



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Ι: Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανάπτυξη συστήματος επικοινωνίας κυκλικής βιομηχανικής συνεργασίας
(Παραγωγοί άλης - Τεχνολογίες επεξεργασίας - Τελικοί χρήστες προϊόντων)

ΨΩΡΟΓΙΑΝΝΗ ΑΘΑΝΑΣΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ-ΙΩΑΝΝΑ

Αθήνα, Ιούνιος 2021

ΠΡΟΛΟΓΟΣ (ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ)

Η παρούσα διπλωματική εκπονήθηκε στην Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το έτος 2020-2021.

Θα ήθελα, αρχικά, να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Αικατερίνη-Ιωάννα Χαραλάμπους, η οποία μου έδωσε την ευκαιρία να ολοκληρώσω τις σπουδές μου με την συγγραφή της παρούσας εργασίας στον τομέα των υγρών αποβλήτων μέσω της οποίας κατάφερα να εμπλουτίσω τις θεωρητικές μου γνώσεις στον τομέα αυτό.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Μαρία Κυριαζή και την κα Εύα Σκουρτανιώτη, οι οποίες με καθοδήγησαν και με συμβούλευσαν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο ώστε να ολοκληρωθεί επιτυχώς η παρούσα εργασία.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τη Δρ. Jelica Novakovic για τα σχόλια της κατά τη συγγραφή αυτής της εργασίας.

Τέλος, αφιερώνω την παρούσα εργασία στην οικογένεια μου και σε όλους εκείνους που στάθηκαν δίπλα μου με την διαρκή υποστήριξη και καθοδήγηση τους. Τους ευχαριστώ όλους πάρα πολύ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι απαιτήσεις της σύγχρονης εποχής αυξάνονται συνεχώς, με αποτέλεσμα να απαιτείται ακόμη καλύτερη διαχείριση των φυσικών πόρων. Οι φυσικοί πόροι μπορούν να αντληθούν είτε από το φυσικό περιβάλλον και είτε μέσα από τα διάφορα απόβλητα. Η σύγχρονη ευρωπαϊκή και παγκόσμια νομοθεσία για το περιβάλλον καθώς και οι δυσμενείς επιπτώσεις της απόρριψης αυτών των αποβλήτων, μετά από ή χωρίς επεξεργασία, καθιστούν πλέον επιτακτική την ανάγκη όχι μόνο της επεξεργασίας αυτών των αποβλήτων αλλά και την άντληση από αυτά υλικών με σημαντική αξία για τη διεθνή αγορά. Ένας από τους στόχους της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα επόμενα χρόνια είναι η μηδενική απόρριψη στο περιβάλλον και συνεπώς η αποδοτικότερη και πιο μακροχρόνια χρήση πόρων με το μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με την ανάκτηση υλικών που περιέχονται σε βιομηχανικά λύματα και πιο συγκεκριμένα βιομηχανικές άλμες, όπως επίσης και την δυνατότητα βέλτιστης διαχείρισης τους στα πλαίσια της κυκλικής βιομηχανικής συμβίωσης. Πιο αναλυτικά στην παρούσα διπλωματική παρουσιάζονται:

- ✓ Τα υλικά που δύναται να ανακτηθούν από τις βιομηχανικές άλμες (άλατα, νερό). Εξετάζονται οι βιομηχανικοί κλάδοι από τους οποίους παράγονται, οι ποιότητες - ποσότητες τους και οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν αυτές τις εκροές (όπως π.χ. Ολικά Στερεά, Οργανικό Φορτίο, pH)
- ✓ Οι τεχνολογίες που μπορούν να εφαρμοστούν για την ανάκτησή τους (Νανοδιήθηση, Αντίστροφη Ώσμωση, Ηλεκτροδιάλυση Διπολικής Μεμβράνης, Προσρόφηση, Εξάτμιση, Κρυστάλλωση).
- ✓ Η ροή της πληροφορίας για τη δημιουργία πλατφόρμας που θα συνδέει τους ενδιαφερόμενους ιδιωτικούς ή και δημόσιους φορείς, οι οποίοι θα θελήσουν να προμηθεύσουν ή να αγοράσουν υλικά που προέρχονται από την επεξεργασία βιομηχανικών άλμεων. Στόχος μιας τέτοιας πλατφόρμας είναι η αντιστοίχιση παραγωγών άλμης με τελικούς χρήστες αλάτων που προκύπτουν από την επεξεργασία της άλμης, ώστε να εντοπίζεται κάθε φορά η καλύτερη αντιστοίχιση από άποψη κόστους, ποιότητας και απόστασης.

Λέξεις κλειδιά: Άλατα, Αλατούχα λύματα, Υγρά βιομηχανικά απόβλητα, Τεχνολογίες επεξεργασίας, Παράμετροι, Πλατφόρμα, Κυκλική Βιομηχανική Συμβίωση

ABSTRACT

The demands of the modern age are constantly increasing, with the result that they require even better management of natural resources. Natural resources can be extracted either from the natural environment or through various wastes. Modern European and global environmental legislation, as well as the adverse effects of disposing of this waste, whether or not treated, make it imperative not only to treat this waste but also to extract from it materials of significant value for the international market. One of the goals of the European Union for the coming years is zero emissions into the environment and therefore the most efficient and long-term use of resources with the smallest environmental footprint.

This dissertation deals with the recovery of materials contained in industrial wastewater and more specifically industrial jumps, as well as the possibility of their optimal management in the context of cyclical industrial coexistence. More details in this dissertation are presented:

- ✓ Materials that can be recovered from industrial brines (salts, water). The industries from which they are produced are examined, their qualities - quantities and the parameters that characterize these outputs (such as Total Solids, Organic Load, pH).
- ✓ The technologies that can be applied for their recovery (Nanofiltration, Reverse Osmosis, Bipolar Membrane Electrolysis, Adsorption, Evaporation, Crystallization).
- ✓ The flow of information for the creation of a platform that will connect the interested private or public bodies, who will want to supply or buy materials from the processing of industrial fats. The aim of such a platform is to match brine producers with end-users of salts resulting from the processing of brine, in order to identify the best match in terms of cost, quality, and distance.

Keywords: Salts, Saline effluents, Liquid industrial waste, Treatment technologies, Parameters, Platform, Circular Industrial Coexistence

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο	15
1. Βιομηχανίες παραγωγής άλμης	15
1.1 Εισαγωγή	15
1.2 Βιομηχανικές δραστηριότητες που παράγουν λύματα υψηλής αλατότητας	15
1.2.1 Μονάδες Αφαλάτωσης.....	16
1.2.2 Βιομηχανία επεξεργασίας δέρματος	19
1.2.3 Βιομηχανία Κρέατος.....	24
1.2.4 Βιομηχανία Γαλακτοκομικών προϊόντων	26
1.2.5 Βιομηχανία τουρσί λαχανικών	28
1.2.6 Βιομηχανία ψαριών και οστρακοειδών	29
1.2.7 Βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας.....	31
1.2.8 Βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου	36
1.2.9 Βιομηχανία χαρτιού	41
1.2.10 Παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων	45
1.2.11 Παραγωγή σιδήρου και χάλυβα.....	48
1.2.12 Ανόργανη χημική βιομηχανία	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο	54
2.1 Μελέτη συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	54
2.1.1 Τεχνολογίες διήθησης με μεμβράνη.....	54
2.1.1.1 Νανοδιήθηση	58
2.1.1.2 Αντίστροφη Ώσμωση.....	61
2.1.1.3 Ηλεκτροδιάλυση Διπολικής Μεμβράνης	63
2.1.2 Σύστημα προσρόφησης για την επιλεκτική ανάκτηση φωσφόρου	65
2.1.3 Τεχνολογία εξάτμισης	69
2.1.3.1 Εξάτμιση χαμηλής θερμοκρασίας	69
2.1.3.2 Εξάτμιση πολλαπλών σταδίων	70
2.1.4 Κρυστάλλωση	71
2.2 Μελέτες περιπτώσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	84
3.1 Εισαγωγή	84
3.2 Αναπτυγμένες πλατφόρμες παρόμοιας φιλοσοφίας	85
3.3 Ροή της πληροφορίας στην πλατφόρμα	86
3.3.1 Ιδιοκτήτης – Βιομηχανία παραγωγής/επεξεργασίας άλμης.....	88

3.3.2	Χρήστης ανακτηθέντων προϊόντων	98
3.3.3	Πάροχος τεχνολογιών	100
3.4	Γενικές πληροφορίες δόμησης και λειτουργίας της πλατφόρμας.....	101
3.4.1	Λειτουργία αλγορίθμου πλατφόρμας.....	103
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	106
4.1	Σύνοψη – Συμπεράσματα	106
Βιβλιογραφία	108

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων στις μονάδες αφαλάτωσης.	18
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά απορριπτόμενων ρευμάτων (Αnon., 2009).....	20
Πίνακας 3: Ιόντα που εμφανίζονται στα λύματα των εκροών και προκύπτουν από τα διάφορα στάδια της βιομηχανίας επεξεργασίας δέρματος.	23
Πίνακας 4: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας δέρματος (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).....	24
Πίνακας 5: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας κρέατος.	26
Πίνακας 6:Κύριοι ρυπαντές-δείκτες στην βιομηχανίας γάλακτος.....	27
Πίνακας 7: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας γαλακτοκομικών προϊόντων.....	27
Πίνακας 8: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας τουρσί λαχανικών.	29
Πίνακας 9: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας ψαριών και οστρακοειδών.....	31
Πίνακας 10: Ποσότητα νερού που καταναλώνεται ανά είδος επεξεργαζόμενης ίνας (Kartick , et al., 2019).	32
Πίνακας 11: Κύριοι δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της κλωστοϋφαντουργίας (Yaseen & Scholz, 2019) (Upadhye, et al., 2012).	35
Πίνακας 12: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας κλωστοϋφαντουργίας.....	36
Πίνακας 13: Ρυπαντικό φορτίο στις εκροές της βιομηχανίας πετρελαίου.....	38
Πίνακας 14: Εύρη τιμών στους ρυπαντές των λυμάτων της βιομηχανίας πετρελαίου και φυσικού αερίου (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).	40
Πίνακας 15:Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας πετρελαίου και φυσικού αερίου.	40
Πίνακας 16: Λευκαντικά μέσα για τα διάφορα είδη πολτού (Raymond , et al., 2003) (Badar & Farooqi, 2012).....	42
Πίνακας 17: Εύρη τιμών για τους ρυπαντές των λυμάτων της βιομηχανίας χαρτιού (Αnon., n.d.).....	44
Πίνακας 18: Ρυπαντικό φορτίο της πολτοποίησης Kraft με και χωρίς λεύκανση του σχηματιζόμενου πολτού.....	45
Πίνακας 19: Τυπικές τιμές για το ρυπαντικό φορτίο που προέρχεται από το μαύρο υγρό της πολτοποίησης Kraft (SUEZ, 2021).....	45

Πίνακας 20: Δείκτες χαρακτηρισμού των 69++λυμάτων της βιομηχανίας χαρτιού. ...	45
Πίνακας 21: Δείκτες χαρακτηρισμού των υγρών αποβλήτων της μη σιδηρούχας βιομηχανίας.....	48
Πίνακας 22: Συστατικά υγρών αποβλήτων από δυο διεργασίες υγρής οξειδωτικής αποθείωσης (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).	50
Πίνακας 23: Δείκτες που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας σιδήρου και χάλυβα.....	50
Πίνακας 24: Δείκτες χαρακτηρισμού των υγρών αποβλήτων της χημικής βιομηχανίας.	53
Πίνακας 25: Σύγκριση των τεχνολογιών μεμβράνης (Obotey & Rathilal, 2020).....	58
Πίνακας 26: Αριθμός επιθυμητών χρήσεων των επιλεγμένων ανακτηθέντων υλικών.	99
Πίνακας 27: Προσδιορισμός της χρήσης των επιλεγμένων ανακτηθέντων υλικών. ...	99
Πίνακας 28: Επιλογή χρήσεως των συγκεκριμένων ανακτηθέντων συστατικών (του Πίνακα Α) από τη λίστα NACE.....	102
Πίνακας 29: Καταχώρηση δεδομένων ποιότητας του ρεύματος υγρών αποβλήτων (από τις βιομηχανίες).....	104
Πίνακας 30: Χαρακτηριστικά ορισμένων αλάτων (από τον Πίνακα Α) που θα χρησιμοποιηθούν για την λειτουργία του αλγορίθμου.	104
Πίνακας 31: Μοριακά βάρη σε g/mole των ιόντων των ενώσεων, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για τους υπολογισμούς του αλγορίθμου.	105

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Μονάδες αφαλάτωσης σε όλο τον κόσμο (Zotalis, et al., 2014).....	16
Σχήμα 2: Η παγκόσμια αποδοτικότητα των μονάδων αφαλάτωσης (σε κυβικά μέτρα ανά ημέρα) για την περίοδο 2010 έως 2016 (Zotalis, et al., 2014).....	17
Σχήμα 3: Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας που προτείνεται για την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων της κλωστοϋφαντουργίας.	75
Σχήμα 4: Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας που προτείνεται για την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τη βιομηχανία άνθρακα.	78
Σχήμα 5: Στάδιο προεπεξεργασίας των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας πυριτίου.	80
Σχήμα 6: Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας που προτείνεται για την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τη βιομηχανία πυριτίου.	81
Σχήμα 7: Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας που προτείνεται για την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τις μονάδες επεξεργασίας νερού.	82
Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εγγραφής στην πλατφόρμα κατά την είσοδο του ενδιαφερόμενου χρήστη σε αυτήν.	87
Σχήμα 9: Κατηγοριοποίηση των χρηστών της πλατφόρμας με βάση το προφίλ τους.	88
Σχήμα 10: Πληροφορίες συμπλήρωσης στο προφίλ των ιδιοκτητών-βιομηχανιών παραγωγής χρήσιμων προϊόντων από τα λύματα.	88
Σχήμα 11: Πληροφορίες συμπλήρωσης στο προφίλ των πάροχων τεχνολογίας για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων από τα λύματα.	101

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1:Βασικά στάδια επεξεργασίας της μονάδας αφαλάτωσης με αντίστροφη ώσμωση.....	17
Εικόνα 2: Στάδια επεξεργασίας στην βιομηχανία δέρματος.	19
Εικόνα 3: Στάδια επεξεργασίας στην βιομηχανία τουρσί λαχανικών.	28
Εικόνα 4: Στάδια επεξεργασίας της βιομηχανίας ψαριών και οστρακοειδών (European Bank for Reconstruction and Development, 2009).....	30
Εικόνα 5: Τα στάδια επεξεργασίας του βαμβακιού, του μεταξιού και της συνθετικής ίνας στην βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας (Bisschops & Spanjers, 2003).....	32
Εικόνα 6: Συνοπτική παρουσίαση της κατεργασίας που υφίσταται το αργό πετρέλαιο στο διυλιστήριο (Bachmann, et al., 2014).	37
Εικόνα 7: Βήματα επεξεργασίας του αργού πετρελαίου (μεταφορά από την πηγή στο εμπόριο) (Campbell, n.d.).	39
Εικόνα 8: Στάδια επεξεργασίας της βιομηχανίας χαρτιού (Στέφανος , 2002).....	41
Εικόνα 9: Τα στάδια επεξεργασίας που ακολουθούνται για την μετατροπή του εξορυσσόμενου μετάλλου σε κατεργασμένο τελικό προϊόν.....	46
Εικόνα 10: Είδη χύτευσης σε καλούπια στη σιδηρούχα και μη σιδηρούχα βιομηχανία.	48
Εικόνα 11: Γενική περιγραφή της διεργασίας της χύτευσης (Αnon., n.d.).....	49
Εικόνα 12: Κατηγοριοποίηση των προϊόντων της χημικής βιομηχανίας (KPMG, n.d.).	51
Εικόνα 14: Συνοπτική παρουσίαση των τεχνολογιών μεμβράνης (πίεση λειτουργίας, μέγεθος πόρων μεμβράνης και απορριπτόμενα συστατικά) για την επεξεργασία ακατέργαστου ρεύματος νερού.....	55
Εικόνα 15: Μηχανισμοί απόρριψης συστατικών από την μεμβράνη νανοδιήθησης (μηχανισμός κοσκίνησης, φαινόμενο Donnan, διηλεκτρικός αποκλεισμός).....	59
Εικόνα 16: Διαχωρισμός των συστατικών μείγματος με τη χρήση πορώδους μεμβράνης διήθησης (μηχανισμός κοσκίνησης (αριστερά)) και μη πορώδους μεμβράνης διήθησης (μηχανισμός διάχυσης-διάλυσης (δεξιά)) (Geise, et al., 2010).	60
Εικόνα 17: Ο μηχανισμός της ώσμωσης (αριστερά), η κατάσταση ισορροπίας (κέντρο) και ο διαχωρισμός των συστατικών του διαλύματος με την αντίστροφη ώσμωση (δεξιά) (Roy Choudhury, 2018).	61
Εικόνα 18: Μηχανισμός διαχωρισμού ιόντων στην διπολική μεμβράνη (Tanaka, 2007).	63

Εικόνα 19: Κυψέλη τριών διαμερισμάτων (Tanaka, 2007).	64
Εικόνα 20: Τα στάδια λειτουργίας του μηχανισμού της ρόφησης.	66
Εικόνα 21: Τυπικό διάγραμμα ροής της εξάτμισης πολλαπλών βαθμίδων (Toth, 2020).	70
Εικόνα 22: Μορφές κρυστάλλου παρακεταμόλης: 1. Άμορφος κρύσταλλος (αριστερά), 2. μερικώς κρυσταλλωμένος (κέντρο) και 3. κρύσταλλος (δεξιά).	73
Εικόνα 23: Ροή της πληροφορίας μέσα στην ηλεκτρονική πλατφόρμα.	86
Εικόνα 24: Χαρακτηριστικά άλμης που θα πρέπει να συμπληρωθούν από κάθε ενδιαφερόμενο εγγεγραμμένο χρήστη.	89
Εικόνα 25: Περιπτώσεις ανάκτησης υλικών από την πλατφόρμα.	90
Εικόνα 26: Διαδικασία καταχώρησης δεδομένων στην πλατφόρμα.	90
Εικόνα 27: Συνολικό προφίλ της εγγεγραμμένης βιομηχανίας επεξεργασίας δέρματος.	95

Συντομογραφίες

AnMBR	(Anaerobic Membrane Bioreactor)	Αναερόβιος βιοαντιδραστήρας μεμβρανών
AOX	(Adsorbable Organic Halides)	Προσροφήσιμα οργανικά αλογονίδια
BNR	(Biological Nitrogen Removal)	Βιολογική αφαίρεση αζώτου
BOD	(Biochemical Oxygen Demand)	Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο
COD	(Chemical Oxygen Demand)	Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο
DM	(Dry Matter)	Ξηρή ύλη
DOC	(Dissolved Organic Carbon)	Διαλυμένος οργανικός άνθρακας
DS	(Dissolve Solids)	Διαλυμένα στερεά
ECF	(Elemental Chlorine Free)	Ελεύθερο από στοιχειακό χλώριο
LAS	(Linear Alkylbenzene Sulfonate)	Γραμμικά αλκυλοβενζολοσουλφονικά άλατα
MWCO	(Molecular Weight Cut Off)	Αποκοπή μοριακού βάρους
SS	(Settleable Solids)	Καθιζάνοντα στερεά
SS	(Suspended Solids)	Αιωρούμενα στερεά
TCF	(Total Chlorine Free)	Ελεύθερο από ολικό χλώριο
TDS	(Total Dissolved Solids)	Ολικά διαλυμένα στερεά
THC	(Total Hydrocarbon Content)	Συνολικοί υδρογονάνθρακες
TKN	(Total Kjeldahl Nitrogen)	Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl
TPH	(Total Petroleum Hydrocarbons)	Ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες
TPS	(Tetrapropylenebenzine Sulfonate)	Τετραπροπυλενοβενζολοσουλφονικό οξύ
TS	(Total Solids)	Ολικά στερεά
TSS	(Total Suspended Solids)	Ολικά αιωρούμενα στερεά
VOC	(Volatile Organic Compound)	Πτητική οργανική ένωση
VS	(Volatile Solids)	Πτητικά στερεά
VSS	(Volatile Suspended Solids)	Πτητικά αιωρούμενα στερεά

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα συνολικά αποθέματα πόσιμου νερού αποτελούν το 2,6% του νερού που υπάρχει στον πλανήτη και χρησιμοποιούνται σε μεγάλο ποσοστό από τη βιομηχανία. Η ορθή αξιοποίηση του νερού σε αυτές τις περιπτώσεις δύναται να έχει πολλά οφέλη και να δημιουργήσει ένα καλύτερο μέλλον για όλους. Παρόλα αυτά, πολλές από τις βιομηχανίες απορρίπτουν το μεγαλύτερο μέρος των λυμάτων τους σε υδάτινους αποδέκτες ρυπαίνοντας και προκαλώντας σημαντικά προβλήματα στα φυσικά οικοσυστήματα. Η ΕΕ προκειμένου να ανατρέψει την παρούσα κατάσταση και να προλάβει περαιτέρω την υποβάθμιση του υδροφόρου ορίζοντα έχει εκδώσει από το 2020 την κοινή οδηγία για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα των υδάτων (Water Framework Directive 23/20/2020).

Λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα παραπάνω, προκύπτει ότι, η απόρριψη των λυμάτων από τις βιομηχανικές δραστηριότητες είναι επικίνδυνη λόγω των ρυπαντικών ουσιών που περιέχουν. Οι ποσότητες και οι ποιότητες των λυμάτων που απορρίπτονται διαφέρουν ανάλογα με το είδος της βιομηχανίας και το στάδιο επεξεργασίας από το οποίο έχουν προέλθει. Εν γένει, οι ουσίες που ευθύνονται για τα διάφορα περιβαλλοντικά ζητήματα και κρίνονται επικίνδυνες λόγω της τοξικότητας κατά την εναπόθεση τους σε αυτά είναι τα βαρέα μέταλλα, οι πτητικές οργανικές ενώσεις, οι βιολογικοί ρυπαντές (ιοί, βακτήρια, πρωτόζωα κ.α.), οι ραδιενεργές και κάποια ιόντα όπως CN^- , Cl^- , PO_4^{3-} κ.α.. Για το σκοπό αυτό στην πορεία θα εξεταστούν πολλοί βιομηχανικοί κλάδοι.

Επιπλέον, η απόρριψη συνδέεται και με μια τάση που υιοθετείται τα τελευταία χρόνια και εστιάζει στην δημιουργία μιας αυτόνομης κλειστής αλυσίδας εφοδιασμού των βιομηχανιών. Η κεντρική ιδέα της στηρίζεται στην ανάκτηση χρήσιμων συστατικών που προέρχονται από τα λύματα, όπως είναι τα μέταλλα, τα άλατα των μετάλλων και οι φωσφορικές ενώσεις και στην επαναχρησιμοποίησή τους μέσα στη βιομηχανία τόσο για λόγους εξοικονόμησης των υλικών όσο και προστασίας του περιβάλλοντος. Το μοντέλο λειτουργίας της «μιμείται» τον κύκλο λειτουργίας των φυσικών οικοσυστημάτων και στοχεύει στην αξιοποίηση των δυνατοτήτων του κάθε μέρους της, στην προκειμένη των τεχνολογιών επεξεργασίας και των υλικών ανάκτησης.

Η επεξεργασία που γίνεται στα λύματα για το σκοπό αυτό περιλαμβάνει προχωρημένες τεχνολογίες μεταξύ των οποίων οι πιο διαδεδομένες είναι η Νανοδιήθηση, η Αντίστροφη Ώσμωση, η Ηλεκτροδιάλυση, η Προσρόφηση, η Εξάτμιση (Εξάτμιση Χαμηλής θερμοκρασίας, Εξάτμιση Πολλαπλών Σταδίων) και η κρυστάλλωση, οι

οποίες στοχεύουν σε μια οικονομική και ενεργειακά αποδοτική ανάκτηση νερού και πιθανώς χρήσιμων και πολύτιμων συστατικών σε καθαρή και άρα αξιοποιήσιμη μορφή. Όλα τα προαναφερθέντα, συνοψίζονται, λοιπόν, στην παρούσα διπλωματική εργασία, η οποία επικεντρώνεται στην αξιοποίηση των διάφορων μορφών νερού που προέρχονται από λύματα και στην παρουσίαση μιας ολοκληρωμένης πλατφόρμας επικοινωνίας μεταξύ των ενδιαφερόμενων πιθανών αγοραστών (βιομηχανίες, αγρότες κ.α), οι οποίοι θα θελήσουν να «εκμεταλλευτούν» τα χρήσιμα προϊόντα από τα απορριπτόμενα λύματα και των ενδιαφερόμενων πάροχων (βιομηχανιών, δήμων, μονάδων αφαλάτωσης κ.α.) που θα προμηθεύουν τους πρώτους με αυτά. Το παραπάνω εγχείρημα δύναται να συμβάλει στην επίτευξη της βιομηχανικής συμβίωσης τόσο σε ευρωπαϊκό όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο μεταγενέστερα επιτρέποντας την καλύτερη δυνατή χρήση των διαθέσιμων φυσικών πόρων και την προστασία του πλανήτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1. Βιομηχανίες παραγωγής άλμης

1.1 Εισαγωγή

Ως άλμη ορίζεται κάθε διάλυμα άλατος κυρίως χλωριούχου νατρίου που εμφανίζεται σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες των 10.000 mg/l. Η άλμη μπορεί να είναι φυσική (θαλασσινό νερό ή υπόγειο νερό ή λίμνη άλατος), να παρασκευάζεται για την συντήρηση των τροφίμων ή να προέρχεται από τα λύματα βιομηχανικών διεργασιών. Στην παρούσα ενότητα, τα λύματα-άλμες που μελετώνται περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων (Ca, Mg, K, Na, SO₄²⁻, Cl⁻) μεγαλύτερες του 1% (M. Linarić, et al., 2013). Η απόρριψη των άλμεων στο περιβάλλον διαταράσσει τα φυσικά οικοσυστήματα προκαλώντας αλλαγές στους φυσικούς βιοτόπους και αλλοιώσεις στην ποιότητα του νερού ύδρευσης και άρδευσης, κυρίως λόγω της υψηλής αλατότητας, της θερμοκρασίας του ρεύματος και της τοξικότητας της άλμης. (Ahmad&Baddour, 2014).

Το φαινόμενο περιορίζεται με την λήψη μέτρων που σχετίζονται με την επεξεργασία των λυμάτων και τη σύσταση των άλμεων που επιτρέπεται να απορριφθούν. Οι βασικές αρχές που οφείλονται, γενικά, να πληρούνται για τα απορριπτόμενα ρεύματα περιλαμβάνουν τα εξής: α) την διατήρηση της ακεραιότητας του νερού-υδάτινου αποδέκτη κατά την ανάμειξή του με το απορριπτόμενο ρεύμα, β) την διατήρηση της ζωής των οργανισμών που μπορούν να προσβληθούν από την απόρριψη αυτών των ρευμάτων και γ) την ασφάλεια της δημόσιας υγείας (Ahmad&Baddour, 2014).

Επιπλέον, με την επεξεργασία των άλμεων επιτρέπεται η ανάκτηση χρήσιμων συστατικών για τη βιομηχανία ή/και τη γεωργία, μειώνοντας την ανάγκη για εξόρυξη, άντληση, παραγωγή φυσικών πόρων.

1.2 Βιομηχανικές δραστηριότητες που παράγουν λύματα υψηλής αλατότητας

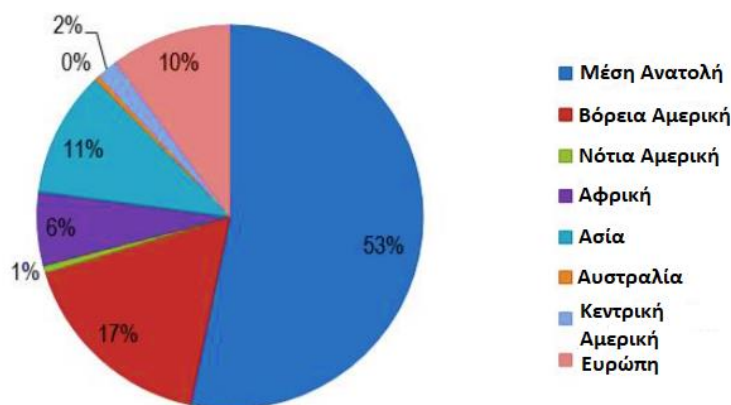
Οι βιομηχανικές δραστηριότητες οι οποίες παράγουν άλμες είναι η κλωστοϋφαντουργία, η επεξεργασία τροφίμων (συντήρηση τροφίμων σε άλμη και

ξύδι), η επεξεργασία του δέρματος, η παραγωγή χαρτιού, η παραγωγή χημικών, μετάλλων, η εξόρυξη άνθρακα και πετρελαϊκών προϊόντων και η αφαλάτωση.

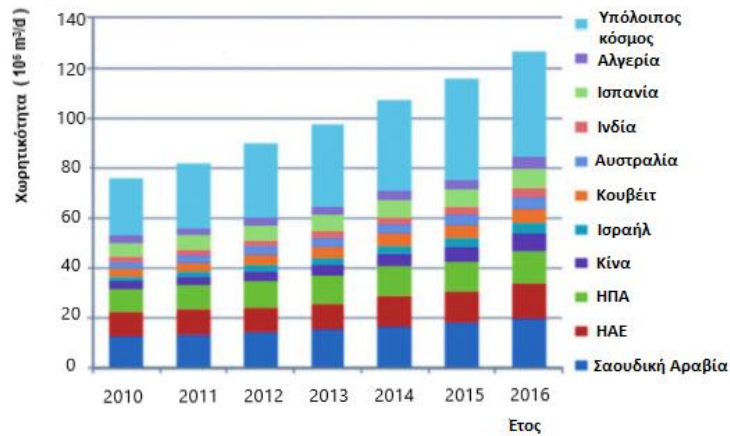
Σε κάθε μια από τις αναφερόμενες βιομηχανίες δραστηριότητες εξετάζεται: η απαιτούμενη ποσότητα του νερού, τα στάδια επεξεργασίας που παράγουν τις μεγαλύτερες ποσότητες άλμης, η σύσταση της παραγόμενης άλμης, οι ρυπαντές που βρίσκονται σε αυτές και οι συνηθέστερες τεχνολογίες επεξεργασίας για την ασφαλή διάθεσή της στο περιβάλλον.

1.2.1 Μονάδες Αφαλάτωσης

Στις μονάδες αφαλάτωσης χρησιμοποιούνται τεχνολογίες μεμβράνης, αλλαγής φάσης, θερμικές ή υβριδικές τεχνολογίες, οι οποίες απομακρύνουν τα άλατα από το θαλασσινό νερό για να παρέχουν, κυρίως, σε περιοχές με έντονη λειψυδρία, πόσιμο νερό συμβάλλοντας, έτσι, κατά 48% στην παγκόσμια παραγωγή πόσιμου νερού. Ένα μειονέκτημα τους είναι η απόρριψη σημαντικών ποσοτήτων άλμης στα υδάτινα οικοσυστήματα αυξάνοντας κατά αυτόν το τρόπο την αλατότητα, τη θερμοκρασία, τη συσσώρευση μετάλλων, αντικαθλωτικών ουσιών σε αυτά και υδρογονανθράκων (αφαλατώσεις διωλιστηρίων). (Meneses, et al., 2010)



Σχήμα 1: Μονάδες αφαλάτωσης σε όλο τον κόσμο (Zotalis, et al., 2014).



Σχήμα 2: Η παγκόσμια αποδοτικότητα των μονάδων αφαλάτωσης (σε κυβικά μέτρα ανά ημέρα) για την περίοδο 2010 έως 2016 (Zotalis, et al., 2014).

Κυρίαρχη στον κλάδο της επεξεργασίας του θαλασσινού νερού είναι η τεχνολογία μεμβρανών και πιο συγκεκριμένα η αντίστροφη ώσμωση και η διήθηση. Ένα διάγραμμα ροής αυτής της διεργασίας φαίνεται στην Εικόνα 1.



Εικόνα 1: Βασικά στάδια επεξεργασίας της μονάδας αφαλάτωσης με αντίστροφη ώσμωση.

Οι μονάδες αφαλάτωσης παράγουν ένα ρεύμα νερού το οποίο έχει συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου μικρότερη από 0,5 g/L και ένα ρεύμα άλμης με συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου μεγαλύτερη από 60 g/L όταν επεξεργάζονται θαλασινό νερό και 45 g/L όταν επεξεργάζονται υφάλμυρο νερό (Meneses, et al., 2010).

Η παραγόμενη άλμη όμως εκτός από το χλωριούχο νάτριο μπορεί να περιέχει και ουσίες από τις διεργασίες προεπεξεργασίας όπως NaOCl , FeCl_3 ή AlCl_3 , H_2SO_4 ή HCl , NaHSO_3 , $(\text{NaPO}_3)_6$, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ και NaPO_3 (Mavukkandy, et al., 2019), (Danoun, 2007). Οι παραγόμενες ποσότητες άλμης είναι περίπου ίσες με τις ποσότητες πόσιμου νερού. Η αλατότητα των άλμεων αυτών είναι σχεδόν διπλάσια του θαλασσινού νερού (Meneses, et al., 2010).

Συστατικά άλμης

Η σύσταση της απορριπτόμενης άλμης δεν είναι ίδια για όλες τις μονάδες αφαλάτωσης και αυτό γιατί εξαρτάται από τις τεχνολογίες επεξεργασίας, την τροφοδοσία της και την ανάκτηση του νερού. Παρόλα αυτά, εμφανίζει ένα ή περισσότερα από τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

1. Υψηλή συγκέντρωση άλατος (NaCl) και χημικών που χρησιμοποιούνται κατά το στάδιο της προ επεξεργασίας.
2. Υψηλή ολική αλκαλικότητα που προέρχεται κυρίως από το ανθρακικό και θειικό ασβέστιο που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό.
3. Μέταλλα.

Περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων: Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} και SO_4^{2-} , K^+ , Fe^{3+} (Alameddine & M., 2007).

Στις άλμες που προέρχονται από διεργασίες αντίστροφης ώσμωσης έχουν εντοπιστεί και συστατικά όπως σελήνιο, μαγγάνιο και χαλκός (Pramanik, et al., 2017).

Δείκτες

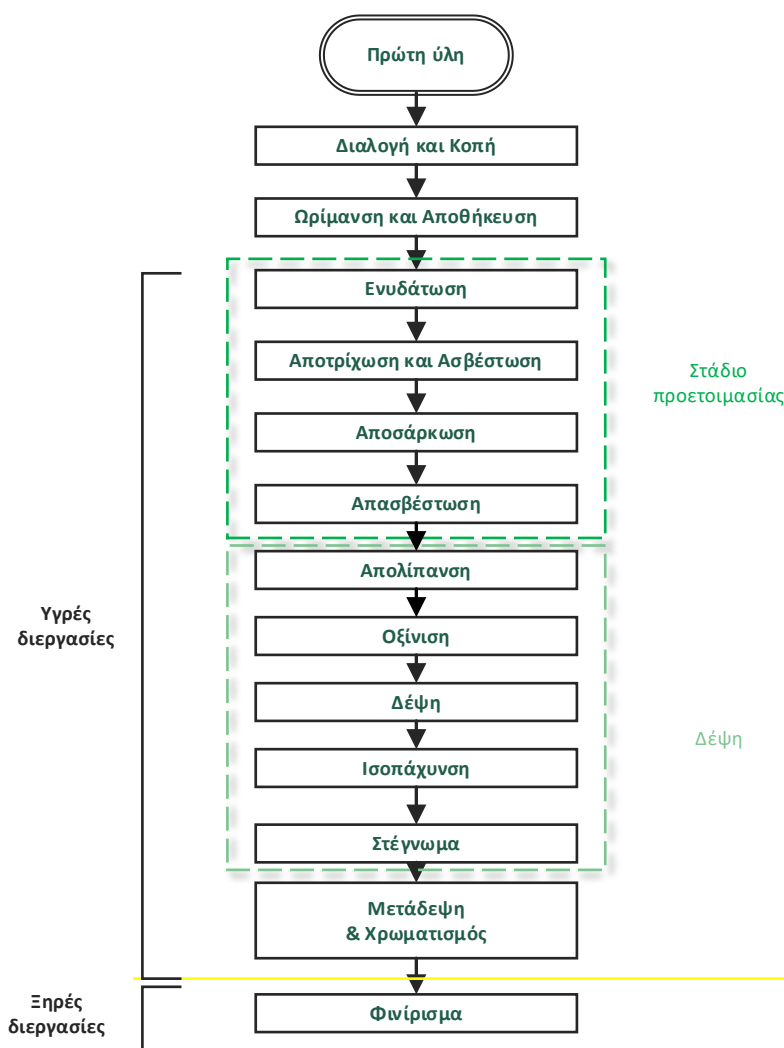
Οι δείκτες που εξετάζονται στην πλατφόρμα που παρουσιάζεται στην συνέχεια περιλαμβάνουν τον εντοπισμό των παραπάνω ιόντων και επιπλέον τα εξής (Panagopoulos, et al., 2019), (Pramanik, et al., 2017) (Skourtanioti & Bakogianni, 2020):

✓ pH	✓ COD	✓ Θερμοκρασία
✓ Αλατότητα	✓ Ηλεκτρική αγωγιμότητα	✓ Θολότητα
✓ TSS	✓ Διαλυμένο Οξυγόνο	✓ TDS

Πίνακας 1: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων στις μονάδες αφαλάτωσης.

