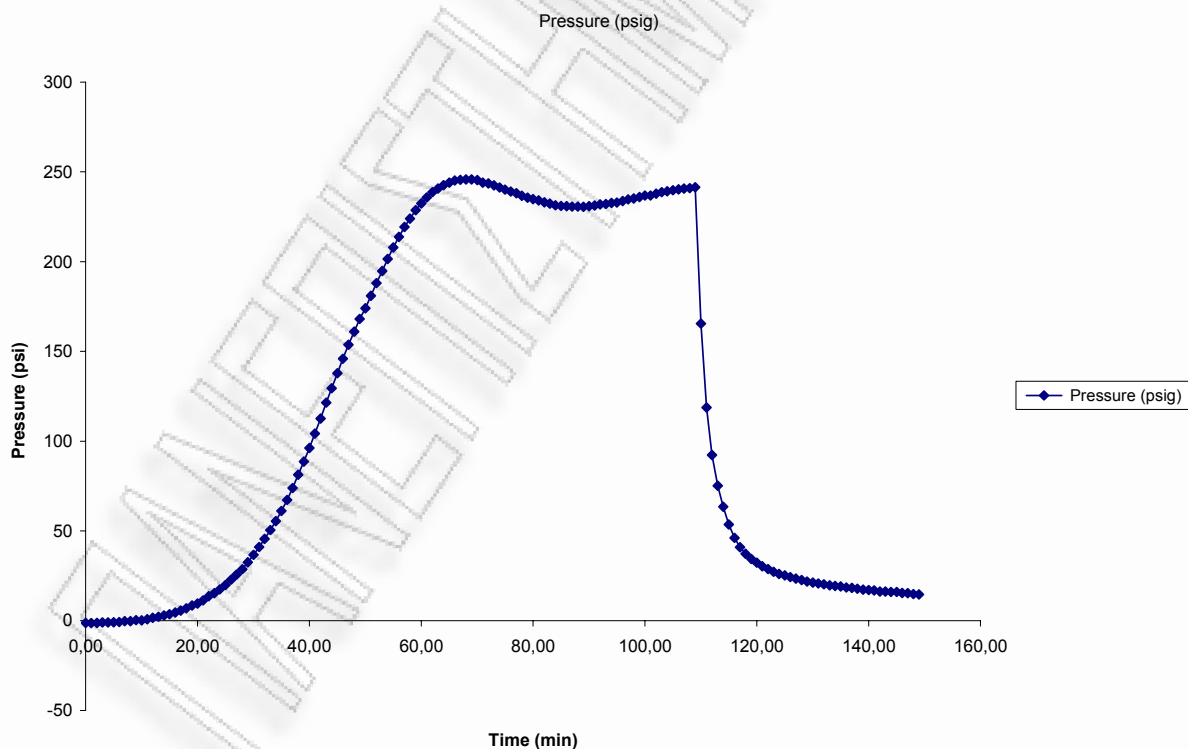
Σχήμα 6.92: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδίου οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 56 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου οξιάς με αυτοϋδρόλυση στους 200°C για 50min.

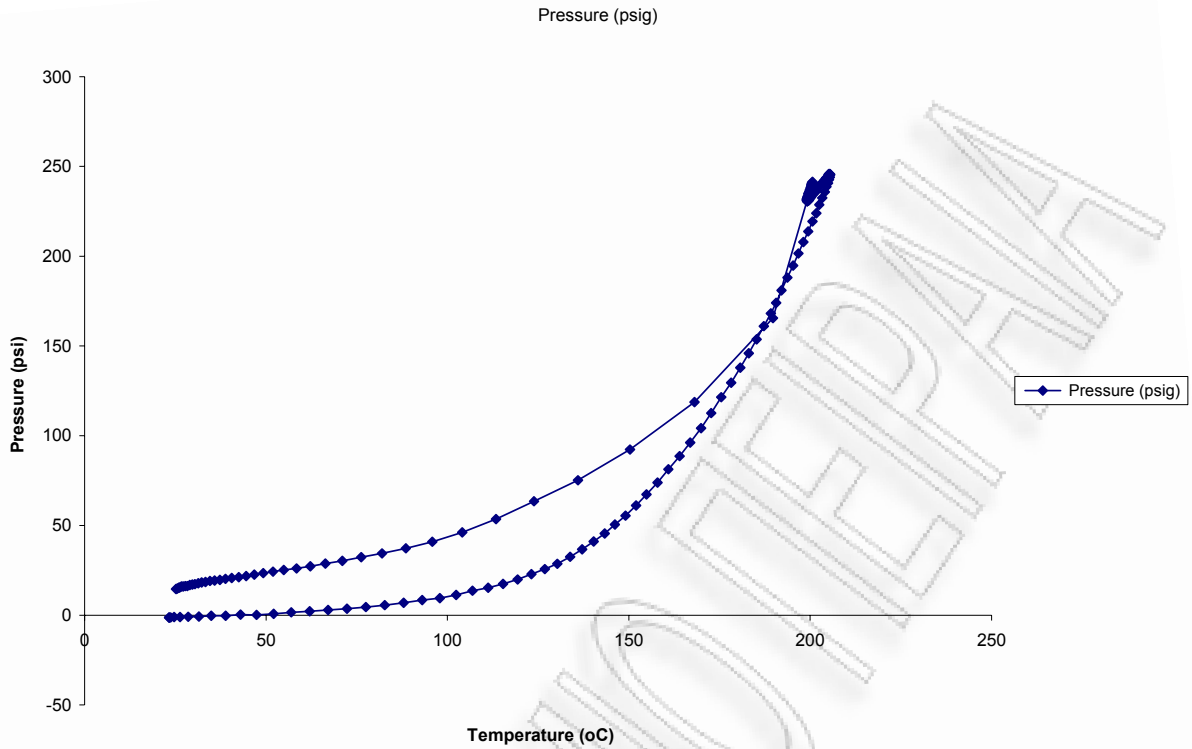
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		123,8		64,04
184,1253		117,9075		64,0%
ΚΑΨΑ : gr	39,1368			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,1730	1,0362		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,1236	0,9868	0,0494	4,8%



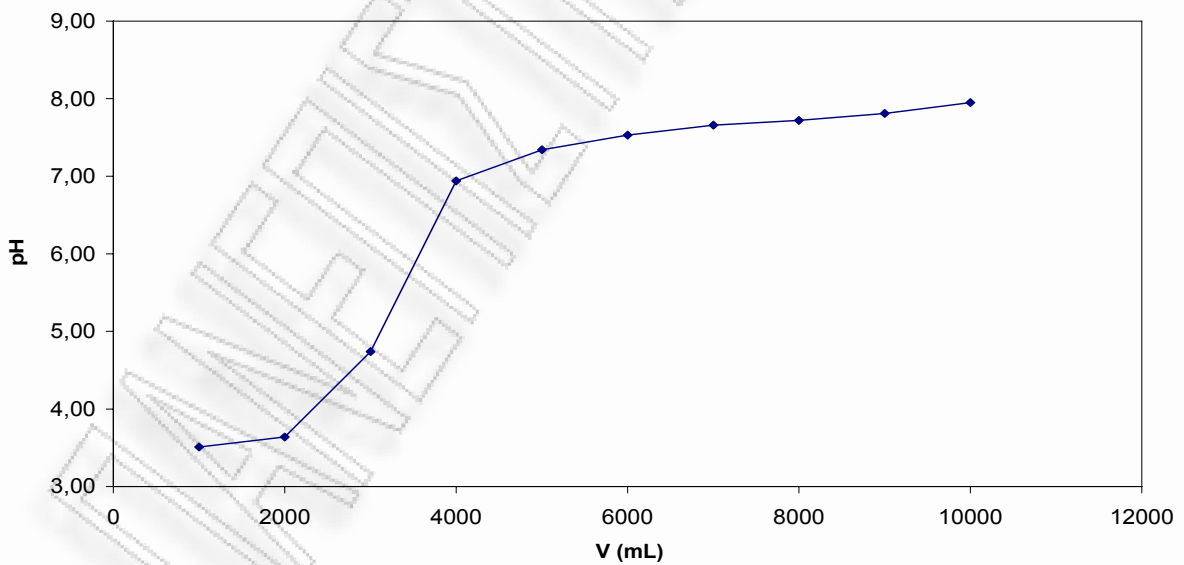
Σχήμα 6.93: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 58 min)



Σχήμα 6.94: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 58 min)



Σχήμα 6.95: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 58 min)

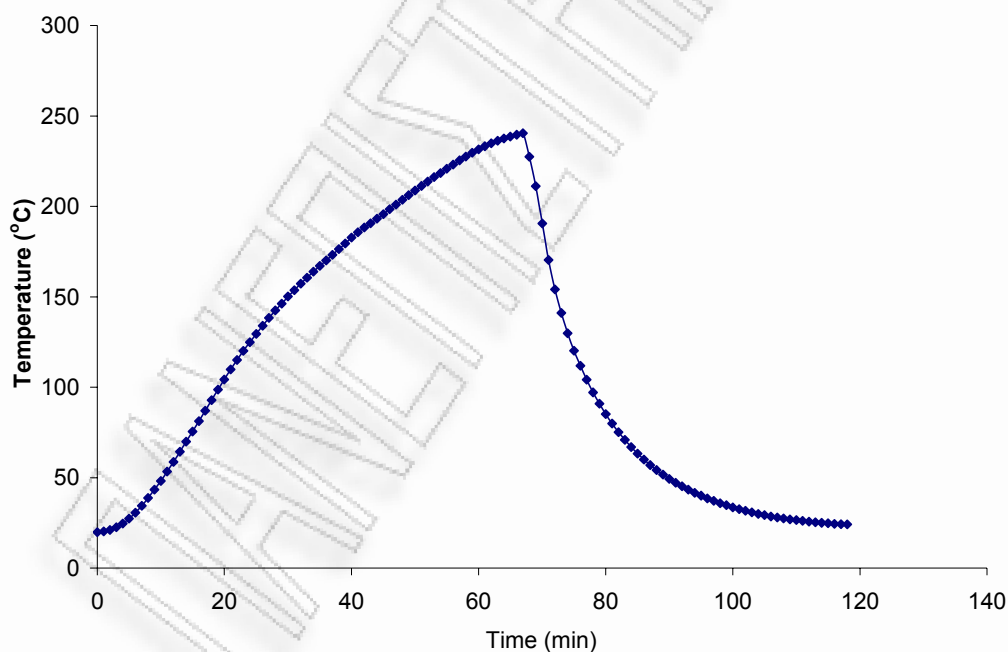


Σχήμα 6.96: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 58 min)

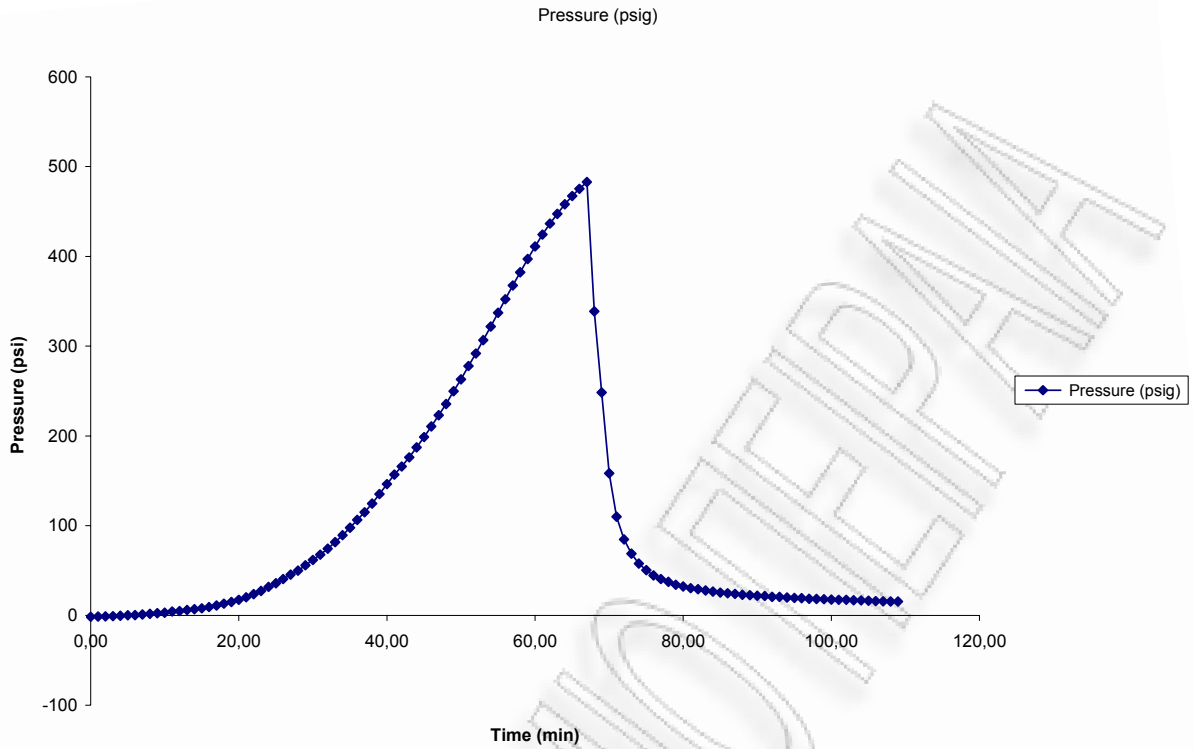
Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδιού οξιάς με αυτοϋδρόλυση στους 240°C για 0min.

Απόδοση

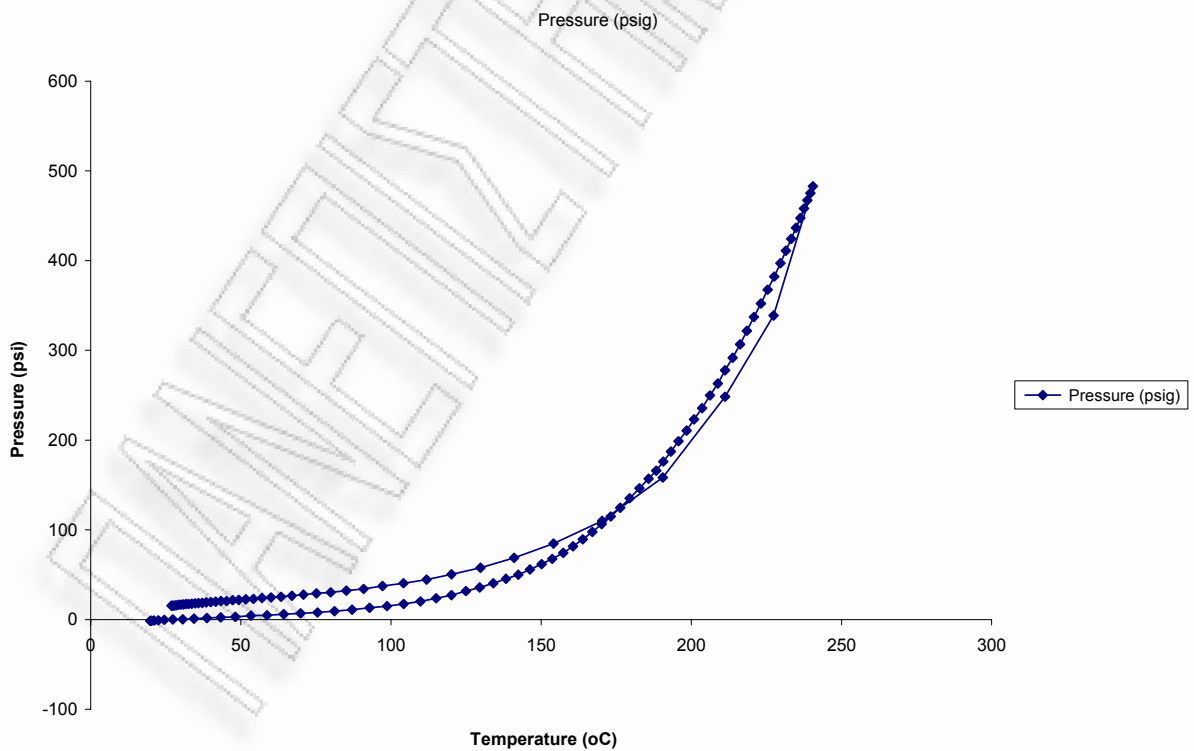
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		138,9		66,48
184,1253		122,4036		66,5%
ΚΑΨΑ : gr	39,4326			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,4590	1,0264		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,3371	0,9045	0,1219	11,9%



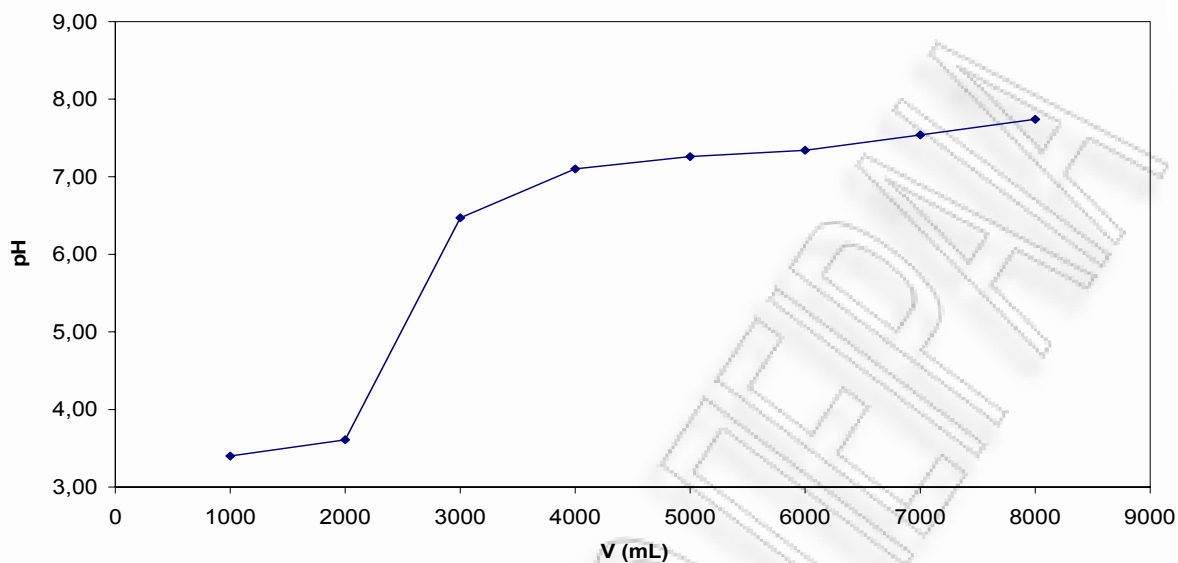
Σχήμα 6.97: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 66 min)



Σχήμα 6.98: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 66 min)



Σχήμα 6.99: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 66 min)

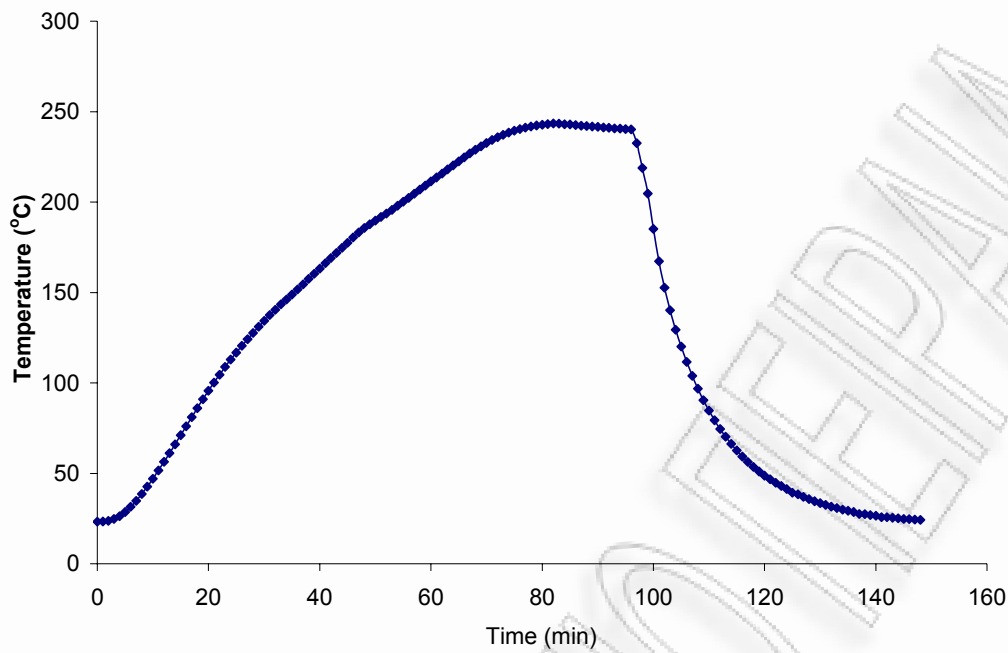


Σχήμα 6.100: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδίου οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 min, χρόνος προθέρμανσης 66 min)

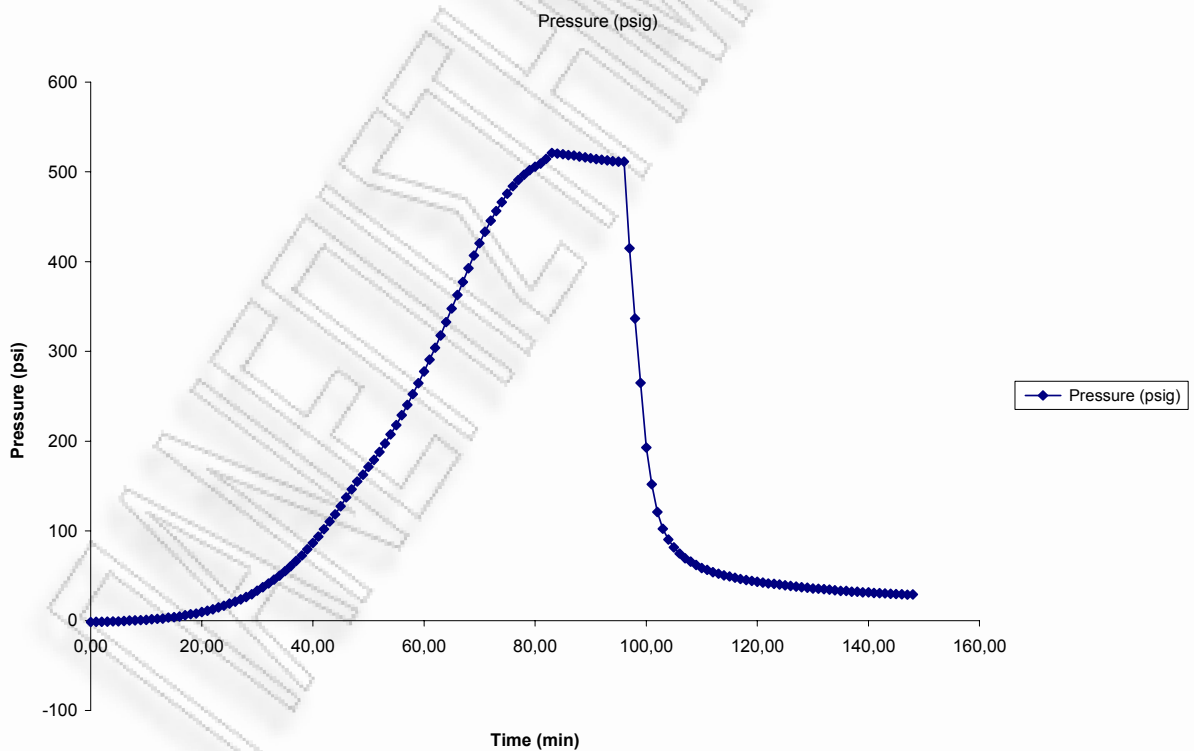
Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδίου οξιάς με αυτοϋδρόλυση στους 240°C για 20min.

Απόδοση

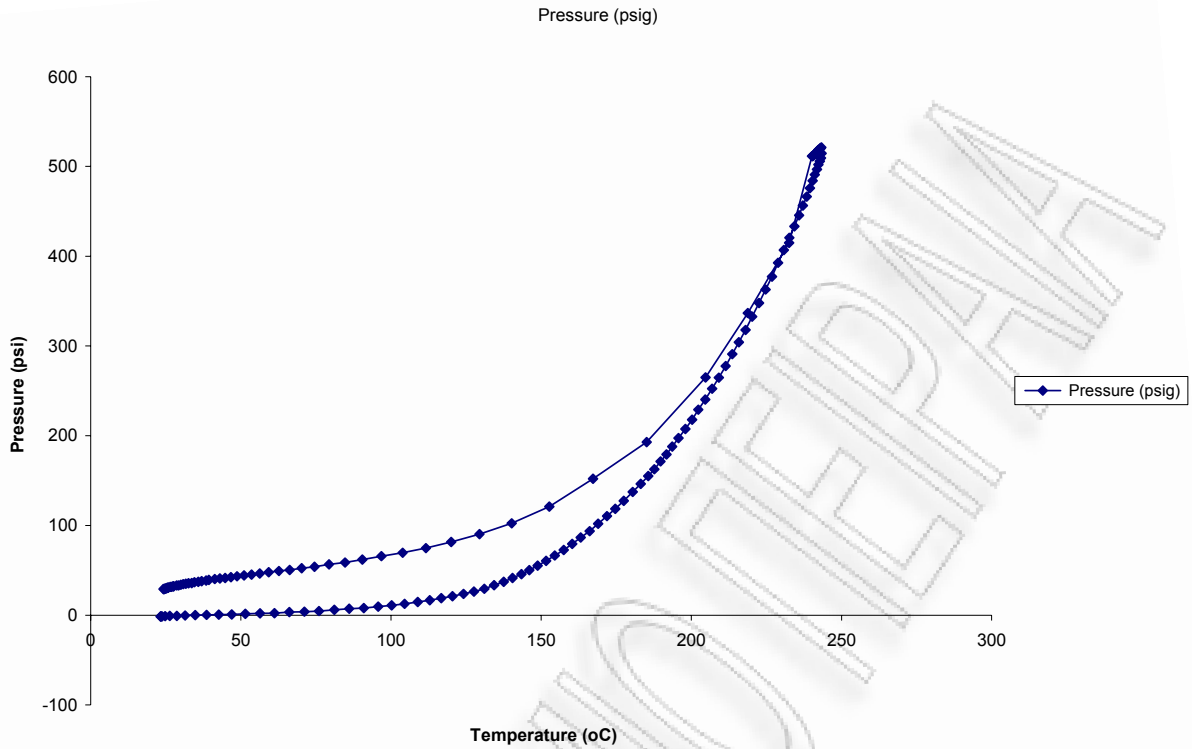
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		122,3		59,59
184,1253		109,7118		59,6%
ΚΑΨΑ : gr	39,6245			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,6629	1,0384		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,5564	0,9319	0,1065	10,3%



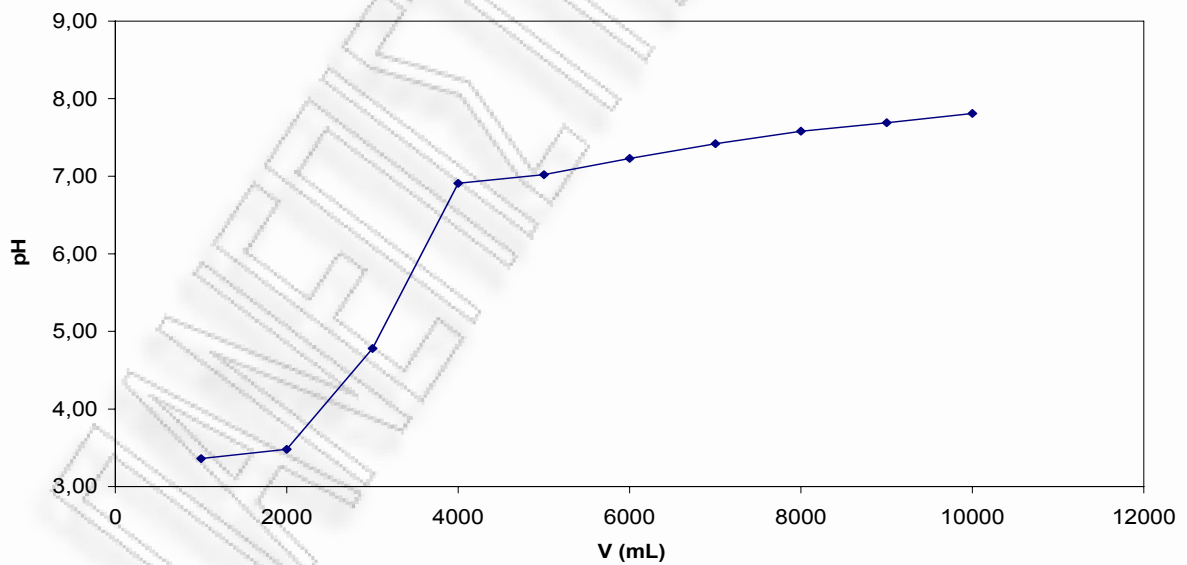
Σχήμα 6.101: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 75 min)



Σχήμα 6.102: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 75 min)



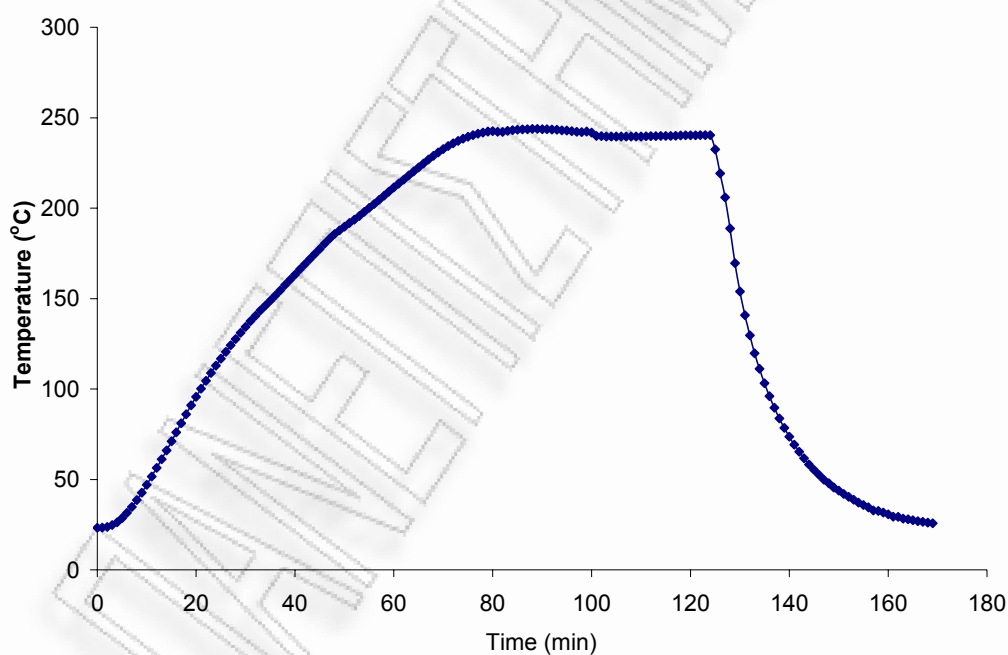
Σχήμα 6.103: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 75 min)



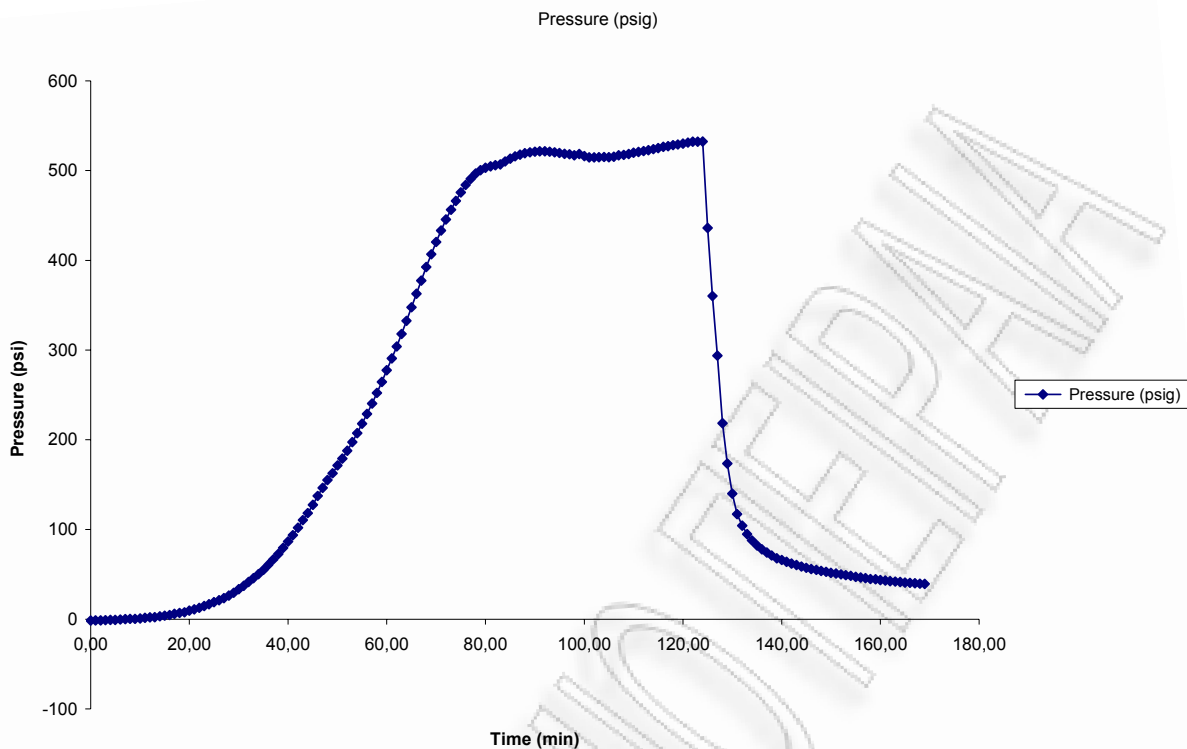
Σχήμα 6.104: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 20 min, χρόνος προθέρμανσης 75 min)

Αποτελέσματα κατεργασίας πριονιδιού οξιάς με αυτοϋδρόλυση στους 240°C για 50min.

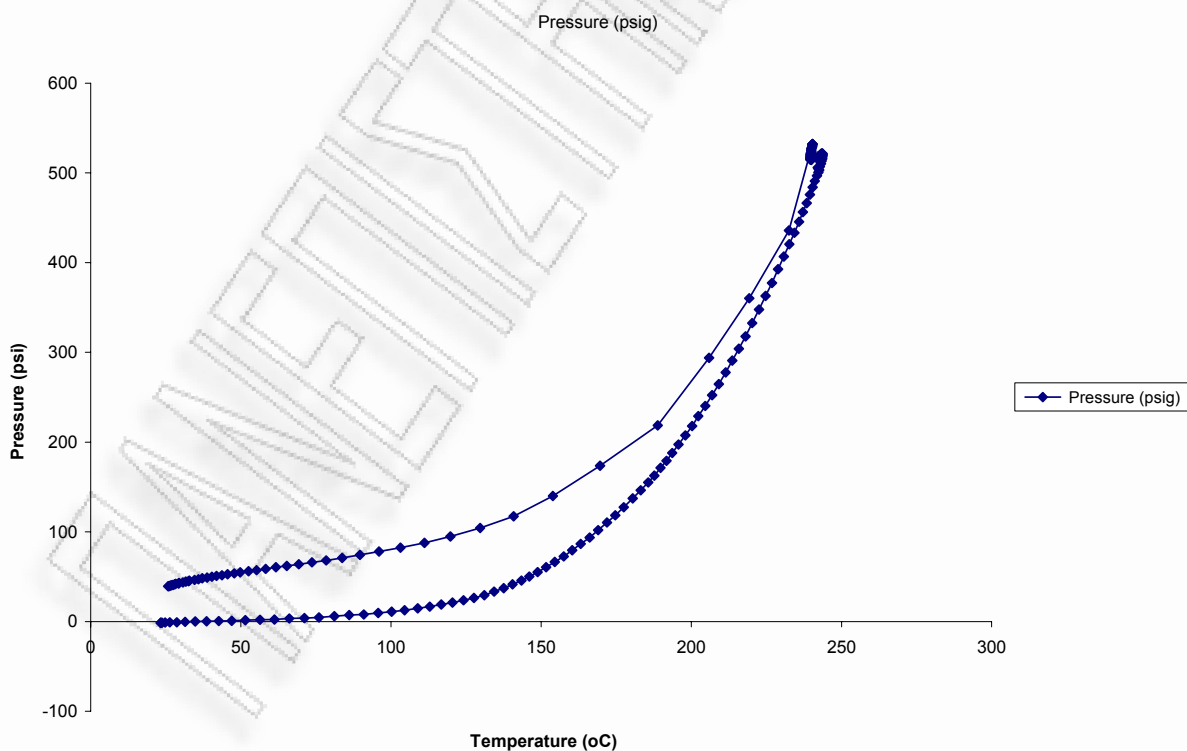
pH νερού (H₂O)				7,78
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		ΑΠΟΔΟΣΗ a%
200,0		96,8		49,12
184,1253		90,4428		49,1%
ΚΑΨΑ : gr	38,4490			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,5074	1,0584		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,4383	0,9893	0,0691	6,5%



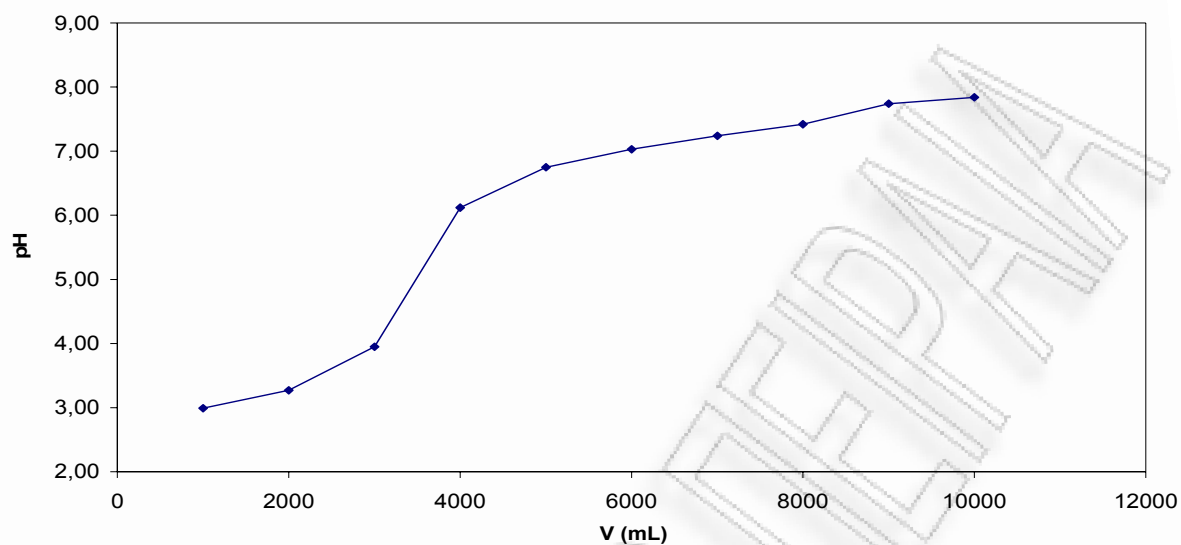
Σχήμα 6.105: Μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 75 min)



Σχήμα 6.106: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 75 min)



Σχήμα 6.107: Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά την αυτοδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 10 min, χρόνος προθέρμανσης 40 min)

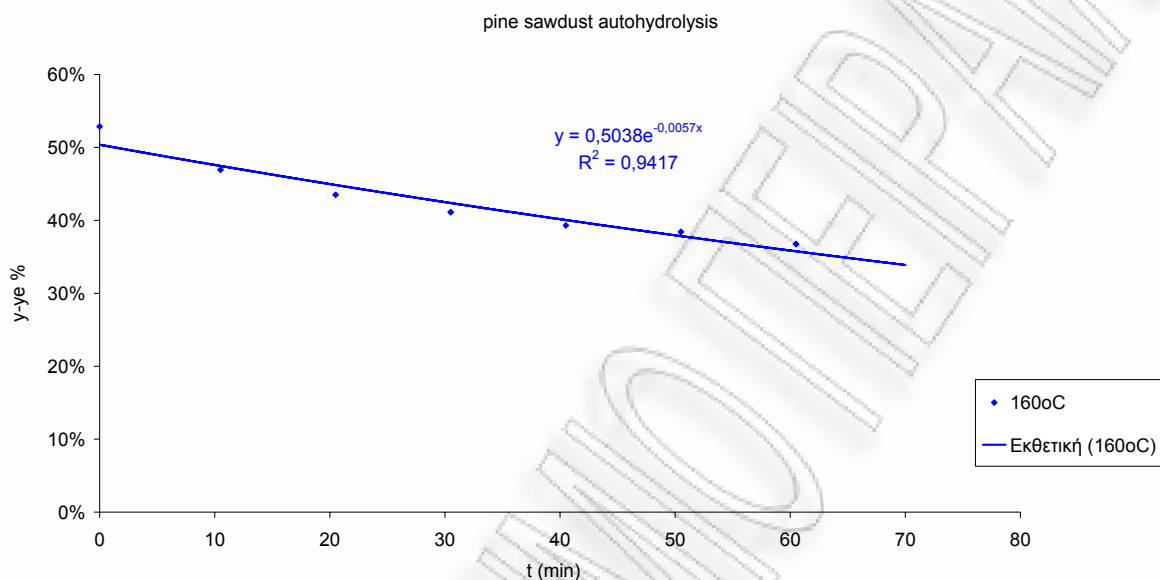


Σχήμα 6.108: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης συναρτήσει του υδατικού όγκου έκπλυσης του στερεού προϊόντος της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 min, χρόνος προθέρμανσης 75 min)

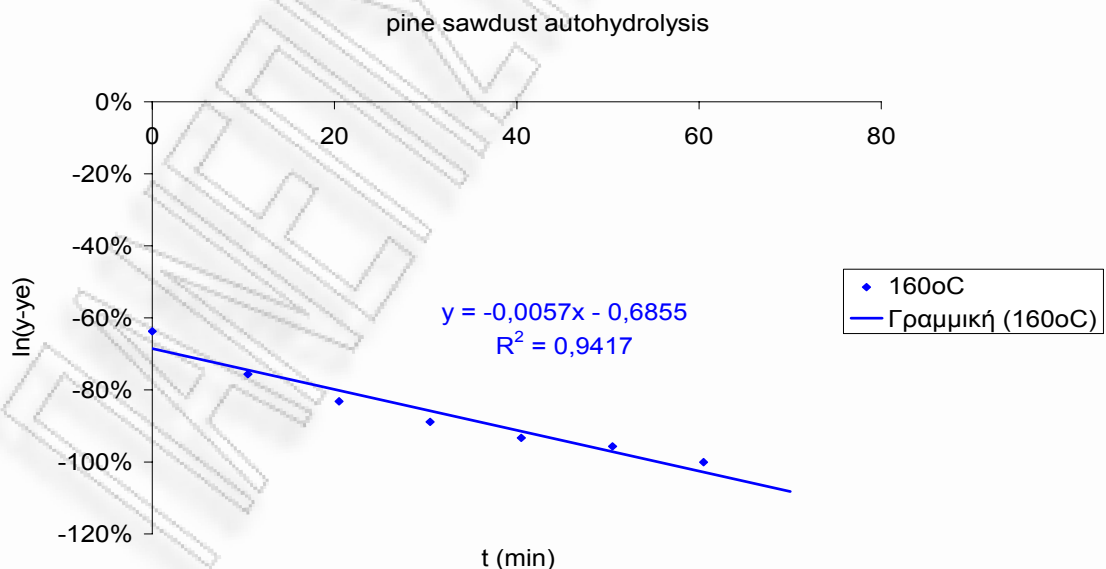
6.2. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα προκατεργασίας πριονιδιού

6.2.1. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα προκατεργασίας πεύκου με αυτοϋδρόλυση

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού πεύκου, αυτοϋδρόλυση 160°C (solid residue yield)

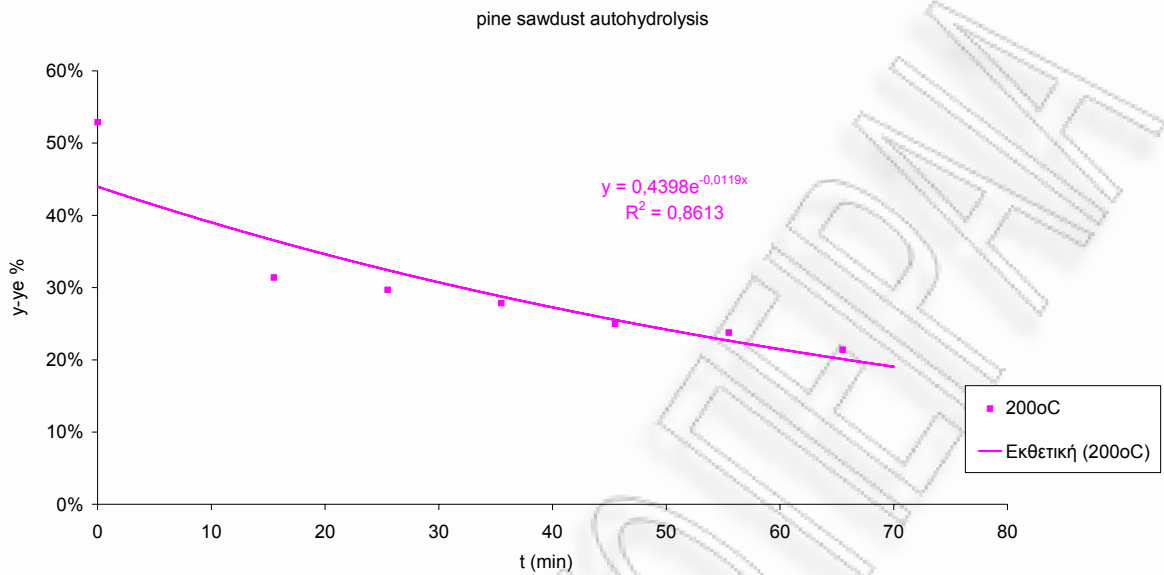


Σχήμα 6.109: Μεταβολή της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X42=10,5 min)

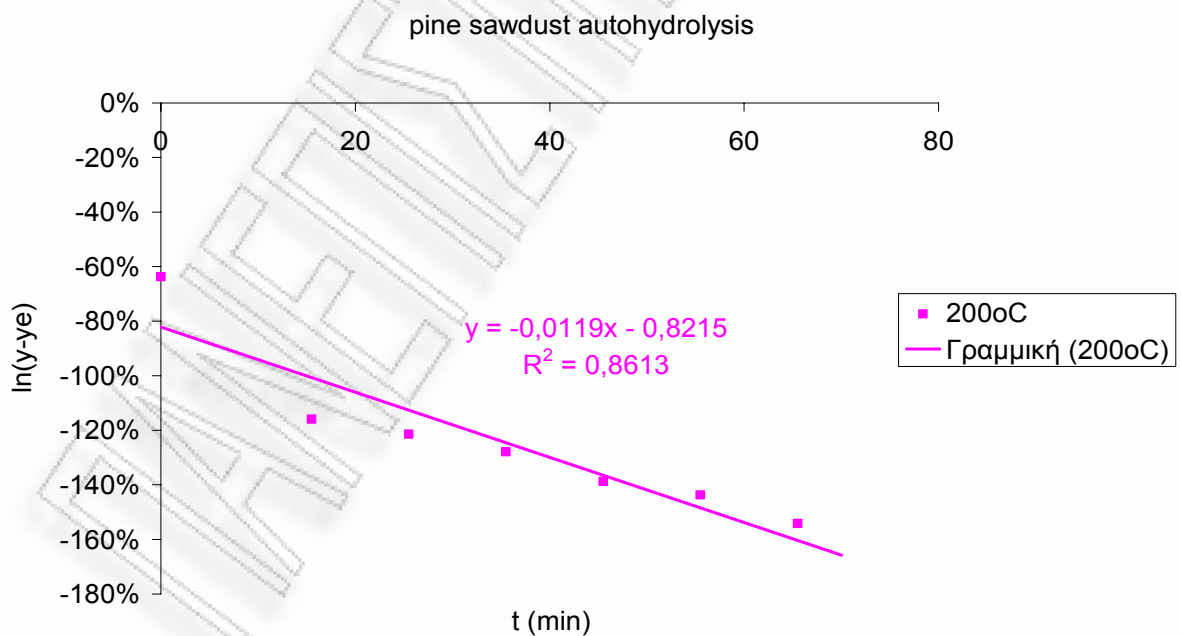


Σχήμα 6.110: Μεταβολή του λογαρίθμου της απόδοσης (αφαιρούμενης της απόδοσης σε άπειρο χρόνο) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X42=10,5 min)

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού πεύκου, αυτοϋδρόλυση 200°C (solid residue yield)

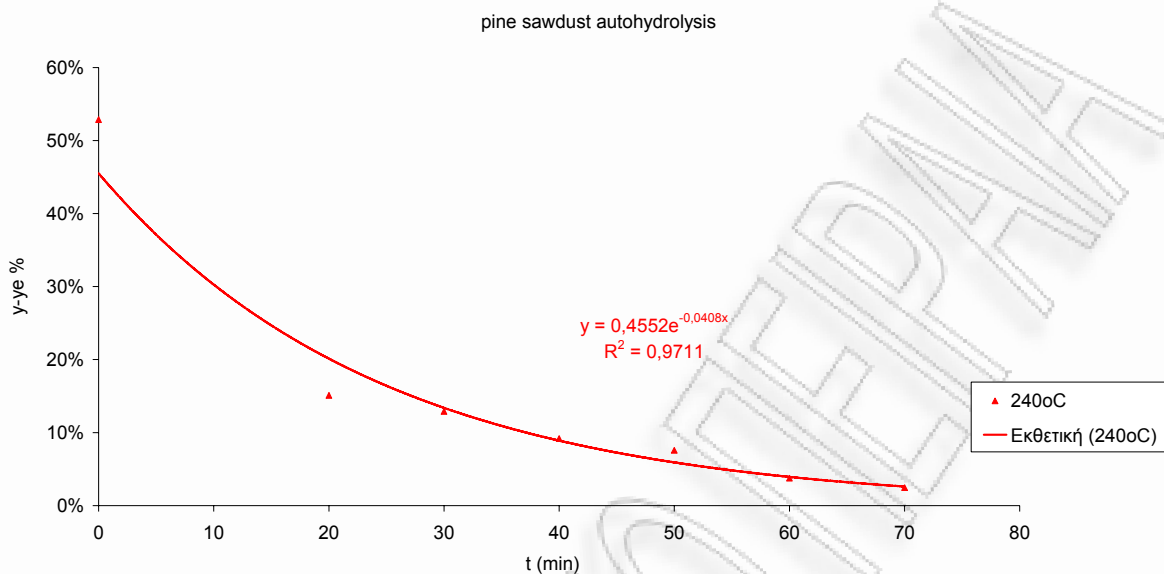


Σχήμα 6.111: Μεταβολή της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X56=14 min)

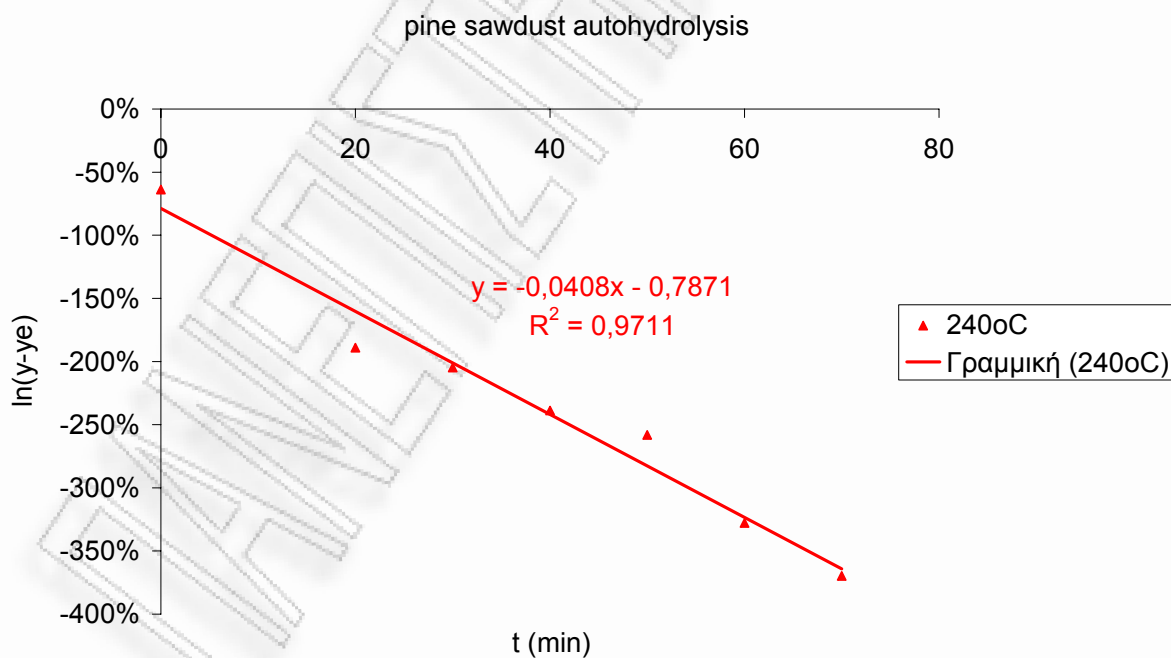


Σχήμα 6.112: Μεταβολή του λογαρίθμου της απόδοσης (αφαιρούμενης της απόδοσης σε άπειρο χρόνο) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X56=14 min)

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού πεύκου, αυτοϋδρόλυση 240°C (solid residue yield)

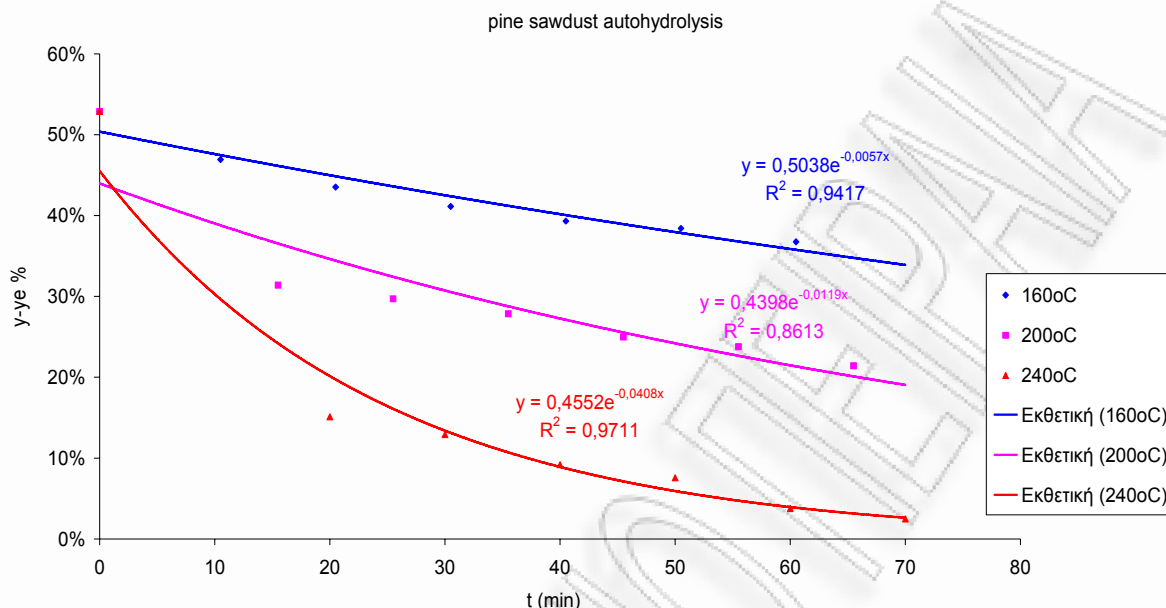


Σχήμα 6.113: Μεταβολή της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X75=18,75 min)

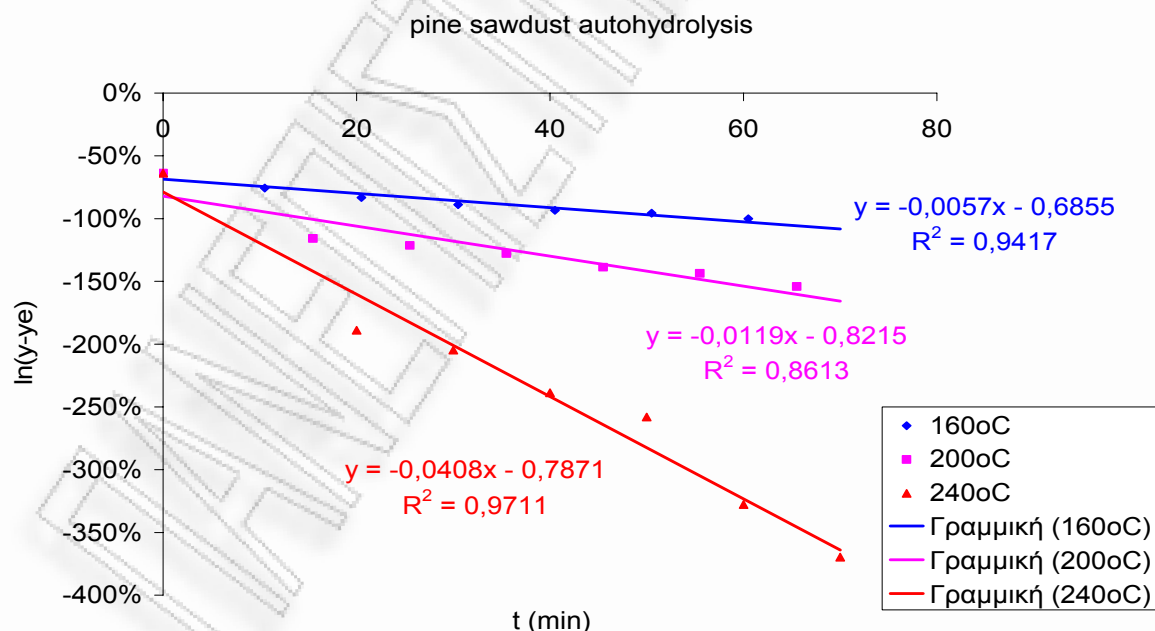


Σχήμα 6.114: Μεταβολή του λογαρίθμου της απόδοσης (αφαιρούμενης της απόδοσης σε άπειρο χρόνο) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X75=18,75 min)

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού πεύκου, αυτοϋδρόλυση 160°C - 200°C - 240°C (solid residue yield)

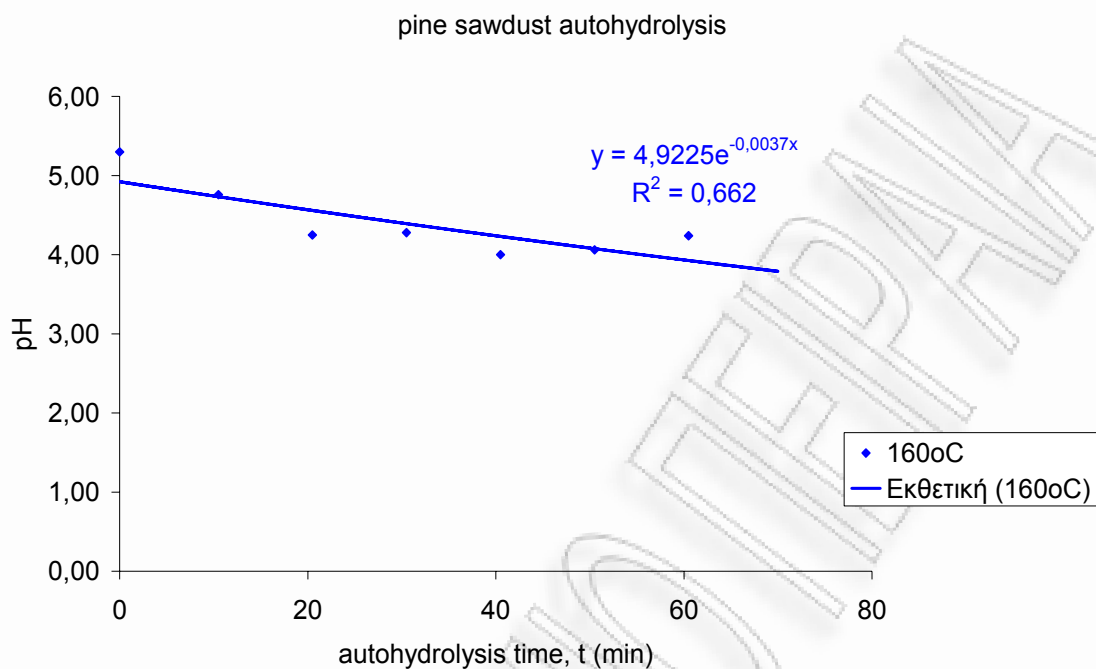


Σχήμα 6.115: Μεταβολή της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X42, 56, 75 min αντίστοιχα)

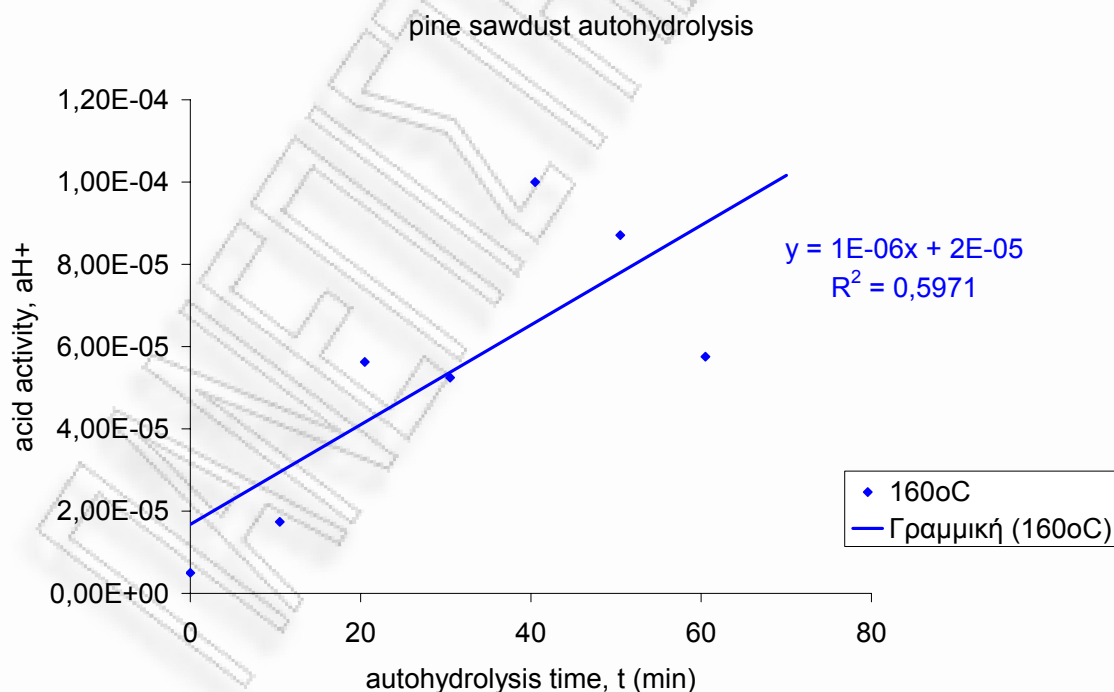


Σχήμα 6.116: Μεταβολή του λογαρίθμου της απόδοσης (αφαιρούμενης της απόδοσης σε άπειρο χρόνο) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X42, 56, 75 min αντίστοιχα)