1.2.2 Βιομηχανία επεξεργασίας δέρματος

Η βιομηχανία επεξεργασίας δέρματος χρησιμοποιεί πρώτες ύλες ζωικής προέλευσης. Σε αυτήν οι ποσότητες νερού που καταναλώνονται είναι σημαντικές. Ενδεικτικά, για την επεξεργασία 1 κιλού ακατέργαστου ζωικού δέρματος καταναλώνονται 35 λίτρα νερού (Muthukkauppan & Parthiban, 2018). Οι μεγαλύτερες ποσότητες νερού και κατά συνέπεια η μεγαλύτερη ποσότητα λυμάτων χρησιμοποιούνται/παράγονται κατά τη διαδικασία του μαυρίσματος (tanning) (Reda, 2016). Ένα γενικό διάγραμμα ροής επεξεργασίας δέρματος εμφανίζεται παρακάτω.



Εικόνα 2: Στάδια επεξεργασίας στην βιομηχανία δέρματος.

Για την επεξεργασία της πρώτης ύλης απαιτούνται πολλά χημικά, τα οποία δεν απορροφώνται πλήρως από τα επεξεργαζόμενα υλικά με αποτέλεσμα να καταλήγουν ως υγρά απόβλητα στο περιβάλλον. Χαρακτηριστικά για την κατεργασία 7 εκ. τόνων

δέρματος απαιτούνται 4 εκ. τόνοι χημικών, εκ των οποίων ποσοστό μεγαλύτερο του 80% θα απορριφθεί (Muthukkauppan & Parthiban, 2018).

Ρυπαντές στα απορριπτόμενα λύματα

Μια εκτίμηση στις ποσότητες των ρυπαντών που περιέχονται στα απορρίμματα των διεργασιών ενυδάτωσης, προετοιμασίας της βύρσας για δέψη, οξίνισης και δέψης με χρώμιο δίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Στάδιο Παράμετρος	Ενυδάτωσης	Προετοιμασίας (Ασβέστωσης, απασβέστωσης κ.α)	Οξίνισης και δέψης με χρώμιο
Όγκος εκροής (L/ton δοράς/ δέρματος)¹	6000–9000	6000–10000	1500–3000
pH²	7.5–8.0	8–12	2.2 – 4.0
BOD₅ (ολικό)	1100–2500	2000–8000	400–800
COD (ολικό)	3000–6000	3000–15000	1000–3000
Σουλφίδια ως S	–	50–200	–
TS	35000– 55000	6000– 20000	30000– 60000
DS	32000– 48000	5000–15000	29000–58000
SS	3000–7000	3000–15000	1000–2000
Χλωρίδια ως Cl	15000– 30000	3000–6000	15000– 25000
Ολικό Cr	–	–	1500– 3000

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά απορριπτόμενων ρευμάτων (IL&FS Ecosmart Limited, 2009).

Συστατικά άλμης

Η άλμη παράγεται από τις διεργασίες ενυδάτωσης, ασβέστωσης, απασβέστωσης-αποσάρκωσης, δέψης και μετάδεψης οι οποίες μελετώνται στην συνέχεια. (Skourtanioti & Bakogianni , 2020)

1. Ενυδάτωση

Στο στάδιο της ενυδάτωσης (soaking) πραγματοποιείται ο καθαρισμός της δοράς με την αφαίρεση ξένων σωμάτων και ουσιών, όπως η βρωμιά, το αίμα, η σάρκα, τα λίπη, το αλάτι και η κοπριά. Επαναφέρεται η αρχική συγκέντρωση του νερού που υπήρχε πριν από το στάδιο της συντήρησης και απομακρύνονται τα συντηρητικά και τα απολυμαντικά. Για τη συγκεκριμένη διεργασία χρησιμοποιείται ρεύμα που περιέχει νερό, απορρυπαντικά, ένζυμα και βιοκτόνα. Για την βελτιστοποίηση του αποτελέσματος της διεργασίας χρησιμοποιούνται επίσης επιφανειοδραστικές ουσίες, ένζυμα και αλκάλια, υποχλωριώδες νάτριο ή ασθενή οξέα όπως το μυρμηκικό οξύ και το διθειώδες νάτριο. Στις εκροές εντοπίζονται μεγάλες ποσότητες αλάτων και βιοκτόνων.

Τα άλατα που εμφανίζονται στην διεργασία της ενυδάτωσης είναι: το υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl), το διθειώδες νάτριο (NaHSO_3), το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), το χλωριούχο νάτριο (NaCl) και η σιλικοφθοράδη νατρίου (Na_2SiF_6).

2. Αποτρίχωση και ασβέστωση

Το στάδιο της αποτρίχωσης και ασβέστωσης (unhairing & liming) για να παραγάγει λείες και λιπαρές δορές χρησιμοποιεί διάλυμα οξειδίου του ασβεστίου με θειούχες ενώσεις. Οι θειούχες ενώσεις διαλύουν το τρίχωμα και την επιδερμίδα συμβάλλοντας στον διαχωρισμό του τριχώματος από τις δορές. Ο ασβέστης θα συντελέσει στην απορρόφηση χημικών ενώσεων από το δέρμα. Παράλληλα, για την ολοκλήρωση της διαδικασίας χρησιμοποιούνται αλκάλια και ενώσεις, όπως είναι το υδροξείδιο του νατρίου και το χλωριούχο ασβέστιο. Η τροφοδοσία περιέχει νερό, ασβέστιο, σουλφίδια και ένζυμα, ενώ η έξοδος οργανικό και αμμωνιακό άζωτο και σουλφίδια.

Άλατα που εμφανίζονται για την ολοκλήρωση της διεργασίας είναι: το χλωριούχο νάτριο (NaCl), το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), το θειούχο νάτριο (Na_2S) και το χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2).

3. Αποσάρκωση

Το στάδιο της αποσάρκωσης (bating) προετοιμάζει τις δορές για την διαδικασία του μαυρίσματος. Η συγκεκριμένη διαδικασία χρησιμοποιεί ένζυμα για το σκοπό αυτό. Η απαλότητα του δέρματος που απαιτείται καθορίζεται από τη διάρκεια επεξεργασίας της δοράς σε αυτό το στάδιο. Επομένως, τα μεγαλύτερης απαλότητας δέρματα χρειάζονται και περισσότερο χρόνο κατεργασίας οξίνισης (pickling). Τα άλατα που χρησιμοποιούνται στοχεύουν στην αποτροπή διόγκωσης των ινών. Για τη συντήρηση του χρησιμοποιούνται μυκητοκτόνα και βακτηριοκτόνα.

4. Απασβέστωση και Απολίπανση

Το στάδιο της απασβέστωσης και απασβέστωσης (deliming & degreasing) αρχικά απομακρύνει τον υποδόριο συνεκτικό ιστό και στη συνέχεια ανοίγει το πλέγμα των ινών ώστε να ολοκληρώσει τον διαχωρισμό τους. Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι ασθενή οξέα ή άλατα, ένζυμα και άλατα, όπως το χλωριούχο αμμώνιο, το θειικό αμμώνιο και τα οργανικά άλατα αμμωνίου.

Η τροφοδοσία του περιλαμβάνει νερό και ένζυμα, ενώ η έξοδος υψηλές συγκεντρώσεις ολικού αμμωνιακού αζώτου.

5. Οξίνιση

Το στάδιο της οξίνισης (pickling) επεξεργάζεται τις δορές με οξύ και αλάτι (συνήθως με χλωριούχο νάτριο και θειικό οξύ). Η επιλογή του οξέος που θα χρησιμοποιηθεί καθορίζεται από τον τύπο μαυρίσματος και τις ιδιότητες του τελικού δέρματος. Το πιο κοινό χρησιμοποιούμενο οξύ είναι το θειικό μυρμηκικό οξύ, ενώ χρησιμοποιούνται και άλλα οξέα όπως το υδροχλωρικό οξύ, το βορικό οξύ και άλλα ασθενή οργανικά οξέα, σε ποσότητες 0,5%-3% του βάρους των πρώτων υλών. Τα άλατα, από την άλλη, που χρησιμοποιούνται είναι το χλωριούχο νάτριο, το χλωριούχο κάλιο και το θειικό νάτριο σε ποσότητες 6%-14%.

Τα απορριπτόμενα απόβλητα από αυτό το στάδιο έχουν χαμηλή τιμή pH περίπου ίση με 2 και αρκετά άλατα.

6. Δέψη

Στο στάδιο της δέψης (tanning), οι δορές μετατρέπονται σε δέρματα. Οι τανίνες που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό καθορίζονται από την ποιότητα του παραγόμενου δέρματος.

Συνοψίζοντας, τα ιόντα που περιέχονται σε κάθε στάδιο είναι:

<i>Στάδια Ιόντα</i>	<i>Ενδάτωση</i>	<i>Αποτρίχωση & Ασβέστωση</i>	<i>Απασβέστωση & Απολίπανση</i>	<i>Οξίνιση</i>	<i>Δέψη</i>
Cl ⁻	✓	✓	✓	✓	✓
OCl ⁻	✓				
CO ₃ ²⁻	✓	✓			
SiF ₆ ²⁻	✓				
S ²⁻		✓	✓		
SO ₄ ²⁻			✓	✓	✓
HSO ₃ ⁻	✓		✓		
Ca ²⁺		✓	✓		
Cr ⁶⁺					✓
K ⁺				✓	
Na ⁺	✓	✓		✓	✓
NH ₄ ⁺		✓			

Πίνακας 3: Ιόντα που εμφανίζονται στα λύματα των εκροών και προκύπτουν από τα διάφορα στάδια της βιομηχανίας επεξεργασίας δέρματος.

Δείκτες

Οι δείκτες που θα εξεταστούν είναι διαφορετικοί σε κάθε στάδιο και περιλαμβάνουν τα ιόντα των παραπάνω αλάτων και επιπλέον τα εξής:

<i>Στάδιο Δείκτες</i>	<i>Ενδάτωση</i>	<i>Αποτρίχωση & Ασβεστοποίηση</i>	<i>Απασβέστωση & Αποσάρκωση</i>	<i>Οξίνιση</i>	<i>Δέψη</i>
pH	✓	✓	✓	✓	✓
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	✓	✓	✓	✓	✓
COD	✓	✓	✓	✓	✓
BOD	✓	✓	✓	✓	✓
Ολικά στερεά (TS)	✓	✓	✓		✓
Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)	✓	✓	✓	✓	✓

Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)				✓
Αιωρούμενα στερεά (SS)	✓		✓	✓
Πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS)				✓
Καθιζάνοντα στερεά (SS)				
Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (TKN)		✓		✓
Αμμωνιακό Άζωτο (NH4-N)			✓	✓
Οργανικό άζωτο	✓			
AOX	✓		✓	
Γαλακτοματοποιητές	✓			
Βιοκτόνα	✓			
Επιφανειοδραστικές ουσίες	✓			
Λίπη & Γράσο		✓		
Θολότητα				✓

Πίνακας 4: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας δέρματος (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

1.2.3 Βιομηχανία Κρέατος

Στη βιομηχανία κρέατος καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες νερού. Πρόκειται για το 24% περίπου του γλυκού νερού που χρησιμοποιείται από την βιομηχανία τροφίμων. Το συγκεκριμένο νερό χρησιμοποιείται για την αφαίρεση ανεπιθύμητων συστατικών από το εξεταζόμενο κρέας.

Τα βήματα που εφαρμόζονται για την επεξεργασία των διάφορων ειδών κρέατος περιλαμβάνουν: την θερμική επεξεργασία, το κάπνισμα, το αλάτισμα, την μάλαξη, την ωρίμανση, την αποξήρανση, το μαρινάρισμα, την καρύκευση και άλλες τεχνικές. Το

τελικό προϊόν θα προκύψει από μια ή περισσότερες από τις αναφερόμενες διεργασίες ή από συνδυασμό αυτών.

Η μελέτη της ενότητας θα γίνει πάνω στις διεργασίες της ωρίμανσης και αλατίσματος.

Σύσταση άλμης

Τα υγρά απόβλητα υψηλής αλατότητας προέρχονται από δυο διεργασίες (ωρίμανση και αλάτισμα).

1. Ωρίμανση

Το στάδιο της ωρίμανσης (curing) συμβάλει στην διατήρηση του κρέατος και την επίτευξη της χαρακτηριστικής γεύσης και εμφάνισης. Για να επιτευχθεί χρειάζεται να εφαρμοστούν οι κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και αερισμού οι οποίες θα επιτρέψουν την ανάπτυξη επιθυμητών οξυγαλακτικών βακτηρίων στην επιφάνεια του κρέατος και στην συνέχεια την παραγωγή οργανικών οξέων πάνω σε αυτή. Η διαδικασία εφαρμόζεται ανάλογα με το είδος του επεξεργαζόμενου κρέατος στο οποίο τα προαναφερθέντα συστατικά επιδρούν στο «περιβάλλον» του κρέατος με τέτοιο τρόπο ώστε να μετουσιώνουν τις πρωτεΐνες του και να εξυγιαίνουν το τελικό προϊόν.

2. Αλάτισμα

Το στάδιο του αλατίσματος (pickling) χρησιμοποιεί την έγχυση διαλύματος άλμης στο κρέας. Η άλμη αποτελείται κυρίως από χλωριούχο νάτριο (NaCl) και εφαρμόζεται σε ποσότητες που είναι ικανές να διατηρήσουν το επεξεργαζόμενο κρέας. Χωρίζεται σε δυο κατηγορίες οι οποίες είναι: α. η ξηρή που περιλαμβάνει τρίψιμο των αλάτων στην επιφάνεια των κρεάτων και β. η υγρή βύθιση που περιλαμβάνει βύθισμα του κρέατος σε υγρό διάλυμα αλάτων. Άλλα άλατα που χρησιμοποιούνται σε αυτό το στάδιο είναι το νιτρικό κάλιο (KNO_3), το νιτρικό νάτριο (NaNO_3), το νιτρώδες νάτριο (NaNO_2) που υποκαθιστά το χλωριούχο νάτριο στο διάλυμα της άλμης.

Τα λύματα της άλμης και από τα δυο στάδια χαρακτηρίζονται από υψηλά επίπεδα BOD και COD, σε αυτά εντοπίζονται ιόντα όπως είναι τα: Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^- , NO_2^- , φωσφορικά άλατα (PO_4^{3-}) και NH_4^+ και ουσίες όπως είναι τα σάκχαρα, το ασκορβικό οξύ και τα πολυφωσφορικά που βοηθούν στην διατήρηση της γεύσης, την παράταση του αποχρωματισμού και της συγκράτησης του νερού. Η συγκέντρωση του αλατιού

βρίσκεται σε περιεκτικότητες 8-14% ή 15-20% (με την χρήση διαλύματος χλωριούχου νατρίου και νιτρωδών νατρίου) (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

Δείκτες

Συνοψίζοντας, οι δείκτες που εξετάζονται είναι (Bustillo-Lecompte & Mehrvar, 2015) (Skourtanioti & Bakogianni , 2020):

✓ BOD	✓ TP	✓ TKN
✓ COD	✓ TSS	✓ Αλκαλικότητα
✓ TOC	✓ pH	✓ Ηλεκτρική αγωγιμότητα
✓ SS	✓ TS ή DM	✓ Θερμοκρασία
✓ Θολερότητα	✓ Χρώμα	

Πίνακας 5: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας κρέατος.

1.2.4 Βιομηχανία Γαλακτοκομικών προϊόντων

Στην γαλακτοβιομηχανία τα αλατούχα λύματα προέρχονται κυρίως από την κατά την παραγωγή τυριών (Chen, et al., 2018). Χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο λόγω των συστατικών του γάλακτος, μεταβολές στο pH λόγω των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα, υψηλές συγκεντρώσεις σε άζωτο και φώσφορο. Οι μεγαλύτερες ποσότητες άλατος εντοπίζονται σε διεργασίες που παράγουν σκληρό και ημίσκληρο τυρί. Για την παρασκευή 1 κιλού τυριού απορρίπτονται 9 λίτρων ορού γάλακτος και αλάτων.

Ρυπαντές στα απορριπτόμενα λύματα

Η βιομηχανία μπορεί να παράγει απόβλητα που δεν εμφανίζουν κάποιο ρυπαντικό φορτίο και τα οποία προέρχονται από το νερό που χρησιμοποιείται στις διεργασίες θέρμανσης και ψύξης, απόβλητα με μερικό ρυπαντικό φορτίο (γάλα, τυρί, σταθεροποιητικές ενώσεις κ.α.) λόγω της ανάμιξης του νερού με τον εξοπλισμό που χρειάζεται καθαρισμό και απόβλητα με μεγάλο ρυπαντικό φορτίο (υγειονομικά). Σε όλα τα παραπάνω κάποιοι από τους εξεταζόμενους ρυπαντές μπορεί να είναι (Britz , et al., 2006) (Slavon, 2017):

- Παράγοντες αποστείρωσης

- Οξέα
- Αλκαλικά απορρυπαντικά
- Φωσφορικά, οξέα ή απορρυπαντικά
- Λακτόζη
- Λίπη, έλαια και γράσο
- Πρωτεΐνες
- N

Δείκτες	Εύρος
BOD (mg/l)	100-4000
Αιωρούμενα στερεά (mg/l)	2000
Θερμοκρασία (°C)	8-38
Φόσφορος (mg/l)	12-210
Χλώριο (mg/l)	50-2500
Άζωτο (mg/l)	1-14

Πίνακας 6:Κύριοι ρυπαντές-δείκτες στην βιομηχανίας γάλακτος.

Σύσταση άλμης

Η άλμη των λυμάτων από την επεξεργασία του τυριού έχει σε ποσοστό έως και 26% άλατα χλωριούχου νατρίου (NaCl) και χλωριούχου καλίου (KCl). Επιπλέον, είναι πιθανόν να περιέχει μαγνήσιο και θειικά άλατα.

Τέλος, τα ιόντα που εντοπίζονται στις εκροές της περιλαμβάνουν τα εξής: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, PO₄³⁻, H₂PO₄⁻ και Cl⁻ (Slavon, 2017) (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

Δείκτες

Για τον έλεγχο των λυμάτων αυτών παράμετροι που πρέπει να εξετάζονται είναι (Skourtanioti & Bakogianni , 2020):

✓ COD	✓ TS	✓ pH
✓ BOD	✓ TVS	✓ Ηλεκτρική αγωγιμότητα
✓ TSS	✓ Έλαια και λίπη	✓ TKN
✓ SS	✓ Πρωτεΐνες	✓ TP
✓ VSS	✓ Αλκαλικότητα	

Πίνακας 7: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας γαλακτοκομικών προϊόντων.

1.2.5 Βιομηχανία τουρσί λαχανικών

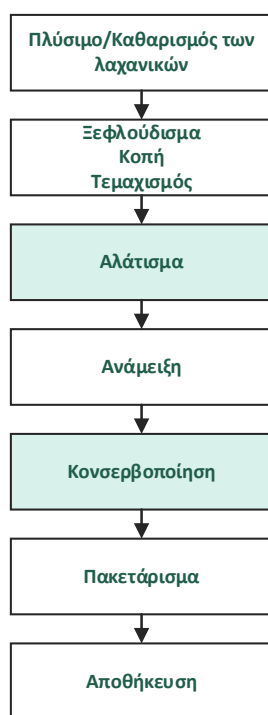
Η βιομηχανία των λαχανικών τουρσί χρησιμοποιεί δυο μεθόδους για την συντήρηση των τροφίμων. Η πρώτη εξ αυτών περιλαμβάνει την συντήρηση σε άλμη και η δεύτερη τη συντήρηση σε κάποιο ισχυρό οξύ . Εμείς θα αναφερθούμε στην πρώτη μέθοδο συντήρησης, η οποία πραγματοποιείται με φυσική ζύμωση παρουσία των μικροοργανισμών που περιέχονται στα λαχανικά και των συστατικών της άλμης.

Τα συστατικά του διαλύματος άλμης είναι το οξικό οξύ, το χλωριούχο νάτριο και το χλωριούχο ασβέστιο. Κάθε ένα από τα συστατικά συμμετέχει στην διατήρηση του λαχανικού με τον εξής τρόπο (Martínez-García, et al., 2007):

1. Το χλωριούχο νάτριο μειώνει την μικροβιακή ανάπτυξη, ενισχύει τη γεύση και το χρώμα του συντηρούμενου υλικού.
2. Το οξικό οξύ διατηρεί το pH σε χαμηλές τιμές, όπως επίσης διατηρεί και την μικροβιακή του σταθερότητα.
3. Το χλωριούχο ασβέστιο διατηρεί τη σκληρότητα ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις οξικού οξέος.

Πολλές φορές η χρήση του χλωριούχου ασβεστίου στο διάλυμα άλμης γίνεται για να αντικαταστήσει το χλωριούχο νάτριο, μειώνοντας τις ποσότητες απόρριψης του στο περιβάλλον (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

Η βιομηχανία περιλαμβάνει τα στάδια που παρουσιάζονται συνοπτικά στην εικόνα.



Εικόνα 3: Στάδια επεξεργασίας στην βιομηχανία τουρσί λαχανικών.

Σύσταση άλμης

Οι μεγαλύτερες ποσότητες άλμης παράγονται στο στάδιο του αλατίσματος και της κονσερβοποίησης (Lefebvre & Moletta, 2006). Τα παραγόμενα αλατούχα λύματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικού φορτίου και αλάτων. Είναι πλούσια σε χλωριούχο νάτριο (NaCl), διαλυμένα στερεά και χλωριούχα ιόντα (Little, et al., 1976).

Δείκτες

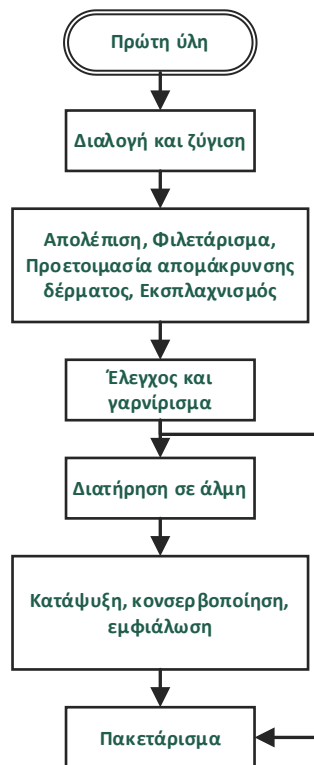
Επιπλέον, οι δείκτες προσδιορισμού των υγρών αποβλήτων είναι (Skourtanioti & Bakogianni, 2020):

✓ BOD ₅	✓ TP	✓ TKN
✓ TS	✓ Οξύτητα	✓ pH
✓ SS	✓ Ηλεκτρική αγωγιμότητα	
✓ TOC	✓ Ολική ζάχαρη	

Πίνακας 8: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας τουρί λαχανικών.

1.2.6 Βιομηχανία ψαριών και οστρακοειδών

Η βιομηχανία ψαριών και οστρακοειδών κατεργάζεται μια ποικιλία θαλάσσιων ειδών, Οι ποσότητες του νερού που χρησιμοποιούνται σε αυτήν μπορεί να δημιουργήσουν απόβλητα με υψηλές περιεκτικότητες σε οργανικό φορτίο, N και P.



Εικόνα 4: Στάδια επεξεργασίας της βιομηχανίας ψαριών και οστρακοειδών (European Bank for Reconstruction and Development, 2009).

Από τα στάδια της επεξεργασίας εκείνο που παράγει τις μεγαλύτερες ποσότητες άλμης είναι το στάδιο του αλατίσματος (pickling), το οποίο στοχεύει στον περιορισμό της μικροβιακής ανάπτυξης και αφυδάτωσης του ψαριού. Τα λύματα που παράγονται είναι σημαντικά και η επεξεργασία τους δύσκολη.

Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό των λυμάτων, είναι πιθανόν να εμφανιστούν υψηλές τιμές στο δείκτη του BOD και στα συστατικά FOG και άζωτου που μπορεί να περιέχονται σε αυτά τα απόβλητα. Συνήθως οι τιμές BOD για τις εγκαταστάσεις των θαλασσινών είναι 1-72.5 kg BOD/tn προϊόντος και 12.5-37.5 kg BOD/tn προϊόντος για τα φιλέτα των λευκών ψαριών (Tay, et al., 2006).

Σύσταση άλμης

Η άλμη των λυμάτων περιέχει χλωριούχο νάτριο, πρωτεΐνες, ιστικά και βακτηριακά ένζυμα. Η συγκέντρωσή της μπορεί να φτάσει το σημείο κορεσμού (25% σε χλωριούχο νάτριο). Άλλα άλατα που είναι πιθανόν να εμφανιστούν αντί του χλωριούχου νατρίου (NaCl) είναι το χλωριούχο κάλιο (KCl), το χλωριούχο ασβέστιο (CaCl₂) και το χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl₂). Με τα δυο τελευταία να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 1% στην παραγόμενη άλμη.

Τα συνολικά ιόντα που είναι διαλυμένα σε αυτήν περιλαμβάνουν τα εξής: Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (Skourtanioti & Bakogianni , 2020) (Veiga , et al., 1994).

Δείκτες

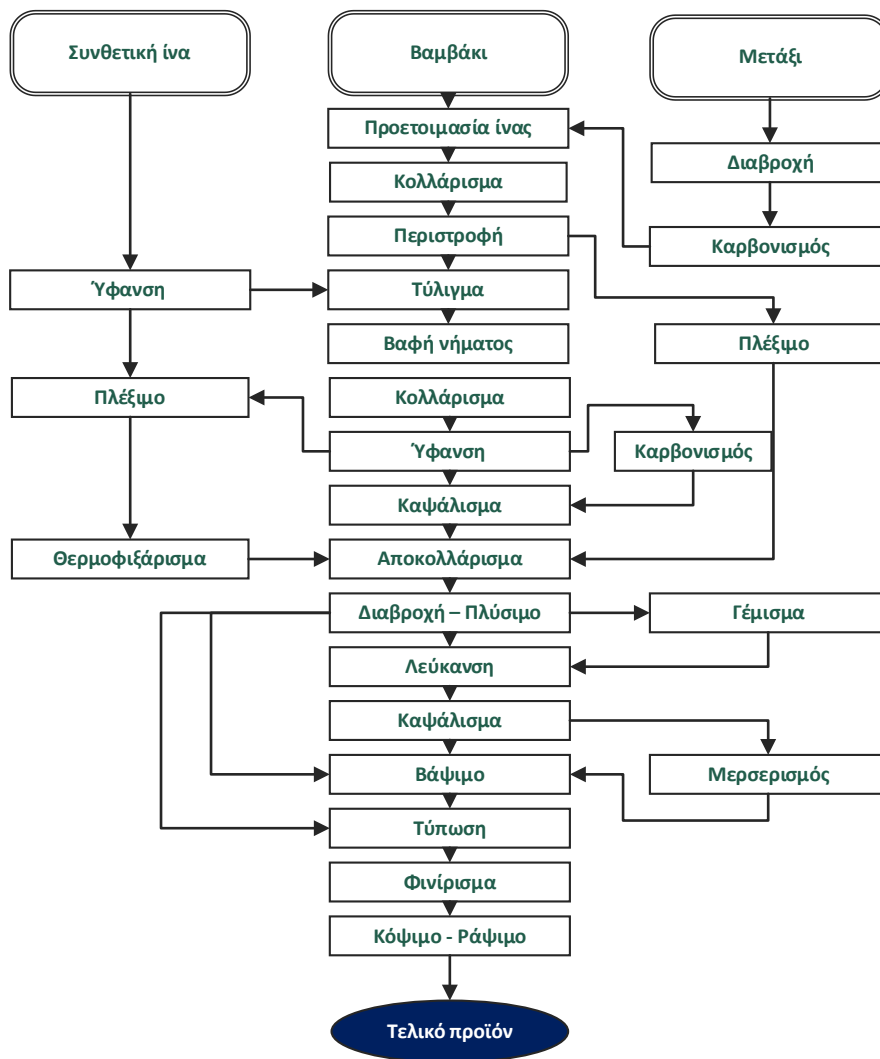
Δείκτες που εξετάζονται σε αυτά είναι (Tay, et al., 2006) (Skourtanioti & Bakogianni , 2020):

✓ pH	✓ Οσμή	✓ TOC
✓ TSS	✓ BOD5	✓ Λάδι, γράσο και λίπη
✓ Θερμοκρασία	✓ COD	✓ TN

Πίνακας 9: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας ψαριών και οστρακοειδών.

1.2.7 Βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας

Η κλωστοϋφαντουργία επεξεργάζεται δυο είδη ίνας: α) τις **φυσικές ίνες** οι οποίες είναι φυτικής (κάνναβη, λινάρι, μπανάνα, γιούτα, φοινικέλαιο κ.α.), ζωικής (μαλλί, μετάξι) και ορυκτής προέλευσης (αμίαντος) και β) τις **τεχνητές ίνες** οι οποίες χωρίζονται στις σύνθετες (νάιλον, πολυεστέρας και ακρυλικό) και στις αναγεννημένες (Jabbar, et al., 2016). Για την μετατροπή της ίνας σε νήμα και στη συνέχεια σε ύφασμα ή άλλα παρόμοια προϊόντα απαιτούνται μια σειρά από ενέργειες όπως αυτές που παρουσιάζονται στο διάγραμμα της εικόνας και αναφέρονται στο βαμβάκι, στο μαλλί και στις συνθετικές ίνες.



Εικόνα 5: Τα στάδια επεξεργασίας του βαμβακιού, του μεταξιού και της συνθετικής ίνας στην βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας (Bisschops & Spanjers, 2003).

Κάθε πρώτη ύλη όπως φαίνεται και από την εικόνα λαμβάνει διαφορετική επεξεργασία και καταναλώνει διαφορετικές ποσότητες νερού. Οι σημαντικότερες ποσότητες καταναλώνονται κατά την χημική επεξεργασία στην οποία συμπεριλαμβάνονται οι διεργασίες του καθαρισμού, της λεύκανσης, του βαψίματος, της τύπωσης και του φινιρίσματος. Τυπικά, για την επεξεργασία 1 kg υφάσματος θα χρειαστούν περίπου 50 με 100 L νερού (Kartick , et al., 2019).

Είδος ίνας	Κατανάλωση νερού (kg/kg ίνας)
Βαμβάκι	250-350
Μαλλί	200-300
Πολυεστέρας	100-200

Πίνακας 10: Ποσότητα νερού που καταναλώνεται ανά είδος επεξεργαζόμενης ίνας (Kartick , et al., 2019).

Μετά την επεξεργασία που υφίστανται το ύφασμα, τα παραγόμενα

λύματα εμφανίζουν πολύ υψηλά επίπεδα αιωρούμενων στερεών, αζώτου, βαρέων μετάλλων, βαφών και άλλων διαλυτών ουσιών (Gulmohamed, et al., 2020). Τα απορριπτόμενα λύματα περιέχουν ρυπαντικές ουσίες ανάλογα με το στάδιο επεξεργασίας από το οποίο απορρίπτονται.

➤ **Αποκολλάρισμα**

Κατά το στάδιο του αποκολλαρίσματος (desizing) απομακρύνεται η κόλλα από τα νήματα με υδρόλυση ή οξείδωση. Τα παραγόμενα λύματα της διεργασίας αποτελούν περίπου το 50% των συνολικά απορριπτόμενων λυμάτων. Εμφανίζουν υψηλή περιεκτικότητα σε BOD και TS και σε συστατικά όπως είναι οι επιφανειοδραστικές ουσίες, τα οξέα ή τα αλκάλια, τα ένζυμα, το άμυλο, τα κεριά και άλλες ουσίες οι οποίες θα προκύψουν από το είδος της κόλλας (άμυλο, πολυβινυλική αλκοόλη, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη) και της επεξεργασίας που θα εφαρμοστεί. στην οποία υπόκεινται (Madhav, et al., 2018) (Venceslau, et al., 1994) (Bisschops & Spanjers, 2003).

➤ **Διαβροχή**

Στο στάδιο της διαβροχής (scouring) αφαιρούνται φυσικά και μη συστατικά από τις ίνες. Τέτοια συστατικά είναι τα απορρυπαντικά, τα λίπη, τα έλαια, τα ένζυμα, τα κεριά, το καυστικό νάτριο (NaOH), τα υπολείμματα εντομοκτόνων κ.α. (Mani, et al., 2019). Το υλικό της ίνας και επομένως η μετέπειτα επεξεργασία του θα καθορίσει την τελική ποιότητα του λύματος.

➤ **Λεύκανση**

Στη λεύκανση (bleaching) η ίνα αποχρωματίζεται προκειμένου να καταστεί κατάλληλη για την παραγωγή ανοιχτών και απαλών χρωμάτων. Η διεργασία ολοκληρώνεται με λευκαντικές ουσίες όπως είναι τα απορροφήσιμα οργανικά αλογονίδια, τα οποία πολλές φορές αντικαθίστανται από πιο φιλικές προς το περιβάλλον ενώσεις όπως είναι το απορροφημένο οργανικά δεσμευμένο αλογόνο (AOX), το υπεροξικό οξύ ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$). Στις εκροές τα λύματα χαρακτηρίζονται από υψηλή αλκαλικότητα, SS και χαμηλές ποσότητες BOD. Τα περιεχόμενα συστατικά της εξόδου είναι: υποχλωριώδες νάτριο (NaClO), Cl_2 , καυστικό νάτριο (NaOH), φωσφορικό νάτριο (Na_3PO_4), υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), οργανικούς σταθεροποιητές, πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3) κ.α. (Mani, et al., 2019) (Skourtanioti & Bakogianni, 2020).

➤ **Μερσερισμός**

Το στάδιο του μερσερισμού (mercerization) επιτρέπει την κατεργασία του νήματος με το καυστικό νάτριο κάνοντας την ίνα πιο ανθεκτική, στιλπνή και κατάλληλη για βάψιμο. Τα απόβλητα που προκύπτουν περιέχουν υψηλό ποσοστό οργανικού φορτίου και pH.

➤ Βαφή

Στο στάδιο της βαφής (dyeing) το νήμα χρωματίζεται με χρωστικές ουσίες, οι οποίες ενισχύονται με πολλές ρυπαντικές ενώσεις όπως τη φορμαλδεΰδη, τα βαρέα μέταλλα, τα άλατα και τα σουλφίδια για να βοηθήσουν τον χρωματισμό της. Έτσι, για την βαφή 1kg βαμβακιού απαιτούνται 0,6-0,8 kg NaCl, 30-60 g χρωστικής και 70-150 L νερού (Madhav, et al., 2018). Τα απορριπτόμενα λύματα χαρακτηρίζονται από έντομο χρώμα λόγω των χρωστικών που προστίθενται στο στάδιο, υψηλές περιεκτικότητες σε BOD, DS, χαμηλές περιεκτικότητες σε SS και βαρέα μέταλλα. Περιέχουν συστατικά όπως βαφές ουρίας, αναγωγικά μέσα, οξειδωτικούς παράγοντες, οξικό οξύ, απορρυπαντικά, παράγοντες διαβροχής (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

➤ Τύπωση

Στο στάδιο της τύπωσης (printing) το ύφασμα χρωματίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές αποτυπώνοντας επάνω του ένα συγκεκριμένο μοτίβο. Τα απορριπτόμενα λύματα είναι έντονα χρωματισμένα, με ελαιώδη εμφάνιση, ελαφρώς αλκαλικά, με υψηλές ποσότητες σε BOD και SS. Περιέχουν συστατικά όπως: ουρία, άμυλο, έλαια, οξέα, πυκνωτικά, αναγωγικούς παράγοντες, αλκάλια (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

➤ Φινίρισμα

Το φινίρισμα (finishing) μειώνει το ηλεκτροστατικό φορτίο του υφάσματος προσφέροντας καλύτερη εμφάνιση, απόδοση και αίσθηση κατά την αφή του. Στις εκροές του σταδίου εμφανίζονται συστατικά όπως: ίχνη κόλλας, κεριά, ρητίνες, χλωριωμένες ουσίες, οξικό άλας.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά οι ελάχιστες και οι μέγιστες τιμές ρυπαντών που έχουν καταγραφεί για διάφορες συμβατικές εκροές της κλωστοϋφαντουργίας.

Χαρακτηριστικό	Τιμή (min – max)	Χαρακτηριστικό	Τιμή (min – max)
Θερμοκρασία (°C)	21 - 62	NO ₃ -N (mg/l)	<5

pH	5.5 - 11.8	Ελεύθερη αμμωνία (mg/l)	<10
Χρώμα (Pt-Co)	50 - 2500	Φωσφορικό άλας (mg/l)	<10
COD (mg/l)	100 - 30000	Θειικά (mg/l)	500 – 1000
BOD (mg/l)	80 - 6000	Σουλφίδια (mg/l)	5 – 20
EC (μS/cm)	1000	Λάδι και γράσο (mg/l)	5 – 50
TS (mg/l)	6000 - 7000	Zn (mg/l)	<10
TSS (mg/l)	15 - 8000	Ni (mg/l)	<10
TDS (mg/l)	1500 - 12000	Mn (mg/l)	<10
Χλώριο (mg/l)	1000 - 6000	Fe (mg/l)	<10
Χλωρίδια (mg/l)	200 - 6000	Cu (mg/l)	<10
Ελεύθερο χλώριο (mg/l)	<10	B (mg/l)	<10
Ολική αλκαλικότητα (ως CaCO₃)	17 - 800	As (mg/l)	<10
TKN (mg/l)	70 - 80	Si (mg/l)	<10
TNK (mg/l)	10 - 30	Hg (mg/l)	<10
Cr (mg/l)	2 - 5	F (mg/l)	<10
K (mg/l)	30 - 50	Na (mg/l)	400 – 7000

Πίνακας 11: Κύριοι δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της κλωστοϋφαντουργίας (Yaseen & Scholz, 2019) (Upadhye, et al., 2012).

Σύσταση άλμης

Τα άλατα στις εκροές της βιομηχανίας προέρχονται από το στάδιο της λεύκανσης και το στάδιο της βαφής. Στο στάδιο της λεύκανσης, η άλμη αποτελείται από άλατα όπως είναι τα: NaCl, NaSiO₃, NaHSO₄, NaClO, φωσφορικά άλατα νατρίου, τα οποία προκύπτουν πάντα ανάλογα με την επεξεργασία που γίνεται στο στάδιο της λεύκανσης και η οποία δεν είναι η ίδια σε κάθε εργοστάσιο κλωστοϋφαντουργίας. Έτσι, οι απορριπτόμενοι ρυπαντές είναι διαφορετικοί, όπως επίσης διαφορετικές είναι και οι απορριπτόμενες ποσότητες των αλάτων. Στο στάδιο της βαφής, το 75% των χρησιμοποιούμενων αλάτων καταλήγει στα λύματα. Τα άλατα της διεργασίας είναι πολλά και χρησιμοποιούνται για αυξήσουν την απορροφητική ικανότητα της ίνας στην χρησιμοποιούμενη βαφή. Το είδος και η ποσότητα τους ποικίλουν ανάλογα με τη βαφή και την επεξεργασία της ίνας. Αυτό σημαίνει ότι στα εξερχόμενα ρεύματα περιέχονται

ιόντα και συστατικά μεταξύ των οποίων είναι τα: Na^+ , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , CO_3^{2-} , CO_4^{2-} , F^- , NO_2^- , O_2^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ναφθόλη ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$), οξικό (CH_3COO^-), επιφανειοδραστικά ανιόντα, κατιονικοί παράγοντες στερέωσης, χλωροαμίνες, φορμαλδεΰδη, θειικά έλαια, ουρία κ.α. (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

Δείκτες

Οι δείκτες που εξετάζονται για τον προσδιορισμό των ρυπαντών στα λύματα της βιομηχανίας κλωστοϋφαντουργίας παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

✓ BOD	✓ EC	✓ DS
✓ pH	✓ SS	

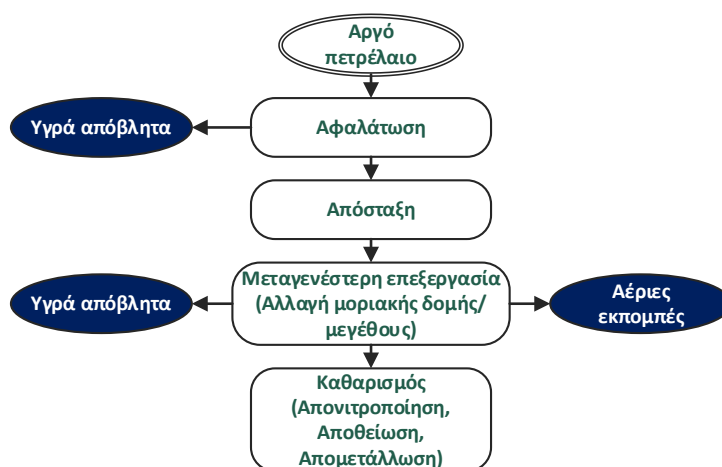
Πίνακας 12: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας κλωστοϋφαντουργίας.

1.2.8 Βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου

Η βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου ακολουθεί τέσσερα βασικά στάδια για την μεταφορά του πετρελαίου/ φυσικού αερίου από την πηγή (κοίτασμα) στην αγορά (εμπόριο) με την βοήθεια της οποίας το πετρέλαιο/ φυσικό αέριο γίνεται διαθέσιμο στους ιδιώτες αγοραστές και στις βιομηχανίες. Σε αυτά τα στάδια περιέχονται: 1. Το στάδιο της εξερεύνησης και της παραγωγής που είναι γνωστό και ως «upstream» μέσω του οποίου γίνεται η αναζήτηση, η εξερεύνηση, η γεώτρηση και η τελική εξόρυξη του πετρελαίου/ φυσικού αερίου, 2. Το στάδιο της επεξεργασίας των εξορυγμένων υδρογονανθράκων που είναι γνωστό ως «downstream» στο οποίο γίνεται ο καθαρισμός του πετρελαίου/ φυσικού αερίου που έχει εξορυχθεί από το κοίτασμα και η παραγωγή χρήσιμων προϊόντων (diesel, ορυκτέλαια κ.α.), 3. Το στάδιο της αποθήκευσης, της μεταφοράς και της διανομής και 4. Το στάδιο της εμπορικής διάθεσης των τελικών προϊόντων πετρελαίου/ φυσικού αερίου στην αγορά. Τα δυο τελευταία είναι γνωστά και ως «midstream».

Η ποιότητα και η ποσότητα του επεξεργαζόμενου αργού πετρελαίου/ φυσικού αερίου είναι διαφορετική και εξαρτάται κάθε φορά από την περιοχή εξόρυξης του. Από τις διεργασίες επεξεργασίας, βασική είναι η κλασματική απόσταξη, η οποία δίνει την δυνατότητα παραγωγής διαφορετικών προϊόντων μεταξύ των οποίων είναι το πετρέλαιο diesel, τα ορυκτέλαια, η κηροζίνη, η νάφθα, η άσφαλτος, η βενζίνη, το μαζούτ, τα αέρια (μεθάνιο και αιθάνιο) και το υγραέριο. Σε αυτήν καταλήγει η πρώτη

ύλη ύστερα από μια σύντομη προεπεξεργασία που υφίσταται (αφυδάτωση, αφαλάτωση, αποθείωση) για να απομακρυνθούν συστατικά όπως είναι τα άλατα (χλωριούχο νάτριο, χλωριούχο μαγνήσιο, χλωριούχο ασβέστιο και θειικά άλατα κ.α.) και αιωρούμενα στερεά, το νερό, η άμμος και άλλες ακαθαρσίες. Τα μεταγενέστερα βήματα της επεξεργασίας περιλαμβάνουν διεργασίες αλλαγής μεγέθους και μοριακής δομής όπως είναι της αναδόμησης (ισομερισμός, αναμόρφωση, παραγωγή H₂), της διάσπασης (καταλυτική, υδρογονοδιάσπαση, ιξωδόλυση) και της σύνθεσης (αλκυλίωση, πολυμερισμός) και καθαρισμού (απονιτροποίηση, αποθείωση, απομετάλλωση κ.α.) όπως φαίνεται και στην εικόνα.



Εικόνα 6: Συνοπτική παρουσίαση της κατεργασίας που υφίσταται το αργό πετρέλαιο στο διυλιστήριο (Bachmann, et al., 2014).

Η ποσότητα του νερού που καταναλώνεται είναι σημαντική και διαφέρει ανάλογα με το είδος του επεξεργαζόμενου αργού πετρελαίου. Όσο πιο βαρύ είναι το επεξεργαζόμενο αργό πετρέλαιο τόσο περισσότερο νερό απαιτείται για τον καθαρισμό του. Επειδή η ποσότητα κατανάλωσης είναι σημαντική, αντίστοιχα παρουσιάζονται και αυξημένες ποσότητες λυμάτων. Το απορριπτόμενο νερό σε αυτές τις περιπτώσεις προέρχεται κυρίως από την εξόρυξη του πετρελαίου/ φυσικού αερίου, γνωστό ως «παραγόμενο νερό», την επεξεργασία του και την παραγωγή ενέργειας για την περίπτωση του φυσικού αερίου .

- Το παραγόμενο νερό κυμαίνεται από 0 έως και περισσότερα από 100 βαρέλια νερού ανά βαρέλι αργού πετρελαίου και είναι νερό που έχει εγκλωβιστεί κάτω από την επιφάνεια της γης μαζί με το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο ή ακόμα και νερό που έχει χρησιμοποιηθεί για την εξόρυξη του (Whalen, 2012). Τα κύρια συστατικά του είναι πετρέλαιο σε μικρές ποσότητες, άλατα, βαρέα μέταλλα, ραδιενεργές ενώσεις, διαλυμένα αέρια, βακτήρια και χημικές ουσίες που το καθιστούν ιδιαίτερα

επικίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Η επεξεργασία που ακολουθείται για τον καθαρισμό του περιλαμβάνει τρία βήματα:

- α. Την πρωτοβάθμια επεξεργασία για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών
 - β. Την δευτεροβάθμια επεξεργασία για την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων, των διαλυμένων στερεών και πετρελαίου και ορισμένων διαλυμένων αρωματικών υδρογονανθράκων.
 - γ. Την τριτοβάθμια επεξεργασία για την απομάκρυνση των φωσφορικών και νιτρικών αλάτων που προέρχονται από το στάδιο της δευτεροβάθμιας.
- ☛ Το νερό της επεξεργασίας εμφανίζεται ως παραπροϊόν των διεργασιών αφαλάτωσης, αφυδάτωσης, ανταλλαγής ιόντων, αναγέννησης και αντίστροφης ώσμωσης, ως όξινο νερό, από τις αντιδράσεις πλύσης του προϊόντος, του αναγεννητικού καταλύτη και αφυδρογόνωσης και ως νερό ψύξης. Από τις οποίες η αφυδάτωση παράγει και σημαντικές ποσότητες αλάτων (NaCl, MgCl₂, χλωριούχο ασβέστιο και θειικά άλατα).

Πολλές φορές, η βιομηχανία προκειμένου να εξοικονομήσει νερό αποφεύγει την άντληση του από τα υπόγεια ύδατα, τα κανάλια, τα ποτάμια, τις λίμνες και τη θάλασσα και το ανακυκλώνει αφού απομακρύνει αρχικά τα μέταλλα, τα σωματίδια και τα αέρια. Ο ακόλουθος πίνακας παρουσιάζει κάποια γενικά χαρακτηριστικά, όσον αφορά τους απορριπτόμενους ρύπους και το ρυπαντικό φορτίο των λυμάτων.

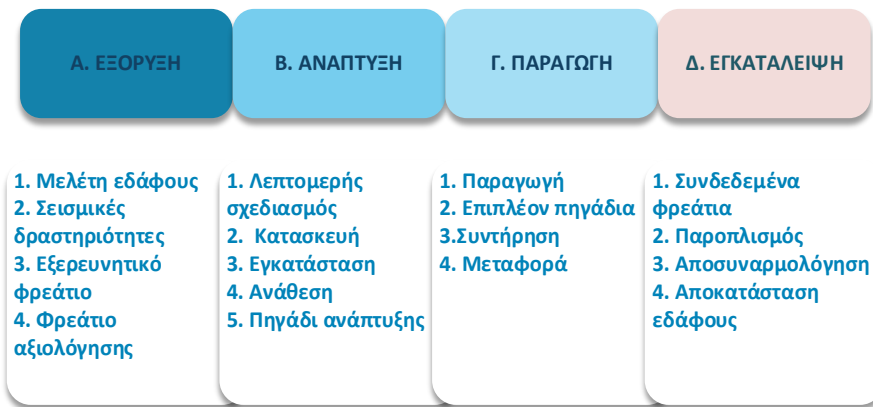
Δείκτες	Εύρος τιμών
BOD (mg/l)	100-1000
Αιωρούμενα στερεά	150-4000
Πτητικά στερεά	150-4000
Αλκαλικότητα	120-3000
Αμμωνία	5-80
Θειούχα	20-80
pH	6.5-8.4

Πίνακας 13: Ρυπαντικό φορτίο στις εκροές της βιομηχανίας πετρελαίου.

Σύσταση άλμης

1. Στάδιο εξόρυξης πετρελαίου/ φυσικού αερίου

Σε αυτό το στάδιο περιλαμβάνονται διεργασίες που συνοψίζονται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Εικόνα 7: Βήματα επεξεργασίας του αργού πετρελαίου (μεταφορά από την πηγή στο εμπόριο) (Campbell, n.d.).

Τα αλατούχα λύματα προκύπτουν τόσο από το είδος του νερού όσο και από την επεξεργασία από την οποία προέρχονται. Έτσι, οι εκροές τους μπορεί να προέρχονται από το παραγόμενο νερό, το νερό επεξεργασίας (νερό ψύξης, πλύσης κ.α.), το μολυσμένο νερό, το χημικό υγρό διάτρησης, το νερό λάσπη (Water based mud ή WBM), το πετρέλαιο λάσπη (Oil based mud ή OBM) κ.α.. Αυτά τα λύματα, όμως, δεν θα μας απασχολήσουν σε αυτή την ενότητα.

2. Στάδιο επεξεργασίας

Το μεγαλύτερο μέρος του εισερχόμενο νερού αποβάλλεται ως υγρό απόβλητο καθώς δεν έρχεται σε επαφή τις περισσότερες φορές με το επεξεργαζόμενο ρεύμα αργού πετρελαίου. Το νερό αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ψυκτικό/θερμαντικό μέσο, ως μέσο πυρόσβεσης ή και σε άλλες γενικές χρήσεις.

Στο στάδιο της επεξεργασίας παράγονται σημαντικές ποσότητες νερού από την διεργασία της αφαλάτωσης. Τα απορριπτόμενα ρεύματα χαρακτηρίζονται από υψηλή θερμοκρασία και αλατότητα. Τα ιόντα που περιέχονται σε αυτά είναι: Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Mg^{2+} , HCO_3^- και SO_4^{2-} .

Δείκτες (mg/l)	Εύρος τιμών
SS	50-100
Διαλυμένοι υδρογονάνθρακες	50-300
Φαινόλες	5-30
Βενζένιο	30-100
BOD	Υψηλό
COD	50-100
Αζωτούχες ενώσεις (N-Kj)	15-20
Σουλφίδια (H_2S)	10

Na⁺	12000-150000
Ca²⁺	1000-120000
Cl⁻	20000-250000
Mg²⁺	500-25000
HCO₃⁻	0-1200
SO₄²⁻	0-3600
K⁺	30-4000
Br⁻	50-5000
I⁻	1-300
Θερμοκρασία (°C)	115-150

Πίνακας 14: Εύρη τιμών στους ρυπαντές των λυμάτων της βιομηχανίας πετρελαίου και φυσικού αερίου (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

3. Στάδιο αποθήκευσης, μεταφοράς και διανομής

Στο στάδιο της αποθήκευσης – μεταφοράς των καυσίμων μικρή ποσότητα νερού η οποία δεν έχει απομακρυνθεί κατά τις προηγούμενες φάσεις επεξεργασίας θα διαχωριστεί φυσικά από το καύσιμο όταν αυτό «ηρεμήσει». Στην περίπτωση των δεξαμενών του διυλιστηρίου το νερό αυτό μπορεί να οδηγηθεί για επεξεργασία μαζί με τα λύματα που προέρχονται από τα παραπάνω στάδια.

Δείκτες

Οι δείκτες προσδιορισμού του ρυπαντικού φορτίου της βιομηχανίας πετρελαίου/φυσικού αερίου συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

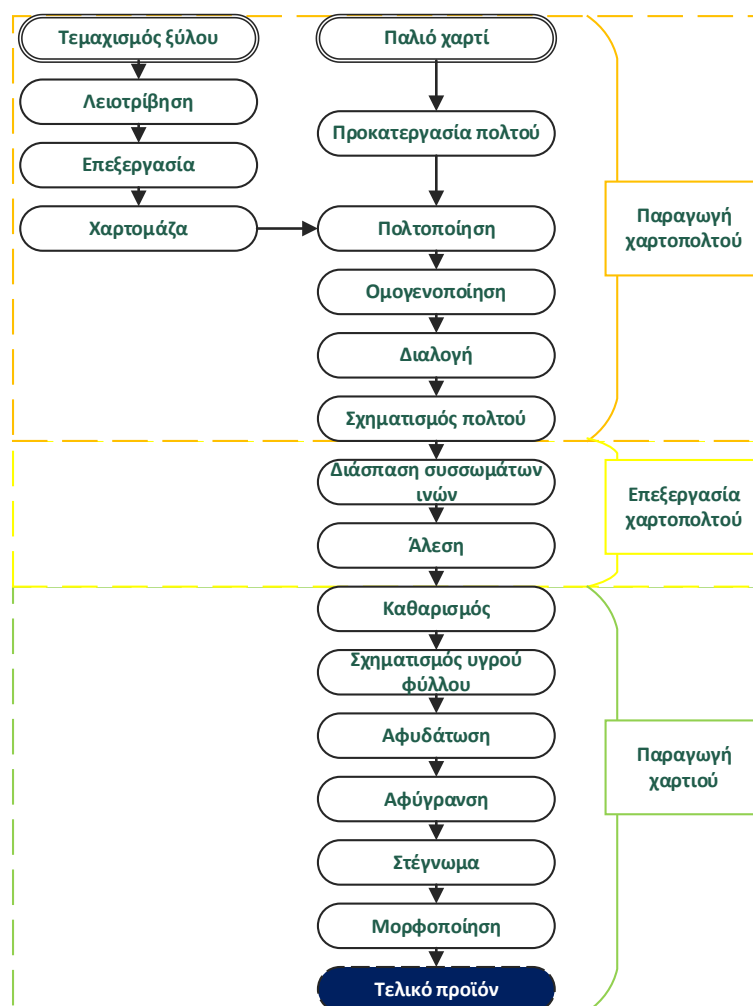
✓ BOD	✓ TPH-index	✓ TSS	✓ Φωσφορικά
✓ COD	✓ THC	✓ TM	✓ Cd
✓ TOC	✓ Αμμωνιακό άζωτο (NH ₃ -N)	✓ Κυανιούχες ενώσεις ✓ (CN ⁻ , CNS ⁻)	✓ Ni
✓ pH	✓ TN	✓ Φθοριούχες φαινόλες	✓ Hg
✓ V	✓ Αιθυλοβενζένιο ✓ Ξυλένιο	✓ Βενζένιο ✓ Τολουένιο	✓ Pb

Πίνακας 15: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας πετρελαίου και φυσικού αερίου.

1.2.9 Βιομηχανία χαρτιού

Η βιομηχανία χαρτιού για να παράγει χαρτί ή άλλα παρεμφερή είδη επεξεργάζεται ίνες κυτταρίνης που προέρχονται κυρίως από ξύλο (Badar & Farooqi, 2012). Άλλες πρώτες ύλες που χρησιμοποιεί μπορεί να προέρχονται από βιομηχανικά υποπροϊόντα (άχυρο σιταριού, ρυζιού κ.α.), γεωργικές καλλιέργειες (βαμβάκι, κάνναβη κ.α.) και φυτά (μπαμπού κ.α.) (Abd El-Sayed, et al., 2020).

Η επεξεργασία που ακολουθεί η πρώτη ύλη διαφέρει ανάλογα με το είδος της. Έτσι, όταν η πρώτη ύλη προέρχεται από ξύλο, ακολουθούνται τρία βασικά στάδια για την παραγωγή του τελικού προϊόντος χαρτιού. και αυτά περιλαμβάνουν: 1) Την παραγωγή του χαρτοπολτού, 2) Την επεξεργασία του χαρτοπολτού και 3) Την παραγωγή του χαρτιού, όπως φαίνονται και στην εικόνα (Badar & Farooqi, 2012).



Εικόνα 8: Στάδια επεξεργασίας της βιομηχανίας χαρτιού (Στέφανος , 2002).

1. Στην **παραγωγή του χαρτοπολτού**, η βασική διεργασία σχηματισμού του πολτού είναι η πολτοποίηση, η οποία ταξινομείται σε χημική, μηχανική ή ημιχημική. Στην

πολτοποίηση το ξύλο διασπάται σε ίνες, με τη βοήθεια σημαντικών ποσοτήτων νερού και ενέργειας, δημιουργώντας ένα υγρό εναιώρημα ινών. Η διαφορά στα είδη της έγκειται στον τρόπο διάσπασης των ινών (Badar & Farooqi, 2012).

- Χημική πολτοποίηση: Είναι η πιο διαδεδομένη μεταξύ των τεχνικών πολτοποίησης για την παραγωγή χαρτιού υψηλής ποιότητας. Η διάσπαση που υφίσταται οι ίνες είναι χημική και γίνεται είτε με την χρήση διαλύματος θειούχου νατρίου (Na_2S) με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), γνωστή και ως μέθοδος Kraft, είτε με διάλυμα θειώδους οξέος (H_2SO_3) και όξινου θειώδους ιόντος (HSO_3^-), γνωστή και ως όξινη μέθοδος.
 - Μηχανική πολτοποίηση: Χρησιμοποιούνται μηχανικά μέσα, όπως είναι οι κύλινδροι και οι δίσκοι, με σημαντικές ποσότητες νερού ώστε τα ρεύματα ξύλου που εισέρχονται να αλέθονται και στη συνέχεια να μετατρέπονται σε ίνες που αιωρούνται σε ένα υγρό διάλυμα.
 - Ημιχημική πολτοποίηση: Εφαρμόζεται ήπια επεξεργασία του ξύλου με διάλυμα θειώδους νατρίου (Na_2SO_3) και μικρών ποσοτήτων αλκαλικών συστατικών όπως είναι το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), το όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) ή το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Στη συνέχεια, οι ίνες κυτταρίνης των επεξεργασμένων ξύλων διαχωρίζονται μηχανικά.
2. Στην επεξεργασία του χαρτοπολτού υπάρχουν πολλές διεργασίες καθαρισμού του σχηματιζόμενου πολτού από τις ακαθαρσίες και ανακύκλωσης των παραγόμενων λυμάτων, οι οποίες εξαρτώνται από τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον σχηματισμό του. Ενδεικτικά, τέτοιες είναι η διαλογή, ο διαχωρισμός των ινών και η αποκόλληση. Άλλες διεργασίες είναι η ομογενοποίηση ή και η ξήρανση του πολτού.

Είδος πολτού	Χημικά πρόσθετα
Χημικός	TCF, ECF
Μηχανικός	H_2O_2
Ημιχημικός	H_2O_2 , Na_2SO_3

Πίνακας 16: Λευκαντικά μέσα για τα διάφορα είδη πολτού (Raymond, et al., 2003) (Badar & Farooqi, 2012).

Το μεγαλύτερο μέρος του χρησιμοποιούμενου νερού σε αυτές τις βιομηχανίες απορρίπτεται ως εκροή στο περιβάλλον. Ενδεικτικά, για την παραγωγή 1 τόνο χαρτιού απαιτούνται 275-455 κυβικά μέτρα νερού εκ των οποίων τα 220-380 κυβικά μέτρα αποβάλλονται ως υγρά απόβλητα στο περιβάλλον (Badar & Farooqi, 2012). Τα απορριπτόμενα λύματα από αυτές τις βιομηχανίες εμφανίζουν διαφορετική σύσταση

που προκύπτει ανάλογα με το είδος της εξεταζόμενης πρώτης ύλης και της διαδικασίας της επεξεργασίας. Χωρίζονται σε τέσσερα είδη και αναλύονται σε εκροές από: 1.Τα στάδια χώνευσης (cooking) και εξάτμισης (evaporation), 2.Τα στάδια του πλυσίματος (washing) και αποστράγγισης (draining), 3.Το στάδιο προετοιμασίας του ξύλου και 4.Το στάδιο της λεύκανσης (bleaching) (Anon., n.d.). Περιέχουν οργανικά συστατικά (προϊόντα αποδόμησης των υδρογονανθράκων, λιγνίνης και εκχυλίσματα) και χλωριωμένες χημικές ενώσεις. Οι εκροές με τις μεγαλύτερες ποσότητες και το μεγαλύτερο ρυπαντικό φορτίο προέρχονται κυρίως από τις διεργασίες της πολτοποίησης και της λεύκανσης. Έτσι, ο ακόλουθος πίνακας κάνει μια μικρή αναφορά στο ρυπαντικό φορτίο των διεργασιών αυτών.

Δείκτες Διεργασία	BOD ₅ (mg/l)	TSS (mg/l)	COD (mg/l)	Ολικό N (mg/l)	Ολικό P (mg/l)	Pt-Co Χρώμα (10 ³ mg/l)
Θερμομηχανική πολτοποίηση	13000- 22000		50000- 80000	100000- 130000	30000- 40000	
Μηχανική πολτοποίηση	8500- 14000	10000- 30000	20000- 55000	80000- 110000	20000- 30000	
Θειώδη πολτοποίηση:						10000- 30000
➤ Χωρίς λεύκανση	25000- 50000	10000- 110000				75000- 150000
➤ Με λεύκανση	20000- 60000	20000- 50000	35000- 120000			
Πολτοποίηση Kraft:	1000- 20000	200- 15000	7000- 50000	100- 1000	3000- 40000	20000- 50000
➤ Χωρίς λεύκανση						
➤ Με κανονική λεύκανση	200- 40000	200- 10000	4000- 90000	100-800	5000- 90000	100000- 240000
➤ Λεύκανση με οξυγόνο	100- 20000					40000- 80000

Χημειο- θερμικομηχανική πολτοποίηση	17000-		60000-	110000-	35000-
	30000		100000	140000	45000
➤ Με λεύκανση	20000-	10000-	80000-	130000-	50000-
	40000	30000	130000	400000	60000
Αποχρωματισμός πολτού	15000-	20000-			
	20000	40000			

Πίνακας 17: Εύρη τιμών για τους ρυπαντές των λυμάτων της βιομηχανίας χαρτιού (Anon., n.d.).

Σύσταση άλμης

Η μελέτη της παραγόμενης άλμης θα γίνει στο στάδιο πολτοποίησης με τη μέθοδο kraft που είναι η πιο διαδεδομένη στην Ευρώπη και η πιο κοινά χρησιμοποιούμενη μέθοδος παγκοσμίως (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

Μέθοδος kraft

Για τη χώνευση της εισερχόμενης βιομάζας (τσιπ ξύλου) εφαρμόζονται υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (150-170°C) και χρησιμοποιείται ένα λευκό υγρό που περιέχει τις δραστικές χημικές ενώσεις NaOH και Na₂S. Έτσι, προκύπτει ένα μαύρο υγρό διάλυμα, το οποίο περιέχει προϊόντα λιγνίνης και ημκυτταρίνης που οδηγούνται για καύση σε λέβητα, με στόχο:1) την ανάκτηση των χρησιμοποιούμενων χημικών και 2) την παραγωγή ενέργειας. Από την έξοδο του λέβητα, το τήγμα διαλύεται σε νερό σχηματίζοντας ένα «πράσινο» υγρό που αποτελείται κυρίως από ανθρακικό νάτριο και θειικό νάτριο. Τα συστατικά αντιδρούν στη συνέχεια με ασβέστιο και παράγουν ξανά το λευκό υγρό, με αποτέλεσμα να ακολουθείται ένας κυκλικός τρόπος αναγέννησης του. Ο σχηματιζόμενος πολτός χρειάζεται στη συνέχεια να λευκανθεί απομακρύνοντας τις επιπλέον ποσότητες λιγνίνης που δεν αφαιρέθηκαν στα στάδια της χώνευσης και του πλυσίματος. (Cabrera, 2017)

Δείκτες	Εύρος τιμών χωρίς λεύκανση	Εύρος τιμών με λεύκανση
COD	1.2-23	5-20
		7.5-42
AOX	-	0-0.3
TSS	0.02-3	0.015-7
Ολικός P	0-0.05	0.003-0.11

Ολικό N 0.01-10 0.01-0.6

Πίνακας 18: Ρυπαντικό φορτίο της πολτοποίησης Kraft με και χωρίς λεύκανση του σχηματιζόμενου πολτού.

Το σχηματιζόμενο μαύρο υγρό που παράγεται είναι αρκετά συμπυκνωμένο και περιέχει τοξικές και ρυπαντικές ουσίες όπως είναι οι αλκοόλες, τα σαπούνια και τα έλαια και τα βαρέα μέταλλα.

Δείκτης	Εύρος τιμών
pH	8-9
COD (mg/l)	4000-7000
BOD (mg/l)	1000-2000
SO₂ (mg/l)	100-1000

Πίνακας 19: Τυπικές τιμές για το ρυπαντικό φορτίο που προέρχεται από το μαύρο υγρό της πολτοποίησης Kraft (SUEZ, 2021).

Η λεύκανση που ακολουθείται στη συνέχεια για την επεξεργασία του πολτού δημιουργεί τις πιο ρυπαντικές εκροές περιλαμβάνοντας συστατικά όπως AOX, χηλικοί παράγοντες (EDTA/DTPA), διάφορες οργανικές ενώσεις, θρεπτικά συστατικά (άζωτο και φώσφορος), μέταλλα (Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn) (Skourtanioti & Bakogianni , 2020). Τα πιο συνηθισμένα ιόντα-στοιχεία στις εκροές της είναι: Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, OCl⁻, ClO₃⁻, Pb, Ni, Cu, Cd, Zn, N και P.

Δείκτες

Από τα εξεταζόμενα στάδια, η χημική πολτοποίηση με λεύκανση του πολτού παράγει τις σημαντικότερες ποσότητες αποβλήτων. Οι πιο κοινοί δείκτες για το στάδιο της λεύκανσης φαίνονται στον πίνακα (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

✓ pH	✓ COD	✓ Χρώμα
✓ Ηλεκτρική αγωγιμότητα	✓ BOD	✓ AOX
✓ VOCs	✓ SS	

Πίνακας 20: Δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της βιομηχανίας χαρτιού.

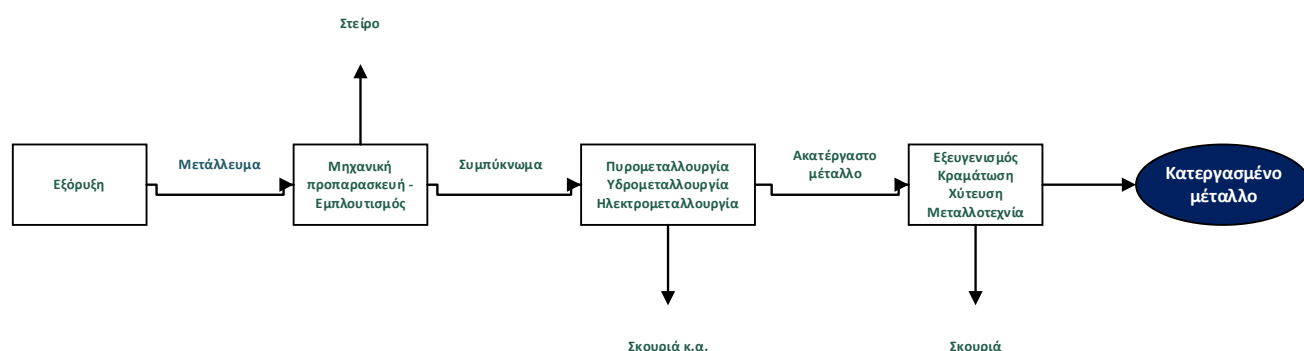
1.2.10 Παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων

Η βιομηχανία μη σιδηρούχων μετάλλων ακολουθεί τρία βασικά στάδια για την επεξεργασία και την παραγωγή του τελικού μετάλλου (Cu, Al, Pb, Sn, Zn, Cd, Co κ.α., συμπεριλαμβανομένων και των αντίστοιχων κραμάτων τους). Τα στάδια αυτά είναι

διαφορετικά και ποικίλουν ανάλογα με το είδος του κατεργαζόμενου υλικού. Γενικά περιλαμβάνουν:

1. Το στάδιο της μηχανικής προπαρασκευής και εμπλουτισμού, το οποίο περιλαμβάνει διεργασίες θραύσης, ταξινόμησης και έκπλυσης του αρχικού εξορυγμένου υλικού που θα το καταστήσουν κατάλληλο για περαιτέρω επεξεργασία.
2. Το στάδιο της κύριας επεξεργασίας στο οποίο περιέχονται πυρομεταλλουργικές, υδρομεταλλουργικές και ηλεκτρομεταλλουργικές διεργασίες που μετατρέπουν το σχηματισμένο συμπύκνωμα σε ακατέργαστο μέταλλο.
3. Το στάδιο της κραμάτωσης, χύτευσης και μεταλλοτεχνίας στο οποίο το ακατέργαστο μέταλλο λαμβάνει την τελική του μορφή.

Οι χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες της βιομηχανίας κατατάσσονται σε δυο κατηγορίες: α) τις πρωτογενείς στις οποίες περιέχεται το εξορυγμένο μέταλλευμα που ακολουθεί μια επιπλέον κατεργασία προκειμένου να καταστεί κατάλληλο για χρήση και β) τις δευτερογενείς στις οποίες περιέχονται τα κατάλοιπα και τα θραύσματα των μετάλλων.



Εικόνα 9: Τα στάδια επεξεργασίας που ακολουθούνται για την μετατροπή του εξορυσόμενου μετάλλου σε κατεργασμένο τελικό προϊόν.

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται λαμβάνουν διαφορετική επεξεργασία και οι διεργασίες που διαφέρουν μεταξύ των μετάλλων είναι αυτές της τήξης, του εξευγενισμού και της χύτευσης.

Το νερό που καταναλώνεται είναι αρκετό. Ενδεικτικά, για την παραγωγή 1 τόνου προϊόντος χαλκού χρειάζονται 95 κυβικά μέτρα νερού (Mantle, 1976).

Η ποικιλία της σύστασης των απορριπτόμενων λυμάτων είναι μεγάλη. Οι υγρές εκροές προέρχονται συνήθως από τις διεργασίες καθαρισμού, ψύξης, όπως επίσης και από διεργασίες βασικής ή όξινης απολέπισης των μετάλλων, καθαρισμού και

επιμετάλλωσης με κυανιούχες, χρωμιούχες ενώσεις και νιτρώδες νάτριο (Stone, 1972). Τα απορριπτόμενα υγρά απόβλητα ενδέχεται να περιέχουν διαλυτές και αδιάλυτες μεταλλικές ενώσεις, λάδια και άλλα ανόργανα συστατικά. Σε ένα γενικότερο πλαίσιο, οι κύριες πηγές των υγρών αποβλήτων είναι από: α) τον υγρό καθαρισμό με αέριο, β) την κοκκοποίηση της σκωρίας, γ) το νερό ψύξης, δ) την υδρομεταλλουργία και ε) άλλες πηγές επεξεργασίας (Gianluca Cusano, et al., 2017). Όταν η κύρια επεξεργασία του μετάλλου περιλαμβάνει τις πυρομεταλλουργικές και τις υδρομεταλλουργικές μεθόδους, οι ποσότητες των απορριπτόμενων υγρών εκροών είναι σημαντικές.

Σύσταση άλμης

Χαλκός και κράματα χαλκού

Στα λύματα των βιομηχανιών παραγωγής χαλκού και κραμάτων χαλκού εμφανίζονται διαλυμένα και αιωρούμενα στερεά (χαλκός, κάδμιο, μόλυβδος, ψευδάργυρος, αρσενικό, υδράργυρος, οξειδία ασβεστίου και αργιλίου και λάδια (Skourtanioti & Bakogianni , 2020). Τα συγκεκριμένα συστατικά απορρίπτονται σε μεγάλο βαθμό κατά την πυρομεταλλουργική επεξεργασία του μετάλλου στην οποία οι ποσότητες του χρησιμοποιούμενου νερού είναι σημαντικές. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στα απόβλητα εντοπίζεται και φθόριο κάνοντας τις εκροές πιο όξινες. (Gianluca Cusano, et al., 2017)

- Τα διαλυμένα στερεά και οι διάφορες μεταλλικές ενώσεις περιέχονται κυρίως στα απόβλητα των διεργασιών αποξείδωσης με την χρήση οξέος (pickling). Άλλες πηγές αποτελούν οι διεργασίες ψύξης, κοκκοποίησης και έκπλυσης.
- Τα λάδια χρησιμοποιούνται στα στάδια επίστρωσης και χύτευσης των μετάλλων στα καλούπια και απομακρύνονται μέσω διεργασιών έκπλυσης από αυτά.

Αλουμίνιο

Το αλάτι που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία των ελαφρών μετάλλων, όπως του αλουμινίου κ.α., στοχεύει στην αποφυγή της οξείδωσης του μετάλλου και κατά το στάδιο της τήξης και στην απομάκρυνση των ακαθαρσιών από το στάδιο αυτό. Οι συγκεντρώσεις του άλατος στις εκροές μειώνονται με διάφορες τεχνικές, όπως επίσης και με την ανακύκλωση που γίνεται στο τμήμα της εκροής.

Τα άλατα που δύναται να ανακτηθούν και να προκύψουν κατά την ανακύκλωση περιλαμβάνουν το χλωριούχο νάτριο (NaCl) και χλωριούχο κάλιο (KCl).

Δείκτες

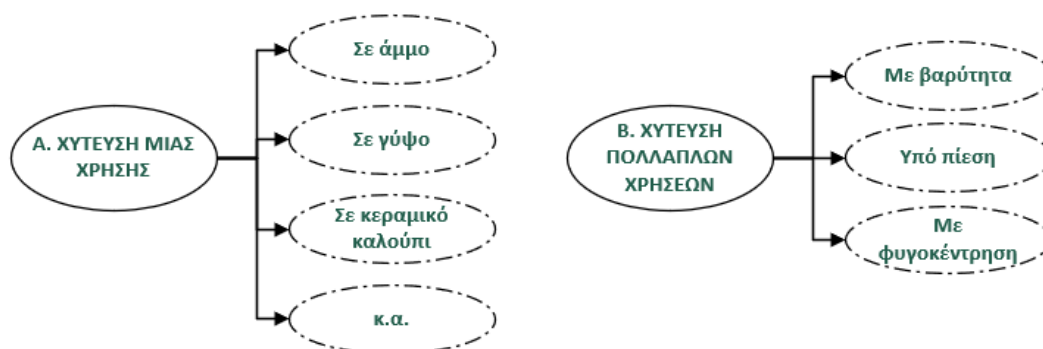
Οι πιο κοινοί δείκτες για τον χαρακτηρισμό των λυμάτων στη βιομηχανία των μη σιδηρούχων μετάλλων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

✓ pH	✓ TDS
✓ Αγωγιμότητα	✓ SS

Πίνακας 21: Δείκτες χαρακτηρισμού των υγρών αποβλήτων της μη σιδηρούχας βιομηχανίας.