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού πεύκου, αυτοϋδρόλυση 160°C (pH & acid activity)

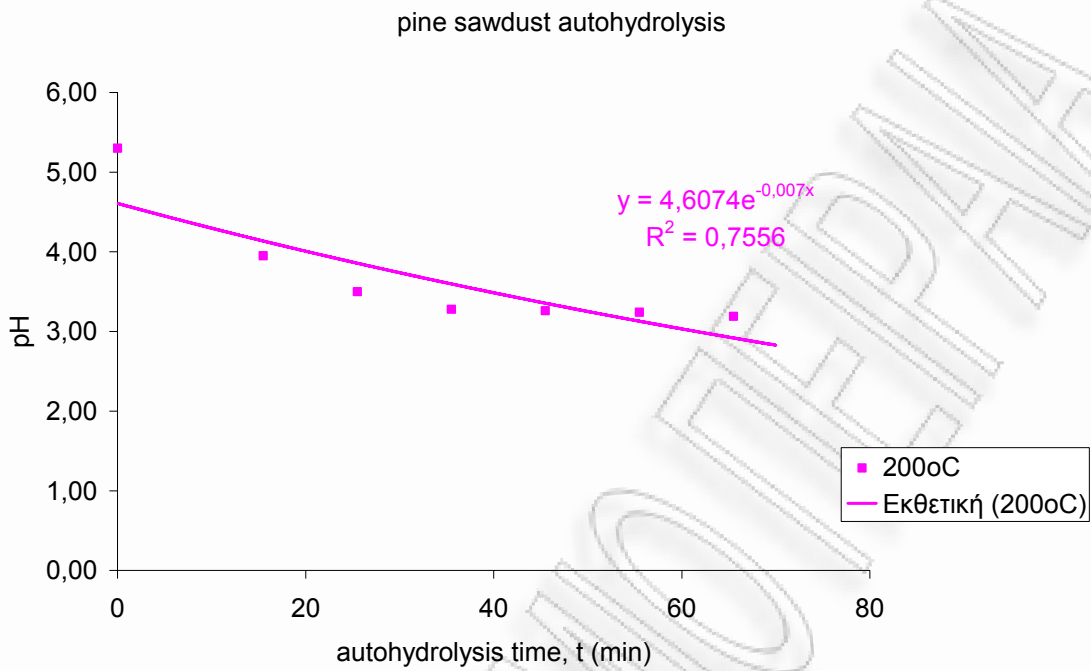


Σχήμα 6.117: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min)

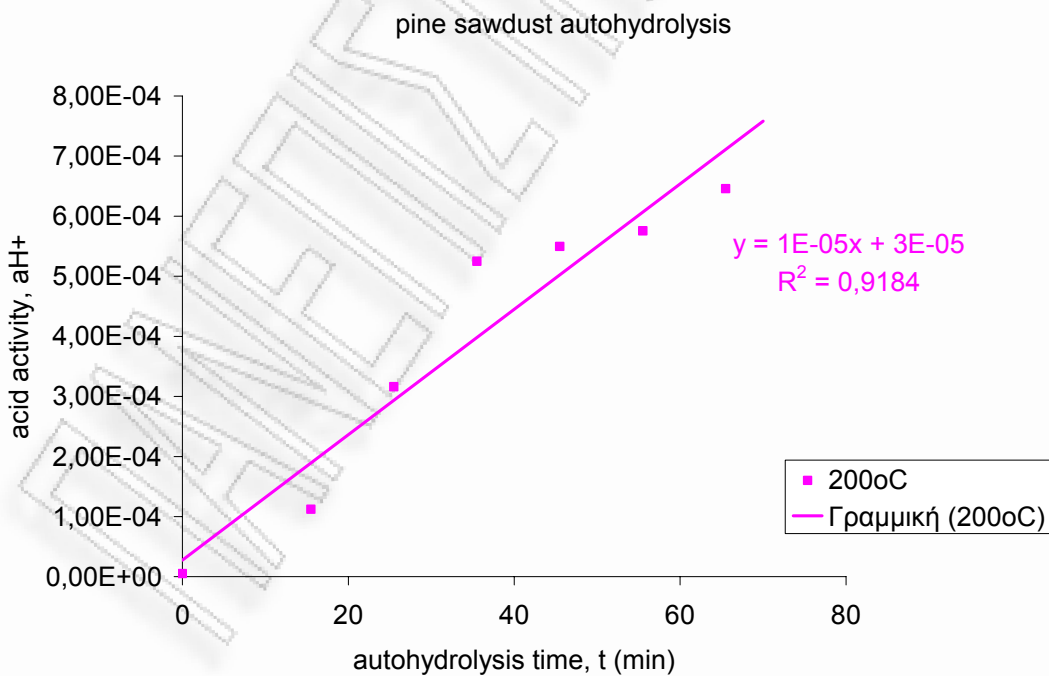


Σχήμα 6.118: Μεταβολή της ενεργότητας του οξέος της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min)

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού πεύκου, αυτοϋδρόλυση 200°C (pH & acid activity)

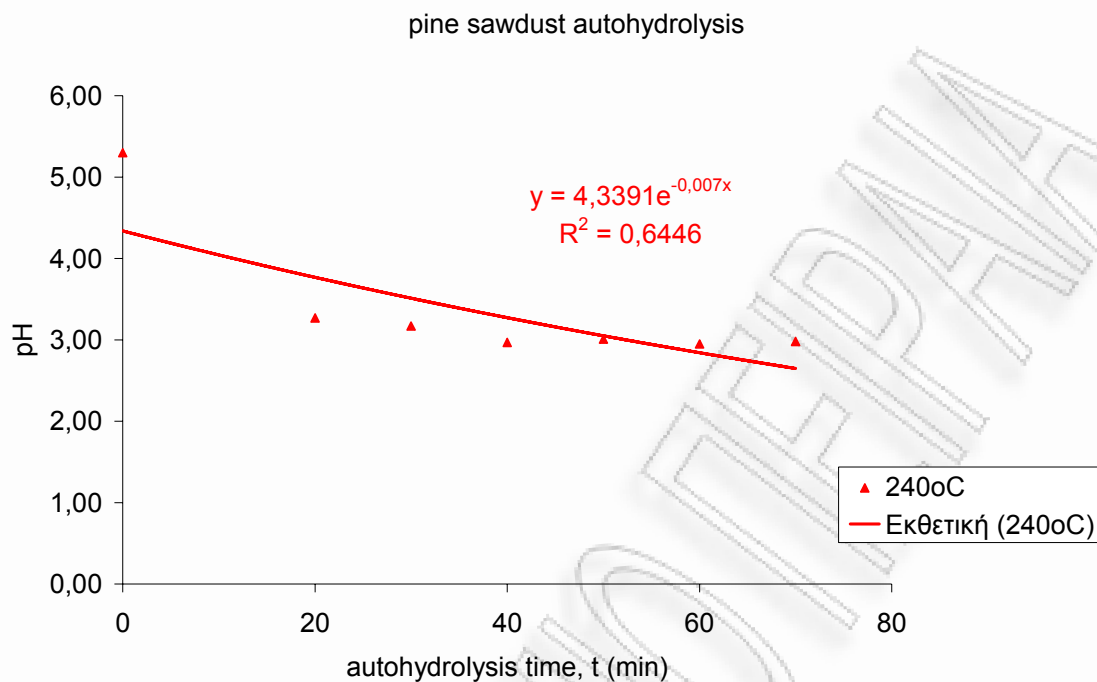


Σχήμα 6.119: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min)

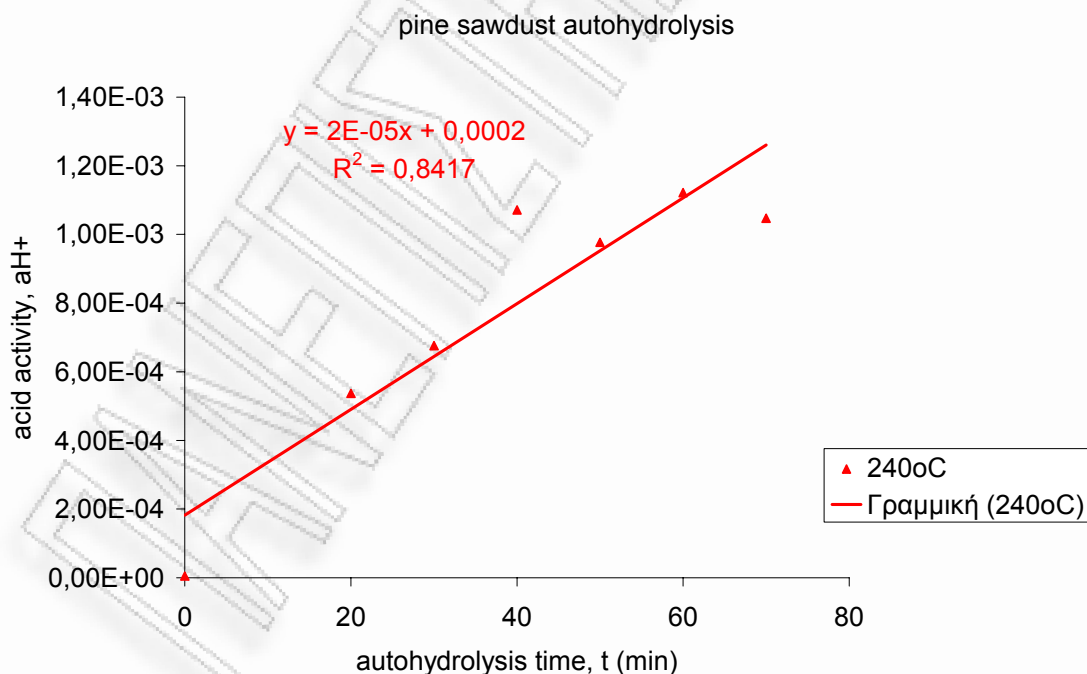


Σχήμα 6.120: Μεταβολή της ενεργότητας του οξέος της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min)

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού πεύκου, αυτοϋδρόλυση 240°C (pH & acid activity)

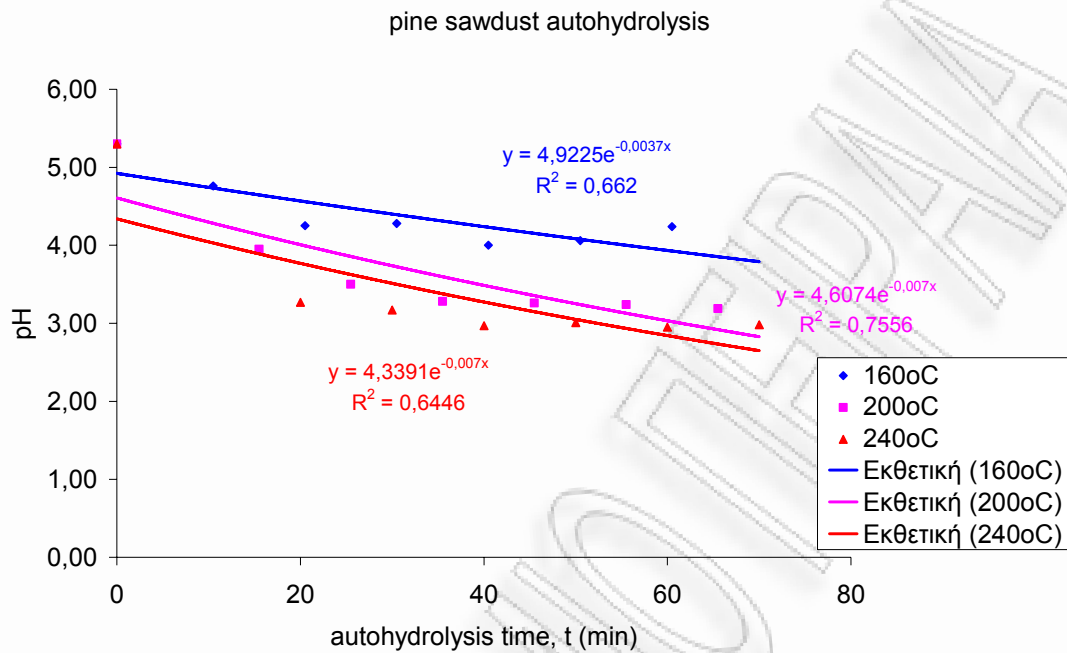


Σχήμα 6.121: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min)

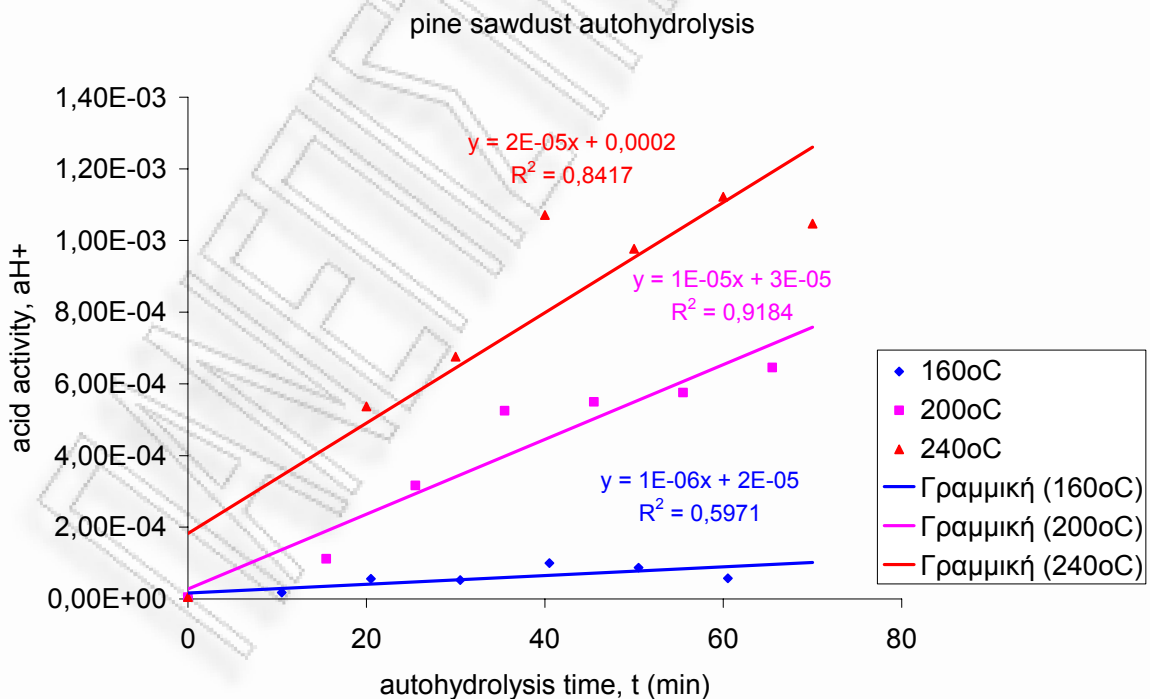


Σχήμα 6.122: Μεταβολή της ενεργότητας του οξέος της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min)

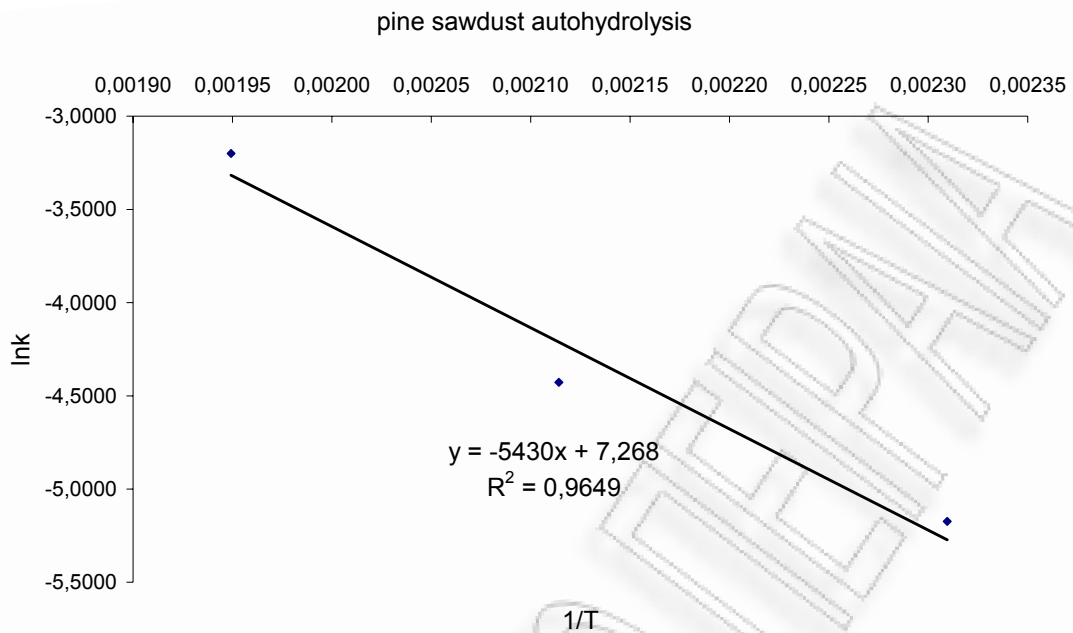
Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού πεύκου, αυτοϋδρόλυση 160°C - 200°C - 240°C (pH & acid activity)



Σχήμα 6.123: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min)



Σχήμα 6.124: Μεταβολή της ενεργότητας του οξέος της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min)



Σχήμα 6.125: Διάγραμμα της σταθεράς ταχύτητας της υδρόλυσης συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας της αντίδρασης (σε Kelvin) κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασίες 160οC, 200οC, 240οC)

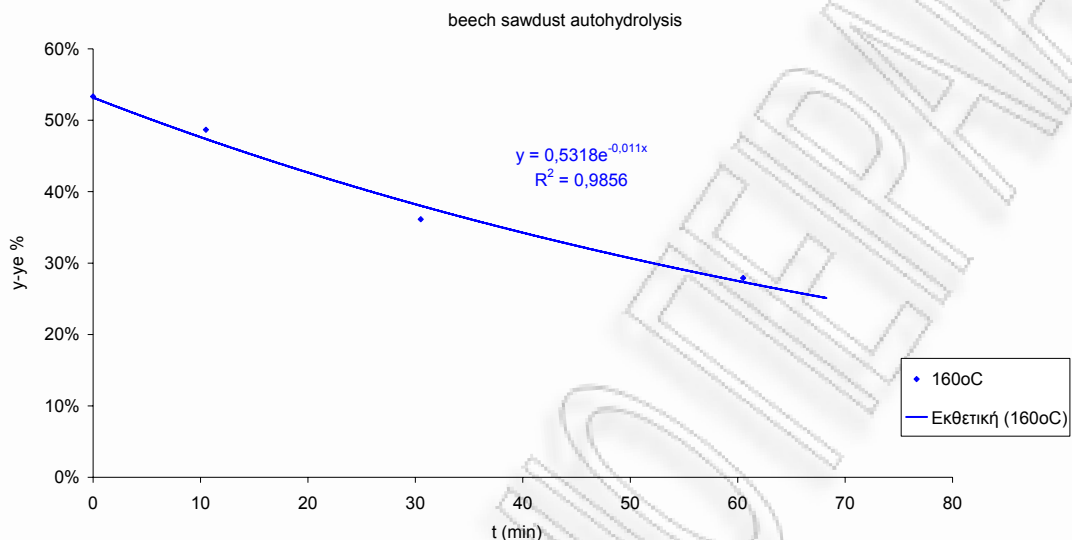
T (οC)	k (min ⁻¹)	T (K)	1/T	lnk
160	0,00566	433	0,002309	-5,1737
200	0,01195	473	0,002114	-4,4272
240	0,04077	513	0,001949	-3,1999
R	0,0082792	kJ/mol/K		
-E/R	-5429,96698			
lnp	7,26803988			
E	44,96	kJ/mol	10,79	kcal/mol
p	1433,74	min ⁻¹		

Όπου: E = η ενέργεια ενεργοποίησης

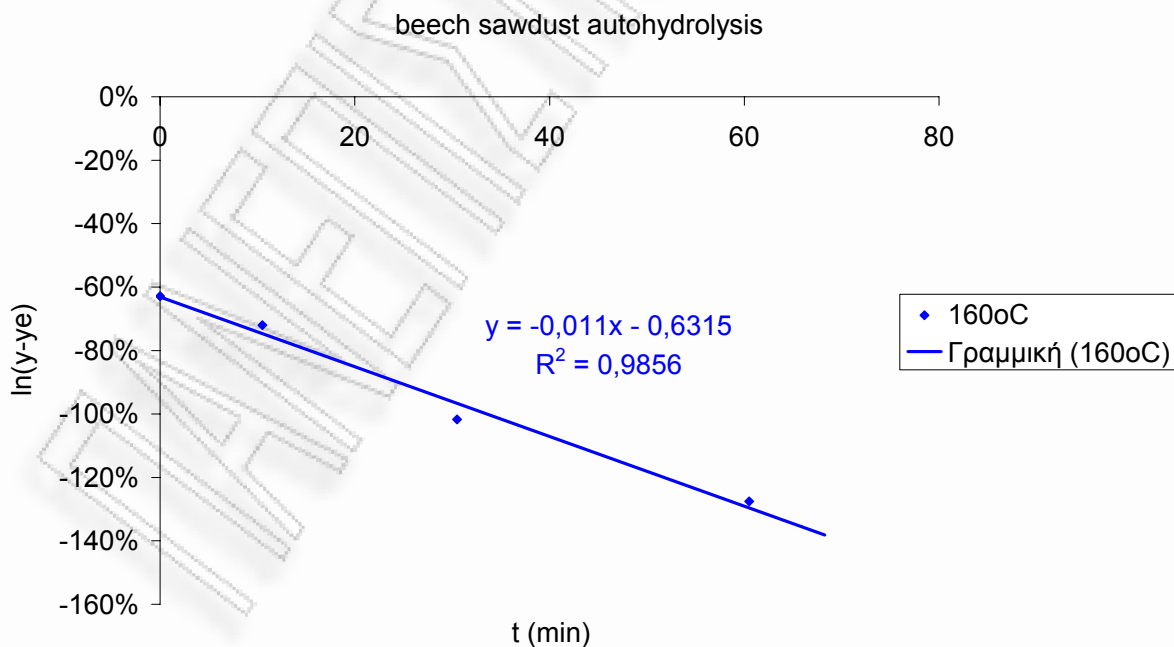
p = ο παράγοντας συχνότητας (ή συντελεστής συχνότητας)

6.2.2. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα προκατεργασίας οξιάς με αυτοϋδρόλυση

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού οξιάς, αυτοϋδρόλυση 160°C (solid residue yield)

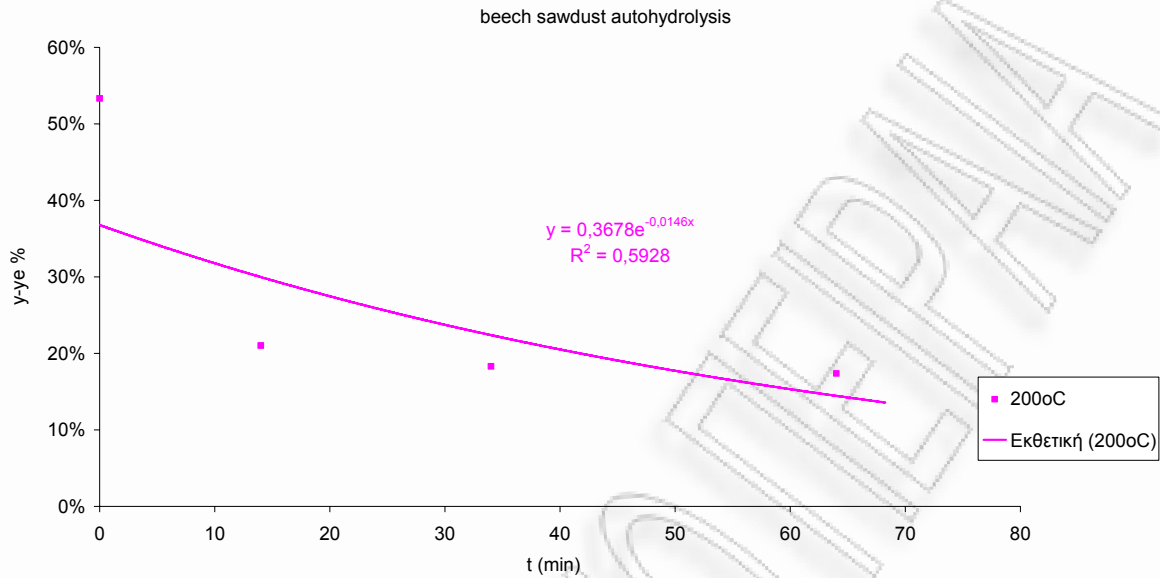


Σχήμα 6.126: Μεταβολή της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 42 min)

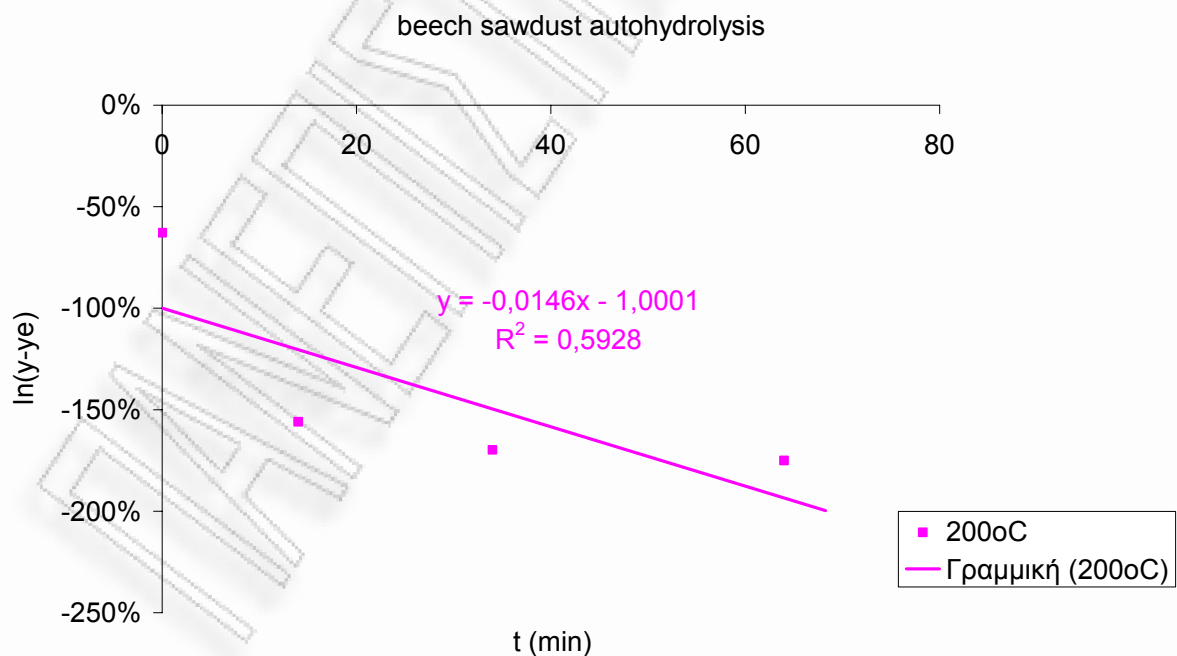


Σχήμα 6.127: Μεταβολή του λογαρίθμου της απόδοσης (αφαιρούμενης της απόδοσης σε άπειρο χρόνο) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 42 min)

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού οξιάς, αυτοϋδρόλυση 200°C (solid residue yield)

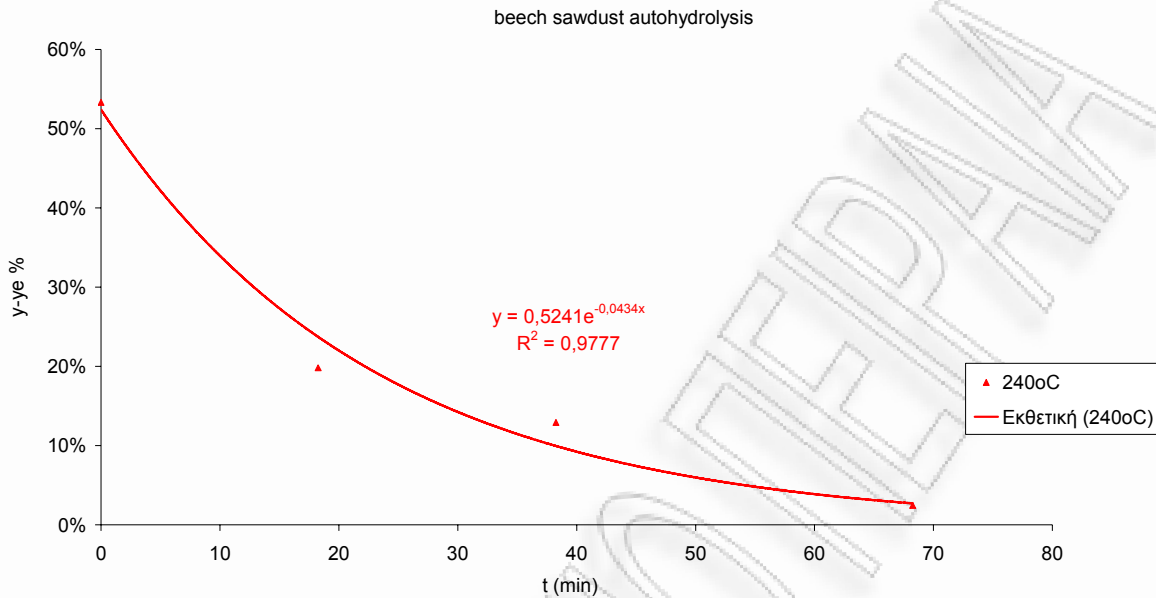


Σχήμα 6.128: Μεταβολή της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 56 min)