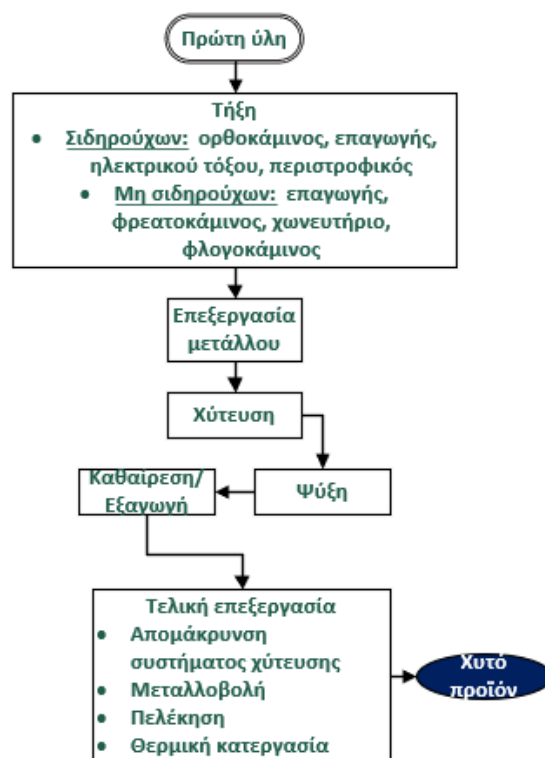
1.2.11 Παραγωγή σιδήρου και χάλυβα

Η βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα ακολουθεί τα ίδια βήματα επεξεργασίας με την προηγούμενη βιομηχανία με την διαφορά να έγκειται στον τρόπο χύτευσης των μετάλλων.



Εικόνα 10: Είδη χύτευσης σε καλούπια στη σιδηρούχα και μη σιδηρούχα βιομηχανία.

Από την χύτευση οι παραγόμενες εκροές περιέχουν οργανικές ουσίες και σκόνη μετάλλων. Το χρησιμοποιούμενο νερό χρησιμοποιείται κυρίως σε διεργασίες ψύξης και πλύσης αερίων. Αυτό σημαίνει ότι το ρυπαντικό τους φορτίο είναι μικρό. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις, όπως είναι αυτές της χύτευσης υπό υψηλή πίεση, στις οποίες το νερό περιέχει συστατικά όπως φαινόλες, έλαια και άλλα οργανικά που χρειάζεται να απομακρυνθούν πριν την τελική απόρριψη. Γενικά, οι ποσότητες νερού που απορρίπτονται σε αυτές τις διεργασίες είναι μικρές και αυτό λόγω της ανακύκλωσης που υφίστανται εντός της εγκατάστασης.



Εικόνα 11: Γενική περιγραφή της διεργασίας της χύτευσης (Anon., n.d.).

Αναφέροντας τις πηγές προέλευσης των απορριπτόμενων αποβλήτων αυτές είναι από:

- Την ανεπεξεργαστη σκωρία
- Την επεξεργασία της σκωρίας
- Την επεξεργασία των αερίων που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
- Την σκωρία εξέλασης
- Την επεξεργασία του νερού ψύξης που είναι αναμειγμένο με έλαια των διεργασιών

Τα πιο επικίνδυνα είδη προέρχονται από το νερό ψύξης ή τον υγρό καθαρισμό κάποιων επικίνδυνων αερίων με υγρές τεχνικές.

Σύσταση άλμης

Στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα υπάρχει η δυνατότητα προεπεξεργασίας του αερίου κλιβάνου οπτανθρακοποίησης με δυο τρόπους:

1. Την αποθείωση με συστήματα απορρόφησης
2. Την υγρή οξειδωτική αποθείωση

Αυτή που θα μας απασχολήσει στη παρούσα ενότητα είναι η μέθοδος της υγρής οξειδωτικής αποθείωσης, η οποία στηρίζεται στην παραγωγή στοιχειακού θείου από το αέριο του φούρνου οπτανθρακοποίησης.

Το αέριο οπτανθρακοποίησης αποτελείται από ενώσεις: υδρόθειο, οργανικές ενώσεις του θείου όπως είναι το δισουλφίδιο του άνθρακα, ο οξυθειώσης άνθρακας, οι μερκαπτάνες κ.α.. Ο στόχος της διεργασίας είναι να μετατρέψει το υδρόθειο του αερίου σε στοιχειακό θείο ή θειικό άλας. Η μετατροπή είναι αρκετά αποτελεσματική σε ποσοστό περίπου 99,9%, αλλά τα παραγόμενα αέρια και λύματα είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα (Serge Roudier, et al., 2013).

Συστατικά	
NH ₃	Na ₂ CO ₃
SCN ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
SO ₄ ²⁻	Ενώσεις Βαναδίου (VO ₃ ⁻)

Δισουλφονική ανθρακίννη

Πίνακας 22: Συστατικά υγρών αποβλήτων από δυο διεργασίες υγρής οξειδωτικής αποθείωσης (Skourtanioti & Bakogianni, 2020).

Δείκτες

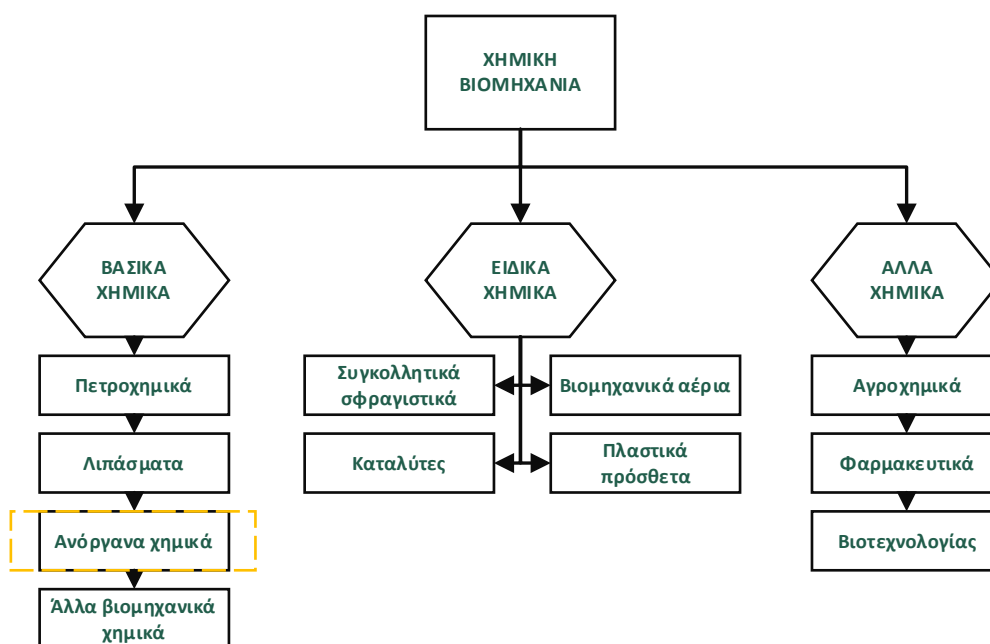
Οι πιο κοινοί δείκτες για τον χαρακτηρισμό των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας σιδήρου και χάλυβα είναι οι ακόλουθοι (Skourtanioti & Bakogianni, 2020):

✓ pH	✓ TDS
✓ SS	✓ Αγωγιμότητα
✓ Ενώσεις Αρσενικού	

Πίνακας 23: Δείκτες που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας σιδήρου και χάλυβα.

1.2.12 Ανόργανη χημική βιομηχανία

Η ανόργανη χημική βιομηχανία αποτελεί τμήμα της χημική βιομηχανίας και κατατάσσεται στα βασικά χημικά είδη που αυτή παράγει. Ένα πιο κατανοητό σχεδιάγραμμα της συγκεκριμένης κατηγοριοποίησης εμφανίζεται ακολούθως.



Εικόνα 12: Κατηγοριοποίηση των προϊόντων της χημικής βιομηχανίας (KPMG, 2010).

Ως βιομηχανία για την παραγωγή χημικών προϊόντων χωρίζεται σε δυο υποκατηγορίες (KPMG, 2010):

- A) Τα ανόργανα χημικά στα οποία παράγονται οι ενώσεις: φθοριούχο αργίλιο, καρβίδιο του ασβεστίου, μαύρος άνθρακας, χλωρικό κάλιο, χλωρικό νάτριο, διοξείδιο του τιτανίου και κόκκινος φωσφόρος.
- B) Τα αλκαλικά χημικά στα οποία παράγονται: τέφρα σόδας, καυστική σόδα και υγρό χλώριο.

Σύσταση άλμης

1) Ανθρακικό νάτριο

Το ανθρακικό νάτριο ή τέφρα σόδας ή Na_2CO_3 παράγεται στην χημική βιομηχανία με την διεργασία Solvay ή αμμωνίας-σόδας, η οποία εφαρμόζεται σχεδόν σε όλα τα εργοστάσια της Ευρώπης. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιεί το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) για να παράγει διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το οποίο, στη συνέχεια, θα αντιδράσει με την διαλυμένη σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) αμμωνία (NH_3) και θα σχηματίσει την τέφρα σόδας. Τα βήματα που ακολουθούνται για την παραγωγή του παρουσιάζονται συνοπτικά ως εξής:

- ✓ Εξευγενισμός της άλμης του χλωριούχου νατρίου με την απομάκρυνση των στερών ακαθαρσιών (ασβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου).

- ✓ Σχηματισμός του όξινου ανθρακικού νατρίου με την θερμική διάσπαση του ασβεστόλιθου.
- ✓ Σχηματισμός του ανθρακικού νατρίου με την θέρμανση του παραγόμενου από το παραπάνω στάδιο όξινου ανθρακικού νατρίου.
- ✓ Ανάκτηση της αμμωνίας με την θερμική διάσπαση του ασβεστόλιθου.

Τα πιο επικίνδυνα υγρά απόβλητα που παράγονται από τη βιομηχανία προέρχονται από το **στάδιο της απόσταξης** και τον **εξευγενισμό της άλμης**.

Στο υγρό που προκύπτει από την απόσταξη της αμμωνίας εντοπίζονται συστατικά άλμης όπως είναι το χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2) και το χλωριούχο νάτριο (NaCl) (Czaplicka & Konopacka-Lyskawa, 2019). Επιπλέον, εμφανίζονται και αιωρούμενα σωματίδια τα οποία προκύπτουν από την απόσταξης της αμμωνίας, όπως είναι: τα μέταλλα αργίλου, το υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και μικρές ποσότητες διαλυμένου χλωριούχου μαγνησίου (MgCl_2), οι οποίες συνοδεύονται τις περισσότερες φορές με τα ορυκτά αργίλου, το ανθρακικό ασβέστιο, το θειικό ασβέστιο ή το καμένο οξείδιο του ασβεστίου (Steinhauser, 2018). Έτσι, λοιπόν τα ιόντα-ενώσεις που εντοπίζονται στις εκροές της απόσταξης είναι: Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , CaCO_3 , SO_4 ως CaSO_4 (Skourtanioti & Bakogianni, 2020).

Στο στάδιο του εξευγενισμού της άλμης, η ακατέργαστη άλμη χρειάζεται να καθαριστεί για να προστατευτούν οι μονάδες παραγωγής όπως είναι οι εναλλάκτες θερμότητας και να παραχθεί ένα τελικό προϊόν που είναι απαλλαγμένο από αδιάλυτα και βασικά άλατα Ca^{2+} , Mg^{2+} και άλλα ($\text{NaCl} \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) (Steinhauser, 2018).

Συνεπώς, συστατικά που εμφανίζονται στις εκροές είναι: αιωρούμενο ιζηματοποιημένο CaCO_3 και $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , NaCl (Skourtanioti & Bakogianni, 2020).

2) Συνθετικό άμορφο πυρίτιο

Το συνθετικό άμορφο διοξείδιο του πυριτίου παράγεται με: α. θερμική επεξεργασία από την οποία προκύπτουν τα συστατικά: πυρογενές διοξείδιο του πυριτίου, καταβυθισμένο πυρίτιο και γέλη πυριτίου και β. υγρή επεξεργασία από την οποία προκύπτει το πυρογενές διοξείδιο του πυριτίου.

- ➔ Τα απόβλητα της θερμικής επεξεργασίας δίνουν μικρές εκπομπές ρύπων στο νερό. Η σύσταση των συγκεκριμένων λυμάτων απαρτίζεται κυρίως από χλωριούχο νάτριο (NaCl), σωματίδια και συστατικά που χαρακτηρίζονται από το COD.

➤ Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα της υγρής επεξεργασίας προέρχονται κυρίως από τα παράπλευρα προϊόντα της διεργασίας στα οποία περιέχονται συστατικά όπως είναι το θεικό νάτριο (Na_2SO_4), τα σωματίδια, άλλοι ρύποι που χαρακτηρίζονται από το COD και τα χλωρίδια.

Κύρια ιόντα-συστατικά από την παραγωγή της καταβυθισμένης πυριτίας είναι (Skourtanioti & Bakogianni , 2020): SO_4^{2-} , Na^+ , Fe, Al και Si.

3) Ενώσεις μαγνησίου

Οι ενώσεις του μαγνησίου παράγονται μέσω της υγρής μεθόδου επεξεργασίας προς χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl_2) και οξείδιο του μαγνησίου (MgO). Από την επεξεργασία παράγονται δυο εκροές: α. η άλμη του χλωριούχου ασβεστίου από το πυκνωτικό του υδροξειδίου του μαγνησίου και β. το υγρό απόβλητο που προκύπτει από τον καθαρισμό του χλωριούχου μαγνησίου.

Τα ιόντα – συστατικά που περιέχονται στις απορριπτόμενες αλατούχες εκροές είναι τα (Skourtanioti & Bakogianni , 2020): Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , B^{3+} , Cr, Zn

Δείκτες

Οι πιο κοινοί δείκτες χαρακτηρισμού των λυμάτων της χημικής βιομηχανίας συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα (Skourtanioti & Bakogianni , 2020).

✓ pH	✓ SS	✓ Αγωγιμότητα
✓ TDS	✓ COD	✓ Θολότητα

Πίνακας 24: Δείκτες χαρακτηρισμού των υγρών αποβλήτων της χημικής βιομηχανίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

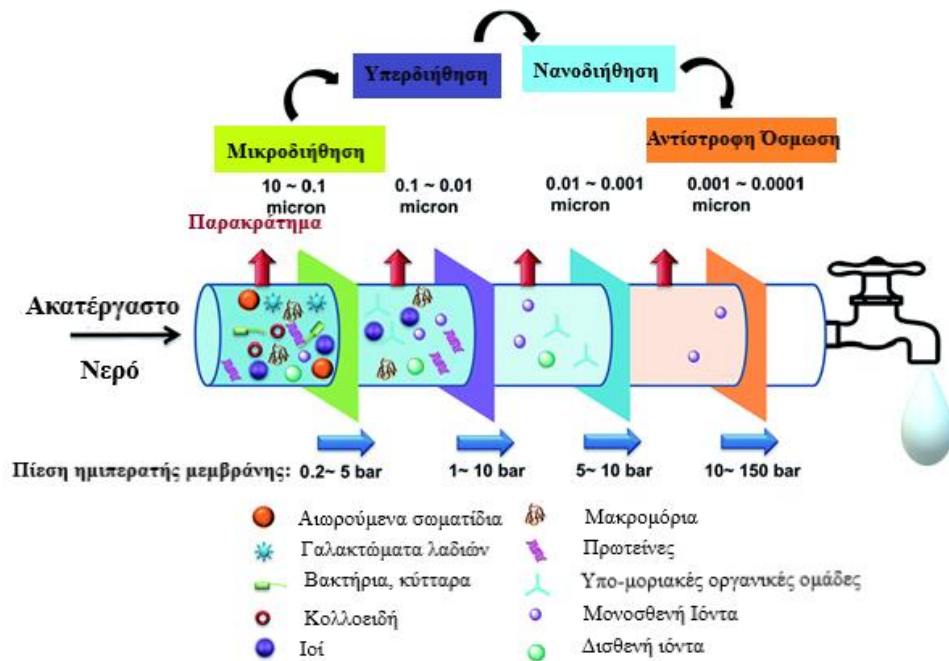
2.1 Μελέτη συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων γίνεται σε στάδια τα οποία περιλαμβάνουν: την προεπεξεργασία, την πρωτοβάθμια, την προχωρημένη πρωτοβάθμια επεξεργασία, την δευτεροβάθμια, την δευτεροβάθμια επεξεργασία με απομάκρυνση θρεπτικών, την τριτοβάθμια και την προχωρημένη επεξεργασία. Κάθε ένα από αυτά τα στάδια χρησιμοποιείται ανάλογα, για την απομάκρυνση διαφορετικών συστατικών από την κύρια μάζα των λυμάτων χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνολογίες για τον σκοπό αυτό.

Στη παρούσα ενότητα η προσοχή εστιάζεται στις προχωρημένες τεχνολογίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και ειδικότερα στις τεχνολογίες ανάκτησης των συστατικών που περιέχονται στα απόβλητα. Σε αυτές θα μελετηθούν οι τεχνολογίες διήθησης μεμβρανών (νανοδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και ηλεκτροδιάλυση), προσρόφησης, ανταλλαγής ιόντων και απόσταξης, καθώς επίσης εξάτμισης και κρυστάλλωσης. Στο τέλος της ενότητας αυτής, θα γίνει και μια μικρή παρουσίαση για τέσσερις περιπτώσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, οι οποίες συνδυάζουν τις προαναφερθείσες τεχνολογίες για την ανάκτηση χρήσιμων συστατικών.

2.1.1 Τεχνολογίες διήθησης με μεμβράνη

Οι τεχνολογίες διήθησης με μεμβράνη στοχεύουν στον διαχωρισμό δυο ομογενών φάσεων με την βοήθεια μιας ημιπερατής μεμβράνης, η οποία επιτρέπει ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της (μέγεθος πόρων, δομή, φόρτιση, σχεδιασμός) την επιλεκτική μεταφορά των συστατικών.



Εικόνα 13: Συνοπτική παρουσίαση των τεχνολογιών μεμβράνης (πίεση λειτουργίας, μέγεθος πόρων μεμβράνης και απορριπτόμενα συστατικά) για την επεξεργασία ακατέργαστου ρεύματος νερού (Liao, et al., 2018).

Οι τεχνολογίες μεμβρανών εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα όπως είναι (Sithabisiwe, et al., 2019):

1. Εύκολο scale-up του συστήματος και δυνατότητα συνδυασμού με άλλες τεχνολογίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων,
2. Μεγάλη ποικιλία στις ιδιότητες των μεμβρανών,
3. Η ποιότητα του διηθήματος δεν εξαρτάται από την συγκέντρωση εισροής,
4. Φυσικός διαχωρισμός που δεν απαιτεί την χρήση πρόσθετων για να ολοκληρωθεί,
5. Λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες και δυνατότητα ανακύκλωσης του νερού,
6. Εξοικονόμηση ενέργειας,
7. Μπορεί να συνδεθεί με συστήματα αυτοματισμού.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει η τεχνολογία των μεμβρανών είναι αυτό της έμφραξης της μεμβράνης είτε λόγω επικαθίσεων αλάτων (scaling) είτε λόγω παρουσίας άλλων μικροοργανισμών ή μορίων (fouling). Ένα δεύτερο πρόβλημα λιγότερο συχνό που μπορεί να εμφανίζουν οι μεμβράνες είναι η διάβρωση, η οποία μπορεί να προκύψει από ουσίες που είναι διαλυμένες στο ρεύμα που οδηγείται για διαχωρισμό όπως οξέα, βάσεις, ελεύθερα χλωρίδια, ελεύθερο οξυγόνο, ή με ακραίες τιμές pH στο διαχωριζόμενο υγρό ρεύμα. Οι ουσίες που

οδηγούν στην έμφραξη της περιλαμβάνουν τα μεταλλικά οξείδια (Fe^{3+} , Mn^{2+}), τα οργανικά και ανόργανα κολλοειδή, τα βακτήρια και τους μικροοργανισμούς. Οι ουσίες που οδηγούν σε επικαθίσεις, περιλαμβάνουν το θεικό ασβέστιο, το ανθρακικό ασβέστιο, το φθοριούχο ασβέστιο, το θεικό βάριο, το σχηματισμό μεταλλικού οξειδίου και το πυρίτιο. Όλα τα παραπάνω συμβάλουν στην μείωση της εξερχόμενης ροής του διηθήματος και επιδρούν στο κόστος και την απόδοση του συστήματος διαχωρισμού. (Mona , 2018)

Ο μηχανισμός καταστροφής της μεμβράνης διήθησης λειτουργεί ως εξής: κάποιο ή κάποια από τα προαναφερθέντα συστατικά συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης από την πλευρά της τροφοδοσίας σχηματίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο ένα λεπτό στρώμα (φιλμ) πάνω σε αυτήν. Το στρώμα αυτό δημιουργεί τις βλάβες στην επιφάνεια του διαχωρισμού. Η δημιουργία του στρώματος σε συνδυασμό με το pH και την ιοντική ισχύ της εισόδου, την τραχύτητα και την υδροφιλικότητα της μεμβράνης (Obotey & Rathilal, 2020) είναι ικανά να καταστρέψουν τον μηχανισμό του διαχωρισμού.

Η μόλυνση που προκύπτει στη μεμβράνη, στη συνέχεια, μπορεί να προσδιοριστεί με τους δείκτες της ροής του διηθήματος και της πίεση της μεμβράνης (TMP) (Abdelrasoul, et al., 2013).

Τα κριτήρια περιορισμού της έμφραξης σχετίζονται άμεσα με την προκατεργασία της τροφοδοσίας και τον καθαρισμό της μεμβράνης που είναι η άμεσα προσβαλλόμενη.

A. Στην **προκατεργασία της τροφοδοσίας** οι μέθοδοι που εφαρμόζονται είναι τέσσερις και περιλαμβάνουν τις εξής (Obotey & Rathilal, 2020):

α) φυσικοχημικές μεθόδους όπως είναι η προσρόφηση για την αφαίρεση αιωρούμενων σωματιδίων και οργανικών ενώσεων, β) μεθόδους προδιήθησης στις οποίες περιλαμβάνονται συσκευασμένες κλίνες φίλτρων, ηθμοί, φίλτρα υφασμάτων, μεμβράνες χαμηλής πίεσης, γ) μεθόδους επίπλευσης με τη χρήση διαλυμένου αέρα και δ) βιολογικές μεθόδους

B. Στον **καθαρισμό της μεμβράνης**, ο στόχος είναι η επαναφορά του ρυθμού ροής του διηθήματος, ο οποίος μπορεί να πραγματοποιηθεί με την επεξεργασία τόσο της τροφοδοσίας όσο και της μεμβράνης. Αναλυτικότερα, υπάρχουν τέσσερα είδη καθαρισμού μεμβράνης (Obotey & Rathilal, 2020):

1. Με τον **φυσικό καθαρισμό της μεμβράνης** απομακρύνονται τα επικαθίμενα συστατικά με μηχανική κατεργασία. Η απομάκρυνση γίνεται με τις τεχνικές: α) της περιοδικής έκπλυσης από την αντίθετη πλευρά της ροής

στην οποία ασκείται πίεση μεγαλύτερη της διήθησης, β) της χρήσης αέρα υπό πίεση, γ) της εφαρμογής υπερήχων, κατά την οποία η μεμβράνη φορτίζεται ενεργειακά μέσω των αναταράξεων που δημιουργούνται, δ) της χρήσης σφουγγαριών κυρίως στις σωληνοειδής μεμβράνες με τις μεγάλες διαμέτρους των πόρων στις οποίες εφαρμόζεται μηχανική τριβή στις επιφάνειες των μεμβρανών.

2. Με τον **χημικό καθαρισμό** της μεμβράνης απομακρύνονται με χημικό τρόπο τα συσσωρευμένα υλικά. Η μέθοδος χρησιμοποιεί για το σκοπό αυτό ενώσεις όπως είναι τα οξέα, οι βάσεις, οι συμπλοκοποιητές, τα ένζυμα και τα τασιενεργά στοιχεία. Είναι εφαρμόσιμη στις μη αναστρέψιμες μολύνσεις και για να χρησιμοποιηθεί απαιτεί τη γνώση των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της μεμβράνης. Ενδεικτικά, για την αφαίρεση των ανόργανων φυτικών υλικών χρησιμοποιούνται όξινες ενώσεις (υδροχλωρικό οξύ, νιτρικό οξύ), ενώ για την αφαίρεση των οργανικών χρησιμοποιούνται βασικές (καυστικό νάτριο).
3. Με τον **βιολογικό καθαρισμό** χρησιμοποιούνται, όπως και στο χημικό, ενώσεις όπως είναι τα ένζυμα και τα ειδικά μόρια για τον καθαρισμό. Οι αλλοιώσεις που δημιουργούνται στην επιφάνεια της είναι μηδαμινές και για αυτό το λόγο θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σε σχέση με αυτές που εξετάστηκαν προηγουμένως ως η λιγότερο «παρεμβατική» μέθοδος για το σύστημα της μεμβράνης.
4. Με τον **φυσικοχημικό καθαρισμό** συνδυάζονται οι δυο πρώτες μέθοδοι επεξεργασίας. Ένα παράδειγμα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι το χημικά ενισχυμένο πλύσιμο αντίθετης φοράς (Chemically Enhanced Backwashing (CEB)).

Αν συγκεντρώσουμε ένα πίνακα με τα χαρακτηριστικά της κάθε μιας τεχνολογίας που έχει ως κινητήρια δύναμη την διαφορά πίεσης, θα παρατηρήσουμε τα εξής μορφολογικά χαρακτηριστικά και χαρακτηριστικά διαχωρισμού:

Τεχνολογία μεμβράνης	MWCO (kDa)	Διάμετρος πόρου (μm)	Τύπος μεμβράνης	Συστατικά απόρριψης	Πίεση λειτουργίας (kPa)	Ρυθμός πυκνότητας ροής (L/m ² d)
Μικροδιήθηση	100-500	0.1-10	Πορώδης, Συμμετρική ή Ασύμμετρη	Βακτήρια, Λίπη, Έλαια, Γράσο, Κολλοειδή,	1-3	500

Οργανικά, Μικροσωματίδια						
Υπερδιήθηση	20-150	0.001-1	Μικροπορώδης, Ασύμμετρη	Πρωτεΐνες, Χρωστικές, Έλαια, Ζάχαρη, Οργανικά, Μικροπλαστικά	2-5	150
Νανοδιήθηση	2-20	0.001-0.01	Σφιχτό πορώδες, Ασύμμετρη, Λεπτό σύνθετο φιλμ	Χρωστικές, Σουλφίδια, Δισθενή ιόντα, Λακτόζη, Σακχαρόζη, NaCl	5-15	10-20
Αντίστροφη Ωσμωση	0.2-2	0.0001-0.001	Ημιπορώδης, Ασύμμετρη, Λεπτό σύνθετο φιλμ	Όλα τα μολυσματικά συστατικά και μονοσθενή ιόντα	15-75	5-10

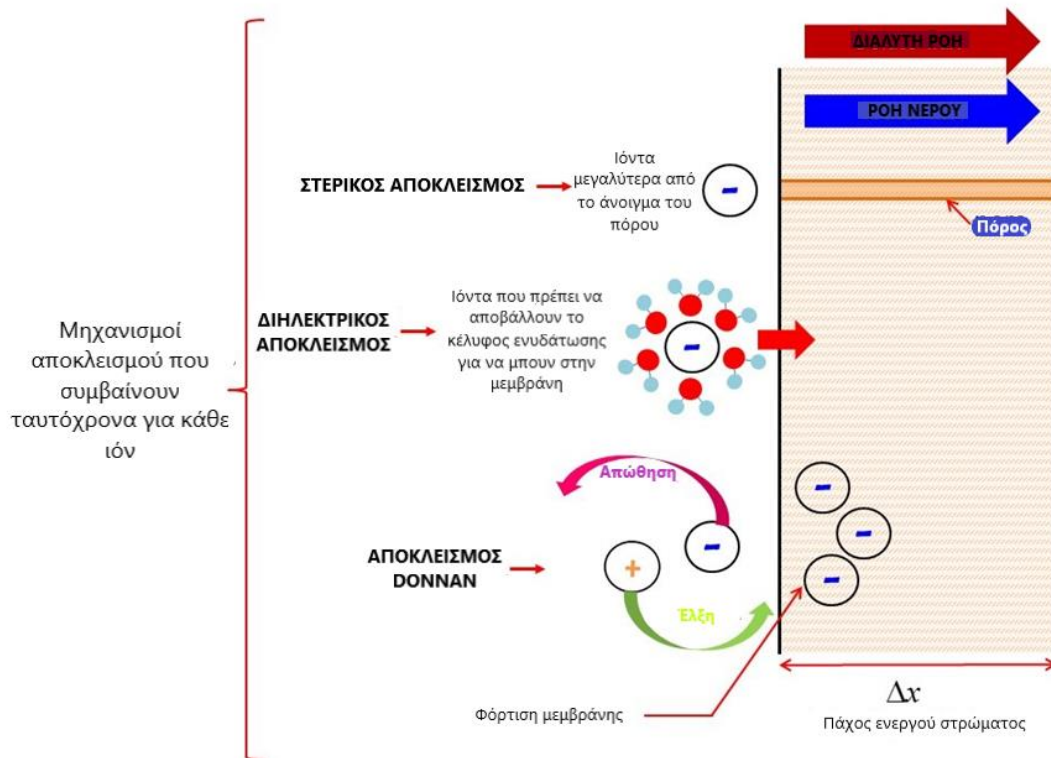
Πίνακας 25: Σύγκριση των τεχνολογιών μεμβράνης (Obotey & Rathilal, 2020).

Αναλυτικότερα, οι τεχνολογίες μεμβράνης που θα μας απασχολήσουν παρουσιάζονται στη συνέχεια.

2.1.1.1 Νανοδιήθηση

Η νανοδιήθηση (nanofiltration) ανήκει στην κατηγορία των διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνη, η οποία πραγματοποιείται λόγω της διαφορά πίεσης που αναπτύσσεται εκατέρωθεν των πλευρών της. Ο διαχωρισμός συμβαίνει κυρίως λόγω της διαφοράς μεγέθους των συστατικών του διαλύματος και των ηλεκτροστατικών φαινομένων που αναπτύσσονται στην διεπιφάνεια της.

Οι κύριοι **μηχανισμοί διαχωρισμού** της είναι:



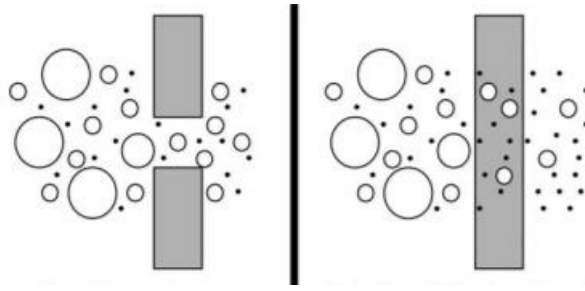
Εικόνα 14: Μηχανισμοί απόρριψης συστατικών από την μεμβράνη νανοδιήθησης (μηχανισμός κοσκίνησης, φαινόμενο Donnan, διηλεκτρικός αποκλεισμός).

A) Μηχανισμός κοσκίνησης

Ο μηχανισμός της κοσκίνησης (sieving effect) επιτρέπει την απόρριψη των συστατικών με βάση το μοριακό βάρος εκφρασμένο σε Dalton και συνήθως στην περίπτωση της νανοδιήθησης βρίσκεται μεταξύ 150-500 Dalton. Η τεχνική αυτή, Molecular Weight Cut-Off (MWCO), δεν καθορίζεται αποκλειστικά από τη σχέση μεγέθους μεταξύ των πόρων και των συστατικών, αλλά και από τις αλληλεπιδράσεις τους με την επιφάνεια της μεμβράνης. Οι συγκεντρώσεις πόλωσης των ουσιών όπως και τα φαινόμενα ρύπανσης επιδρούν αρνητικά στο φαινόμενο μειώνοντας το (Cassano, et al., 2018).

B) Μηχανισμός διάχυσης-διάλυσης

Ο μηχανισμός της διάχυσης-διάλυσης στηρίζεται στις διαφορές των διαλυτοτήτων των ενώσεων που περιέχονται στο προς διαχωρισμό μείγμα και στην κινητικότητα των διαφορετικών διαλυτών συστατικών στην επιφάνεια της μεμβράνης. Πρόκειται για έναν μηχανισμό στον οποίο οι ενώσεις διαλύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης και στη συνέχεια διαχέονται μέσα από αυτήν, όπως φαίνεται και στην εικόνα. (Baker, 2004)



Εικόνα 15: Διαχωρισμός των συστατικών μείγματος με τη χρήση πορώδους μεμβράνης διήθησης (μηχανισμός κοσκίνισης (αριστερά)) και μη πορώδους μεμβράνης διήθησης (μηχανισμός διάχυσης-διάλυσης (δεξιά)) (Geise, et al., 2010).

Μεμβράνες νανοδιήθησης στην βιομηχανία

Οι μεμβράνες νανοδιήθησης χρησιμοποιούνται πολύ τα τελευταία χρόνια στην επεξεργασία του νερού και των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Τα συστατικά που αφαιρούνται κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων της είναι: τα βαρέα μέταλλα, τα νιτρικά άλατα, τα οργανικά μακρομόρια, τα ραδιονουκλεΐδια, τα θειικά ιόντα, τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS), τα βακτήρια, οι ιοί, οι κύστες πρωτόζωων, οι ωοκύστες και τα ωάρια ελμίνθων και τα δυσθερή ιόντα, όπως είναι το θειικό ασβέστιο (Tchobanoglous, et al., 2018). Οι βιομηχανικές τους εφαρμογές εστιάζονται στα παρακάτω είδη βιομηχανιών. (Mona , 2018)

- Την χημική βιομηχανία
- Την μονάδα αφαλάτωσης
- Την κλωστοϋφαντουργία και την βιομηχανία χρωμάτων
- Την βιομηχανία μετάλλων
- Την βιομηχανία επεξεργασίας δέρματος
- Την βιομηχανία τροφίμων, ποτών και γαλακτοκομικών προϊόντων.
- Γενικές βιομηχανικές διεργασίες και επεξεργασία λυμάτων

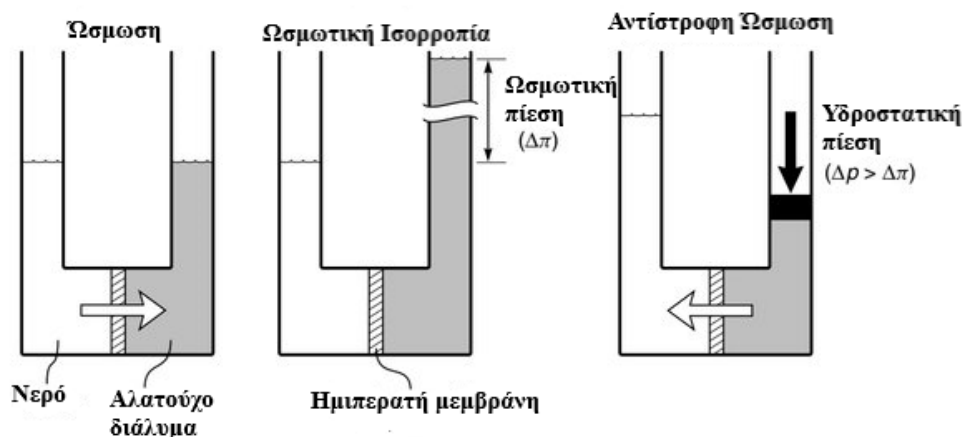
Όσον αφορά την επεξεργασία του νερού, οι μεμβράνες αυτές βρίσκουν εφαρμογές στην (Anon., n.d.) (Mona , 2018):

- ✓ Συλλογή και αφαίρεση μεταλλικών υποπροϊόντων
- ✓ Παραγωγή καθαρού νερού
- ✓ Απομάκρυνση νιτρικών αλάτων
- ✓ Αφαίρεση φυτοφαρμάκων
- ✓ Αποσκλήρυνση του νερού, με τις οποίες αφαιρούνται τα ιόντα του ασβεστίου (Ca^{2+}), του μαγνησίου (Mg^{2+}) και τα διτανθρακικά ιόντα (HCO_3^-).

2.1.1.2 Αντίστροφη Ωσμωση

Η αντίστροφη ώσμωση (Reverse Osmosis), όπως και η νανοδιήθηση, ανήκει στις τεχνολογίες διαχωρισμού με μεμβράνη. Εμφανίζει ευρεία εφαρμογή στην τεχνολογία του νερού και ειδικότερα σε αυτήν της αφαλάτωσης, καθώς είναι πιο οικονομική και λιγότερο ενεργειακά απαιτητική από τις τεχνολογίες MED, MSF και TVC που εφαρμόζονται μέχρι και σήμερα.

Ο διαχωρισμός που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια της ημιπερατής μεμβράνης, στηρίζεται στην άσκηση πίεσης μεγαλύτερης της ωσμωτικής ώστε τα μόρια του διαλύτη να μπορούν να μεταφερθούν από το διάλυμα προς τον καθαρό διαλύτη μέσω της μεμβράνης, όπως φαίνεται και στην εικόνα. (Wenten & Khoiruddin, 2016)



Εικόνα 16: Ο μηχανισμός της ώσμωσης (αριστερά), η κατάσταση ισορροπίας (κέντρο) και ο διαχωρισμός των συστατικών του διαλύματος με την αντίστροφη ώσμωση (δεξιά) (Roy Choudhury, 2018).