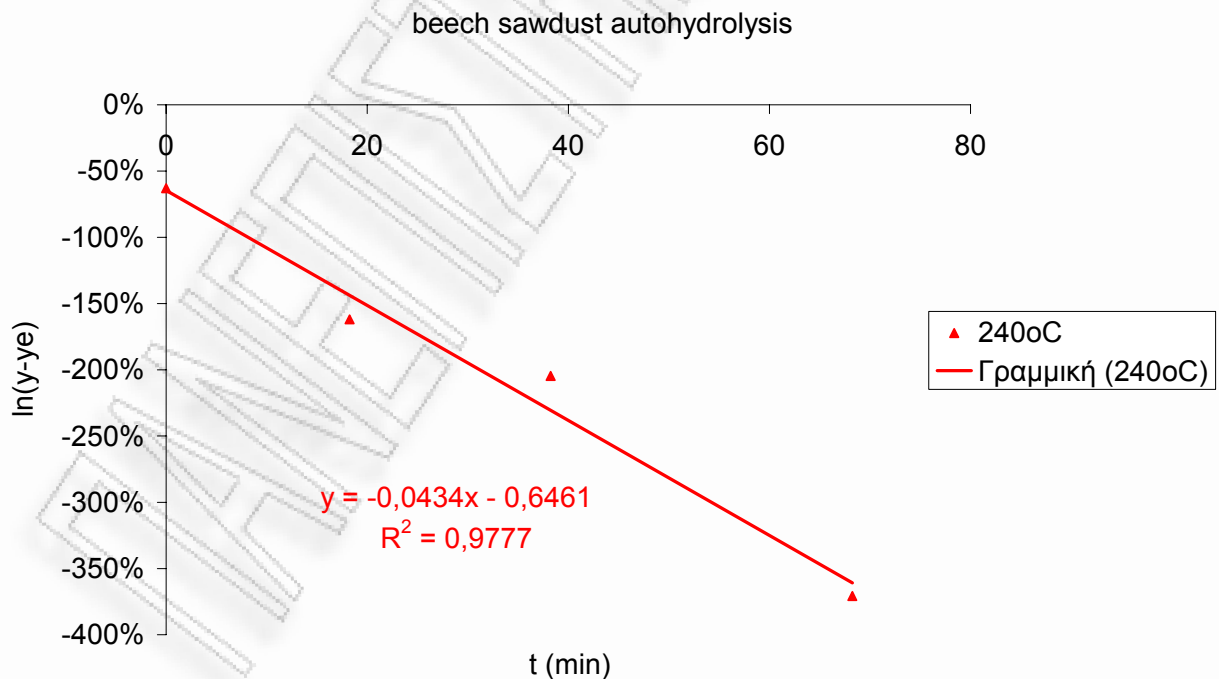


Σχήμα 6.129: Μεταβολή του λογαρίθμου της απόδοσης (αφαιρούμενης της απόδοσης σε άπειρο χρόνο) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 56 min)

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού οξιάς, αυτοϋδρόλυση 240°C (solid residue yield)

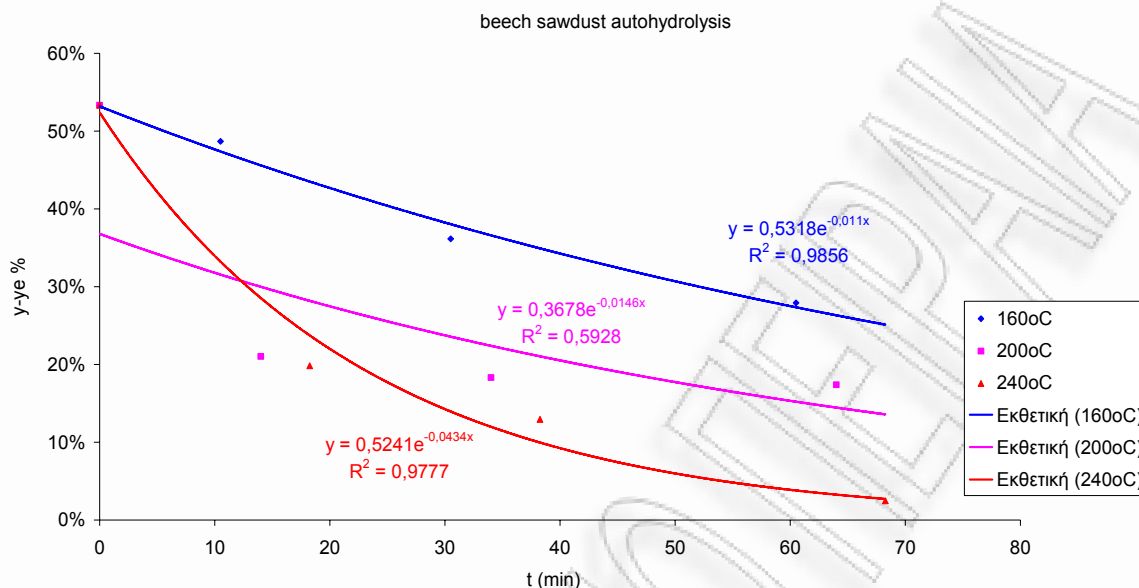


Σχήμα 6.130: Μεταβολή της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 73 min)

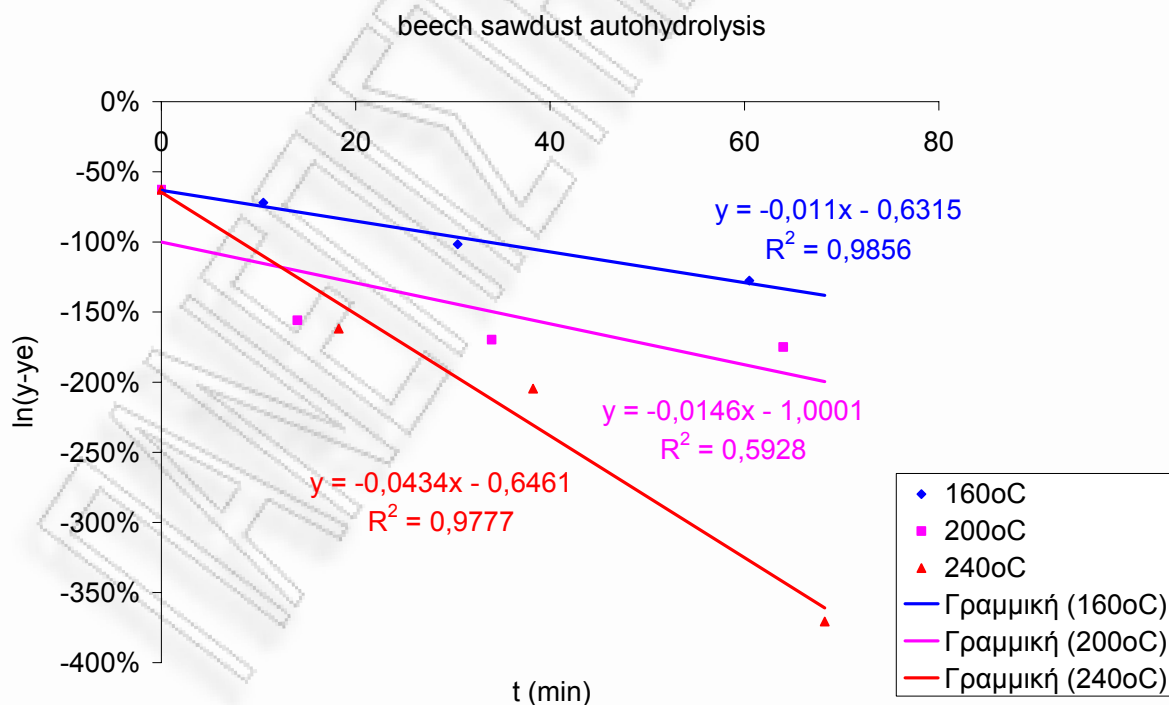


Σχήμα 6.131: Μεταβολή του λογαρίθμου της απόδοσης (αφαιρούμενης της απόδοσης σε άπειρο χρόνο) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 73 min)

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού οξιάς, αυτοϋδρόλυση 160 °C - 200 °C - 240 °C (solid residue yield)

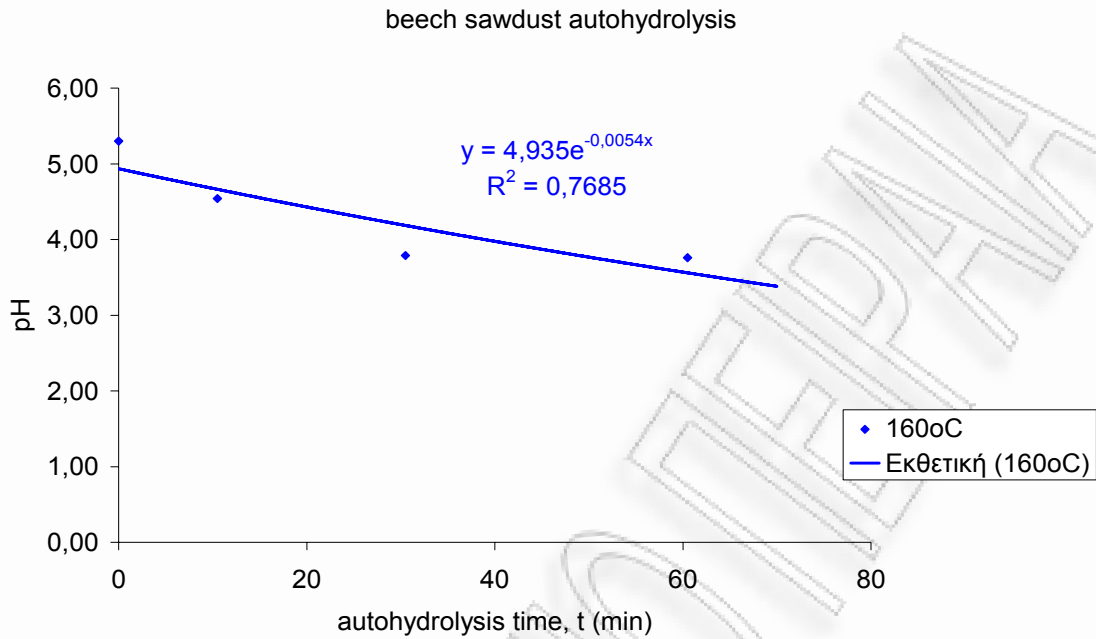


Σχήμα 6.132: Μεταβολή της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min, χρόνοι προθέρμανσης 42, 56, 73 min)

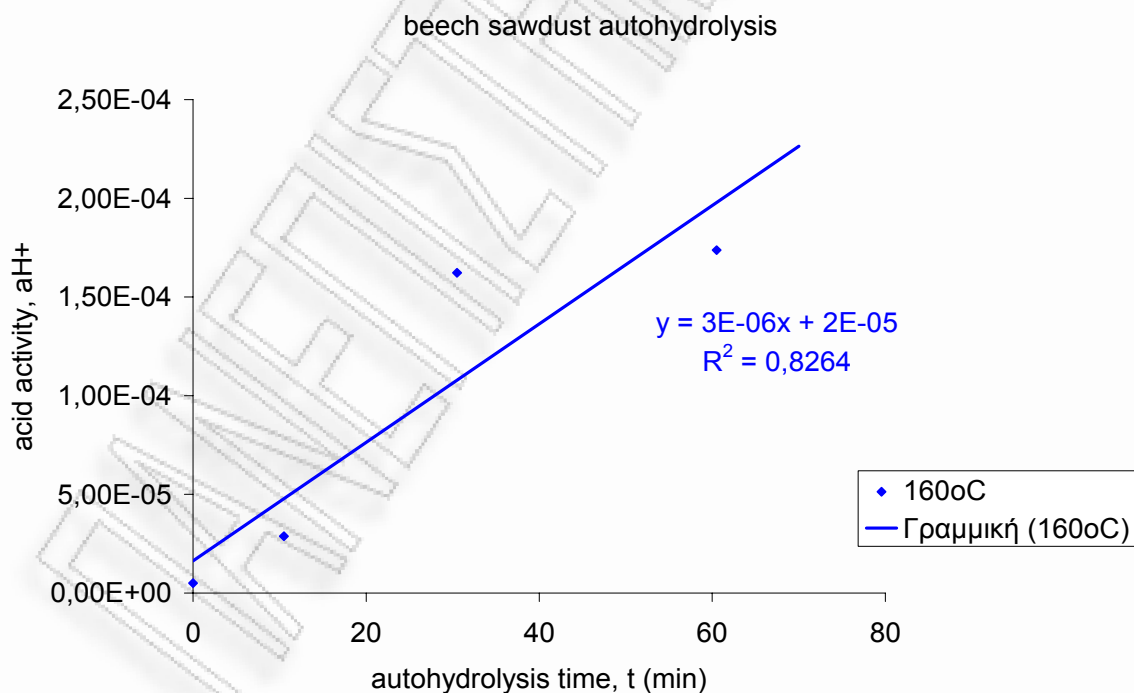


Σχήμα 6.133: Μεταβολή του λογαρίθμου της απόδοσης (αφαιρούμενης της απόδοσης σε άπειρο χρόνο) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min, χρόνοι προθέρμανσης 42, 56, 73 min)

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού οξιάς, αυτοϋδρόλυση 160°C (pH & acid activity)

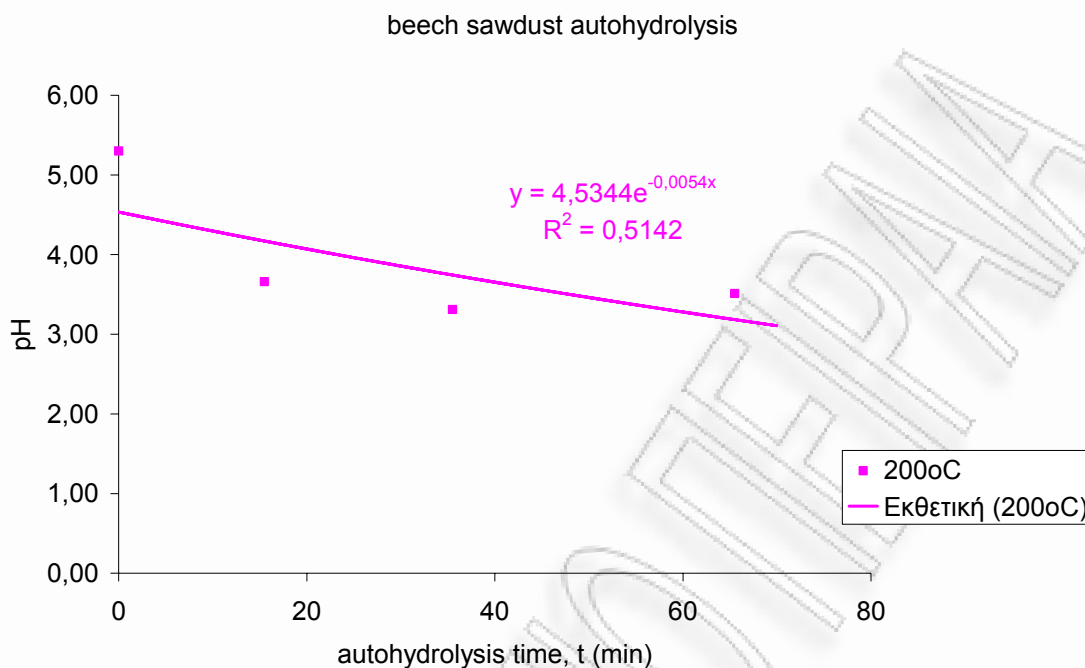


Σχήμα 6.134: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min)

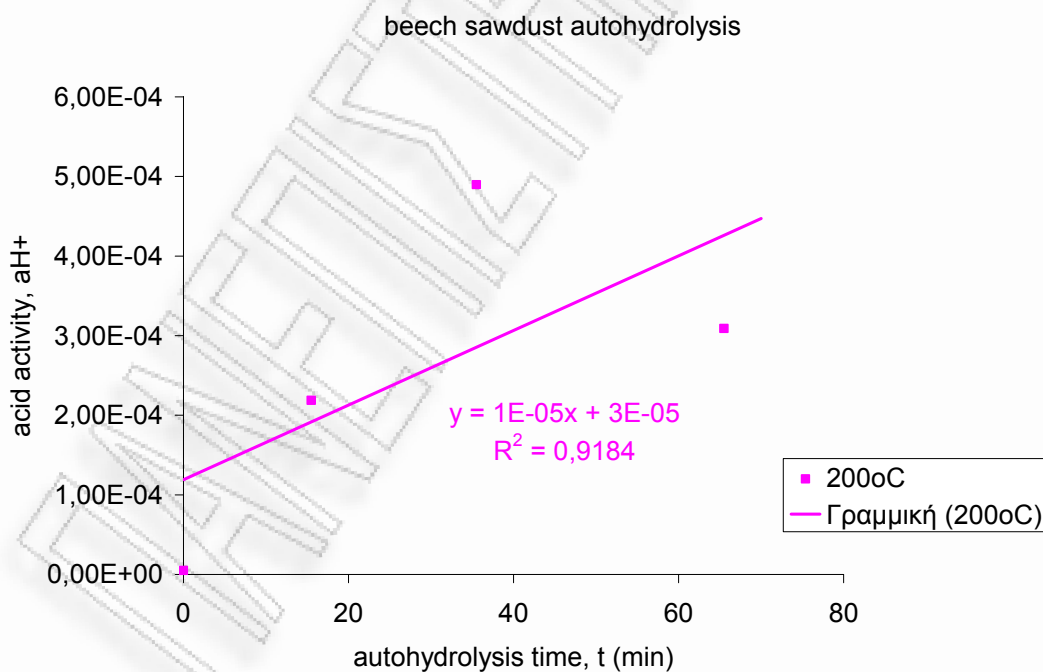


Σχήμα 6.135: Μεταβολή της ενεργότητας του οξέος της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min)

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού οξιάς, αυτοϋδρόλυση 200°C (pH & acid activity)

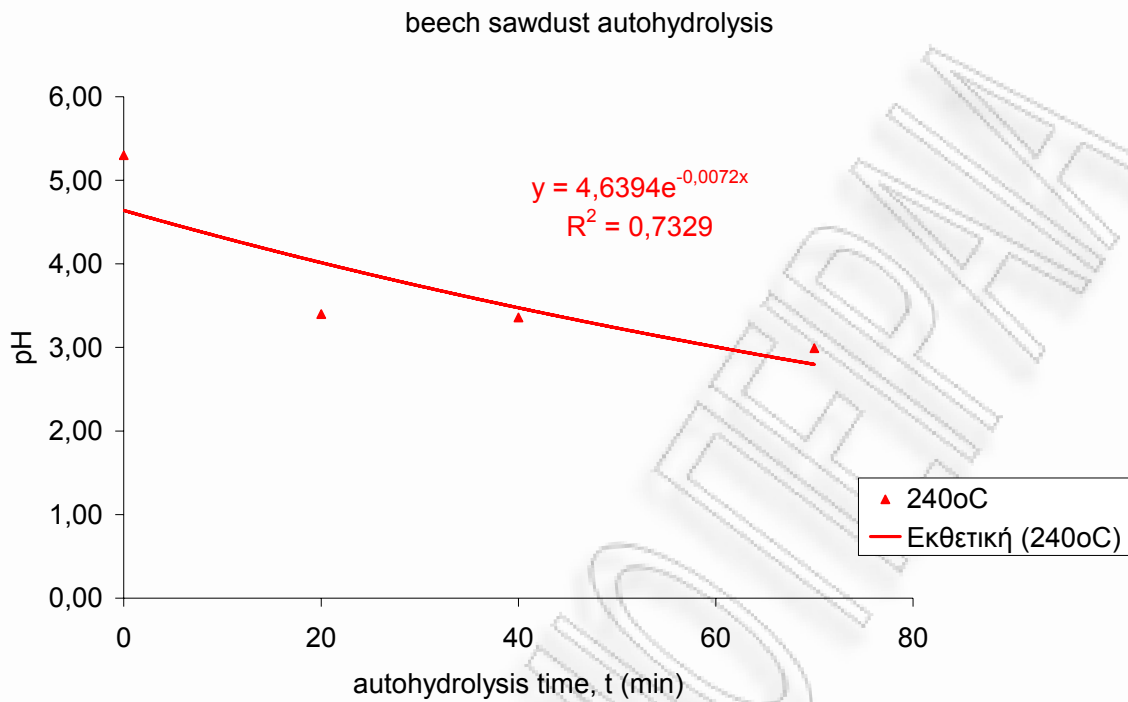


Σχήμα 6.136: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min)

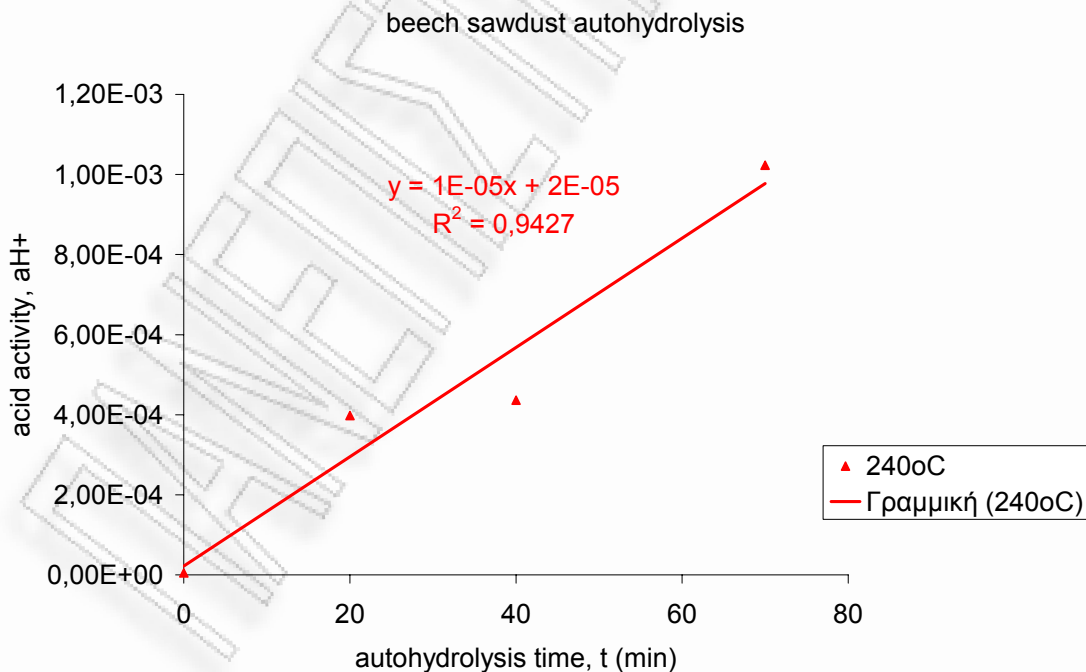


Σχήμα 6.137: Μεταβολή της ενεργότητας του οξέος της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min)

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πριονιδιού οξιάς, αυτοϋδρόλυση 240°C (pH & acid activity)

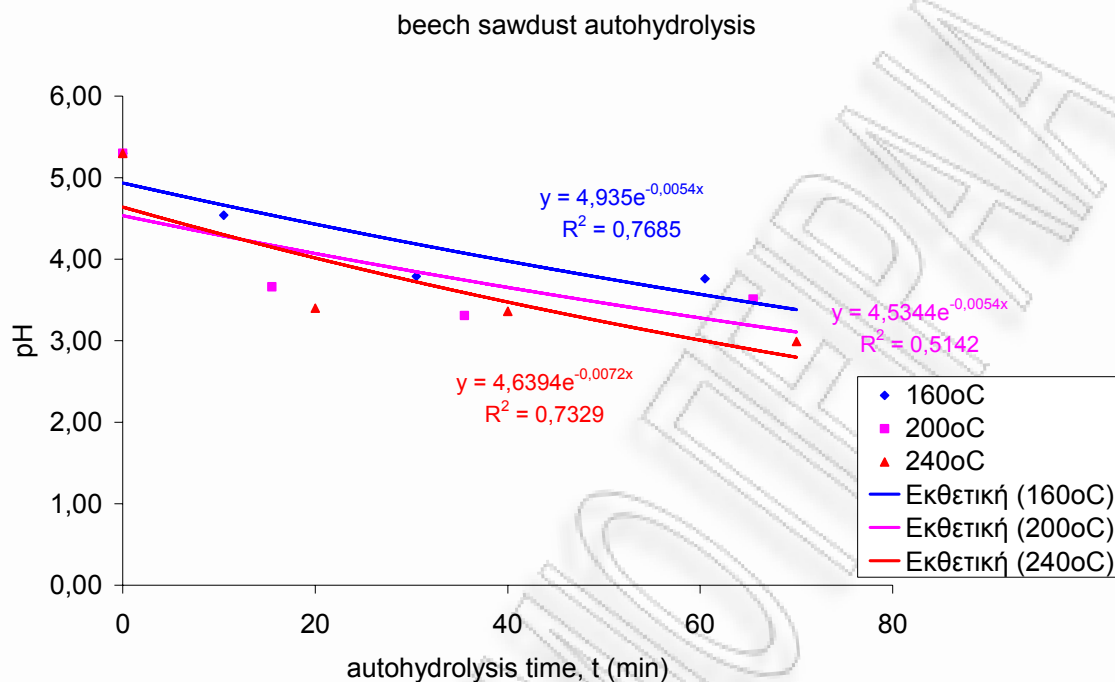


Σχήμα 6.138: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min)

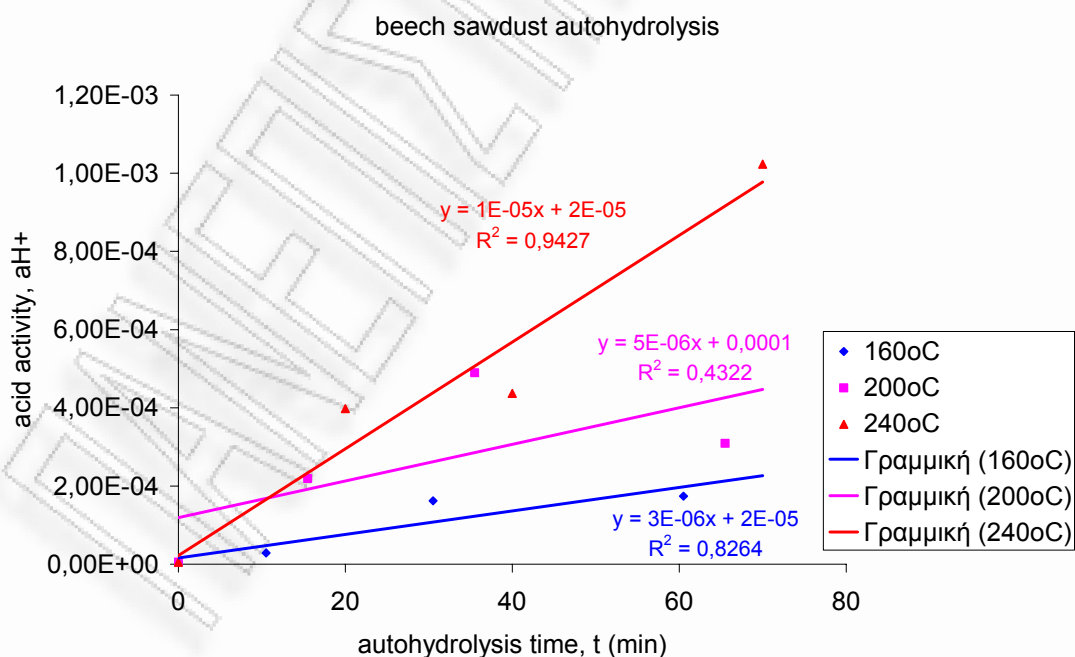


Σχήμα 6.139: Μεταβολή της ενεργότητας του οξέος της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min)

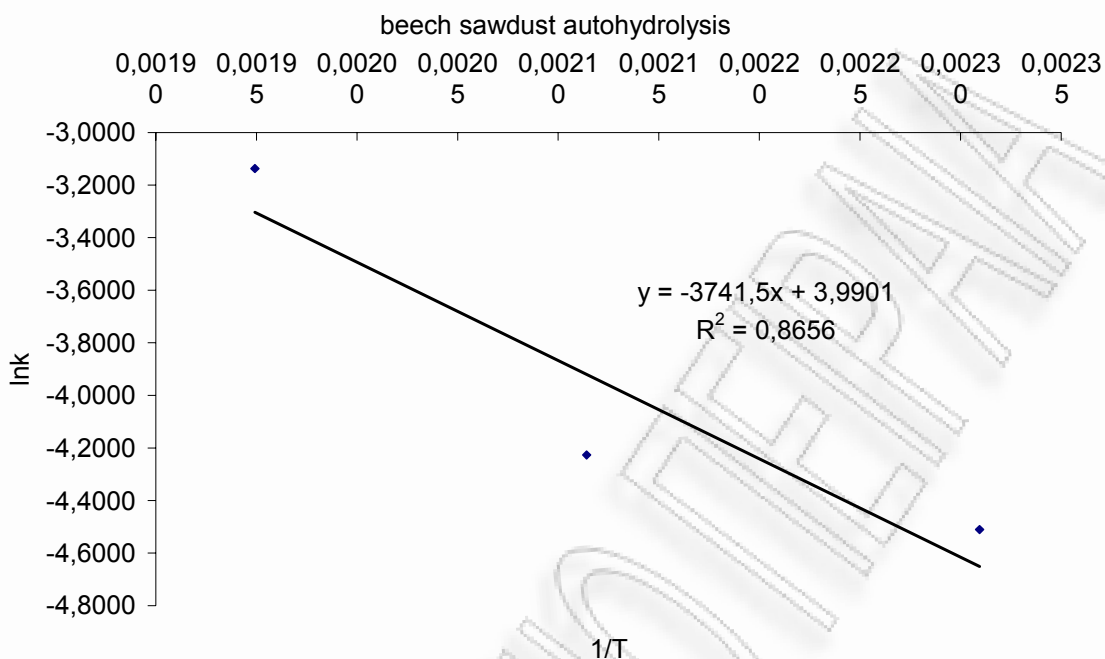
Συγκεντρωτικά αποτελέσματα προιονιδίου οξιάς, αυτοϋδρόλυση 160°C - 200°C - 240°C (pH & acid activity)



Σχήμα 6.140: Μεταβολή του pH της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση προιονιδίου οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min)



Σχήμα 6.141: Μεταβολή της ενεργότητας του οξέος της υγρής φάσης του διαλύματος (μετά το τέλος της αντίδρασης) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση προιονιδίου οξιάς (ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min)



Σχήμα 6.142: Διάγραμμα της σταθεράς ταχύτητας της υδρόλυσης συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας της αντίδρασης (σε Kelvin) κατά την αυτουδρόλυση πριονιδιού οξιάς (θερμοκρασίες 160οC, 200οC, 240οC)

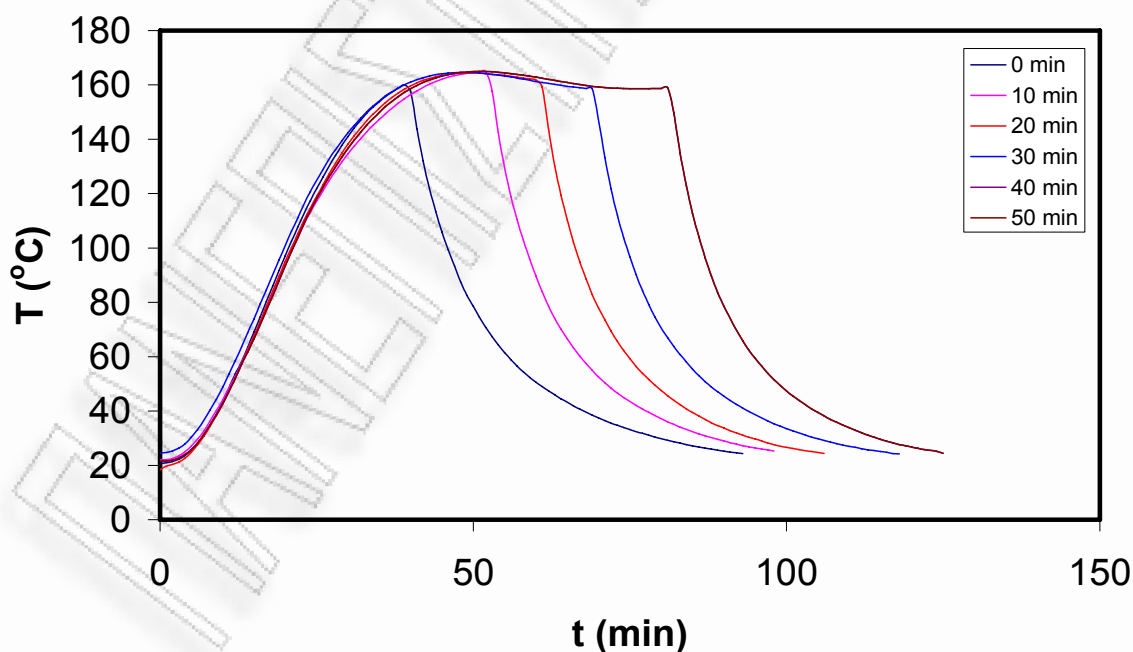
T (οC)	k (min ⁻¹)	T (K)	1/T	lnk
160	0,01099	433	0,002309	-4,5105
200	0,01460	473	0,002114	-4,2266
240	0,04341	513	0,001949	-3,1371
R	0,0082792	kJ/mol/K		
-E/R	-3741,527739			
lnp	3,990118834			
E	30,98	kJ/mol	7,43	kcal/mol
p	54,06	min ⁻¹		