Ο τυπικός **μηχανισμός** διαχωρισμού στηρίζεται στο μοντέλο της διάχυσης-διάλυσης και της αποκοπής του μοριακού βάρους (MWCO) (βλέπε Νανοδιήθηση). Με αυτόν τον τρόπο απομακρύνονται οι ενώσεις με μοριακό βάρος μεγαλύτερο του 150-250 Da. Έτσι, στην μεμβράνη τα φορτισμένα και μεγάλα σε μέγεθος σωματίδια αδυνατούν να την διαπεράσουν και αυτό συμβαίνει είτε γιατί επικάθονται στην επιφάνεια της με αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτήν, είτε γιατί το μέγεθος τους είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το άνοιγμα του πόρου μέσω από το οποίο καλούνται να διέλθουν.

Μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης στην βιομηχανία

Οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης εφαρμόζονται πολύ συχνά στις εξής κατηγορίες (Wenten & Khoiruddin, 2016):

- ο Επεξεργασία του νερού

Στην κατηγορία της επεξεργασίας του νερού, οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης χρησιμοποιούνται για:

α. Την αφαλάτωση του νερού, κυρίως του θαλασσινού και του υφάλμυρου, απομακρύνοντας από αυτό ρύπους, διαλυμένα στερεά και άλλα συστατικά για την παραγωγή πόσιμου ή απιονισμένου ή κατάλληλου για κάποια βιομηχανική διεργασία νερού.

β. Την επεξεργασία του νερού τύρφης μέσω της οποίας απομακρύνουν την οργανική ύλη όπως είναι τα χουμικά οξέα και οι χουμικές ενώσεις για την παραγωγή καθαρού πόσιμου νερού.

ο Στην διαχείριση των λυμάτων

Οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης, την αναμόρφωση του νερού, την παραγωγή πόσιμου νερού, την ανάκτηση ζάχαρης στην περίπτωση των λυμάτων ζάχαρης, τον καθαρισμό και την αποφόρτιση των λυμάτων.

ο Στην επεξεργασία των τροφίμων και των ποτών

Οι μεμβράνες χρησιμοποιούνται για την αύξηση του συμπυκνώματος των χυμών των φρούτων καθώς παρουσιάζουν ιδιαίτερα πλεονεκτήματα, όπως είναι, η προστασία των ευαίσθητων συστατικών των φρούτων, η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, το μικρό επενδυτικό κόστος και η διατήρηση της ποιότητας του χυμού σε υψηλά επίπεδα.

Επίσης, εφαρμόζονται στην γαλακτοβιομηχανία για την αντικατάσταση των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας όπως είναι αυτών της φυγοκέντρισης και της εξάτμισης. Ταυτόχρονα, συμβάλλουν στην διεκπεραίωση διαχωρισμών όπως είναι αυτών της απολίπανσης του ορού γάλακτος, της ανάκτησης και του διαχωρισμού πρωτεϊνών και της δημιουργία νέων προϊόντων.

Θα μπορούσαν να εφαρμοστούν και για την απομάκρυνση των αλκοολών από τα ποτά που έχουν υποστεί ζύμωση, διατηρώντας την γεύση και την ποιότητά τους. Τέλος, ελκυστικό χαρακτηριστικό της τεχνολογίας στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι και η παραγωγή υψηλής ποιότητας προϊόντων με αλκοόλη και η μικρή χημική αλλοίωση.

ο Στον διαχωρισμό των οργανικών μιγμάτων

Σε αυτό τον τομέα είναι δύσκολη η εφαρμογή τους και χρειάζεται περαιτέρω μελέτη.

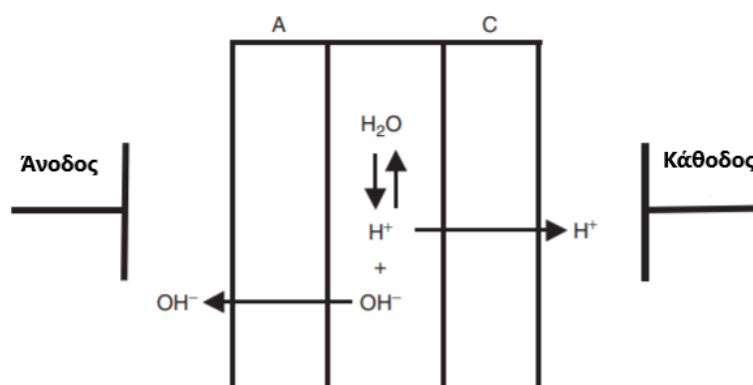
ο Σε άλλες εφαρμογές

Λόγω των πλεονεκτημάτων τους έχει μελετηθεί η χρήση λεπτών σύνθετων ΡΑ μεμβρανών για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρόθειου από το αγρο-βιοαέριο, με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Επίσης, εμφανίζουν τη δυνατότητα

ανάκτησης συστατικών από υδατικά διαλύματα όπως συμβαίνει με την περίπτωση ανάκτησης θεικού νατρίου από υδατικό διάλυμα.

2.1.1.3 Ηλεκτροδιάλυση Διπολικής Μεμβράνης

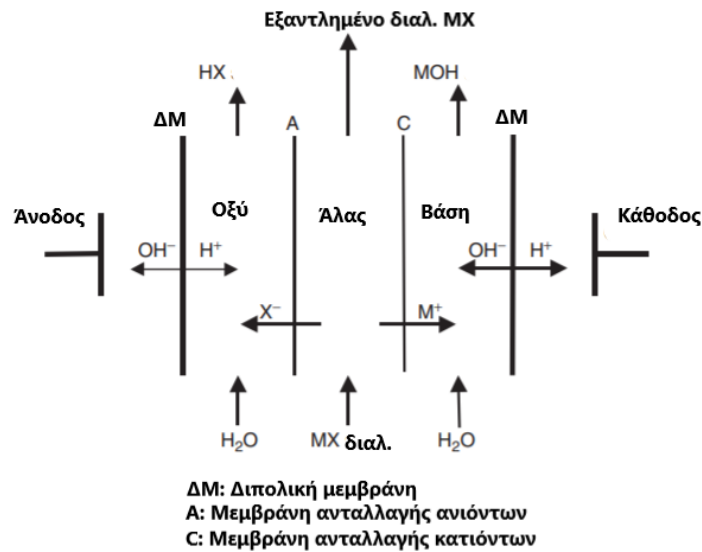
Η ηλεκτροδιάλυση διπολικής μεμβράνης (Electrodialysis Bipolar Membrane) ανήκει στις τεχνολογίες διαχωρισμού. Σε αυτές τις τεχνολογίες, ο μηχανισμός λειτουργίας στηρίζεται στην διαφορά του ηλεκτρικού δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ δυο ηλεκτροδίων. Η μεμβράνη, έτσι, είναι ικανή να διαχωρίσει, να συγκεντρώσει και να καθαρήσει επιλεγμένα ιόντα από κάποιο υδατικό διάλυμα, συμπεριλαμβανομένων και κάποιων οργανικών διαλυτών, το οποίο αποδίδεται στην εκλεκτικότητα της ως προς τα διαχωρισθέντα ιόντα. Έτσι, για παράδειγμα, αν είναι πιο διαπερατή σε κατιόντα και όχι στα ανιόντα είναι ικανή να συμπυκνώσει ή να αραιώσει ένα ιοντικό διάλυμα ανάλογα. Ο μηχανισμός λειτουργίας της περιγράφεται ως εξής (Wilhelm, 2001):



A: Στρώμα ανταλλαγής ανιόντων C: Στρώμα ανταλλαγής κατιόντων

Εικόνα 17: Μηχανισμός διαχωρισμού ιόντων στην διπολική μεμβράνη (Tanaka, 2007).

Η μεμβράνη αποτελείται από δυο στρώματα αντίθετου φορτίου (A,C), όπως φαίνεται και στην εικόνα, που βρίσκονται κοντά μεταξύ τους και εμφανίζουν την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων. Με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου, τα υδροξύλια και τα πρωτόνια που παράγονται κινούνται ανάλογα στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο. Μαζί με αυτά μετακινούνται και τα διαλυμένα ανιόντα οξέος και τα κατιόντα βάσεως, τα οποία δεν είναι επιθυμητά. Η ωθούσα δύναμη του διαχωρισμού σε αυτήν την περίπτωση είναι η βαθμίδα της συγκέντρωσης που αναπτύσσεται στην διεπιφάνεια των μεμβρανών και το ηλεκτρικό δυναμικό.



Εικόνα 18: Κυψέλη τριών διαμερισμάτων (Tanaka, 2007).

Η παραπάνω εικόνα δείχνει το μηχανισμό λειτουργίας της, ο οποίος απαρτίζεται από τρία μέρη: το στρώμα ανταλλαγής κατιόντων (C), το στρώμα ανταλλαγής ανιόντων (A) και την διεπιφάνεια μεταξύ των δυο αυτών στρωμάτων. Όταν σε αυτό το σύστημα εφαρμοστεί ρεύμα, τα κατιόντα και τα ανιόντα κινούνται κατά μήκος των μονοπολικών μεμβρανών και συνδυάζονται με τα ιόντα OH^- και H^+ της μεμβράνης σχηματίζοντας οξύ και βάση.

Η υψηλή αποδοτικότητα του συστήματος θα καθοριστεί από δυο παράγοντες: α) την καλή διαπερατότητα του νερού και β) την πολύ λεπτή διεπιφάνεια επαφής μεταξύ των στρωμάτων ανταλλαγής κατιόντων και ανιόντων. (Tanaka, 2007)

Οι περιορισμοί που εμφανίζονται κατά τη λειτουργία της προκύπτουν από την ίδια την μεμβράνη και περιλαμβάνουν: την χημική σταθερότητα της, την μεταφορά συν-ιόντων, την αντίσταση του στρώματος στη μεταφορά των ιόντων, τη σταθερότητα του καταλύτη, την αντοχή στην πίεση της μεμβράνης από τον ανασυνδυασμό των ιόντων νερού κατά την απενεργοποίηση του ρεύματος και την δηλητηρίαση ή απολέπιση της από τον πολύπλοκο συνδυασμό του σταθερού φορτίου με τα πολυσθενή μεταλλικά άλατα. (Wilhelm, 2001)

Διπολικές μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης στην βιομηχανία

Η τεχνολογία εφαρμόζεται για την παραγωγή οξέων, βάσεων και την ολοκλήρωση διαδικασιών (σταθεροποίηση pH, ανακύκλωση, ζύμωση κ.α.). Οι βιομηχανικές εφαρμογές που σχετίζονται με τη χρήση αυτής της μεμβράνης εστιάζονται τα τελευταία χρόνια στην επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων και την αφαλάτωση

του θαλασσινού νερού. Όπως αναφέρθηκε και στο 1^ο κεφάλαιο, κάθε βιομηχανική εκροή εμφανίζει διαφορετική σύσταση. Ο ρόλος των μεμβρανών διπολικής ηλεκτροδιάλυσης περιλαμβάνει (Climate Policy Watcher, 2021):

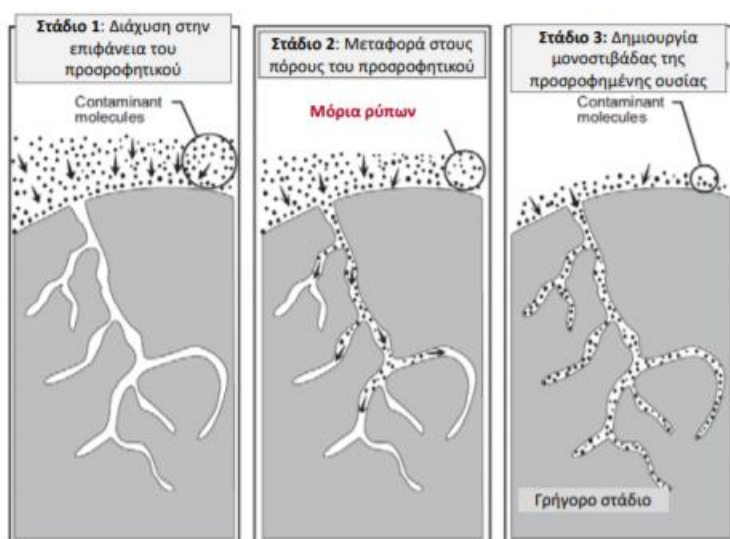
- Τον διαχωρισμό των βαρέων μετάλλων, όπως για παράδειγμα την ανάκτηση Cr(III) και Cr(IV).
- Την αναγέννηση οξέος/βάσης. Η ανάκτηση των οργανικών οξέων γίνεται συνήθως από διαδικασίες ζύμωσης στις οποίες τα παραγόμενα οξέα περιλαμβάνουν: το γαλακτικό οξύ, το ασκορβικό οξύ, το σαλικυλικό οξύ, τα αμινοξέα. Τα ανόργανα οξέα που είναι δυνατόν να ανακτηθούν με τη βοήθεια των μεμβρανών διπολικής μεμβράνης ηλεκτροδιάλυσης περιλαμβάνουν: το υδροφθορικό (HF), το θειικό (H₂SO₄), το υδροχλωρικό οξύ(HCl) και οι βάσεις: το υδροξείδιο του καλίου (KOH), το μεθοξείδιο του νατρίου (CH₃NaO) (Yonar , 2020).
- Τη ρύθμιση του pH σε χημικές διεργασίες, καθώς με την μεμβράνη απαιτούνται λιγότερα χημικά, με αποτέλεσμα να παράγονται λιγότερα άλατα.
- Την απομάκρυνση του SO₂ από τα καυσαέρια. Έχουν γίνει πολλές πιλοτικές εγκαταστάσεις για το σκοπό αυτό και το πλεονέκτημα είναι η μειωμένη παραγωγή αλατιού.
- Την ανακύκλωση του HF και του HNO₃.
- Την αναγέννηση ρητίνης ανταλλαγής ιόντων.
- Την παραγωγή νερού υψηλής καθαρότητας, με πλεονέκτημα την καλύτερη απομάκρυνση ασθενών οξέων και βάσεων.

2.1.2 Σύστημα προσρόφησης για την επιλεκτική ανάκτηση φωσφόρου

Τα συστήματα προσρόφησης-επιλεκτικής ανάκτησης φωσφόρου (Biophree adsorption) στοχεύουν στην μείωση των επιπέδων του φωσφόρου στα υδάτινα περιβάλλοντα, η οποία είναι απαραίτητη για τον έλεγχο του ευτροφισμού τόσο στις λίμνες όσο και στις δεξαμενές. Τα όρια των επιτρεπτών συγκεντρώσεων για την αποφυγή του ευτροφισμού δεν έχουν πλήρως οριστεί. Παρόλα αυτά η συγκέντρωση του ενδείκνυται να βρίσκεται σε επίπεδα μικρότερα από αυτά των 100 ή και 10 μm/L P. Με την τεχνολογία προσρόφησης φωσφόρου μπορούν να επιτευχθούν συγκεντρώσεις της τάξης του 0,1 ή ακόμη και του 0,01 mg/L. Τέλος, παρουσιάζονται

κάποιοι περιορισμοί ως προς την χρήση της, όπως η απομάκρυνση μόνο του διαλυμένου φωσφόρου, οι οποίοι όμως μπορούν να αντιμετωπιστούν με την χρήση πρόσθετων διεργασιών, όπως αυτών των προηγμένων τεχνολογιών οξείδωσης, κροκίδωσης, διήθησης και άλλων. (Kumar, et al., 2019)

Η αφαίρεση του φωσφόρου σε αυτά τα συστήματα στηρίζεται στον μηχανισμό της προσρόφησης. Η **προσρόφηση** είναι μια φυσική διεργασία διαχωρισμού που επιτυγχάνεται με την προσθήκη στερεών σωματιδίων. Οι ουσίες που βρίσκονται διαλυμένες μέσα στα υγρά ή αέρια ρεύματα και αποτελούν τις προσροφούμενες ουσίες, μεταφέρονται και προσκολλώνται στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων που ονομάζονται προσροφητικά μέσα. Η επιλεκτικότητα των προσροφητικών μέσων ως προς την ικανότητα προσρόφησης των συγκεκριμένων συστατικών στην επιφάνειά τους αποτελεί την **βάση του διαχωρισμού**.



Εικόνα 19: Τα στάδια λειτουργίας του μηχανισμού της ρόφησης.

Όπως φαίνεται και στην εικόνα, ο **μηχανισμός λειτουργίας** της στηρίζεται σε τέσσερα διακριτά στάδια στα οποία: 1) γίνεται η μεταφορά των ουσιών από τον κύριο όγκο του διαλύματος στο εξώτατο στρώμα του προσροφητή (οριακό στρώμα), 2) ακολουθεί η εκλεκτική διάχυση μέσω της επιφανειακής στοιβάδας, ώστε οι ουσίες να εισέλθουν στην επιφάνεια των πόρων, 3) ολοκληρώνεται η μεταφορά μέσα στους πόρους και 4) επιτυγχάνεται η προσκόλλησή τους σε αυτούς.

Η **μετακίνηση** των ουσιών και η προσκόλλησή τους στους πόρους των προσροφητών γίνεται κυρίως λόγω των βαθμίδων συγκέντρωσης που σχηματίζονται μεταξύ της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού και του διαλύματος.

Ιδιότητες προσροφητικού μέσου

Ένα προσροφητικό μέσο χαρακτηρίζεται ως επαρκές αν έχει υψηλή ικανότητα προσρόφησης, γεγονός το οποίο εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του προσροφητή.

- Φυσικές ιδιότητες: η επιφάνεια του προσροφητικού, όσο μεγαλύτερη είναι τόσο μεγαλύτερη είναι και η πιθανότητα προσρόφησης. Η ύπαρξη και το μέγεθος των πόρων που συντελούν στην αύξηση της επιφάνειάς του. Σημαντικό ρόλο, επίσης, παίζει και η χημική σύνθεση του προσροφητή, η οποία επιτρέπει την σύνδεσή του με την επιθυμητή ουσία.
- Χημικές ιδιότητες: υπάρχουν δυο κατηγορίες η φυσική και η χημική προσρόφηση. Στην φυσική προσρόφηση αναπτύσσονται δυνάμεις, όπως van der Waals, έλξης διπόλου με μη πολωμένο και έλξης διπόλου-διπόλου. Είναι γρήγορη ως διεργασία συγκριτικά με την χημική, αντιστρεπτή και εξώθερμη ($< 10 \text{ kcal/mol}$). Στη χημική αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί (ομοιοπολικοί) στην επιφάνεια των προσροφητικών μέσων. Είναι αργή σχετικά με την φυσική ρόφηση, αναντίστρεπτη και εξώθερμη ($>20 \text{ kcal/mol}$).

Ένας τρόπος για προσδιορισθεί ο μηχανισμός της ρόφησης είναι μέσω των μοντέλων **ισόθερμων προσρόφησης**. Ο τύπος της επιφάνειας (ομογενής ή ετερογενής) όπως επίσης η ύπαρξη ενός ή περισσότερων στρωμάτων θα καθορίσει το είδος του μοντέλου της εφαρμογής. Έτσι, το μοντέλο ισόθερμης Langmuir περιγράφει καλύτερα την περίπτωση μονομοριακού στρώματος ομοιογενούς επιφάνειας, ενώ το μοντέλο Freundlich τις περιπτώσεις ετερογενών και πολλαπλών στρωμάτων επιφανειών.

Παράγοντες που επηρεάζουν τον μηχανισμό της προσρόφησης

Η προσρόφηση καθορίζεται από τους παρακάτω παράγοντες (Kumar, et al., 2019):

1) Συγγένεια

Η ικανότητα προσρόφησης των φωσφορικών καθορίζεται από την συγγένεια που έχουν τα φωσφορικά με τα χρησιμοποιούμενα προσροφητικά μέσα. Τέτοια προσροφητικά που εμφανίζουν πολύ καλή συγγένεια με τα φωσφορικά είναι συνήθως τα μεταλλικά οξείδια όπως είναι αυτά που έχουν βάση το Lanthanum, τα οξείδια του σιδήρου κ.α..

2) Κινητική

Τα προσροφητικά μέσα που θα χρησιμοποιηθούν εξαρτώνται και καθορίζονται από το ψευδο κινητικό μοντέλο της προσρόφησης. Αν και, υπάρχουν πολλά προσροφητικά, τα οποία για να φτάσουν στην κατάσταση ισορροπίας απαιτούν χρόνο από λίγα λεπτά έως και μερικές εβδομάδες, είναι αυτονόητο, ότι θα προτιμηθεί εκείνο το προσροφητικό με την μεγαλύτερη κινητική. Τέτοια προσροφητικά, είναι αυτά που εμφανίζουν μεγάλα πορώδη όπως είναι ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας κ.α. και τα οποία εξασφαλίζουν καλή κινητική προσρόφησης μέσω της «καλής» δομής των πόρων τους.

3) Εκλεκτικότητα

Η εκλεκτικότητα του προσροφητικού δείχνει την προτίμηση που έχει το μέσο να απομακρύνει φωσφορικά ιόντα έναντι κάποιων άλλων ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά με αυτό. Τέτοια ιόντα είναι του αρσενικού, τα πυριτικά, κάποια θειικά άλατα, οργανικές ύλες (χουμικά οξέα και φουλβικά οξέα). Εκτός, από τα συγκεκριμένα ιόντα και μόρια, υπάρχουν και κάποια κατιόντα όπως είναι αυτά του μαγνησίου και του ασβεστίου, τα οποία ενισχύουν την απορρόφηση των φωσφορικών από τα χρησιμοποιούμενα προσροφητικά μέσα.

4) Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία επηρεάζει την απόδοση του προσροφητή μέσω της θερμοδυναμικής του. Αυτό σημαίνει ότι, σε μια ενδόθερμη διεργασία η προσρόφηση θα έχει μεγαλύτερη απόδοση όταν οι θερμοκρασία είναι υψηλή, ενώ το αντίθετο θα συμβαίνει για την εξώθερμη.

5) pH

Τα φωσφορικά εμφανίζονται στο διάλυμα με διαφορετικές μορφές, οι οποίες καθορίζονται από το pK_a και το pH του διαλύματος. Τέτοιες μορφές είναι: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ή PO_4^{3-} . Η προσρόφηση σε αυτές τις περιπτώσεις ευνοείται όταν το pH είναι μικρότερο από το σημείο μηδενική φόρτισης (pHZPC), το οποίο δεν είναι απόλυτο γιατί χρειάζεται να ληφθεί υπόψιν και η επίδραση των ανταγωνιστικών και μη μορίων και ενώσεων που βρίσκονται διαλυμένα μέσα στο διάλυμα.

Εφαρμογές συστημάτων προσρόφησης-επιλεκτικής ανάκτησης φωσφόρου

Τα συστήματα προσρόφησης που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση του φωσφόρου βρίσκουν εφαρμογές στα επιφανειακά ύδατα και την αγροτική απορροή, την

βιομηχανική χρήση του νερού και των δεξαμενών και την αναβάθμιση και επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων (European Union, 2020).

2.1.3 Τεχνολογία εξάτμισης

Η λειτουργία των τεχνολογιών εξάτμισης στηρίζεται στην προσφορά ενέργειας με τη μορφή θερμότητας στα μόρια του υγρού συστήματος ώστε να μπορέσουν τα μόρια να μεταβούν από την υγρή φάση που βρίσκονται στην αέρια. Η προσφερόμενη ενέργεια, σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι χαρακτηριστική, διαφορετική για κάθε σύστημα και θα πρέπει να είναι σε θέση να ξεπεράσει ενεργειακά την επιφανειακή τάση του συστήματος. Σε αυτά τα συστήματα εννοούνται τα υγρά με χαμηλή επιφανειακή τάση και οι υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας.

Ως **πηγές θέρμανσης** μπορούν να χρησιμοποιηθούν: ο ατμός, το ζεστό νερό, τα θερμικά υγρά, τα καυσαέρια και η ηλεκτρική ενέργεια.

Προβλήματα που είναι πιθανόν να δημιουργηθούν κατά την λειτουργία των εξατμιστήρων είναι αυτά της διάβρωσης. Τέτοια προβλήματα αφορούν σε μεγάλο βαθμό στις καθαλατώσεις της άλμης. Οι καθαλατώσεις είναι τα άλατα που καθιζάνουν και επικάθονται στις θερμές επιφάνειες των εξατμιστήρων λόγω της μείωσης της διαλυτότητας τους μέσα σε αυτά. Οι ενώσεις που είναι υπεύθυνες για το φαινόμενο είναι: το ανθρακικό ασβέστιο, το υδροξείδιο του μαγνησίου, το θειικό ασβέστιο, τα σωματίδια, οι μικροοργανισμοί που προκαλούν το biofouling και οι χημικές ενώσεις που προκύπτουν από την αλλοίωση του εξοπλισμού (Πασιπουλαρίδης, 2018). Για την αντιμετώπιση της εφαρμόζονται κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης άλμης, απομακρύνονται συστατικά του διαλύματος, προστίθενται ειδικά χημικά πρόσθετα (πολυηλεκτρολύτες) και συνδυαστικά χημικά με πρόσθετα για την καλύτερη αντιμετώπιση της.

2.1.3.1 Εξάτμιση χαμηλής θερμοκρασίας

Η εξάτμιση χαμηλής θερμοκρασίας (Low Temperature Evaporation) χρησιμοποιείται στις τεχνολογίες θερμικής αφαλάτωσης. Πρόκειται για μια καινοτόμο μέθοδο η οποία αξιοποιεί την υπολειπόμενη θερμότητα (είτε νερό με θερμοκρασία χαμηλότερη από 50°C είτε ατμό χαμηλής πίεσης ~0.13bar (Raha, et al., 2007) και τις χαμηλές πιέσεις

για να παράγει νερό υψηλής καθαρότητας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί από την βιομηχανία.

Από την εφαρμογή της επιτυγχάνεται η μείωση του κόστους της αφαλάτωσης. Εργοστάσιο που εφάρμοσε την συγκεκριμένη τεχνολογία μείωσε την συνολική απαίτηση σε ακατέργαστο νερό περίπου 30 φορές.

Πιθανά προβλήματα που είναι πιθανόν να προκύψουν και έχουν επιλυθεί είναι:

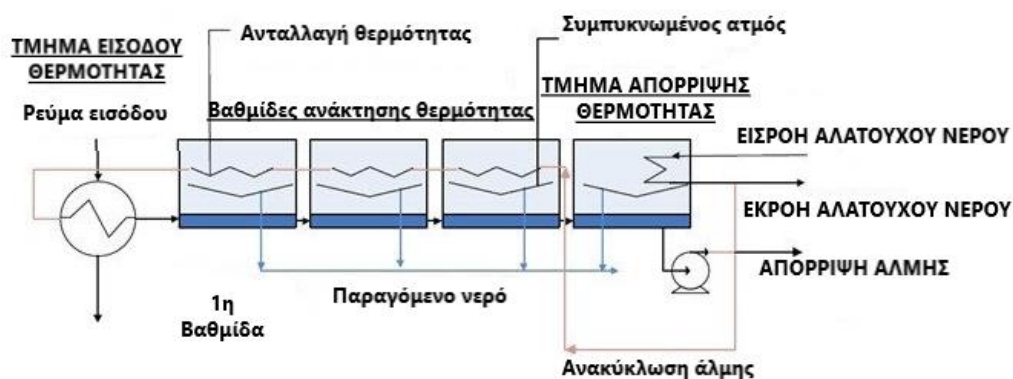
- Των καθαλατώσεων τα οποία έχουν αντιμετωπιστεί με την μείωση της θερμοκρασίας και την παρακολούθηση της συγκέντρωσης της άλμης
- Της προκατεργασίας η οποία περιλαμβάνει πλέον μόνο την χλωρίωση έχοντας εξαλείψει κατά αυτόν τον τρόπο τις συνέπειες της στο περιβάλλον

2.1.3.2 Εξάτμιση πολλαπλών σταδίων

Η εξάτμιση πολλαπλών σταδίων (Multiple Effect Distillation) είναι μια τεχνολογία διαχωρισμού που επεξεργάζεται μίγματα στα οποία εμπεριέχεται νερό ή κάποιος διαλύτης, ο οποίος πρέπει να αφαιρεθεί και να απομακρυνθεί. Στηρίζεται στον μηχανισμό της εξάτμισης και χρησιμοποιείται πολύ συχνά στην αφαλάτωση του νερού. Επιπλέον, βρίσκει εφαρμογές στην συγκέντρωση και στον καθαρισμό των διαλυμάτων και στην κρυστάλλωση.

Η τεχνολογία χρησιμοποιείται γιατί **επιτυγχάνει**:

- Εξοικονόμηση ενέργειας με ανακύκλωση της απορριπτόμενης θερμότητας
- Υψηλή καθαρότητα νερού



Εικόνα 20: Τυπικό διάγραμμα ροής της εξάτμισης πολλαπλών βαθμίδων (Toth, 2020).

Αποτελείται από μια συστοιχία που μπορεί να φτάσει και τις 16 βαθμίδες, οι οποίες είναι ρυθμισμένες σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις. Σε κάθε βαθμίδα το νερό

της τροφοδοσίας θερμαίνεται με ατμό στον οποίο ψεκάζεται συνήθως το αλατούχο νερό. Ένα μέρος του ατμού εξατμίζεται και μεταβαίνει στην επόμενη βαθμίδα για να θερμάνει το παραγόμενο υπόλειμμά της το οποίο χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία στην επόμενη βαθμίδα της. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι και την τελευταία βαθμίδα του συστήματος και ο ατμός που παράγει η τελευταία εξ αυτών συμπυκνώνεται στον τελικό συμπυκνωτή που χρησιμοποιείται για την προθέρμανση της τροφοδοσίας. Με αυτόν τον τρόπο η ενέργεια επαναχρησιμοποιείται μεταξύ των βαθμίδων και μειώνεται το ενεργειακό και λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης. (Shen, 2015)

Ένα εφαρμοσμένο παράδειγμα MED εξατμιστήρα έχει χρησιμοποιηθεί και παραχωρηθεί από το NTUA, στα πλαίσια του έργου των συστημάτων έξυπνης διαχείρισης νερού επόμενης γενιάς. Ο συγκεκριμένος εξατμιστήρας αποτελείται από ένα σύστημα δυο βαθμίδων, οι οποίες λειτουργούν σε θερμοκρασίες και πιέσεις 70°C - 0,3 bar και 40°C - 0,15 bar πρώτη και δεύτερη βαθμίδα αντίστοιχα. Η κατασκευή του στοχεύει στην ενεργειακή αξιοποίηση της λανθάνουσας θερμότητας που προκύπτει. Αυτό σημαίνει ότι κατά την πρώτη βαθμίδα στην οποία επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ της αέριας και υγρής φάσης, με την εξωτερική πηγή θερμότητα αξιοποιείται η παραγόμενη ενέργεια στις επόμενες βαθμίδες, μειώνοντας, κατά αυτόν τον τρόπο, τις ενεργειακές απαιτήσεις. Τα προϊόντα του συστήματος περιλαμβάνουν το καθαρό νερό και την συμπυκνωμένη άλμη, η οποία οδηγείται σε περαιτέρω επεξεργασία. (Πασιπουλαρίδης, 2018)

Διαμορφώσεις εγκαταστάσεων

Η πιο κοινή διάταξη στα συστήματα πολλαπλών βαθμίδων εξατμισμού είναι της **εμπρόσθιας τροφοδοσίας**, όπου η άλμη που εξέρχεται από κάθε βαθμίδα και εισέρχεται στην επόμενη από την κορυφή και της **παράλληλης τροφοδοσίας** στην οποία η άλμη αποστράγγισης ρέει μέσω των δεξαμενών άλμης των βαθμίδων. Στην περίπτωση που η χρησιμοποιούμενη διαμόρφωση είναι αυτή της εμπρόσθιας τροφοδοσίας εξασφαλίζεται υψηλός βαθμός συμπύκνωσης περίπου ίσος με 1,4. (Nannarone, et al., 2017)

2.1.4 Κρυστάλλωση

Η κρυστάλλωση (crystallization) είναι μια διεργασία απομάκρυνσης ενός διαλυμένου στερεού από μια ομοιογενή ρευστή κατάσταση (υγρή ή αέρια ή τήγμα) με τη μορφή

κρυστάλλων, η οποία εφαρμόζεται κυρίως για τον διαχωρισμό, τον εξευγενισμό και την απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών των διαλυμάτων και χρησιμοποιείται αρκετά στην επεξεργασία της ζάχαρης και του αλατιού.

Μηχανισμός κρυστάλλωσης

Ο **μηχανισμός** της κρυστάλλωσης στηρίζεται στην αρχή της διαλυτότητας και λειτουργεί ως εξής:

Σύμφωνα με το διάγραμμα των φάσεων, για να καθιζάνει η ουσία ενός διαλύματος με τη μορφή κρυστάλλου θα πρέπει να μεταβληθεί η διαλυτότητα της ουσίας μέσα σε αυτό, κάτι το οποίο μπορεί να γίνει, είτε με τη μείωση της θερμοκρασίας κάτω από τη θερμοκρασία που πραγματοποιείται η αλλαγή της φάσης, είτε με την εξάτμιση του διαλύτη από το διάλυμα. Έτσι, λοιπόν, προκύπτουν δυο στάδια για την ανάπτυξη του κρυστάλλου και αυτά είναι (Μαύρος, 2009):

1. Το στάδιο της πυρηνογένεσης

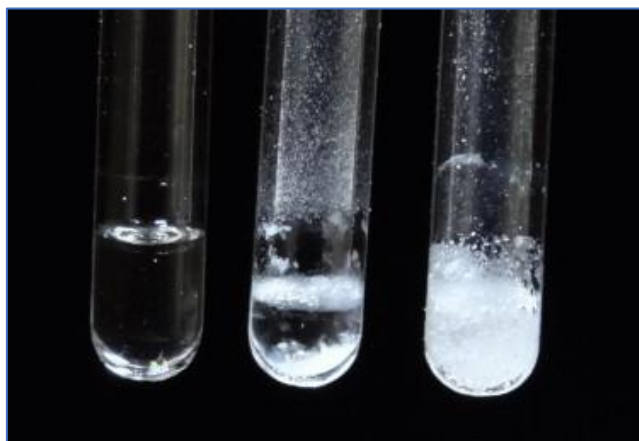
Δεν είναι ακριβής η γνώση της διαδικασίας σχηματισμού του, όμως σε αυτό το στάδιο, παρατηρείται ένας ξαφνικός σχηματισμός των κρυστάλλων μέσα στο υπέρκορο διάλυμα. Ως διαδικασία περιγράφει την ταχύτητα παραγωγής κρυστάλλων ανά μονάδα χρόνου και όγκου μητρικού υλικού χωρίς στερεά. Είναι σημαντική για την κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων και θα αναλυθεί συνοπτικά. Τα τρία στάδια της είναι: η ψευδοπυρηνογένεση, η πρωτογενής πυρηνογένεση και η δευτερογενής πυρηνογένεση.

- Το στάδιο της **ψευδοπυρηνογένεσης** αναφέρεται σε ένα πρώιμο στάδιο ανάπτυξης κρυστάλλων περισσότερο ατελών, όπως φαίνεται και στην εικόνα, και σχηματίζεται στην περίπτωση των μεγάλων υπέρκορεσμών ή της μικρής παρουσίας μάγματος (διφασικό διάλυμα κρυστάλλων-υγρού). Τα σχήματα των κρυστάλλων της δημιουργούν στις άκρες τους μυτερές ή βελονοειδής μορφές (κακής ποιότητας κρύσταλλοι).
- Στο στάδιο της πρωτογενούς **πυρηνογένεσης** προκύπτει ο σχηματισμός πολύ μικρών σωματιδίων νέας φάσης στην υπάρχουσα υπέρκορη ομογενή φάση.
- Το στάδιο της δευτερογενούς **πυρηνογένεσης** σχετίζεται με τον σχηματισμό πυρήνων λόγω των υπάρχοντων κρυστάλλων μέσα στο μάγμα.

2. Το στάδιο της ανάπτυξης του κρυστάλλου

Εδώ πολλά στρώματα της ουσίας επικάθονται σε αυτή συμβάλλοντας στην αύξηση του μεγέθους του. Έτσι, το στάδιο σχετίζεται με τη διαδικασία της διάχυσης στην οποία τα μόρια ή τα ιόντα φτάνουν από τον κύριο όγκο του διαλύματος στις επιφάνειες των

σχηματιζόμενων κρυστάλλων όπου και αντιδρούν με αυτές αναπτύσσοντας τον κρύσταλλο. Προϋπόθεση σε όλα αυτά είναι η ύπαρξη υπέρκορου διαλύματος.



Εικόνα 21: Μορφές κρυστάλλου παρακεταμόλης: 1. Άμορφος κρύσταλλος (αριστερά), 2. μερικώς κρυσταλλωμένος (κέντρο) και 3. κρύσταλλος (δεξιά).

Οι παραγόμενοι κρύσταλλοι είναι αρκετά καθαροί. Υπάρχει, όμως περίπτωση, κατά την απομάκρυνση τους από το τελικό διφασικό μίγμα (μητρικού υγρού-κρυστάλλων) να «εγκλωβίσουν» ορισμένη ποσότητα μητρικού υγρού και να επιμολύνουν το τελικό προϊόν, το οποίο για να καθαριστεί θα χρειαστεί περεταίρω επεξεργασία η οποία γίνεται είτε με ανακρυστάλλωση είτε με επεξεργασία του μητρικού υγρού με διήθηση είτε με έκπλυση του κρυστάλλου από κάποιον διαλύτη ύστερα από την απομάκρυνση τους με φυγοκέντριση. Η έκταση αυτής της μόλυνσης θα καθοριστεί από την ποσότητα του εγκλωβισμένου μητρικού υγρού και η ποιότητα του τελικού προϊόντος από την υψηλή καθαρότητα του κρυστάλλου, την εμφάνιση του, το μέγεθος και την ομοιομορφία του και την απουσία των συσσωματωμάτων.

Η παραλαβή, γενικά, των κρυστάλλων από το ρευστό μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους: α) την ψύξη του διαλύματος (χρησιμοποιείται κυρίως όταν η διαλυτότητα της ουσίας που θέλουμε να απομακρυνθεί εξαρτάται πολύ από την θερμοκρασία), β) την εξάτμιση του διαλύτη (χρησιμοποιείται συνηθέστερα όταν η διαλυτότητα είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας), γ) τον συνδυασμό ψύξης και εξάτμισης, δ) την προσθήκη βοηθητικής ένωσης (για να μειωθεί η διαλυτότητα της ουσίας), ε) με χημική αντίδραση, ζ) την χρήση μεμβράνης, η) την εκτόνωση του κορεσμένου διαλύματος που βρίσκεται σε υψηλή πίεση.

Οι παράγοντες, από την άλλη, που μπορούν να επηρεάσουν την κρυστάλλωση αναφέρονται συνοπτικά και είναι:

Βαθμός υπερκορεσμού, θερμοκρασία, pH, ρυθμός εξισορρόπησης και αύξησης, ιοντική ισχύς και καθαρότητα των ουσιών, διάχυση και μεταφορά, όγκος και γεωμετρία

δείγματος και συσκευών, στερεά σωματίδια και αλληλεπιδράσεις, φαινόμενα που εξαρτώνται από την πυκνότητα και το ιξώδες, πίεση, ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, ακουστικά κύματα, ευαισθησία της δομής της ουσίας σε φυσικές παραμέτρους, δέσμευση άλλων ουσιών, ειδικές πρόσθετες ουσίες κ.α.

Εφαρμογές της κρυστάλλωσης στην βιομηχανία

Η κρυστάλλωση βρίσκει εφαρμογές στην:

- Παραγωγή (π.χ. λιπασμάτων)
- Διαχωρισμό (π.χ. αλάτων από υγρά διαλύματα)
- Εξευγενισμό και απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών

Επιλεκτική κρυσταλλοποίηση Μαγνησίου

Η συμπυκνωμένη άλμη που προκύπτει κυρίως από τις μονάδες αφαλάτωσης περιέχει σημαντικές ποσότητες μαγνησίου που φτάνουν σε τιμές έως και 30-40 kg/m³ άλμης (Cirollina, et al., 2015). Η κρυστάλλωση σε αυτές στις περιπτώσεις χρησιμοποιείται για την αφαίρεση του μαγνησίου στην μορφή Mg(OH)₂.

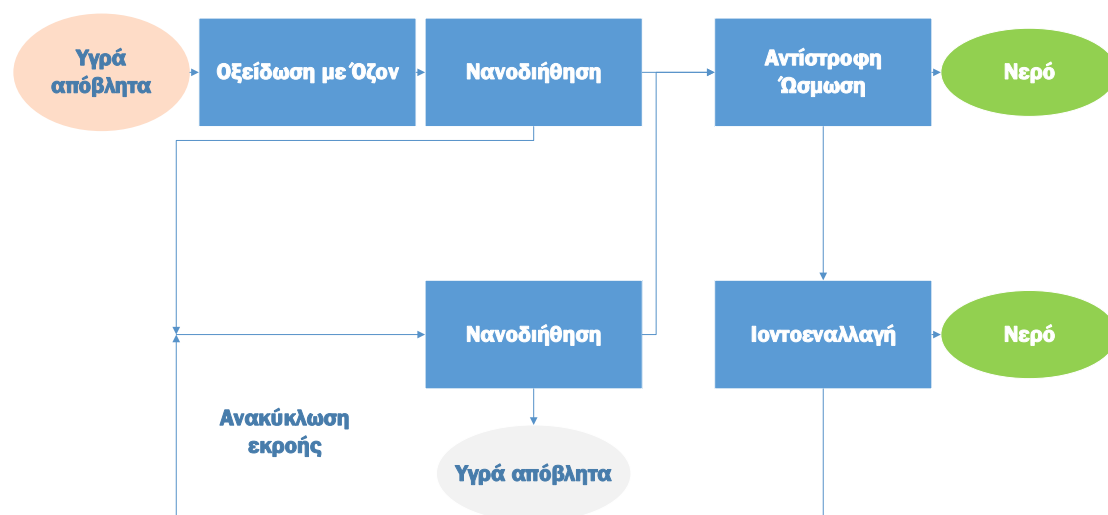
2.2 Μελέτες περιπτώσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Από τον συνδυασμό των προαναφερθέντων τεχνολογιών μπορούν να προκύψουν συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με υψηλό ρυπαντικό φορτίο, όπως παρουσιάστηκαν και σε προηγούμενες ενότητες. Τα συγκεκριμένα συστήματα ή τρένα επεξεργασίας εξετάζουν τον καλύτερο δυνατό τρόπο ανάκτησης των χρήσιμων συστατικών, όπως είναι τα άλατα, τα θρεπτικά συστατικά, το νερό, το βιοαέριο κ.α. από τις βιομηχανικές ή τις αστικές εκροές για διάφορες εφαρμογές στους τομείς της γεωργία και της βιομηχανίας. Η ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων απαιτεί οικονομικές μελέτες βιωσιμότητας και ενεργειακές μελέτες μέσω των οποίων θα βελτιστοποιηθούν οι παράμετροι λειτουργίας η ποιότητα των ανακτηθέντων πρώτων υλών αλλά και η μείωση του ενεργειακού αποτυπώματος των βιομηχανιών αυτών. Στη συνέχεια αναφέρονται κάποια παραδείγματα τέτοιων συστημάτων (Kyriazi , et al., 2021).

A. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων της κλωστοϋφαντουργίας:

Το σύστημα που προτείνεται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την βιομηχανία της κλωστοϋφαντουργίας στοχεύει στην αξιοποίηση του ανακτημένου νερού στα λουτρά βαφής της και του ανακτώμενου αλατιού σε αυτά ή σε κάποια άλλη διεργασία της βιομηχανίας. (Σημαντικοί παράμετροι που εξετάζονται κατά το στάδιο της βαφής είναι: η σκληρότητα, το χρώμα και η περιεκτικότητα σε οργανικές ενώσεις και θειικά άλατα).

Για την δημιουργία ενός τέτοιου είδους συστήματος χρειάστηκε αρχικά να γίνει ο χαρακτηρισμός του συμπυκνώματος που προέκυψε από το σύστημα της αντίστροφης ώσμωσης, ο οποίος ολοκληρώθηκε ύστερα από μια σειρά δειγματοληψιών και μετρήσεων.



Σχήμα 3: Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας που προτείνεται για την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων της κλωστοϋφαντουργίας.

Τα πρώτα βήματα που ακολουθούνται για την επεξεργασία των συγκεκριμένων εκροών περιλαμβάνουν ένα στάδιο προεπεξεργασίας, το οποίο αποτελείται από δυο διεργασίες:

1. Την οξείδωση με όζον
2. Την νανοδιήθηση

Στην οξείδωση με όζον αφαιρείται το χρώμα και το COD από τα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3. Τα λύματα της οξείδωσης με όζον στη συνέχεια οδηγούνται σε μια μονάδα νανοδιήθησης, για την αφαίρεση των δυσθνή ιόντων που υπάρχουν στην εισροή του συστήματος. Έτσι λοιπόν, από το πρώτο σύστημα νανοδιήθησης, το συμπύκνωμα που προκύπτει οδηγείται σε ένα δεύτερο

σύστημα νανοδιήθησης, ενώ το διήθημα και των δυο συστημάτων αναμειγνύεται και οδηγείται ως τροφοδοσία στο σύστημα αντίστροφης ώσμωσης. Το συμπύκνωμα, από την άλλη, του δεύτερου συστήματος νανοδιήθησης ανακυκλώνεται πίσω στην μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (WWTP).

Μετά την προεπεξεργασία της εισροής ακολουθεί το στάδιο της κύριας επεξεργασίας, το οποίο περιλαμβάνει μια μονάδα αντίστροφης ώσμωσης. Οι εκροές της συγκεκριμένης μονάδας χωρίζονται σε δυο τμήματα:

1. το διήθημα που διαθέτει τα κατάλληλα χαρακτηριστικά που πρέπει να χρησιμοποιούνται στα λουτρά βαφής
2. το συμπύκνωμα που χρειάζεται να διέλθει μέσα από ένα σύστημα ιοντοεναλλαγής προκειμένου να μαλακώσει. Η εκροή ή άλμη της μονάδας ιοντοεναλλαγής μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων. Τα αναγεννημένα λύματα της μονάδας ιοντοεναλλαγής αναμειγνύονται με το ρεύμα συμπύκνωσης του πρώτου συστήματος νανοδιήθησης και οδηγούνται στο δεύτερο για την επίτευξη του στόχου της μηδενικής υγρής απόρριψης (Zero Liquid Discharge, ZLD).

Οι σημαντικές παράμετροι των εκροών του προτεινόμενου συστήματος επεξεργασίας λυμάτων (που απαρτίζεται από το διήθημα της αντίστροφης ώσμωσης και το σύστημα της ιοντοεναλλαγής), πληρούνται και περιλαμβάνουν τα εξής: χρώμα (Pt-Co), Ca, Mg, Cl, SO₄, CaCO₃, COD και TDS.

Από το συγκεκριμένο σύστημα τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν είναι:

- Η μηδενική υγρή απόρριψη, διότι μόνο ένα μικρό τμήμα, περίπου το 6% του συμπυκνώματος του δεύτερου συστήματος νανοδιήθησης, οδηγείται πίσω στο σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (WWTP).
- Όλα τα ρεύματα που παράγονται από το σύστημα χρησιμοποιούνται στην παραγωγή (νερό υψηλής ποιότητας, άλμη).
- Ανακτώνται 400 τόνοι/έτος NaCl και 50.000 τόνοι/έτος νερού υψηλής καθαρότητας.
- Εξοικονομούνται 20.000 €/έτος από την ανάκτηση του NaCl και 50.000 €/έτος από την ανάκτηση του νερού.

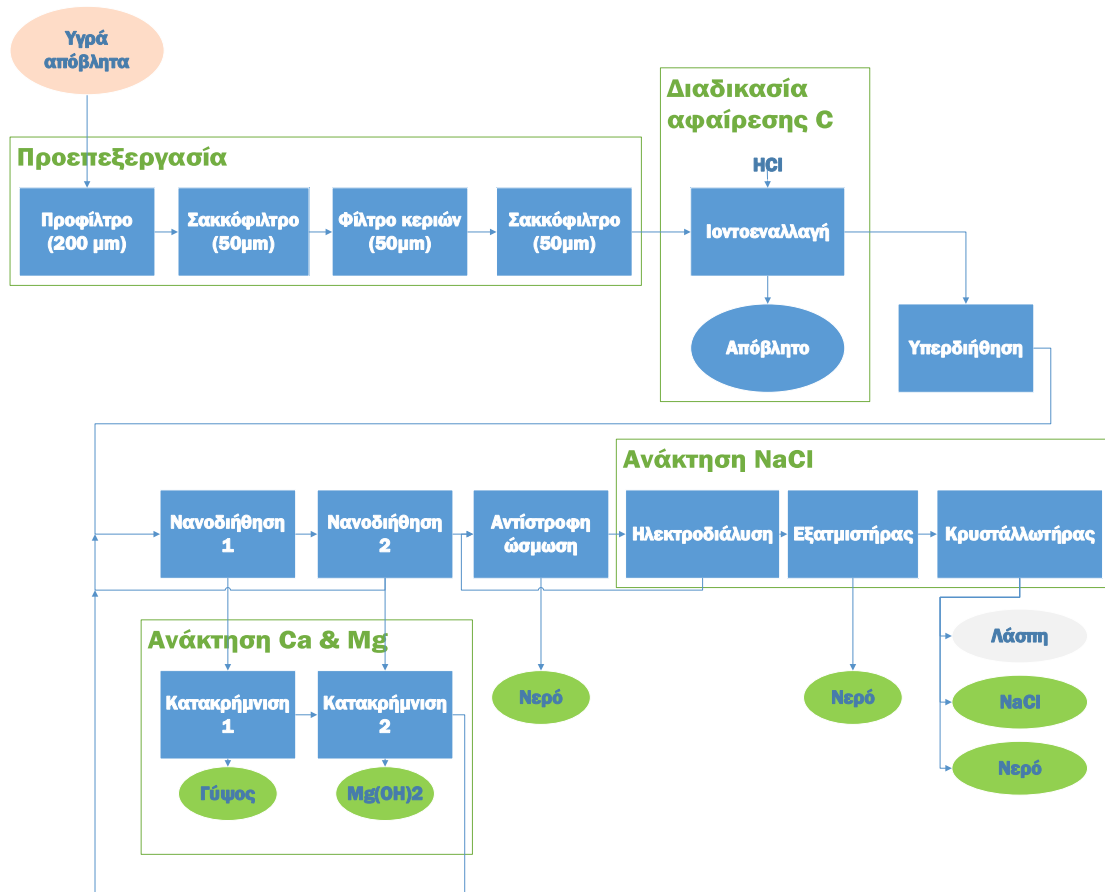
B. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας άνθρακα

Το σύστημα που προτείνεται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τη βιομηχανία άνθρακα στηρίζεται στον συνδυασμό των υφιστάμενων τεχνολογιών επεξεργασίας (υπερδιήθηση, νανοδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση, ηλεκτροδιάλυση και εξάτμιση).

Τα συγκεκριμένα λύματα εμφανίζουν υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών – σωματιδίων, με αποτέλεσμα να μπορούν να βλάψουν τις μεμβράνες διήθησης, είτε καταστρέφοντας τες, είτε δημιουργώντας τες διάφορα λειτουργικά προβλήματα, όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του Κεφαλαίου. Έτσι λοιπόν, για την καλύτερη διαχείριση τους οδηγούνται, αρχικά, σε ένα στάδιο προεπεξεργασίας τεσσάρων διαφορετικών φίλτρων. Αφού έχουν αφαιρεθεί τα περιεχόμενα αιωρούμενα συστατικά οδηγούνται, στη συνέχεια, μέσω μιας στήλης ιοντοεναλλαγής για απανθράκωση, με στόχο την αφαίρεση του οργανικού τους περιεχομένου.

Τα λύματα της ιοντοεναλλαγής και της υπερδιήθησης, υποβάλλονται σε επεξεργασία από δυο συστήματα μονάδων νανοδιήθησης. Σε αυτά τα συστήματα, η αναλογία του διηθήματος/συμπύκνωματος ισούται με 75% για κάθε στάδιο. Το συμπύκνωμα του πρώτου σταδίου νανοδιήθησης αποτελεί την εισροή για τα δυο στάδια κατακρημνίσεων από τα οποία τελικά ανακτάται το Ca και το Mg με τη μορφή του γύψου και του $Mg(OH)_2$ αντίστοιχα. Οι εκροές του δεύτερου σταδίου κατακρημνίσεων αναμειγνύονται με το συμπύκνωμα του δεύτερου συστήματος νανοδιήθησης, στο ρεύμα εισροής του πρώτου σταδίου νανοδιήθησης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.

Το διήθημα του δεύτερου σταδίου νανοδιήθησης αποτελεί την τροφοδοσία του συστήματος της αντίστροφης ώσμωσης. Ο λόγος του διηθήματος/συμπύκνωμα, σε αυτή την περίπτωση, είναι ίσος με 56%.



Σχήμα 4: Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας που προτείνεται για την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τη βιομηχανία άνθρακα.

Το προκύπτουν συμπύκνωμα της δεύτερης μονάδας νανοδιήθησης διέρχεται τελικά μέσα από μια μονάδα ηλεκτροδιάλυσης, έναν εξατμιστήρα, και έναν κρυσταλλωτήρα και οδηγείται στην ανάκτηση του NaCl.

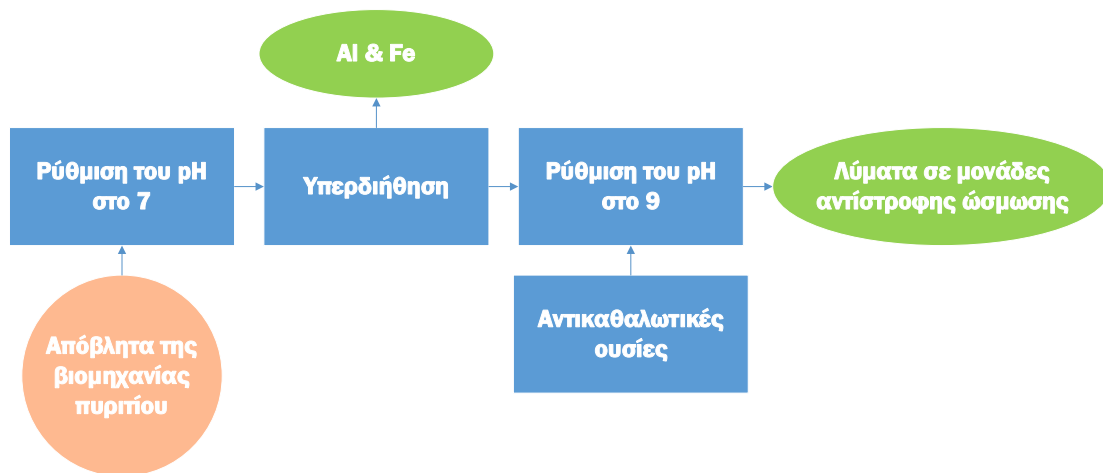
Το παρόν παράδειγμα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και ως πρωτότυπο σύστημα για τις τεχνικές πρόληψης ή ελαχιστοποίησης των οπτικών επιπτώσεων και του αποτυπώματος άνθρακα όσον αφορά την διαχείριση τέτοιου είδους αποβλήτων. Τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα περίπτωση, όπως είναι η ιοντοεναλλαγή, η νανοδιήθηση, η αντίστροφη ώσμωση και η διήθηση προτείνονται για την μείωση των λυμάτων σε άλμη. Όμως, παρόλο που ο συνολικός όγκος των λυμάτων θα είναι δυνατόν να μειωθεί, η διαχείριση μιας τέτοιας συμπυκνωμένης άλμης είναι εφικτή από τον συνδυασμό των παραπάνω μεθόδων.

Όσον αφορά, τέλος, τα πλεονεκτήματα που δύναται να προκύψουν από το παρόν σύστημα, τέτοια είναι:

- Περίπου το 91% του αρχικού όγκου των λυμάτων ανακτάται ως νερό υψηλής ποιότητας, το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία για άρδευση ή για δημοτικούς σκοπούς.
- Ανάκτηση 95.5% NaCl.
- Ανάκτηση 95% μαγνησίου με τη μορφή $Mg(OH)_2$ καθαρότητας 98%. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μαγνήσιο είναι μια από τις κρίσιμες πρώτες ύλες στην Ευρώπη. Το κόστος του $Mg(OH)_2$ εκτιμάται σε 1000 \$/ τόνο.
- Ανάκτηση 75.5% ασβεστίου με τη μορφή γύψου.
- Η συνολική κατανάλωση ενέργειας του συστήματος είναι 23-33% χαμηλότερη από αυτή του συμβατικού συστήματος ανάκτησης αλατιού από τα λιγνιτωρυχεία.
- Το κόστος ηλεκτρικής ενέργειας εκτιμάται σε 1,08 €/ m³ επεξεργασμένων λυμάτων και το κόστος των προστιθέμενων χημικών ουσιών σε 0,5 €/ m³.
- Το προτεινόμενο σύστημα πληροί όλες τις απαιτήσεις αποδοτικότητας.

Γ. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας πυριτίου

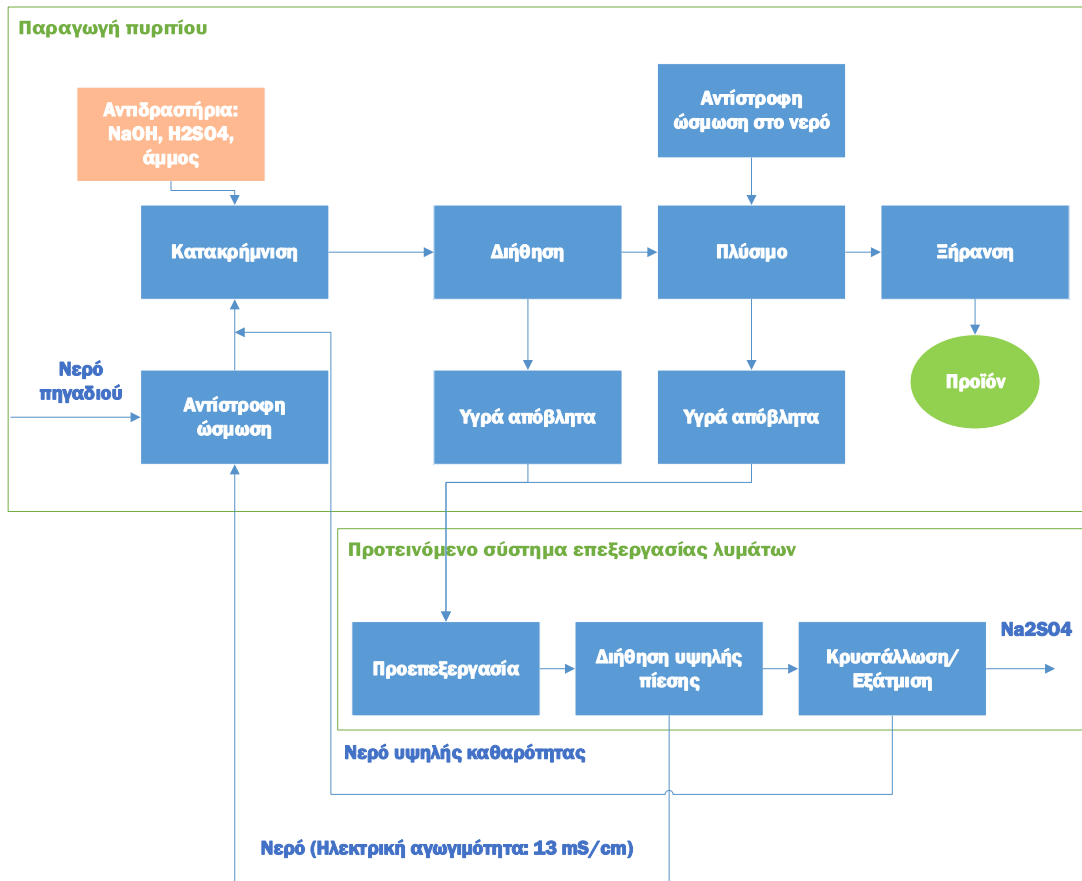
Το προτεινόμενο σύστημα για την επεξεργασία των λυμάτων που παράγονται από την βιομηχανία πυριτίου βασίζεται στον συνδυασμό των υφιστάμενων καινοτόμων τεχνολογιών. Τα λύματα εκτός από τα ιόντα νατρίου και θεικών περιέχουν μέταλλα, όπως είναι το Al και το Fe, τα οποία θα μπορούσαν να δημιουργήσουν προβλήματα στην επιφάνεια της μεμβράνης επηρεάζοντας την λειτουργία της. Αυτό σημαίνει ότι τα μέταλλα αυτά θα πρέπει να αφαιρεθούν από τα λύματα πριν την διέλευση τους από τις αναγεννηθείσες μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης. Για το σκοπό αυτό η τιμή του pH των λυμάτων ρυθμίζεται αρχικά στο 7. Η τιμή pH που επιλέχθηκε δεν είναι τυχαία καθώς βοηθά στην κατακρήμιση και στην μετέπειτα απομάκρυνση τους με την βοήθεια των μεμβρανών υπερδιήθησης. Το διήθημα της υπερδιήθησης ρυθμίζεται κατόπιν σε pH ίσο με 9 ώστε να διαλυτοποιηθεί το περιεχόμενο SiO_2 . Στα λύματα, επιπλέον, προστίθενται αντικαθαλωτικές ουσίες για την πρόληψη προβλημάτων που είναι δυνατόν να δημιουργηθούν στις μεμβράνες κατά την κατακρήμιση των συστατικών: SiO_2 , $BaSO_4$, $SrSO_4$ και $CaSO_4$.



Σχήμα 5: Στάδιο προεπεξεργασίας των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας πυριτίου.

Μετά από το στάδιο αυτό της σύντομης προεπεξεργασίας, τα λύματα περνούν μέσα από τις αναγεννηθείσες μεμβράνες για το διαχωρισμό των ιόντων από το νερό. Η ανάκτηση του νερού σε αυτό το στάδιο είναι μεγαλύτερη από 80% και η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι περίπου ίση με 13 mS/cm. Αυτό το ρεύμα νερού ανακυκλώνεται και αναμειγνύεται με το νερό του πηγαδιού και επαναχρησιμοποιείται στη διαδικασία παραγωγής πυριτίου μετά τη διέλευση του από το σύστημα αντίστροφης ώσμωσης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.

Το συμπύκνωμα του σταδίου διήθησης υψηλής πίεσης οδηγείται για κρυστάλλωση. Σε αυτό το βήμα, το Na_2SO_4 κρυσταλλώνεται και αφαιρείται από το νερό. Και οι δυο τεχνικές που εφαρμόστηκαν (διήθηση υψηλής πίεσης, κρυστάλλωση/εξάτμιση) δίνουν νερό υψηλής καθαρότητας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας (χωρίς δηλαδή να διέλθει μέσα από το σύστημα της αντίστροφης ώσμωσης) στη γραμμή παραγωγής πυριτίου. Επιπλέον, σε αυτό το στάδιο παράγεται και Na_2SO_4 υψηλής καθαρότητας.



Σχήμα 6: Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας που προτείνεται για την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τη βιομηχανία πυριτίου.

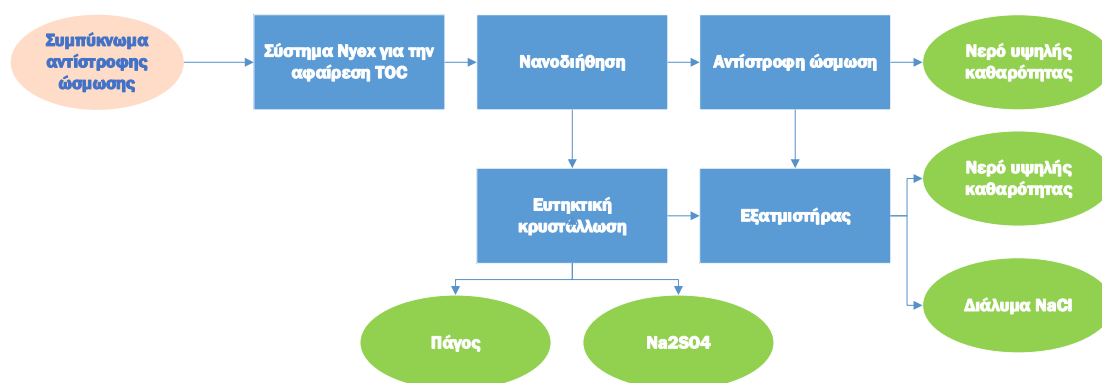
Τα πλεονεκτήματα του αναφερθέντος συστήματος είναι:

- Το 92% των λυμάτων ανακτάται και επαναχρησιμοποιείται στη γραμμή παραγωγής πυριτίου.
- Το 80% των λυμάτων ανακτάται στο στάδιο της διήθησης υψηλής πίεσης. Το συνολικό κόστος αυτού του σταδίου είναι πολύ χαμηλό λόγω της χαμηλής κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας και του χαμηλού κόστους των μεμβρανών (χρήση αναγεννημένων μεμβρανών).
- Το θειικό νάτριο που παράγεται στο τελικό στάδιο του προτεινόμενου συστήματος είναι υψηλής καθαρότητας. Έτσι, μετά από την ξήρανση του θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί από κάποια άλλη βιομηχανία.
- Καθώς το μεγαλύτερο μέρος των λυμάτων ανακτάται και επαναχρησιμοποιείται, ελαχιστοποιούνται οι δαπάνες για την απόρριψη λυμάτων.

- Η απόρριψη θερμότητας θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας, ελαχιστοποιώντας την κατανάλωση ενέργειας κατά τη διάρκεια του σταδίου εξάτμισης.

Δ. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων μονάδων επεξεργασίας νερού

Το σύστημα που προτείνεται για την επεξεργασία των λυμάτων που προέρχονται από το συμπύκνωμα της αντίστροφης ώσμωσης των μονάδων επεξεργασίας νερού, αποσκοπεί στην ανάκτηση νερού και διαλύματος χλωριούχου νατρίου υψηλής καθαρότητας και θειικού νατρίου. Επιπλέον, μέσω αυτού επιτυγχάνεται μηδενική υγρή απόρριψη καθώς και ανάκτηση χλωριούχου νατρίου, η οποία είναι απαραίτητη στις μονάδες ιοντοεναλλαγής ή σε άλλους κλάδους της βιομηχανίας.



Σχήμα 7: Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας που προτείνεται για την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τις μονάδες επεξεργασίας νερού.

Έτσι λοιπόν, το συμπύκνωμα της αντίστροφης ώσμωσης, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 6, περνά μέσα από το σύστημα Nyex (οργανικός οξειδωτής) για την αφαίρεση του ολικού άνθρακα (TOC). Στη συνέχεια, η εκροή του επεξεργάζεται με νανοδιήθηση για την απομάκρυνση του θειικού άλατος από την άλμη. Η ροή του συμπυκνώματος που προκύπτει, από την άλλη, από το σύστημα νανοδιήθησης οδηγείται για κρυστάλλωση ευτηκτικού σημείου (ή ευτηκτική κρυστάλλωση), από την οποία παράγονται τρία προϊόντα:

1. πάγος
2. θειικό νάτριο υψηλής καθαρότητας

τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς

3. λάσπη που αναμιγνύεται με τις εκροές του εξατμιστήρα.

Το διήθημα της μονάδας νανοδιήθησης επεξεργάζεται με αντίστροφη ώσμωση για την παραγωγή νερού υψηλής καθαρότητας, ενώ το συμπύκνωμα της μονάδας αντίστροφης ώσμωσης συμπυκνώνεται περαιτέρω από έναν εξατμιστήρα για την παραγωγή νερού υψηλής καθαρότητας και διαλύματος χλωριούχου νατρίου.

Μέσα από τα παραπάνω επιτυγχάνονται τα εξής:

- Ανάκτηση από τις άλμες, γλυκού νερού υψηλής καθαρότητας έως και 90%.
- Ανάκτηση συμπυκνώματος άλμης που είναι πλούσιο σε NaCl υψηλής καθαρότητας. Τέτοια άλμη μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατά την αναγέννηση των μονάδων ιοντοεναλλαγής στις μονάδες επεξεργασίας απιονισμένου νερού ή και σε άλλες βιομηχανίες.
- Ανάκτηση 80% μαγνησίου με τη μορφή $Mg(OH)_2$ καθαρότητας 80-95%
- Ανάκτηση 95% ασβεστίου με τη μορφή $Ca(OH)_2$ καθαρότητας 92-98%.
- Παραγωγή θεικού νατρίου.
- Χρήση της απορριπτόμενης θερμότητας ως πηγή ενέργειας για την ελαχιστοποίηση της καταναλισκόμενης ενέργειας κατά τη διάρκεια του σταδίου εξάτμισης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3.1 Εισαγωγή

Απαραίτητη προϋπόθεση για τη βιωσιμότητα των συστημάτων κυκλικής οικονομίας είναι η επαναχρησιμοποίηση των ανακτώμενων πρώτων υλών από την ίδια βιομηχανία που παράγει και επεξεργάζεται την άλμη ή κάποια άλλη. Συνεπώς, πριν προταθεί ένα τέτοιο σύστημα πρέπει πρώτα να έχει μελετηθεί η αγορά των παραγόμενων προϊόντων (αλάτων, νερού) και οι προδιαγραφές που αυτά πρέπει να πληρούν προκειμένου να είναι εμπορεύσιμα ή να επαναχρησιμοποιηθούν από την ίδια βιομηχανία. Κατά τη λειτουργία ενός τέτοιου συστήματος η βιομηχανία η οποία παράγει τα προϊόντα πρέπει να μπορεί να είναι γνωστή από τους τελικούς χρήστες των προϊόντων αλλά και να έχει έναν εύκολο τρόπο επικοινωνίας με αυτούς.

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η δημιουργία μιας πλατφόρμας επικοινωνίας η ανάπτυξη της οποίας έχει ως σκοπό την επικοινωνία και κατ' επέκταση τη συνεργασία μεταξύ παραγωγών άλμεων και τελικών χρηστών (αλάτων-νερού). Ειδικότερα, η πλατφόρμα θα παρέχει τη δυνατότητα σε όλους τους σχετικούς ενδιαφερόμενους να αναζητήσουν πληροφορίες σχετικές με την σύσταση των άλμεων που παράγονται στην περιοχή τους, τις διαθέσιμες τεχνολογίες επεξεργασίας, τα τελικά προϊόντα και την ποιότητα τους, αλλά και τις απαιτούμενες προδιαγραφές ώστε να προσδιοριστούν και οι τελικοί πιθανοί αγοραστές. Παράλληλα, θα δίνει τη δυνατότητα βάσει της σύστασης και της ποσότητας των αποβλήτων, των απαιτούμενων ποσοτήτων και των προδιαγραφών των πρώτων υλών, αντιστοίχισης παραγωγών με πιθανούς χρήστες προκειμένου να προκύψουν μεταξύ τους συνεργασίες «βιομηχανική συμβίωση».

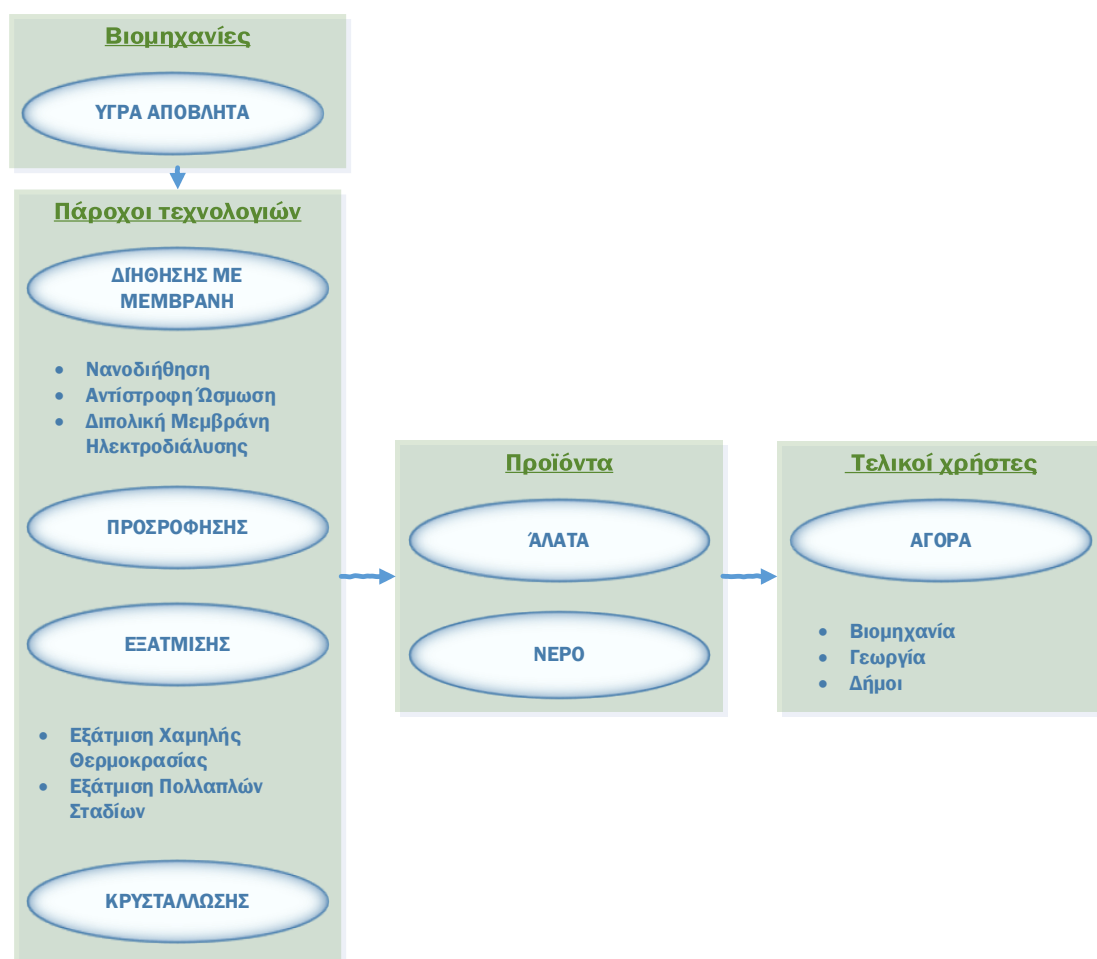
Η πλατφόρμα που θα παρουσιαστεί για το σκοπό αυτό αξιοποιεί τις πληροφορίες που συλλέχθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια με τέτοιο τρόπο ώστε να γίνεται σαφής ο τρόπος καταχώρησης των δεδομένων, η ροή της πληροφορίας και η διαδικασία της σύνδεσης των χρηστών (των βιομηχανιών, των τελικών αποδεκτών των ανακτημένων υλικών και των πάροχων των τεχνολογιών (εταιρείες συστημάτων αφαλάτωσης)).