Όπου: E = η ενέργεια ενεργοποίησης

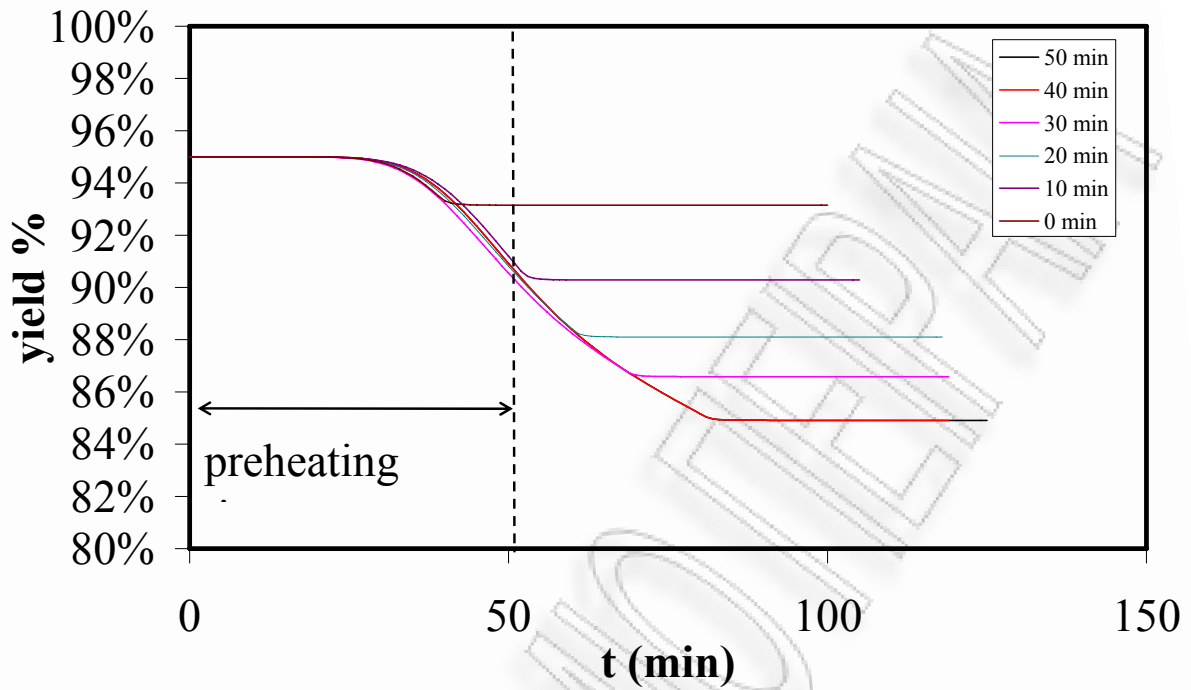
p = ο παράγοντας συχνότητας (ή συντελεστής συχνότητας)

6.3. Αποτελέσματα από κινητικό μοντέλο υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών

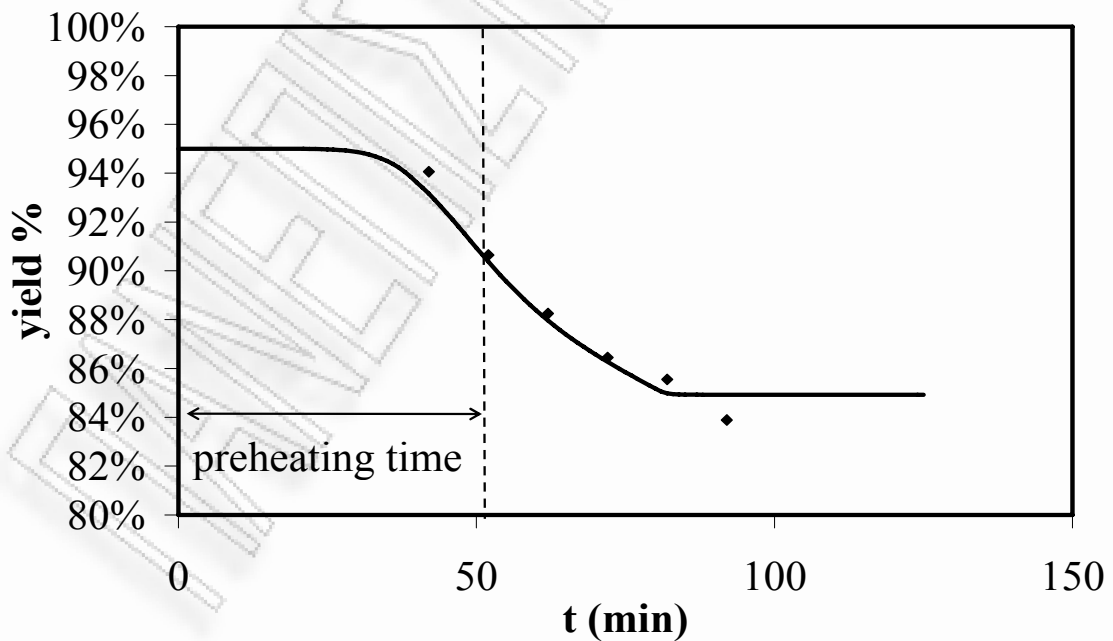
Στην συνέχεια παρατίθενται αποτελέσματα μαθηματικής προσομοίωσης της αυτουδρόλυσης από το κινητικό μοντέλο όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχων υλικών (Sidiras, 1998b).



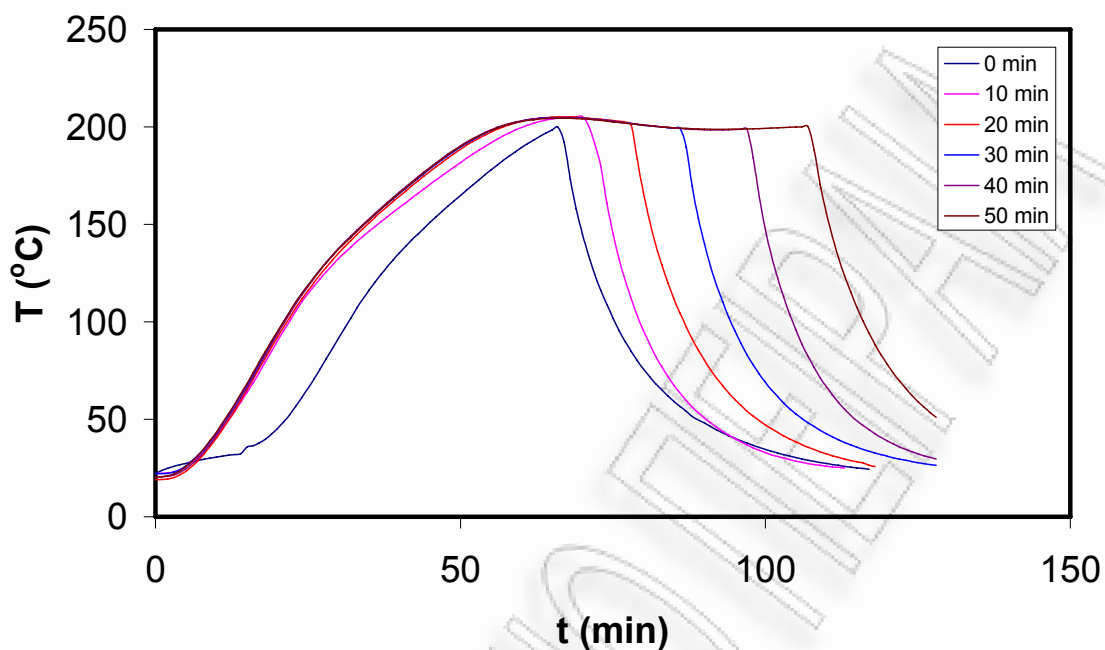
Σχήμα 6.143: Διάγραμμα της θερμοκρασίας της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτουδρόλυση πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασία 160°C, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 42min,)



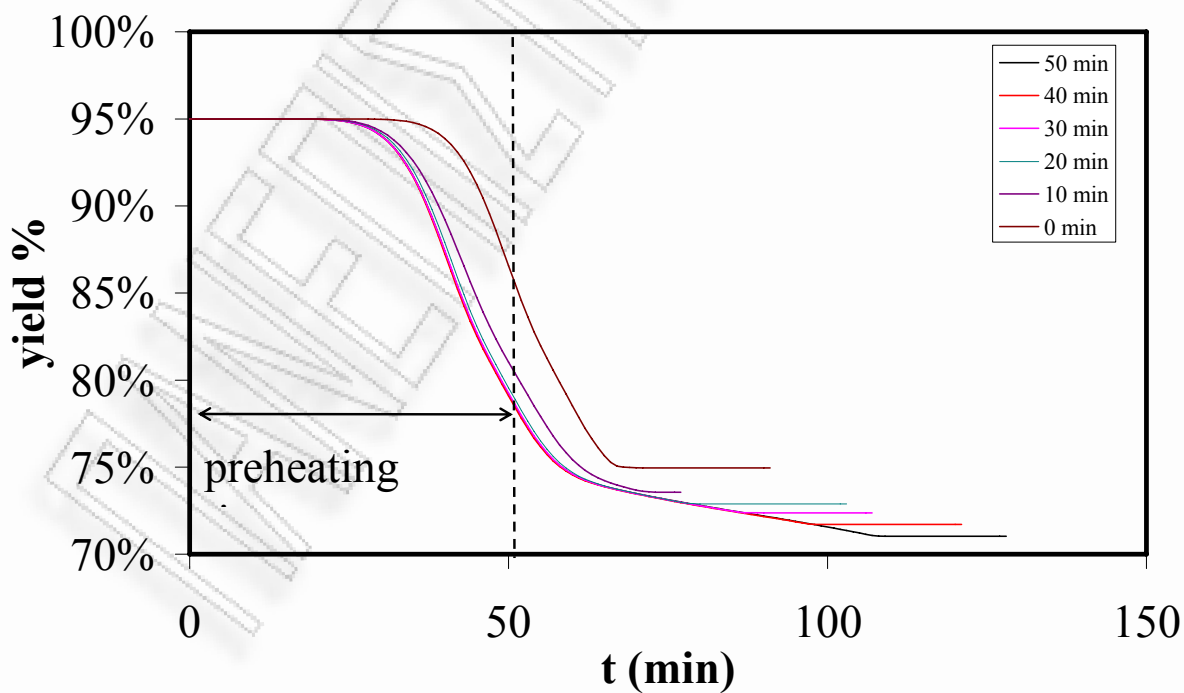
Σχήμα 6.144: Διάγραμμα της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασία 160οC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 42min,)



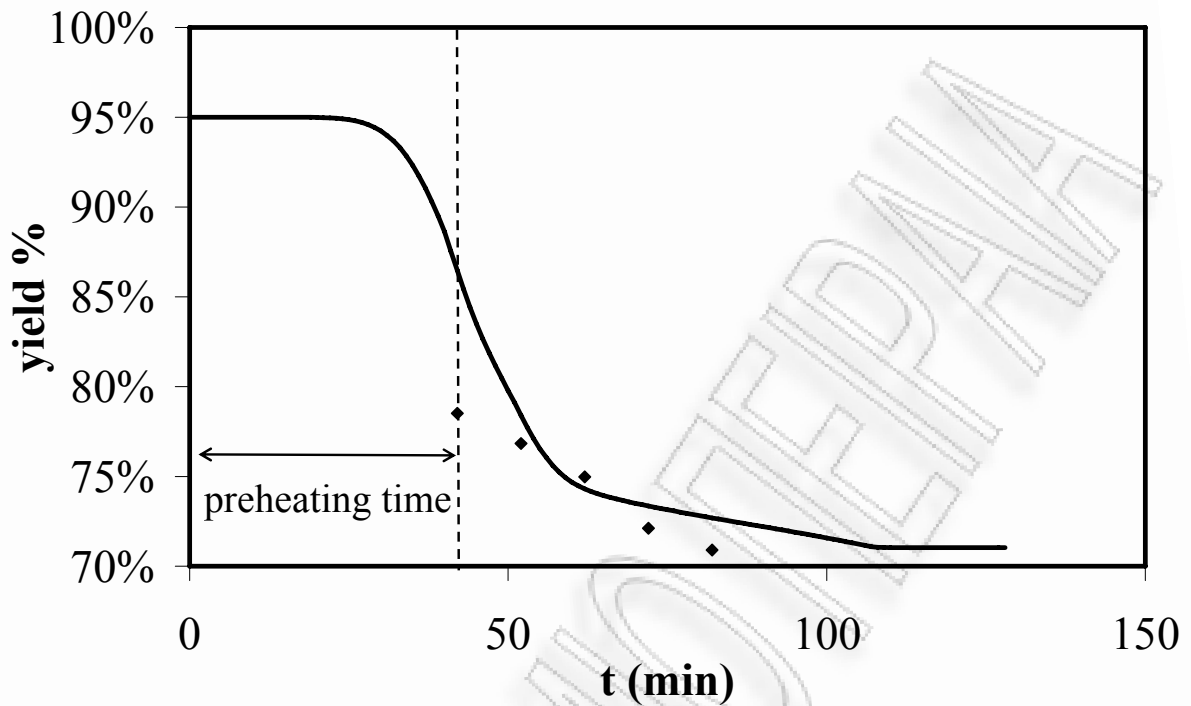
Σχήμα 6.145: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασία 160οC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 42min,)



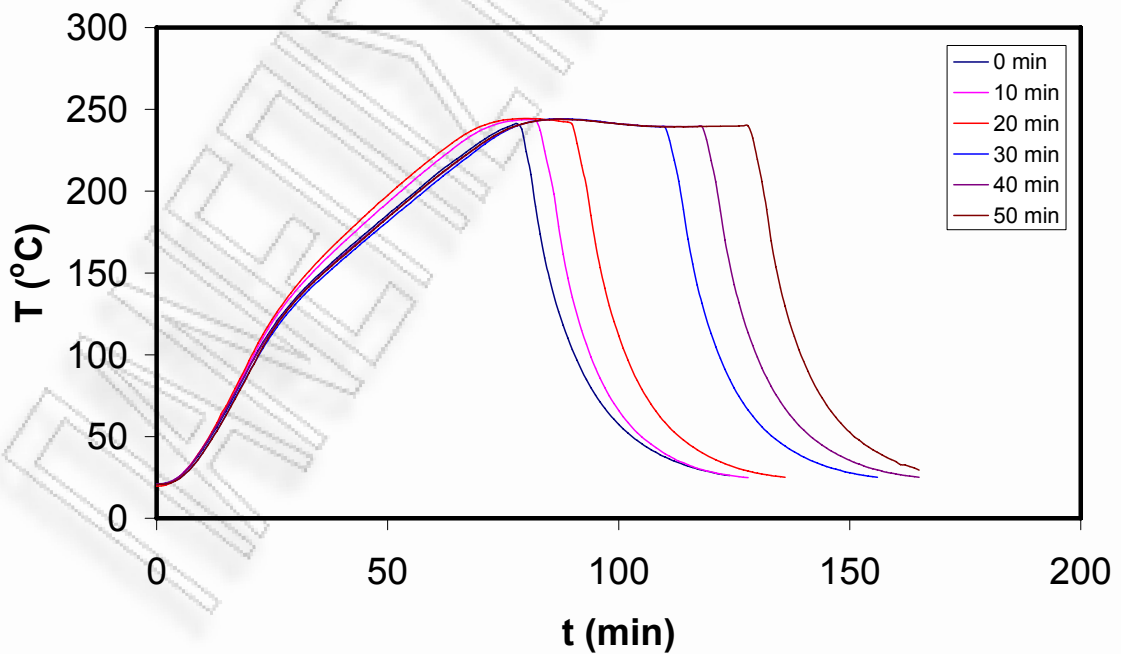
Σχήμα 6.146: Διάγραμμα της θερμοκρασίας της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασία 200oC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 56min,)



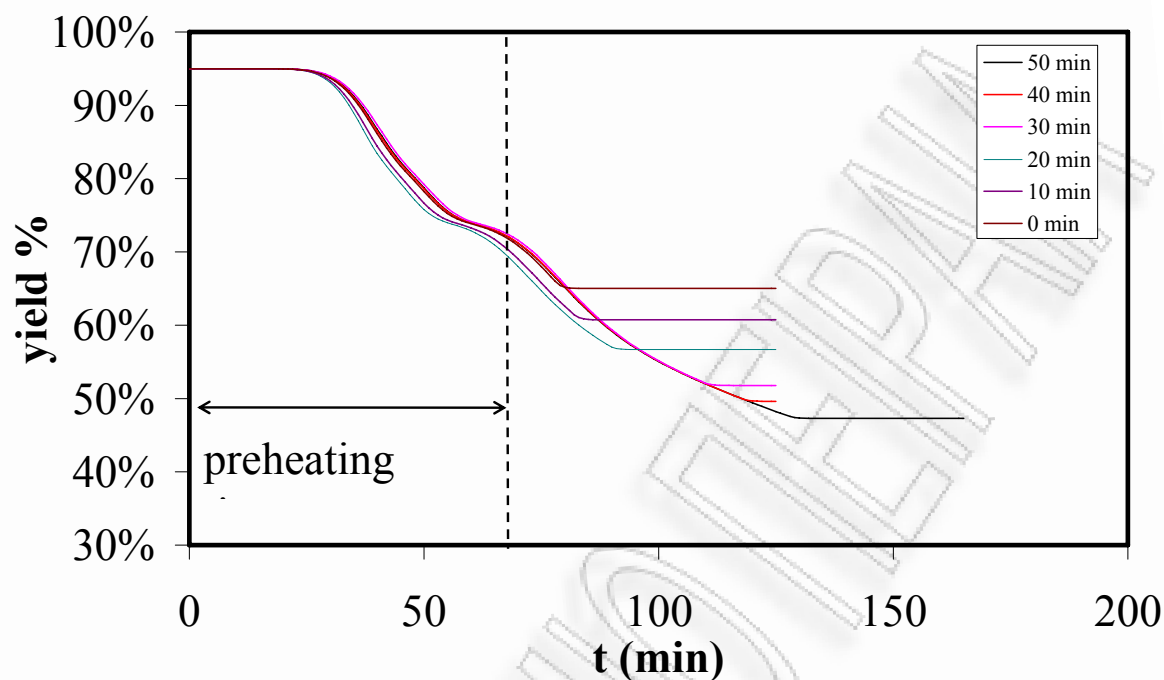
Σχήμα 6.147: Διάγραμμα της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (λογαριθμικό, θερμοκρασία 200oC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 56min,)



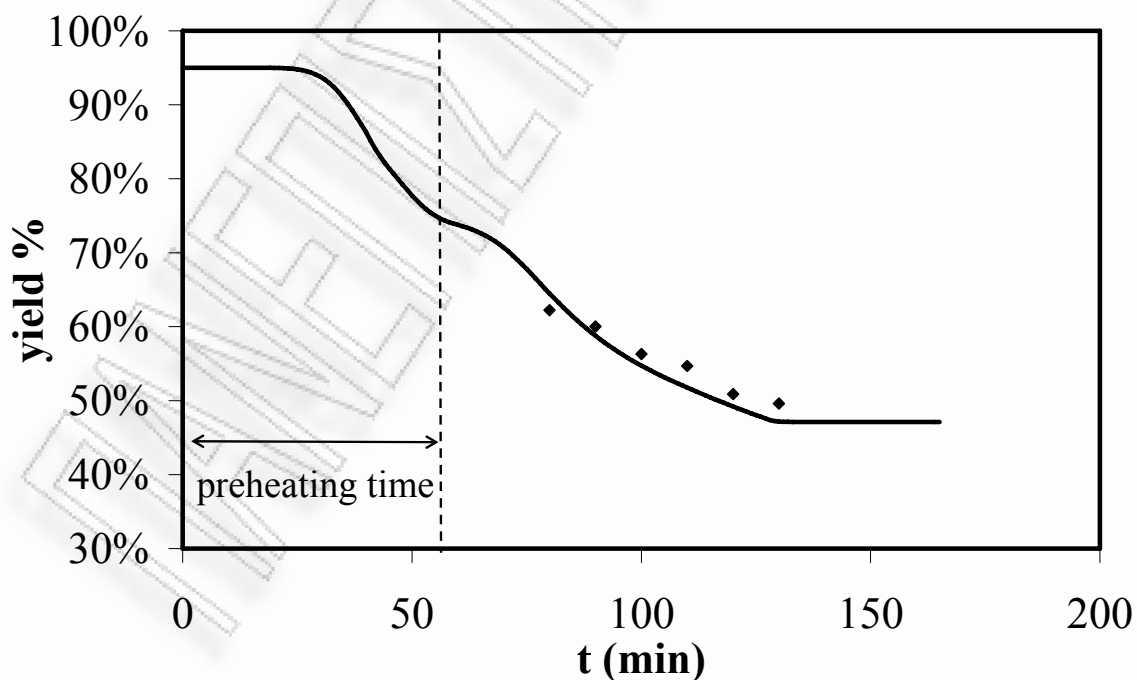
Σχήμα 6.148: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασία 200οC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 56min,)



Σχήμα 6.149: Διάγραμμα της θερμοκρασίας της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασία 240οC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 73min,)



Σχήμα 6.150: Διάγραμμα της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (λογαριθμικό, θερμοκρασία 240οC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 73min,)



Σχήμα 6.151: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασία 240οC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min, χρόνος προθέρμανσης 73min,)

Η κυτταρίνη, άμορφη και κρυσταλλική, υδρολύεται σε υδατοδιαλυτή γλυκόζη, οι ημικυτταρίνες υδρολύονται κυρίως σε ξυλόζη ενώ τα κλάσματα αδιάλυτης σε οξύ λιγνίνης δεν επηρεάζονται από την όξινη υδρόλυση. Η λεπτομερής περιγραφή της διαδικασίας της όξινης υδρόλυσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση ενός πολύπλοκου μοντέλου προσομοίωσης της όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχων υλικών, η οποία έχει αναπτυχθεί στα [Sidiras & Koukios, 1989b / Sidiras, 1998] και αναφέρεται στην παρούσα εργασία ως μοντέλο 1 (model 1). Η απόδοση της διαδικασίας της υδρόλυσης σε στερεό υπόλειμμα του πριονιδιού πεύκου (βάρος υλικού χωρίς υγρασία % w/w ως προς το αρχικό βάρος του υλικού χωρίς υγρασία) καθώς και τα παραγόμενα ολικά σάκχαρα κατά την υδρόλυση (γλυκόζη και ξυλόζη μετρημένα σε βάρος υλικού χωρίς υγρασία % w/w ως προς το αρχικό βάρος του υλικού χωρίς υγρασία) υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του μοντέλου. Εισήχθη ο όρος Παράγοντας Σφοδρότητας της αντίδρασης X (Severity Factor X), λαμβάνοντας υπόψη την σχετική βιβλιογραφία [Sidiras, 1998 / Abatzoglou et al, 1992]. Ο Παράγοντας Σφοδρότητας X ενσωματώνει την επίδραση του χρόνου της αντίδρασης καθώς και της θερμοκρασίας κατά την υδρόλυση του πριονιδιού πεύκου, ενώ μπορεί να υπολογιστεί με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$X = \int_0^t e^{-E/RT} dt \quad (\text{model 1})$$

Όπου E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης σε kJ/mol, T είναι η θερμοκρασία της αντίδρασης σε Kelvin και t είναι ο χρόνος αντίδρασης

Χρησιμοποιήθηκαν επίσης τρία απλούστερα ψευδο-κινητικά μοντέλα τα οποία αναπτύχθηκαν στο [Sidiras, 2009] και ονομάζονται μοντέλα 2, 3 και 4 αντίστοιχα (model 2, 3 and 4).

$$y = y_e + (y_0 - y_e)e^{-ax} \quad (\text{model 2})$$

Όπου y_0 είναι η τιμή του y για $t=0$, y_e είναι η τιμή του y για $t \rightarrow \infty$, και a είναι μια κινητική σταθερά η οποία σχετίζεται με μια φαινομενολογική μέση κινητική σταθερά ψευδός πρώτης τάξης k για τους πολυσακχαρίτες (κυτταρίνες και ημικυτταρίνες) της υδρόλυσης σε σάκχαρα

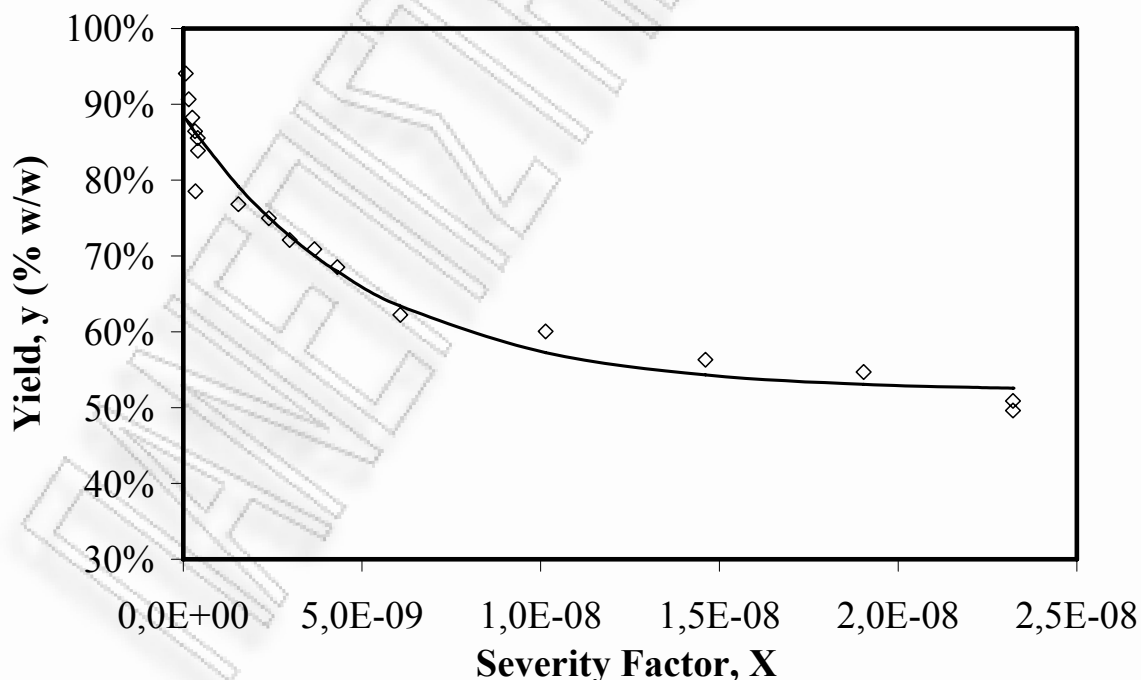
ζύμωσης. Αυτό το μοντέλο είναι ένα μοντέλο ψευδο-κινητικής πρώτης τάξης κατάλληλα τροποποιημένο για μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες αντίδρασης.

$$y = A.X^B \Rightarrow \ln y = \ln A + B \ln X \quad (\text{model 3})$$

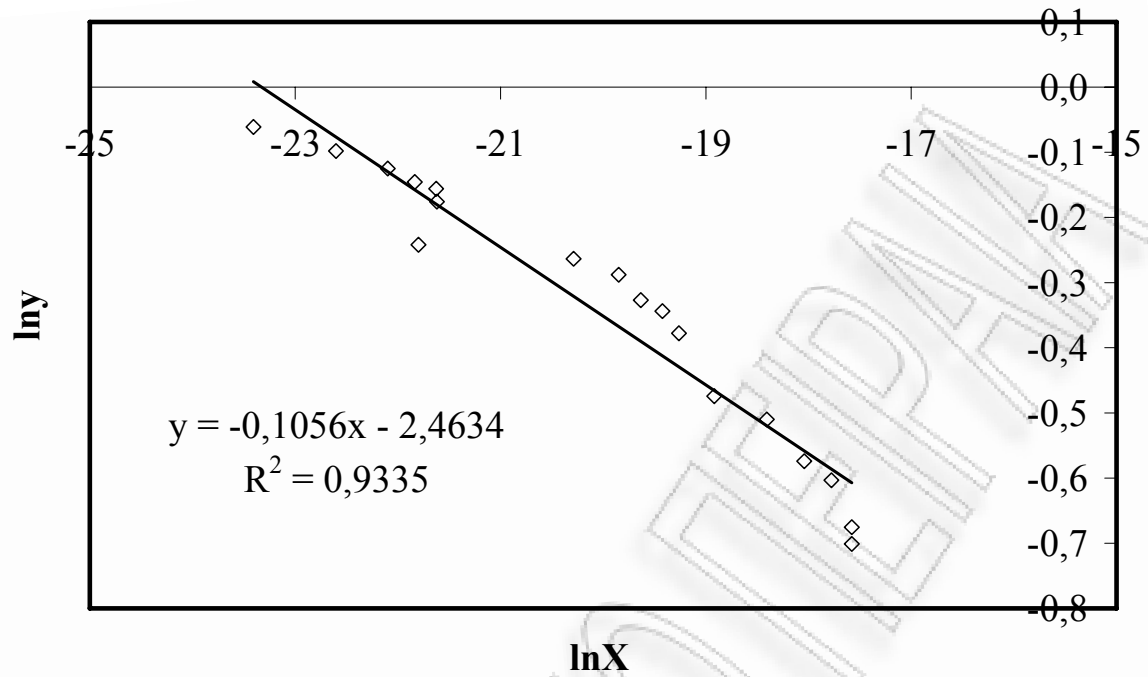
Όπου A και B είναι εμπειρικές σταθερές

$$y = y_e + A.X^B \quad (\text{model 4})$$

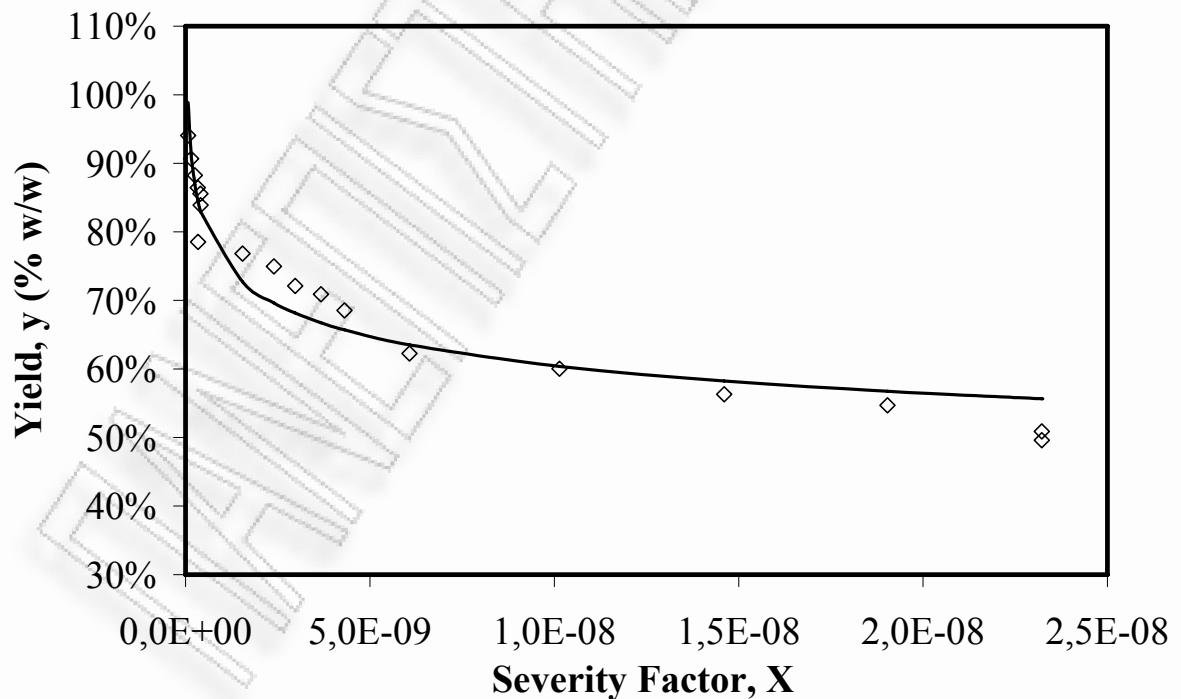
Όπου y_e είναι η τιμή του y για $t \rightarrow \infty$, A και B είναι εμπειρικές σταθερές



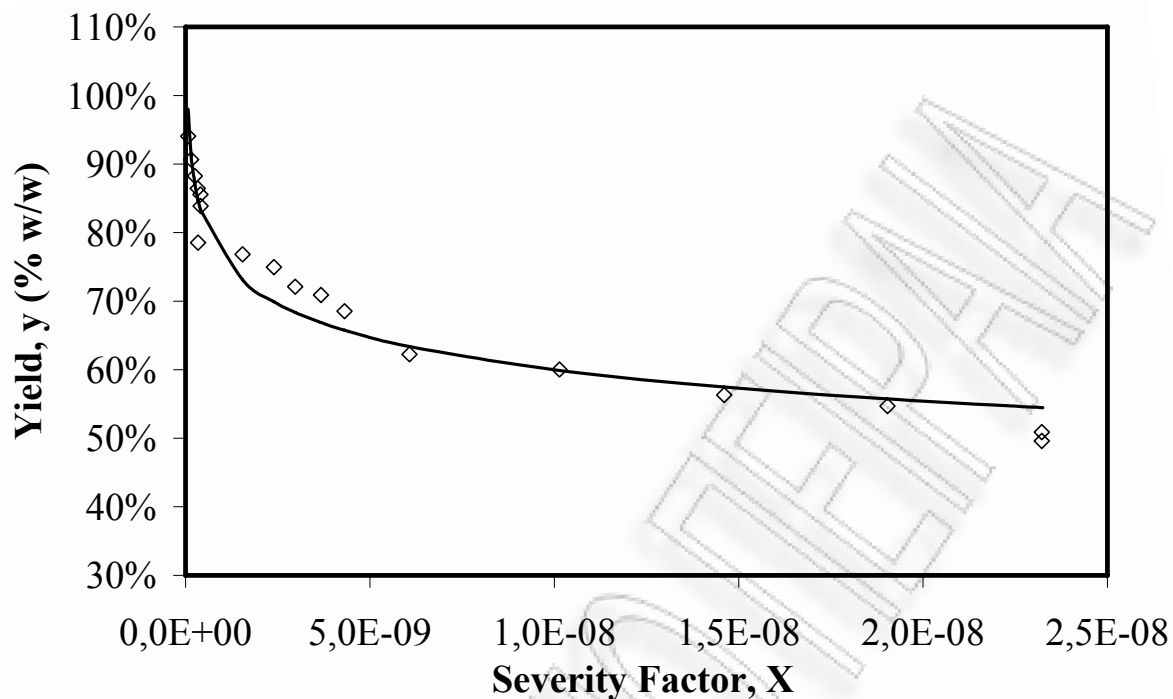
Σχήμα 6.152: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει της σφοδρότητας της αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση προιονιδίου πεύκου (εκθετική, θερμοκρασίες 160οC, 200οC, 240οC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min,) [model 2]



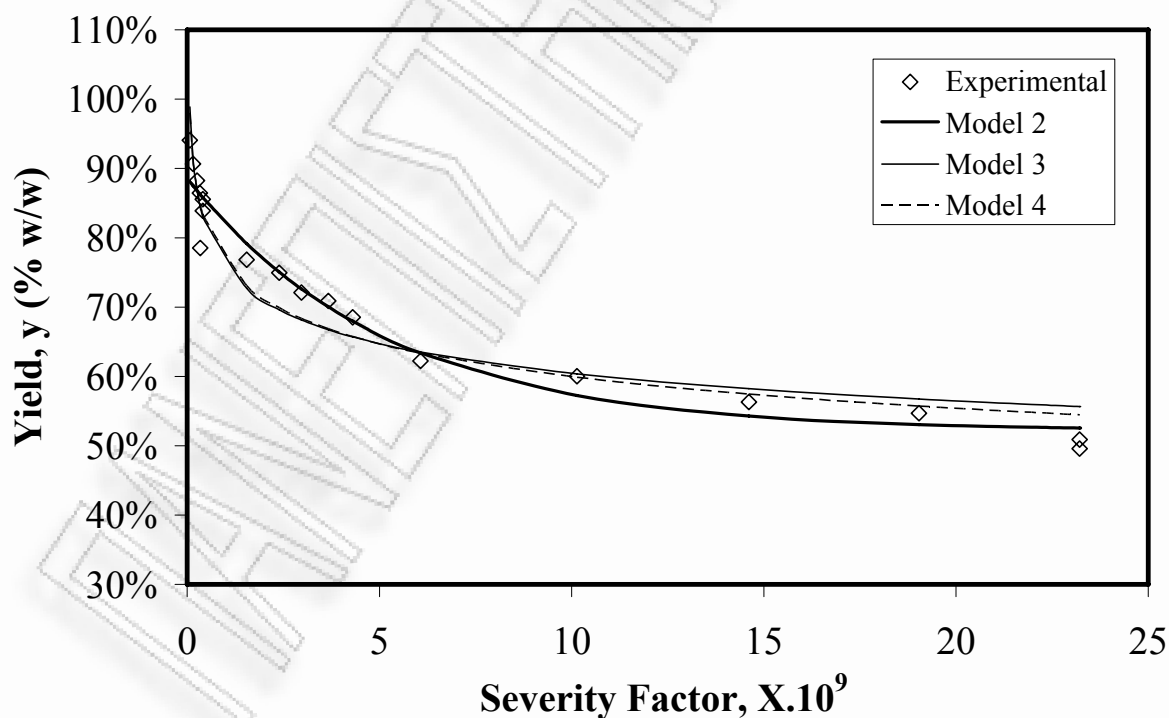
Σχήμα 6.153: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει της σφοδρότητας της αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (γραμμική, θερμοκρασίες 160οC, 200οC, 240οC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min,) [model 3]



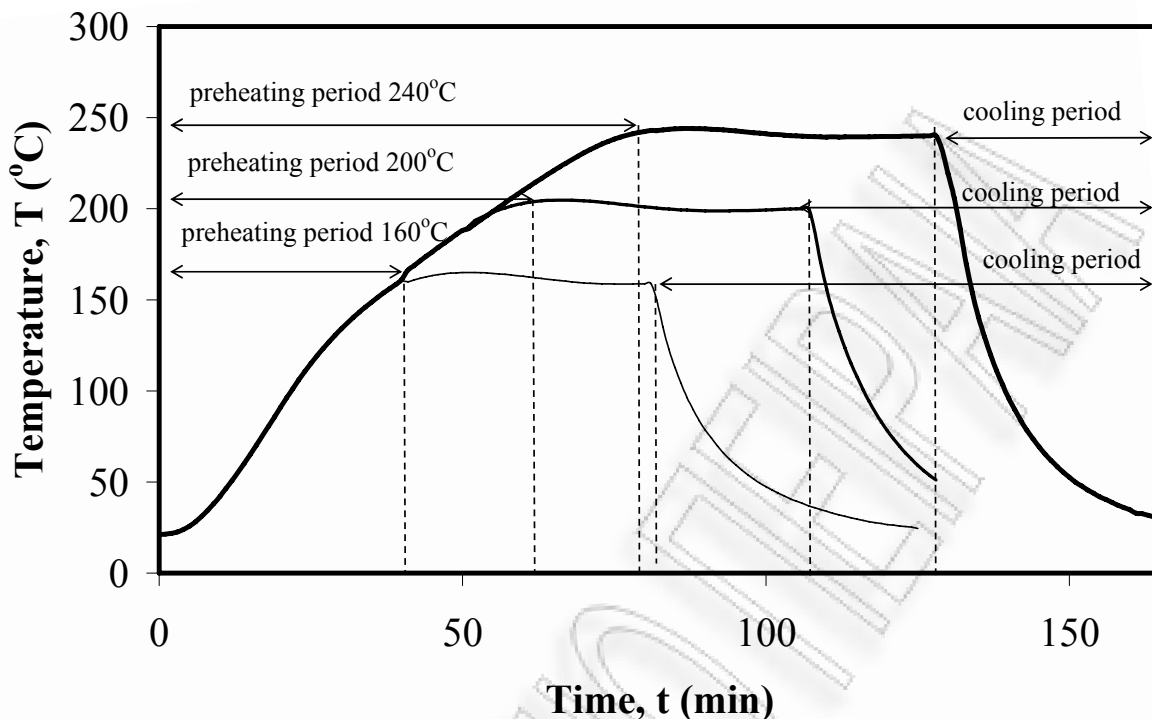
Σχήμα 6.154: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει της σφοδρότητας της αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (εκθετική, θερμοκρασίες 160οC, 200οC, 240οC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min,) [model 3]



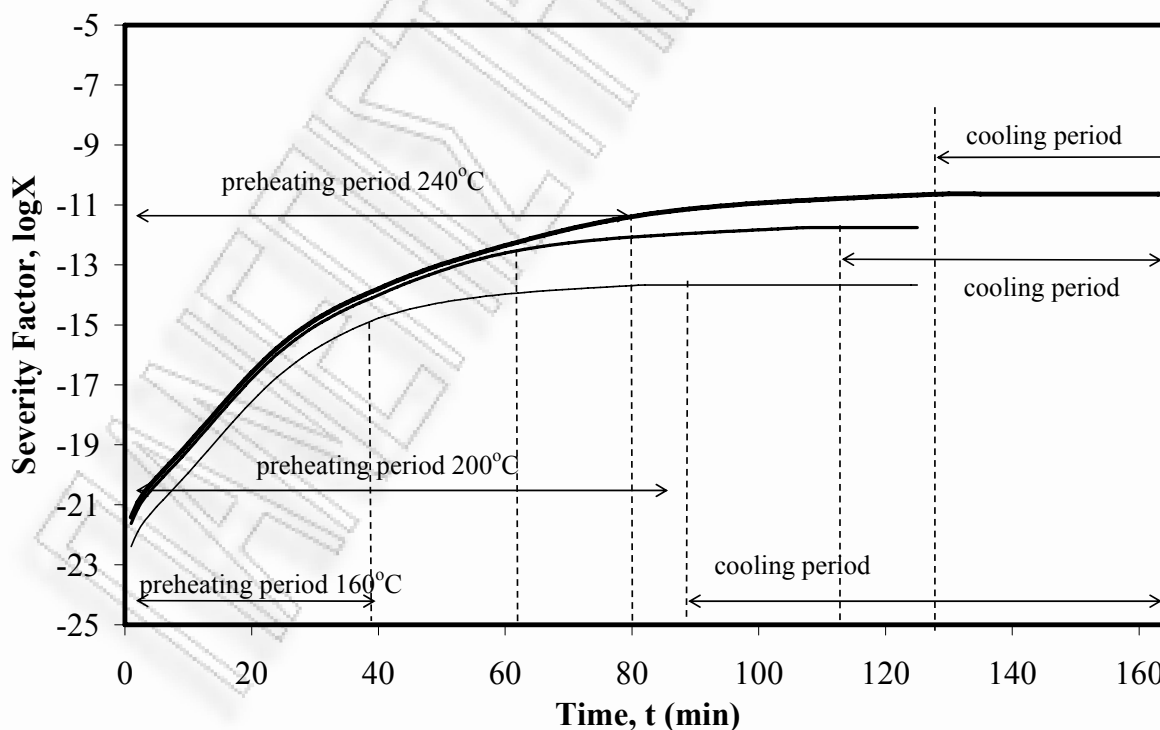
Σχήμα 6.155: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει της σφοδρότητας της αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (εκθετική, θερμοκρασίες 160οC,200οC, 240οC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min,) [model 4]



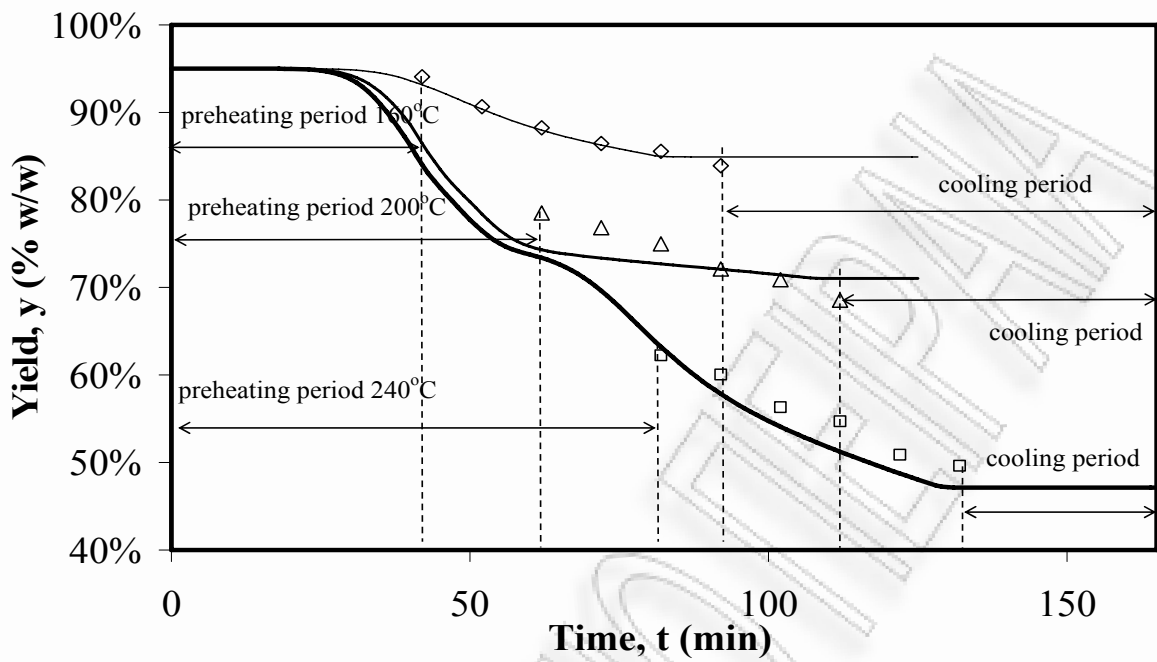
Σχήμα 6.156: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει της σφοδρότητας της αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (εκθετική, θερμοκρασίες 160οC,200οC, 240οC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min.)



Σχήμα 6.157: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της θερμοκρασίας της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασίες 160oC, 200oC, 240oC, χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min, χρόνοι προθέρμανσης 42min, 56min, 73min αντίστοιχα)



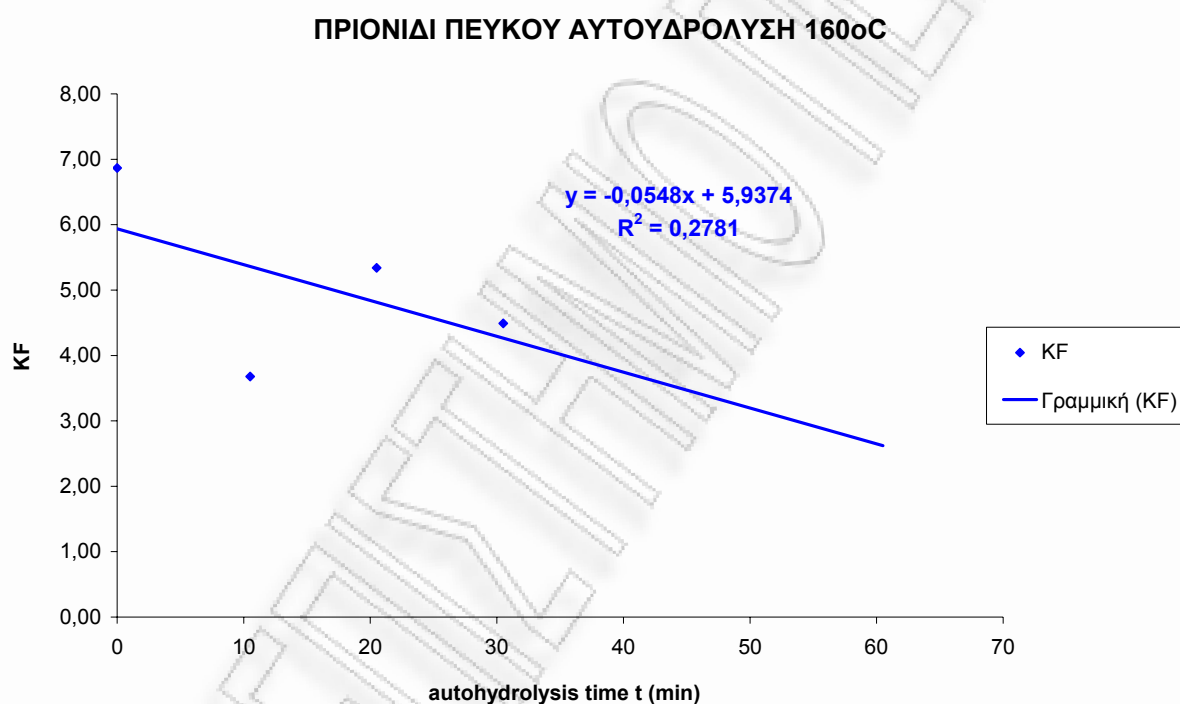
Σχήμα 6.158: Διάγραμμα της σφοδρότητας της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασίες 160oC, 200oC, 240oC, χρόνοι προθέρμανσης 42min, 56min, 73min)



Σχήμα 6.159: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασίες 160oC, 200oC, 240oC, χρόνοι αντίδρασης 0,10, 20, 30, 40, 50 min, χρόνοι προθέρμανσης 42min, 56min, 73min)

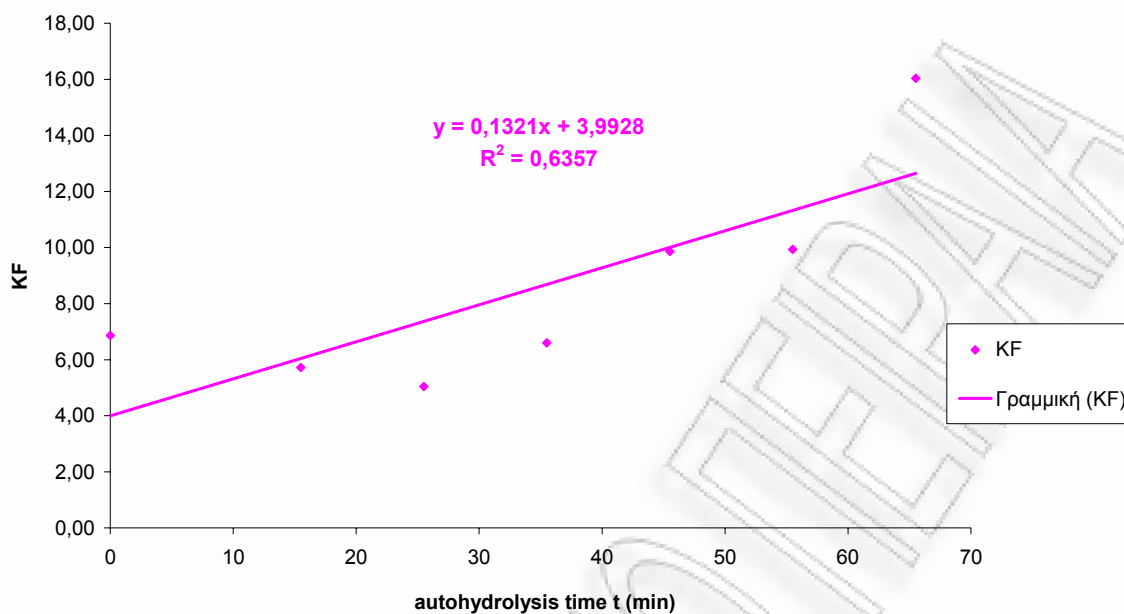
6.4. Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Προσρόφησης

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα της προσροφητικής ικανότητας που έδειξαν δείγματα από τα εξεταζόμενα λιγνοκυτταρινούχα υλικά, από διάφορα πειράματα προσρόφησης που έλαβαν χώρα στο εργαστήριο προσομοίωσης βιομηχανικών διεργασιών του πανεπιστημίου Πειραιώς. Σκοπός είναι η πιθανή συσχέτιση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού ανάλογα με την εκάστοτε προκατεργασία του.



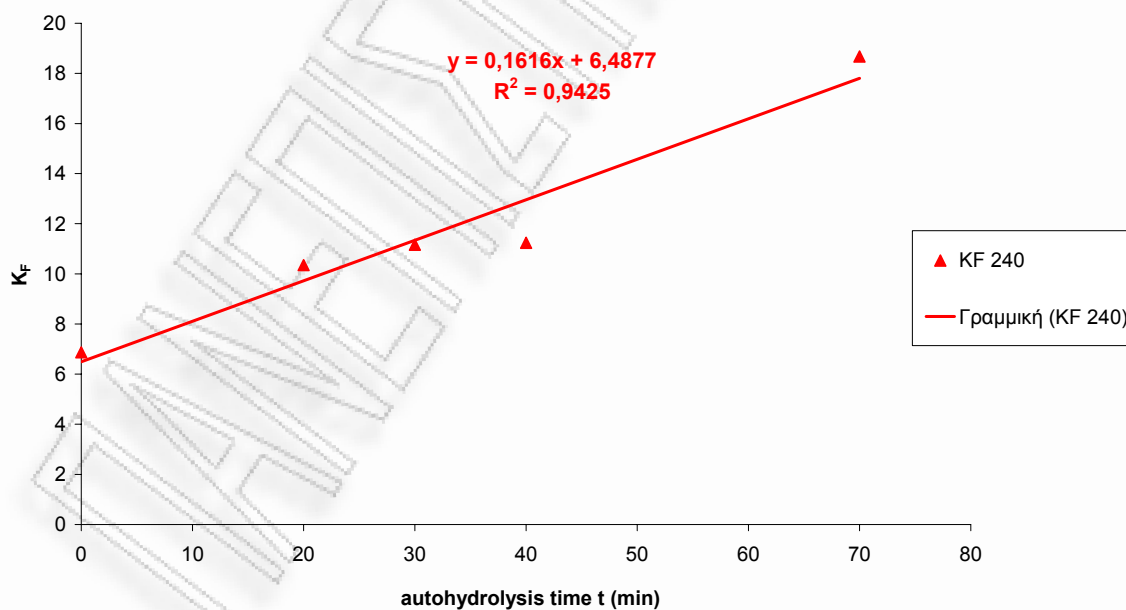
Σχήμα 6.161: Διάγραμμα της δυναμικότητας (capacity) της προσρόφησης της χρωστικής methylene blue συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασία 160oC, ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X40=10 min)

ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΕΥΚΟΥ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ 200oC



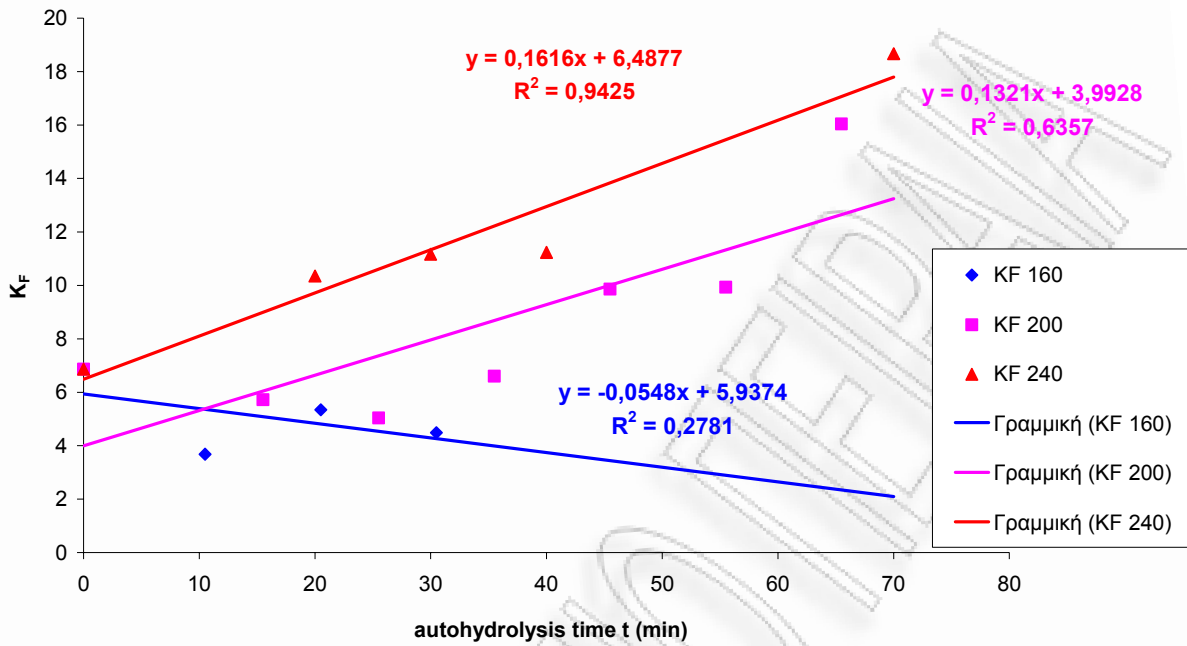
Σχήμα 6.162: Διάγραμμα της δυναμικότητας (capacity) της προσρόφησης της χρωστικής methylene blue συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασία 200oC, ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X60=15 min)

ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΕΥΚΟΥ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ 240oC

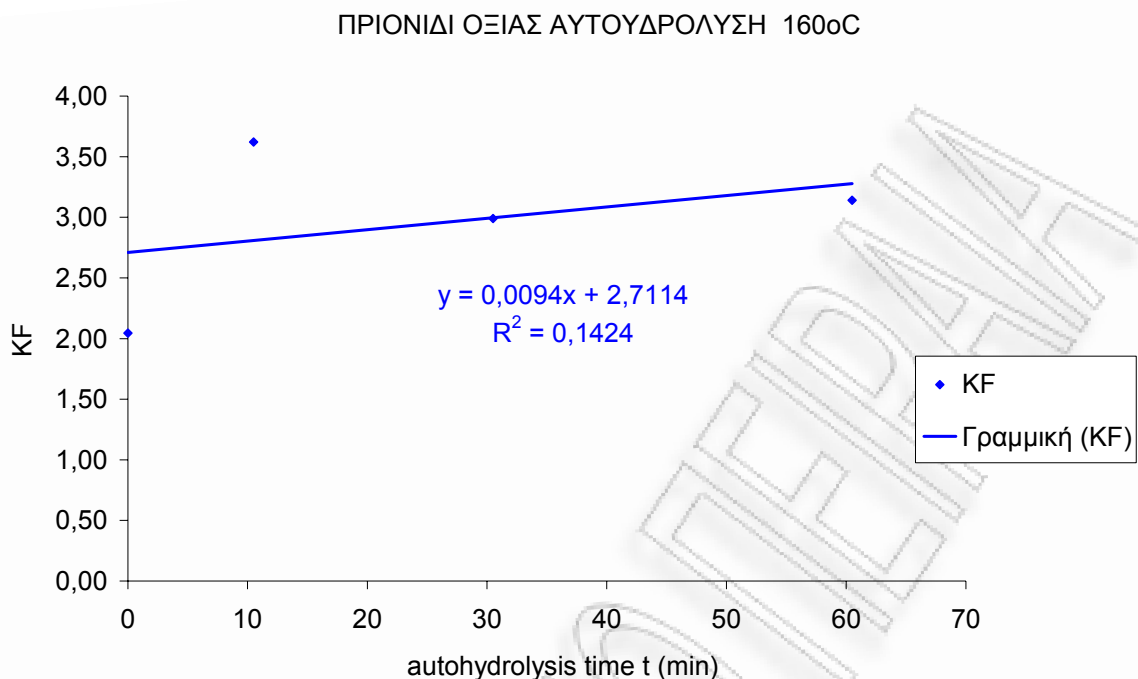


Σχήμα 6.162: Διάγραμμα της δυναμικότητας (capacity) της προσρόφησης της χρωστικής methylene blue συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασία 240oC, ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X80=20 min)

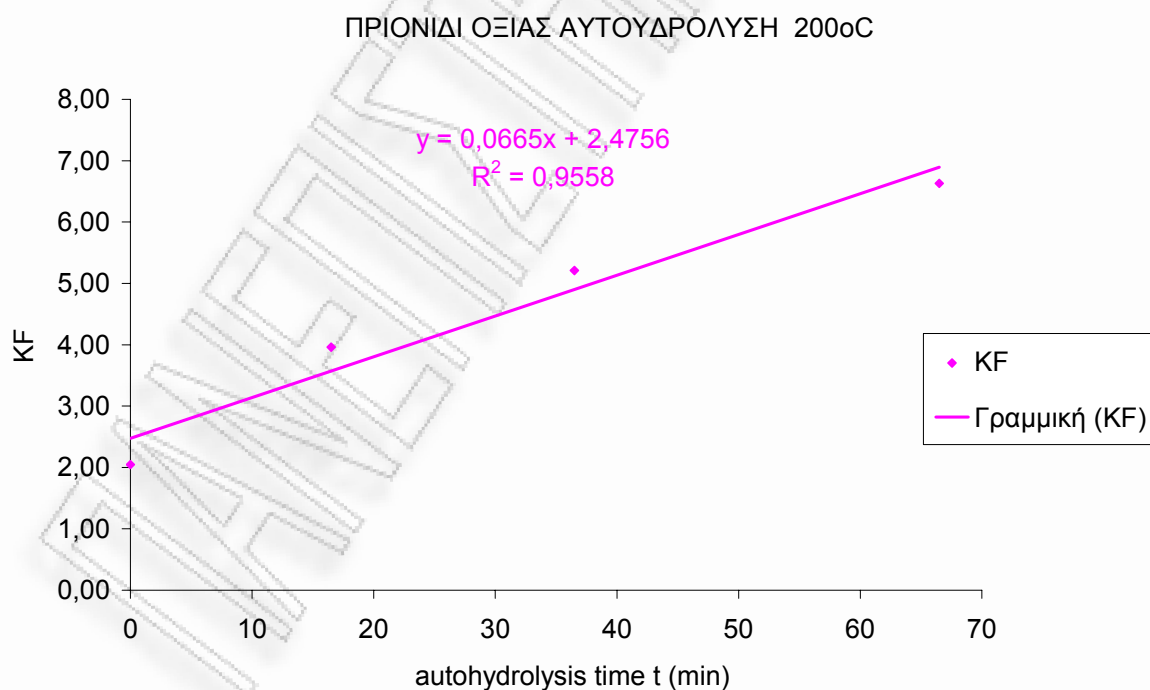
ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΕΥΚΟΥ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ



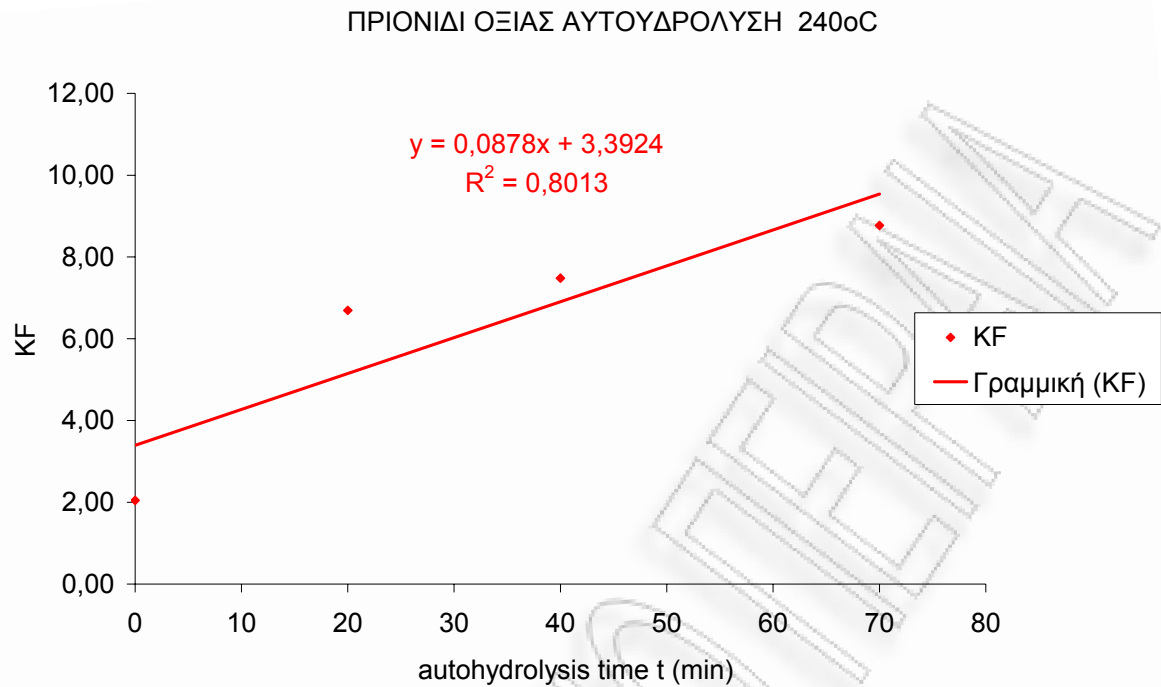
Σχήμα 6.160: Διάγραμμα της δυναμικότητας (capacity) της προσρόφησης της χρωστικής methylene blue συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του πριονιδιού πεύκου (θερμοκρασίες 160 οC, 200 οC, 240οC, ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, έχει προστεθεί πλάσματικός χρόνος προθέρμανσης 25%Χ80=20 min)



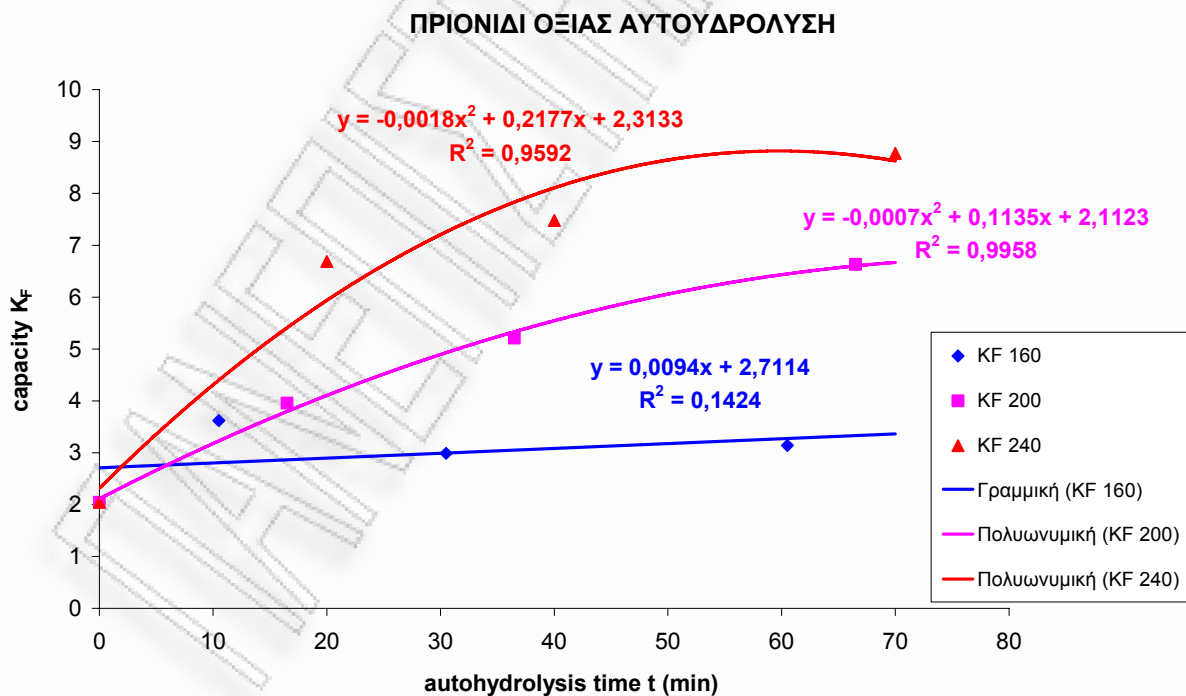
Σχήμα 6.164: Διάγραμμα της δυναμικότητας (capacity) της προσρόφησης της χρωστικής methylene blue συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του πριονιδιού οξιάς (θερμοκρασία 160oC, ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X80=20 min)



Σχήμα 6.165: Διάγραμμα της δυναμικότητας (capacity) της προσρόφησης της χρωστικής methylene blue συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του πριονιδιού οξιάς (θερμοκρασία 200oC, ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X80=20 min)



Σχήμα 6.166: Διάγραμμα της δυναμικότητας (capacity) της προσρόφησης της χρωστικής methylene blue συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του πριονιδιού οξιάς (θερμοκρασία 240oC, ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X80=20 min)



Σχήμα 6.163: Διάγραμμα της δυναμικότητας (capacity) της προσρόφησης της χρωστικής methylene blue συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του πριονιδιού οξιάς (θερμοκρασίες 160 oC, 200 oC, 240oC, ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0, 20, 50 min, έχει προστεθεί πλασματικός χρόνος προθέρμανσης 25%X80=20 min)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η προκατεργασία πριονιδιού πεύκου και οξιάς με αυτοϋδρόλυση σε διάφορες συνθήκες χρόνου αντίδρασης και θερμοκρασίας.

Κατά τη διάρκεια της αυτοϋδρόλυσης πριονιδιού πεύκου παρατηρείται μείωση της απόδοσης της αντίδρασης σε στερεό υπόλειμμα συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης. Στους 160°C και χρόνο αντίδρασης 0 λεπτά παρατηρείται ότι η απόδοση σε στερεό υπόλειμμα βρίσκεται κοντά στο 94% και κινείται πτωτικά όσο οι συνθήκες γίνονται πιο έντονες. Παράλληλα το pH μειώνεται και η ενεργότητα των παραγόμενων οξέων αυξάνει. Όσο πιο έντονες είναι οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας τόσο περισσότερο το λιγνοκυτταρινούχο υλικό απελευθερώνει οξέα που βοηθούν στη αυτοϋδρόλυση του και στη διάσπαση των κυτταρίνης και ημικυτταρινών. Τα συστατικά αυτά μετατρέπονται σε σάκχαρα και διαλύονται στην υγρή φάση του διαλύματος. Η ενέργεια ενεργοποίησης, αν υποθέσουμε ότι γίνεται μια μόνο αντίδραση, υπολογίζεται περίπου στα 10,79 kcal/mol, η οποία είναι ιδιαίτερα χαμηλή για χημική αντίδραση, κάτι το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα είναι πολύ περισσότερες. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσομοιώνονται με βάση ένα νέο κινητικό μοντέλο υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών [Sidiras, 1998b] και κάποια απλούστερα κινητικά μοντέλα [Sidiras, 2009]. Επίσης γίνεται μια προσπάθεια συσχέτισης της προσροφητικής ικανότητας του λιγνοκυτταρινούχου υλικού με τις συνθήκες προκατεργασίας που έχει υποστεί. Πιο συγκεκριμένα, η δυναμικότητα της προσρόφησης (capacity), που συμβολίζεται με τον δείκτη K_F από την εξίσωση ισοθέρμων του Freundlich, για την χρωστική methylene blue από το πριονίδι πεύκου δείχνει να μην επηρεάζεται για πεύκο που έχει υποστεί αυτοϋδρόλυση στους 160°C, ενώ όσο οι συνθήκες αυτοϋδρόλυσης γίνονται εντονότερες τόσο αυξάνεται και η δυναμικότητα της προσρόφησης του προκατεργασμένου λιγνοκυτταρινούχου υλικού μέχρι 272%. Επίσης στις θερμοκρασίες αυτοϋδρόλυσης 200°C και 240°C οι γραμμές τάσης που προσομοιώνουν τη δυναμικότητα της προσρόφησης (capacity) φαίνεται να ακολουθούν σημαντικούς ρυθμούς αύξησης.

Κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς παρατηρείται ανάλογη μεταβολή της απόδοσης της αντίδρασης σε στερεό υπόλειμμα συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης, με αυτή για το πριονίδι πεύκου. Την ίδια συμπεριφορά φαίνεται να

ακολουθεί το pH και η ενεργότητα του οξέος που παράγεται από την αυτοϋδρόλυση. Επίσης η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται στα 7,43 kcal/mol. Οι σταθερές ταχύτητας αντίδρασης k για το πριονίδι οξιάς είναι γενικά μεγαλύτερες από αυτές για το πριονίδι πεύκου. Δηλαδή υδρολύεται πιο εύκολα. Όσον αφορά την προσροφητική του ικανότητα, με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης της χρωστικής methylene blue, το πριονίδι οξιάς δείχνει παρόμοια συμπεριφορά με το πριονίδι πεύκου. Η αρχική προσροφητική του ικανότητα είναι το 30% από αυτήν του πεύκου. Η αρχική προσροφητική ικανότητα του πριονιδιού οξιάς βελτιώνεται μέχρι 429% με την αυτοϋδρόλυση. Η προσροφητική ικανότητα του προκατεργασμένου με αυτοϋδρόλυση πριονιδιού οξιάς είναι περίπου το 67% (41-98%) από αυτήν του προκατεργασμένου με αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου για τις ίδιες συνθήκες αυτοϋδρόλυσης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την μεγαλύτερη ευκολία υδρόλυσης του πριονιδιού οξιάς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΡΑΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abatzoglou N., Chornet E., Belkacemi K., *Chem. Eng. Sci.*, 47(5) 1109-1122 (1992)
- ABATZOGLOU, N., BOUCHARD, J., CHORNET, E and OVEREND, P. P., Dilute Acid Depolymerization of cellulose in Aqueous Phase: Experimental Evidence of the Significant Presence of Soluble Oligomeric Intermediates. *Can. J. Chem. Eng.* 64 (1986) 781-786.
- ACKERSON, M., ZIORBO, M., and GADDY, J. L.. Tow-Stage Acid Hydrolysis of Biomass. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 11 (1981) 103-113.
- ADLER, Y. P., MARKOVA, E. V. and GRANOVSKY, Y. V. , *The Design of Experiments to Find Optimal Conditions*. Mir, Moscow, 1971.
- ALL-ANI, F., and SMITH, J. E., Effect of Chemical Pretreatments on the Fermentation and Digestibility of Bagasse by Phanerochaete chrysosporium. *J. Sci. Food Agric.* 42 (1988) 19-28.
- 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.
- ALMIN, K. E., ERIKSSON, K. E., and PETTERSON, B. A., Determination of the Molecular Weight Distribution of Cellulose on Calibrated Gel Columns. *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 2583-2594.
- Annadurai, G., Juang, R.-S., D.-J., 2002. Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* B92, 263-274.
- ANTOKOLSKII, A. E., SYROEZHIN, V. F., and FROLOV, V. F., On the Kinetics of Heating Vegetable Matter During Hydrolysis. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 2 (1982) 22-29.
- ANT-WUORINEN, O. A., and VISAPAA, A., Heterogeneous Acid Hydrolysis of Cellulose. Part IV. The Interdependence of the Rate of Hydrolysis, Hydrolysis Conditions and the State of Order of Cellulose. *Pap. Puu* 23 (11) (1970) 765-779.
- ARONOVSKY, S. I., and CORTNER, R. A., The Cooking Process IX. Pulping Wood with Alcohols and Other Organic Reagents. *Ind. Eng. Chem.* 28 (11) (1936) 1270-1276.
- ATALLA, R. H., and WHITMORE, R. E., The Influence of Elevated Temperatures on Structure in the Isolation of Native Cellulose. *J. Polym. Sci. : Polym. Letters Edn.* 16 (1978) 601-605.
- AUSTIN, L. G. Understanding Ball Mill Sizing. *Ind. Chem. Pross. Des. Develop.* 12 (2) (1973) 121-129.
- AVGERINOS, G. C., and WANG, D. I. C., Selective Solvent Delignification for Fermentation Enhancement. *Biotechnol. Bioeng.* Vol. 25 (1983) 67-83.
- Aygun A., S.Yenisoy-Karakas and I.Duman, (2003) Production of granular activated carbon from fruit stones and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater* 66
- AZZAM, A. M., Saccharification of Bagassa Cellulose Pretreated with ZnCl₂ and HCL. *Biomass* 12 (1987) 71-77.
- BASCH, A., WASSERMAN, T., and LEWIN, M., Near Infrared Spectrum of Cellulose: A New Method for Obtaining Crystallinity Ratios. *J. Polym. Sci. Pol. Chem. Edn.* 12 (1974) 1143-1150.
- Batzias F.A., Sidiras D.K., 2006. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems.
- BAUGH, K. D., and McCARTY, P. L., Thermochemical Pretreatment of Lignocellulose to Enhance Methane Fermentation: I. Monosaccharide and Furfural Hydrothermal Decomposition and Product Formation Rates. *Biotechnol. Bioeng.* 31 (1988) 50-61.
- BAUGH, K. D., LEVY, J. A. and McCARTY, P. L., Thermochemical Pretreatment of Lignocellulose to Enhance Methane Fermentation: II. Evaluation and Application of Pretreatment Model. *Biotechnol. Bioeng.* 31 (1988) 62-70.
- BELUZA, Y. M., BYKOV, V. A., EPSHTEIN, Y. V., ZHORIN, V. A., IVANOV, V., and ENIKOLOPIAN, V. A., Change in Hydrolyzability of Cellulose – Containing Materials as a Result of the Combined Effect of High Pressure. *Hydr. Wood Chem. USSR.* 4 (1986) 17-22.
- BeMILLER, J. N., Acid-Catalyzed Hydrolysis of Glycosides. *Advan. Carbohydr. Chem. Biochem.* 22 (1967) 25-108.

- BENDER, M. L., *Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins*. Wiley – Interscience, New York, 1971.
- BERDNIKOV, V. V., LOSKUMOV, G. M., WOCMAKOVIY, N. L., and CVEDEKIO, L. M., Possible Mathematical Models of Percolation Hydrolysis. *Kompleksn Peperad Rastit Syrya*. 1610 (1972) 97-103 (in Russian).
- BERGER, W., KECK, M., and PHILIPP, B., On the Mechanism of Cellulose Dissolution in Non – Aqueous Solvents, Especially in O – Basic Systems. *Cellulose Chem. Technol.* 22 (1988) 387-397.
- BHANDARI, N., MACDONALD, D. G. and BAKHSHI, N. N., Kinetic Studies of Corn Stover Saccharification using Sulphuric Acid. *Biotechnol. Bioeng.*, 26 (1984) 320-327.
- BREUIL, C., and SADDLER, J. N., Comparison of 3,5 – dinitrosalicylic Acid and Nelson – Somogyi Methods of Assaying for Reducing Sugars and Determining Cellulase Activity. *Enzyme and Microb. Technol.* 7 (1985) 327-332.
- CAHELA, D. R., LEE, Y. Y., and CHAMBERS, R. P., Modeling of Percolation Process in Hemicelluloses Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* 25 (1983) 3-17.
- CHEN, L. F., and GONG, C. S., Enzymatic Hydrolysis of Cellulose Pretreated with Zinc Chloride and Hydrochloric Acid. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 12 (1982) 57-65.
- CHERNOV, B. P. and KUZNETSOV, A. T., The Nonstationary Temperature Field in a Lined Hydrolyzer. *Hydrol. Wood Chem. USSR* 4 (1982) 41-45.
- CHURCH, J. A. and WOOLDRIDGE, D., Continuous High – Solids Acid Hydrolysis of Biomass in a 1½ - in. Plug Flow Reactor. *Ind, Enq. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 371-378.
- CLAUSE, E. C., and GADDY, J. L., Economic Analysis of Bioprocess to Produce Ethanol from Corn Stover. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 13 (1983) 495-510.
- CONNER, A. H., WOOD, B. F., HILL, C. G., and HARRIS, J. F., Kinetic Model for the Dilute Sulfuric acid Saccharification of Lignocellulose. *J. Wood Chem. Techn.* 5 (4) (1985) 461-489.
- Cooper, 1978, The textile industry . Environmental control and energy conservation..., Noyes Data Corporation, U.S.A.
- COWLING, E. B., Physical and Chemical Constraints in the Hydrolysis of Cellulose and Lignocellulosic Materials. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 (1975) 163-181.
- Daniel D.E. (1993) “Geotechnical Practice for Waste Disposal”, Chapman and Hall, London.
- Danish Environmental Protection Agency, 1997, ..Environmental Assessment of Textiles, Ministry of Environment and Energy, Denmark.
- DAVEY, G., and BRUCE, J., Production of Microbial Biomass on the Products of Mild Acid Hydrolysis of Piggery Slurry. *Biotechnol. Bioeng.* 25 (1983) 647-658.
- DAVID, C., DARO, A., and MONNOYE, D., Utilization of Waste Cellulose. I. Gamma Irradiation and Hydrolysis with Dilute Sulfuric Acid. *Eur. Polym. J.* 16 (12) (1980) 1159-1166.
- DEFAYE, J., GADELLE, A., PAPADOPOULOS, J., and PEDERSEN, C., Hydrogen Fluorid Saccharification of Cellulose and Lignocellulosic Materials. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 37 (1983) 653-670.
- Didney G. Cooper , "THE TEXTILE INDUSTRY -Environmental Control and Energy Conservation" , Noyes Data Corporation , 246-291 , U.S.A. , 1978 .
- Eckenfelder , W.W., JR., and D.L.FORD , Water Pollution Control , Pemberton Press , Austin , Tex. , 1970 .
- Eckenfelder W.W., "Industrial Water Pollution Control" , Mc Graw-Hill , Series in Sanitary Science and Water Resources Engineering , 87 , 155 , 1966 .
- Environment Canada, 1981, Textile Industry Wastewater Treatment by Air Flotation..., Canada.
- Environment Canada, 1982, Survey of the Textile Wet processing and pollution abatement technology..., Canada.
- Environment Canada, 1987, ..Biological treatment of textile finishing mill effluent..., Canada.
- Environment Canada, 1989, Environmental assessment of the Canadian Textile Industry, Canada.
- ERNST, L. K., BYKON, V. A., ZHUKOV, N. A., KOROTKOV, V.V., GEL'FAND, E. D., and UTKIN, G. K., Production of Carbohydrate Feed Supplements from Wood Materials in Hot Milling Plants. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 7 (1983) 1-6.

- FAGAN, R. D., GRETHLEIN, H. E., CONVERSE, A. O., and PORTEOUS, A., Kinetics of the Acid Hydrolysis of Cellulose found in Paper Refuse. *Environ. Sci. Technol.* 5 (6) (1971) 545-547.
- FAN, L. T., GHARPURAY, M.M., and LEE, Y. H., Evaluation of Pretreatments for Enzymatic Conversion of Agricultural Residues. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 11 (1981) 29-45.
- FAN, L. T., LEE, Y. H. and BEARDMORE, D. H., Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: Effect of Major Structural Features of Cellulose on Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* 22(1980) 177-199.
- FANTA, G. F., ABBOTT, T. P., HERMAN, A. I., BURR, R. C., and DOANA, W. M., Hydrolysis of Wheat Straw Hemicellulose With Trifluoroacetic Acid. Fermentation of Xylose with *Pachysolen tannophilus*. *Biotechnol. Bioeng.* 26 (1984) 1122-1125.
- FILATOVA, A. M., KHOMENKO, N. D., EREMENKO, Y. S., NIKOLAEVA, N. S., ISAIKINA, N. I., and SHKARBANOV, N. A., Potential for Industrial Processing of Straw from Grain Crops. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 4 (1984) 4246.
- FINK, H. P., and PHILIPP. B., Models of Cellulose Physical Structure from the Viewpoint of the Cellulose I → II Transition. *J. Appl. Polym. Sci.* 30 (1985) 3779-3790.
- FOCHER, B., MARZETTI, A., and CATTANEO, M., Effects of Structural Features of Cotton Cellulose on Enzymatic Hydrolysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 1989-1999.
- FOCHER, B., MARZETTI, A., and SARTO, V., Cellulosic Materials: Structure and Enzymatic Hydrolysis Relationships. *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984) 3329-3338.
- Foreman D.E. and Daniel D.E. (1986) "Permeation of Compacted Clay with Organic Chemicals", ASCE, JGED, Vol 112, No 6, pp 669-681.
- FOX, D. J., GRAY, P. P., DUNN, N. W., and MARSDEN, W. L., An Explanation of the Discrepancy between the Results of h. p. l. c. and DNS Assays in the Analysis of Lignocellulosic Hydrolysates. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 34B (1984) 171-175.
- Frahne D, "Cleaning Textile Waste Water , Particularly the Removal of Dyes and Surface Active Compounds" , Mellianc Textilberichte (English Edition) , 653 , August 1978 .
- Freeman, H.M. (Ed.), Pollution Prevention in the Textile Industries, in Industrial Pollution Prevention Handbook, McGraw-Hill, Inc., New York, 1995
- FROELANDER, U., HARTLER, N., and NYREN, J., Misaligned Zones in Cellulose Fibres – Part 4. Their influence on the rate of hydrolysis. *Cellulose Chem. Technol.* 3 (1969) 499-506.
- Gardiner D.K. and B.J.Borne , "Textile Waste Waters: Treatment and Environmental Effects" , JSDC, 339-343 , (August 1978)
- Garg V. K., Moirangthem Amita, Rakesh Kumar and Renuka Gupta, (2004) Basic dye (Methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste.
- GEL'FAND, E. D., Determination of Easily Hydrolyzable Polysaccharides and Pentosans in Plant Materials. *C. A.* 110 (14) (1989) 116922w.
- GEL'FANT, E. D., A Method of Determining Concentration of Pentoses in Hydrolysis Media. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 4 (1987) 53-55.
- GERT, E. V., SHISHONOK, M. V., KAPUTSKII, F. N., and ZUBETS, O. V., Manufacture of Powdered Cellulose in the Presence of Nitric Acid. *C. A.* 110 (16) (1989) 137309.
- GHARPURAY, M. M., LEE, Y. H., and FAN, L. T., Structural Modification of Lignocellulosics by Pretreatments to Enhance Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* 25 (1983) 157-152.
- GOLDSTEIN, I. S., Hydrolysis of Cellulose by Acids. *NATO Adv. Sci. Inst. Ser., Ser. A.* 67 (1983a) 559-566.
- GOLDSTEIN, I. S., PEREIRA, H., PITTMAN, J. L., STROUSE, B. A., and SCARINGELLI, F. P., The Hydrolysis of Cellulose with Superconcentrated Hydrochloric Acid. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 13 (1983b) 17-25.
- GONZALEZ, G., LOPEZ – SANTIN, J., CAMINAL, G., and SOLA, C., Dilute Acid Hydrolysis of Wheat Straw Hemicellulose at Moderate Temperature: A Simplified Kinetic Model. *Biotechnol. Bioeng.* 28 (1986) 288-293.
- GOTO, K., SAKAI, Y., KAMIYAMA, Y., and KOBAYASHI, T., The Rate of Cellulose Hydrolysis by Small Amount of Concentrated Sulfuric Acid. *Agr. Biol. Chem.* Vol. 35 (1) (1971) 111-114.

- GRADY, C.P.L., JR., and D.R.WILLIAMS, "Effects of Influent Substrate Concentration on the Kinetics of Natural Microbial Populations in Continuous Culture", *Water Research*, 9, 171, 1975.
- GRAU, P., M. DOHANYOS, and J. CHUDOBA, "Kinetics of Multicomponent Substrate Removal by Activated Sludge", *Water Research*, 9, 637, 1975
- GREELY, J. J. and TRIPP, V. W. The Effect of Humidity on the Crystallinity of Cellulose. *Textile Res. J.*, 41 (1971) 371-373.
- GREENWALD, C. G., NYSTROM, J. M., and LEE, L. S., Yield Predictions for Various Types of Acid Hydrolysis Reactors. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 13 (1983) 27-29.
- GRETHLEIN, H. E. Chemical Breakdown of Cellulosic Materials. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 28 (1978a) 296-308.
- GRETHLEIN, H. E. Comparison of the Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 20 (1978b) 503-525.
- GRETHLEIN, H. E. The Acid Hydrolysis of Refuse. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 (1975) 303-318.
- Griffin R.A., Frost R.R., Au A.K., Robinson G.D. and Shimp N.F. (1977). "Attenuation of Pollutants in Municipal Landfill Leachate by Clay Minerals - Heavy Metal Adsorption", *Environmental Geology Notes*, Illinois State Geological Survey, Vol 79.
- GROHMANN, K., TORGET, R., and HIMMEL, M., Optimization of Dilute Acid Pretreatment of Biomass. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 15 (1985) 59-79.
- HALL, J. W., and TUCKER, D. M., Automated Determination of Glucose Using Glucose Oxidase and Potassium Ferrocyanide. *Anal. Biochem.* 26 (1968) 12-17.
- Hameed B.H., A.L.Ahmad and K.N.A.Latiff, 2006. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust.
- HORWATH, J. A., MUTHARASAN, R., and GROSSMANN, E. D., Pentosan Hydrolysis in a Concentrated Slurry System. *Biotechnol. Bioeng.* 25 (1983) 19-32.
- Huseyin Pekkuz, Uzun Ilhan and Fuat Guzel, (2007). Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust.
- I.P.P.C., Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry, 2003
- Irish EPA, 1997, Integrated Pollution Control Licensing, BATNEEC Guidance Note for Textile Finishing..., Wexford, Ireland.
- IVANOV, V. I., AFANAS'EV, V. A., and SARYBAEVA, R. I., Energetic Nonuniformity of Glycosidic Bonds and the Kinetics of Acid Degradation of Cellulose. Translated from *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 196 (2) (1971) 380-382.
- JAYME, G., Determination and significance of cellulose crystallinity. *Cellulose. Chem. Technol.* 9 (5) (1975) 477-492.
- JIALUAN, Y., YUGUI, Q., JIAXIANG, C., BAOZHEN, Y., and RUAQUN, Y., Mathematical Model of Kraft Batch Cooking of Amur Silver Grass for Computer Controlling. Proceedings of 1988 International Non – Wood Fiber Pulping and Papermaking Conference. Beijing 1988. pp. 449-458.
- JIWEI, C., DAZHEN, Z., YULIN, W., JUMSUO, W., RUIZHANG, Z., and ZNONGREN, S., A Preliminary Study of Organosolv Pulping Wheat Straw with Acid – Acetate Process. Proceedings of 1988 International Non – Wood Fiber Pulping and Papermaking Conference. Beijing 1988. pp. 180-186.
- JOHNSON, N. L., and LEONE, F. C., *Statistics and Experimental Design in Engineering and Physical Science*. Vol.1. John Wiley. New York, 1977.
- JUANBARO, J., and PUIGJANET, L., Saccharification of Concentrated Brewing Bagasse Slurries with Dilute Sulfuric Acid for Producing Aceton – Butanol by *Clostridium Acetobutylicum*. *Biotechnol. Bioeng.* 28 (1986) 1544-1554.
- Judkins J. F., Michael L. Hatcher, "Drainability of Aerobically Digested Biological Sludge from Textile Waste", *Water Poll. Control Fed.*, 52, 12, 2955, December 1980.
- Kannan, N., Sundaram, M.M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study. *Dyes Pigments* 51, 25-40.

- KAPUTSKII, F. N., GERT, E. V., BOBROVSKII, A. P., and BASHMAKOV, L. A., Influence of the Conditions of Brief Interaction with Nitrogen Dioxide on the Structure and the Degree of Polymerization of Cellulose. *J. Appl. Chem. USSR*. 52 (1978) 861-864.
- KAPUTSKII, F. N., GERT, E. V., BOBROVSKII, A. P., and SHISHONOK, M. V., Some Features of the Influence of Liquid Nitrogen Oxides on the Degree of Order and Accessibility of the Structure of Various Cellulose Materials. *J. Appl. Chem. USSR*. 53 (1980) 709-713.
- KAPUTSKII, V. E., KAPUTSKII, F. N., SHASHKOVA, T. L., and MECHKOVSKII, S. A., Swelling of Cellulose and of Monocarboxy – cellulose in binary solutions. *J. Appl. Chem. USSR*. 47 (1974) 2353-2357.
- KATRIB, F., CHAMBAT, G., and JOSELEAU, J. P., Isolation of Lignin Complexes by Use of an Organic Solvent of Cellulose. *Cellulose. Chem. Technol.* 22 (1988) 155-161.
- KESLEY, R. G., and SHAFIZADEH, F., Enhancement of Cellulose Accessibility and Enzymatic Hydrolysis by Simultaneous Wet Milling. *Biotechnol. Bioeng.* 22 (1980) 1025-1036.
- KHOL'KIN, A. I., General Principles of Classification of Hydrolysis Methods. *Hydrol. Wood Chem. USSR*. 5 (1986) 12-15.
- KIM, S. B., and LEE, Y. Y., Hydrolysis of Hemicellulose by solid Superacid. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 15 (1985) 81-89.
- KIPRIANOV, A. I., DEMCHENKO, E. A., ROMANOVSKAYA, C. S., PANKINA, E. I., SEREMETEW, V. A., DIKUM, P. P., and KOSTENKO, L. D., Acid pretreatment and pyrolysis of wood. *C. A* 110 (16) (1989) 137305.
- KLIMENTOV, A. S., FEDOROV, A. L., KOTEL'NIKOVA, N. E., PETROPAVLOVSKII, G. A., VOLKOVA, L. A., and ERSHOV, B. G., Radiation Induced Conversions of Cotton Cellulose. Translated from *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 54 (1981) 686-690.
- KLIMOVA, Z. K., A Method of Improving the Efficiency of the Pentose Hydrolysis Process. *Hydrol. Wood Chem. USSR*. 7 (1980) 1-6.
- Korfiatis G.P., Demetrapoulos A.C. and Schuring J.R. (1986) "Laboratory testing for permeability and dispersivity of cohesive soils", Int. Symp. on Environmental Geotechnology, Vol 1, pp 363- 369 (H.Y. Fang Editor).
- KOUKIOS, E. G., and VALKANAS, G. N., Process for Chemical Separation of the Three Main Components of Lignocellulosic Biomass. *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 309-314.
- KOUKIOS, E. G., Biomass Refining: A Non – waste Approach. In *Economics of Ecosystem Management*, ed. D. Hall, N. Myers and N. Margaris. Junk, Dordrecht, 1985.
- KOUKIOS, E. G., Modeling the Effects of Acid Pretreatment on the lignocellulosic Complex. Paper presented at AIChE National Meeting, New Orleans, November 1981.
- 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.
- KOULLAS, D. P., TSIMAS, S. G. and KOUKIOS, E. G. Pretreatment of Lignocellulosic Materials: The Effect of Ball Milling on Wheat Straw Physical Properties. *Cell. Chem. Technol.*, in press.
- KULKARNI, M. P., and LOKHANDE, H. T., Synergism and Swelling in Morpholine Ethylenediamine – Treated Cotton Cellulose. *Text. Res. J.* 45 (1975) 108-109.
- LADISCH, C. M., CHIASSON, C. M., and TSAO, G. T., Acid and Enzymatic Hydrolysis of Pretreated Cellulosic Materials as an Analytic Tool. *Text. Res. J.* 52 (1982) 423-433.
- LADISCH, M. R., Engineering Scale – up of Acid Catalyzed Conversion of Hemicellulose to Fermentable Sugars. Paper presented at Symposium Biomass Conversion into Chemicals, American Chemical Society Carbohydrate Division. 178th National Meeting. Washington, D. C., 1979.
- LEVANOVA, V. P., KOROL'KOV, I. I., FORSOV, V. I., DUDNIK, G. L., and KATSY, G. D., Production of Vegetable Carbohydrate Feed by Hydrolysis of Agricultural Crop Wastws. *Hydrol. Wood Chem. USSR*. 4 (1987) 12-15.

- LIANG, W. Z., ZHOU, F. C., XIAO, X. R., and WANG, Z. H., Organosolv Pulping Characteristics of Wheat Straw. Proceedings of 1988 International Non – Wood fiber Pulping and Papermaking Conference. Beijing 1988. p p. 271-279.
- LITOVSKI, Z., and BOSHKONA, T., Alkaline Straw Pulping with Tar Addition. Determination of the H – factor. *Cellulose Chem. Technol.* 21 (1987) 397-400.
- LIVANOVA, R. P., KRAEV, L. N., KOROTKOV, N. V., and TKACHEVA, L. A., Industrial tests of a two – stage wood hydrolysis regime. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 2 (1981) 27-32.
- LOKHANDE, H. T., Swelling Behavior of Cotton Fibers in Morpholine and Piperidine. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 22 (1978) 1243-1253.
- MACDONALD, D. G., BAKHSHI, N. N., MATHEWS, J. F., ROYCHOWDHURY, A., BAJPAI, P., and MOO – YOUNG, M., Alkali Treatment of Corn Stover to Improve Sugar Production by Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* vol. 25 (1983) 2067-2076.
- MACIEL, G. E., KOLODZIEJSKI, W. L., BERTRAN, M. S., and DALE, B. E., ¹³C NMR and Order in Cellulose. *Macromolecules* 15 (2) (1982) 686-687.
- MAGISTER, G., LOTH, F., and PHILIPP, B., Untersuchungen zum Einfluss der Fasermorphologie auf den Heterogenen Hydrolytischen abbau von *Cellulose*. *Cellulose Chem. Technol.* 9 (5) (1975) 471-476.
- MAKARENKO, M. V., GERT, E. V., and KAPUTSKII, F. N., Accessibility of the Structure of Cotton Cellulose Modified by Nitrogen Oxides in Acetic Acid. *J. Appl. Chem. USSR.* 55 (11) (1982) 2298-2302.
- MALONEY, M. T., and CHAPMAN, T. W., An Engineering Analysis of the Production of Xylose by Dilute Acid Hydrolysis of Hardwood Hemicellulose. *Biotechnol. Prog.* 2 (4) (1986) 192-202.
- MALONEY, M. T., CHAPMAN, T. W., and BAKER, A. J., Dilute Acid Hydrolysis of Paper Birch: Kinetics Studies of Xylan and Acetyl – Group Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* vol. 27 (1985) 355-361.
- Mara D.D. & Pearson H.W., *Waste Stabilization Ponds: Design Manual for Mediterranean Europe*, World Health Organization, Regional office for Europe, Copenhagen
- MARK, H., Fifty Years of Cellulose Research. *Cellulose Chem. Technol.* 14 (1980) 569-581.
- MARRINAN, H. J., and MANN, J., A Study by Infra – Red Spectroscopy of Hydrogen Bonding in Cellulose. *J. Appl. Chem.* 4 (1954) 204-211.
- MARTON, G., KOVACS, M., OREOPOULOU, V., and KOUKIOS, E. G., Modelling of Biomass Fractionation by Prehydrolysis – Delignification. *Chem. Eng. Sci.* 43 (8) (1988) 1807-1812.
- MARX – FIGINI, and COUN – MATUS, M., On the Kinetics of Hydrolytic Degradation of Native Cellulose. *Makromol. Chem.* 182 (1981) 3603-3616.
- MARX – FIGINI, M., On the Biosynthesis of Cellulose in Higher and Lower Plants. *J. Polym. Sci.: Part C* 28 (1969) 57-67.
- MARX – FIGINI, M., and COUN – MATUS, M., Kinetics of the Hydrolytic Degradation of Native Cellulose, and its Structural Aspects. *Ekman Days 1981, Int. Symp. Wood Pulping Chem.* 5 (1981) 87-90.
- MATTE, J. F., and DOUCET, J., Recent Developments in Lignin Utilization as Wood Adhesive: a Review. *Cellulose. Chem. Technol.* 22 (1988) 71-78.
- MAZON, P., SAEZ, F., MARTINEZ, J. M., BALLESTEROS, M., FERRO, A., SORIANO, P., CABANAS, A., and CARRASCO, J. E., Acid hydrolysis of Jerusalem Artichoke Tubers for Subsequent Ethanol Production. *Energy from Biomass* 4. Proceedings of the Third Contractors' meeting. Ed. G. Grassi, D. Pirwitz, and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, Paestum, 1988.
- McBURNEY, L. F., Kinetics of degradation reactions. In *Cellulose and cellulose derivatives* – 1. ed. E. Ott, H. M. Spurlin and M. W. Grafflin. 2nd edn. Interscience Publisers, New York, 1956, pp. 99-130.
- Metcalf & Eddy , Inc. , "Wastewater Engineering" , Mc Graw-Hill , 608-617 , 1972 .
- Metcalf & Eddy Inc (1991). Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. 3rd edition, revised by G. Tchobanoglous and F.L. Burton, McGraw-Hill.
- Metcalf and Eddy, Inc. Wastewater Engineering: *Treatment, Disposal and Reuse* 3rd Ed., McGraw-Hill, Inc., New York, Ch. 13, 1991.

- MILLER, G. L., Use the Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugars. *Anal. Chem.* 31 (3) (1959) 426-428.
- MILLETT, M. A., BAKER, A. J., and SATTER, L. D., Pretreatments to Enhance Chemical, Enzymatic, and Microbiological Attack of Cellulosic Materials. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 (1975) 193-219.
- MILLETT, M. A., EFFLAND, M. J., and CAULFIELD, D. F., Influence of fine grinding on the hydrolysis of cellulosic materials – Acid vs Enzymatic. *Adv. chem. Ser.*, 181 (1979) 71-89.
- MULLER, U., K., and ZOLLINGER, H., The Temperature Dependence of the Rate of Crosslinking with Formaldehyde and of the Hydrolysis of Cotton Cellulose. *Text. Res. J.* 46 (1976) 880-886.
- Nassar.M.M., Magdy,Y.H., 1997.Removal of different basic dyes from aqueous solutionw by adsorption on palm- fruit bunch particles. *Chem. Eng.J.* 66, 223-226.
- NEMIROVSKII, V. D., SHAKHANOVA, R. K., GORBATOVSKEYA, N. V., KOCHUBEI, L. N., MALYKH, M. A., and KOSTENKO, V. G., Chemical Composition of Wood Hydrolyzates as a Function of Hydrolysis Conditions and Original Raw Material. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 3 (1987) 13-15.
- Nenerow, 1980, Liquid waste of industry. Theories, Practices & Treatment., Addison Wesley.
- NICKERSON, R. F., Hydrolysis and Catalytic Oxidation of Cellulosic Materials. *Ind. Eng. Chem., Anal. Edn.*, 13 (6) (1941) 423-426.
- NISHIMURA, H., and SARKO, A., Mercerization of Cellulose. IV. Mechanism of Mercerization Crystallite Sizes. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 33 (1987) 867-874.
- NISHIMURA, H., and SARKO, A., Mercerization of Cellulose. III. Changes in Crystallite Sizes. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 33 (1987) 855-866.
- Novotny, V. and H. Olum (1994). Water Quality: Prevention, Identification and Management of Diffuse Pollution. Van Nostrad Reinhold, New York.
- O.E.C.D., Emission scenario document on textile finishing industry, OECD Series on emission scenario documents, Number 7, Organization for Economic Co-operation and Development, Environment Directorate, 2004
- O' CONNOR, R. T., DuPRE, E. F., and McCALL, E. R., Infrared Spectrophotometric Procedure for Analysis of Cellulose and Modified Cellulose. *Anal. Chem.* 29 (7) (1957) 998-1005.
- OECD-PARIS, Emission Control Costs in the Textile Industry , OECD-PARIS , 1981 .
- OGURA, K., and SOBUE, H., Changes in Morphology with Milling of the Commercial Microcrystalline Cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 14 (1970) 1390-1393.
- OKANO, T., and SARKO, A., Mercerization of Cellulose. II. Alkali – Cellulose Intrmediates and a Possible Mercerization Mechanism *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 30 (1985) 325-332.
- OREOPOULOU, V., ECONOMIDES, D. G., and KOUKIOS, E. G., Delignification of Prehydrolyzed Straw by One – Step, High – Consistency Chlorination. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 463-469.
- OTT, E., SPURLIN, H. M., and GRAFFLIN, M. W., *Cellulose and cellulose derivatives*. Part I. 2nd edn. Interscience Publisers, New York, 1956.
- PANNIR SELVAM, P. V., CHOSE, T. K., and CHOSH, P., Catalytic Solvent Delignification of Agricultural Residues: Inorganic Catalysts. *Process Biochem.* 18 (3) (1983) 13-15.
- PARISI, F., Advances in Lignocellulosics Hydrolysis and in the Utilization of the Hydrolyzates. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 38 (1981) 53-63.
- Peck G.A. (1990) “Surface treatment processes for heavy metals removal”, Proc. Environmental Hazards Conference and Exposition, Seattle, WA.
- Perry' s Chemical Engineers' Handbook , 6th ed. , 26-40 , Mc Graw-Hill , 1984 .
- Pescod, M.B. and Arar. (Eds.). *Treatment and Use of Sewage Effluent for Irrigation*, Butterworths, London, 1988.
- PHILIPP, B., DAN. D. C., and FINK, H. P., Acid and Enzymatic Hydrolysis of Cellulose in Relation to its Physical Structure. *Ekman – Days 1981, Int. Symp. Wood Pulping Chem.* 4 (1981) 79-83.

- PHILIPP, B., DAN, D. C., and FINK, H. P., Comparative Studies in Acid and Enzymic Hydrolysis of Cellulose Different Structure. *Plast. Kautsch.* 28 (9) (1981) 481-485.
- PHILIPP, B., JACOBIAN, V., and LOTH, F., Influence of Cellulose Physical Structure on Thermohydrolytic, Hydrolytic, and Enzymatic Degradation of Cellulose. *Adv. Chem. Ser.* 181 (1979) 126-143.
- PHILIPP, H. J., NELSON, M. L., and ZIFLE, H. M., Crystallinity of Cellulose Fibers as Determined by Acid Hydrolysis. *Textile Research J.* 17 (1947) 585-596.
- PHILIPPS, J. A., It need not be "feedstock or food". *Chemtech*, June 1985, pp. 377-381.
- PORUBOVA, A. T., and SAPOTNITSKI, S. A., Hydrolysis of Wood by Freezing it in Dilute Sulfuric Acid. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 7 (1986) 26-27.
- RANGANATHAN, S., MACDONALD, D. G., and BAKOSHI, N. N., Kinetic Studies of Wheat Straw Hydrolysis Using Sulfuric Acid. *Canad. J. Chem. Eng.* 63 (1985) 840-844.
- RAY, P. K., and BANDYOPADHYAY, S. B., Some Observations on the Concept of the Degree of Crystallinity in Cellulose Fibers with Reference to Moisture Effects. *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 729-733.
- RAY, P. K., On the Degree of Crystallinity in Jute and Mesta Fibers in Different States of Purifications and Moisture Conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 2593-2600.
- RAY, P. K., The Effect of Humidity on Crystallinity of Cellulose. *Text. Res. J.* 41 (1971) 994.
- RAYMOND, B., FRONTERE, L. and JACQUINOT, B., Bertin Process for the Acid Hydrolysis of Ligno Cellulosic Wastes. *Energy from Biomass 4*. Proceedings of the third Contractors' Meeting. Ed. G. Grassi, D. Pirwitz, and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, Paestum, 1988.
- Reed, S.C., E.J. Middlebrooks, and R.W. Crites. *Natural Systems for Waste Management and Treatment*, McGraw-Hill, New York, 1988.
- ROBERTS, R. S., SONDHI, D. K., BERY, M. K., COLCORD, A. R., and O' NEIL, D. J., Process Optimization for Saccharification of Cellulose by Acid Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 10 (1980) 125-134.
- Robinson T., McMullan G, Marchant R. and Nigam P., (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 77 .
- Roderick H. Horning , "Characterization and Treatment of Textile Dyeing Wastewater's" , *Textile Chemist and Colorist* , 9 , 73 , March 1977 .
- Rolston, E.D., M.Fried, and D.A. Goldhammer. *Denitrification Measured from Nitrogen Oxide Fluxes*, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 40, no. 1 1976.
- ROSENBAUM, E. J., *Physical chemistry*. ACC Meredith Corporation , New York 1970.
- ROSEVEARE, W. E., Characterization of Celluloses by Hydrolysis. *Ind. Eng. Chem.* 44 (1) (1952) 168-172.
- ROWLAND, S. P., Selected Aspects of Structure Accessibility of Cellulose as they Relate to Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 (1975) 183-191.
- ROZMARIN, G., UNGUREANU, V., and STOLERU, A., A Study on the Supermolecular structure of Cellulose carried out by Means of Acid Hydrolysis. *Cellulose Chem. Technol.* 11 (1977) 523-530.
- S.Senthikumaar, P.R. Varadarajan, K. Porkodi and C.V. Subbhuraam, (2005). Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, *J Colloid Interface Sci* 284 (2005)
- SAEMAN, J. F., BUBL, J. L. and HARRIS, E. E., Quantitative Saccharification of wood and Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1) (1945) 35-37.
- SAEMAN, J. F., Kinetics of wood saccharification: Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. *Ind. Eng. Chem.*, 37 (1945) 42-52.
- SAIED, I. B. J. and KOUKIOS, E. G., The Effects of Prehydrolysis and Oxygen Availability on Soda – Oxygen Delignification of Wheat Straw. *Cellulose. Chem. Technol.* 22 (1988) 335-340.
- SANTINI, G. S., and VAUX, W. G., Biochemocal Conversion of Refuse to Ethyl Alcohol. *AIChE Symp. Ser.* 72 (158) (1976) 99-103.
- SAPOTNISKII, E. S., and DMITRIEV, E. E. Effect of Percolation Rate on Sugar Yield in Percolation Hydrolysis of Wood. *Hydrol. Wood. Chem. USSR.* 6 (1987) 1-5.

- SAPOTNISKII, E. S., and KONOVALOVA, O. N., Importance of Sugar Diffusion during Percolation Hydrolysis of Raw Material. *Hydrol. Wood. Chem. USSR*. 2 (1987) 7-15.
- SAPOTNISKII, E. S., and PORUBOVA, A. T., Hydrolysis of Wood after Freezing in Water. *Hydrol. Wood. Chem. USSR*. 3 (1985) 11-14.
- SARKANEN, K. V., and TILLMAN, D. A., *Progress in Biomass Conversion* Volume 2. Academic Press. New York 1980.
- SARYBAEVA, R. I., VASIL'KOVA, T. V., AFANAS'EV, V. A., and EL'TEKOV, Y. A., Sorption Properties of Powdered Cellulose Modified with Lewis Acids. Translated from *Doklady Akademii Nauk SSSR* Vol. 263 (3) (1982) 649-651.
- Sawyer, C.N., P.L. McCarty and G.F. Parkin (1994). *Chemistry for Environmental Engineering*. 4th edition, McGraw-Hill.
- SEGAL, L., GREELY, J. J., MARTIN, A. E. and CONRAD, C. M., An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Res. J.* 29 (1959) 786-795.
- SHAFFER, P. A. and SOMOGYI, M., Copper – Iodometric Reagents for Sugar Determination. *J. Biol. Chem.* 100 (1933) 695-713.
- Shaw, D.J. (1966). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth, London.
- SHINOUDA, H. ABDEL – MOTELEB, M. M., Hydrolysis of Egyptian Medicated Cotton by HCL – FeCL₃ Reagent. *J. Polym. Science* Vol. 18 (1980) 3455-3461.
- SHINOUDA, H. G., KINAWI, A., and ABDEL – MOTELEB, M. M., X – Ray Diffraction and Iodine Adsorption of Acid Modified Cellulose Fibers. *Markomol. Chem.* 179 (1978) 455-462.
- SHINOUDA, H. G., Kinetic Study on the Heterogeneous Hydrolysis of Cellulosic Fibres. *Cellulose Chem. Technol.* 10 (1976) 479-486.
- Sidiras Dimitris, *Simulation of acid hydrolysis of lignocellulosic residues to fermentable sugars for bioethanol production*, 7th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Rhodes, Greece, 29 September - 04 October, 2009.
- SIDIRAS, D. K. and KOUKIOS, E. G., Dilute – Acid Hydrolysis of Amorphous and Crystalline Cellulose. 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 1989. pp.125-132.
- SIDIRAS, D. K. and KOUKIOS, E. G., Optimizing Acid Catalyzed Organosolv Fractionation of Wheat Straw. Paper presented at 5th European Conference: BIOMASS for Energy and Industry, Lisbon, Portugal, October 1989c.
- SIDIRAS, D. K. and KOULLAS, D. P., VGENOPOULOS, A. G. and KOUKIOS, E. G., Effect of Various Pretreatments on Cellulose Crystallinity. 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 1989. pp.149-156.
- SIDIRAS, D.K., 1998a, HYDROCEL: an application for the simulation of nonisothermal dilute acid hydrolysis of cellulose. *Cellul. Chem. Technol.* 32, 19-33
- SIDIRAS, D.K., 1998b. Simulation of dilute acid hydrolysis of lignocellulosic materials: the case of wheat straw. *Cellul. Chem. Technol.* 32,405-424
- SIDIRAS, D.K., KOUKIOS, E.G., 1989a, Acid Saccharification of ball milled straw. *Biomass* 19,289-306
- SIMIONESCU, C., and VASILIU – OPREA, C., Kinetics of Mechanochemical Decomposition of Cellulose by Vibratory Milling. *Cellul. Chem. Technol.* 3 (4) (1969) 361-381.
- SINNER, M., SIMATUPUNG, M. H. and DIETRICH, H. H., Automated quantitative analysis of wood carbohydrates by borate complex ion exchange chromatography. *Wood Sci. Technol.*, 9 (1975) 307-322.
- SKVORTSOV, S. V., Radiation Pretreatment of Cellulose – Containing Feedstocks to Improve the Efficiency of their Subsequent Enzymatic Hydrolysis (A Survey). *Hydrol. Wood Chem. USSR* 4 (1986) 23-30.
- Smith A. and Struhsacker D.W. (1988) “Cyanide geochemistry and detoxification regulations”, in *Introduction to Evaluation, Design and Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects*, Society of Mining Engineers, Littleton, Colorado, pp 275-292.

- Smith, R.G., G. Hayashi, and R.F. De Figueredo. *Seasonal Denitrification of Secondary Effluent*, presented at the 61st Annual Water Pollution Control Federation Conference, Dallas, T.X, 1988.
- SOLAR, R., REINPRECHT, L., KACIK, E., MECLER, L. and HORSKY, D., Comparison of Some Physico – Chemical and Chemical Properties of Carbohydrate and Lignin Part of Contemporary and Subfossil Oak Wood. *Cellulose Chem. Technol.* 21 (1987) 513-521.
- SOLOV'EV, V. N., Causes of Reduced output of High – Capacity Units. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 5 (1987) 27-34.
- SOMOGYI, M., A New Reagent for the Determination of Sugars. *J. Biol. Chem.* 160 (1945) 61-68.
- SOMOGYI, M., Notes on sugar determination. *J. Biol. Chem.* 195 (1952) 19-23.
- Sopher, C.D. and J.V. Baird (1978). *Soils and Soil Management*. Reston, Prentice Hall.
- SPRINGER, E. L., Drying Produces Easily Hydrolyzed Cellulose. *Cellulose Chem. Technol.* 17 (1983) 525-529.
- SPROULL, R. D., BIENKOWSKI, P. R., and TSAO, G. T., Production of Furfural from Corn Stover Hemicelluloses. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 15 (1985) 561-575.
- Stumm, W. and J.J. Morgan (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd edition, Environmental Science and Technology, Wiley-Interscience.
- SULTANKULOVA, A. S., X – ray diffraction studies of powdered celluloses modified with Lewis Acids. *C. A.* 110 (8) (1989) 5970c.
- SUMMERS, T. H., "Effluent Problems and their Treatment in the Textile Industry", *JSDC* , 373 , September 1967 .
- TANAKA, M., MORITA, T., TANIGUCHI, M., MATSUNO, R., and KAMIKUBO, T., Saccharification of Cellulose by Combined Hydrolysis with Acid and Enzyme. *J. Ferment. Technol.* 58 (6) (1980) 517-524.
- TANAKA, M., ROBINSON, C. W., and MOO – YOUNG, M., Chemical and Enzymic Pretreatment of Corn Stover to Produce Soluble Fermentation Substrates. *Biotechnol. Bioeng.* 27 (1985) 362-368.
- TASSINARY, T., MACY, C., SPANO, L., and RYU, D. Y., Energy Requirements and Process Design Considerations in Compression – Milling Pretreatment of Cellulose Wastes for Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* 22 (1980) 1689-1705.
- Tchobanoglous, G. and E.D. Schroeder (1985). *Water Quality: Characteristics, Modeling, Modification*. Addison Wesley. 2007)
- THOMPSON, D. R., DAVID, R., and GRETHLEIN, H. E., Design and Evaluation of a Plug Flow Reactor for Acid Hydrolysis of Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (3) (1979) 166-169.
- TIRTOWIDJOJO, S., SARKANEN, K. V., PLA, F., and McCARTHY, J. L., Kinetics of Organosolv Delignification in Batch – and Flow – Through Reactors. *Holzforschung* 42 (3) (1988) 177-183.
- TRIPP, V. W., Measurement of Crystallinity. *High Polym.* 5 (4) (1971) 305-323.
- TSOUTSOS, T. D., and KOUKIOS, E. G., 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 1989. pp. 118-124.
- U.S. EPA, 1974, In plant Control of Pollution and Upgrading Textile Operations to Reduce Pollution., Institute of Textile Technology.
- U.S. EPA, Environmental Pollution Control, Textile Processing Industry, Environmental Research Information Center, Technology Transfer, EPA, 1978
- U.S.A. EPA, Environment Pollution Control , Textile Processing Industry , EPA 625/778-002 , Technology Transfer, 8-99 , October 1978 .
- U.S. EPA, 1979, Development Document for Effluent Limitations Guidelines and Standards for Textile Mills, Environmental Pollution Control in the Textile Processing Industry.
- U.S. EPA. *Process Design Manual for Land Treatment of Municipal Wastewater*, EPA 625/1-81-013, Cincinnati, OH, October 1981a.
- U.S. EPA. *Design Manual on Municipal Wastewater Stabilization Ponds*, EPA 625/1-83-015, EPA, CERL, Cincinnati, OH, 1983.

- U.S. EPA, Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry, EPA, Office of Research and Development, 1995
- U.S. EPA, 1996, Manual. Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry. Cincinnati, Ohio. EPA/625/R-96/004.
- U.S. EPA, Profile of the Textile Industry, EPA Office of Compliance Sector Notebook Project, Office of Compliance, EPA, 1997
- Uiga, A. and R.S. Shedden. An Overview of Land Treatment from Case Studies of Existing Systems, presented at the 49th Annual Water Pollution Control Federation Conference, Minneapolis, MN, October 1976
- UNEP, ..International cleaner production database Industrial waste conference.., Purdue University.
- UNEP, 1994, The Textile Industry and the Environment; Technical Report No 16. Paris France.
- UNEP, 1996, Textile Industry Effluent Discharge Standards; Paris, France.
- USEPA/530-SW-86-007 (1986) "Design, Construction and Evaluation of Clay Liners for Waste Management Facilities", U.S. Environmental Protection Agency Publication.
- VENKATRAMAN, A., SUBRAMANIAN, D. R., and JACOB, S., Effect of Low Concentration Alkali on Modified and Decrystallized cotton Cellulose Structures. *Cellulose Chem. Technol.* 21 (1987) 475-482.
- VENKATRAMAN, A., SUBRAMANIAN, D. R., and MANJUNATH, B. R., The Effect of Multiple Swelling Treatment with Ethylenediamine on Cotton Cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* 21 (1977) 1621-1628.
- VISAPAA, A., Heterogeneous Acid Hydrolysis of Cellulose. Part V. The Effect of Ball – Milling on the Hydrolysisability. *Pap. Puu* 53 (7) (1971) 397-408.
- VISAPAA, A., Heterogeneous Acid Hydrolysis of Cellulose. Part VI. The interdependence of the rate of hydrolysis upon the conditions of hydrolysis and the state of order with ten different qualities of cellulose. *Pap. Puu* 54 (1972) 353-364.
- WATANABE, H., ISHIHARA, M., OKAMURA, K. and OKAMOTO, H., On rate of Crystallization by Heterogeneous hydrolysis of cellulose. *In Proceedings 21st Annual Meeting, Japan Wood Research Society*, Nagoya University, 1971, pp. 376-383. (in Japanese).
- WEISHENG, L., HANGIANG, Z., FENGMEI, C., and JIE, C., Organosolv Pulping of Bagasse with Ethanol – Water System. *Proceedings of 1988 International Non – Wood Fiber Pulping and Papermaking conference*. Beijing 1988. pp. 281-301.
- WENZL, H. F. J., *The Chemical Technology of Wood*. Academic Press. New York 1970.
- WHISTLER, R. L., *Methods in Carbohydrate Chemistry*. Vol. III: Cellulose. Academic Press. New York 1963.
- WRIGHT, J. D., and D'AGINCOURT, C. G., Evaluation of Sulfuric Acid Hydrolysis Process for Alcohol Fuel Production. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 14 (1984) 105-123.
- ZERONIAN, S. H., and CABRADILLA, K. E., Action of Alkali Metal Hydroxides on Cotton. *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 113-128.
- ZERONIAN, S. H., and COOLE, M. L., ALGER, K. E., and CHANDLER, J. M., Studies on the Water Sorption Isotherms of Celluloses and their use for Determining cellulose crystallinities. *J. Appl. Polym. Sci.* 27 (1983) 1053-1069.
- ZERONIAN, S. H., and RYU, H. S. Properties of Cotton Fibers Containing the Cellulose IV Crystal Structure. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 33 (1987) 2587-2604.
- ZHANG, L. M., WANG, Z. H., and LIANG, W. Z., Mechanism of Ethanol – Water Delignification. *Proceedings of 1988 International Non – Wood Fiber Pulping and Papermaking conference*. Beijing 1988. pp. 479-486.
- ZHUKOV, N. A., and CHARUSHIVA, N. L., Change in Particle – Size Composition of Wood – Fiber Material During Hot Grinding in the Presence of an Acid Catalyst. *C. A.* 110 (1989) 25568u.
- Αγγελάκης, Α.Ν. *Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 1989.
- Αθανασόπουλος Νίκος, Καραδημήτρης Θοδ., "Σύγκριση Αποτελεσμάτων Λειτουργίας της Μονάδας Επεξεργασίας των Αποβλήτων Εργοστασίων Παραγωγής Βαμβακερών Υφανσίμων Προϊόντων με τα Αποτελέσματα των Πιλότων Εργαστηριακής Κλίμακας στα οποία Βασίστηκε ο Σχεδιασμός", Συνέδριο για το Περιβάλλον, Μυτιλήνη 1989.

ΑΜΠΑΤΖΟΓΛΟΥ, Ν., Προσομοίωση και Λειτουργία Αυλωτού Αντιδραστήρα για την Υδρόλυση Κυτταρίνης με Αραιό Οξύ. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1989.

Βαλκανάς Γεώργιος, "Οικολογία", Αθήνα 1985.

Βλυσίδης Απ., "Μέθοδες Επεξεργασίας Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων", Ε.Μ.Π., 5-40, Αθήνα 1987.

ΓΑΛΑΝΟΥ, Σ. Δ., *Χημεία Τροφίμων και Ευφραντικών*. Τομ. 2, εκδ.2^η, Αθήνα 1947, σελ. 180-185.

Καραμασούνας Ισίδωρος, Διπλωματική εργασία "Μελέτη Αποβλήτων από Βαφεία Βαμβακερών και Σύμμικτων Υφασμάτων", Αθήνα 1989.

ΚΟΥΚΙΟΣ, Ε. Γ., Η παραγωγή χαρτοπολτού σε συνδυασμό με την παραλαβή ζυμωσίμων σακχάρων από τα ελληνικά άχυρα. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1975.

Μαρκαντωνάτος Γρηγόρης, "Επεξεργασία και Διάθεση Υγρών Αποβλήτων", Αθήνα 1990.

Μπατζιάς Φραγκίσκος, "Επεξεργασία Αποβλήτων Βαφείου", Σημειώσεις, Πειραιάς 1995.

Οδηγία 96/61/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και περιορισμό της ρύπανσης (IPPC) και οι ελληνικές προτάσεις για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές, Παραγωγή Χαρτοπολτού, χάρτου & χαρτονιού, Βαφεία Φινιριστήρια, Δέψη δέρματος, Ε.Ε. Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Περιβάλλον, Γενική Διεύθυνση Περιβάλλοντος, Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., Αθήνα, 2001

Οικονομίδης Γ. Δημήτριος, "Τεχνολογία Βιομηχανικής Αξιοποίησης των Κυτταρινούχων Φυτικών Υλών", Ε.Μ.Π., Αθήνα 1987.

ΟΙΚΟΝΟΜΙΔΗΣ, Δ. Γ., Η παραλαβή ζυμωσίμων σακχάρων εκ του αχύρου εν συνδιασμό προς την παραγωγή χαρτομάζης. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1977.

Πατσουράτης Β., Ινστιτούτο Οικονομικών και Βιομηχανικών Ερευνών, Κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα: ο κλάδος βαφεία. φινιριστήρια., Αθήνα., 1986

Παυλέας Α., Σαρηγιαννίδης Θ., Τσατσαρώνης Β., "Πρόγραμμα Ελέγχου Βιομηχανικών Αποβλήτων και Λασπών με Τοξικές και Επικίνδυνες Ουσίες στο Νομό Αττικής, Μέρος ΙV., Βαφεία - Φινιριστήρια", Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., Αθήνα 1987.

Προεδρικό Διάταγμα 1180, Εφημερίδα της Κυβερνήσεως, αρ.φύλλου 293, 3939, Αθήνα 6-8-1981.

<http://www.envirowise.gov.uk> (Envirowise)

<http://www.epa.gov/> (U.S. Environmental Protection Agency)

<http://www.kppc.org> (Kentucky Pollution Prevention Center)

<http://www.pprc.org> (Pacific Northwest Pollution Prevention Resource Center)

<http://www.wmrc.uiuc.edu> (Illinois Waste Management and Resource Center)