3.2 Αναπτυγμένες πλατφόρμες παρόμοιας φιλοσοφίας

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί πλατφόρμες που στοχεύουν στην διαχείριση και στην αξιοποίηση των συστατικών που προέρχονται από τα παραγόμενα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα. Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει με στόχο την επίτευξη μιας κυκλικής αλυσίδας εκμετάλλευσης αυτών των υλικών. Μερικά παραδείγματα τέτοιων πλατφορμών αποτελούν:

- Η «Inex», η οποία είναι μια πλατφόρμα που συμβάλει στην βελτίωση της αποδοτικότητας των πόρων (ξύλο, οργανικά υλικά, έπιπλα, ενέργεια) των εταιριών και την μείωση του κόστους τους. Έτσι, εξετάζει ποιοι πόροι μπορούν να ανταλλαχτούν, με ποιους και με ποιον τρόπο και προτείνει πιθανές συνεργασίες μεταξύ των ενδιαφερόμενων ιδιωτικών ή και δημόσιων φορέων, οι οποίοι θέλουν να αξιοποιήσουν κατάλληλα τα απόβλητα ή και τους πόρους τους (INEX, 2014).
- Η «SYNERGie», είναι ταυτόχρονα μια βάση δεδομένων και πλατφόρμα διαχείρισης πρώτων υλών που στοχεύει στην μείωση του κόστους των οργανισμών, του κινδύνου και του περιβαλλοντικού αποτυπώματος τους. Η συγκεκριμένη πλατφόρμα, παρέχει χαρτογραφημένους τις πρώτες ύλες (ανακτώμενα συστατικά) ώστε να διασφαλίζεται η προτεραιότητα προμήθειας των τοπικών εταιρειών και η επαναχρησιμοποίηση τους σε αυτές. Επιπλέον, διαθέτει και σύμβουλο χαρακτηρισμού των πόρων που επαναχρησιμοποιούνται, ο οποίος προτείνει ευκαιρίες βάσει της μηχανικής μάθησης (SYNERGie, 2021).
- Η «ENEA», τέλος, είναι μια πλατφόρμα η οποία στοχεύει στην βιομηχανική συμβίωση με βάση ένα σύστημα γεωγραφικής αναφοράς στο οποίο η καινοτομία έγκειται στην ικανότητα εντοπισμού των πιθανών ζευγών «matches» με έναν αλγόριθμο που θα συνδυάζει όλες τις πιθανές περιπτώσεις προσφορά και ζήτησης πόρων ώστε να αξιοποιούνται στο βέλτιστο όλες οι πιθανές περιπτώσεις (European Union, 2019).

Χρησιμοποιώντας ως αναφορά τη φιλοσοφία των παραπάνω επιδιώχθηκε η δημιουργία μιας πλατφόρμας, στην οποία θα καταχωρούνται οι παραγωγοί άλμεων, η πάροχοι τεχνολογίας και οι τελικοί χρήστες του ανακτημένου νερού και αλάτων καθώς επίσης και οι ποσότητες και προδιαγραφές των παραγόμενων προϊόντων .



Εικόνα 22: Ροή της πληροφορίας μέσα στην ηλεκτρονική πλατφόρμα.

3.3 Ροή της πληροφορίας στην πλατφόρμα

Η πλατφόρμα θα συνδέει τους παραγωγούς των λυμάτων, με τους παρόχους των τεχνολογιών επεξεργασίας των συγκεκριμένων λυμάτων και τους τελικούς προμηθευτές. Για την έναρξη λειτουργίας της θα απαιτείται η εγγραφή στην οποία οι ενδιαφερόμενοι θα δίνουν μια «κωδικοποιημένη» ονομασία που θα εμφανίζεται κατά την σύνδεση τους, διατηρώντας με αυτόν τον τρόπο την ανωνυμία τους και θα δημιουργούν έναν κωδικό πρόσβασης ώστε να προστατεύουν τον λογαριασμό τους. Στην συνέχεια, για πρακτικούς λόγους οι ενδιαφερόμενοι θα χρειαστεί να καταχωρήσουν την ονομασία της εταιρίας τους, την διεύθυνση, την περιοχή που εδρεύει η εταιρία, ένα email επικοινωνίας, ένα τηλέφωνο και την ιστοσελίδα της. Τέλος, για την ολοκλήρωση της εγγραφής θα χρειαστούν προαιρετικά και τα στοιχεία

επικοινωνίας του υπεύθυνου (Όνοματεπώνυμο, email, τηλέφωνο επικοινωνίας). Όλα, τα παραπάνω βήματα συνοψίζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



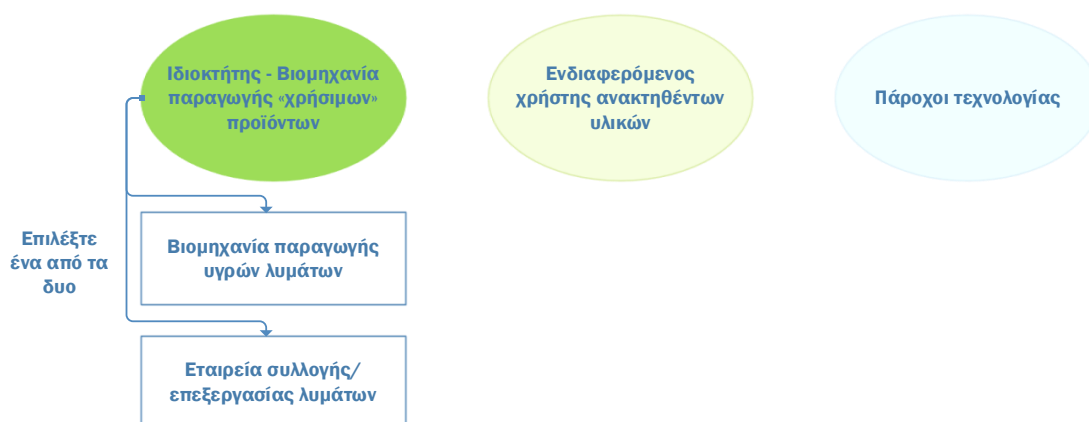
Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εγγραφής στην πλατφόρμα κατά την είσοδο του ενδιαφερόμενου χρήστη σε αυτήν.

Μετά την επιτυχή ολοκλήρωση της εγγραφής, ο ενδιαφερόμενος χρήστης θα ταξινομηθεί σε μια από τις ακόλουθες κατηγορίες:

1. Ιδιοκτήτης -Βιομηχανία παραγωγής/επεξεργασίας άλμης
2. Χρήστης ανακτηθέντων προϊόντων
3. Πάροχος τεχνολογιών

Η κάθε μια κατηγορία περιέχει και απαιτεί διαφορετικές πληροφορίες, επομένως κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούμε σε αυτές ξεχωριστά.

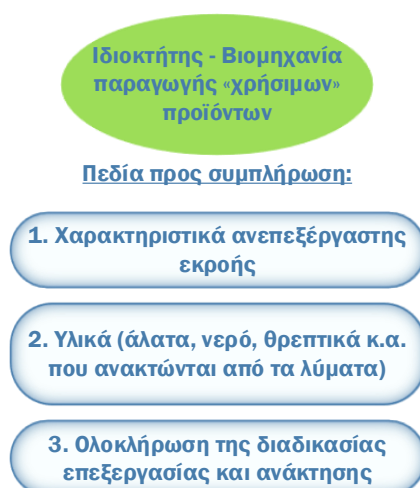
ΕΠΙΛΕΞΤΕ ΕΝΑ Ή ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΑ ΑΠΟ ΤΑ
ΑΚΟΛΟΥΘΑ ΠΡΟΦΙΛ ΠΟΥ ΣΑΣ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΟΥΝ



Σχήμα 9: Κατηγοριοποίηση των χρηστών της πλατφόρμας με βάση το προφίλ τους.

3.3.1 Ιδιοκτήτης – Βιομηχανία παραγωγής/επεξεργασίας άλμης

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι βιομηχανίες που παράγουν λύματα, τα οποία επεξεργάζονται και παράγουν πρώτες ύλες όπως είναι τα άλατα και το νερό. Αν ο ενδιαφερόμενος χρήστης ανήκει σε αυτήν την κατηγορία τότε θα πρέπει στη συνέχεια να περιγράψει τα χαρακτηριστικά των μη επεξεργασμένων λυμάτων που παράγει, τα συστατικά που μπορεί να ανακτήσει από αυτά και την τεχνολογία επεξεργασίας που εφάρμοσε για να τα ανακτήσει. Η σχηματική αναπαράσταση του οποίου γίνεται εμφανής με το ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 10: Πληροφορίες συμπλήρωσης στο προφίλ των ιδιοκτητών-βιομηχανιών παραγωγής χρήσιμων προϊόντων από τα λύματα.

Οι ποσότητες και οι ποιότητες των παραγόμενων λυμάτων είναι διαφορετικές σε κάθε βιομηχανία. Επομένως, οι συγκεκριμένοι κάτοχοι θα χρειαστεί να καταχωρήσουν την εκροή (ημερήσια ή μηνιαία) και τα συστατικά που θα χρειαστεί να απομακρυνθούν από αυτά, όπως είναι οι πίνακες που εξετάστηκαν στο 1^ο κεφάλαιο.

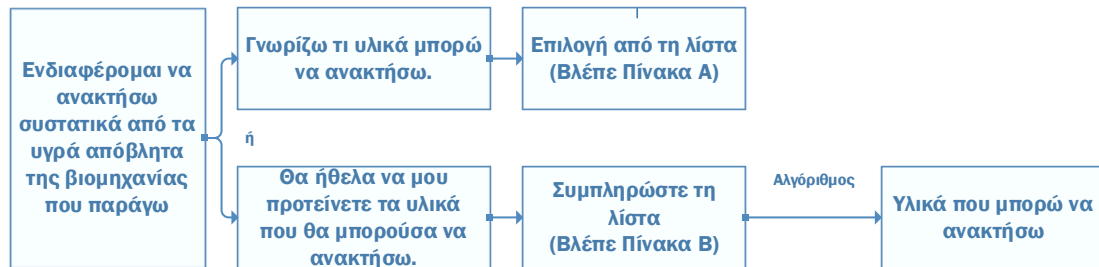
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΓΡΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ

ΕΚΠ	Επιλογή από τη λίστα	TDS (g/l)	Ποσότητα	NH4-N (g/l)	Ποσότητα
Ροή (m ³ /day)	Ποσότητα	Διαλυμένο οξυγόνο (g/l)	Ποσότητα	Οργανικό άζωτο (g/l)	Ποσότητα
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (S/m)	Ποσότητα	Θολότητα (NTU ή mg/l SiO ₂)	Τιμή	Λίπη και έλαια (g/l)	Ποσότητα
TDS (g/l)	Ποσότητα	Αλατότητα	Ναι/Όχι	Αλακλικότητα (g/l)	Ποσότητα
COD (g/l)	Ποσότητα	TS (g/l)	Ποσότητα	Χρώμα	Είδος χρώματος
BOD (g/l)	Ποσότητα	SS (g/l)	Ποσότητα	TP (g/l)	Ποσότητα
pH	Τιμή	VSS (g/l)	Ποσότητα	Πρωτεΐνες (g/l)	Είδος/Ποσότητα
TSS (g/l)	Ποσότητα	TKN (g/l)	Ποσότητα	TOC (g/l)	Ποσότητα
VOCs (g/l)	Ποσότητα	AOX (g/l)	Ποσότητα	Οσμή (OU/ m ³)	Ποσότητα
Επιφανειοδραστικά (g/l)	Ποσότητα	TVS (g/l)	Ποσότητα	Οξύτητα (g/l)	Ποσότητα
TN (g/l)	Ποσότητα	TPH (g/l)	Ποσότητα		
THC (g/l)	Ποσότητα	DS (g/l)	Ποσότητα		

Εικόνα 23: Χαρακτηριστικά άλμης που θα πρέπει να συμπληρωθούν από κάθε ενδιαφερόμενο εγγεγραμμένο χρήστη.

Στη συνέχεια, αφού οι χρήστες ολοκληρώσουν την καταγραφή των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών των εκροών που διαθέτουν, θα χρειαστεί να επιλέξουν τι

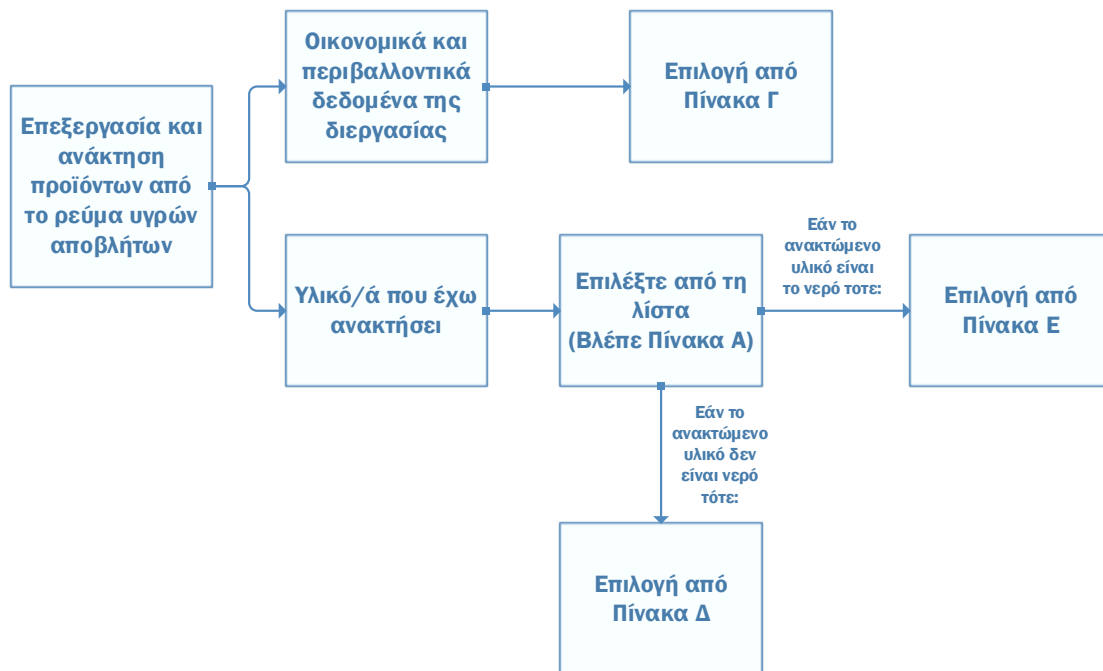
υλικά θα ανακτήσουν από τα απόβλητα τους. Έτσι, οι επιλογές που θα τους δίνονται είναι δυο, όπως φαίνονται στην εικόνα:



Εικόνα 24: Περιπτώσεις ανάκτησης υλικών από την πλατφόρμα.

Και στις δυο περιπτώσεις της Εικόνας 25, θα αναγράφεται η ποσότητα σε g/l του άλατος που μπορεί να ανακτηθεί. Οι υπολογισμοί θα είναι θεωρητικοί και θα αντιπροσωπεύουν την δυναμικότητα παραγωγής ανά μήνα.

Όταν η επεξεργασία της εκροής και η ανάκτηση των αλάτων έχει ολοκληρωθεί, θα δίνεται στους χρήστες η δυνατότητα να συμπληρώσουν τα ακόλουθα πεδία:



Εικόνα 25: Διαδικασία καταχώρησης δεδομένων στην πλατφόρμα.

Σε αυτά τα πεδία, οι ενδιαφερόμενοι εγγεγραμμένοι χρήστες θα καταχωρούν την τεχνολογία που εφάρμοσαν για την ανάκτηση των συγκεκριμένων υλικών (Πίνακες Γ1, Γ2 & Γ3).

Όνομασία	Άλας	Όνομασία	Άλας
Ανθρακικό αμμώνιο	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Όξινο θειικό νάτριο	NaHSO_4
Ανθρακικό ασβέστιο	CaCO_3	Πυριτικό νάτριο	Na_2SiO_3
Ανθρακικό νάτριο	Na_2CO_3	Υδροξείδιο του μαγνησίου	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Διόξινο φωσφορικό κάλιο	KH_2PO_4	Υπεροξείδιο νατρίου	Na_2O_2
Δισόξινο φωσφορικό ασβέστιο	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Υποχλωριώδες ασβέστιο	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$
Δισόξινο φωσφορικό νάτριο	NaH_2PO_4	Υποχλωριώδες νάτριο	NaClO
Διττανθρακικό ασβέστιο	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Φθοριούχο νάτριο	NaF
Διττανθρακικό νάτριο	NaHCO_3	Φθοροπυριτικό νάτριο	Na_2SiF_6
Θειικό ασβέστιο	CaSO_4	Φωσφορικό ασβέστιο	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Θειικό κάλιο	K_2SO_4	Φωσφορικό κάλιο	K_3PO_4
Θειικό μαγνήσιο	MgSO_4	Φωσφορικό νάτριο	Na_3PO_4
Θειικό νάτριο	Na_2SO_4	Φωσφορικό αμμώνιο	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
Θειικός σίδηρος (III)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Χλωρικό νάτριο	NaClO_3
Θειούχο αμμώνιο	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Χλωριούχο αμμώνιο	NH_4Cl
Θειούχο νάτριο	Na_2S	Χλωριούχο ασβέστιο	CaCl_2

Νερό	H ₂ O	Χλωριούχο κάλιο	KCl
Νιτρικό αμμώνιο	NH ₄ NO ₃	Χλωριούχο μαγνήσιο	MgCl ₂
Νιτρικό κάλιο	KNO ₃	Χλωριούχο νάτριο	NaCl
Νιτρικό νάτριο	NaNO ₃	Χλωριούχο σίδηρος (III)	FeCl ₃
Νιτρώδες κάλιο	KNO ₂	Χλωριούχο χρώμιο (III)	CrCl ₃
Νιτρώδες νάτριο	NaNO ₂	Χλωριούχος χαλκός (II)	CuCl ₂
Όξινο θειώδες ασβέστιο	Ca(HSO ₃) ₂	Χλωριώδες νάτριο	NaClO ₂
Όξινο θειώδες νάτριο	NaHSO ₃		

Πίνακας Α: Επιλογή από τη λίστα υλικών που ανακτώνται από την άλμη.

Παράμετρος	Τιμή	Παράμετρος	Τιμή
pH	-	Οσμή	OU/m ³
Θερμοκρασία	mg/l	Αιθυλοβενζένιο	mg/l
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	S/m	Βενζένιο	mg/l
Διαλυμένο οξυγόνο	mg/l	Τολουένιο	mg/l
Θολότητα	NTU	Ξυλένιο	mg/l
COD	mg/l	Φωσφορικά	mg/l
BOD	mg/l	CN⁻	mg/l
TDS	mg/l	CNS⁻	mg/l
TSS	mg/l	Φθοριούχες φαινόλες	mg/l
TVS	mg/l	Αλκαλικότητα	mg/l
VSS	mg/l	Πρωτεΐνες	mg/l
TS	mg/l	Οξύτητα	mg/l
SS	mg/l	Cd	mg/l
TKN	mg/l	Ni	mg/l
TN	mg/l	Hg	mg/l

NH₄-N	mg/l	Pb	mg/l
Οργανικό άζωτο	mg/l	Ενώσεις αρσενικού (As)	mg/l
ΑΟΧ	mg/l	VOCs	mg/l
Επιφανειοδραστικές ουσίες	mg/l	V	mg/l
Λίπη και γράσο	mg/l	DM	mg/l
TOC	mg/l	Χρώμα	-
TP	mg/l	THC	mg/l
TPH	mg/l	Se	mg/l
Mn	mg/l	Cu	mg/l
Mg	mg/l	Zn	mg/l
Cd	mg/l		

Πίνακας Β: Παράμετροι που εξετάζονται και χρειάζεται να συμπληρωθούν στην πλατφόρμα για τα αλατούχα λύματα μαζί με τις αντίστοιχες ποσότητες τους.

Ομάδα	Τεχνολογίες επεξεργασίας
Ανόργανων αλάτων	Νανοδιήθηση
	Αντίστροφη ώσμωση
	Ηλεκτροδιάλυση διπολικής μεμβράνης
	Συστήματα προσρόφησης για την επιλεκτική ανάκτηση φωσφόρου
	Εξάτμιση χαμηλής θερμοκρασίας
	Εξάτμιση πολλαπλών βαθμίδων
	Επιλεκτική κρυσταλλοποίηση μαγνησίου

Πίνακας Γ 1: Επιλογή των τεχνολογιών που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάκτηση των χρήσιμων υλικών.

Οικονομικοί και περιβαλλοντικοί παράμετροι	Τιμή
CAPEX (Ευρώ)	Καταχώρηση τιμής ✓
OPEX (Ευρώ/έτος)	Καταχώρηση τιμής ✓

Πίνακας Γ 2: Καταχώρηση οικονομικών δεδομένων.

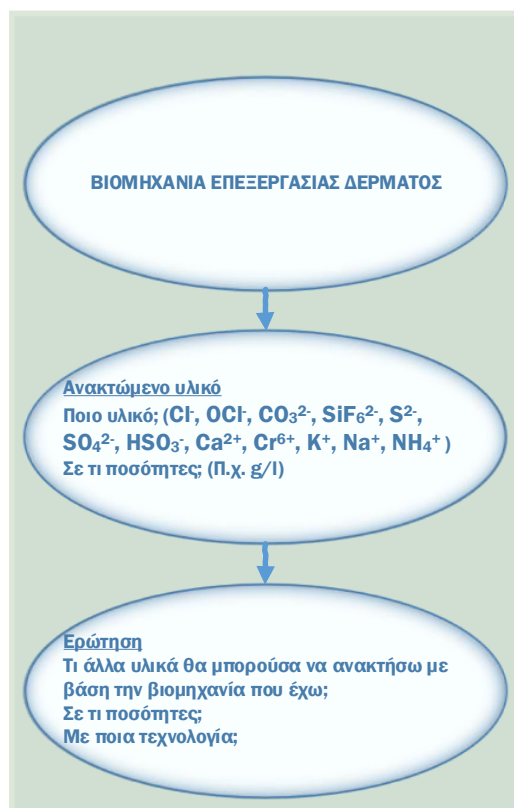
Δείκτες LCA	Μονάδα	Τιμή
(Όνομα)	-	Καταχώρηση τιμής
(Όνομα)	-	Καταχώρηση τιμής

Στον Πίνακα Γ1, οι χρήστες θα καταχωρούν ανάλογα με την ομάδα στην οποία ανήκουν (ανόργανων αλάτων ή νερού) την τεχνολογία που χρησιμοποίησαν για την ανάκτηση των χρήσιμων προϊόντων τους. Έπειτα, στον Πίνακα Γ2 θα καταχωρούν τις συνολικές κεφαλαιουχικές δαπάνες (CAPEX) των συγκεκριμένων τεχνολογιών και τα ετήσια λειτουργικά τους έξοδα (OPEX), ώστε να γίνεται μια οικονομική εκτίμηση της βιωσιμότητας της παραγωγής των συγκεκριμένων προϊόντων από άλλες εταιρίες. Ενώ στον Πίνακα Γ3, θα καταχωρούν τα περιβαλλοντικά τους δεδομένα, όπως είναι οι δείκτες LCA¹ με τις αντίστοιχες μονάδες και τιμές τους.

Επιπλέον, αφού καταχωρήσουν, οι χρήστες, τα υλικά που έχουν ανακτήσει θα επιλέγουν και την εκτιμώμενη παραγόμενη ποσότητα ανά μέρα.

Αυτό σημαίνει ότι το προφίλ της κάθε εταιρίας θα έχει συνοπτικά ένα προφίλ της μορφής:

¹ Οι δείκτες εκτίμησης κύκλου ζωής (Life Cycle Assessment, LCA), όπως παρουσιάζονται ορισμένοι από αυτούς στον Πίνακα Γ3, χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς του προϊόντος που ανακτάται ή και της διεργασίας που χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό για όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής του/της. Με τη βοήθεια των συγκεκριμένων δεικτών είναι δυνατή η εκτίμηση των επιπτώσεων των συγκεκριμένων ανακτώμενων υλικών τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον οι οποίες συνήθως δεν εξετάζονται με άλλες μεθόδους ή δεν λαμβάνονται υπόψιν και μέσω αυτών δίνεται η δυνατότητα λήψης καλύτερων αποφάσεων αφού συνδυαστούν και με άλλα οικονομικά κριτήρια, όπως είναι το κόστος και η λειτουργία τους.



Εικόνα 26: Συνολικό προφίλ της εγγεγραμμένης βιομηχανίας επεξεργασίας δέρματος.

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 27, η ενδιαφερόμενη βιομηχανία θα ενημερώνει την πλατφόρμα σχετικά με τα υλικά και τις ποσότητες που παράγει. Παράλληλα, θα είναι σε θέση να πληροφορηθεί για το αν θα έχει την δυνατότητα να ανακτήσει νέα υλικά, τα οποία θα είναι καταχωρημένα μέσα σε αυτήν ως βάση δεδομένων για την κάθε βιομηχανία, σε τι ποσότητες και με ποιες τεχνολογίες (νανοδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση κ.α.), όπως παρουσιάστηκαν προηγουμένως.

Δείκτες χαρακτηρισμού λυμάτων

Οι δείκτες που αναφέρθηκαν στο 1^ο κεφάλαιο λειτουργούν συμπληρωματικά με την πλατφόρμα αφού όπως θα αναλυθεί στην συνέχεια χρησιμοποιούνται για τον εντοπισμό των ρυπαντών που εμπεριέχονται στα παραγόμενα λύματα. Κάθε μια παράμετρος εξετάζει την ποιότητα των απορριπτόμενων υγρών αποβλήτων και είναι σημαντική για την λειτουργία της πλατφόρμας. Ειδικότερα (Omer, 2019),

1. Το pH είναι δείκτης της οξύτητας ή της αλκαλικότητας. Αυτό σημαίνει ότι το εξεταζόμενο δείγμα είναι πλούσιο σε κάποιο είδος ιόντων H⁺ ή OH⁻ ανάλογα.
2. Η αλκαλικότητα αποτελεί το μέτρο της ρυθμιστικής ικανότητας των υγρών αποβλήτων. Οφείλεται στην παρουσία ιόντων (OH⁻), (CO₃²⁻) και (HCO₃⁻) που είναι

ικανά να εξουδετερώσουν ορισμένη ποσότητα όξινου διαλύματος. Η συγκεκριμένη παράμετρος δεν μετράει συστατικά όπως είναι τα χλωριούχα, τα θειικά και τα νιτρικά ιόντα (ΔΟΥΝΔΟΥΛΑΚΗΣ , 2015) και συστατικά όπως είναι τα οργανικά ενδεχομένως να επηρεάσουν την τιμή της.

3. Το COD είναι έμμεσος δείκτης προσδιορισμού των οργανικών ουσιών του δείγματος είτε πρόκειται για βιοαποικοδομήσιμες είτε για μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις. Εξετάζει το οξυγόνο που χρειάζεται για την πλήρη διάσπαση του οργανικού φορτίου που περιέχεται στα λύματα.
4. Το BOD εξετάζει έμμεσα την περιεχόμενη οργανική ύλη του δείγματος. Πολλές φορές για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται και ο δείκτης BOD₅.
5. Η αλκαλικότητα χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό της χημικής ρύπανσης. Προκαλείται συνήθως από ιόντα OH⁻, HCO³⁻, CO₃²⁻ ή μείγμα τους και είναι σημαντική για την διατήρηση του pH των υδάτινων οικοσυστημάτων.
6. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρακολουθεί την ιοντική κινητικότητα ή προσδιορίζει την ποσότητα του TDS. Δείχνει πόσο καθαρό από τα άλατα είναι το εξεταζόμενο νερό.
7. Το διαλυμένο οξυγόνο (DO) χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της ποιότητας του νερού. Η μεγάλη τιμή που προσεγγίζει την τιμή κορεσμού δείχνει ότι τα εξεταζόμενα νερά είναι καθαρά, διαφορετικά εάν η τιμή του είναι χαμηλή υπάρχει ρύπανση που οφείλεται σε βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ενώσεις. Η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου λόγω στην ανάμειξη του εξεταζόμενου ρεύματος με ρεύμα εκροής που είναι πλούσιο σε BOD οδηγεί στην καταστροφή της ικανότητας αυτοκαθαρισμού του.
8. Η θολότητα ή θολερότητα οφείλεται σε σωματίδια, αιωρούμενα στερεά, μικροοργανισμούς, οργανικά συστατικά κ.α. των οποίων το μέγεθος βρίσκεται από την κολλοειδή μέχρι τη χοντρή διασπορά. Αυτά τα συστατικά, εμποδίζουν τη διάδοση του φωτός εντός του εξεταζόμενου υγρού ρεύματος. Η μέτρηση που λαμβάνεται δεν είναι ποσοτική και καθορίζεται από το μέγεθος και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των περιεχόμενων συστατικών. Πολλές φορές, για την διαύγεια του εξεταζόμενου δείγματος χρησιμοποιούνται τεχνικές όπως είναι η κροκίδωση, η διήθηση, η φυγοκέντριση και η καθίζηση. (ΒΛΥΣΙΔΗΣ , 2007)
9. Η αλατότητα δείχνει τη συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων στο νερό. Μετράται συνήθως είτε μέσω της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) είτε μέσω των ολικών

διαλυμένων στερεών (TDS) και δείχνει τη μείωση της διαθεσιμότητας του νερού στην εξεταζόμενη ροή (Παρανυχιανάκης, et al., 2009) (Μαγγανάς, 2019).

10. Τα ολικά στερεά (TS) είναι οι ουσίες (οργανικές και ανόργανες) που παραμένουν μετά την εξάτμιση του νερού στους 105°C. Χωρίζονται σε δυο κατηγορίες: α. τα αιωρούμενα (SS) και β. τα διαλυμένα στερεά (DS). Κάθε μια από αυτές τις κατηγορίες διακρίνεται σε πτητικά στερεά (VS) και σταθερά στερεά (FS). Τα πτητικά είναι αυτά που αεριοποιούνται σε θερμοκρασία 550°C και περιλαμβάνουν κυρίως τα οργανικά στερεά, ενώ τα σταθερά στερεά είναι το υπόλειμμα της καύσης και περιλαμβάνουν τα ανόργανα στερεά.
11. Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) είναι άμεσος δείκτης προσδιορισμού της συγκέντρωσης του συνολικού οργανικού άνθρακα που περιέχεται στα απόβλητα. Δίνει πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα και την ρύπανση των υδάτων παρουσία των οργανικών ενώσεων και η διαφορά του από τον δείκτη BOD₅ είναι η ικανότητα προσδιορισμού ενώσεων που δεν ανοικοδομούνται βιολογικά εύκολα.
12. Οι μορφές με τις οποίες το άζωτο (N) βρίσκεται στα υγρά απόβλητα είναι τρεις: α. ως οργανικό που προέρχεται από τις πρωτεΐνες, τα αμινοξέα και την ουρία, β. ως αμμωνιακό με την μορφή των αλάτων NH₄⁺ και NH₃ και γ. ως προϊόν οξείδωσης με την μορφή NO₂⁻ και NO₃⁻.
13. Ο δείκτης TKN χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του οργανικά δεσμευμένου N και του αμμωνιακού αζώτου (NH₄-N).
14. Ο δείκτης του ολικού αζώτου (TN) μετράει συνολικά το οργανικά δεσμευμένο άζωτο, το αμμωνιακό άζωτο (NH₄-N), τα νιτρώδη (NO₂-N) και τα νιτρικά (NO₃-N) που περιέχονται στα απόβλητα.
15. Τα προσροφήσιμα οργανικά αλογονίδια (AOX) είναι δείκτης που παρουσιάζει το συνολικό οργανικό άθροισμα των οργανικών ενώσεων που περιέχουν αλογονίδια (χλώριο, βρώμιο και ιώδιο) όχι όμως φθόριο και τα οποία είναι προσροφημένα στον ενεργό άνθρακα. Αυτό συμβαίνει, γιατί οι συγκεκριμένες ενώσεις με τα αλογονίδια σε όσο πιο υψηλές συγκεντρώσεις βρίσκονται τόσο πιο τοξικές είναι για το περιβάλλον στο οποίο απορρίπτονται.
16. Το χρώμα (color) στα υγρά απόβλητα οφείλεται στην παρουσία μεταλλικών αλάτων, οργανικών ενώσεων και άλλων διαλυτών κολλοειδών στερεών. Τα συστατικά αυτά δημιουργούν θολότητα στο υδάτινο διάλυμα εμποδίζοντας, έτσι, τη διέλευση του φωτός μέσα από αυτά και την ανάπτυξη των αυτότροφων οργανισμών. Ένας τρόπος καθαρισμού τους είναι με την τεχνολογία της διήθησης.

Επιπλέον, το χρώμα των αποβλήτων δείχνει την προέλευση και την ηλικία του αποβλήτου.

17. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες ή γαλακτοματοποιητές χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό ουσιών όπως είναι τα απορρυπαντικά και οι συνθετικοί ζεόλιθοι (ΚΑΛΛΕΡΓΗΣ, 2002). Στα απορρυπαντικά οι ουσίες που συγκαταλέγονται περιλαμβάνουν τα σαπούνια όπως είναι το TPS, LAS κ.α.. Η παρουσία τους στα απόβλητα μειώνει την δυνατότητα της ικανοποιητικής επεξεργασίας των αποβλήτων καθώς αυξάνουν την διασπορά των αιωρούμενων συστατικών και μειώνουν την καθίζηση τους. Όσον αφορά τους συνθετικούς ζεόλιθους, σε αυτούς συγκαταλέγονται τα αργιλοπυριτικά άλατα των αλκαλικών γαιών. Η ρύπανση που προκαλούν κατά την διάλυση τους στα υδάτινα συστήματα είναι μηδαμινή και περιλαμβάνει ένα άμορφο, υδατικά αδιάλυτο φωσφορο-αργιλο-πυριτικό ασβέστιο.
18. Η οσμή χρησιμοποιείται ως παράμετρο προσδιορισμού των υγρών αποβλήτων. Η δυσάρεστη μυρωδιά, σε αυτές τις περιπτώσεις στα απόβλητα, οφείλεται στην μετατροπή των θεικών σε υδρόθειο, όπως επίσης και σε ορισμένες οργανικές ουσίες μεταξύ των οποίων είναι οι φαινόλες, οι χλωροφαινόλες, οι μερκαπτάνες, οι αμίνες, η αμμωνία κ.α..

3.3.2 Χρήστης ανακτηθέντων προϊόντων

Στην κατηγορία των ενδιαφερόμενων χρηστών ανάκτησης υλικών, ανήκουν οι εταιρίες-βιομηχανίες, δήμοι ή και ιδιώτες (αγρότες, γεωργοί) οι οποίοι θέλουν να χρησιμοποιήσουν τα υλικά που ανακτώνται από τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών. Για το σκοπό αυτό, κατά την είσοδο του στην πλατφόρμα, ο χρήστης θα χρειάζεται να επιλέξει ένα ή περισσότερα υλικά που χρειάζεται από τον Πίνακα Α. Στην συνέχεια, θα ερωτηθεί πόσες φορές θα θελήσει να χρησιμοποιήσει το συγκεκριμένο υλικό (Πίνακας 26). Αν το χρησιμοποιήσει μόνο μια φορά τότε θα χρειαστεί να συμπληρώσει τον πίνακα με την απαιτούμενη χρήση (κωδικοί NACE) (Πίνακας 27), αν το χρησιμοποιήσει περισσότερο από μια φορές θα ερωτηθεί αν έχει τις ίδιες ποιοτικές παραμέτρους σε όλες τις διεργασίες που χρησιμοποιείται. Αν η απάντηση είναι καταφατική τότε θα χρειαστεί να συμπληρώσει τον πίνακα με την απαιτούμενη χρήση (Πίνακας 27) χρησιμοποιώντας τους κώδικες NACE, αν η απάντηση είναι αρνητική

τότε θα χρειαστεί να συμπληρώσει τις διαφορετικές παραμέτρους που απαιτούνται κάθε φορά σε κάθε διεργασία για το ίδιο υλικό όσες φορές κι αν χρειαστεί.

Επιθυμητό υλικό	Αριθμός χρήσεων υλικού
Νερό	2
NaCl	1
Na ₃ PO ₄	1

Πίνακας 26: Αριθμός επιθυμητών χρήσεων των επιλεγμένων ανακτηθέντων υλικών.

Υλικό	Χρήσεις νερού	Κωδικός NACE
Νερό 1	Νερό ψύξης	Επιλογή κωδικού
Νερό 2	Νερό άρδευσης	Επιλογή κωδικού
NaCl	-	Επιλογή κωδικού
Na ₃ PO ₄	-	Επιλογή κωδικού

Πίνακας 27: Προσδιορισμός της χρήσης των επιλεγμένων ανακτηθέντων υλικών.²

Στην συνέχεια, θα καλείται να καταχωρήσει τις μηνιαίες ποσότητες που θα χρειάζεται από τα συγκεκριμένα υλικά, ώστε να βρεθούν κατόπιν μέσα από την πλατφόρμα οι εταιρείες που θα μπορούν να προμηθεύσουν τον χρήστη με το/α συγκεκριμένο/α προϊόν/ντα και τις δεδομένες ποιοτικές προδιαγραφές.

Η διαδικασία επιλογής της βιομηχανίας προμήθειας του ενδιαφερόμενου χρήστη με το/τα επιθυμητό/ά υλικό/α θα γίνεται με **δυο τρόπους**:

1. Στην **πρώτη περίπτωση**, όπου η ζητούμενη ποσότητα του άλατος θα είναι μικρότερη ή ίση της προσφερόμενης από τις βιομηχανίες παραγωγής, θα παρουσιάζονται στον ενδιαφερόμενο χρήστη-αγοραστή οι βιομηχανίες που θα παράγουν τα επιλεγμένα προϊόντα με βάση την απόσταση τους από αυτούς (οι πιο κοντινές θα εμφανίζονται πρώτες στη σειρά επιλογής).
2. Στη **δεύτερη περίπτωση** (για τα άλατα), θα υπάρχει σχεδιασμένος: α. αλγόριθμος των ποιοτικών χαρακτηριστικών των επιθυμητών ανακτηθέντων

² Οι κωδικοί NACE διευκολύνουν τον εντοπισμό της πηγής προέλευσης και των χρήσεων των ανακτηθέντων υλικών. Στον Πίνακα 27 μπορούν να προστεθούν περισσότεροι από ένα είδος κωδικού για ένα συγκεκριμένο άλας (όπως για παράδειγμα: SU2, SU4, PC4, PC5, AC3 κ.α. για το χλωριούχο νάτριο (NaCl)).

υλικών και β. αλγόριθμος της απόστασης. Έτσι, κατά την διαδικασία εύρεσης πωλητή θα παρουσιάζονται δυο πίνακες:

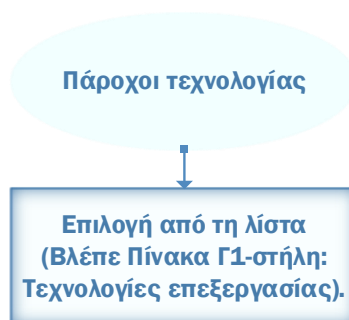
- Ο πρώτος θα περιέχει τους τελικούς χρήστες στους οποίους η ποσότητα καλύπτεται και η σειρά επιλογής τους δίνεται με βάση την αντιστοίχιση της ποιότητας (οι πιο κοντά στις απαιτούμενες ποιοτικές προδιαγραφές των ενδιαφερόμενων χρηστών-αγοραστών θα εμφανίζονται πρώτες στην σειρά επιλογής).
- Ο δεύτερος θα περιέχει τις ίδιες πληροφορίες με τον πρώτο μόνο που η σειρά επιλογής θα δίνεται πρώτα με βάση τα ποιοτικά χαρακτηριστικά και έπειτα με βάση τις ανάγκες κάλυψης της απαιτούμενης ποσότητας.

Τέλος, κατά την διαδικασία τελικής επιλογής της εταιρίας θα δίνεται στον χρήστη η δυνατότητα χρήσης φίλτρων και η δημιουργία ομάδων ποιότητας. Οι ομάδες ποιότητας θα αναφέρονται για παράδειγμα στην ομοιότητα των προσφερόμενων υλικών κατά ένα συγκεκριμένο εύρος ποσοστών με τα επιθυμητά ανακτώμενα υλικά. Έτσι, θα μπορούν να δημιουργήσουν την ομάδα Α με ποσοστό ομοιότητας 95-100%, την ομάδα Β με ποσοστό ομοιότητα 90-95% κ.α. και αντίστοιχα θα εμφανίζονται σε κάθε ομάδα πρώτα οι πιο κοντινοί προμηθευτές.

Όσον αφορά το νερό, θα γίνεται ένα προς ένα η αντιστοίχιση των στοιχείων επιλογής. Σε αυτήν την περίπτωση, το ποσοστό του ταιριάσματος θα δίνεται με βάση τον αριθμό των παραμέτρων που θα θέτει ο τελικός χρήστης και η υπόλοιπη φιλοσοφία της επιλογής που θα ακολουθηθεί θα είναι όπως και στην περίπτωση των αλάτων η ίδια.

3.3.3 Πάροχος τεχνολογιών

Οι πάροχοι τεχνολογίας θα προσφέρουν την τεχνολογία στους ενδιαφερόμενους με την οποία θα γίνεται η ανάκτηση των χρήσιμων συστατικών από τα υγρά απόβλητα. Τέτοιες τεχνολογίες που θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα πλατφόρμα περιγράφονται στο κεφάλαιο 2 και αναφέρονται και στον Πίνακα Γ1 του παρόντος κεφαλαίου.



Σχήμα 11: Πληροφορίες συμπλήρωσης στο προφίλ των πάροχων τεχνολογίας για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων από τα λύματα.

3.4 Γενικές πληροφορίες δόμησης και λειτουργίας της πλατφόρμας

Η πλατφόρμα θα λειτουργεί με την βοήθεια ενός ειδικά σχεδιασμένου αλγορίθμου που θα έχει κατασκευαστεί για την ανάκτηση των χρήσιμων υλικών από τα υγρά απόβλητα. Περισσότερες λεπτομέρειες που θα σχετίζονται με τη λειτουργία της θα δοθούν στην επόμενη υποενότητα. Όσον αφορά την λειτουργία της, αυτή θα στηρίζεται σε ειδικές βιβλιοθήκες και σε στατιστικά στοιχεία που θα τη βοηθήσουν να δώσει τις σωστές και απαραίτητες κάθε φορά πληροφορίες στους ενδιαφερόμενους χρήστες. Τέτοιες βιβλιοθήκες θα οργανώνονται με βάση τις χρήσεις των αλάτων και τις συνθέσεις/περιεχόμενους ρυπαντές στις άλμες. Οπότε οι βιβλιοθήκες θα χωρίζονται στις εξής δυο κατηγορίες:

- A. Τις **διαφορετικές χρήσεις των αλάτων**, στις οποίες οι χρήσεις θα ορίζονται από τις προσεγγίσεις των χρηστών. Η επιλογή εδώ θα βασίζεται στο είδος χρήσης των ανακτώμενων αλάτων από την ΕΕ και θα υπάρχουν πολλές επιλογές, όπως είναι:
 - Χρήσεις συστατικών με βάση το όνομα τους.(Πίνακας Α)
 - Συστατικά που χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές με βάση τους κωδικούς NACE. (τμήμα τελικής χρήσης → επιλογή από Πίνακα 27 – κωδικοί NACE), (κατηγορία προϊόντων → επιλογή από Πίνακα 27 – κωδικοί NACE) κ.α..
- B. Τις **συνθέσεις/περιεχόμενους ρυπαντές που βρίσκονται στα ρεύματα της άλμης**, στα οποία οι επιλογές των ενδιαφερόμενων χρηστών γίνονται με βάση τη χρήση διαφορετικών κωδικών NACE, οπότε μπορεί να είναι:
 - Εύρεση της διεργασίας που παράγει ένα συγκεκριμένο άλας στις αλατούχες υγρές εκροές της. (επιλογή υλικού από Πίνακα Α)

- Επιλογή των ρύπων που δεν επιθυμούν οι ενδιαφερόμενοι να υπάρχουν στα αλατούχα απόβλητα τους και εύρεση των διεργασιών που τα παράγουν.
- Επιλογή των ενώσεων που επιθυμούν οι ενδιαφερόμενοι να περιέχονται στις άλμες τους και εύρεση των δραστηριοτήτων που τις παράγουν.

Όσον αφορά τα στατιστικά δεδομένα, θα εντοπίζονται τα στατιστικά που αφορούν τις τεχνικές προδιαγραφές που ορίζονται κάθε φορά από τους τελικούς χρήστες-ενδιαφερόμενους, για κάθε συστατικό (του Πίνακα Α) που χρησιμοποιείται για μια συγκεκριμένη χρήση. Έτσι, θα χρειάζεται να συμπληρωθεί από τους ενδιαφερόμενους ο παρακάτω πίνακας με τις παραμέτρους κλειδιά, οι οποίες θα έχουν οριστεί σύμφωνα με τους κωδικούς NACE.

Καθορισμός της χρήσης των επιλεγμένων συστατικών του Πίνακα Α σύμφωνα με τις ακόλουθες παραμέτρους κλειδιά (κώδικες NACE).

Επιλογή από λίστα Επιλογή από λίστα Επιλογή από λίστα Επιλογή από λίστα
 SU ▼ PC ▼ AC ▼ TF ▼

Πίνακας 28: Επιλογή χρήσεως των συγκεκριμένων ανακτηθέντων συστατικών (του Πίνακα Α) από τη λίστα NACE³.

Οπότε η αρχική σελίδα του κάθε χρήστη μετά από όλες τις επιλογές θα εμφανίζει τα προφίλ των χρηστών που θα ταιριάζουν με τα συστατικά που έχει προδιαγράψει, αφού θα έχει λάβει υπόψιν τις αποστάσεις και τα δεδομένα από τις βιβλιοθήκες. Θα εμφανίζει, επιπλέον, την τελευταία εγγραφή που έγινε στην πλατφόρμα, τους γείτονες (τα προϊόντα που παράγουν ή ζητούν με τις αντίστοιχες προδιαγραφές τους) και άλλους χρήστες που έχουν επιλέξει παρόμοιους κωδικούς NACE.

Μέσα από την πλατφόρμα, επιπλέον, θα παρέχονται και υπηρεσίες. Τέτοιες υπηρεσίες θα αφορούν:

- I. Τους παραγωγούς των αλάτων ώστε:
 - Να δίνουν μια ξεκάθαρη εικόνα για τα είδη αλάτων/οξέων/βάσεων ή συστατικών που μπορούν να παράγουν οι ενδιαφερόμενοι (με τη βοήθεια του αλγορίθμου).
 - Να δίνουν πληροφορίες σχετικά με τα παραγόμενα συστατικά (άλατα/οξέα/βάσεις), όπως είναι για παράδειγμα οι εφαρμογές τους κ.α..

³ Είναι δυνατή η επιλογή περισσότερων του ενός κωδικών NACE σε κάθε συστατικό.

- Να κάνουν μια αντιστοίχιση των υλικών που θα μπορούσαν πιθανώς να ανακτήσουν με τους τελικούς χρήστες που χρησιμοποιούν τα συγκεκριμένα υλικά στις διεργασίες τους (κάτι το οποίο είναι εφικτό να γίνει με την βοήθεια βάσεως δεδομένων που δημιουργήθηκε από τους εγγεγραμμένους τελικούς χρήστες και από βάση δεδομένων που περιέχει γενικές και βιβλιογραφικές πληροφορίες σχετικές με τα άλατα/βάσεις/οξέα που χρησιμοποιούνται). Φυσικά για να γίνει αυτό θα συνυπολογίζεται και η απόσταση μεταξύ των παραγωγών και των τελικών προτεινόμενων χρηστών, ώστε να διευκολύνεται η μεταφορά και να μειώνεται το κόστος μεταβίβασης των ανακτηθέντων υλικών.
- Να παρέχουν εκ των προτέρων πληροφορίες σχετικές με τις τεχνικές προδιαγραφές των υλικών που πρόκειται να ανακτηθούν.
- Να παρέχουν πληροφορίες επικοινωνίας με τους πάροχους των τεχνολογιών.

II. Τους τελικούς χρήστες ώστε:

- Να δείξουν τους παραγωγούς λυμάτων στους οποίους περιέχονται τα επιθυμητά συστατικά (άλατα/οξέα/βάσεις).
- Να κατευθύνουν την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και την ανάκτηση των υλικών με σκοπό τον συμβιβασμό των προδιαγραφών των ανακτώμενων υλικών με τις τεχνικές προδιαγραφές που απαιτούνται κάθε φορά.

3.4.1 Λειτουργία αλγορίθμου πλατφόρμας

Ο αλγόριθμος που θα χρησιμοποιηθεί στην πλατφόρμα για το σκοπό αυτό απαιτεί την συμπλήρωση των παρακάτω πινάκων, ώστε να συγκεντρώσει τις απαραίτητες πληροφορίες για την λειτουργία της.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 29, οι βιομηχανίες καλούνται να συμπληρώσουν τα αναγραφόμενα σε αυτόν χαρακτηριστικά ποιότητας εκροής τους. Στην συνέχεια, θα υπάρχουν ήδη στην πλατφόρμα καταχωρημένα τα παραγόμενα άλατα, με τις αντίστοιχες αναλογίες ιόντων τους σε moles και τα αντίστοιχα εύρη τιμών τους στην αγορά σε Ευρώ/tn, όπως παρουσιάζονται ενδεικτικά για κάποια άλατα του Πίνακα Α στον Πίνακα 30.

Χαρακτηριστικά ποιότητας	Μονάδες	Χαρακτηριστικά ποιότητας	Μονάδες
-----------------------------	---------	-----------------------------	---------

Ροή	m ³ /d	HSO ₄ ⁻	mg/l
pH	-	SO ₄ ²⁻	mg/l
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	NTU	S ₂ O ₃ ²⁻	mg/l
Na ⁺	mg/l	HCO ₃ ⁻	mg/l
K ⁺	mg/l	CO ₃ ²⁻	mg/l
NH ₄ ⁺	mg/l	O ²⁻	mg/l
Ca ²⁺	mg/l	OH ⁻	mg/l
Mg ²⁺	mg/l	F ⁻	mg/l
Fe ³⁺	mg/l	NO ₂ ⁻	mg/l
Cl ⁻	mg/l	NO ₃ ⁻	mg/l
ClO ⁻	mg/l	PO ₄ ³⁻	mg/l
ClO ₂ ⁻	mg/l	H ₂ PO ₄ ⁻	mg/l
ClO ₃ ⁻	mg/l	SiF ₆ ²⁻	mg/l
S ²⁻	mg/l	SiO ₃ ²⁻	mg/l
HSO ₃ ⁻	mg/l	Cr ³⁻	mg/l

Πίνακας 29: Καταχώρηση δεδομένων ποιότητας του ρεύματος υγρών αποβλήτων (από τις βιομηχανίες)⁴.

Προϋπάρχοντα δεδομένα στην πλατφόρμα	Αναλογία ιόντων (σε Moles)	Εύρος τιμών στην αγορά για τα άλατα
NaCl	1+1	... Ευρώ/tn
KCl	1+1	... Ευρώ/tn
CaCl ₂	1+2	... Ευρώ/tn
MgCl ₂	1+2	... Ευρώ/tn
FeCl ₃	1+3	... Ευρώ/tn
CrCl ₃	1+3	... Ευρώ/tn
Na ₂ SO ₄	2+1	... Ευρώ/tn
K ₂ SO ₄	2+1	... Ευρώ/tn

Πίνακας 30: Χαρακτηριστικά ορισμένων αλάτων (από τον Πίνακα Α) που θα χρησιμοποιηθούν για την λειτουργία του αλγορίθμου.

⁴ Η καταχώρηση των ρευμάτων θα αφορά είτε τα επεξεργασμένα είτε τα μη επεξεργασμένα ρεύματα που παράγει η κάθε βιομηχανία. Αυτό σχετίζεται με την ικανότητα της κάθε βιομηχανίας να επεξεργάζεται τα ίδια της τα απόβλητα μόνης της είτε να τα παρέχει σε τρίτους λόγω της αδυναμίας της για περαιτέρω επεξεργασία τους.

Μοριακό βάρος	Τιμή (g/mole)
Na	22,990
K	39,098
Ca	40,078
Cl	35,453
Mg	24,305
Fe	55,845
Cr	51,996
SO ₄	96,061

Πίνακας 31: Μοριακά βάρη σε g/mole των ιόντων των ενώσεων, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για τους υπολογισμούς του αλγορίθμου.

Οι υπολογισμοί θα γίνονται με την βοήθεια των Μοριακών Βαρών των ιόντων, όπως παρουσιάζονται τα αντίστοιχα ιόντα του Πίνακα 29, στον Πίνακα 31. Έτσι, θα προκύπτουν:

- Τα άλατα και οι ποσότητες αυτών που μπορούν να ανακτηθούν θεωρητικά.
- Θα προτείνεται για κάθε βιομηχανία η ανάκτηση των πιο ενδιαφέρων αλάτων με βάση την τιμή και την παραγόμενη ποσότητα τους. Αυτό σημαίνει για παράδειγμα ότι, η πλατφόρμα προτείνει την ανάκτηση των εξής αλάτων στις εξής ποσότητες:
 - Na₂SO₄ → 150 kg/day
 - MgCl₂ → 100 kg/day
 - ή
 - Na Cl → 100 kg/day
 - Mg (OH)₂ → 25 kg/day

Οι ποσότητες που θα μπορούσαν να ανακτηθούν εξαρτώνται από τις μεθόδους επεξεργασίας που θα εφαρμοστούν στην εκροή των λυμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4.1 Σύνοψη – Συμπεράσματα

Μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις που οφείλουμε να αντιμετωπίσουμε είναι η διαχείριση των αποβλήτων και η ανάκτηση νερού και πολύτιμων συστατικών που εμπεριέχονται σε αυτά με ορθό περιβαλλοντικά και βιώσιμο οικονομικά τρόπο. Η παρούσα εργασία εξετάζει μία συγκεκριμένη κατηγορία βιομηχανικών λυμάτων υψηλής συγκέντρωσης σε άλατα, τις άλμες.

Στην εργασία αυτή αρχικά μελετήθηκε η σύσταση των άλμεων αυτών ανάλογα με το βιομηχανικό κλάδο από τον οποίο προέρχονται προκειμένου να διαπιστωθεί ποια άλατα μπορούν να ανακτηθούν αλλά και ποιες από τις υπάρχουσες τεχνολογίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Στη συνέχεια, παρουσιάστηκαν τέσσερα επιτυχημένα παραδείγματα βιομηχανιών που παράγουν αλατούχα λύματα από τα οποία μπορούν να ανακτηθούν χρήσιμα συστατικά (NaCl, νερό, γύψος κ.α.). Μέσω των συγκεκριμένων παραδειγμάτων αποδείχθηκε ότι είναι δυνατή η ανάκτηση χρήσιμων συστατικών με οικονομικό και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η αγορά στην οποία μπορούν να διοχετευτούν τα ανακτώμενα υλικά και διαπιστώθηκε ότι υπάρχει ένα κενό επικοινωνίας μεταξύ των βιομηχανιών που παράγουν άλμες/άλατα-νερό και τους τελικούς χρήστες των αλάτων/νερού. Για το λόγο αυτό, επιδιώχθηκε να δημιουργηθεί ένα δίκτυο επικοινωνίας μεταξύ των ενδιαφερόμενων παραγωγών άλμης και των χρηστών των χρήσιμων προϊόντων της.

Ένας από τους πιο σύγχρονους και απλούς τρόπους επικοινωνίας των παραγωγών και των χρηστών είναι μέσω μιας διαδικτυακής πλατφόρμας επικοινωνίας. Αυτός είναι και ο τρόπος επικοινωνίας ο οποίος επελέγει να χρησιμοποιηθεί και για το συγκεκριμένο δίκτυο. Ο σχεδιασμός της πλατφόρμας αυτής αποτέλεσε τον κύριο στόχο αυτής της εργασίας και στηρίχθηκε στην υιοθέτηση των στόχων της κυκλικής οικονομίας και της βιώσιμης ανάπτυξης προωθώντας τη βιομηχανική συμβίωση στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Η πλατφόρμα έχει ως στόχο να μπορούν να συνδεθούν και να επικοινωνήσουν μεταξύ τους οι παραγωγοί άλμης, οι τελικοί χρήστες αλάτων και νερού, οι πάροχοι τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αυτών των λυμάτων και την ανάκτηση αλάτων-νερού από αυτά και οι πάροχοι απορριπτόμενης ενέργειας.

Ειδικότερα, η πλατφόρμα σχεδιάστηκε για να:

- ✓ **Συνδέει** τους εμπλεκόμενους-ενδιαφερόμενους χρήστες. Η σύνδεση γίνεται μέσω των παρακάτω κριτηρίων:
 1. Ποσότητας υλικών
 2. Ποιότητας των ανακτώμενων υλικών
 3. Απόστασης μεταξύ των χρηστών
- ✓ Επιτρέπει την **αναζήτηση** παραγωγών άλμης, χρηστών αλάτων-νερού δίνοντας μια γενική εικόνα σε όλους τους ενδιαφερόμενους για το πως διαμορφώνεται η αγορά και τι επικρατεί σε αυτήν.
- ✓ Παρέχει **συμβουλές** για τα υλικά και τις ποσότητες που είναι δυνατόν να ανακτήσει η κάθε βιομηχανία από τις εκροές της.
- ✓ **Συνδέει** τους ενδιαφερόμενους χρήστες με πάροχους τεχνολογίας, δίνοντας πληροφορίες σχετικά με:
 - το είδος του εξοπλισμού
 - την δυναμικότητα του
 - τα συστατικά που μπορούν να ανακτήθουν
 - την ποιότητα που πρέπει να έχουν οι εκροές για την προστασία του και τη βέλτιστη δυνατή λειτουργία του εξοπλισμού (όρια TDS, pH κ.α.)

Συνέχεια της εργασίας αυτής θα αποτελέσει η χρήση των κατάλληλων προγραμμάτων-αλγορίθμων προκειμένου να ανέβει στο διαδίκτυο με μία φιλική για τους χρήστες μορφή.

Βιβλιογραφία

- Gianluca Cusano, et al., 2017. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the main Non-Ferrous Metals Industries*, s.l.: EUR 28648.
- Kumar, P. S., Korving, L., Mark C.M. van Loosdrecht & Witkamp, . G.-J., 2019. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. In: *Water Research X*. s.l.:ELSEVIER.
- Kyriazi , M. et al., 2021. *D9.2 Report on Policy Review and Assessment / Suggestions for BREF Updates*.
- Richards, J. R., 2000. Chapter 4: Adsorption. Control of gaseous emissions (APTI Course 415 ed., pp. 4-1) Environmental Protection Agency.
- Stone, . E. H. F., 1972. Fume and Effluent Treatment Plant in the Non-Ferrous Metals Industry in Britain. *International Metallurgical Reviews*, 17(1), pp. 227-239.
- Yonar , T., 2020. A New Approach for Membrane Process Concentrate Management: Electrodialysis Bipolar Membrane Systems-A Short Communication. In: T. Y., ed. *Electrodialysis*. s.l.:IntechOpen.
- Μαγγανάς, Π., 2019. Διαχείριση και επαναχρησιμοποίηση υγρών αγροτικών αποβλήτων συσκευαστηρίου αγροτικών προϊόντων. Μελέτη περίπτωσης στην περιοχή της Μεσσηνίας.. [Ηλεκτρονικό]
Available at:
https://apothesis.eap.gr/bitstream/repo/44003/1/122903_%CE%9C%CE%91%CE%93%CE%93%CE%91%CE%9D%CE%91%CE%A3_%CE%A0%CE%91%CE%9D%CE%91%CE%93%CE%99%CE%A9%CE%A4%CE%97%CE%A3.pdf
- Abd El-Sayed, E., El-Sakhawy, . M. & El-Sakhawy, . M., 2020. Non-wood fibers as raw material for pulp and paper industry. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 35(2), pp. 215-230.
- Abdelrasoul, A., Doan , H. & Lohi , . A., 2013. Fouling in Membrane Filtration and Remediation Methods. In: Hironori Nakajima, ed. *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*. s.l.:IntechOpen.
- AEE INTEC, 2016. *Casting in metal industry*. [Online]
Available at: http://wiki.zero-emissions.at/index.php?title=Casting_in_metal_industry
- Ahmad, N. & Baddour, R. E., 2014. A review of sources, effects, disposal methods, and regulations of brine into marine environments. *Ocean & Coastal Management*, January, Volume 87, pp. 1-7.
- Alameddine, I. & M., E.-F., 2007. Brine discharge from desalination plants: a modeling approach to an optimized outfall design. *Desalination*, 214(1-3), pp. 241-260.
- Bachmann, Robert & Johnson, Anbu & Edyvean & Robert, 2014. Biotechnology in the petroleum industry: An overview. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Volume 86, p. 225–237.
- Badar, . S. & Farooqi, . I., 2012. Pulp and Paper Industry—Manufacturing Process, Wastewater Generation and Treatment. In: A. Malik & . E. Grohmann, eds. *Environmental*

Protection Strategies for Sustainable Development. Strategies for Sustainability. s.l.:Springer, Dordrecht.

Baker, . R. W., 2004. *Membrane Technology and Applications, 2nd Edition.* s.l.:WILEY.

Bisschops, I. & Spanjers, H., 2003. Literature review on textile wastewater characterisation. *Environmental Technology*, 24(11), pp. 1399-1411.

Bosnic, M., Buljan, J. & Daniels, R. P., 2000. *Pollutants in tannery effluents. Definitions and environmental impact. Limits for discharge into water bodies and sewers.* [Online] Available at: https://www.unido.org/sites/default/files/2009-05/Pollutants_in_tannery_effluents_0.pdf

Britz, T. J., Schalkwyk, C. v. & Hung, Y.-T., 2006. Treatment of Dairy Processing Wastewaters. In: L. Wang, Y. Hung, H. Lo & C. Yapijakis, eds. *Waste Treatment in the Food Processing Industry.* Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis.

Bustillo-Lecompte, C. F. & Mehrvar, M., 2015. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. *Journal of Environmental Management*, Volume 161, pp. 287-302.

Cabrera, M. N., 2017. Pulp Mill Wastewater: Characteristics and Treatment. In: *Biological Wastewater Treatment and Resource Recovery.* s.l.:IntechOpen.

Campbell, . J., n.d.. *Activities and Risks.* [online] Available at: <https://www.rempec.org/en/knowledge-centre/online-catalogue/5-oil-and-gas-life-cycle.pdf>

Cassano, A., Conidi, C., Ruby-Figueroa, R. & Castro-Muñoz, R., 2018. Nanofiltration and Tight Ultrafiltration Membranes for the Recovery of Polyphenols from Agro-Food By-Products. *Int J Mol Sci.*, 19(2).

Chen, G. et al., 2018. A review of salty waste stream management in the Australian dairy industry. *Journal of Environmental Management*, Volume 224, pp. 406-413.

Cipollina, A. et al., 2015. Reactive crystallisation process for magnesium recovery from concentrated brines. In: *Desalination and Water Treatment.* s.l.:Taylor & Francis, pp. 2377-2388.

Climate Policy Watcher, 2021. *Applications of bipolar membrane electrodialysis.* [Online] Available at: <https://www.climate-policy-watcher.org/reverse-osmosis/applications-of-bipolar-membrane-electrodialysis.html>

Czaplicka, N. & Konopacka-Łyskawa, D., 2019. Studies on the utilization of post-distillation liquid from Solvay process to carbon dioxide capture and storage. *SN Appl. Sci.*, 1(431).

Danoun, R., 2007. *Desalination Plants: Potential impacts of brine discharge on marine life.* [Online] Available at: <http://hdl.handle.net/2123/1897>

Dueñas, J. F., Alonso, J. R., Ferrer, A. S. & Rey, À. F., 2003. Characterisation of phosphorous forms in wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1-3), pp. 193-205.

- European Union, 2019. *ENEA Platform for Industrial Symbiosis*. [Online]
Available at: <https://circulareconomy.europa.eu/platform/en/dialogue/existing-eu-platforms/enea-platform-industrial-symbiosis>
[Accessed 2021].
- European Union, 2020. *Aquacare BioPhree® – Capturing phosphate through absorption*. [Online]
Available at: <https://www.balticwaterhub.net/innovation/aquacare-biophree>
- Geise, . G. M. et al., 2010. Water purification by membranes: The role of polymer science. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(15), pp. 1685-1718.
- Gulmohamed, M., Kumaraswamy, S., Dharmalingam, Y. & Gopalakrishnan, P., 2020. Feasibility studies on the treatment and reusability of RO brine generated in textile effluent treatment plant. *AIP Conference Proceedings*, Volume 2240.
- Hubbe, M. A. et al., 2016. Wastewater treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities. *BioRes*, 11(3), pp. 7953-8091.
- I. Bisschops & H. Spanjers, 2003. Literature review on textile wastewater characterisation. *Environmental Technology*, 24(11), pp. 1399-1411.
- IL&FS Environment, 2009. TECHNICAL EIA GUIDANCE MANUAL FOR LEATHER/SKIN/HIDE. PROCESSING INDUSTRY.
- INEX, 2014. *INEX ECO SYSTEM EXCHANGE*. [Online]
Available at: <https://www.inex-circular.com/eng/1/home>
[Accessed 2021].
- Irshad , A. et al., 2016. Treatment of Waste Water from Meat Industry. In: *Prashanthi M., Sundaram R. (eds) Integrated Waste Management in India. Environmental Science and Engineering*. s.l.:Springer, Cham.
- Jabbar, Madeha and Shaker & Khubab, 2016. Textile raw materials. *Physical Sciences Reviews*, 1(7).
- Kartick , K. S., Pintu , P. & Pratick, . S., 2019. 3 - Water consumption in textile processing and sustainable approaches for its conservation. In: Subramanian Senthilkannan Muthu, ed. *Water in Textiles and Fashion*. s.l.:Woodhead Publishing, pp. 41-59.
- KPMG, n.d. *Inorganic Chemicals MARKET & OPPORTUNITIES*. [Online]
Available at: https://www.ibef.org/download/Inorganic_Chemicals_170708.pdf
- Lefebvre, O. & Moletta, R., 2006. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. *Water Research*, 40(20), pp. 3671-3682.
- LENNTech, 2021. *Key issues in Seawater Desalination*. [Online]
Available at: https://www.lenntech.com/processes/desalination/general/desalination-key-issue.htm?gclid=Cj0KCQiApY6BBhCsARIsAOI_Gjb3OpSKIIsm_D3ZGQsQ0TP03BqrE35eNaq8Fc_ht1K5GWljSqxVQ_PlaAktoEALw_wcB
- Liao, Y. et al., 2018. Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications. *Progress in Polymer Science*, Volume 77, pp. 69-94.

Little, L. W., Lamb I11, J. C. & Horney , L. F., 1976. CHARACTERIZATION AND TREATMENT OF BRINE WASTEWATERS FROM THE CUCUMBER PICKLE INDUSTRY. *ESE*.

M. Linarić, M. Markić & L. Sipos, 2013. High salinity wastewater treatment. *Water Sci Technol*, 68(6), p. 1400–1405.

Madhav, S., Ahamad, A., Singh, P. & Mishra, P., 2018. *A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods*. s.l.:Spring .

Mani, S., Chowdhary, P. & Bharagava, R. N., 2019. Textile Wastewater Dyes: Toxicity Profile and Treatment Approaches. In: *Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management*. s.l.:Springer, Singapore.

Mantle, E., 1976. Waste Water in the Non-Ferrous Metals Industries. The Scope for Recycling. *Pure and Applied Chemistry*, Issue 45 , pp. 163 - 170.

Martínez-García, O. et al., 2007. Pickling brine treatment for possible recycling using high-pressure homogenization. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87(6), p. 1157–1163.

Mavukkandy, M. O. et al., 2019. Brine management in desalination industry: From waste to resources. *DESALINATION*.

Meneses, M., Pasqualino, . J. C., Céspedes-Sánchez, R. & Castells, F., 2010. Alternatives for Reducing the Environmental Impact of the Main Residue From a Desalination Plant. *Journal of Industrial Ecology*, 16 June, 14(3), pp. 512-527.

Mona , A. A.-F., 2018. Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article. *Ain Shams Engineering Journal*, 9(4), pp. 3077-3092.

Muthukkauppan, M. & Parthiban, P., 2018. A study on the physicochemical characteristics of tannery effluent collected from Chennai. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, March, 5(3).

Nannarone, . A., Claudia , T. & Sciubba, E., 2017. *Multi-Effect Distillation Desalination Process: Modeling and Simulation*. SAN DIEGO, CALIFORNIA, USA.

Obotey , E. E. & Rathilal, . S., 2020. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes (Basel)*, 10(5).

Omer, N. H., 2019. Water Quality Parameters. In: *Water Quality - Science, Assessments and Policy*. s.l.:IntechOpen.

Panagopoulos, A., Haralambous, K.-J. & Loizidou, M., 2019. Desalination brine disposal methods and treatment technologies - A review. *Science of The Total Environment*, 25 November, Τόμος 693.

Pramanik, B. K., Shu, L. & Jegatheesan, V., 2017. A review of the management and treatment of brine solutions. *Environmental Science: Water Research & Technology*, Τόμος 3, pp. 625-658.

Raha, A., Srivastava, A., Rao, I. & Majumdar, M., 2007. *Sea water desalination utilizing waste heat by low temperature evaporation*, s.l.: International Nuclear Information System (INIS).

- Raymond , A. Y., Robert Kundrot & David, . A. T., 2003. Pulp and Paper. In: A. M. Robert , ed. *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*. s.l.:Academic Press, pp. 249-265.
- Reda, A. H., 2016. Physico-chemical characterization of tannery effluent and its impact on the nearby river. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, June, 8(6), pp. 44-50.
- Roy Choudhury, S., 2018. Synthesis, Characterization and Structure-Property Relationships of Post-sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Membranes for Water Desalination.
- Roy, Y., Warsinger, D. M. & Lienhard, J. H., 2017. Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes: Diffusion, convection and electromigration. *Desalination*, Volume 420, pp. 241-257.
- SAMCO, 2018. *A Fundamental Guide to Industrial REVERSE OSMOSIS AND NANOFILTRATION MEMBRANE SYSTEMS*. [Online]
Available at:
<https://cdn2.hubspot.net/hubfs/2531874/ebooks/A%20Fundamental%20Guide%20to%20Reverse%20Osmosis%20and%20Nanofiltration%20Membrane%20Systems.pdf>
- Saxena, G., Chandra, R. & Bharagava, R. N., 2016. Environmental Pollution, Toxicity Profile and Treatment Approaches for Tannery Wastewater and Its Chemical Pollutants.. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, Volume 240.
- Serge Roudier, Luis Delgado Sancho & Rainer Remus, 2013. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU: Integrated Pollution Prevention and Control.
- Shen, S., 2015. *Thermodynamic Losses in Multi-effect Distillation Process*. [Online].
- Shenvi, S. S., Isloor, . A. M. & Ismail, . A., 2015. A review on RO membrane technology: Developments and challenges. Volume 368, pp. 10-26.
- Sithabisiwe, G., Lloyd, N. N., Nqobizitha, R. N. & Lindani, K. N., 2019. Membrane technology in tannery wastewater management: A review. *Zimbabwe Journal of Science & Technology*, Volume 14, pp. 57-72.
- Sivaram, N. & Barik, D., 2019. Toxic Waste From Leather Industries. Στο: *Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation*. s.l.:s.n., pp. 55-67.
- Sivaram, N. & Barik, D., 2019. Toxic Waste From Leather Industries. pp. 55-67.
- Skourtanioti , E. & Bakogianni , D., 2020. *D6.1 Wastewater and solution provider knowledge models, correlations and interlinks*. [Online]
Available at: <https://zerobrine.eu/>
- Slavov, A. K., 2017. General Characteristics and Treatment Possibilities of Dairy Wastewater – A Review. *Food Technol Biotechnol*, 55(1), p. 14–28.
- Steinhauser, G., 2018. Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments. *Journal of Cleaner Production - J CLEAN PROD*, Volume 16, pp. 833-841.

- SUEZ, 2021. *Paper mills and the paper pulp industries*. [Online]
Available at: <https://www.suezwaterhandbook.com/water-and-generalities/what-water-should-we-treat-and-why/industrial-effluent/paper-mills-and-the-paper-pulp-industries>
- SYNERGie, 2021. *International Synergies, Industrial ecology solutions*. [Online]
Available at: <https://www.international-synergies.com/what-we-do/synergie40/>
[Accessed 2021].
- Tanaka, Y., 2007. Chapter 3 Bipolar Membrane Electrodialysis. In: *Membrane Science and Technology*. s.l.:Elsevier, pp. 405-436.
- Tay, J.-H., Show, K.-Y. & Hung, Y.-T., 2006. Seafood Processing Wastewater Treatment. *ChemInform*, 37(13).
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L. & Stensel, H. D., 2018. ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Επεξεργασία & Επαναχρησιμοποίηση (ΤΕΤΑΡΤΗ ΕΚΔΟΣΗ). pp. 644-753.
- Toth, A. J., 2020. Modelling and Optimisation of Multi-Stage Flash Distillation and Reverse Osmosis for Desalination of Saline Process Wastewater Sources. *Membranes*, 10 (10).
- Upadhye, . V., Joshi, S. & Logy, T., 2012. ADVANCES IN WASTEWATER TREATMENT- A REVIEW.
- Veiga , M., Méndez , R. & Lema , J., 1994. Waste water treatment for fisheries operations. In: A. Martin , ed. *Fisheries Processing*. s.l.:Springer, Boston, MA.
- Venceslau, . M. C., Tom Stephenson & Simon J. J, 1994. Characterisation of textile wastewaters -a review. *Environmental Technology*, 15(10), pp. 917-929.
- Wenten, I. & Khoiruddin, 2016. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges. In: *Desalination*. s.l.: , pp. 112-125.
- Whalen, . T., 2012. The Challenges of Reusing Produced Water. *Journal of Petroleum Technology*, Volume 64, pp. 18-20.
- Wilhelm, F., 2001. *Bipolar Membrane Electrodialysis - Membrane Development and Transport Characteristics*, s.l.: Twente University Press (TUP).
- Yaseen, D. & Scholz, M., 2019. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, Volume 16, p. 1193–1226.
- Zotalis, K., Dialynas, E. G., Mamassis, N. & Angelakis, A. N., 2014. Desalination Technologies: Hellenic Experience. *WATER*, Volume 6, pp. 1134-1150.
- ΒΛΥΣΙΔΗΣ , Α., 2007. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ & ΝΕΡΩΝ.
- ΔΟΥΝΔΟΥΛΑΚΗΣ , Σ., 2015. Έλεγχος ποιότητας επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, πιλοτικής μονάδας βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) με αναλυτικές τεχνικές.
- ΚΑΛΛΕΡΓΗΣ, Γ. Α., 2002. ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΥΔΡΟΦΟΡΩΝ. *Ελληνική Γεωλογική Εταιρία*, Τόμος XXXIV/6, pp. 2274-2302.
- Μαύρος, Π., 2009. Στοιχεία φυσικών διεργασιών. Στο: *Κρυστάλλωση*. s.l.:Τζιόλα.
- Παρανυχιανάκης, Ν., Κοτσελίδου, Ο., Βαρδάκου, Ε. & Αγγελάκης, Α., 2009. ΟΔΗΓΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΕΚΡΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.

Πασιπουλαρίδης, Α., 2018. Διαχωρισμός αλάτων από την άλμη μονάδας αφαλάτωσης θαλάσσιου νερού.

Στέφανος , Α. Κ., 2002. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΣΤΟΥΣ ΚΛΑΔΟΥΣ ΧΑΡΤΟΠΟΙΕΙΩΝ, ΒΑΦΕΙΩΝ ΦΙΝΙΡΙΣΤΗΡΙΩΝ, ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΩΝ.