

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΟΝΑΔΑΣ  
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΡΜΑΤΟΣ- ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΑΡΒΑΝΙΤΕΛΛΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**  
**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΡΑΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ**

**ΠΑΤΡΑ 2015**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Με το πέρας των σπουδών μου στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας, συνέγραψα πτυχιακή εργασία που αναφέρεται στο τεχνολογικό εξοπλισμό και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις μονάδας επεξεργασίας δέρματος-βυρσοδεψείου, διότι το δέρμα σαν υλικό χρησιμοποιείται ευρέως στην καθημερινή μας ζωή, αλλά και στην βιομηχανία.

Στην αρχή, αναλύονται τα βήματα που απαιτούνται για να φτάσει το δέρμα από την ακατέργαστη μορφή του στην μορφή που το χρησιμοποιούμε για την παρασκευή διαφόρων αγαθών. Ακολούθως, περιγράφονται τα απόβλητα που δημιουργούνται κατά την παραγωγική διαδικασία, ο τρόπος διαχείρισής τους αλλά και πιλοτικές εφαρμογές. Κλείνοντας την μελέτη, παρουσιάζονται οι επιπτώσεις των αποβλήτων αυτών όταν διοχετευθούν στο περιβάλλον και το νομοθετικό πλαίσιο με το οποίο θα πρέπει να είναι σύμφωνες οι βιομηχανίες επεξεργασίας δέρματος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Διονύσιο Παναγιωτάρα, για την καθοριστική βοήθεια και τις γνώσεις που μου προσέφερε.

Αρβανιτέλλης Γεώργιος

Φεβρουάριος 2015

**Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστή:** Ο κάτωθι υπογεγραμμένος σπουδαστής έχω επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνω υπεύθυνα ότι είμαι συγγραφέας αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, έχω δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μου όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποίησα και έλαβα ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνω επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχω ενσωματώσει στην εργασία μου προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχω πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχω αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Ο σπουδαστής

(Ονοματεπώνυμο)

.....

(Υπογραφή)

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο τίτλος της παρούσας εργασίας είναι «Τεχνολογικός εξοπλισμός και περιβαλλοντικές επιπτώσεις μονάδας επεξεργασίας δέρματος-βυρσοδεψείου». Στόχος της μελέτης είναι να περιγραφούν τα στάδια επεξεργασίας του δέρματος σε ένα βυρσοδεψείο, να περιγραφεί ακροθιγώς ο μηχανολογικός εξοπλισμός του, αλλά και να παρουσιαστούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που φέρει αυτή η διαδικασία και τα απόβλητα που παράγονται στο έδαφος και την ατμόσφαιρα. Η εργασία αποτελείται από 6 μέρη, τα οποία θα περιγραφούν ακολούθως.

Στην «Εισαγωγή» της εργασίας δίνονται τα βασικά ιστορικά και θεωρητικά στοιχεία, ώστε να γίνει κατανοητή η δομή και ο σκοπός της. Αρχικά, δίνεται ένας σύντομος ορισμός της βυρσοδεψείας, του τομέα της βιομηχανίας που ασχολείται με την επεξεργασία του δέρματος. Η βιομηχανία ακολουθεί συγκεκριμένες τεχνικές και διαδικασίες, ενώ επιλέγονται να δοθούν με πίνακες και ανεπτυγμένο κείμενο αριθμητικά και στατιστικά δεδομένα σχετικά με την εξάπλωση του συγκεκριμένου κλάδου ανά τον κόσμο. Με σύντομο τρόπο παρουσιάζεται η σειρά της επεξεργασίας του δέρματος και των τεχνικών που ακολουθούνται.

Το δεύτερο και το τρίτο μέρος της μελέτης αφορούν στην περιγραφή του μηχανολογικού εξοπλισμού και διαδικασιών που ακολουθούνται σε ένα βυρσοδεψείο και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που παρατηρούνται, αντίστοιχα. Στο κεφάλαιο 2, με τίτλο «Μηχανολογικός εξοπλισμός και παραγωγική διαδικασία», στόχος είναι η περιγραφή όλων των τεχνικών επεξεργασίας του δέρματος. Οι ακόλουθες μέθοδοι, συνήθως, διεξάγονται στο χώρο προετοιμασίας ενός βυρσοδεψείου: μούλιασμα, αποτρίχωση, ασβέστωση, ενσάρκωση και διάσπαση. Συνήθως, τα στάδια που πραγματοποιούνται στο δευτερεύον τμήμα ενός βυρσοδεψείου, είναι τα εξής: απασβέστωση, δέψη της ύλης, διεργασίες καθαρισμού και φινίρισμα. Οι παραπάνω διαδικασίες γίνονται πιο κατανοητές με την περιγραφή των οργάνων και μηχανημάτων που χρησιμοποιούνται, αλλά και με την επιλογή του κατάλληλου φωτογραφικού υλικού.

Η εκπομπή και απελευθέρωση των αποβλήτων ενός βυρσοδεψείου, η χημική δομή τους και οι επιπτώσεις τους στο οικοσύστημα, αποτελούν το περιεχόμενο του τρίτου μέρους της εργασίας. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των βυρσοδεψείων προέρχονται από τα υγρά, στερεά και αέρια ρεύματα αποβλήτων και από την κατανάλωση των πρώτων υλών, όπως ακατέργαστων δερμάτων, ενέργειας, χημικών και νερού. Επιπλέον, με σύντομο τρόπο στην επόμενη ενότητα, παρουσιάζεται η νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, σχετικά με την εκπομπή και την διαχείριση των ρύπων μιας τέτοιας βιομηχανίας και προτείνονται τρόποι ορθότερης διαχείρισής τους.

Η επεξεργασία των λυμάτων στα βυρσοδεψεία είναι ένα πολύ σημαντικό ζήτημα στη σημερινή βιομηχανία. Οι βιομηχανίες επεξεργασίας δέρματος δημιουργούν νέες εξελιγμένες εγκαταστάσεις που εξυπηρετούν τις ανάγκες τόσο των παραδοσιακών όσο και των νέων επιχειρήσεων. Στην σχετική με τα παραπάνω ενότητα, προτείνονται τρόποι σωστής λειτουργίας των βιομηχανιών, καθώς επίσης και νέες μέθοδοι επεξεργασίας ή μείωσης εκπομπής των λυμάτων. Η ύπαρξη διαφόρων πιλοτικών προγραμμάτων διαχείρισης αποβλήτων αποτελεί την κινητήριο δύναμη εύρεσης λύσεων για την ορθή λειτουργία της βυρσοδεψείας.

Τέλος, στην ενότητα «Συμπεράσματα» συνοψίζονται τα προαναφερθέντα ζητήματα και προτείνονται θέματα μελλοντικής έρευνας, ενώ ακολουθεί ο κατάλογος της επιστημονικής βιβλιογραφίας, που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας μελέτης.

## Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

**ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

**ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

1. Ιστορική αναδρομή .....	1
2. Δομή και εφαρμοσμένες τεχνικές του βυρσοδεψείου .....	2
3. Φυτική δέψη.....	6

**1. ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

1.1. Εισαγωγή.....	8
1.2. Στάδια παραγωγικής διαδικασίας .....	9

**2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΤΟΥΣ**

2.1. Εισαγωγή.....	18
2.2. Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων .....	21
2.3. Στάδια επεξεργασίας αποβλήτων .....	22
2.3.1. Κύρια επεξεργασία.....	23
2.3.2. Βιολογική (δευτεροβάθμια) επεξεργασία.....	40
2.3.3. Εξελιγμένη (τριτοβάθμια) επεξεργασία .....	47

### **3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ**

3.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις των κύριων συστατικών των αποβλήτων βυρσοδεψείων.....	49
3.2. Δείκτες μεταβολής κόστους λειτουργίας βυρσοδεψείου .....	55
3.3. Περιβαλλοντική νομοθεσία.....	56
3.3.1. Σύστημα περιβαλλοντικής διαχείρισης.....	57

### **4. ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ.....**

68

### **5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

5.1. Συμπεράσματα ανά τομέα μόλυνσης.....	88
---	----

<b>6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>90</b>
-----------------------------	-----------

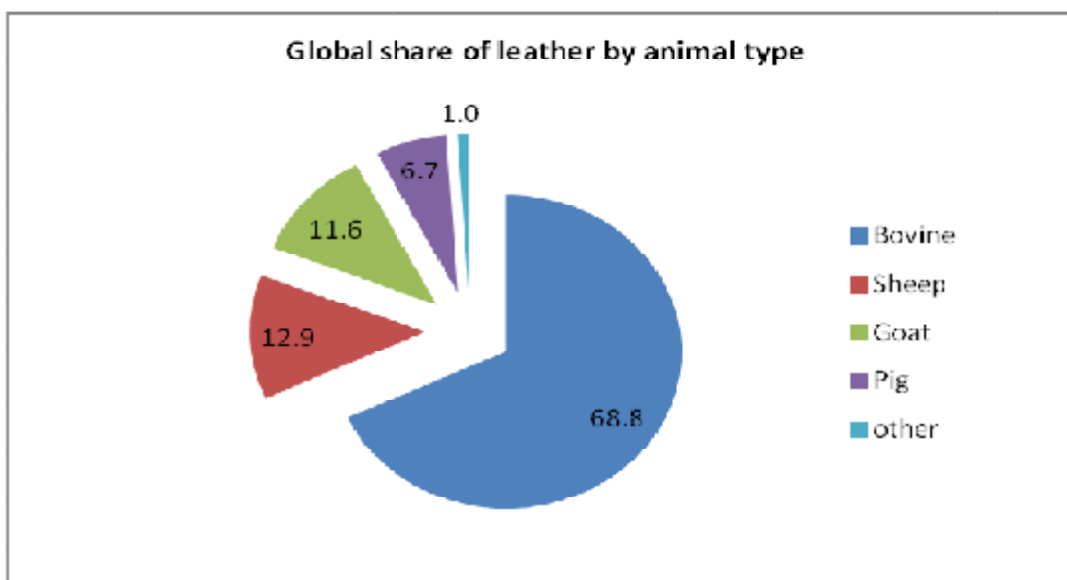


Οι Βυζαντινοί που χρησιμοποιούσαν πολύ δερμάτινα ενδύματα και υποδήματα, ανακάλυψαν ειδικές διαδικασίες επεξεργασίας των δερμάτων κι έθεσαν τις βάσεις των σημερινών συντεχνιών.

Το Ταμπάκικο ήταν ένα δίπατο κτίριο (Εικόνα 1), κατασκευασμένο, έτσι ώστε να χρησιμοποιεί τον ήλιο, τον αέρα και το νερό με ιδανικό τρόπο. Ήταν χωρισμένο σε διάφορες ζώνες, ώστε να ακολουθείται με σωστά βήματα η κάθε διαδικασία. Σε πρώτη φάση, η κατεργασία των δερμάτων (δέψη), γινόταν με τη χρήση του καπνού και το στέγνωμα στον ήλιο. Στα νεώτερα χρόνια η επεξεργασία, ωστόσο, περνά σε νέα φάση και τα βυρσοδεψεία, από τον 19<sup>ο</sup> αιώνα κι εξής, αποτελούσαν τη βάση της ελληνικής βιομηχανίας, σε καίριες, για την κάθε εποχή, τοποθεσίες. Τα πιο ξακουστά βυρσοδεψεία βρίσκονταν στην περιοχή του ανατολικού Αιγαίου (Χίος, Σύρος, Σάμος, Λέσβος), ενώ εντοπίζονται ακόμη και στην Κρήτη και την Κύπρο.

## 2. Δομή και εφαρμοσμένες τεχνικές του βυρσοδεψείου

Η λειτουργία μιας μονάδας βυρσοδεψείου συνίσταται στη μετατροπή της ακατέργαστης δοράς ή δέρματος, ενός υλικού που υφίσταται ιδιαίτερη σήψη, σε δέρμα, ένα σταθερό υλικό, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή ευρέος φάσματος προϊόντων. Η όλη διαδικασία περιλαμβάνει μια αλληλουχία πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων και μηχανικών διεργασιών. Μεταξύ αυτών, η δέψη είναι το θεμελιώδες στάδιο, το οποίο δίνει τη σταθερότητα του δέρματος και ουσιαστικό χαρακτήρα στο υλικό. Η παραγωγή των ακατέργαστων δερμάτων εξαρτάται από τον πληθυσμό των ζώων και των σφαγών (Εικόνα 2) και σχετίζεται κυρίως με την κατανάλωση κρέατος.



**Εικόνα 2:** Παγκόσμια παραγωγή δέρματος ανά είδος ζώου ([www.ukleather.org](http://www.ukleather.org))



Σε παγκόσμια κλίμακα, οι πληθυσμοί σημαντικών ποσοτήτων βοοειδών βρίσκονται στις ΗΠΑ, την Αργεντινή, την πρώην ΕΣΣΔ και την Ευρωπαϊκή Ένωση. Προβιές προέρχονται κυρίως από τη Νέα Ζηλανδία, την Αυστραλία, την Εγγύς Ανατολή και την Ε.Ε. Για τα δέρματα και τις προβιές βοοειδών, η Ε.Ε είναι καθαρός εισαγωγέας, υποδεικνύοντας την ανάγκη της σωστής αποθήκευσης και των μεταφορικών μέσων για τις τυπικά αλατισμένες πρώτες ύλες.

Η Ε.Ε. είναι ο μεγαλύτερος προμηθευτής δερμάτων στη διεθνή αγορά. Η Ιταλία είναι η κυρίαρχη χώρα στην Ευρώπη όσον αφορά τις εγκαταστάσεις, την απασχόληση, την παραγωγή και τον κύκλο εργασιών. Ευθύνεται για το 15% των βοοειδών και το δέρμα μοσχαριού παραγωγής στον κόσμο και το 65% της παραγωγής στην ΕΕ. Η Ισπανία κατατάσσεται δεύτερη με τη Γαλλία, τη Γερμανία και το Ηνωμένο Βασίλειο να ακολουθούν. Μερίδιο της παγκόσμιας αγοράς της Ε.Ε. τείνει να συρρικνωθεί με την ανάπτυξη της βιομηχανίας δέρματος και σε άλλες περιοχές του κόσμου, όπως την Ασία και την Αμερική.

Τα βυρσοδεψεία στην Ευρώπη είναι μικρές και μεσαίες επιχειρήσεις. Μόνο 10 από αυτά υπολογίζεται να απασχολούν περισσότερα από 200 άτομα, το 1% απασχολούν μεταξύ 101 και 200 εργαζομένων και το 8,5% απασχολούν μεταξύ 21 και 100 ατόμων. Οι επιχειρήσεις είναι, συνήθως, οικογενειακές επιχειρήσεις, με μακρά παράδοση. Η πιο σημαντική διέξοδος για την παραγωγή στον τομέα της βυρσοδεψείας της Ε.Ε. είναι τα υποδήματα, με μερίδιο 50%. Η βιομηχανία ένδυσης παίρνει περίπου 20% του συνόλου των τελικών δερμάτων που παράγονται στην Ε.Ε. Τα δέρματα για την επίπλωση και τις ταπετσαρίες αυτοκινήτων αντιπροσωπεύουν περίπου το 17%.

Η δέψη του δέρματος είναι μια εκτεταμένη βιομηχανία πρώτων υλών και εργατικού δυναμικού. Οι πρώτες ύλες αντιπροσωπεύουν το 50 έως 70% του κόστους παραγωγής, το 7 έως 15% της εργασίας, των χημικών προϊόντων περίπου το 10%, και 3% της ενέργειας. Το περιβαλλοντικό κόστος των βυρσοδεψείων της Ε.Ε. υπολογίζεται σε περίπου 5% του κύκλου εργασιών τους.

Η βυρσοδεψεία είναι μια βιομηχανία που δυνητικά αυξάνει την ένταση της ρύπανσης. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη περιλαμβάνουν όχι μόνο το φορτίο και την συγκέντρωση των κλασικών ρύπων, αλλά επίσης την χρήση ορισμένων χημικών ουσιών: π.χ., βιοκτόνα και οργανικούς διαλύτες. Τα βυρσοδεψεία στην Ευρώπη, συνήθως, απορρίπτουν τα λύματά τους σε μεγάλες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία είναι είτε δημοτικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας ή εγκαταστάσεις που λειτουργούν για μεγάλα συγκροτήματα δέψης. Λίγα βυρσοδεψεία απορρίπτουν λύματα κατευθείαν στα επιφανειακά ύδατα. Τα περισσότερα βυρσοδεψεία απορρίπτουν στο αποχετευτικό δίκτυο και έχουν κάποια μορφή επιτόπιας επεξεργασίας λυμάτων εγκαταστημένη, που ποικίλει από προ-επεξεργασία ως βιολογική επεξεργασία. Γενικά, στον υπόλοιπο κόσμο τα βυρσοδεψεία χρησιμοποιούν 80 - 90% τρισθενούς χρωμίου στις διαδικασίες δέψης. Ο βαθμός της τοξικότητας του χρωμίου είναι ίσως ένα από τα πιο πολυσυζητημένα θέματα μεταξύ της βυρσοδεψείας και των αρχών.

Οι διαδικασίες παραγωγής σε ένα βυρσοδεψείο μπορεί να χωριστούν σε τέσσερις βασικές κατηγορίες: Μαλάκωμα, ασβέστωμα, δέψη, φινιρίσμα. Οι δορές και τα ακατέργαστα δέρματα από το σφάγιο παραδίδονται απευθείας στο βυρσοδεψείο ή

στη γουνοποιία. Όπου είναι απαραίτητο, επεξεργάζονται πριν από τη μεταφορά στο βυρσοδεψείο, προκειμένου να αποφευχθεί η σήψη. Κατά την παράδοση, οι δορές και τα δέρματα μπορούν να ταξινομηθούν, να αποτριχωθούν, να παστωθούν και να αποθηκευτούν.

Οι ακόλουθες μέθοδοι, συνήθως, διεξάγονται στο χώρο προετοιμασίας ενός βυρσοδεψείου: μούλιασμα, αποτρίχωση, ασβέστωση, ενσάρκωση και διάσπαση. Συνήθως, τα ακόλουθα στάδια που πραγματοποιούνται στο δευτερεύον τμήμα ενός βυρσοδεψείου είναι τα εξής: απασβέστωση, δέψη της ύλης, διεργασίες καθαρισμού, και φινίρισμα. Βυρσοδεψεία, δερμάτων προβάτων, μπορεί να απολιπαίνουν τα δέρματα, μετά το πάστωμα ή μετά τη δέψη. Τα κατεργασμένα δέρματα είναι εμπορεύσιμα ενδιάμεσα προϊόντα (wet-blue), καθώς έχουν μετατραπεί σε ένα υλικό που δεν υφίσταται πλέον σήψη και ονομάζεται δέρμα. Διεργασίες που διεξάγονται στο στάδιο μετά-δεψης είναι το σκέφισμα, η ρύθμιση του pH, η βαφή, η λίπανση και η ξήρανση. Σε αυτό το στάδιο, το δέρμα ονομάζεται «κρούστα». Κρούστα είναι επίσης, ένα εμπορεύσιμο ενδιάμεσο προϊόν. Οι εργασίες αποπεράτωσης περιλαμβάνουν διάφορες μηχανικές επεξεργασίες. Η επιλογή των διεργασιών φινιρίσματος εξαρτάται από τις προδιαγραφές του τελικού προϊόντος. Τα βυρσοδεψεία γενικά χρησιμοποιούν ένα συνδυασμό των παρακάτω διαδικασιών: αερισμό, πασσάλωμα, γυάλισμα, φινίρισμα, άλεση, επιμετάλλωση και ανάγλυφη εκτύπωση.

Λόγω της ευρείας ευελιξίας των βυρσοδεψείων, όσον αφορά τους τύπους των δερμάτων που χρησιμοποιούνται και το εύρος των προϊόντων που παράγονται, τα αναφερόμενα επίπεδα εκπομπών και κατανάλωσης είναι γενικά ενδεικτικά. Χρησιμεύουν για να παρουσιασθεί το εύρος των επιπέδων εκπομπών και κατανάλωσης που μπορεί να δει κανείς σε ένα ευρύ φάσμα των βυρσοδεψείων. Τα στοιχεία εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις πρώτες ύλες που υποβάλλονται σε επεξεργασία, την ποιότητα, τις προδιαγραφές του τελικού προϊόντος, τις διαδικασίες που επιλέγονται και τις τοπικές απαιτήσεις.

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των βυρσοδεψείων προέρχονται από τα υγρά, στερεά και αέρια ρεύματα αποβλήτων και από την κατανάλωση των πρώτων υλών, όπως ακατέργαστων δερμάτων, ενέργειας, χημικών και του νερού.

Οι κύριες εκλύσεις σε λύματα προέρχονται από την υγρή επεξεργασία στη προετοιμασία του δέρματος και τις διαδικασίες μετάδεψης (Πίνακας 1). Οι κύριες εκπομπές στον αέρα οφείλονται στις διαδικασίες στεγνού φινιρίσματος, αν και αέριες εκπομπές μπορούν επίσης να προκύψουν σε όλα τα στάδια επεξεργασίας ενός βυρσοδεψείου. Οι κύριες πηγές των στερεών αποβλήτων προέρχονται από την ενσάρκωση, την διάσπαση και το ξελέσασμα. Μια άλλη πιθανή πηγή στερεών αποβλήτων, είναι η λάσπη από το εργοστάσιο επεξεργασίας λυμάτων (αλλά αυτό δεν είναι μια κύρια δραστηριότητα σε όλα τα βυρσοδεψεία). Ωστόσο, πολλά από αυτά τα απόβλητα μπορούν να ταξινομηθούν ως υποπροϊόντα (Πίνακας 2), όπως αυτά μπορούν να πωλούνται ως πρώτες ύλες σε άλλους τομείς της βιομηχανίας.

Τα πιο σημαντικά από περιβαλλοντική άποψη και πλέον χρησιμοποιούμενα μέσα δέψης (με βοηθητικούς παράγοντες) είναι:

**Πίνακας 1:**Μέσα δέψης (Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins, European Commission, February 2003.)

Τύπος Δέψης	Παράγοντες δέψης	Βοηθητικά μέσα
Χρώμιο	Θειικό τρισθενές χρώμιο	Αλάτι, βασικοί παράγοντες (οξειδίο του μαγνησίου, ανθρακικό νάτριο, ή όξινο ανθρακικό νάτριο), μυκητοκτόνα, παράγοντες κάλυψης (π.χ. μυρμηκικό οξύ, διφθαλικές νάτριο, οξαλικό οξύ, θειώδες νάτριο), έλαια κατεργασίας, σύντονες, ρητίνες
Άλλα ανόργανα δεψικά υλικά	Αλουμίνιο, ζirkόνιο, τιτάνιο και άλατα	Οι παράγοντες αλκαλοποίησης, λιπαντικά, άλατα, σύντονες, ρητίνες
Φυτικά δεψικά υλικά	Πολυφαινολικές ενώσεις από φυτικά υλικά (π.χ. quebracho, μιμόζα, δρυς)	Παράγοντες προ-δέψης, παράγοντες λεύκανσης, έλαια κατεργασίας, μυρμηκικό οξύ, ρητίνες κ.α.

**Πίνακας 2:**Ποσοστό κατανάλωσης βοηθητικών χημικών ουσιών (Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins, European Commission, February 2003)

Χημικές ουσίες	(%)
Πρότυπα ανόργανα (χωρίς αλάτι από την επεξεργασία, οξέα, βάσεις, σουλφίδια που περιέχουν χημικές ουσίες)	40
Πρότυπα οργανικά, δεν αναφέρονται κατωτέρω (οξέα, βάσεις, άλατα)	7
Χημικά προϊόντα κατά την επεξεργασία (χρώμιο, φυτικά και εναλλακτικά μέσα δέψης)	23
Υλικά βαψίματος και βοηθητικά	4
Υλικά λίπανσης	8
Χημικά φινιρίσματος (χρωστικές ουσίες, ειδικά χημικά, συνδετικά και παράγοντες σχηματισμού σταυροειδών δεσμών)	10
Οι οργανικοί διαλύτες	5
Οι επιφανειοδραστικές ουσίες	1
Βιοκτόνα	0,2
Ένζυμα	1
Άλλοι παράγοντες	0,00...
Σύνολο	100

### 3. Φυτική δέψη

Αν και η δέψη μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, περίπου το 90% των δερμάτων είναι ψεκασμένα με άλατα χρωμίου. Μία άλλη γνωστή μέθοδος είναι η φυτική δέψη. Η διαδικασία της φυτικής δέψης δεν θεωρείται ως εναλλακτική λύση στην διαδικασία δέψης χρωμίου, επειδή πρώτα από όλα, είναι δύο εντελώς διαφορετικές διαδικασίες για την παραγωγή διαφορετικών προϊόντων. Ένας άλλος λόγος είναι, ότι η έρευνα έχει δείξει ότι η επιλογή ενός συγκεκριμένου παράγοντα που χρησιμοποιείται κατά την επεξεργασία των δερμάτων (χρώμιο ή φυτικός παράγοντας) δεν αρκεί από μόνος του να μειώσει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της διαδικασίας. Μια σύγκριση του χρωμίου με άλλους ορυκτούς παράγοντες δεν είναι δυνατή, λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των τελευταίων παραγόντων.

Κατά την χρώμιο-δέψη, μεταξύ άλλων, οι τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί είναι:

- Αύξηση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας των δερμάτων με χρώμιο. Η συμβατική δέψη χρωμίου πραγματοποιείται σε μεγάλες λεκάνες και χαρακτηρίζεται από την κακή διαχείριση του χρωμίου: Όγκος 30 - 50% του χρωμίου που εφαρμόστηκε χάνεται με το νερό των αποβλήτων. Η πρόσληψη χρωμίου μπορεί να αυξηθεί έως και 80% μέσω προσεκτικού ελέγχου του pH, του λουτρού, της θερμοκρασίας, του χρόνου και της ταχύτητας του τυμπάνου.

- Μέθοδοι Υψηλής-εξάντλησης δέψης χρωμίου. Στην τεχνική αυτή, οι παράγοντες που χρησιμοποιούνται τροποποιούνται για να ενισχυθεί η πρόσληψη έως και 90%. Στη συμβατική δέψη (χωρίς ανάκτηση χρωμίου) απελευθερώνονται 2 - 5 kg / t δερμάτων βοοειδών μέσω των χρησιμοποιημένων υγρών. Με αυτή τη μέθοδο δέψης χρωμίου, η ποσότητα αυτή μπορεί να μειωθεί σε 0,05 έως 0,1 kg / t στις δορές ακατέργαστων βοοειδών. Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης, το υπόλοιπο χρώμιο από τα απόβλητα δεν ανακτάται.

- Για τη συμβατική διαδικασία επεξεργασίας με χρώμιο μέσω καθίζησης και διαχωρισμού όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το χρώμιο υψηλής απορρόφησης δεν ανακτάται. Η ανάκτηση χρωμίου είναι από χημικής απόψεως μια απλή διαδικασία με εξαιρετικά περιβαλλοντικά αποτελέσματα, αλλά χρειάζεται προσεκτικός και αναλυτικός έλεγχος και απαιτεί ειδικό εξοπλισμό. Χρώμιο-ανάκτηση εφαρμόζεται από μεμονωμένα βυρσοδεψεία (π.χ. στη Γερμανία), ενώ η Πορτογαλία και η Ιταλία έχουν από μία κοινή μονάδα χρώμιο-ανακύκλωσης, αν και η ιταλική είναι διαθέσιμη μόνο για τα βυρσοδεψεία που βρίσκονται στην περιοχή Santa Croce.

Τα προαναφερθέντα μέτρα ολοκληρωμένης διεργασίας άμεσα ή έμμεσα, συμβάλλουν στην αποτροπή της δημιουργίας αποβλήτων. Είναι, επίσης, σημαντικό για την επεξεργασία τα απόβλητα να προληφθούν κατά τέτοιο τρόπο, π.χ. με διαχωρισμό συγκεκριμένων κλασμάτων, ώστε να είναι δυνατή η επεξεργασία.

Ακόμα, υπάρχουν διαθέσιμες αρκετές επιλογές για την ανακύκλωση ή την επαναχρησιμοποίηση των κλασμάτων οργανικών αποβλήτων όπως:

- Χρήση ζελατίνας και κόλλας από μη επεξεργασμένα απόβλητα που μπορούν να παραχθούν σε ορισμένα κράτη μέλη και υποβάλλονται σε επεξεργασία για την παραγωγή αλλαντικών.
- Η ανάκτηση ζωικού λίπους από τις πρώτες επεξεργασίες και διασπάσεις γίνεται σε μονάδες επεξεργασίας υποπροϊόντων.
- Τα λίπη μπορεί να διαχωριστούν και να ανακυκλωθούν, αλλά αυτό είναι εφικτό μόνο σε εξαιρετικές περιπτώσεις.
- Η ανάκτηση της πρωτεΐνης (υδρόλυμα πρωτεΐνης) π.χ. για τη μετατροπή σε λίπασμα.
- Η ανάκτηση του κολλαγόνου από π.χ. τρίμματα ασβέστη και διασπάσεις. Το κολλαγόνο έχει διάφορες χρήσεις, όπως το κρέας και τα προϊόντα αρτοποιίας, σε φαρμακευτικά και καλλυντικά προϊόντα και ως πρόσθετα σε προϊόντα από καουτσούκ.
- Κάποια απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή δερμάτινων ινοσανίδων.

Περαιτέρω επιλογές επεξεργασίας για οργανικά απόβλητα και λάσπες από την επεξεργασία των λυμάτων είναι η κομποστοποίηση, η ανακύκλωση στη γεωργία, η αναερόβια χώνευση, η υγειονομική ταφή και η θερμική επεξεργασία. Η εφαρμογή των τεχνικών στην διάθεση της ιλύος εξαρτάται από τη σύνθεση της ιλύος, ειδικά την περιεκτικότητα σε χρώμιο, και θα πρέπει να αξιολογούνται για κάθε περίπτωση χωριστά, λαμβάνοντας υπόψη τους εθνικούς κανονισμούς και τις στρατηγικές.

## 1. ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 1.1. Εισαγωγή

Αρχικά, πρέπει να γίνει κατανοητή η έννοια του δέρματος που αναλύεται στη παρούσα πτυχιακή εργασία. Είναι πολύ σημαντικό ότι από ένα προϊόν κρέατος, δημιουργείται κάτι χρήσιμο και σπουδαίο για την διαβίωση του ανθρώπου. Όταν αναφερόμαστε στον όρο δέρμα, εννοούμε την τελική μορφή που παίρνει ένα τομάρι (ακατέργαστο δέρμα ενός ζώου μετά την σφαγή του) μέσα από μία επεξεργασία που θα αναλυθεί παρακάτω (Εικόνα 1.1), με απώτερο σκοπό να μην μυρίζει, να μην χαλάει και να έχει τις επιθυμητές ιδιότητες ανά περίπτωση χρήσης. Οι ιδιότητες αυτές, που χαρακτηρίζουν ένα δέρμα που έχει φτάσει στην τελική του μορφή, είναι κυρίως η ποιότητά του, το χρώμα του, το πάχος του, αλλά και οι μηχανικές του ιδιότητες όταν απώτερος σκοπός είναι να χρησιμοποιηθεί σε τεχνολογικές εφαρμογές.



Εικόνα 1.1: Πορεία δέρματος (<http://blogs.unbc.ca/nres704/2014/03/07/>)

Στην αρχική του μορφή, το δέρμα είναι πολύ ευαίσθητο και μόνο όταν ακολουθηθεί η διαδικασία που θα αναλυθεί παρακάτω είναι σε θέση να αποθηκευτεί για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σε αντίθετη περίπτωση, το δέρμα θα αλλοιωθεί και στο τελικό στάδιο θα καταστραφεί ολοσχερώς χωρίς να υπάρχει η δυνατότητα επαναφοράς του σε μορφή που να είναι δυνατή η επεξεργασία του.

## 1.2. Στάδια παραγωγικής διαδικασίας

Τα στάδια της διαδικασίας που απαιτούνται για να διασφαλιστεί η αποτελεσματική αξιοποίηση του δέρματος αποτελείται από τα παρακάτω βήματα που συνιστούν μια τυπική συνταγή επεξεργασίας δέρματος:

### Ø Παραλαβή

Η παραλαβή των βυρσών που πρόκειται να επεξεργαστούν γίνεται από τα σφαγεία που είναι και η βασική πηγή ακατέργαστων δερμάτων. Ανάλογα με το είδος των δερμάτων που παραλαμβάνει το κάθε βυρσοδεψείο, αυτόματα κατατάσσεται και στην αντίστοιχη κατηγορία. Δεν δύναται λόγω της διαφορετικής επεξεργασίας που απαιτείται από το κάθε είδος δέρματος, να επεξεργάζεται κάθε βυρσοδεψείο όλα τα είδη των δερμάτων. Τα ελαφριά δέρματα είναι πιο εύκολα να επεξεργαστούν με φυτική μέθοδο ή με μικτή μέθοδο (χρώμιο - φυτική μέθοδος) και γι' αυτό, χρίζουν ιδιαίτερης προτίμησης από τα βυρσοδεψεία. Πρώτη προτεραιότητα κατά την παραλαβή δίνεται στα δέρματα που δεν έχουν προστατευθεί ιδιαίτερα από τα σφαγεία και κινδυνεύουν να χαλάσουν.

### Ø Μούλιασμα – Μαλάκωμα

Ο βασικός σκοπός αυτού του βήματος είναι να επανέλθει το ακατέργαστο δέρμα, με την βοήθεια κάποιων υλικών που θα προστεθούν, στην υγρασία που απαιτείται. Απαραίτητη προϋπόθεση για αυτό το στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας, είναι να υπάρχει ο κατάλληλος μηχανολογικός εξοπλισμός. Συγκεκριμένα, αναφερόμαστε στις βαρέλες (Εικόνες 1.2-1.3). Οι βαρέλες είναι το σημαντικότερο μηχάνημα σε ένα βυρσοδεψείο, διότι μέσα σε αυτές επιτελούνται και οι περισσότερες κατεργασίες καθ' όλη την πορεία επεξεργασίας του δέρματος. Κυρίως, είναι φτιαγμένες από σουηδικό ξύλο ρόκο και μπορούν να φτάσουν σε διάσταση τα 5m μήκος και 4.5m διάμετρο. Η εγκατάστασή τους στο βυρσοδεψείο γίνεται πάνω σε βάσεις από ενισχυμένο μπετό λόγω του βάρους που έχουν και περιστρέφονται με ιμάντες ή με σύστημα μετάδοσης κίνησης μέσω γραναζιών.

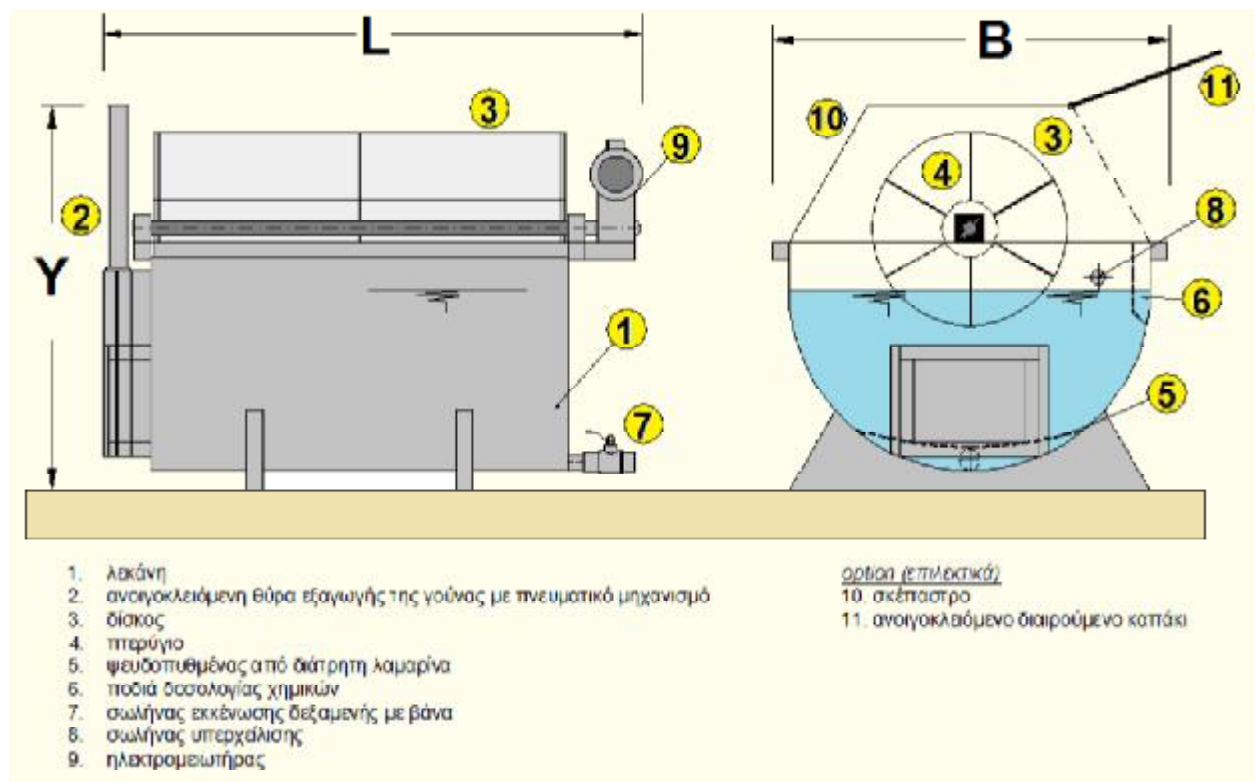
Η περιστροφή των βαρελών γίνεται με αργό και γρήγορο ρυθμό ανάλογα με το στάδιο της επεξεργασίας και κυμαίνεται στον αργό ρυθμό 8 έως 10 στροφές ανά λεπτό και στον γρήγορο ρυθμό 14 έως 16 στροφές ανά λεπτό. Επίσης, για να μπορεί να μένει σφραγισμένη η βαρέλα για όλη την διάρκεια της επεξεργασίας, υπάρχει εγκατεστημένη στην διάταξή της παροχή ζεστού και κρύου νερού, αλλά και αποχετευτικοί αγωγοί για την απομάκρυνση των αποβλήτων. Τα τελευταία χρόνια έχουν κάνει την εμφάνισή τους και κάποιες βαρέλες από ανοξείδωτο μέταλλο και πλαστικό. Οι διαστάσεις τους κυμαίνονται σε αντίστοιχα μεγέθη με τις ξύλινες.

Η αφετηρία αυτού του σταδίου γίνεται με το γέμισμα των βαρελών με τις βύρσες και την πλήρωσή τους με νερό στους 25°C σε αναλογία ένα προς τρία. Η αρχική παραμονή τους θα γίνει για περίπου μία ώρα παράλληλα με αργό γύρισμα. Κατόπιν

αυτού, ξεπλένονται και ξαναγεμίζει η βαρέλα με την ίδια αναλογία και θερμοκρασία νερού και προστίθενται καυστική σόδα (NaOH) σε ποσοστό 0.4% και σαπουνί 0.2% για μισή ώρα. Κατά την διάρκεια αυτή το μείγμα υφίσταται εναλλάξ αργό και γρήγορο γύρισμα και το pH ανεβαίνει στο 9.5-10. Στην κατάσταση αυτή θα παραμείνουν οι βύρσες για 24 με 48 ώρες.



Εικόνα 1.2: Ξύλινες βαρέλες (<http://ergasis.wordpress.com>)



Εικόνα 1.3: Μεταλλική βαρέλα ([www.tsamos.gr](http://www.tsamos.gr))



Με το πέρας το 24 - 48 ωρών, τα δέρματα πλένονται δύο με τρεις φορές προκειμένου να καθαριστούν. Λόγω της τεχνολογίας που πλέον διατίθεται, πολλά εργοστάσια ανακυκλώνουν το νερό που απορρέει από το καθάρισμα των δερμάτων και αφού το ενισχύσουν το επαναχρησιμοποιούν.

#### Ø Ασβυστερό ή Ασβέστωμα

Ένα από τα σπουδαιότερα και πιο κρίσιμα στάδια κατά την παραγωγική διαδικασία σε ένα βυρσοδεψείο είναι το ασβυστερό ή ασβέστωμα. Θεωρείται τόσο κρίσιμο, διότι πιθανό λάθος μπορεί να οδηγήσει σε καταστροφή της παρτίδας και σπάνια υπάρχει δυνατότητα να επανορθωθεί. Χαρακτηρίζεται ως το πιο βρώμικο στάδιο, αλλά συγχρόνως αν γίνει με ακρίβεια καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την τελική ποιότητα του δέρματος.

Όλοι αυτοί οι χαρακτηρισμοί υπάρχουν, διότι σε αυτό το στάδιο απομακρύνονται από το δέρμα τα λίπη, οι τρίχες, μέρος του υποδόριου ιστού και ανοίγουν και καθαρίζουν οι πόροι του δέρματος. Το μπάνιο εδώ δουλεύει σε υψηλό pH. Σε pH 10.50 κόβεται η τρίχα από το δέρμα, αλλά για να φτάσει στο σημείο να ανοίξει ο πόρος προκειμένου να καθαρίσει χρειάζεται την προσθήκη ασβέστη (CaO) για να φτάσει σε 12 pH. Λόγω του υψηλού αυτού pH, αν δεν δοθεί προσοχή, θα λιώσει η βύρσα. Σε αναλογία ένα προς ένα αναμιγνύονται μέσα στη βαρέλα νερό θερμοκρασίας 25°C με τα δέρματα και προστίθενται επιπλέον θειούχο νάτριο (Na) 25%. Μετά την αργή ανάδευση του μείγματος για μία ώρα, προστίθενται επιπλέον ασβέστης (CaO) 2%, σαπούνη 0.2%, νερό 150% και αφού ανακατευθεί ξανά για ακόμη μία ώρα παραμένει ως έχει για 24 έως 48 ώρες.

Μετά το πέρας της απαιτούμενης χρονικής διάρκειας στραγγίζεται και ξεπλένεται δύο φορές για δέκα λεπτά την κάθε φορά, προκειμένου να καθαρίσει από τις ξένες ουσίες και τις τρίχες.

#### Ø Ξελέσασμα ή Αποσάρκωση



Εικόνα 1.4: Ξελεσάστρα (<http://www.young-pearl.com>)

Αν και στο βήμα του ασβεστώματος απομακρύνεται το μεγαλύτερο ποσοστό των ακαθαρσιών, του λιπώδους ιστού και των τριχών, δεν είναι αρκετό για την περαιτέρω διεργασία του βύρσου. Για αυτόν τον λόγο, περνάμε στην διαδικασία του ξελεσάσματος. Ειδικότερα, περνάει το δέρμα σε ένα κύλινδρο, ο οποίος διαθέτει κοπτικά μαχαίρια δεξιά και αριστερά και καθαρίζει μηχανικά το δέρμα.

Ένας μέσος τύπος ξελεσάστρας (Εικόνα 1.4) διαθέτει δώδεκα μαχαίρια σε κάθε πλευρά. Σε αυτό το στάδιο, έχουμε και την παραγωγή των πρώτων στερεών αποβλήτων. Το δέρμα μετά την επεξεργασία που θα υποστεί από την ξελεσάστρα, ονομάζεται και ψίλα και αφού ζυγιστεί εισέρχεται στις βαρέλες με σκοπό να πλυθεί για να απομακρυνθούν τα στερεά κατάλοιπα.

#### ∅ Απασβέστωση

Οι βύρσες παρόλο που έχουν υποστεί σταδιακά πλυσίματα μετά το ασβέστωμά τους έχουν ακόμα υπολείμματα ασβέστη στην επιφάνειά τους. Για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων προστίθενται μαζί με την ψίλα, 150% νερό στους 38°C, θειική αμμωνία ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 2%, σαπούνη 0.5% και αναδεύονται για 30 λεπτά. Σκοπός της επίδρασης της θειικής αμμωνίας (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> είναι να πέσει η τιμή του pH στο 8.0 - 8.5, ώστε να είναι έτοιμο το δέρμα για ενζυμάτωση.

#### ∅ Ενζυμάτωση

Για την ενζυμάτωση χρησιμοποιούνται κάποια συγκεκριμένα είδη ενζύμων, όπως τα παγκρεατικά και τα πρωτεολυτικά. Αυτά προτιμώνται, επειδή ενεργούν σε pH 8.0 – 8.5 και θερμοκρασία 38°C – 40°C. Έτσι, η βύρσα μαλακώνει, ξεπέφτει και σπάει. Τις προηγούμενες δεκαετίες (1960 - 1970) το πιο συνηθισμένο ένζυμο ήταν από κόπρανα σκύλου. Όπως είναι λογικό για λόγους υγιεινής έχει σταματήσει η χρήση αυτού του ενζύμου. Επίσης, με την προσθήκη σαπουνιού γίνεται η απολίπανση του φυσικού λίπους από τις βύρσες. Σε περίπτωση που το λίπος δεν αφαιρεθεί αποτελεσματικά από τις βύρσες, υπάρχει σοβαρό ενδεχόμενο να υπάρξουν δυσκολίες κατά την διαδικασία της βαφής. Κύριες δυσκολίες είναι η εμφάνιση στο δέρμα ομοιοχρωμίας και λεκέδων.

Τώρα είναι η στιγμή που εισάγεται στο μείγμα ένζυμο 1%, ώστε να καθαριστεί η επιφάνεια της ψίλας και να ενζυματωθεί. Απαιτείται περιστροφή για μία ώρα και αφού στραγγιχτεί πλένονται οι ψίλες τουλάχιστον τρεις φορές με νερό που φτάνει σε ποσοστό 200% του συνολικού όγκου και θερμοκρασία 25°C. Το μόνο που απομένει για την ολοκλήρωση του σταδίου αυτού είναι να πλυθεί και να στραγγιστεί καλά η βύρσα τουλάχιστον τρεις φορές.

#### ∅ Πικλάρισμα

Μετά την ενζυμάτωση προκειμένου να ολοκληρωθεί το στάδιο της απασβέστωσης γίνεται το πικλάρισμα των βύρσων. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με την προσθήκη θαλασσινού αλατιού και όχι ορυκτού. Συγκεκριμένα, προστίθενται η ψίλα με συνδυασμό με νερό σε αναλογία ένα προς ένα και σταδιακά προστίθενται τα εξής στοιχεία με τους αντίστοιχους χρόνους παραμονής μέσα στις βαρέλες. Αρχικά προστίθενται αλάτι (NaCl) 7% για δέκα λεπτά, μεθανοϊκό οξύ ή μυρμηκικό οξύ (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 0.4% για δέκα λεπτά και θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.8% για ενενήντα λεπτά. Το Be<sup>o</sup> αν κυμανθεί στο 6, μας δίνει ένα καλό ποιοτικό δέρμα που είναι καλά ψημένο.

Με την χρήση των οξέων κατεβαίνει σταδιακά και με αργό ρυθμό το pH στο 2.8 - 3.0, ώστε να προετοιμαστούν τις βύρσες για το χρώμιο.

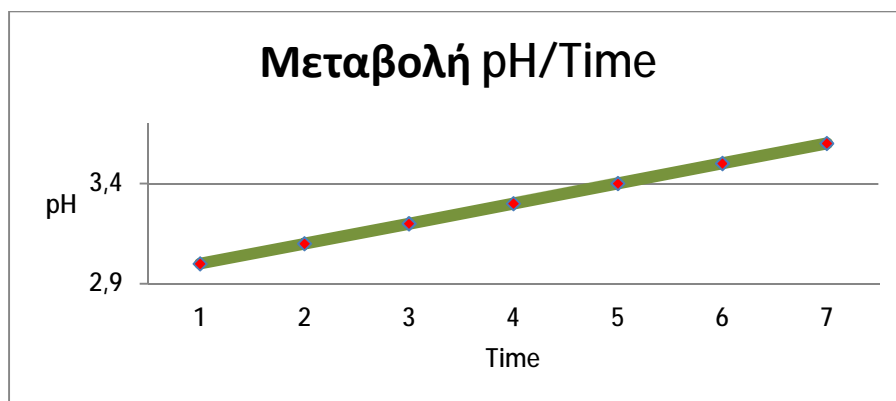
### Ø Δέψη χρωμίου

Στο στάδιο αυτό, επιτυγχάνεται η οργανική δέψη του δέρματος. Είναι η απαραίτητη διαδικασία που σαν αποτέλεσμα παίρνουμε ένα δέρμα τέλειο με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, αλλά και ποιότητα επιφανείας και πάχους. Το βασικό μειονέκτημα σε αυτό το βήμα είναι τα απόβλητα που παράγονται, όμως, επειδή πάντα παραμένει τρισθενές είναι αντιμετωπίσιμο. Εκτός του χρωμίου (Cr), υπάρχουν και άλλες εναλλακτικές προκειμένου να γίνει η δέψη των βυρσών, αλλά σε σχέση με την αναφερθείσα είναι σημαντικά πιο δαπανηρές.

Σε αυτό το περιβάλλον δημιουργούνται οι δεσμοί μεταξύ των ινών του δέρματος και του χρωμίου (Cr). Με την σταδιακή βασικοποίηση του χρωμίου οι δεσμοί γίνονται ισχυρές γέφυρες και ως αποτέλεσμα παρατηρούνται οι προαναφερθείσες καλές μηχανικές ιδιότητες. Όσο πιο ισορροπημένα γίνει αυτό το στάδιο, τόσο πιο ισχυροί είναι οι δεσμοί και συνεπώς πιο δεμένο είναι το δέρμα. Από την πλευρά της υγιεινής και του ενδιαφέροντος για το περιβάλλον, είναι επιβεβλημένη η προσπάθεια για επιτυχία αυτού του βήματος, διότι όσο πιο σωστά γίνει η βασικοποίηση και η απορρόφηση του χρωμίου (Cr) από το δέρμα, τόσο λιγότερο χρώμιο (Cr) θα εναποτεθεί στην δεξαμενή, που σημαίνει μικρότερο ποσοστό μόλυνσης για το περιβάλλον. Το διάγραμμα 1.1 που ακολουθεί παρουσιάζει τον ρυθμό που ανεβαίνει σταδιακά το pH κατά την διάρκεια της βασικοποίησης σε μία ιδανική περίπτωση.

Σε αντίθετη περίπτωση, που ο ρυθμός μεταβολής του pH είναι πολύ μεγαλύτερος, τότε θα προκύψει ένα δέρμα το οποίο θα σκίζεται πολύ εύκολα με το παραμικρό φορτίο που θα δέχεται.

Για την ακριβή διαδικασία δέψης με χρώμιο (Cr) προστίθεται μέσα στη βαρέλα το απαραίτητο χρώμιο (Cr) σε ποσοστό 8% και παραμένει για μία ώρα. Για να ξεκινήσει η διαδικασία της βασικοποίησης μετά το πέρας της μίας ώρας προστίθεται ο βασικοποιητής σε αναλογία 0.4% και παραμένει ως έχει για εννιά ώρες ώστε να φτάσουμε στο προαναφερθέν επιθυμητό pH 3.6 – 3.8. Ύστερα, ακολουθεί πλύσιμο με νερό στους 40°C και σαπούνη 0.3% για μία ώρα και καλό στράγγισμα.



**Διάγραμμα 1.1:** Ρυθμός βασικοποίησης pH (Κόκκινος Θεόδωρος Μηχαν. Μηχ.)

Ακολουθως, έχουμε την μετάδεψη, που ενσωματώνουμε 50% νερού στους 40°C μαζί με χρωμοτανίνη και αποστραγγίζεται ύστερα από το πέρας μίας ώρας.

Η εξουδετέρωση έρχεται αμέσως μετά την μετάδεψη, δημιουργώντας ένα μείγμα από 150% νερό στους 40°C με 2% νάτριο (Na) για μισή ώρα και μαγειρική σόδα 2% για μία ώρα. Το αποτέλεσμα αυτών των διαδικασιών είναι να φτάσει το δέρμα σε pH 6. Αυτό που απομένει είναι να καθαρίσει το δέρμα από τα πρόσθετα που έχουν εναποτεθεί πάνω του, γι' αυτό το λόγο ακολουθεί πλύσιμο με νερό στην υψηλότερη θερμοκρασία των 60°C για δέκα λεπτά.

#### Ø Στίβαγμα



**Εικόνα 1.5:** Δέρματα στη μορφή «WET BLUE» (<http://insafleather.com>)

Μετά από όλες αυτές τις μέρες που παρέμειναν τα δέρματα μέσα στις βαρέλες, προκειμένου να φτάσουν από την μορφή του ακατέργαστου δέρματος στον μορφή που είναι έτοιμο για βαφή και διανομή στους εμπόρους, έρχεται η στιγμή που βγαίνουν έξω από αυτές και στοιβάζονται. Η εναπόθεσή τους γίνεται πάνω σε παλέτες που διαθέτουν ελαφριά κλίση, ώστε να στραγγίζονται τα νερά που έχουν απορροφήσει. Για να γίνει αυτή η αποστράγγιση, πρέπει να περάσουν τουλάχιστον τρεις μέρες.

Κατόπιν αυτής της χρονικής περιόδου τα δέρματα έχουν φτάσει στο επιθυμητό σημείο να μην μυρίζουν, να μην χαλάνε και να μπορούν να αποθηκευτούν σε αυτήν την κατάσταση για μήνες. Λόγω του χαρακτηριστικού ανοιχτού μπλε χρώματος που έχουν πάρει τα δέρματα σε αυτήν την φάση της παραγωγικής διαδικασίας, εξαιτίας των χημικών που έχουν επιδράσει πάνω τους, ονομάζονται «WET BLUE» (Εικόνα 1.5).

Ένα από τα κρισιμότερα τεστ στα οποία υποβάλλονται τα δέρματα στο στάδιο αυτό και δείχνουν τις αντοχές τους, είναι ο βρασμός τους για ένα λεπτό. Με το πέρας του τεστ του βρασμού είναι εύκολα κατανοητό αν η παρτίδα είναι ικανή να διατεθεί στην αγορά ή όχι.

#### Ø Σκέφισμα

Σειρά έχει η διαμόρφωση του δέρματος για το τελικό προϊόν. Τα δέρματα κόπτονται κατά μήκος της σπονδυλικής στήλης του ζώου με την βοήθεια μεγάλων

κοπτικών μηχανών και καθαρίζονται περιμετρικά (ξελούριασμα) από τυχόν άχρηστα κομμάτια δέρματος που δεν μπορούν να γίνουν αντικείμενο εκμετάλλευσης.

Το μόνο που απομένει πριν ξεκινήσει ο καλλωπισμός του δέρματος είναι το λεγόμενο σκέφισμα. Υπάρχουν μεγάλες σκεφιστικές μηχανές, οι οποίες, αφού κόψουν το δέρμα στη μέση, διαμορφώνουν και το αντίστοιχο πάχος. Ανάλογα με την χρήση που επρόκειτο να έχει το εκάστοτε δέρμα, απαιτείται να έχει και το κατάλληλο πάχος. Υπάρχουν δέρματα που διαμορφώνονται 2mm, 1.4mm έως και 0.7mm. Αυτό το ρόλο θα τον παίξει η σκεφιστική μηχανή κόβοντας εγκάρσια το δέρμα.

#### Ø Βαφή

Φτάνοντας στο τελικό στάδιο η δεύτερη χρήση της βαρέλας είναι επιβεβλημένη. Έτσι, ξαναπαίρνουν μέσα προκειμένου να καθοριστεί το λάδωμα, το χρώμα και το πόσο μαλακό χρειάζεται να είναι ένα δέρμα. Για να επιτευχθεί η βαφή χρησιμοποιείται υγρή αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) 0.2% για δέκα λεπτά και μετά εισέρχεται το χρώμα για μία ώρα. Η ποσότητα του χρώματος που θα χρησιμοποιηθεί δεν είναι κάτι σταθερό, διότι μεταβάλλεται ανάλογα με την απόχρωση που απαιτείται να έχει το τελικό προϊόν.

#### Ø Λάδωμα

Συνέπεια της συνεχούς επεξεργασίας των δερμάτων και την χρήση διαφόρων χημικών ουσιών είναι να μην υπάρχει στην μάζα τους η απαραίτητη ελαστικότητα. Αυτό μπορεί να διορθωθεί με το στάδιο του λαδώματος. Για το λάδωμα απαιτούνται θειωμένες λιπαντικές ύλες σε ποσοστό 6–8% για τουλάχιστον μία ώρα, ώστε να απορροφηθεί καλά από το εσωτερικό του δέρματος. Για την εξωτερική επιφάνεια του δέρματος χρησιμοποιείται ωμό ποδέλαιο.

#### Ø Φιξάρισμα

Μπορεί να έχει γίνει το βάψιμο και το λάδωμα του δέρματος, όμως δεν είναι σε θέση ακόμα να κρεμαστεί, ώστε να στεγνώσει και να διοχετευθεί στην αγορά. Στο στάδιο του φιξάρισματος γίνεται ουσιαστικά η σταθεροποίηση των χρωμάτων και των λαδιών του δέρματος. Η σταθεροποίηση γίνεται με την εισαγωγή μέσα στην βαρέλα μεθανοϊκού οξέος ή μυρμηκικού οξέος ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ) 0.3% για είκοσι λεπτά, με αργή ανάδευση. Αφού τελειώσει και αυτή η διαδικασία, το μόνο που χρειάζεται είναι πλύσιμο με καθαρό νερό για δέκα λεπτά τουλάχιστον και στέγνωμα.

#### Ø Στέγνωμα

Το στέγνωμα μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους(Εικόνες 1.6-1.7-1.8), όπως vacuum drier, κρέμασμα σε εναέρια κρεμάλα (κάτι όπως στα στεγνοκαθαριστήρια) ή τέντωμα με μανταλάκια (ειδικά για αυτήν την διαδικασία) πάνω σε τελάρα ή μεταλλικές διάτρητες επιφάνειες. Γενικότερα, ο καλλωπισμός των δερμάτων συνίσταται σε μηχανικές και όχι σε χημικές διεργασίες.





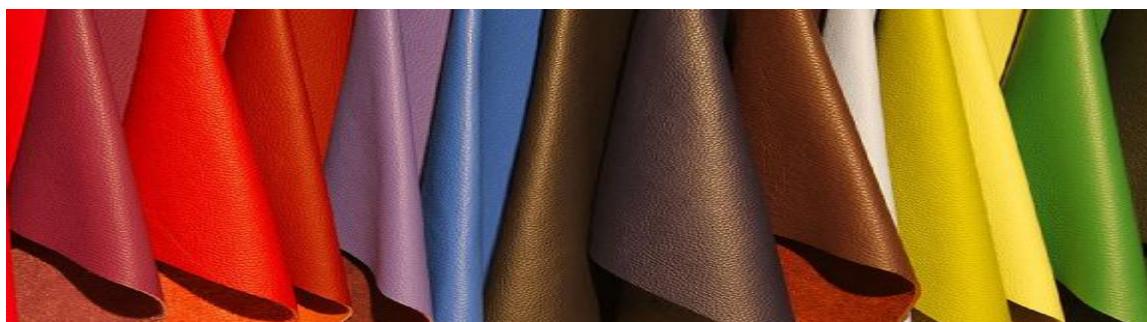
Εικόνα 1.6: Vaccum drier ([www.young-pearl.com](http://www.young-pearl.com))



Εικόνα 1.7: Τέντωμα με μανταλάκια ([www.chinadaily.com](http://www.chinadaily.com)) Εικόνα 1.8: Εναέρια κρεμάλα ([www.myshoedesignexpatlife.com](http://www.myshoedesignexpatlife.com))

## Ø Φινίρισμα

Το τελικό στάδιο της διαδικασίας είναι το φινίρισμα ή βάψιμο. Εδώ δεν υπάρχουν όρια για το χρώμα που θα βαφτεί το δέρμα (Εικόνα 1.9). Όσο περισσότερη φαντασία υπάρχει, τόσο περισσότερες πιθανότητες υπάρχουν να δημιουργηθεί στο τέλος κάτι μοναδικό. Τα υλικά του βαψίματος ποικίλουν ανά χρήση και τα συνηθέστερα εξ' αυτών είναι χρώματα, πλαστικά, δικτυωτές, κεριά και λάκκες. Δεν είναι καθόλου απίθανο και σπάνιο σε κάποιες περιπτώσεις να παρατηρούμε το συνδυασμό δύο ή και περισσότερων των προαναφερθέντων υλικών με συγκεκριμένη σειρά, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Το βάψιμο γίνεται μέσα σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους που συνήθως είναι αυτοματοποιημένα βαφεία με ενσωματωμένους φούρνους στεγνώματος. Ένα χέρι βαψίματος ποτέ δεν είναι αρκετό για να έχουμε ομοιόμορφη κατανομή του χρώματος χωρίς πανάδες και λεκέδες. Για αυτό το λόγο, συνήθως περνιούνται δύο με τρία χέρια που δένονται ενδιάμεσα με σιδέρωμα σε ειδικές μηχανές.



**Εικόνα 1.9:** Ενδεικτικοί χρωματισμοί ([www.hafiztannery.com](http://www.hafiztannery.com))

Φτάνοντας στο στάδιο που πλέον έχουμε το τελικό κομμάτι του δέρματος στα χέρια μας, με τις ιδιότητες που επιθυμούμε, μπορεί να γίνει αντιληπτό ότι όλες οι διαδικασίες που περιγράφονται στις προηγούμενες ενότητες είναι συνδυασμός χημικών, συνθηκών, χρόνου και πρώτης ύλης. Η διαδικασία της παραγωγής δέρματος είναι χρονοβόρα με αρκετό κόστος και το πιο σημαντικό, παράγεται υψηλός όγκος αποβλήτων. Αυτό θα είναι κυρίως το αντικείμενο με το οποίο θα ασχοληθούμε σε επόμενο κεφάλαιο, καθώς επίσης και ο τρόπος αντιμετώπισης και διαχείρισης αυτών των αποβλήτων.

## 2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΤΟΥΣ

### 2.1. Εισαγωγή

Έχει παρατηρηθεί τα τελευταία χρόνια ότι οι μονάδες παραγωγής και επεξεργασίας δέρματος γίνονται ολοένα και λιγότερες. Αυτό το φαινόμενο δεν είναι αποτέλεσμα μόνο χρηματοοικονομικών συνεπειών αλλά και λόγω περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Εκτενέστερα τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται μία μεγάλη προσπάθεια από φορείς και οργανισμούς για την προστασία του περιβάλλοντος γενικότερα και στον τομέα της βυρσοδεψίας να γίνουν οι μονάδες παραγωγής όσο το δυνατόν πιο πράσινες. Για αυτό το λόγο, έχουν τεθεί κανόνες και αρχές περιβαλλοντικής προστασίας σε κάθε τομέα εργασιών ενός βυρσοδεψείου. Αν δεν συμμορφωθούν με τις διατάξεις υπάρχουν από κοινωνικές και νομικές πιέσεις προς του υπευθύνους μέχρι και οριστικό κλείσιμο των μονάδων. Παρόλο όμως τις προσπάθειες και τους νόμους που έχουν θεσπιστεί, υπάρχει ακόμα πολύ μεγάλο φορτίο ρύπανσης από την αρχή έως το τέλος της παραγωγικής διαδικασίας σε ένα βυρσοδεψείο.

Οι βασικές αρχές και προδιαγραφές που έχουν θεσπιστεί προκειμένου να μειωθεί αυτός ο μεγάλος όγκος της μόλυνσης είναι:

- Ø Η μείωση του κόστους επεξεργασίας.
- Ø Η μικρότερη κατανάλωση νερού.
- Ø Βέλτιστη σχέση μεταξύ ποιότητας και δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης στερεών αποβλήτων.
- Ø Βελτιωμένη πρόσληψη χημικών προϊόντων.
- Ø Μειωμένη περιεκτικότητα στερεών ρύπων, όπως τα βαρέα μέταλλα και οι ηλεκτρολύτες.

Για να γίνουν εφικτές οι προταγές αυτές δίνεται κύρια έμφαση στις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της παραγωγής των δερμάτων. Σαν μεθόδους ικανοποιητικής αντιμετώπισης, αλλά όχι πλήρως αποτελεσματικής έχει αποδειχτεί μέσα από μελέτες και εφαρμογές σε υπάρχοντα βυρσοδεψία ότι είναι:

- Ø Η χρήση ακατέργαστων βυρσών χωρίς αλάτι.
- Ø Η χρήση μικρών ποσοτήτων αμμωνίας.
- Ø Περιορισμένη χρήση απασβεστωτικών.
- Ø Καλύτερη διαχείριση του χρωμίου.



· Κατηγορίες μολύνσεων

Παρόλο που όπως προαναφέρθηκε η εκλυόμενη μόλυνση είναι λιγότερη, παρατηρείται ότι υπάρχει πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση όλων των προαναφερθέντων, που είναι εξίσου δύσκολο στο να διαχειριστούν. Σε ένα καλά διαχειριζόμενο βυρσοδεψείο η κατανάλωση νερού κυμαίνεται κάτω από 30m<sup>3</sup> ανά τόνο. Οι κύριες κατηγορίες μολύνσεων που έχουν παρατηρηθεί είναι:

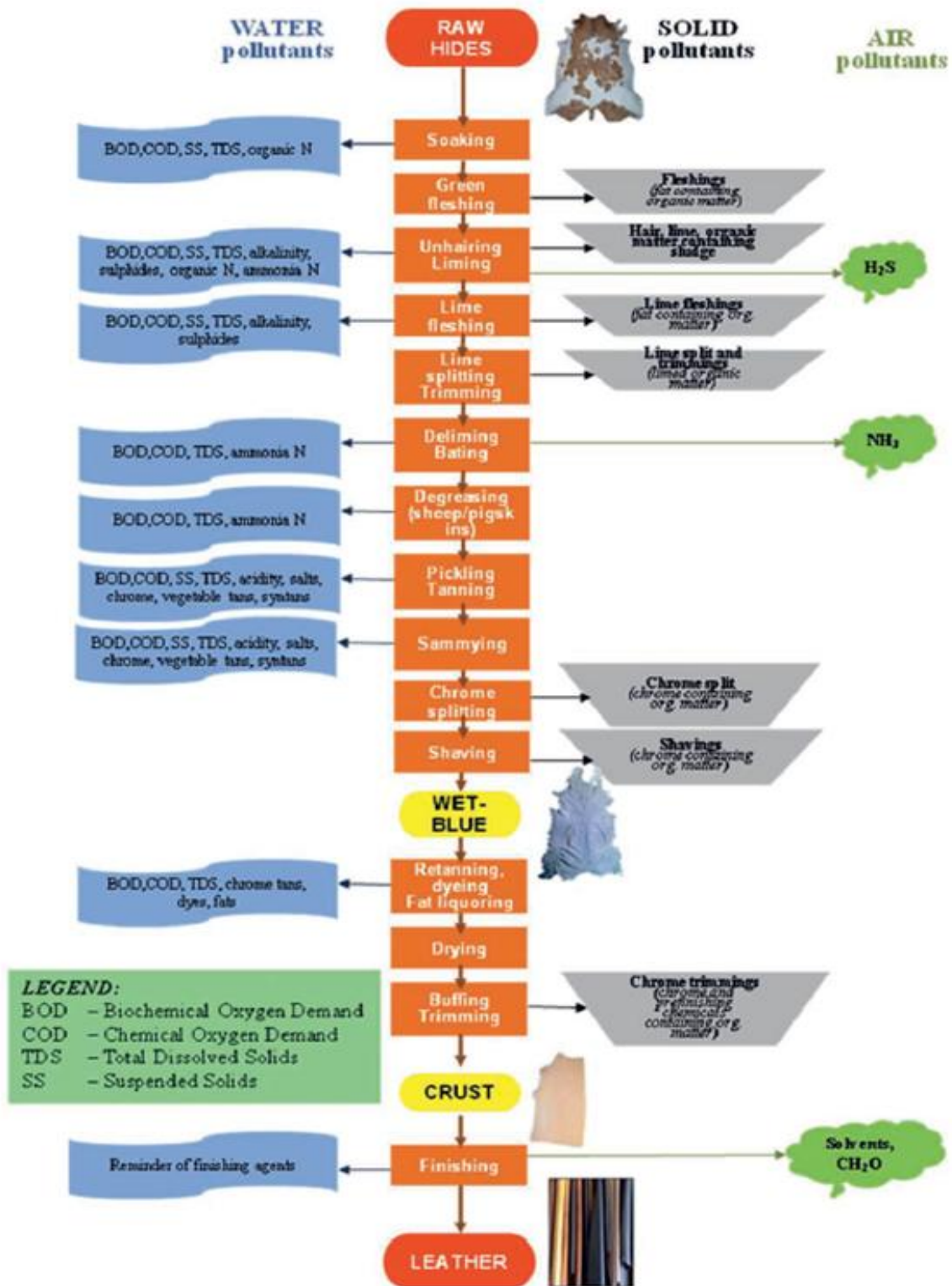
- Ø Τα COD BOD<sub>5</sub> υψηλότερα του 30%.
- Ø Σουλφίδια σε ποσοστό 80-90%.
- Ø Νιτρική αμμωνία (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) σε συγκέντρωση 80%.
- Ø Συνολικό άζωτο (N) μετρημένο με την μέθοδο Kjeldahl σε υψηλότερα επίπεδα του 50%.
- Ø Χλωρίδα πάνω από 70%.
- Ø Θειικά κατά 65%.
- Ø Συγκέντρωση χρωμίου (Cr) μεγαλύτερο του 90.

Ο παρακάτω πίνακας 2.1 αλλά και το γράφημα δίνουν μια γενική εικόνα, για τα αλατισμένα δέρματα, των πηγών και των τύπων της ρύπανσης που προκαλούν κατά την παραγωγική διαδικασία.

**Πίνακας 2.1:** Φυσικό-χημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου ([www.scialert.net](http://www.scialert.net))

Ph	TDS	Ολικά στερεά	Αιωρούμενα στερεά	Πτητικά αιωρούμενα στερεά	COD	BOD	TKN	Νιτρικό αμμώνιο	Χρώμιο	Θειικά
7.4	-	-	2690	1260	3700	1470	-	180	-	440
7.08+/-0.28	-	10.265 +/- 1.460	2820+/-140	1505+/-90	4800+/-350	-	225+/-18	128+/-20	95+/-55	-
7.0-8.7	13.3-19.700	-	600-955	-	4100-6700	630-975	144-170	-	11.5-14.3	-
-	15.152	-	2004	1660	8000	930	-	-	11.2	228
7.70	36.800	-	5300	1300	2200	-	270	-	-	-
10.72	6810	-	-	-	1115-3.67	2906	-	162.15	32.87	507.5
7.79	-	-	915	578	2155	-	228	168	50.9	35.8
10.5	17.737	18.884	1.147	-	3114	1126	-	33.0	83.00	55.00
7.7	-	-	-	-	2426	-	370	335	29.3	286
8.2-8.5	14.750	19.775	5025	-	5650	-	-	-	-	-
Εκτός από το Ph όλες οι ποσότητες μετρώνται σε mg L <sup>-1</sup>										

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΡΜΑΤΟΣ- ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ



Εικόνα 2.1: Διαδικασίες και παραγωγή αποβλήτων («Cleaner Production in Leather Tanning. A workbook for trainers», United Nations Environment Programme UNEP Industry and Environment, France, March 1996).

· Ρυπαντικό φορτίο

Παρόλο που τα βήματα της παραγωγικής διαδικασίας (Εικόνα 2.1) για να φτάσουν οι βύρσες σε μορφή που να είναι εμπορεύσιμες είναι κάτι σταθερό ο τρόπος και οι πρώτες ύλες διαφέρουν σε πολλά σημεία. Κατά κύριο λόγο υπάρχει μεγάλη διαφορά στα είδη των πρώτων υλών, στα πρόσθετα χημικά αλλά και στην κατανάλωση του νερού που χρησιμοποιούνται, όπως και στον τρόπο διαχείρισής τους. Το αποτέλεσμα αυτής της διαφορετικότητας μπορεί να το αντιληφτεί εύκολα κάποιος αν ανατρέξει στην αντίστοιχη βιβλιογραφία. Θα παρατηρήσει, δηλαδή, μεγάλες αποκλίσεις στις μεταξύ τους καταγραφές. Για αυτό, είναι επιβεβλημένο η παρουσίαση και ανάλυση των στοιχείων αυτών να γίνεται με μεγάλη προσοχή.

## 2.2. Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων

Για να μελετήσουμε τις μεθόδους επεξεργασίας των λυμάτων των βυρσοδεψείων πρέπει πρώτα να τεθούν κάποια κοινώς αποδεκτά όρια για τις μονάδες επεξεργασίας των λυμάτων.

Συγκεκριμένα ισχύει ότι:

- Ø Το μέρος που θα σχεδιαστεί μία μονάδα επεξεργασίας λυμάτων δεν είναι τυχαίο και παίζει καθοριστικό ρόλο.
- Ø Ποτέ δύο μονάδες δεν είναι όμοιες.
- Ø Στόχος των μονάδων είναι να μετατρέψουν τα απόβλητα σε κάτι αποδεκτό και φιλικό προς το περιβάλλον και όχι να τα εξαλείψουν, διότι αυτό είναι ακατόρθωτο.
- Ø Μπορεί να επιτευχθεί μέσω της χαμηλότερης κατανάλωσης νερού μικρότερο υδραυλικό φορτίο, όμως σαν συνέπεια αυτού εμφανίζεται μεγαλύτερη συγκέντρωση πράγμα δύσκολο διαχείρισιμο.
- Ø Οι επεξεργασίες παραγωγής του δέρματος είναι συνυφασμένες με τις τεχνολογίες επεξεργασίας του νερού. Μέσα από την διερεύνηση αυτής της αλληλεπίδρασης μπορεί να επιτευχθεί μεγάλη μείωση του συνολικού κόστους επεξεργασίας.

Το επεξεργασμένο νερό που αποβάλλεται από την εκάστοτε μονάδα επεξεργασίας των λυμάτων μπορεί να αφεθεί στην θάλασσα ή να χρησιμοποιηθεί για το πότισμα των αγρών. Πριν από αυτό, όμως, στόχος είναι να μειωθούν οι οργανικές ενώσεις, τα στερεά, τα θρεπτικά συστατικά και το χρώμιο, γιατί κάθε μονάδα νερού μπορεί να γίνει αποδέκτης συγκεκριμένης ποσότητας ρύπων χωρίς να ανοικοδομηθεί. Για αυτό το λόγο, κάθε μονάδα θα πρέπει να υπακούει στους κανόνες κι τους περιορισμούς και να λαμβάνει συγκεκριμένες ποσότητες λυμάτων όπως BOD<sub>5</sub>, COD, στερεά σωματίδια (SS), χρώμιο, συνολικώς διαλυμένα στερεά (TDS) κτλ. Τα λύματα χωρίζονται, κυρίως βάσει των χαρακτηριστικών τους, σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Ø Ρύποι που προέρχονται από ασβέστωση, απασβέστωση και νερό χρήσης σε μηχανές. Οι συγκεκριμένοι παρέχουν θειούχες ενώσεις και υψηλό pH, αλλά κατατάσσονται στα απόβλητα τα οποία είναι χωρίς χρώμιο.
- Ø Απόβλητα που είναι προϊόν των διαδικασιών των βυρσοδεψείων και έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο.
- Ø Λύματα που απορρέουν από μετά-βυρσοδεψείας διεργασίες, όπως είναι η λίπανση, η βαφή, και η ενυδάτωση και είναι αυξημένη η περιεκτικότητά τους σε χρώμιο.

Στην διαδικασία επεξεργασίας των δερμάτων και των λυμάτων εγκυμονούν κάποιοι πολλοί σοβαροί κίνδυνοι για την μόλυνση του περιβάλλοντος αλλά και για τους ίδιους τους εργαζομένους. Παραπάνω παρουσιάστηκαν οι δύο διαφορετικές ροές που είναι απαραίτητο να διαχωρίζονται τα λύματα ενός βυρσοδεψείου. Οι κυριότεροι λόγοι που δημιουργούν την ανάγκη αυτή για διαχωρισμό των λυμάτων, είναι τα επικίνδυνα αέρια που αναβλύζουν κατά την διάρκεια της συσσωμάτωσης των αποβλήτων και η εμφάνιση χρωμίου. Ειδικότερα, αφενός παρατηρείται σχηματισμός του θανατηφόρου αερίου υδρόθειου και αφετέρου, έχουμε την παρουσία χρωμίου στα λύματα που είναι πολύ δύσκολη, αλλά και αρκετά δαπανηρή η διαδικασία για την απομάκρυνση του χρωμίου.

Το γεγονός ότι έχουν διαμορφωθεί οι οδηγίες για την εύρυθμη λειτουργία των βυρσοδεψείων δεν συνεπάγεται ότι τηρούνται από όλους. Υπάρχουν χαρακτηριστικά παραδείγματα βυρσοδεψείων που δεν πληρούν αυτές τις προδιαγραφές. Αποτέλεσμα αυτής της μη συμμόρφωσης είναι η χαρακτηριστικά έντονη μυρωδιά της λυματολάσπης που απορρέει από την διαδικασία της ασβέστωσης σε χώρους με ανεπαρκή αερισμό και σε μερικές περιπτώσεις έχουν οδηγήσει ακόμα και στον θάνατο εργαζομένων. Αυτό το φαινόμενο αποτελεί και την πιο συχνή αιτία θανάτου στην βιομηχανία της βυρσοδεψείας. Για να γίνει αντιληπτός ο όγκος της ρύπανσης των λυμάτων ενός βυρσοδεψείου αρκεί να συγκριθούν με τα αστικά λύματα που είναι ελάχιστος.

### **2.3. Στάδια επεξεργασίας αποβλήτων**

#### **Ø Προκαταρκτική επεξεργασία λυμάτων**

Κυρίως παρατηρείται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (CETPs) σε αναπτυσσόμενες ή ανεπτυγμένες χώρες που είναι απαραίτητη βάσει των υφιστάμενων νομοθεσιών. Ο βασικός σκοπός που εξυπηρετούν είναι η αφαίρεση μεγάλων ποσοτήτων σωματιδίων όπως άμμο, χαλίκι και γράσο, αλλά και η σημαντική μείωση της περιεκτικότητας των λυμάτων σε χρώμιο και σουλφίδια πριν εκτεθούν στο δημόσιο δίκτυο διανομής.

#### **Ø Κύρια φυσικό-χημική επεξεργασία**

Τα απόβλητα και η λυματολάσπη που οδηγούνται προς την κύρια επεξεργασία αναφέρονται συνηθέστερα ως κύρια λύματα και λάσπη. Με την μέθοδο της καθίζησης που διενεργείται σε αυτό το στάδιο, επιτελείται η απομάκρυνση των

καθιζάνων οργανικών και ανόργανων στερεών αλλά και όλων όσων επιπλέουν. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι να επιτυγχάνεται αφαίρεση σε ποσοστό 50-70% των συνολικών σωματιδίων (SS) και το 65% του λαδιού και του λίπους που δημιουργούνται κατά την διάρκεια της κύριας διαδικασίας. Επίσης, καλύπτεται το 25-50% της ανάγκης που υπάρχει για οξυγόνο.

#### Ø Δευτερεύουσα βιολογική επεξεργασία

Χαρακτηρίζεται κυρίως από αερόβιες διεργασίες βιολογικής επεξεργασίας. Στόχος είναι η αφαίρεση μέσω των αερόβιων διεργασιών των βιο-αποδομήσιμων και των κολλοειδών οργανικών υλών. Βασικό συστατικό για την τέλεση των διεργασιών είναι το οξυγόνο και μικροοργανισμοί (βακτήρια) που μεταβολίζουν την οργανική ύλη στα λύματα και έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία περισσότερων μικροοργανισμών και ανόργανων συστατικών συνηθέστερα εξ αυτών CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. Οι βιολογικές επεξεργασίες διαφέρουν ανά περίπτωση. Η διαφορετικότητά τους παρατηρείται κυρίως στο ποσοστό του οξυγόνου που διοχετεύεται στους μικροοργανισμούς και ο ρυθμός που οι τελευταίοι μεταβολίζονται.

#### Ø Τριτοβάθμια- Προηγμένη επεξεργασία

Λόγω του μεγάλου φορτίου COD αλλά και σωματιδίων και συστατικών που παραμένουν στα λύματα παρόλο της όλης επεξεργασίας που τους έχει επιβληθεί μέχρι τώρα ακολουθεί και τρίτη επεξεργασία, ώστε να απομακρυνθούν αυτά τα πλεονάζουσα συστατικά.

#### Ø Χειρισμός και διάθεση της λυματολάσπης

Όπως έχει γίνει αντιληπτό όλες οι προηγούμενες διαδικασίες έχουν σαν κύριο στόχο την απομάκρυνση των στερεών και των επικίνδυνων συστατικών από τα λύματα. Ως αποτέλεσμα όλων αυτών των διαδικασιών είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων λυματολάσπης.

### 2.3.1 Κύρια επεξεργασία

Οι βασικοί στόχοι που εξυπηρετούνται κατά την κύρια επεξεργασία των λυμάτων ενός βυρσοδεψείου είναι οι εξής:

- Ø Λόγω του κινδύνου που υφίσταται για μπλοκάρισμα των αγωγών και των αντλιών εξαλείφονται όλα τα χοντρά υλικά που βρίσκονται συνήθως στα ακατέργαστα λύματα.
- Ø Επειδή τα λύματα βρίσκονται σε διαφορετικά ρεύματα και είναι δύσκολο να επεξεργαστούν ισοσταθμίζονται δημιουργώντας ομογενοποιημένη ακατέργαστη ύλη.
- Ø Απαραίτητη είναι η προσαρμογή του pH με σκοπό να εξαλειφθούν τα τοξικά συστατικά (σουλφίδια). Σε αντίθετη περίπτωση, θα επηρεαστεί η βιολογική εξέλιξη του περιβάλλοντος.
- Ø Έμμεσα είναι δυνατόν να μειωθεί το κόστος της επεξεργασίας των αποβλήτων με το να μειωθεί σημαντικά ο λόγος BOD/COD.

Συνοψίζοντας τα ανωτέρω σκοπός είναι να εξαλειφθούν τα ογκώδη απόβλητα, να αφαιρεθεί όλο το χρώμιο και να μειωθούν σημαντικά οι ποσότητες BOD και COD.

Για να επιτευχθούν οι παραπάνω στόχοι ακολουθούνται πιστά κάποιες διαδικασίες. Οι διαδικασίες αυτές είναι αποτέλεσμα μελετών και πειραμάτων για την βέλτιστη προστασία του περιβάλλοντος, αλλά και την ασφαλή εργασία των ανθρώπων που απασχολούνται στα βυρσοδεψία. Τα βασικά βήματα που επιτελούνται είναι τα ακόλουθα:

- Ø Κοσκίνισμα
- Ø Άντληση / Ανύψωση
- Ø Διαλογή
- Ø Ισοστάθμιση και θειική οξείδωση
- Ø Τακτοποίηση
- Ø Απομάκρυνση του νερού από τη λάσπη

Ειδικότερα στα βήματα αυτά ακολουθούνται οι παρακάτω διαδικασίες:

- Κοσκίνισμα

Σε έναν θάλαμο ο οποίος είναι μη αεριζόμενος απομακρύνονται η άμμος και τα σωματίδια που επιπλέουν. Ο θάλαμος αυτός αποτελείται από ένα κανάλι βαρύτητας (Εικόνα 2.2) που σε συναρμογή με μία σήτα (Εικόνα 2.3) γίνεται η διαλογή όλων αυτών των σωματιδίων.



**Εικόνα 2.2:** Κανάλι απομάκρυνσης στερεών σωματιδίων ([www.sereco.it](http://www.sereco.it))



**Εικόνα 2.3:** Μη αεριζόμενος αγωγός με αυτοκαθαριζόμενη σήτα (<http://home.howstuffworks.com/home-improvement/plumbing/sewer3.htm>)



· Αντληση / Ανύψωση

Εξαιτίας του όγκου αλλά και της φύσης των αποβλήτων δεν είναι δυνατόν να μεταφερθούν όλα μόνο μέσω της βαρύτητας. Για αυτό το λόγο, είναι απαραίτητο να τοποθετηθεί ένας σταθμός ανύψωσης πριν την περιστρεφόμενη σήτα. Ο σταθμός ανύψωσης χρησιμοποιεί διάφορες αντλίες που διαφέρουν συνήθως σε κάθε εγκατάσταση λόγω της διαφορετικότητας της ροής και της χωρητικότητας που απαιτούνται. Σε μεσαίας κλίμακας μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων βυρσοδεψείου συνήθως χρησιμοποιούνται υποβρύχιες αντλίες(Εικόνα 2.4).



Εικόνα 2.4: Υποβρύχιες αντλίες ([www.jensenengineeredsystems.com](http://www.jensenengineeredsystems.com))



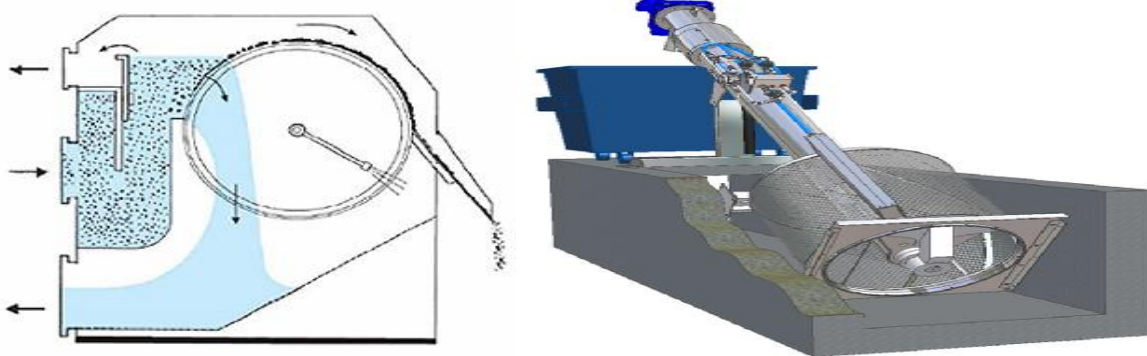
Εικόνα 2.5: Κυκλοφορητής ([www.michos.gr](http://www.michos.gr)) Εικόνα 2.6: Κυκλοφορητής  
(<http://home.howstuffworks.com>)

Σε μεγαλύτερης κλίμακας εγκαταστάσεις οι υποβρύχιες αντλίες δεν καλύπτουν τις απαιτήσεις και εγκαθίστανται κυκλοφορητές(Εικόνα 2.5-2.6). Αυτό συμβαίνει, γιατί οι εγκαταστάσεις είναι τόσο μεγάλες που οι ανάγκες που απαιτούνται για να καλυφθούν

χρειάζεται να εγκατασταθούν πολλές αντλίες σε σειρά. Επίσης, ανάλογα με το είδος των δερμάτων που επεξεργάζονται παράγονται και διαφορετικού είδους απόβλητα. Χαρακτηριστικές φωτογραφίες ακολουθούν, ώστε να γίνει αντιληπτό το μέγεθος, αλλά και οι απαιτήσεις των εγκαταστάσεων.

- Καθαρισμός

Για την διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνται τύμπανα (Εικόνα 2.7-2.8) που έχουν αμφότερη εσωτερική και εξωτερική ροή. Στόχος με την διπλή ροή του τυμπάνου είναι να εξοικονομηθεί χρόνος και συνεπώς χρήματα. Αυτό, διότι, κατά την έλευση των λυμάτων μέσα από το τύμπανο γίνεται αυτόματα ο διαχωρισμός των σωματιδίων από τα απόβλητα και καταλήγουν σε διαφορετικές δεξαμενές χάρη στην διπλή έξοδο που διαθέτει το τύμπανο από κατασκευής του. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η αποτελεσματική μείωση των αδιάλυτων στερεών.



**Εικόνα 2.7:** Διαχωρισμός ροής μέσα στο τύμπανο ([willscreen.en.ec21.com](http://willscreen.en.ec21.com))

**Εικόνα 2.8:** Τρισδιάστατη απεικόνιση τυμπάνου διαχωρισμού ροής  
([www.lakeside-equipment.com](http://www.lakeside-equipment.com))

- Εξισορρόπηση – Ομογενοποίηση – Οξείδωση θειούχων

Οι βασικοί στόχοι είναι:

- ∅ Η ομογενοποίηση των αποβλήτων
- ∅ Η εξισορρόπηση των θειούχων ενώσεων με καταλυτική οξείδωση

Η διαδικασία αυτή χαρακτηρίζεται από την πολυπλοκότητά της. Για την επίτευξή της είναι απαραίτητο να μείνουν όλα τα σωματίδια σε αιώρηση ώστε να επιτευχθεί περαιτέρω η καθίζηση των στερεών (Εικόνα 2.9). Για την αποτελεσματική αιώρηση του συνολικού όγκου των σωματιδίων και όχι μέρος εξ αυτών χρησιμοποιούνται μηχανές ανάμιξης και σταθερού ή κυμαινόμενου αερισμού όπως οι Venturi (Εικόνα 2.10). Η αποτελεσματική λειτουργία διασφαλίζεται αντιστοιχίζοντας τον συνολικό



όγκο της δεξαμενής με την ημερήσια αποβολή αποβλήτων. Συγκεκριμένα, για την οξείδωση 1 Kg S<sup>2</sup> σε θειοθειικό απαιτείται 1 Kg οξυγόνου.



**Εικόνα 2.9:** Δεξαμενή αιώρησης με σταθερό και μεταβαλλόμενο αερισμό  
([www.deyael.gr](http://www.deyael.gr))

Το κρίσιμότερο κομμάτι στην διαδικασία δεν είναι το ίδιο το σύστημα της ανάμειξης που θα επιλεγεί, αλλά το ότι δεν επιτρέπεται να σταματήσει η παραγωγική διαδικασία κατά την αφαίρεση της συσκευής ανάμειξης. Επίσης, για να επιτευχθεί σωστά η διαδικασία της ανάμειξης είναι απαραίτητο η είσοδος της δεξαμενής να είναι αρκετά μακριά από την έξοδο.



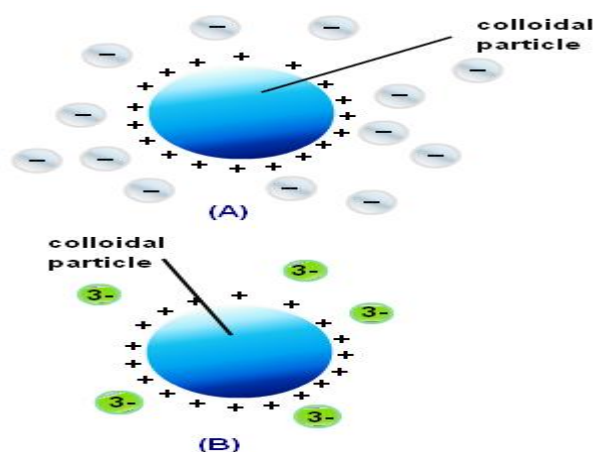
**Εικόνα 2.10:** Τυπική μηχανή αερισμού (Venturi) που χρησιμοποιείται ευρέως  
([www.sulzer.com](http://www.sulzer.com))

Κάθε τυπική δεξαμενή εξισορρόπησης εμπεριέχει και αντλία μεταφοράς ώστε να επιτυγχάνεται η ισοστάθμιση των λυμάτων. Η χωρητικότητα των αντλιών στηρίζεται κυρίως στην χωρητικότητα της δεξαμενής που θα προσαρμοστεί. Το μέγεθος της ροής δεν μπορεί να είναι τυχαίο, για αυτό τον λόγο τοποθετούνται στα σημεία που είναι εγκατεστημένες οι αντλίες ηλεκτρομαγνητικοί μετρητές ροής.

- Χημική επεξεργασία (πήξη, κροκίδωση)

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται προκειμένου να συγκεντρωθεί όλη η μάζα των σωματιδίων και να διαχωριστούν από το νερό. Στην προσπάθεια αυτή έρχονται να συνδράμουν και να επιταχύνουν οι χημικές ουσίες που προστίθενται στα λύματα. Μεγαλύτερο πρόβλημα στα σωματίδια που αιωρούνται μέσα στα λύματα αποτελεί μία λεπτή κολλοειδής ουσία. Παρόλο που οι διεργασίες για τον διαχωρισμό αυτό ονομάζονται πήξη και κροκίδωση, στην ουσία μιλάμε για δύο διαφορετικές φυσικοχημικές διαδικασίες. Ο παραλληλισμός αυτός γίνεται διότι η μία έρχεται σχεδόν πάντα να συμπληρώσει την άλλη. Συγκεκριμένα, η κροκίδωση είναι το δεύτερο στάδιο της πήξης.

Οι κολλοειδής ουσίες που είναι διασκορπισμένες μέσα στα λύματα είναι συνήθως επιφανειακά αρνητικά φορτισμένες (Εικόνα 2.11). Το αποτέλεσμα είναι να απωθούν τις αιωρούμενες ουσίες και να μην δημιουργούνται μεγαλύτερες μάζες που είναι και ο βασικός μας σκοπός. Οι μεγαλύτερες μάζες που η δημιουργία τους είναι και ο απώτερος σκοπός μας ονομάζονται κροκίδες. Από αυτές έχει πάρει και το όνομα της η όλη διαδικασία.



**Εικόνα 2.11:** Κολλοειδή και φορτία (A:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  surrounded by  $\text{Cl}^-$  ions B:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  surrounded by  $\text{PO}_4^{3-}$  ions) ([chemistry.tutorvista.com](http://chemistry.tutorvista.com))

Η διαδικασία της πήξης δημιουργεί τις κατάλληλες συνθήκες για την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών ουσιών εξουδετερώνοντας τις δυνάμεις που υπάρχουν. Για να μειωθεί το αρνητικό φορτίο των κολλοειδών που δημιουργεί και το μπλοκάρισμα για την πήξη τροφοδοτούνται τα λύματα με κατιόντα πηκτικά θετικά ηλεκτρικά φορτία και συγκρούοντάς τα με τα σωματίδια σχηματίζουν μεγαλύτερα σωματίδια τις κροκίδες. Για την αποτελεσματικότερη πήξη απαιτείται να επιβληθεί στα λύματα ταχεία ανάμιξη των πηκτικών σε όλο το υγρό. Η αλόγιστη χρήση των πηκτικών δεν συνεπάγει και καλύτερα αποτελέσματα κατά την διαδικασία της πήξης. Οι συνέπειες θα είναι καταστροφικές, γιατί όχι μόνο δεν θα έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα αλλά θα οδηγηθούμε σε πλήρη αντιστροφή του φορτίου και κατά συνέπεια την εκ νέου σταθεροποίηση του συνολικού κολλοειδούς.

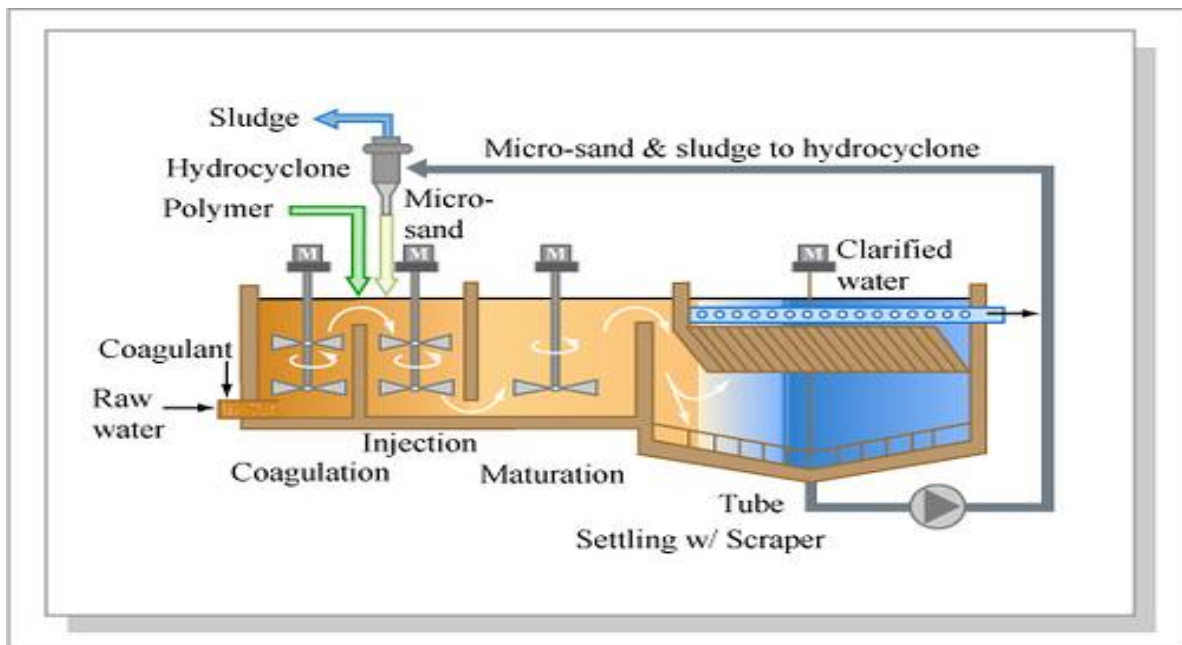
Κατά την κροκίδωση τα πολυμερή λαμβάνουν δράση σχηματίζοντας γέφυρες ανάμεσα στις κροκίδες, που έχουν ήδη δημιουργηθεί κατά την πήξη, και των μεγαλύτερων μαζών. Σε αντίθεση με την πήξη ο παράγοντας της κροκίδωσης προστίθεται σε βραδεία και ήπια ανάμιξη, ώστε να επιτευχθεί η επαφή του με τα σωματίδια. Αυξημένη προσοχή πρέπει να δοθεί και σε αυτήν την διαδικασία διότι σε ενδεχόμενη υπερδοσολόγηση του πολυμερούς θα παρατηρηθεί το φαινόμενο της καθίζησής του πριν προλάβει να δράσει αποτελεσματικά.

Μετά από τις διαδικασίες της πήξης και της κροκίδωσης, στην εκάστοτε εγκατάσταση (Εικόνα 2.12-2.13) τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν δημιουργήσει πλέον μεγάλες μάζες που είναι πολύ πιο εύκολες στο να διαχειριστούν. Συνήθεις τρόποι διαχείρισης τους είναι:

- Ø Καθίζηση
- Ø Διήθηση
- Ø Τέντωμα ή Επίπλευση

Ένα ακόμα θετικό της όλης διαδικασίας είναι η αλλαγή της φυσικής σύστασης των κροκίδων. Εξελίσσονται σε κροκίδες που είναι λιγότερο ζελατινώδη και όπως γίνεται αντιληπτό είναι πολύ πιο εύκολο να αφυδατωθούν στις μετέπειτα επεξεργασίες. Οι πιο συνηθέστερες πηκτικές ή θρομβωτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων βυρσοδεψείου είναι:

- Ø Στυπτηρία: Βιομηχανικό θειικό Αργίλιο  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
- Ø Θειικός σίδηρος: Βιομηχανική  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
- Ø Χλωριούχος σίδηρος: Βιομηχανική  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
- Ø Ασβέστης: Υδροξείδιο του ασβεστίου βιομηχανικής  $Ca(OH)_2$



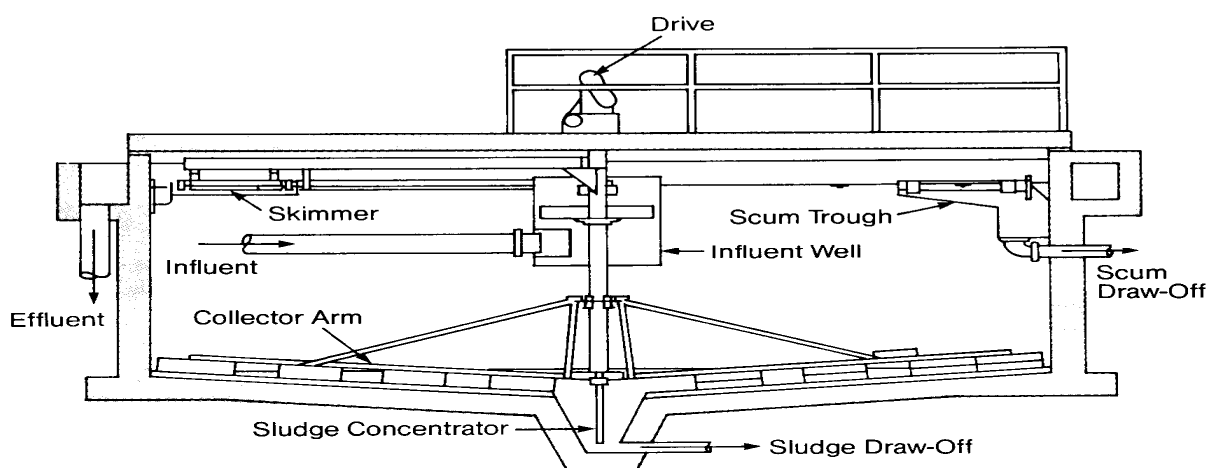
Εικόνα 2.12: Θρομβωτικός- Κροκιδωτικός σταθμός ([www.flickr.com](http://www.flickr.com))



Εικόνα 2.13: Σύστημα χημικής προετοιμασίας ([hydroklear.co.uk](http://hydroklear.co.uk))

· Πρωτοβάθμια καθίζηση

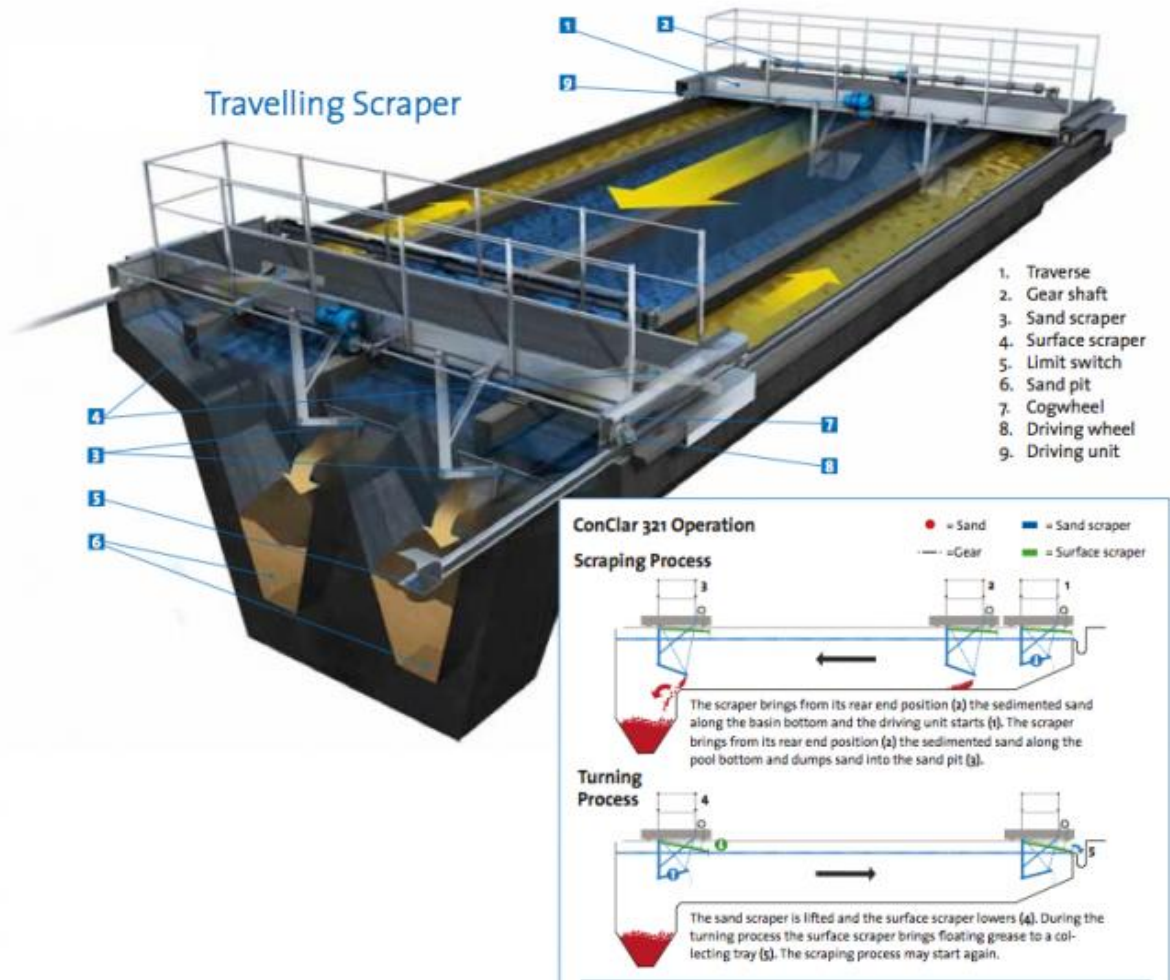
Τα αιωρούμενα σωματίδια που υπάρχουν μέσα στα λύματα δεν έχουν καταφέρει με τις μέχρι τώρα διεργασίες που έχουν γίνει να απομακρυνθούν. Για αυτό το λόγο, στο στάδιο αυτό ο πρωταρχικός μας στόχος είναι η απομάκρυνση των σωματιδίων αυτών. Όταν αναφερόμαστε σε αιωρούμενα σωματίδια μιλάμε για διάφορα συστατικά όπως λίπη, κηροί, ορυκτέλαια, επιπλέοντες μη-λιπαρές ύλες, γράσο κτλ. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα σε δεξαμενές πρωτογενούς καθίζησης (Εικόνες 2.14-2.15-2.16-2.17). Συνήθως, είναι κυκλικές, αλλά υπάρχουν περιπτώσεις που παρατηρούνται ορθογωνικές δεξαμενές με συνεχή αφαίρεση γράσου και λυματολάσπης στο κάτω μέρος.



Εικόνα 2.14: Τυπική κυκλική δεξαμενή καθίζησης ([www.gc3.com](http://www.gc3.com))



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΟΝΑΔΑΣ  
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΡΜΑΤΟΣ- ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ



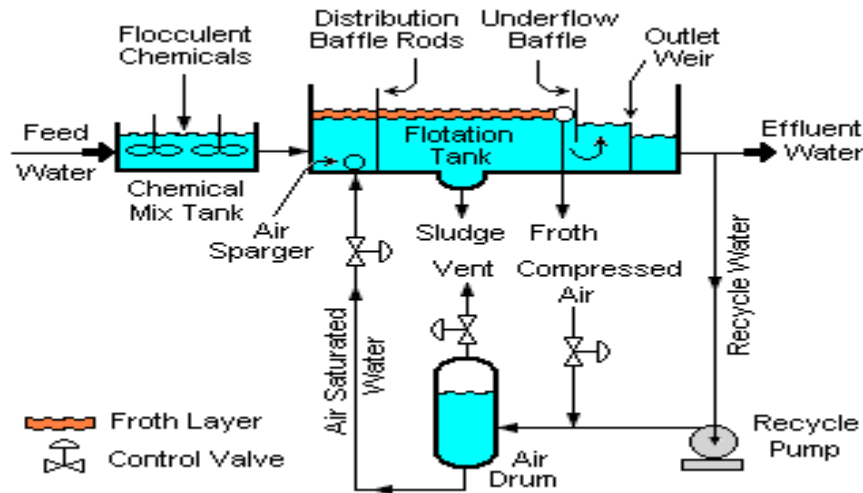
Εικόνα 2.15: Δεξαμενή καθίζησης ορθογωνικής διατομής ([www.ml-headworks.com](http://www.ml-headworks.com))



Εικόνα 2.16: Δεξαμενή καθίζησης σε λειτουργία ([www.shutterstock.com](http://www.shutterstock.com))

Εικόνα 2.17: Δεξαμενή καθίζησης εκτός λειτουργίας ([en.wikipedia.org](http://en.wikipedia.org))

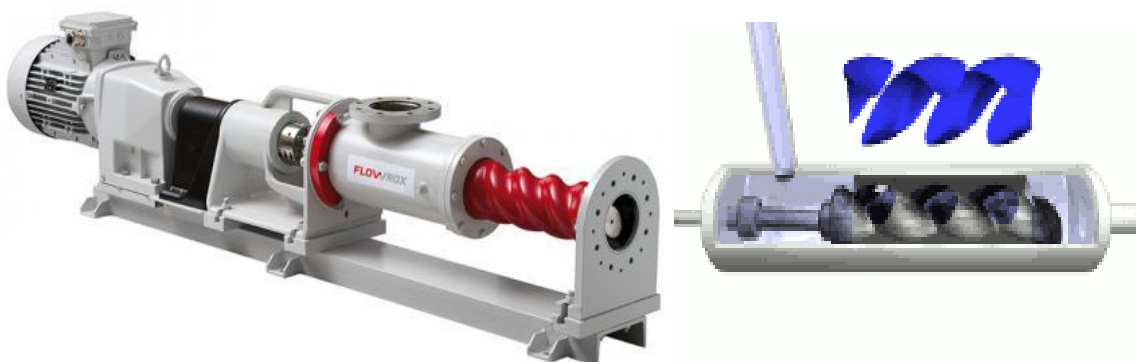
Όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό και από τις φωτογραφίες, για να εγκατασταθούν οι δεξαμενές καθίζησης απαιτείται μεγάλη επιφάνεια εδάφους. Σε μερικές περιπτώσεις, όμως, δεν είναι εφικτό αυτό λόγω έλλειψης χώρου και τα στερεά υπολείμματα αφαιρούνται με επίπλευση από συστήματα αέρα (DAF) (Εικόνα 2.18).



Εικόνα 2.18: Σύστημα λειτουργίας DAF ([en.citizendium.org](http://en.citizendium.org))

#### · Αφυδάτωση λάσπης

Αποτέλεσμα της προηγούμενης διαδικασίας είναι η λυματολάσπη που παραμένει στο κάτω μέρος της δεξαμενής υπό μορφή πολτού (DS) σε ποσοστό 2-4%. Για την αφαίρεσή της χρησιμοποιούνται ειδικές αντλίες τύπου Μοηνο (Εικόνα 2.19-2.20).



Εικόνα 2.19: Αντλία Μοηνο ([www.mswmag.com](http://www.mswmag.com))

Εικόνα 2.20: Μεταφορά λάσπης σε αντλία Μοηνο ([upload.wikimedia.org](http://upload.wikimedia.org))

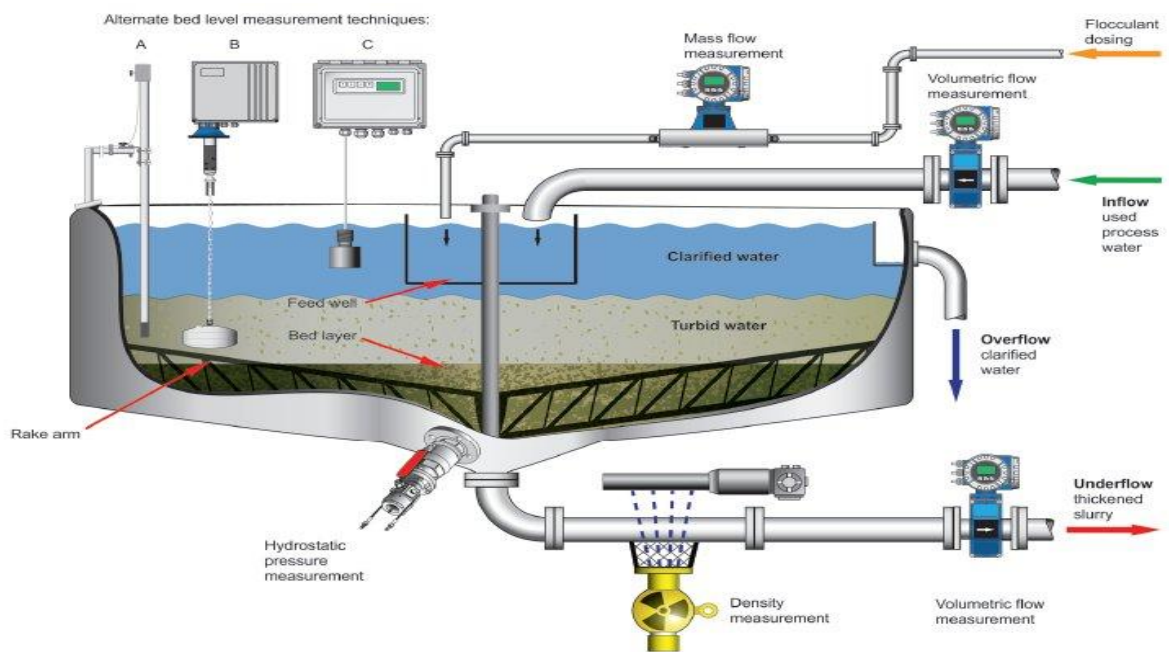
Η λάσπη που παράγεται από την καθίζηση έχει ένα σοβαρό μειονέκτημα και συγκεκριμένα είναι ο όγκος που καταλαμβάνει λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας της

σε νερό. Για να μειωθεί ο όγκος αυτός πρέπει να επιβληθεί αφυδάτωση στη λυματολάσπη. Για την αφυδάτωση οι μέθοδοι που εφαρμόζονται είναι κυρίως τρεις:

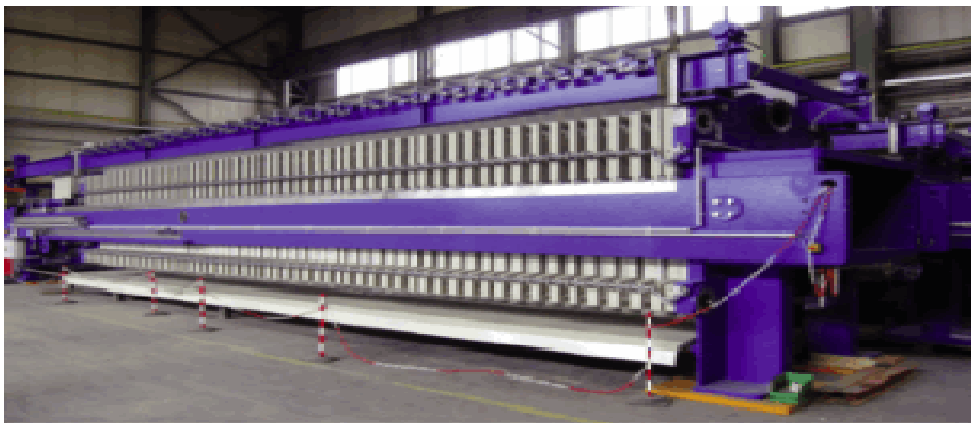
- Ø Αύξηση του πάχους των σωματιδίων της λυματολάσπης (Εικόνα 2.21).
- Ø Άσκηση πίεσης με μηχανικές πρέσες (Εικόνες 2.22-2.23-2.24).
- Ø Φυσική ξήρανση των όγκων της λάσπης σε ειδικά «κρεβάτια».

Το ποσοστό της υγρασίας που τελικά θα περιέχεται δεν είναι ένα τυχαίο νούμερο. Είναι βασικό χαρακτηριστικό γνώρισμα της παραγόμενης λάσπης και για αυτό είναι κρίσιμη απόφαση για το πια μέθοδος αφυδάτωσης θα επιλεγεί.

- Αφυδάτωση λάσπης



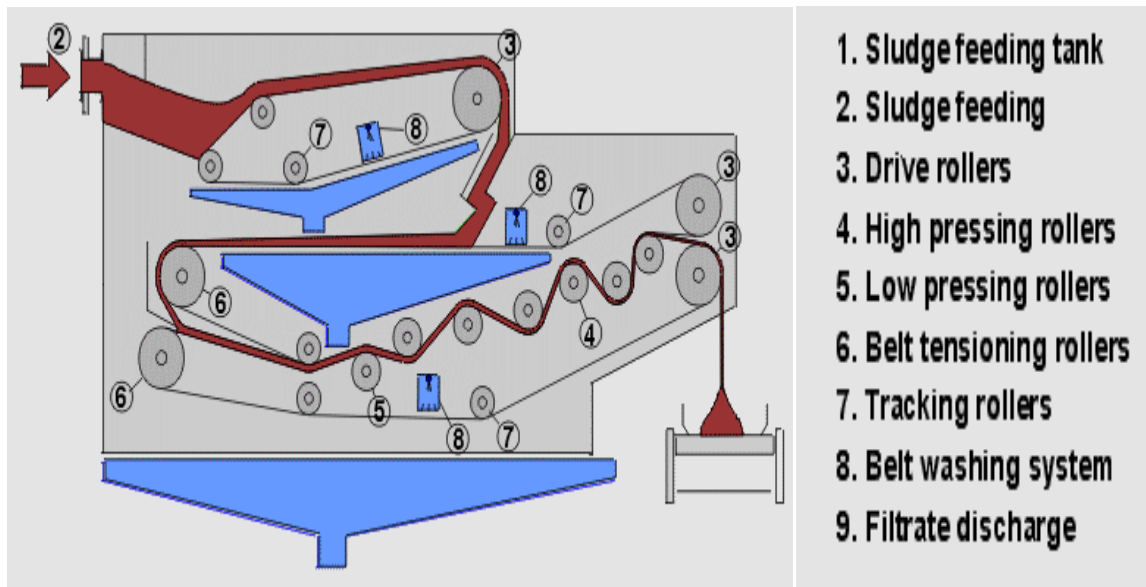
Εικόνα 2.21: Διάταξη πύκνωσης των σωματιδίων ([www.sustainabilitymatters.net.au](http://www.sustainabilitymatters.net.au))



Εικόνα 2.22: Πρέσα αποβολής νερού ([www.e-mj.com](http://www.e-mj.com))



Εικόνα 2.23: Μηχανή αφυδάτωσης ([www.qdyimei.en.alibaba.com](http://www.qdyimei.en.alibaba.com))

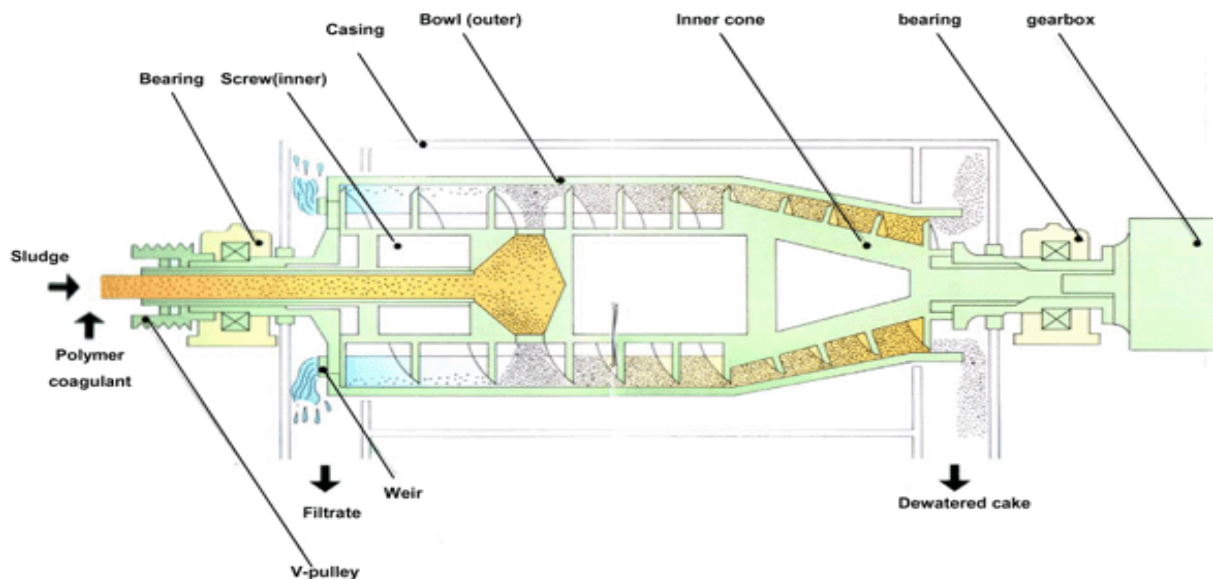


Εικόνα 2.24: Μηχανή αφυδάτωσης σε τομή ([www.ekotuotanto.fi](http://www.ekotuotanto.fi))

· Φυγοκεντρικές μηχανές

Στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων βυρσοδεψείου χρησιμοποιούνται κατά κόρον φυγοκεντρικές μηχανές (Εικόνες 2.25-2.26). Η χρήση τους θεωρείται επιβεβλημένη διότι στην λυματολάσπη εμπεριέχονται μεγάλες ποσότητες άμμου. Έτσι με την αύξηση της αφυδάτωσης της λάσπης απαιτείται εξοπλισμός με μεγαλύτερη αντοχή λόγω της φθοράς που προκαλείται από την άμμο. Σημαντικό ακόμα είναι και η μείωση του θορύβου που δημιουργείται και είναι σε ψηλά επίπεδα.





Εικόνα 2.25: Φυγοκεντρική μηχανή σε τομή ([www.globalspec.com](http://www.globalspec.com))



Εικόνα 2.26: Φυγοκεντρική μηχανή ([www.directindustry.com](http://www.directindustry.com))

Το ποσοστό της αποτελεσματικότητας της αφυδάτωσης με φυγοκεντρικές μηχανές σήμερα φτάνει από 30 έως 40%, ανάλογα με την χημική προετοιμασία, τον εξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκε αλλά και την συγκέντρωση που είχε πριν μπει σε αυτή την διαδικασία η λάσπη.

- Κλίνες ξήρανσης λάσπης

Μπορεί οι φυγοκεντρικές μηχανές να είναι ενδειγμένες ως προς την χρήση τους, δεν είναι όμως και η μόνη επιλογή που έχει ένα εργοστάσιο επεξεργασίας δερμάτων. Μία άλλη μέθοδος αφυδάτωσης είναι η χρήση των κλινών ξήρανσης της λάσπης. Η μέθοδος αυτή έχει θετική αντιμετώπιση κυρίως σε χώρες που διακρίνονται για το θερμό κλίμα τους. Η μέθοδος αυτή όμως, συνοδεύεται και από κάποια αρνητικά. Συγκεκριμένα για την εγκατάσταση των κλινών απαιτούνται εκτεταμένες επιφάνειες εδάφους και μειώνεται αισθητά η απόδοσή τους κατά την

διάρκεια των βροχών. Επίσης, υπάρχει το πρόβλημα της κακοσμίας που αναδύεται κατά την χρήση τους και είναι δύσκολο στο να καθαριστούν για την επόμενη παρτίδα. Για τους λόγους αυτούς η χρήση τους εμφανίζεται σε μικρού μεγέθους βυρσοδεψία που βρίσκονται μακριά από τα αστικά κέντρα. Εναλλακτικά χρησιμοποιούνται ως εφεδρικές μονάδες κατά την διάρκεια βλάβης ή συντήρησης του κύριου εξοπλισμού αφυδάτωσης του εργοστασίου.

Τα προϊόντα της πρωτογενούς επεξεργασίας των λυμάτων βυρσοδεψείου είναι:

- Ø Μέσα από την υπερχείλιση της πρωτογενούς δεξαμενής καθίζησης έχουμε λύματα με μικρές ποσότητες χρωμίου και θείου και με αισθητά μειωμένες συγκεντρώσεις BOD, COD και SS.
- Ø Αφυδατωμένη λάσπη με 40% DS. Το ποσοστό του χρωμίου εδώ εξαρτάται από την μέθοδο που έχει χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεσή του.

Το στρώμα της λυματολάσπης για ένα δείγμα 500mm αποτελείται από τα εξής επιμέρους στρώματα:

- Ø Άμμος 150-300mm .
- Ø Σπασμένες πέτρες και χαλίκια 100-200mm.

Τα βυρσοδεψία που συνδέονται με αποχετευτικό σύστημα δεν έχουν υποχρέωση για περαιτέρω επεξεργασία των λυμάτων τους (Πίνακας 2.2). Η βιολογική επεξεργασία λαμβάνει χώρα σε συνδυασμό με τα αστικά λύματα σε μεγάλες εφαρμογές. Αυτό συμβαίνει γιατί τα απόβλητα των μονάδων επεξεργασίας δερμάτων αποτελούν πολύ μικρό ποσοστό του συνολικού όγκου. Για αυτό τον λόγο, δεν αποτελεί και μεγάλο πρόβλημα η αλατότητα που εμπεριέχουν.

**Πίνακας 2.2:** Μεταβολή παραμέτρων κατά την διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων ([www.Google.com/patents/WO1998021149A1?cl=en](http://www.Google.com/patents/WO1998021149A1?cl=en))

Parameter	Raw waste water	Primary clarification by settling	Process according to invention	Secondary treatment
pH	7	7	8.5	8.1
COD (mg/L)	3.040	1.100	716	70
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	324	-	260	7
COD: BOD <sub>5</sub>	9.4:1	-	2.7:1	10:1
SS (mg/L)	1.450	220	50	10

- Μηχανική πρέσα με έλικα

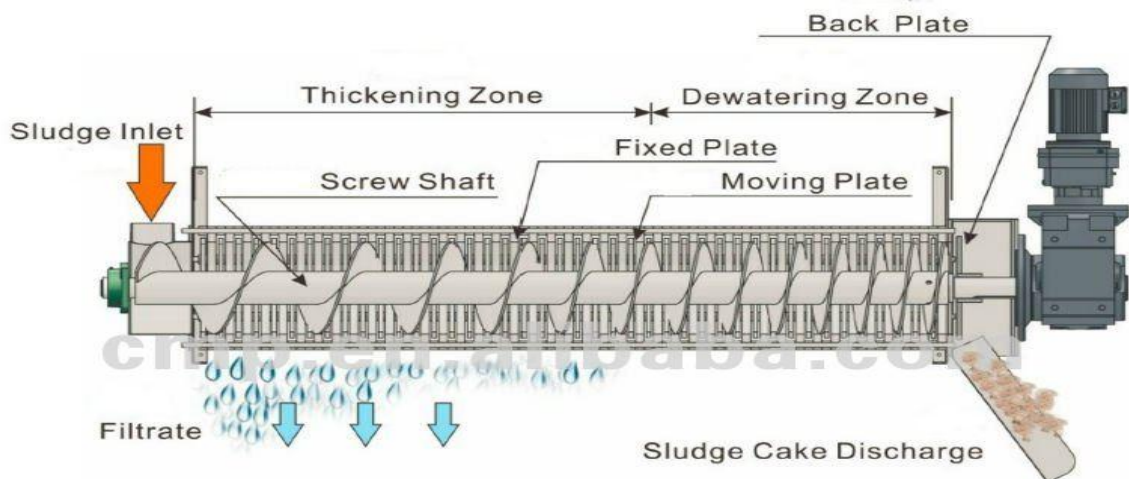
Η πρόοδος της τεχνολογίας βοηθάει στο να εξελίσσονται καινούργιοι τρόποι και πιο αποδοτικοί μηχανισμοί αφυδάτωσης της λάσπης. Τελευταία ευρέως διαδεδομένο και πολύ αποτελεσματική διαδικασία είναι η αφυδάτωση της λάσπης μέσω μηχανικής πρέσας με σπείρες (Εικόνες 2.27-2.31). Παράλληλα, με την αφυδάτωση της λάσπης

που απορρέει από την διαδικασία γίνεται και αυτόματος καθαρισμός των σπειρών χωρίς να χρειάζεται η παρεμβολή του ανθρώπου. Ακόμα, κατά την λειτουργία της πρέσα αυτής, απαιτείται πολύ μικρή χρήση νερού και χάρη στους αυτοματισμούς που διαθέτει δεν χρειάζεται να παρευρίσκεται κάποιος μηχανικός για το άνοιγμα και το κλείσιμό της. Έτσι, δίνει την δυνατότητα της εικοσιτετράωρης χρήσης που είναι απαραίτητη σε μεγάλου μεγέθους βιομηχανίες επεξεργασίας δερμάτων.

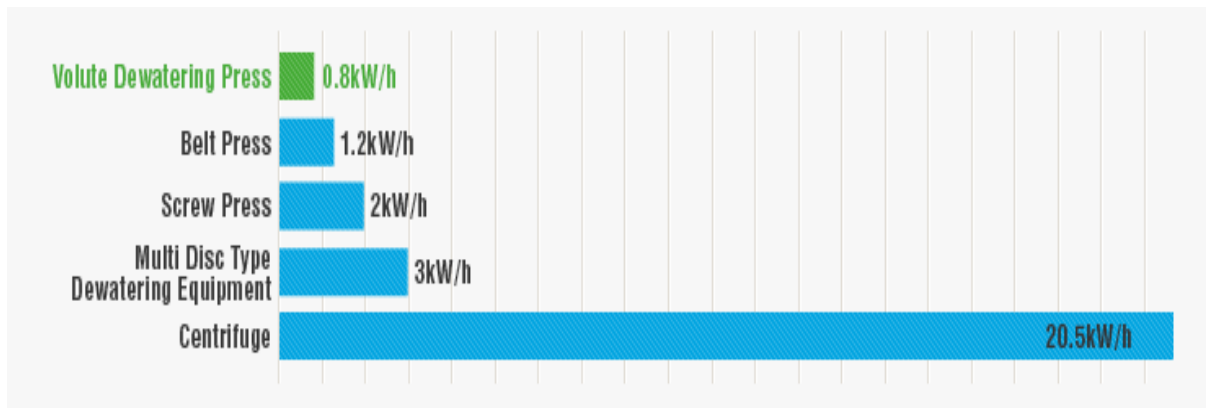


**Εικόνα 2.27:** Μηχανική πρέσα με έλικες κατά την διάρκεια λειτουργίας της (<http://bio-aqua.dk/>)

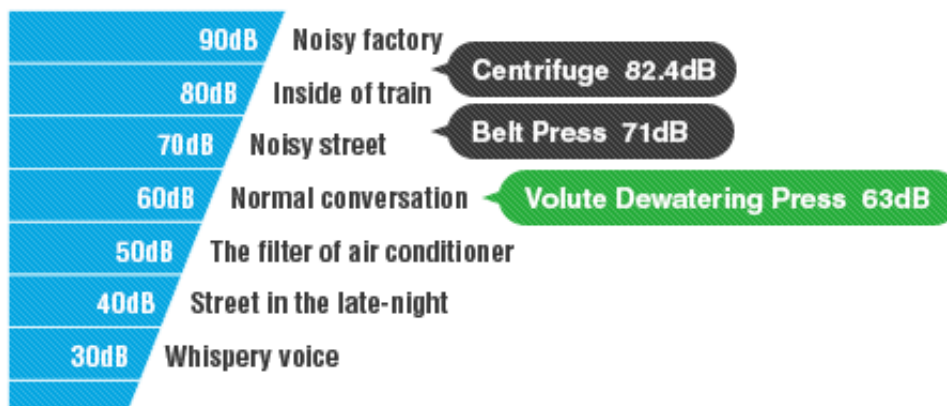
Εξίσου σημαντική είναι η διαφορά στην ενέργεια που καταναλώνεται κατά την λειτουργία της ελικοειδούς πρέσας. Είναι σημαντικά μικρότερη που αυτόματα αυτό το χαρακτηριστικό την καθιστά φιλική προς το περιβάλλον. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι συχνό το φαινόμενο να βρίσκονται οι μονάδες επεξεργασίας των λυμάτων μακριά από κατοικημένες περιοχές λόγω του θορύβου που δημιουργούν οι μέθοδοι αφυδάτωσης. Το πρόβλημα αυτό βρίσκει τη λύση του με την χρήση της ελικοειδούς πρέσας εξαιτίας του χαμηλού θορύβου που παράγει κατά την λειτουργία της. Η απώλεια θορύβου σε συνδυασμό με την σημαντικά μειωμένη δημιουργία δονήσεων την καθιστά αυτήν την μέθοδο λιγότερο δαπανηρή διότι δεν χρειάζονται μεγάλου μεγέθους και ανθεκτικότητας βάσεις στήριξης της μηχανής.



**Εικόνα 2.28:** Μηχανική πρέσα με έλικες (<http://cmp.en.alibaba.com/>)



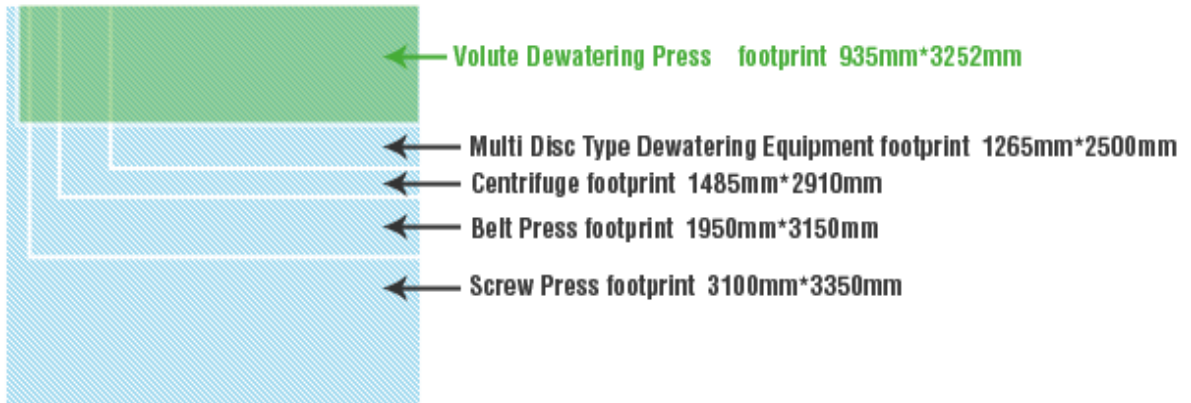
**Εικόνα 2.29:** Κατανάλωση ενέργειας μεταξύ του εξοπλισμού αφυδάτωσης λυμάτων (<http://en.amcon.co.jp/products/volute/features2/>)



**Εικόνα 2.30:** Σύγκριση θορύβου επεξεργασίας αφυδάτωσης με συνήθης θορύβους (<http://en.amcon.co.jp/products/volute/features2/>)

Ενώ υπάρχει η διάθεση για δημιουργία τέτοιων μονάδων επεξεργασίας λυμάτων στις ήδη εγκατεστημένες βιομηχανίες επεξεργασίας δέρματος, δεν είναι τελικά δυνατό. Αυτό συμβαίνει για το λόγο ότι οι συνήθης εγκαταστάσεις απαιτούν μεγάλη επιφάνεια εδάφους. Με την χρήση όμως της μηχανικής πρέσας με έλικες τα δεδομένα αλλάζουν. Η απαιτούμενη επιφάνεια για την εγκατάστασή της είναι πολύ μικρότερη και της δίνει ένα χαρακτήρα ευελιξίας. Αναλυτικότερα, παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα το αποτύπωμα των εκάστοτε τεχνολογιών αφυδάτωσης της λάσπης. Όπως αναφέρεται και στο γράφημα οι επιμέρους χώροι των εγκαταστάσεων που απαιτούνται για την ταινιόπρεσα και την φυγοκεντρική μηχανή όπως είναι η ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου και η δεξαμενή κροκίδωσης δεν συμπεριλαμβάνονται στις μετρούμενες διαστάσεις. Τα μήκη και πλάτη που αναφέρονται απεικονίζουν το μέγεθος της κύριας εγκατάστασης



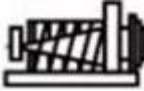
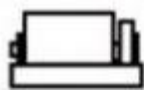





※The indicated dimensions above  
The shown dimensions for the belt press and centrifuge are for the main bodies only. For other dewatering equipments, the dimensions of attachments, such as control panels, flocculation tank, etc., are also included.

**Εικόνα 2.31:** Διαστάσεις επιφανειακής κάλυψης μηχανών αφυδάτωσης λάσπης  
(<http://en.amcon.co.jp/>)

**Πίνακας 2.3:** Τύποι μονάδων αφυδάτωσης λάσπης και εφαρμογές τους.

					
Τύπος μονάδας αφυδάτωσης	Πρέσα με σπείρες	Ταινιόπρεσα	Κοχλιωτή πρέσα	Φυγοκεντρική ή πρέσα	Πρέσα με φίλτρα
Χαμηλή συμπύκνωση λάσπης	•	○	○	■	£
Λιπαρή λάσπη	•	£	£	○	£
Χρήση νερού	Minimum	High	Medium	Low	Medium
Κατανάλωση ενέργειας	Minimum	Medium	Medium	High	High
24ωρη λειτουργία	•	£	○	£	£
Συντήρηση	Easy	Difficult	Difficult	Difficult	Difficult
Επιφάνεια εγκατάστασης	Small	Large	Large	Medium	Medium

- Απαιτείται προ-επεξεργασία λυμάτων
- Περιορισμένες δυνατότητες
- £ Δεν προτείνεται για αυτήν επεξεργασία
- Ιδανική επιλογή

Συμπερασματικά, θα μπορούσαμε να αναφέρουμε ότι οι εφαρμογές και οι ανάγκες που έρχονται να καλύψουν όλες αυτές οι συσκευές αφυδάτωσης της λάσπης δεν είναι σταθερές. Ανάλογα με τις απαιτήσεις, εγκαθιδρύεται και η αντίστοιχη μηχανή.

Για αυτό τον λόγο, υπάρχει και η πληθώρα των επιλογών. Συγκεντρώνοντας τα θετικά και τα αρνητικά της κάθε επιλογής μπορούμε να τα απεικονίσουμε στον παραπάνω πίνακα, ώστε να γίνει πιο εύκολη η σύγκριση μεταξύ των διατάξεων (Πίνακας 2.3).

### 2.3.2 Βιολογική (δευτεροβάθμια) επεξεργασία

- Αντικείμενο και βασικές αρχές

Κύριος στόχος της βιολογικής επεξεργασίας είναι να μειωθεί περισσότερο η ποσότητα των οργανικών (BOD και COD) και άλλων ουσιών που υπάρχουν ακόμη στα απόβλητα, ακόμη και μετά το πέρας της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Σε αυτό το στάδιο, πρέπει να πληρούνται τα πρότυπα και τα όρια που έχουν θεσπιστεί για τις προαναφερθέντες ουσίες σε νερά, ποτάμια και λίμνες.

Κατά τη βιολογική επεξεργασία, λαμβάνουν χώρα όλες οι απαραίτητες διαδικασίες που πραγματοποιούνται και στην ίδια τη φύση, αλλά με ελεγχόμενο και πιο γρήγορο ρυθμό. Παρόλα αυτά, η επιτυχία σε αυτό το στάδιο, εξαρτάται από την βιοδιασπασιμότητα των ρυπογόνων υποστρωμάτων, δηλαδή, την ικανότητα που έχουν οι ίδιες οι ουσίες να αποσυντίθενται με βιολογικό τρόπο. Τα υπολείμματα αιωρούνται και τα κολλοειδή στερεά απομακρύνονται με τις διαδικασίες της κροκίδωσης και της προσρόφησης.

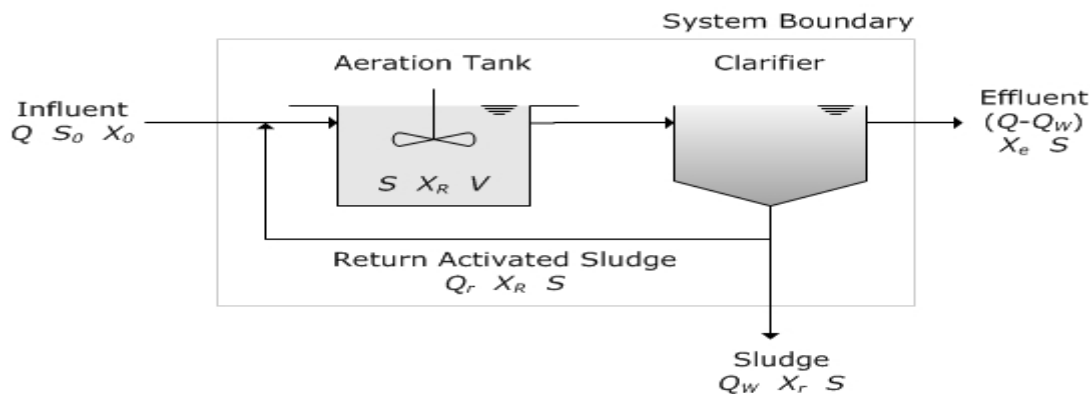
Η βιολογική επεξεργασία μπορεί να είναι αερόβια ή αναερόβια αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις που οι δύο αυτοί μέθοδοι συνδυάζονται. Στην πράξη παρατηρείται μόνο η χρήση της αερόβιας διαδικασίας, ενώ σε θερμά κλίματα με διαθέσιμες εκτάσεις γης χρησιμοποιούνται και οι λιμνοθάλασσες. Λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που έχουν τα λύματα του βυρσοδεψείου (περιεκτικότητα σε θειικά άλατα), η αναερόβια διαδικασία χρησιμοποιείται στην πέψη λάσπης, κατά κόρον.

Μελετώντας τις διάφορες παραλλαγές της αερόβιας επεξεργασίας των λυμάτων, παρατηρείται ότι η πιο ευρέως διαδεδομένη μέθοδος είναι «complex- mix», όπου η λάσπη γίνεται αντικείμενο επεξεργασίας, παράλληλα με παρατεταμένο αερισμό. Μερικά πιο εξειδικευμένα μηχανήματα, όπως είναι οι βιοαντιδραστήρες μεμβράνης (MBRs), δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμη ευρέως στη βιομηχανία.

Κατά την επεξεργασία της λυματολάσπης, μιας αερόβιας βιολογικής διαδικασίας, οι βιομηχανίες εκμεταλλεύονται τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών με την παράλληλη ζήτηση οξυγόνου, για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών. Η βιοχημική αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την διαδικασία αποσταθεροποίησης της οργανικής ύλης απεικονίζεται ακολούθως:

Αδρανής ύλη + Οργανική ύλη + Οξυγόνο + Θρεπτικά συστατικά μικροοργανισμών →  
Νέοι μικροοργανισμοί + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + Πρόσθετη αδρανής ύλη

Με λίγα λόγια, οι μικροοργανισμοί ενισχύονται για να μετατραπούν οι επιβλαβείς ουσίες, με οξυγόνο, σε μια πιο αποδεκτή μορφή και δημιουργούνται σταθερότερες ενώσεις, όπως νερό ( $H_2O$ ) και διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ). Τα μικρόβια που χρησιμοποιούνται σε αυτήν τη διαδικασία είναι διάφορα είδη βακτηρίων, μύκητες, πρωτόζωα, τριχόζωα, αλλά και σύνθεση αυτών, ανάλογα με τις ανάγκες που εξυπηρετούνται στην εκάστοτε περίπτωση. Συμπερασματικά, το βιολογικό στάδιο (Εικόνα 2.32), αποτελεί την πιο πολύπλοκη επεξεργασία των λυμάτων, ενώ απαιτεί υψηλό και λειτουργικό κόστος, εμπειρία και ειδικές δεξιότητες.



Where:

$Q =$	flowrate of influent	$[m^3/d]$
$Q_w =$	waste sludge flowrate	$[m^3/d]$
$Q_r =$	flowrate in return line from clarifier	$[m^3/d]$
$V =$	volume of aeration tank	$[m^3]$
$S_0 =$	influent soluble substrate concentration ( <b>bsCOD</b> )	$[BOD \text{ g}/m^3 \text{ or } [bsCOD \text{ g}/m^3]$
$S =$	effluent soluble substrate concentration ( <b>bsCOD</b> )	$[BOD \text{ g}/m^3 \text{ or } [bsCOD \text{ g}/m^3]$
$X_0 =$	concentration of biomass in influent	$[g \text{ VSS}/m^3]$
$X_R =$	concentration of biomass in return line from clarifier	$[g \text{ VSS}/m^3]$
$X_r =$	concentration of biomass in sludge drain	$[g \text{ VSS}/m^3]$
$X_e =$	concentration of biomass in effluent	$[g \text{ VSS}/m^3]$

Εικόνα 2.32: Βιολογική επεξεργασία ([www.lenntech.com](http://www.lenntech.com))



· Κύριες παράμετροι λειτουργίας

Οι κύριες παράμετροι λειτουργίας για την κατανόηση της προαναφερθείσας διαδικασίας είναι οι κάτωθι:

Ø Ο συνολικός όγκος εισροής λυμάτων Q: Ο όγκος των επεξεργασμένων λυμάτων σε m<sup>3</sup>/μέρα. Κατά την ομοιόμορφη εισροή όλη την ημέρα, παρέχονται οι ιδανικότερες συνθήκες για την καταπολέμηση της επίδρασης των τοξικών ουσιών στο περιβάλλον και ενισχύεται η αποτελεσματικότητα της δευτεροβάθμιας καθίζησης. Το BOD<sub>5</sub> χρησιμοποιείται ως «τροφή» για τους μικροοργανισμούς που αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της διαδικασίας. Εναλλακτικά, σε περίπτωση αναξιοπιστίας των τιμών του BOD<sub>5</sub> χρησιμοποιείται το COD.

Ø Ο όγκος της δεξαμενής V: Ο όγκος της δεξαμενής αερισμού σε m<sup>3</sup>.

Ø Οργανική φόρτιση F: Το συνολικό BOD<sub>5</sub> που εφαρμόζεται καθημερινά σε kg/μέρα,  $F = (f \times Q) / 1000$ , όπου  $f = \text{BOD}_5$  εισροής (mg/L).

Ø Μικτά, υγρά και αιωρούμενα στερεά,  $M = (\text{ASMR} \times V) / 1000$ , όπου MLSS είναι η συγκέντρωση του SS σε μικτό υγρό στην δεξαμενή αερισμού mg / L.

Ø Ο συντελεστής επιβάρυνσης  $F / M = \text{BOD}_5 \text{ KG}$  ανά μέρα και ανά κιλό μίγματος στερεών MLSS στη δεξαμενή αερισμού mg / L.

Ø Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής T:  $T = (V / Q) \times 24$ , όπου V= όγκος δεξαμενής αερισμού σε m<sup>3</sup>. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι ο μέσος χρόνος εκροής από τη δεξαμενή αερισμού. Ευρέως διαδεδομένη διαδικασία αερισμού για τα λύματα του βυρσοδεψείου είναι αυτή άνω των 24 ωρών.

· Άλλες παράμετροι λειτουργίας

Άλλες λειτουργικές παράμετροι που θεωρούνται πολύ σημαντικές είναι η ηλικία της λάσπης, ο μέσος όρος δηλαδή παραμονής των κυττάρων, που παραμένουν τουλάχιστον 20 μέρες. Ιδιαίτερη σημασία δίνεται και στην επιστροφή ενεργού ιλύος, δηλαδή του όγκου της σταθερής βιολογικής ιλύος που υπάρχει στην δεξαμενή αερισμού, σαν ποσοστό του όγκου Q, με συνηθισμένο ποσοστό εμφάνισης 80-100%.

Πολύ συχνά εξετάζονται και οι παράγοντες του Διαλυμένου οξυγόνου (DO), το pH, τα θρεπτικά συστατικά, η θερμοκρασία κι ο δείκτης όγκου λάσπης (SVI):

Ø Διαλυμένο οξυγόνο (DO):

Το διαλυμένο οξυγόνο είναι η ποσότητα του μοριακού οξυγόνου που εντοπίζεται στη μηχανή αερισμού (mg / L) κι αποτελεί έναν από τους πιο βασικούς συντελεστές καθαρισμού της απόδοσης της βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων. Όταν πραγματοποιείται η διαδικασία του αερισμού υπάρχουν τρόποι ώστε το διαλυμένο οξυγόνο να παραμένει στο διαλυμένο μείγμα στα 2 mg / L.

Ø pH:

Το pH για τις αερόβιες διαδικασίες πρέπει να είναι ανάμεσα στο 7.0 – 7.5, με εύρος στην αποδοτική διαδικασία από 6 έως 9. Όταν το pH είναι μικρότερο του 6, τότε συνίσταται να ρυθμιστεί η διαδικασία με ασβέστιο ή άλλα αλκαλικά, ενώ όταν βρίσκεται με αλκαλικά απόβλητα, αντιδρά με CO<sub>2</sub> και εξουδετερώνει τα περισεύματα των αλκαλίων. Έτσι, η προσθήκη οξέος δεν χρειάζεται.

Ø Θρεπτικά συστατικά:

Σε ένα αερόβιο σύστημα η θρεπτική ισορροπία βασίζεται κατά κύριο λόγο στην πλήρωση των αναγκών της δομής των κυττάρων. Τα κύτταρα που παράγονται από

το BOD κατά την επεξεργασία των αποβλήτων δημιουργούν οξειδωση, η οποία ιδανικά παρουσιάζει ορθό λόγο φωσφόρου – αζώτου (P/N).

Τα λύματα στις βιομηχανίες παρουσιάζουν χαμηλή συγκέντρωση φωσφόρου και ενίοτε υψηλή σε άζωτο.

Ø Θερμοκρασία:

Η θερμοκρασία είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την ορθή λειτουργία όλων των διαδικασιών σε ένα βυρσοδεψείο. Επηρεάζει άμεσα την ανάπτυξη των μικροοργανισμών της βιολογικής επεξεργασίας, ενώ μια μέση θερμοκρασία 10-30 βαθμών Κελσίου, αυξάνει το ρυθμό της ανάπτυξής τους. Όσο πιο υψηλή είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο χαμηλή είναι η διαλυτότητα του νερού, με αποτέλεσμα κατά τους θερινούς μήνες να είναι απαραίτητος ο συχνός αερισμός.

Ø Δείκτης όγκου ιλύος (SVI):

Πρόκειται για τον όγκο που καταλαμβάνεται από 1g ενεργού ιλύος μετά την εγκατάστασή της σε αεριούχα μικτό υγρό σε 1.000 ml ογκομετρικού κυλίνδρου ή Imhoff κώνο για 30 λεπτά. Παρέχει μια καλή ένδειξη χαρακτηριστικών της ιλύος συμπίεσης, πολύ χρήσιμη για τον έλεγχο της ενεργού ιλύος, ιδίως στον καθορισμό των απαιτήσεων ιλύος επιστροφή άντλησης για να διατηρηθούν διαφορετικές συγκεντρώσεις μικτού υγρού.

$$SVI = \frac{\text{settled sludge} \cdot 1,000 \text{ ml/l}}{\text{suspended solids} \text{ ml/l}}$$

· Συσκευές αερισμού

Η διαδικασία του αερισμού των υδάτινων λυμάτων είναι πολύ σημαντική και απαιτεί ειδικό εξοπλισμό (Εικόνες 2.33-2.37). Συμπεριλαμβανομένου του κόστους και της αξιοπιστίας της επεξεργασίας, βασικό κριτήριο είναι η ποσότητα του οξυγόνου που θα χρησιμοποιηθεί, ανά εγκατεστημένο kW. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται μια ενδεικτική - ποσοτική κατάταξη:

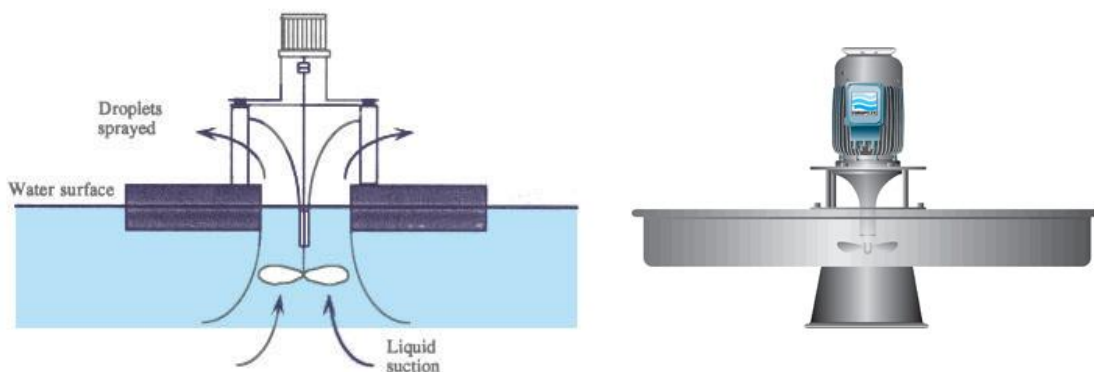
Ø Αερισμός επιφάνειας: Ακτινική ροή, χαμηλή ταχύτητα: 20 – 60 rpm

Αξονική ροή, υψηλή ταχύτητα: 300 – 1200 rpm

Ø Βυθισμένες τουρμπίνες

Ø Διαχύτες: Bubblers – πορώδεις και μη πορώδεις διαχύτες

Jets (προέρχονται από Venturi εγχυτήρες)



Εικόνα 2.33: Διάγραμμα ροής ρευστού σε συσκευή αερισμού επιφάνειας ([www.fao.org](http://www.fao.org)) Εικόνα 2.34: Συσκευή αερισμού επιφάνειας ([www.pumpengroup.com](http://www.pumpengroup.com))



**Εικόνα 2.35:** Επιφανειακός αερισμός σε δεξαμενή επεξεργασίας λυμάτων  
([www.marka-cevre.com](http://www.marka-cevre.com))



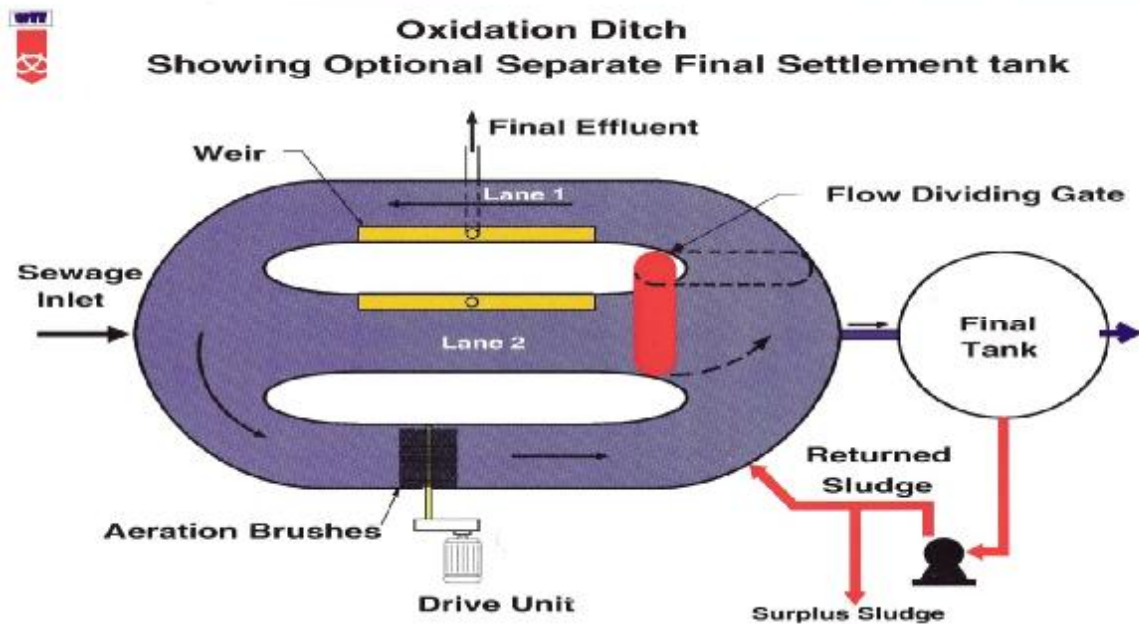
**Εικόνα 2.36:** Διαχύτες αερισμού ([www.enviopro.co.uk](http://www.enviopro.co.uk))

**Εικόνα 2.37:** Ακροφύσιο διαχύτη ([www.aashim.wordpress.com](http://www.aashim.wordpress.com))

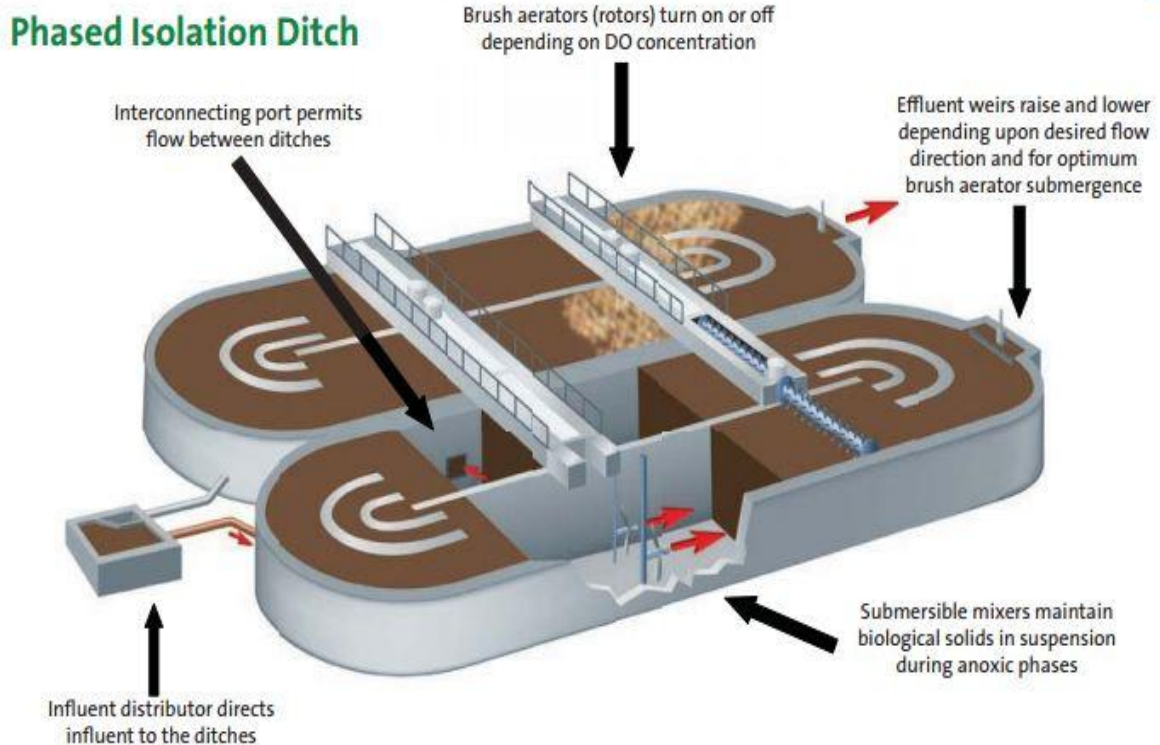
- Λεκάνες αερισμού, τάφροι οξείδωσης

Η πιο ολοκληρωμένη επεξεργασία των λυμάτων ενός βυρσοδεψείου είναι η τάφρος οξείδωσης (Εικόνες 2.38-2.40), καθώς και τα παράγωγά της. Αποτελείται από μια κυκλική δεξαμενή αερισμού, μια περιστροφική βούρτσα ή ένα κάθετο ρότορα και ανεμιστήρες, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι σε όλο το πλάτος της τάφρου.

Κύρια πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τάφρου είναι η απλή κατασκευή και η απλή συντήρηση, αλλά και η ιδιαίτερη αντοχή που αυτή παρουσιάζει στις ροικές διακυμάνσεις, το ρυπαντικό και κρουστικό φορτίο. Επιπλέον, με τη χρήση της μπορούν να συνδυαστούν πολλά συστήματα αερισμού για να επιτευχθεί νιτροποίηση και απονιτροποίηση.



Εικόνα 2.38: Σχηματική απεικόνιση τάφρου οξείδωσης ([www.staffs.ac.uk](http://www.staffs.ac.uk))



Εικόνα 2.39: Διαδικασία νιτροποίησης - απονιτροποίησης ([www.staffs.ac.uk](http://www.staffs.ac.uk))





**Εικόνα 2.40:** Τάφρος οξείδωσης σε λειτουργία ([www.beardintl.com](http://www.beardintl.com))

· Δευτεροβάθμια συστήματα καθίζησης

Ο σχεδιασμός των δευτεροβάθμιων συστημάτων καθίζησης είναι ανάλογος με αυτόν των πρωτοβάθμιων, αλλά διαφέρουν στις λειτουργικές συνθήκες. Τα περισσεύματα λάσπης, σε αυτήν την περίπτωση είναι μεγαλύτερα, ενώ οι βιομηχανίες αδυνατούν να την αφυδατώσουν.

«Επιφανειακή υδραυλική φόρτιση» ή «Επιφανειακός ρυθμός υπερχείλισης» ονομάζεται η κατακόρυφη ταχύτητα του εισρέοντος ρευστού στη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης ( $m^3/m^2$  της επιφάνειας της δεξαμενής/ώρα). Η επιφανειακή αυτή φόρτιση ανατιμάται περίπου στα  $0,5m^3/m^2/ώρα$  και χρησιμοποιείται στη δευτεροβάθμια καθίζηση των λυμάτων σε ένα βυρσοδεψείο. Ακόμη, «Επιφανειακό ποσοστό στερεού» ονομάζεται η ποσότητα/ώρα MLSS (kg) που διασχίζει το εμβαδόν της επιφάνειας της δεξαμενής καθίζησης ( $kg/m^2/ώρα$ ). Οι τιμές του κυμαίνονται ανάμεσα στο 2 και 3 ( $kg/m^3$ )/ώρα. Η υπερχείλιση που μπορεί να παρατηρηθεί κατά τη διάρκεια μιας δευτερεύουσας επεξεργασίας, αφορά στα πλήρως επεξεργασμένα λύματα, τα οποία θα πληρούν τις προϋποθέσεις απαλλαγής τους από τις βιομηχανίες.

Πολύ συχνά, χρησιμοποιούνται οι μέθοδοι της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό όριο στα νιτρικά (αμμωνία), τα οποία εισέρχονται στο βιολογικό σύστημα. Κατά τη διάρκεια της νιτροποίησης, ο κατάλληλος αερισμός και ο χαμηλός λόγος  $F / M$  ( $< 0,1$ ) μετατρέπουν το άζωτο και τα οργανικά συστατικά του σε νιτρικά και νιτρώδη άλατα. Από την άλλη, κατά την απονιτροποίηση τα άλατα αυτά μετατρέπονται σε ουδέτερο άζωτο ( $N_2$ ) και νερό, κάτω από ανοξικές συνθήκες. Η απονιτροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε στην αρχή είτε στο τέλος της βιολογικής επεξεργασίας, ανάλογα με τον τρόπο που λειτουργεί η κάθε βιομηχανία.

- Αναερόβιες βιολογικές διεργασίες

Παραπάνω τονίστηκε το γεγονός ότι η αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων, παρόλο που έχει χαμηλότερο κόστος, καλύτερη απόδοση στη διαδικασία και συχνή χρήση σε άλλες βιομηχανίες, δεν είναι διαδομένη στη βυρσοδεψεία. Αυτό συμβαίνει, κυρίως, διότι αυτή η διαδικασία στα βυρσοδεψεία παράγει ένα επιβλαβές, διαβρωτικό κι εύφλεκτο αέριο, το υδρόθειο ( $H_2S$ ). Επομένως, παρόλα τα γενικά θετικά της χαρακτηριστικά, απορρίπτεται στη συγκεκριμένη περίπτωση, λόγω αδυναμίας καταπολέμησης του επικίνδυνου αυτού αερίου.

### 2.3.3. Εξελιγμένη (τριτοβάθμια) επεξεργασία

Ενίοτε, αν και έχουν πραγματοποιηθεί πολλές φυσικές και χημικές βιολογικές επεξεργασίες, η ποιότητα της τελικής εκροής δε, πληροί τα απαιτούμενα όρια απαλλαγής από τα λύματα. Το κυριότερο πρόβλημα, σ' αυτήν την περίπτωση είναι ο COD, οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται και δεν έχουν αποσυντεθεί πλήρως. Έτσι, οι βιομηχανίες πρέπει ν' ακολουθήσουν πιο απαιτητικές και ακριβείς διαδικασίες, δηλαδή την απορρογόηση των οργανικών ενώσεων με οξειδωση με  $H_2O_2$  παρουσία θειικού σιδήρου (διαδικασία Fenton). Μερικές φορές, χρησιμοποιείται και ο οζονισμός, όχι για να θανατωθούν οι πιθανώς επιβλαβείς μικροοργανισμοί, αλλά για να καταστραφεί το COD, που έχει απομείνει.

- Χειρισμός της λάσπης:

#### ∅ Μηχανική αφυδάτωσης της λάσπης

Κύριος στόχος των βιομηχανιών είναι η αφυδάτωση της λάσπης, της οποίας επιθυμούν όχι μόνο να μειώσουν τον όγκο και το βάρος, αλλά και να κατορθώσουν να περιέχει χαμηλά ποσοστά ξηράς ουσίας. Τα χαμηλά αυτά επίπεδα θα επιτρέψουν στα βυρσοδεψεία να την διαθέσουν στους κατάλληλους χώρους υγειονομικής ταφής.

#### ∅ Αξιοποίηση και διάθεση

Η λυματολάσπη ενός βυρσοδεψείου, σε σύγκριση με άλλες λυματολάσπες ή απόβλητα, περιέχει υψηλότερα επίπεδα ανόργανης ύλης, βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα χρωμίου, αλλά και θείου. Αυτά τα υψηλά επίπεδα του χρωμίου δημιουργούν το μεγαλύτερο πρόβλημα, γι' αυτό και η κάθε χώρα με δική της νομοθεσία επιδιώκει να αντιμετωπίσει το θέμα αξιοποίησης της λάσπης. Κάθε βιομηχανία παράγει λάσπη με ξεχωριστά χαρακτηριστικά, επομένως η κάθε περίπτωση θεωρείται μεμονομένη για την αντιμετώπιση του προβλήματος. Έτσι, θα πρέπει κάθε φορά να μελετώνται οι επιλογές διάθεσης της λάσπης και να προτείνονται οι ιδανικές λύσεις κατά περίπτωση.

Οι βιομηχανίες επεξεργασίας δέρματος έχουν δημιουργήσει και δοκιμάσει διάφορα πιλοτικά και βιομηχανικά προγράμματα επεξεργασίας και ασφαλούς διάθεσης της λυματολάσπης. Κάποιες από τις προτάσεις που έχουν γίνει είναι οι:

- Ύπαρξη χώρων υγειονομικής ταφής της λάσπης
- Κομποστοποίηση
- Θερμική επεξεργασία του λύματος

- Επεξεργασία τη λάσπης και εφαρμογή σε ειδικό έδαφος
- Αναερόβια χώνεψη
- Υαλοποίηση και
- Μετατροπή της λυματολάσπης σε τούβλα.

Παρόλες τις προτάσεις, ωστόσο, καμία από αυτές δεν έχει αποδειχθεί πλήρως αξιοποιήσιμη, ώστε να καταστεί δυνατόν να καταπολεμηθεί πλήρως το πρόβλημα. Όποια επιλογή, ωστόσο, κάνει η κάθε βιομηχανία, οφείλει να διατηρεί πολύ μεγάλη προσοχή στο χειρισμό, την αποθήκευση και μεταφορά της λάσπης, με σεβασμό στο περιβάλλον, καθώς και να υπολογίζει ακόμη και αστάθμητους παράγοντες στα σημεία διαλογής, όπως είναι η βροχή. Για την αποθήκευση των αποβλήτων εκτός από την δημιουργία μεγάλων αποθηκευτικών χώρων χρησιμοποιούνται και μεγάλοι σάκοι από ειδικά υλικά ώστε να μην επηρεάζονται από τα λύματα (Εικόνα 2.41).



**Εικόνα 2.41:** Σάκοι αποθήκευσης λυματολάσπης μετά από επεξεργασία  
([www.tpomag.com](http://www.tpomag.com))



### 3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

#### 3.1 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις των κύριων συστατικών των αποβλήτων των βυρσοδεψείων

Στερεά

- Αιωρούμενα στερεά

Τα αιωρούμενα στερεά είναι η ποσότητα της αδιάλυτης ύλης που περιέχεται στα λύματα. Υπάρχουν δύο είδη στερεών με δικά του χαρακτηριστικά το καθένα, που δημιουργούν προβλήματα στα βυρσοδεψεία όταν αποφορτιστούν:

##### Ø Στερεά με ταχύ ρυθμό καθίζησης

Τα υγρά απόβλητα αντιμετωπίζονται μέσα σε έργα αποχέτευσης και οι βιομηχανίες τα υποβάλλουν σε παραδοσιακές διαδικασίες επεξεργασίας. Αυτό, όμως, έχει ως αποτέλεσμα να παράγεται ένας μεγάλος όγκος λάσπης με στερεά απόβλητα που καθιζάνουν. Πρόκειται για την «ελαφριά λάσπη», η οποία περιέχει 97% νερό και το ιξώδες κατακάθι της αγγίζει το ποσοστό του 93%. Τα προβλήματα που προκαλεί στα βυρσοδεψεία είναι το πιθανό μπλοκάρισμα στις αντλίες και τους αγωγούς, με αποτέλεσμα να προκύπτουν υψηλά έξοδα για τις βιομηχανίες, εφόσον πρέπει να αφαιρεθεί η λάσπη, να μεταφερθεί, ν' αποξηρανθεί και να αφεθεί σε κατάλληλο χώρο. Επιπλέον, μια μικρή ποσότητα λάσπης, «φιλμ», όπως ονομάζεται, μπορεί να μείνει στην επιφάνεια των αποβλήτων και να εμποδίζει την πρόσληψη οξυγόνου. Έτσι, κινδυνεύει η υδρόβια ζωή, πεθαίνει και πραγματοποιείται αποσύνθεση.

##### Ø Ημι-κολλοειδή στερεά

Τα ημι-κολλοειδή στερεά είναι πολύ λεπτά στερεά, τα οποία δεν αποβάλλονται από τη λάσπη ακόμη και όταν αυτή έχει τοποθετηθεί σε χώρους για μεγάλο διάστημα. Τα στερεά αυτά δεν δημιουργούν σημαντικά προβλήματα, αλλά επιβιώνουν από την βακτηριακή πέψη και παράγουν νέα στερεά.

##### Ø Μικτά στερεά

Μικτά στερεά είναι τα μεγαλύτερα στερεά από αυτά που μπορεί να εντοπίσει μια ειδική μηχανή δειγματοληψίας. Τα στερεά αυτά, δεν μετριούνται και μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα. Τα απόβλητα που δεν ελέγχονται είναι:

- Υπολείμματα δερμάτων
- Ακαθάριστων ροκανιδιών
- Μαλλιά από τα ζώα
- Μοσχεύματα
- Κομμάτια από χάρτινες σακούλες

Και αυτά τα στερεά μπορούν προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα, καθώς τα υλικά μπλοκάρουν τις σωληνώσεις και το κόστος για τη βιομηχανία είναι πολύ υψηλό, καθώς απαιτείται αντικατάσταση των κινητήρων ή των σπασμένων ρότορων. Ειδικά τελάρα τα αφαιρούν, όσο ελέγχεται η ροή των λυμάτων. Υπάρχει, όμως η περίπτωση να μην εντοπιστούν ούτε σε αυτό το στάδιο και να απελευθερωθούν στο περιβάλλον. Σε αυτήν την περίπτωση, συσσωρεύονται σε υδάτινα ρεύματα και προκαλούν στασιμότητα στα νερά.

#### · Απαίτηση οξυγόνου

Το οξυγόνο αποτελεί σημαντικό σύμμαχο για την διάσπαση των αποβλήτων και για την επιβίωση των βακτηρίων που διασπών τα συστατικά τους σε πιο απλά. Η διάσπαση μπορεί να είναι γρήγορη ή αργή ανάλογα με τη σύνθεση που έχουν τα λύματα. Αν τα λύματα απαιτούν περισσότερο οξυγόνο και μεταφερθούν σε επιφανειακά ύδατα τότε αυτά διαταράσσονται. Έτσι, το οξυγόνο αφαιρείται και πεθαίνουν οι οργανισμοί. Αυτό έχει ως συνέπεια η περιοχή να κατακλύζεται από αναερόβια βακτήρια, τα οποία δεν έχουν ανάγκη από οξυγόνο, και κάνουν τα νερά τοξικά. Το υγιές ποτάμι ανέχεται χαμηλά επίπεδα οξυγόνου, αλλά το φορτίο που προκαλούν τα βυρσοδεψεία απαιτεί ειδική επεξεργασία για να απελευθερωθεί στη φύση. Οι παρακάτω τρόποι παρουσιάζουν πώς οι βιομηχανίες μελετούν τις απαιτήσεις οξυγόνου σε κάθε περιοχή πριν εναποθέσουν εκεί τα λύματα:

#### Ø Βιοχημική απαίτηση σε οξυγόνο (BOD<sub>5</sub>)

Οι βιομηχανίες για να μελετήσουν τις περιβαλλοντικές απαιτήσεις των λυμάτων αναλύουν, κυρίως, τα BOD<sub>5</sub> και BOD γενικότερα. Ενώ ο συγκεκριμένος δείκτης καταδεικνύει τις απαιτήσεις σε οξυγόνο, μερικές ουσίες διαρκούν περισσότερο από την συγκεκριμένη ανάλυση. Κάποιες από αυτές διασπώνται, ενώ άλλες δεν επηρεάζονται. Κατά μέσο όρο η διάσπαση των αποβλήτων ενός βυρσοδεψείου γίνεται ως και 20 μέρες, καθώς χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά για την επεξεργασία του δέρματος, όπως μπογιές και λιπαρά. Ωστόσο, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι ευρείες, καθώς εκτείνονται σε ευρεία περιοχή, όταν μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις.

#### Ø Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Με την συγκεκριμένη μέθοδο τα βυρσοδεψεία ελέγχουν το οξυγόνο που απαιτείται για την οξειδωση κατά την εκροή, την τιμή που είναι επιτρεπτή κατά την ανάλυση BOD<sub>5</sub>, καθώς και τις χημικές ουσίες που δεν θα επηρεαστούν από τη δραστηριότητα των βακτηρίων. Επιπλέον, ελέγχουν τα επίπεδα των μελλοντικών βιοδιασπώμενων προϊόντων. Οι τιμές των BOD και COD μελετώνται επίσης και στην περίπτωση των ημι-κολλοειδών υλικών. Ενδεικτικά, 1 mg / L αιωρούμενων στερεών μπορεί να εμφανίσει αύξηση 1,5 mg / L.

- Αζωτο

Το άζωτο αποτελεί βασικό συστατικό σε πολλές διαδικασίες εκροής στα βυρσοδεψεία. Οι πηγές του, ωστόσο, ποικίλουν:

- $\emptyset$  Ολικό άζωτο κατά Kjeldahl (ΟΚΑ)

Το άζωτο περιέχεται ως βασική ουσία των χημικών ενώσεων πολλών συστατικών εκροής. Συνήθως, εμφανίζεται ως αμμωνία, κατά τη διαδικασία της απασβέστωσης των υλικών, ή ως άζωτο που παράγεται από την ασβέστωση και την αποτρίχωση και εντοπίζεται στα υλικά με βάση την πρωτεΐνη. Η εμφάνιση του αζώτου με αυτές τις δύο εκφάνσεις, όμως δημιουργεί κάποια προβλήματα.

Τα υψηλά επίπεδα αζώτου που απελευθερώνονται στη φύση είναι δυσανάλογα υψηλά με τις τιμές που χρειάζονται τα φυτά για να αναπτυχθούν. Έτσι, η ανάπτυξη τους είναι ραγδαία, αλλά η ροή των υδάτων μικρότερη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να πεθαίνει η υδρόβια ζωή (ψάρια, φύκια, φυτά), καθώς τα μεγάλα επίπεδα των ουσιών παράγουν παραπάνω οξυγόνο από το φυσιολογικό και δημιουργούνται αναερόβιες συνθήκες.

Στη δεύτερη περίπτωση, όπως ήδη αναφέρθηκε, παράγεται αμμωνία με τη διάσπαση της πρωτεΐνης, κατά τη διαδικασία της απασβέστωσης. Το άζωτο και το νερό απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, ύστερα από τη διεργασία που υφίστανται από τα βακτήρια. Κάποιες ουσίες είναι μη τοξικές, αλλά η ογκώδης ποσότητα του απελευθερωθέντος οξυγόνου δημιουργεί πρόβλημα στο οικοσύστημα. Οι απαιτούμενες τιμές του οξυγόνου στη φύση είναι πολύ χαμηλότερες, κι έτσι δημιουργούνται ξανά αναερόβιες συνθήκες.

Οι βιομηχανίες επεξεργασίας του δέρματος επιδιώκουν με κάθε τρόπο να διασπάσουν τις ενώσεις του αζώτου, ώστε να μην απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες στη φύση. Παρόλα αυτά, το λειτουργικό κόστος είναι πολύ υψηλό, αφού σύμφωνα με εκτιμήσεις το 40% της ποσότητας του οξυγόνου χρησιμοποιείται για να καταργηθεί το άζωτο που παράγεται κατά την επεξεργασία των λυμάτων.

- Σουλφίδια (S<sup>2-</sup>)

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων εντοπίζονται θειούχα τα οποία προκύπτουν όταν πραγματοποιείται η αποτρίχωση και διασπώνται τα μαλλιά των ζώων. Σε αυτό το στάδιο χρησιμοποιούνται θειούχο νάτριο και υδροθειούχο νάτριο και δημιουργούν προβλήματα στα βυρσοδεψεία. Τα σουλφίδια όταν βρίσκονται υπό αλκαλικές συνθήκες, εντοπίζονται σε μεγάλες ποσότητες. Ph χαμηλότερο του 9,5 σημαίνει ότι υπάρχει υψηλή περιεκτικότητα σε υδρόθειο. Επομένως, όσο πιο χαμηλό είναι το Ph, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του θείου και παράγεται ιδιαίτερη δυσοσμία, σαν από σάπιο αυγό. Το υδρόθειο είναι τόσο τοξικό όσο και το υδροκυάνειο. Αν οι εργάτες ή οι πολίτες έρθουν σε επαφή με το αέριο, ακόμη κι όταν αυτό βρίσκεται σε χαμηλές τιμές, τότε μπορεί να προκαλέσει προβλήματα υγείας, όπως, ναυτία, πονοκέφαλοι και βλάβη στα μάτια. Αν οι τιμές είναι πιο υψηλές, τότε μπορεί να οδηγήσει ακόμη και στο θάνατο, κάτι που παρατηρείται συχνά, όταν τα επίπεδα στα συστήματα αποχέτευσης είναι υψηλά.

Το αέριο σουλφίδιο υδρογόνου μπορεί να διαλυθεί, επίσης. Όταν απορροφάται, δημιουργούνται ασθενή οξέα που μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση στα μέταλλα

μια στέγης, σε δοκούς και σε στηρίγματα. Ακόμη, μπορούν να καταστραφούν σωληνώσεις σε υπονόμους και σε μεταλλικά εξαρτήματα. Το σουλφίδιο, όταν απελευθερώνεται στο περιβάλλον (κυρίως ύδατα), προκαλεί να μετατραπούν σε μη-τοξικές ενώσεις από την επεξεργασία που υφίστανται από τα βακτήρια. Σε συνδυασμό με την υψηλή ζήτηση σε οξυγόνο βλάπτει τους υδροβιότοπους.

· Ουδέτερα άλατα

Κατά την εκροή σε ένα βυρσοδεψείο μπορούν να εντοπιστούν δύο τύποι αλάτων:

Ø Θειικά άλατα (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Τα θειικά άλατα παράγονται ως βασικό συστατικό της εκροής, όταν χρησιμοποιείται το θειικό οξύ ή προϊόν με υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα. Πολλές ουσίες που χρησιμοποιούν βοηθητικά τα βυρσοδεψεία περιέχουν υψηλές τιμές σε θειικό νάτριο, όπως οι σκόνες δέψης χρωμίου και κάποιοι συνθετικοί παράγοντες που επαναχρησιμοποιούνται. Καθώς οι βιομηχανίες προσπαθούν να αφαιρέσουν το θείο από τα λύματα με τη διαδικασία του αερισμού, πετυχαίνουν τη δημιουργία μιας ακόμη πηγής θειικού νατρίου, εφόσον αυτό περιέχεται σε πολλές ουσίες. Τα θειικά άλατα καθιζάνουν όταν ενώνονται με ασβέστιο και έτσι παράγεται το θειικό ασβέστιο που προκαλεί δυσκολίες στη διαλυτότητά του.

Τα διαλυτά άλατα προκαλούν ιδιαίτερες δυσκολίες, διότι δεν μπορούν να αφαιρεθούν εντελώς από τα διαλύματα. Εάν αφαιρεθεί το θείο μπορεί να διοχετευθεί εύκολα σε μικροοργανισμούς, και όταν διασπαστεί με αναερόβια βακτήρια παράγει το δύσσομο υδρόθειο. Αν τα λύματα στις βιομηχανίες είναι στάσιμα, τότε αυτό συμβαίνει ταχύτατα στα σημεία που επεξεργάζονται τα λύματα ή στις αποχετεύσεις. Το υδρόθειο στις αποχετεύσεις αλλοιώνει τις μεταλλικές σωληνώσεις ή το σκυρόδεμα, εάν δεν έχει την κατάλληλη αντοχή. Επιπλέον, υπάρχει η πιθανότητα τα άλατα διοχετευόμενα στο περιβάλλον να δημιουργήσουν προβλήματα στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.

Ø Χλωρίδια (Cl<sup>-</sup>)

Το χλώριο εντοπίζεται στα λύματα του βυρσοδεψείου, και πιο συγκεκριμένα χλωριούχο νάτριο, διότι χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες αλατιού κατά την επεξεργασία και συντήρηση του δέρματος και την διεργασία της οξίνισης. Είναι εύκολα διαλυτό και δεν επηρεάζεται από την επεξεργασία, ενώ παραμένει στη φύση, ειδικά σε περιοχές με έντονη τη βιομηχανική δραστηριότητα και προκαλεί προβλήματα στο περιβάλλον. Οι ποσότητες των αλάτων που παράγουν τα βυρσοδεψεία είναι μεγάλες και εντοπίζονται σε μη αποδεκτά επίπεδα στο πόσιμο νερό.

Τα παραγόμενα χλωρίδια καταστρέφουν τη δομή της φύσης. Τα φυτά, τα ψάρια και τα βακτήρια πεθαίνουν, ενώ μπορεί να προκληθεί μέχρι και βλάβη στη δομή των κυττάρων. Το νερό που χρησιμοποιείται στις καλλιέργειες και εμφανίζει υψηλά επίπεδα αλατότητας κατά την εξάτμιση, μειώνει την απόδοση, ενώ εάν βρέξει τα χλωριούχα εισέρχονται ξανά στα υπόγεια ύδατα και τα μολύνουν.

- Λάδια και λίπη

Όταν τα βυρσοδεψεία επεξεργάζονται το δέρμα, απελευθερώνονται έλαια και λίπη. Αν το λίπος δεν αφαιρεθεί με σωστό τρόπο, τότε στην απελευθέρωση των λυμάτων αυτών, ενώνεται με άλλες ουσίες μέσω της δια-αντίδρασης. Τα λίπη που επιπλέουν σχηματίζουν «χαλιά», κι έτσι δημιουργείται πρόβλημα στην απόφραξη, όταν επεξεργάζονται τα λύματα. Αν τα βυρσοδεψεία μολύνουν τα νερά με γράσο ή λάδια, δεν μπορεί να μεταφερθεί το οξυγόνο και η ατμόσφαιρα έχει χαμηλά επίπεδα, γιατί οι λιπαρές ουσίες ζητούν οξυγόνο λόγω της βιο-αποικοδόμησής τους.

- Τιμή του pH

Τα αποδεκτά όρια του pH, ώστε να απελευθερώνουν τα λύματά τους τα βυρσοδεψεία σε επιφανειακά ύδατα είναι από 5,5 έως 10,0. Αν και η νομοθεσία είναι αυστηρή, μερικές φορές γίνονται ανεκτά και υψηλότερα pH, γιατί αυτό μειώνεται με ειδικές διεργασίες από το διοξείδιο του άνθρακα. Παρόλα αυτά, όταν το pH δεν βρίσκεται ανάμεσα στο 6,5-7,5, τότε τα ευαίσθητα φυτά και ψάρια μπορεί να πεθάνουν. Οι βιομηχανίες και ο δήμος επιδιώκουν τα απόβλητα να είναι περισσότερο αλκαλικά για να μην αλλοιώνεται εύκολα το σκυρόδεμα. Τα μέταλλα, έτσι, παραμένουν αδρανή και αδιάλυτα και ελαχιστοποιείται το υδρόθειο. Κατά τη βιολογική διαδικασία οι βιομηχανίες κάνουν πιο ουδέτερο το pH με διοξείδιο του άνθρακα.

- Ενώσεις χρωμίου

Οι μεταλλικές ενώσεις, επειδή δεν είναι βιοαποικοδομήσιμες και μπορούν να έχουν σωρευτικές ιδιότητες, πρέπει να χρίζουν ιδιαίτερης προσοχής από τις βιομηχανίες (Εικόνα 3.1). Το χρώμιο εμφανίζεται με δύο μορφές στα βυρσοδεψεία, οι οποίες έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά:



**Εικόνα 3.1:** Διάταξη ανάκτησης Χρωμίου ([www.hydrotech.ru](http://www.hydrotech.ru))

Ø Chrome 3+ (τρισθενές χρώμιο, χρώμιο III)

Το χρώμιο εντοπίζεται κυρίως, ύστερα από την διαδικασία της επεξεργασίας του δέρματος. Βρίσκεται στην εκ νέου επεξεργασία και μεταφέρεται από τα δέρματα έως και το στάδιο της βαφής. Υπό αυτές τις συνθήκες είναι αποφορτισμένο και σε διαλυτή μορφή. Αν, όμως, αναμειχθεί με λύματα κατά τη διάρκεια άλλων διεργασιών, εφόσον υπάρχουν και πρωτεΐνες, αντιδρά γρήγορα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται λάσπη, καθώς τα ιζήματα σχηματίζονται σε πρωτεΐνες-χρώμιο. Ακόμη, σταθεροποιούνται από το χρώμιο τα λεπτά κολλειδή συστατικά που έχουν δημιουργηθεί. Η πρωτεΐνη είναι εξαιρετικά ανθεκτική κατά τις διάφορες διεργασίες κι απελευθερώνεται στα επιφανειακά ύδατα.

Όταν το υδροξείδιο του χρωμίου διασπαστεί εισέρχεται στο οικοσύστημα και παραμένει εκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ακόμη και σε χαμηλά επίπεδα, επιδρά τοξικά στη υδρόβια ζωή και μπλοκάρει τη φωτοσύνθεση.

Ø Chrome 6+ (εξασθενές χρώμιο, χρώμιο VI)

Αυτή η μορφή του χρωμίου είναι ιδιαίτερα τοξική για τα ψάρια σε έναν υδροβιότοπο, γιατί διεισδύουν στα κύτταρά τους, μέσα από τα βράγχια με δυσάρεστα αποτελέσματα. Τα λύματα, των βυρσοδεψείων, όμως, δεν έχουν αυτή τη μορφή του χρωμίου συνήθως.

· Το πρόβλημα της κακοσμίας

Οι οσμές που προκαλούνται από τα λύματα των βυρσοδεψείων δεν μπορούν να οριστούν ποσοτικά, αλλά γίνονται εμφανείς ποιοτικά. Η δυσοσμία δημιουργείται από διάφορες διεργασίες και ενώσεις και γίνεται εύκολα αντιληπτή από ευαίσθητα άτομα, όπως ισχύει στην περίπτωση του θείου και της αμμωνίας. Σημαντικό ρόλο για την επέκταση της άσχημης μυρωδιάς παίζει η γεωγραφική τοποθεσία, το κλίμα, η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η υγρασία κλπ. Οι κύριες πηγές της κακοσμίας από τα βυρσοδεψεία είναι οι παρακάτω:

- Ø Πάχυνση της λάσπης
- Ø Βιολογικός αερισμός
- Ø Η εξισορρόπηση και η θειούχος οξειδωση
- Ø Η αποθήκευση της λάσπης μέσα στα βυρσοδεψεία
- Ø Η προσωρινή διάθεση της λάσπης.

Ωστόσο, το κύριο πρόβλημα της κακοσμίας το προκαλεί η αφαίρεση του υδρόθειου. Η πιο αποτελεσματική μέθοδος είναι ο συνεχόμενος αερισμός, ενώ πιο ακριβή λύση είναι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου ή καθαρού οξυγόνου. Στην εποχή μας, τα βυρσοδεψεία ακολουθούν αποτελεσματικούς τρόπους καταπολέμησης της κακοσμίας και καθαρίζουν τον αέρα.

· Παρακολούθηση, κόστος-διαχείριση

Το κατά πόσο οι βιομηχανίες αναλαμβάνουν τον έλεγχο των αποβλήτων και των περιβαλλοντικών επιβαρύνσεων, εξαρτάται από τους ισχύοντες τοπικούς νόμους, το μέγεθος της βιομηχανίας και από ποικίλους παράγοντες που τις αφορούν:

- Ø Τα ρυπαντικά φορτία
- Ø Τη δοσολογία των χημικών που χρησιμοποιούνται
- Ø Τον όγκο εκροής (s)
- Ø Τα φορτία αιχμής
- Ø Το διαλυμένο οξυγόνο (DO)
- Ø Το δείκτη όγκου της λάσπης (ΔΟΠ).

Το κόστος επεξεργασίας από τα βυρσοδεψεία δεν είναι σταθερό, αλλά εξαρτάται από τη ισχύ, την παρουσία χημικών, το εργατικό κόστος της επιχείρησης, την πιθανή χρηματοδότησή της και την αξιοποίηση της λάσπης παρέχοντας δικαιώματα εκμετάλλευσής της.

Έχει παρατηρηθεί ότι στις αναπτυσσόμενες χώρες σημαντικός είναι ο παράγοντας της ισχύος, ενώ σε δεύτερο στάδιο οι βιομηχανίες ενδιαφέρονται για τον τρόπο που θα διαθέσουν τη λάσπη και το μέρος που αυτή θα τοποθετηθεί. Σε περιπτώσεις που οι βιομηχανίες έχουν εγκαταστήσει την αντίστροφη όσμωση (RO), σημαντική κατά το στάδιο της αφαλάτωσης, το ενεργειακό κόστος αλλάζει.

Για να υπολογιστεί το κόστος χρησιμοποιούνται απλοί τρόποι που εξαρτώνται από τον όγκο εκροής και τον τύπο του βυρσοδεψείου. Σε χώρες, όπως η Ιταλία, ακολουθούν πιο εξελιγμένες μεθόδους και ελέγχουν το κόστος της παραγωγής ηλεκτρονικά. Στις βιομηχανικές χώρες, πιο σημαντική θεωρείται η αφυδάτωση και η ασφαλής διάθεση της λάσπης.

### 3.2 Δείκτες μεταβολής κόστους λειτουργίας βυρσοδεψείου

Τα βυρσοδεψεία εφαρμόζουν διάφορες μεθόδους για να υπολογίσουν και να κατανεύουν το κόστος της παραγωγής τους, (κόστος λειτουργίας CETP). Οι βασικοί άξονες της μελέτης είναι οι ακόλουθοι:

- Ø Η ημερήσια κατανάλωση του νερού σε  $m^3$
- Ø Η παραγωγική ικανότητα της επιχείρησης
- Ø Το συνολικό φορτίο ρύπανσης σχετικά με το COD, τα αιωρούμενα στερεά, το χρώμιο και τα σουλφίδια
- Ø Η έξοδος παραγωγής σε  $m^2$  κατεργασμένου δέρματος.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις εκπομπές υδρογόνου θειούχων αερίων, γιατί επηρεάζουν έντονα την ασφάλεια και την υγεία των εργαζομένων (OSH). Όπως τονίστηκε και σε προηγούμενη ενότητα πρόκειται για ένα ιδιαίτερα τοξικό και επικίνδυνο αέριο, με άσχημη μυρωδιά που γίνεται αντιληπτό σε μικρές ποσότητες, από ευαίσθητα άτομα. Αυτό, έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται πολλά προβλήματα και ατυχήματα, αν και οι βιομηχανίες γνωρίζουν την επικινδυνότητά του.

Τα αρνητικά αυτά αποτελέσματα, αναγκάζουν τις βιομηχανίες να βρουν τρόπους να μειώσουν τις εκπομπές του υδρόθειου. Έτσι, σύμφωνα με μελέτες, ο μέσος όρος καθημερινά μειώθηκε από 10 ppm σε 1 ppm και η ελάχιστη ποσότητα έκθεσης του



πληθυσμού σε αυτό από 15 ppm σε 5 ppm. Επομένως, αποτελεί πρόκληση για τις βιομηχανίες η εύρεση νέων μέτρων καταπολέμησης των τοξικών αποβλήτων και για αυτό χρησιμοποιούν διάφορα καινοτόμα όργανα ανίχνευσης του υδρόθειου με σταθερό ή φορητό τρόπο.

Εναλλακτικά, οι εργαζόμενοι φορούν πάνω τους κάποιους ανιχνευτές και χτυπά συναγερμός όταν οι τιμές βρίσκονται ανάμεσα σε 10 με 15 ppm. Μια ακόμη λύση για την ασφάλεια όσων εργάζονται στα βυρσοδεψεία, είναι να φορούν ειδικές ζώνες ασφαλείας (Εικόνα 3.2) όταν εισέρχονται σε φρεάτια και να τηρούν τους κανόνες με την παρουσία ειδικών αρχών. Πολλές χώρες, με το κατάλληλο νομικό πλαίσιο απαιτούν σε κάθε βυρσοδεψείο την παρουσία ενός εξειδικευμένου υπαλλήλου πάνω στα περιβαλλοντικά θέματα, ο οποίος θα γνωρίζει πώς να αντιμετωπίσει άμεσα τα προβλήματα που προκύπτουν κατά την επεξεργασία των λυμάτων.



**Εικόνα 3.2:** Φορητή συσκευή ανίχνευσης επικίνδυνων αερίων  
([www.netzerotools.com](http://www.netzerotools.com))

### 3.3 Περιβαλλοντική νομοθεσία

Η *Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης* δημοσίευσε το 2013 την τελευταία μορφή των αποφάσεων (Πίνακας 3.1), που σχετίζονται με την λειτουργία και ασφάλεια των βυρσοδεψείων. Εφόσον έχουν δοθεί οι βασικότεροι ορισμοί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή και όπως ορίζει ο παρακάτω πίνακας, το βυρσοδεψείο αποτελεί μια μονάδα επεξεργασίας, η οποία παράγει ημερησίως τουλάχιστον 12 τόνους τελικού προϊόντος.

Το κείμενο αφορά στη ρύθμιση των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών (ΒΔΤ στο εξής), για τις εκπομπές κατά την επεξεργασία των δερμάτων και με βάση την οδηγία 2010/75/ΕΕ ορίζονται τα κάτωθι, διαιρεμένα σε κατηγορίες:

**Πίνακας 3.1:** Κανόνες και ορισμοί κατά τη δέψη των δερμάτων (Επίσημη εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης)

<b>Βυρσοδεψείο</b>	Η εγκατάσταση, όπου πραγματοποιείται η δέψη των δερμάτων, εφόσον η ημερήσια ποσότητα κατεργασίας ξεπερνά τους 12 τόνους τελικού προϊόντος.
<b>Υποπροϊόν</b>	Η ουσία ή το αντικείμενο, όπως αυτό ορίζεται από την οδηγία 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου.
<b>Υφιστάμενη μονάδα</b>	Ο χώρος που δεν αποτελεί νέα μονάδα.
<b>Υφιστάμενο δοχείο επεξεργασίας</b>	Το δοχείο που δεν είναι νέο δοχείο επεξεργασίας.
<b>Νέα μονάδα</b>	Η μονάδα που λειτουργεί πρώτη φορά μετά την ισχύ των κανόνων ΒΔΤ ή η μονάδα που αντικαθιστά μια παλαιότερη με εκ θεμελίων ανακατασκευή.
<b>Νέο δοχείο επεξεργασίας</b>	Το δοχείο που χρησιμοποιείται για πρώτη φορά σύμφωνα με ΒΔΤ ή το δοχείο που αντικαθιστά ένα παλαιότερο.
<b>Χώρος προετοιμασίας-ασβεστώματος</b>	Το τμήμα του βυρσοδεψείου, όπου πραγματοποιούνται οι διαδικασίες ασβέστωσης, ενυδάτωσης και αποτρίχωσης των δερμάτων, πριν τη δέψη.
<b>Χώρος δέψης</b>	Ο χώρος όπου εκτελούνται οι διεργασίες της οξίνισης και της δέψης.
<b>Μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων</b>	Η μονάδα που πληροί την οδηγία 91/271/ΕΟΚ.

Άλλα έγγραφα που έχουν δημοσιευθεί και καλύπτουν τα συμπεράσματα ΒΔΤ είναι η Ενεργειακή Απόδοση (ENE) που αφορά στη γενική ενεργειακή απόδοση των βυρσοδεψείων, οι Οικονομικές και Πολύτροπες Επιπτώσεις (ECM) των τεχνικών, οι Γενικές Αρχές Παρακολούθησης (MON), σχετικές με την παρακολούθηση των εκπομπών και κατανάλωσης των βιομηχανιών, οι Εκπομπές (σωληνώσεις, δεξαμενές) από αποθήκευση (EFS) των χημικών ουσιών, η Αποτέφρωση των αποβλήτων (WI) και ο κλάδος της Επεξεργασίας των αποβλήτων (WT). Οι τεχνικές αυτές δεν είναι περιοριστικές και επιτρέπεται η χρήση κι άλλων τεχνικών, εφόσον προστατεύεται το περιβάλλον.

### 3.3.1 Σύστημα περιβαλλοντικής διαχείρισης

Για να βελτιωθούν οι περιβαλλοντικές επιδόσεις προτείνεται να τηρείται το σύστημα περιβαλλοντικής διαχείρισης (EMS), το οποίο θα διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Ø Δέσμευση της διοίκησης, ακόμη και των ανώτερων διοικητικών στελεχών να τηρούν τους κανόνες
- Ø Ισχύς περιβαλλοντικών κανόνων και συνεχής επιδίωξη βελτίωσης των συνθηκών εργασίας

- Ø Καθορισμός συνθηκών και στόχων των βιομηχανιών με οικονομικό προγραμματισμό
- Ø Προσοχή στα εξής:

- ο Δομή της βιομηχανίας και αρμοδιότητες
- ο Εκπαίδευση και ενημέρωση προσωπικού
- ο Συμμετοχή εργαζομένων
- ο Επικοινωνία
- ο Τεκμηρίωση
- ο Αποτελεσματικός έλεγχος διαδικασιών
- ο Συντήρηση μηχανημάτων
- ο Συμμόρφωση με την ισχύουσα περιβαλλοντική νομοθεσία
- ο Ετοιμότητα κι άμεση αντιμετώπιση προβλημάτων

- Ø Λήψη μέτρων και τακτικός έλεγχος, με ιδιαίτερη προσοχή στα:

- ο Προληπτικός έλεγχος και αντιμετώπιση των αναγκών
- ο Τήρηση αρχείων
- ο Εσωτερικός και εξωτερικός έλεγχος με στόχο να διαπιστωθεί εάν τηρείται ορθά το EMS και αν συντηρείται ή όχι από τις βιομηχανίες
- ο Παρακολούθηση και μέτρηση

- Ø Έλεγχος κι συνεχής εξέταση του EMS από τα διοικητικά στελέχη

- Ø Παρακολούθηση της ανάπτυξης των νέων τεχνολογιών

- Ø Εξέταση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, εφόσον σχεδιάζεται νέα μονάδα, αλλά και καθ' όλη την λειτουργία της

- Ø Συγκριτική αξιολόγηση, όπου θα ελέγχονται οι χώροι επεξεργασίας των δερμάτων και ο εξοπλισμός κι ό,τι ορίζεται από την ισχύουσα νομοθεσία.

Τα παραπάνω τηρούνται κατά περίπτωση, ανάλογα με το είδος, το μέγεθος και την πολυπλοκότητα της κάθε επιχείρησης.

- Σωστή διαχείριση

Για να ελαχιστοποιούνται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις πρέπει να συνδυάζονται οι παρακάτω τεχνικές:

- Ø Σωστή επιλογή κι έλεγχος πρώτων υλών και ουσιών (δέρματα, χημικές ουσίες κλπ.)
- Ø Ανάλυση κι έλεγχος χημικών ουσιών με κατάλογο των τοξικολογικών τους ιδιοτήτων
- Ø Ιδιαίτερη προσοχή κατά την αποθήκευση των πρώτων υλών και των τελικών προϊόντων για να περιοριστούν οι διαρροές, τα ατυχήματα και η σπατάλη νερού
- Ø Διαχωρισμός της ροής των αποβλήτων, ώστε κάποια από αυτά να ανακυκλώνονται
- Ø Ελαχιστοποίηση της χρήσης χημικών ουσιών
- Ø Παρακολούθηση των κρίσιμων παραμέτρων της διαδικασίας με στόχο τη διατήρηση της παραγωγικής διαδικασίας
- Ø Συχνή συντήρηση των μηχανημάτων επεξεργασίας των αποβλήτων
- Ø Επανεξέταση κι επαναχρησιμοποίηση του νερού
- Ø Επανεξέταση επιλογών διάθεσης αποβλήτων

· Παρακολούθηση

Οι βιομηχανίες οφείλουν να τηρούν την ΒΔΤ, με βάση την εκπομπή αποβλήτων και την σχετική τους συχνότητα, αλλά και με τα πρότυπα EN. Όταν δεν υπάρχει το πρότυπο EN, τότε ισχύουν οι κανόνες ISO ή άλλα διεθνή πρότυπα, για να εξασφαλιστεί η επιστημονική ποιότητα. Πρέπει, λοιπόν, να ισχύουν τα παρακάτω:

Ø Μέτρηση της κατανάλωσης νερού, από τη δέψη ως τη μετάδεψη, και καταγραφή της παραγωγής. Η συχνότητα μέτρησης πρέπει να είναι τουλάχιστον μηνιαία και να εφαρμόζεται σε μονάδες με την μέθοδο της υγρής επεξεργασίας.

Ø Η ετήσια καταγραφή της ποσότητας των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται σε κάθε διαδικασία και η καταγραφή τους καθ' όλη τη διάρκεια.

Ø Παρακολούθηση του απαιτούμενου οξυγόνου (COD), σε εβδομαδιαία ή μηνιαία βάση, του βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) και του αμμωνιακού αζώτου κατά την επεξεργασία των λυμάτων κατά την απόρριψη στους υδάτινους φορείς. Επίσης, προτείνεται η παρακολούθηση και η καταγραφή των αιωρούμενων στερεών κατά την απόρριψή τους στον υδροφόρο ορίζοντα. Εφαρμόζεται σε μονάδες που επεξεργάζονται τα λύματα μέσα ή έξω από τα βυρσοδεψεία.

Ø Παρακολούθηση του ολικού χρωμίου και των θειούχων ενώσεων στα λύματα μετά την επεξεργασία και την απόρριψή τους, σε μηνιαία ή εβδομαδιαία βάση. Εφαρμόζεται σε μονάδες που επεξεργάζονται τα λύματα μέσα ή έξω από τα βυρσοδεψεία.

Ø Παρακολούθηση των οργανικών ενώσεων κατά την επεξεργασία κι αποβολή των λυμάτων. Ο έλεγχος πρέπει να γίνεται τακτικά, ενώ εφαρμόζεται σε βιομηχανίες που χρησιμοποιούν οργανικές ουσίες και απελευθερώνουν τα απόβλητα στο νερό.

Ø Μέτρηση pH και του δυναμικού της οξειδοαναγωγής στην έξοδο των υγρών αποβλήτων για τη μείωση των εκπομπών υδρόθειου ή της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα.

Ø Απογραφή των διαλυτών ετησίως, όπου εκτελούνται σε μονάδες φινιρίσματος με τη χρήση διαλυτών ή παρόμοιων υλικών για την μείωση εισροής αποβλήτων.

Ø Έλεγχος των εκπομπών των πτητικών οργανικών ενώσεων στην έξοδο του εξοπλισμού μείωσης των εκπομπών σε περιοδική βάση σε βιομηχανίες φινιρίσματος.

Ø Τακτική παρακολούθηση της πτώσης πίεσης στα σακκόφιλτρα, με στόχο να μειωθούν οι εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων.

Ø Καταγραφή της ποσότητας των υπολειμμάτων που επαναχρησιμοποιούνται, ανακτώνται και ανακυκλώνονται.

Ø Έλεγχος απόδοσης δέσμμευσης πλυντρίδων υγρού τύπου.

Ø Καταγραφή όλων των μορφών ενέργειας που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή.

· Ελαχιστοποίηση κατανάλωσης νερού

Για την μείωση της κατανάλωσης νερού πρέπει να ισχύουν κάποιες από τις παρακάτω τεχνικές:

Ø Βελτιστοποίηση της χρήσης νερού σε όλα τα στάδια της υγρής διεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της εφαρμογής ασυνεχούς έκπλυσης αντί της έκπλυσης με τρεχούμενο νερό: Η βελτιστοποίηση της χρήσης νερού επιτυγχάνεται με τον προσδιορισμό της βέλτιστης ποσότητας που απαιτείται για κάθε στάδιο της διεργασίας και την εισαγωγή της κατάλληλης ποσότητας με τη χρήση εξοπλισμού

μέτρησης. Η ασυνεχής έκπλυση συνεπάγεται την έκπλυση των δερμάτων κατά την επεξεργασία, με την εισαγωγή της απαιτούμενης ποσότητας καθαρού νερού στο δοχείο επεξεργασίας και την εκμετάλλευση της κίνησης του δοχείου για την επίτευξη της αναγκαίας ανάδευσης, σε αντίθεση με την έκπλυση με τρεχούμενο νερό, η οποία βασίζεται στην εισροή και εκροή μεγάλων ποσοτήτων νερού. Εφαρμόζεται στις βιομηχανίες που χρησιμοποιούν την υγρή επεξεργασία.

Ø Χρήση μικρής ποσότητας λουτρών (Πίνακες 3.2-3.3): η ποσότητα νερού αφορά στη χρήση του νερού ανάλογες με την ποσότητα των δερμάτων που υποβάλλονται σε επεξεργασία, σε σύγκριση με τις παραδοσιακές πρακτικές. Η τεχνική αυτή δεν μπορεί να εφαρμοστεί κατά τη βαφή και για την επεξεργασία δερμάτων μοσχारीών. Η δυνατότητα εφαρμογής της περιορίζεται στα νέα δοχεία επεξεργασίας και στα υφιστάμενα δοχεία επεξεργασίας που επιτρέπουν τη χρήση μικρών όγκων λουτρών.

**Πίνακας 3.2:** Απαιτούμενο νερό για δέρματα βοοειδών (Επίσημη εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης)

<b>Επίπεδα κατανάλωσης νερού για την επεξεργασία δερμάτων βοοειδών</b>		
<b>Στάδια διεργασίας</b>	<b>Μηνιαία κατανάλωση νερού ανά τόνο ακατέργαστων δορών (m<sup>3</sup>/t)</b>	
	<b>Μη υγράλατες δορές</b>	<b>Υγράλατες δορές</b>
Ακατέργαστες δορές σε χρωμοδέψες ( wet blue ) / αλδεϋδοδέψες wet white)	10-15	13-18
Διεργασίες μετάδεψης και φινίρισμα	6-10	6-10
Σύνολο	16-25	19-28

**Πίνακας 3.3:** Απαιτούμενο νερό για δέρματα προβάτων (Επίσημη εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης)

<b>Επίπεδα κατανάλωσης νερού για την επεξεργασία δερμάτων προβάτων</b>	
<b>Στάδια της διεργασίας</b>	<b>Μηνιαία κατανάλωση νερού ανά τόνο ακατέργαστων δορών ( 1 ) (m<sup>3</sup> /t)</b>
	<b>Λίτρα ανά δέρμα</b>
Από ακατέργαστες δορές σε δέρματα «πικλέ»	65-80
Από δέρματα «πικλέ» σε χρωμοδέψες (wet blue)	30-55
Διεργασίες μετάδεψης και φινίρισμα	15-45
Σύνολο	110-180

- Μείωση των εκπομπών στα λύματα των σταδίων της επεξεργασίας

Για την μείωση των ρυπαντικών ουσιών κατά την επεξεργασία των λυμάτων προτείνεται η χρήση των παρακάτω τεχνικών:

Ø Χρήση μικρής ποσότητας λουτρών: Όταν υπάρχει λιγότερο νερό, μειώνεται η ποσότητα των χημικών ουσιών διεργασίας οι οποίες απορρίπτονται χωρίς να έχουν αντιδράσει. Η δυνατότητα εφαρμογής της περιορίζεται στα νέα δοχεία επεξεργασίας και στα υφιστάμενα δοχεία επεξεργασίας που επιτρέπουν τη χρήση μικρών όγκων λουτρών.

Ø Επεξεργασία νωπών δερμάτων: Για την αποτροπή της φθοράς των υγράλατων δερμάτων εφαρμόζεται ταχεία ψύξη μετά τον θάνατο, σε συνδυασμό με μικρούς χρόνους παράδοσης ή με μεταφορά και αποθήκευση σε ελεγχόμενη θερμοκρασία. Η εφαρμογή γίνεται σε υγρά δέρματα και δεν μπορεί να εφαρμοστεί όταν η αλυσίδα εφοδιασμού διαρκεί πάνω από δύο ημέρες.

Ø Ανακίνηση με μηχανικά μέσα για να απομακρύνεται το αλάτι που δεν έχει προσκολληθεί στα δέρματα: Πριν την επεξεργασία, οι υγράλατες δορές ανοίγονται για την ανακίνηση ή την περιστροφή τους, έτσι ώστε οι κρύσταλλοι αλατιού που δεν έχουν προσκολληθεί στη δορά να πέφτουν και να μην εισέρχονται στη διεργασία διαβροχής.

Ø Χρήση καθαρών δερμάτων: Χρησιμοποιούνται δέρματα με μειωμένη ποσότητα κοπριάς προσκολλημένης στην εξωτερική τους επιφάνεια.

Ø Χρήση οργανικών θειούχων ενώσεων ή ενζύμων για την αποτρίχωση δερμάτων βοοειδών: Η ποσότητα ανόργανων θειούχων ενώσεων που χρησιμοποιούνται για την αποτρίχωση μειώνεται μέσω της αντικατάστασής τους με οργανικές θειούχες ενώσεις ή της χρήσης κατάλληλων ενζύμων. Εφαρμόζεται σε βυρσοδεψεία που παράγουν δέρμα με ορατό κόκκο.

Ø Αποτρίχωση με διατήρηση των τριχών: Η αποτρίχωση εκτελείται μέσω διάλυσης της ρίζας της τρίχας και όχι ολόκληρης της τρίχας. Οι τρίχες που παραμένουν απομακρύνονται από τα λύματα με διήθηση. Η δυνατότητα εφαρμογής της περιορίζεται στα νέα δοχεία επεξεργασίας και στα υφιστάμενα δοχεία επεξεργασίας με τη χρήση της τεχνικής αυτής.

Ø Μειωμένη χρήση αμμωνίου κατά την διαδικασία της απασβέστωσης: Η χρήση αμμωνιακών ενώσεων κατά την απασβέστωση αντικαθίσταται διοξειδίο του άνθρακα ή τη χρήση άλλων υποκατάστατων απασβέστωσης. Η δυνατότητα εφαρμογής της περιορίζεται στα νέα δοχεία επεξεργασίας και στα υφιστάμενα δοχεία επεξεργασίας με τη χρήση CO<sub>2</sub>.

- Μείωση των εκπομπών στα λύματα κατά τη δέψη

Ø Χρήση μικρής ποσότητας λουτρών: Όταν υπάρχει λιγότερο νερό, μειώνεται η ποσότητα των χημικών ουσιών διεργασίας οι οποίες απορρίπτονται χωρίς να έχουν αντιδράσει. Η δυνατότητα εφαρμογής της περιορίζεται στα νέα δοχεία επεξεργασίας και στα υφιστάμενα δοχεία επεξεργασίας που επιτρέπουν τη χρήση μικρών όγκων λουτρών.

Ø Βελτιστοποιημένες μέθοδοι φυτικής δέψης: Χρησιμοποιούνται η μέθοδος των τυμπάνων και προδेषικά μέσα για την διευκόλυνση της διείδυσης των φυτικών τανινών. Αυτή η τεχνική δεν εφαρμόζεται στα σολοδέρματα.



Ø Μεγιστοποίηση της πρόσληψης χρωμιούχων δεψικών μέσων: Παρατηρείται χρήση χημικών ουσιών για την αύξηση της αναλογίας του χρωμιούχου δεψικού μέσου που προσλαμβάνεται από τα δέρματα.

- Μείωση των εκπομπών στα λύματα κατά τη μετάδεψη

Ø Χρήση μικρής ποσότητας λουτρών: Όταν υπάρχει λιγότερο νερό, μειώνεται η ποσότητα των χημικών ουσιών διεργασίας οι οποίες απορρίπτονται χωρίς να έχουν αντιδράσει. Η δυνατότητα εφαρμογής της περιορίζεται στα νέα δοχεία επεξεργασίας και στα υφιστάμενα δοχεία επεξεργασίας που επιτρέπουν τη χρήση μικρών όγκων λουτρών.

Ø Βελτιστοποίηση της επανάδεψης, της βαφής και της λίπανσης: Βελτιώνονται με αυτόν τον τρόπο των παραμέτρων των διεργασιών προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η πρόσληψη των χημικών ουσιών διεργασίας.

- Άλλες περιπτώσεις εκπομπών

Οι τεχνικές αυτές εφαρμόζονται με βάση ό,τι ισχύει στα:

Ø Απαριθμούνται στην οδηγία 2008/105/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 16ης Δεκεμβρίου 2008, σχετικά με πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος στον τομέα της πολιτικής των υδάτων

Ø Απαριθμούνται στον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 850/2004 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 29ης Απριλίου 2004, για έμμονους οργανικούς ρύπους,

Ø Έχουν ταξινομηθεί ως καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες ή τοξικές ουσίες βάσει του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1272/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 16ης Δεκεμβρίου 2008, για την ταξινόμηση, την επισήμανση και τη συσκευασία των ουσιών και των μειγμάτων.

Τέτοια παραδείγματα είναι το DDT, τα φυτοφάρμακα κυκλοδιενίου (αλδρίνη, διελδρίνη, ενδρίνη, ισοδρίνη) και το εξαχλωροκυκλοεξάνιο (HCH), συμπεριλαμβανομένου του λινδανίου. Για την ελαχιστοποίηση των εκπομπών βιοκτόνων στα λύματα, η ΒΔΤ συνίσταται στην επεξεργασία των δερμάτων μόνο με βιοκτόνα που έχουν εγκριθεί βάσει των διατάξεων του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 528/2012 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 22ας Μαΐου 2012.

- Επεξεργασία των εκπομπών στα ύδατα

Για την μείωση των εκπομπών στους υδάτινους αποδέκτες συνίσταται η χρήση κάποιων από τις ακόλουθες τεχνικές:

Ø Βιολογική επεξεργασία: Πρόκειται για την αερόβια βιολογική επεξεργασία λυμάτων με αερισμό, συμπεριλαμβανομένης της απομάκρυνσης των αιωρούμενων στερεών με μεθόδους όπως η καθίζηση και η δευτεροβάθμια επίπλευση.

∅ Βιολογική εξάλειψη του αζώτου: Είναι η νιτροποίηση των ενώσεων αμμωνιακού αζώτου προς νιτρικές, ακολουθούμενη από αναγωγή των νιτρικών ιόντων προς αέριο άζωτο. Εφαρμόζεται σε μονάδες που εφαρμόζουν άμεση απόρριψη σε υδάτινους αποδέκτες.

∅ Φυσικοχημική επεξεργασία: Είναι η οξειδωση και κατακρήμνιση θειούχων ενώσεων, η απομάκρυνση του COD και των αιωρούμενων στερεών. Η κατακρήμνιση χρωμίου επιτυγχάνεται μέσω αύξησης του pH στην τιμή 8 και άνω με τη χρήση αλκαλίου (π.χ. υδροξειδίου του ασβεστίου, οξειδίου του μαγνησίου, ανθρακικού νατρίου κλπ).

∅ Μηχανική επεξεργασία: Πρόκειται για την εσχάρωση αδρομερών στερεών, την αφαίρεση των λιπών, ελαίων και λιπαντικών και την απομάκρυνση των στερεών με καθίζηση.

Τα επίπεδα εκπομπών για τη ρίψη των λυμάτων στα ύδατα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα 3.4:

**Πίνακας 3.4:** Εκπομπές λυμάτων στα ύδατα (Επίσημη εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης)

Παράμετρος	Επίπεδα εκπομπών που συνδέονται με τις ΒΔΤ
	Mg / l (μηνιαίες μέσες τιμές)
COD	200-500
BOD <sub>5</sub>	15-25
Αιωρούμενα στερεά	< 35
Ολικό χρώμιο (ως Cr)	< 0,3-1
Θειούχες ενώσεις (ως S)	< 1
Αμμωνιακό άζωτο NH <sub>4</sub> -N (ως N)	< 10
Τα ανώτερο επίπεδο συνδέεται με συγκεντρώσεις COD στο στόμιο εισόδου ≥ 8 000 mg/l.	

Αντίστοιχα ο επόμενος πίνακας 3.5 παρουσιάζει τα επίπεδα εκπομπών που συνδέονται με ΒΔΤ για τις εκπομπές ολικού χρωμίου και θειούχων ενώσεων, μέσω έμμεσων απορρίψεων λυμάτων από βυρσοδεψεία σε μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων για τα επίπεδα εκπομπών χρωμίου που συνδέονται με τις ΒΔΤ, όσον αφορά τις έμμεσες απορρίψεις σε μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

**Πίνακας 3.5:** Επίπεδα εκπομπών που συνδέονται με ΒΔΤ (Επίσημη εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης)

Παράμετρος	Επίπεδα εκπομπών που συνδέονται με ΒΔΤ
	mg/l (μηνιαίες μέσες τιμές)
Ολικό χρώμιο (ως Cr)	< 0,3-1
Θειούχες ενώσεις (ως S)	< 1

· Αερόφερτες εκπομπές

#### ∅ Οσμή

Για τη μείωση των οσμών αμμωνίας από την επεξεργασία, η ΒΔΤ συνίσταται στη μερική ή ολική αντικατάσταση των αμμωνιακών ενώσεων κατά την απασβέστωση. Η πλήρης αντικατάσταση των αμμωνιακών ενώσεων από το CO<sub>2</sub> κατά την απασβέστωση δεν μπορεί να εφαρμοστεί στην επεξεργασία υλικών πάχους άνω των 1,5 mm. Η δυνατότητα εφαρμογής της μερικής ή ολικής αντικατάστασης των αμμωνιακών ενώσεων από το CO<sub>2</sub> κατά την απασβέστωση περιορίζεται επίσης στα νέα και υφιστάμενα δοχεία επεξεργασίας που επιτρέπουν τη χρήση CO<sub>2</sub> κατά την απασβέστωση ή μπορούν να τροποποιηθούν για τον σκοπό αυτό. Για την πρόληψη της δυσσομίας από την αποσύνθεση νωπών δερμάτων, η ΒΔΤ συνιστά το αλάτισμα και την αποθήκευση σε συνθήκες που αποτρέπουν την αποσύνθεση, καθώς και τη σχολαστική εναλλαγή των αποθεμάτων.

Πρέπει επίσης, να γίνεται έλεγχος της αποθήκευσης των αποβλήτων και μεθοδική απομάκρυνση από την εγκατάσταση κάποιων εξ αυτών, προτού η αποσύνθεσή τους προκαλέσει προβλήματα δυσσομίας. Για τον περιορισμό της δυσσομίας από τα λύματα του χώρου προετοιμασίας, η ΒΔΤ συνίσταται στην εφαρμογή ελέγχου του pH. Το pH των λυμάτων του χώρου προετοιμασίας που περιέχουν θειούχες ενώσεις σε τιμές άνω του 9,5 διατηρείται, μέχρι οι θειούχες ενώσεις υποβληθούν σε επεξεργασία με μια από τις τεχνικές καταλυτικής οξειδωσης, βιολογικής οξειδωσης, κατακρήμνισης ή ανάμειξης σε κλειστό σύστημα δοχείων εφοδιασμένο με πλυντρίδα απαερίων ή φίλτρο άνθρακα.

#### ∅ Πτητικές οργανικές ενώσεις

Για τη μείωση των αερόφερτων εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων, προτείνεται η αντικατάσταση των αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στη διεργασία από μη αλογονομένες ουσίες. Για τη μείωση των αερόφερτων εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) προερχόμενων από το φινίρισμα, η ΒΔΤ συνίσταται στη χρήση μιας από τις κατωτέρω τεχνικές ή συνδυασμού αυτών, με προτεραιότητα στην πρώτη:

- Χρήση υδατικών επιχρισμάτων, σε συνδυασμό με αποδοτικό σύστημα εφαρμογής: Περιορισμός των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων με τη χρήση υδατικών επιχρισμάτων, κάθε στρώμα των οποίων εφαρμόζεται με μια από τις μεθόδους της επίστρωσης υπό τη μορφή πετάσματος ή με κύλινδρο ή με βελτιωμένες τεχνικές ψεκασμού.
- Χρήση συστήματος εξαερισμού και συστήματος μείωσης εκπομπών: Επεξεργασία των απαερίων με τη χρήση συστήματος εξαερισμού, εφοδιασμένου με υγρό καθαρισμό, προσρόφηση, βιοδιύθιση ή αποτέφρωση.

Τόσο τα επίπεδα χρήσης διαλυτών που συνδέονται με τη χρήση υδατικών επιχρισμάτων, σε συνδυασμό με αποδοτικό σύστημα εφαρμογής, όσο και το εύρος των επιπέδων εκπομπών που συνδέονται με τις ΒΔΤ για ειδικές εκπομπές VOC, παρατίθενται ακολούθως (Πίνακας 3.6):

**Πίνακας 3.6:** Παράμετροι που συνδέονται με τις ΒΔΤ (Επίσημη εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης)

Παράμετρος	Τύπος παραγωγής	Επίπεδα που συνδέονται με τις ΒΔΤ	
		g/m <sup>2</sup> (ετήσιες μέσες τιμές)	
Επίπεδα χρήσης διαλυτών	Όταν χρησιμοποιούνται υδατικά επιχρίσματα, σε συνδυασμό με αποδοτικό σύστημα εφαρμογής	Δέρματα για υποδήματα, ενδύματα και δερμάτινα είδη	40-85
		Δέρμα για ταπετσαρίες επίπλων και αυτοκινήτων	10-25
		Επιστρωμένα δέρματα (πάχος επίστρωσης > 0,15 mm)	115-150
Εκπομπές VOC	Όταν χρησιμοποιείται σύστημα εξαερισμού και μείωσης εκπομπών ως εναλλακτική λύση αντί της χρήσης υδατικών υλικών φινιρίσματος.		9-23
Τα επίπεδα εκπομπών που συνδέονται με τις ΒΔΤ εκφράζονται ως ολικός άνθρακας.			

#### Ø Αιωρούμενα σωματίδια

Για τη μείωση των αερόφερτων εκπομπών σωματιδίων προερχόμενων από τα στάδια ξηρού φινιρίσματος της παραγωγής, συνίσταται η χρήση συστήματος εξαερισμού εφοδιασμένου με σακόφιλτρα ή πλυντρίδες υγρού τύπου.

#### · Διαχείριση αποβλήτων

Για τη μείωση των ποσοτήτων των αποβλήτων που αποστέλλονται για διάθεση, πρέπει οι εγκαταστάσεις να πραγματοποιούν εργασίες, οι οποίες θα ελαχιστοποιούν, κατά το δυνατόν, τα υπολείμματα που προκύπτουν ως υποπροϊόντα, όπως για παράδειγμα τα εξής:

- Ø Τρίχες και μαλλί: Υλικό πλήρωσης, μάλλινα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.
- Ø Δεψασμένα ξελουρίδια και αποκόμματα:
- Ø Φινίρισμα για χρήση σε patchwork, μικρά δερμάτινα είδη, παραγωγή κολλαγόνου
- Ø Ασβεστωμένα αποκόμματα: Παραγωγή κολλαγόνου
- Ø Μη δεψασμένα ξελουρίδια: Παραγωγή περιβλημάτων αλλαντικών, παραγωγή κολλαγόνου, κόκαλα για σκύλους, μεταποίηση σε δέρματα.

Για να μειωθούν τα απόβλητα προτείνεται η ανάκτησή τους, όπως φαίνεται παρακάτω (Πίνακας 3.7):

**Πίνακας 3.7:** Τρόποι ανάκτησης αποβλήτων

Απόβλητα	Επαναχρησιμοποίηση έπειτα από προετοιμασία	Ανακύκλωση ως	Άλλου είδους ανάκτηση
Τρίχες και μαλλί	Παρασκευή προϊόντων υδρόλυσης πρωτεϊνών	Λίπασμα	Ανάκτηση ενέργειας
Ακατέργαστα αποκόμματα	-	Ζωική κόλλα	Ανάκτηση ενέργειας
Ασβεστωμένα αποκόμματα	-	Ζωική κόλλα	-
Δεψασμένα ξελουρίδια και αποκόμματα	Παραγωγή δερμάτινων ινοσανίδων από μη φινιρισμένα αποκόμματα ή παρασκευή προϊόντων υδρόλυσης πρωτεϊνών	-	Ανάκτηση ενέργειας
Μη δεψασμένα ξελουρίδια	Παρασκευή ζελατίνης τεχνικής καθαρότητας ή παρασκευή προϊόντων υδρόλυσης πρωτεϊνών	Ζωική κόλλα	Ανάκτηση ενέργειας
Ξέσματα αποσάρκωσης	Στέαρ ή παρασκευή προϊόντων υδρόλυσης πρωτεϊνών	Ζωική κόλλα	Παραγωγή υποκατάστατου καυσίμων, ανάκτηση ενέργειας
Δεψασμένα ξέσματα	Παραγωγή δερμάτινων ινοσανίδων, παρασκευή προϊόντων υδρόλυσης πρωτεϊνών	-	Ανάκτηση ενέργειας
Ιλύς επεξεργασίας λυμάτων	-	-	Ανάκτηση ενέργειας

Για την μείωση της ποσότητας χρωμίου πρέπει οι βιομηχανίες να ακολουθούν μία από τις δύο ακόλουθες τεχνικές:

∅ Ανάκτηση χρωμίου για επαναχρησιμοποίηση σε άλλο κλάδο: Η ιλύς χρωμίου χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη και εφαρμόζεται μόνο όταν είναι δυνατή η εξεύρεση βιομηχανικού χρήστη για τα ανακτώμενα απόβλητα.

∅ Ανάκτηση χρωμίου για επαναχρησιμοποίηση στο βυρσοδεψείο: Αναδιάλυση του χρωμίου που κατακρημνίζεται από το λουτρό δέψης, με χρήση θειικού οξέος, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για τη μερική υποκατάσταση των φρέσκων αλάτων χρωμίου. Η δυνατότητα εφαρμογής περιορίζεται από την ανάγκη παραγωγής δερμάτων με ιδιότητες που πληρούν τις προδιαγραφές των πελατών.

· Ενέργεια

Για τη μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται κατά την ξήρανση προτείνεται η βελτιστοποίηση της προετοιμασίας για ξήρανση, με τη χρήση μηχανών αποστράγγισης με συμπίεση ή άλλης μεθόδου μηχανικής αφυδάτωσης. Η τεχνική

αυτή δεν μπορεί να εφαρμοστεί κατά το στάδιο της βαφής και για την επεξεργασία δερμάτων μοσχαριών. Ακολούθως καταγράφονται τα επίπεδα κατανάλωσης ενέργειας σύμφωνα με τις ΒΔΤ (Πίνακας 3.8):

**Πίνακας 3.8:** Επίπεδα κατανάλωσης ενέργειας σύμφωνα με τις ΒΔΤ (Επίσημη εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης)

Στάδια δραστηριοτήτων	Ειδική κατανάλωση ενέργειας ανά μονάδα πρώτης ύλης
	GJ/t
Επεξεργασία δερμάτων βοοειδών, από νωπές δορές σε έτοιμα δέρματα	< 14
Επεξεργασία δερμάτων προβάτων, από νωπές δορές σε έτοιμα δέρματα	< 6
Επεξεργασία δερμάτων βοοειδών, από νωπές δορές σε χρωμοδέψες (wet blue) ή αλδεϋδοδέψες (wet white)	< 3
Οι τιμές κατανάλωσης ενέργειας καλύπτουν τη χρήση ενέργειας κατά την παραγωγική διαδικασία, συμπεριλαμβανομένων του ηλεκτρικού ρεύματος και της συνολικής θέρμανσης εσωτερικών χώρων, εκτός της ενέργειας που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία λυμάτων.	



## 4. ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ

- Διαδικασία απαλλαγής αποβλήτων από δέρματα που περιέχουν χρώμιο μέσω εξελιγμένης αλκαλικής υδρόλυσης.

Η συγκεκριμένη έρευνα αφορά την επεξεργασία των αποβλήτων δέρματος βυρσοδεψείου και πιο συγκεκριμένα τα στερεά απόβλητα των μετά - βυρσοδεπτικών διεργασιών για την παραγωγή χρήσιμων χημικών ουσιών. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση αλκαλικών και ενζυματικών υδρολύσεων και προέκυψε ότι σημαντικός παράγοντας για την αποτελεσματική υδρόλυση είναι το οξείδιο του ασβεστίου. Η διαδικασία επεξεργασίας των αποβλήτων δέρματος (CCLW) εξετάστηκε με μια καινοτόμο μέθοδο τριών βημάτων.

Συνοπτικά τα βήματα είναι τα ακόλουθα:

- Ø Η παραγόμενη ζελατίνη τροποποιείται χημικά και χρησιμοποιείται για την παραγωγή δερμάτων στα τελευταία στάδια της παραγωγής τους.
- Ø Στο δεύτερο στάδιο τα προϊόντα υδρόλυσης που απομονώνονται χρησιμοποιούνται ως παράγοντες μετάδεψης με χημική τροποποίηση.
- Ø Στο τρίτο στάδιο οι πρωτεϊνικοί υδρολύτες περιέχουν χρώμιο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προετοιμασία παραγόντων που περιέχουν χρώμιο στα στάδια μετάδεψης της βιομηχανίας δέρματος.

Η παραπάνω μέθοδος προσφέρει μια εφικτή διαδικασία απαλλαγής από το CCLW.

Συμπεράσματα μεθόδου:

Οι συγκρίσεις πολλών αλκαλικών και ενζυματικών υδρολύσεων δείχνουν ότι το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) ως πηγή αλκαλικότητας πλεονεκτούσε έναντι των: οξειδίου του Μαγνησίου (MgO), του υδροξειδίου του Νατρίου (NaOH) και ενζύμων όπως το οξείδιο του μαγνησίου (MgO). Με την ανάλυση των συνθετικών των αμινοσυνθετικών προκύπτει το συμπέρασμα ότι η πρωτεΐνη υπολείμματος στο στρώμα χρωμίου ήταν δύσκολο να υδρολυθεί εντελώς κάτω από αλκαλικές συνθήκες λόγω της υδρόφοβης αλληλεπίδρασης, των ομοιοπολικών ενώσεων ή των διασυνδέσεων από χρώμιο / καρβοξυλικών ενώσεων. Η ζελατίνη έχει τη δυνατότητα να τροποποιηθεί χημικά για να παράγει παράγοντες με προστιθέμενη αξία για την

επεξεργασία δέρματος. Το προϊόν υδρόλυσης κολλαγόνου έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως παράγων μετάδεψης.

Στο τρίτο στάδιο το στρώμα χρωμίου που παραμένει έχει τη δυνατότητα να υδρολυθεί επιπλέον με οξέα για να εξάγει χρωμιούχους υδρολύτες κατάλληλους για την προετοιμασία πρωτεϊνικών παραγόντων μετάδεψης. Αυτή η έρευνα μπορεί να βοηθήσει τη βιομηχανία δέρματος στο να επιλύσει το δύσκολο πρόβλημα διάθεσης CCLW και να δημιουργήσει κέρδη.

- Εκχύλιση χρωμικού οξέος αποβλήτων δέρματος και αναερόβια βιοδιάσπαση προϊόντων.

Τα λύματα βυρσοδεψείου θεωρούνται απόβλητα λόγω των σημαντικών ποσοτήτων χρωμίου που εμπεριέχουν. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ελαχιστοποιηθεί αν γίνει δυνατή η ανάκτηση του χρωμίου, συνεπώς να μετριάσει η περιεκτικότητα θειικού χρωμίου στα κομμάτια δέρματος. Τα κομμάτια που περιέχουν χρώμιο διυλίζονται με θειικό οξύ σε χαμηλή θερμοκρασία με στόχο την αποτελεσματική απομάκρυνση χρωμίου καθώς και την ελάχιστη προσβολή του δέρματος. Στη συγκεκριμένη μελέτη αξιολογήθηκαν οι ακόλουθοι παράγοντες για να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τον περιορισμό της περιεκτικότητας θειικού χρωμίου στα απόβλητα δέρματος:

- Ø Η γεωμετρία και το μέγεθος των κομματιών δέρματος
- Ø Το θειικό οξύ
- Ø Η συγκέντρωση του θειικού νατρίου στα διαλύματα
- Ø Ο χρόνος και η θερμοκρασία του πειράματος

Οι καλύτερες συνθήκες που επικρατούν για την ανάκτηση χρωμίου από κομμάτια δέρματος ήταν από την χρήση 25mL συμπυκνωμένου διαλύματος θειικού οξέος ανά λίτρο ( $H_2SO_4$  / L) στους 293C ή 313K μεταξύ 3 ή 6 ημερών.

Συμπερασματικά μεθόδου:

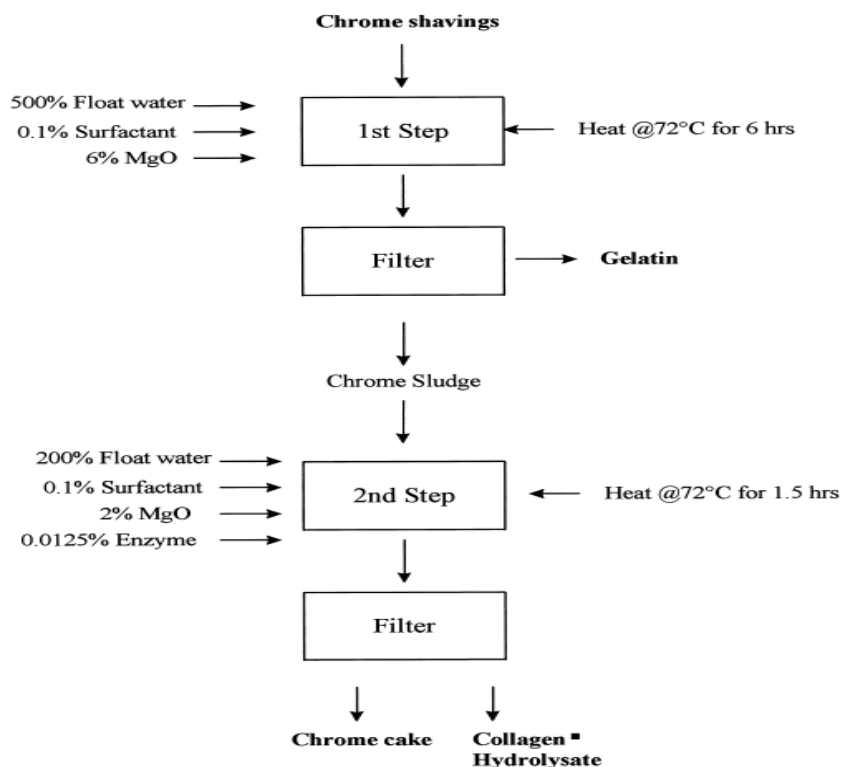
Επιτεύχθηκε καλή ανάκτηση με τις παραπάνω συνθήκες και για αυτό τα δέρματα πρέπει να πλένονται μεθοδικά ώστε να αφαιρεθούν όλα τα χρώμιο-συστατικά που συνδέονται με το κολλαγόνο.

- Επεξεργασία αποβλήτων δέρματος: μελέτες σε πιλοτική κλίμακα σε ροκανίδια χρωμίου. Απομόνωση των δυνητικά πολύτιμων προϊόντων πρωτεΐνης και χρωμίου.

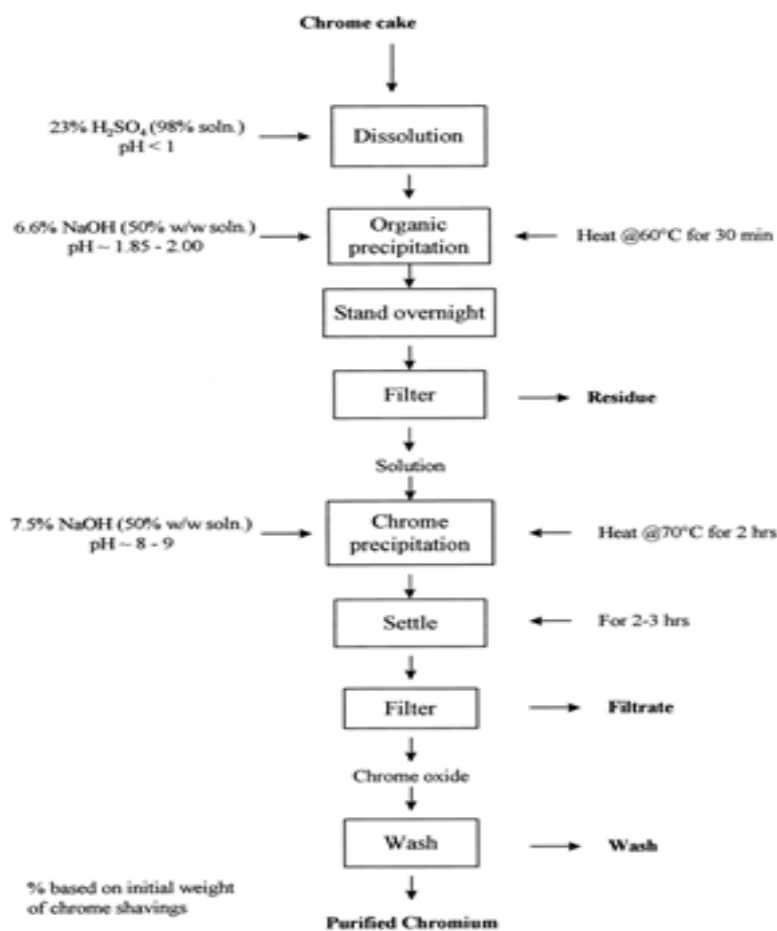
Οι προβιές έρχονται στο βυρσοδεψείο ως υποπροϊόντα της βιομηχανίας κρέατος. Η διαδικασία βυρσοδεψίας παράγει με τη σειρά της μεγαλύτερες ποσότητες υποπροϊόντων και αποβλήτων από ότι το δέρμα. Ένα τόνος από αλατισμένες προβιές περιέχει μόνο 200kg δέρματος αλλά πάνω από 600 kg στερεών αποβλήτων ή υποπροϊόντων εάν βρεθεί αγορά που μπορεί να τα εκμεταλλευτεί. Στις ΗΠΑ, για παράδειγμα παράγονται σχεδόν 600.000 μετρικοί τόνοι από απόβλητα στερεά που περιέχουν χρώμιο. Προϊόντα αποτρίχωσης παράγονται από την βιομηχανία

δέρματος κάθε χρόνο, και σχεδόν δέκα φορές αυτή η ποσότητα παράγεται παγκοσμίως. Η αποθήκευση των αποβλήτων χρωμίου καθώς και άλλων αποβλήτων σε ειδικούς χώρους στους αγρούς έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως κατά τη διάρκεια του εικοστού αιώνα, αλλά όλο και λιγότεροι τέτοιοι χώροι μπορούν να βρεθούν πλέον και επίσης τα κόστη μεταφοράς και εναπόθεσης αυξάνονται. Ιστορικά αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνταν στην παραγωγή λιπασμάτων ή σανίδων, αλλά ενώ η εταιρεία αρχικά πλήρωνε για την μεταφορά και αποθήκευση των παραπάνω αποβλήτων τώρα αυτό το κόστος το αναλαμβάνει το βυρσοδεψείο. Με το πέρασμα αρκετών ετών, έχουμε δείξει ότι είναι δυνατόν να απομονωθεί η πρωτεΐνη (ζελατίνη και υδρολύτες κολλαγόνου) από τα ροκανίδια χρωμίου με τη χρήση αλκαλικής πρωτεάσης υπό ήπιες συνθήκες. Ο στόχος της παρούσας εργασίας ήταν να εκτελέσει πιλοτική μονάδα για την απομόνωση πρωτεϊνικών προϊόντων από ροκανίδια χρωμίου, την επεξεργασία και τον καθαρισμό του υπόλοιπου χρωμίου και τη δέψη προβιών με το ανακτημένο χρώμιο. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άζωτο, το απομονωμένο υδρόλυμα κολλαγόνου έχει πιθανή χρήση ως λίπασμα και πρόσθετα ζωοτροφών. Η ζελατίνη έχει τη δυνατότητα χρήσης σε καλλυντικά, κόλλες, εκτύπωση, φωτογραφία, ταινίες ή ακόμη και ως πρόσθετο σε προϊόντα τελικής επεξεργασίας για τη βιομηχανία δέρματος. Συνοπτικά τα βήματα που χαρακτηρίζουν την παρούσα μελέτη είναι (Εικόνες 4.1-4.2):

- Ø Απομόνωση της ζελατίνης
- Ø Απομόνωση των υδρολυτών υδρογόνου
- Ø Απομόνωση του χρωμικού οξειδίου
- Ø Αναλύσεις
- Ø Χρήση του ανακτημένου χρωμίου στη δέψη.



**Εικόνα 4.1:** Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας (A) (L. F. Cabeza et al., *Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome savings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium*, Waste Management 18, p. 214, 1998.)



**Εικόνα 4.2:** Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας (B) (L. F. Cabeza et al., Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome savings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium, Waste Management 18, p. 215, 1998.)

Με την μελέτη αυτή προέκυψε ότι εξαγονται πολύτιμα προϊόντα από τα ροκανίδια χρωμίου. Μια μέθοδος δύο-βημάτων χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί η πρωτεΐνη από τα αποτριχωμένα προϊόντα δέρματος και παράγονται ζελατίνη και υδρολύτες κολλαγόνου. Η ζελατίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εύρος προϊόντων όπως καλλυντικά, κόλλες, στην εκτύπωση, στη φωτογραφία ή ακόμη και ως πρόσθετο σε προϊόντα τελικής επεξεργασίας για την βιομηχανία δέρματος. Το προϊόν υδρόλυσης κολλαγόνου έχει πιθανές χρήσεις, όπως σε λίπασμα και πρόσθετα ζωοτροφών.

Σε ένα τρίτο στάδιο, το προϊόν που απομένει μετά την αφαίρεση της πρωτεΐνης επεξεργάστηκε χημικά για να καθαρίσει το οξείδιο του χρωμίου. Το χρώμιο που ανακτάται μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περαιτέρω εργασίες σε ένα βυρσοδεψείο. Αυτή η οικονομικά εφικτή διαδικασία παρέχει τη βάση για μια μείωση της ποσότητας του χρωμίου σε απόβλητα βυρσοδεψείου που πηγαίνουν σε χωματερές.

- **Τοξικότητα των υγρών αποβλήτων βυρσοδεψίας σε αχινούς πρώιμης ανάπτυξης και σε θαλάσσια μικροφύκη**

Αυτή η μελέτη διεξήχθη για να διερευνηθεί η σύνθεση και η τοξικότητα των υγρών αποβλήτων και της λάσπης στα απόνερα βυρσοδεψείου που συλλέγονται στο εργοστάσιο CODISO στην Σολόφρα, στο Αβελίνο της Νότιας Ιταλίας. Τα δείγματα αναλύθηκαν για παραμέτρους, όπως COD, TSS, χρώμιο και αμμωνία και για μεταλλικό περιεχόμενο. Δείγματα υγρών αποβλήτων που περιλαμβάνουν ανεπεξέργαστα απόβλητα και δείγματα συλλέχθηκαν ύστερα από πήξη/κροκίδωση και βιολογική επεξεργασία.

Ένα σετ από τοξικά όρια ελέγχθηκε χρησιμοποιώντας θαλάσσιους αχινούς και μικροφύκη χρησιμοποιώντας διαδικασίες εκτίμησης της οξείας εμβρυοτοξικότητας, τις αναπτυξιακές ανωμαλίες, τις αλλαγές στην επιτυχία γονιμοποίησης και τις κληρονομικές ανωμαλίες σε απογόνους καθώς και σε αλλαγές στο φυσικό ρυθμό ανάπτυξης. Η ποιότητα των απογόνων δεν επηρεάστηκε από την έκθεση σε οποιαδήποτε λύματα ή δείγματα λάσπης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα απόβλητα οδηγούν σε υψηλή τοξικότητα από διείσδυση σε γενετικό υλικό και το σπέρμα των οργανισμών αυτών. Ως εκ τούτου, η τελική βιολογική επεξεργασία λυμάτων θα πρέπει να ελαχιστοποιεί οποιαδήποτε βλάβη στο περιβάλλον.

- **Διαχείριση των υδάτινων συστημάτων για απόβλητα παραγωγής που ενισχύεται με την περιβαλλοντική κίνηση: πιλοτική έρευνα στην βιομηχανία δέρματος στις αναπτυσσόμενες χώρες**

Στις αναπτυσσόμενες χώρες η επαρκής διαχείριση νερού που σχετίζεται με τεχνολογικά παραγωγικά συστήματα μπορεί να μειώσει σημαντικά προβλήματα που σχετίζονται με περιβαλλοντικά ζητήματα. Σε αυτή την εργασία παρουσιάζεται ένα γενικό μοντέλο μεταβολισμού του νερού χρησιμοποιώντας ως πιλοτική βάση ένα βυρσοδεψείο. Μέθοδοι δείχνουν πως η διατήρηση της μάζας μπορεί να διατηρηθεί όταν υπάρχουν ανεπαρκή δεδομένα, σε μη ανεπτυγμένες βιομηχανικά χώρες. Ο κύριος λόγος για την ανάγκη καθαρών και ευσταθών συστημάτων παραγωγής σε υπο-ανάπτυξη χώρες είναι οι πολύ αυστηροί περιβαλλοντικοί κανόνες και τα νομοθετικά συστήματα. Παρόλα αυτά, τα επιθυμητά αποτελέσματα δεν επιτυγχάνονται πάντα. Η υιοθέτηση δραστηριοτήτων σε χώρες με πιο χαλαρά μέτρα μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα. Η ΕΕ έχει εισάγει νομοθεσίες που αφορούν την καθαρότερη παραγωγή. Τα εργοστάσια έχουν αρχίσει πλέον και επιβαρύνονται με μεγάλες χρεώσεις για την χρήση πόσιμου νερού καθώς και για άντληση υπόγειων υδάτων καθώς επίσης αναγκάζονται να αυξήσουν το κόστος για την επεξεργασία των αποβλήτων.

Μικρά ή αδύναμα παρακλάδια της βιομηχανίας αδυνατούν να συμβαδίσουν με αυτούς τους κανόνες τόσο από οικονομικής όσο και από τεχνολογικής άποψης. Αυτές οι αλλαγές θα οδηγούσαν στη χρεωκοπία. Μπορούν να αγοράζουν μερικώς – κατεργασμένα προϊόντα από ανεπτυγμένες χώρες και να τα τελειοποιούν στη δική τους μονάδα, ή μπορούν να μεταφέρουν τα πιο μολυσμένα ή πιο απαιτητικά προϊόντα της παραγωγής τους σε χώρες με χαμηλά εργατικά ή πιο χαλαρούς περιβαλλοντικούς κανόνες. Εδώ πλέον, αυτή η έρευνα προσπαθεί να συνεισφέρει μια λύση που μπορεί να ελαχιστοποιήσει τα περιβαλλοντικά προβλήματα που παράγονται στις αναπτυσσόμενες χώρες. Μια πιθανότητα είναι να αναλυθεί το

σύστημα παραγωγής με μεθόδους ολοκληρωτικής αλυσίδας διαχείρισης. Αυτή η μέθοδος συνδέει όλες τις προηγούμενες επιτυχημένες μεθόδους των διαδικασιών και των σχέσεων μεταξύ αυτών. Αυτή η μέθοδος επίσης δείχνει ότι όλοι οι δεσμοί των Σ.Π. (Συστημάτων Παραγωγής) εξαρτώνται μεταξύ τους στο να βρουν και να εφαρμόσουν περιβαλλοντικές βελτιώσεις. Αυτό επίσης σημαίνει ότι πρέπει να γίνουν αυστηρές υποχωρήσεις μεταξύ των δεσμών της αλυσίδας (Cramer 1994). Το πιο σημαντικό εργαλείο αυτής της μεθόδου είναι να δημιουργείται ισορροπία μάζας. Αυτή η πληροφορία δείχνει την επάρκεια του συστήματος και το ποσό των σχετικών ρευμάτων αποβλήτων. Είναι το πρώτο βήμα στο να ελαχιστοποιηθεί η παραγωγή υγρών αποβλήτων (Misra, 1996).

Η ερευνητική ομάδα έψαξε για συστήματα παραγωγής που επιβαρύνουν το περιβάλλον τα οποία:

- Ø Εξελίσσονταν σε αναπτυσσόμενες χώρες
- Ø Ήταν μέρος αγροτικής παραγωγής
- Ø Αφορούσαν χημικούς μετασχηματισμούς

Αυτή η έρευνα λοιπόν αφορά την βιομηχανία κατασκευής δέρματος περιλαμβάνοντας προβληματική φύση αποβλήτων, βαριά μέταλλα (χρώμιο), και μεταφορά βιομηχανικών δραστηριοτήτων σε αναπτυσσόμενες χώρες.

Συμπεράσματα της μελέτης:

Ø Το φρέσκο δέρμα κρύβει ένα υποπροϊόν του σφαγείου από το οποίο μπορούν να κατασκευαστούν χρήσιμα προϊόντα. Τα στοιχεία των ισοζυγίων μάζας δείχνουν ότι 1000 κιλά ακατέργαστα δέρματα, 600 kg χημικών ουσιών/ προσθετικά και 35 m<sup>3</sup> νερού μετασχηματίζονται σε 180 kg δέρμα, 200 kg υποπροϊόντων, 250 kg υγρών επικίνδυνων αποβλήτων και 35 m<sup>3</sup> βαριά μολυσμένο νερό. Η συνολική επαναχρησιμοποίηση του συνόλου των αποβλήτων είναι τεχνικά δυνατή. Ωστόσο, στην Ευρώπη αυτό πραγματοποιείται για ένα μικρό μέρος μόνο, γιατί μεταφέρουν τα απόβλητα σε χωματερή σκουπιδιών που είναι συνήθως η φθηνότερη τεχνική.

Ø Με απλά μέτρα (καλή διαχείριση, τεχνικές εξοικονόμησης μαλλιών, όλες οι υγρές διεργασίες που βρίσκονται σε μία θέση, και η επαναχρησιμοποίηση των καθαρισμένων λυμάτων), η χρήση της διαδικασίας νερού, οι χημικές ουσίες και η ρύπανση των λυμάτων μπορεί να μειωθεί κατά το ήμισυ ή και περισσότερο.

Ø Η επίδραση της διαχείρισης είναι αναπόσπαστο κομμάτι της αλυσίδας στην διαχείριση των υδάτων της βιομηχανίας δέρματος, ιδίως όσον αφορά τη συγκέντρωση άλατος εκροής. Συχνά, δεν επιτρέπεται η αποστράγγιση λυμάτων με υψηλή συγκέντρωση αλάτων. Αυτό σημαίνει, για παράδειγμα, ότι πριν από την αποστράγγιση, θα πρέπει να αραιώνεται με καθαρό νερό.

Ø Για τις αναπτυσσόμενες χώρες, αρκετές χημικές τεχνικές καθαρισμού λυμάτων είναι διαθέσιμες. Με λίγα μέσα, τα περισσότερα προβλήματα υγείας μπορούν να εξαλειφθούν. Ωστόσο, για την πρόληψη των περιβαλλοντικών ζημιών που προκαλούνται με διαδικασίες βυρσοδεψείου, απαιτούνται δαπανηρές μέθοδοι καθαρισμού.



**Ø Εκτίμηση των επιπτώσεων της βιομηχανίας δέρματος στην ποιότητα του νερού από τα απόβλητα που απορρίπτονται από τις βιομηχανίες δέρματος Wenzhou σε λεκάνες απορροής στη θάλασσα της ανατολικής Κίνας.**

Το αμμωνιακό άζωτο και το γερμάνιο είναι μεταξύ των κυριότερων ρύπων στα υγρά απόβλητα που απορρίπτονται από τη βιομηχανία δέρματος. Η πρόσληψη υψηλών συγκεντρώσεων αζώτου αμμωνίου ή γερμανίου βλάπτει την υγεία του ανθρώπου και των βιολογικών ειδών. Η εργασία αυτή επικεντρώνεται στην εκτίμηση των συγκεντρώσεων του αζώτου αμμωνίου και των συνολικών συγκεντρώσεων γερμανίου μέσα στο χρόνο σε δύο λεκάνες (Aojiang και Oujiang) στην μητροπολιτική περιοχή Wenzhou της επαρχίας Zhejiang καθώς επίσης και τις σχέσεις τους με τα εκλυόμενα λύματα με τη συσχέτιση στοιχείων. Η δημοσίευση χρησιμοποιεί δείκτη ρύπανσης για την αξιολόγηση της ποιότητας των υδάτων στις 2 λεκάνες απορροής. Τα προκαταρκτικά αποτελέσματα δείχνουν ότι, μεταξύ 1992-1998 στη λεκάνη Aojiang, οι συγκεντρώσεις του αζώτου αμμωνίου και γερμανίου αυξήθηκαν κατά 13 και 14 φορές. Τα ποσοστά αυτά μειώνονται κάπως μετά το 1998, ενώ μεταξύ 1992 και 1997, στη λεκάνη Oujiang, οι συγκεντρώσεις αυξήθηκαν. Οι συγκεντρώσεις του αζώτου αμμωνίου και του γερμανίου σχετίζονται με την ποσότητα των εκλυόμενων λυμάτων. Οι συγκεντρώσεις αζώτου αμμωνίου και γερμανίου ξεπερνούν τα όρια των προδιαγραφών του νερού 12 φορές, στη λεκάνη Aojiang, και 14 φορές στη Lucheng περιοχή της λεκάνης Oujiang, και επίσης 14 φορές στη λεκάνη Ouhai Oujiang, αντίστοιχα. Η ποιότητα των υδάτων βελτιώθηκε ελαφρά το 2003 για την λεκάνη απορροής Oujiang. Φαίνεται ότι η ρύπανση είχε άμεση θετική συσχέτιση με την παραγωγή βιομηχανίας δέρματος και τα λύματα αυτής στη λεκάνη απορροής Pingyang Aojiang, ενώ υπήρχε μια αρνητική συσχέτιση μεταξύ των δύο στη λεκάνη Oujiang. Σε αυτές τις δύο λεκάνες απορροής, ο ενσωματωμένος δείκτης ρύπανσης δεν φαίνεται να σχετίζεται με τη δυναμική του πληθυσμού και της γεωργικής παραγωγής. Αυτή η μελέτη εξετάζει επίσης τις σημερινές νέες μεθοδολογίες και προσεγγίσεις που υιοθετήθηκαν σε εθνικό και διεθνές επίπεδο για να μειώσει τους ρύπους και να καθαρίσει το περιβάλλον για τη διατήρηση ενός βιώσιμου και υγιεινού περιβάλλοντος στο Wenzhou.

Χρησιμοποιώντας την εκτίμηση που αναπτύχθηκε στην παρούσα μελέτη, τα ετήσια λύματα στη λεκάνη απορροής Aojiang (Εικόνα 4.1) πρέπει να περιορίζονται σε λιγότερο από 2,9 εκατομμύρια τόνους, το οποίο θα είναι το ένα τέταρτο της τρέχουσα εκροής των λυμάτων. Η ετήσια εκροή των λυμάτων στη λεκάνη απορροής Oujiang θα πρέπει να ρυθμίζεται σε λιγότερο από 11 εκατομμύρια τόνους. Εάν δεν μπορεί να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, τότε το νερό στις λεκάνες απορροής μπορεί να διατηρηθεί στην πρώτη κατηγορία (Πίνακας 4.2) του προτύπου απελευθέρωσης των λυμάτων, καθώς και στα όρια του τύπου III ή II της ποιότητας του νερού για τα πρότυπα επιφανειακών υδάτων (Πίνακας 4.1). Κατά τον ίδιο τρόπο, εάν η ετήσια έκδοση του αμμωνιακού αζώτου μπορεί να μειωθεί σε λιγότερο από 43,5 τόνους, και η συνολική εκροή περιορίζεται σε λιγότερο από 4,35 τόνους για την περιοχή Aojiang θα πληρούνται τα πρότυπα απελευθέρωσης των λυμάτων, GB8979-1996 (Εθνικό ΕΡΑ, 2001) στην Α 'κατηγορία (Πίνακας 4.2). Υποθέτοντας ότι άλλες συνθήκες παραμένουν ίδιες, η ετήσια εκροή αμμωνιακού αζώτου στη λεκάνη Oujiang μπορεί να περιοριστεί σε λιγότερο από 165 τόνους, και η συνολική ετήσια εκροή γερμανίου μπορεί να περιοριστεί σε λιγότερο από 16,5 τόνους. Έτσι, τα λύματα από τη βιομηχανία δέρματος στη λεκάνη απορροής Oujiang θα πληρούν τα πρότυπα απελευθέρωσης των λυμάτων, GB8979-1996 (Εθνικό ΕΡΑ, 2001), στην Πρώτη

κατηγορία (Πίνακας 4.2), καθώς και η ποιότητα των επιφανειακών υδάτων θα αντιστοιχεί σε πρότυπα τύπου II και III (Πίνακας 4.1).



**Εικόνα 4.3:** Περιοχές που διεξήχθη η έρευνα (Mingqin Zhanga, Minghua Zhang, Assessing the impact of leather industries on the quality of water discharged into the East China Sea from Wenzhou Watersheds, Journal of Environmental Management 85, p. 395, 2007.)

**Πίνακας 4.1** Πρότυπα ποιότητας επιφανειακών υδάτων (Mingqin Zhanga, Minghua Zhang, Assessing the impact of leather industries on the quality of water discharged into the East China Sea from Wenzhou Watersheds, Journal of Environmental Management 85, p. 395, 2007.)

Quality types	Chem. oxygen demand < =	Sediments < =	Biochem. oxygen demand < =	Ammonium nitrogen < =	Total germanium < =
Type I	<15	—	<3	0.02	0.01
Type II	15	—	3	0.02	0.05
Type III	20	—	4	0.02	0.05
Type IV	30	—	6	0.2	0.05
Type V	40	—	10.00	0.20	0.10

"< = " refers to the value less than or equal to.

**Πίνακας 4.2:** Πρότυπα απελευθέρωσης των λυμάτων (Mingqin Zhanga, Minghua Zhang, Assessing the impact of leather industries on the quality of water discharged into the East China Sea from Wenzhou Watersheds, Journal of Environmental Management 85, p. 396, 2007.)

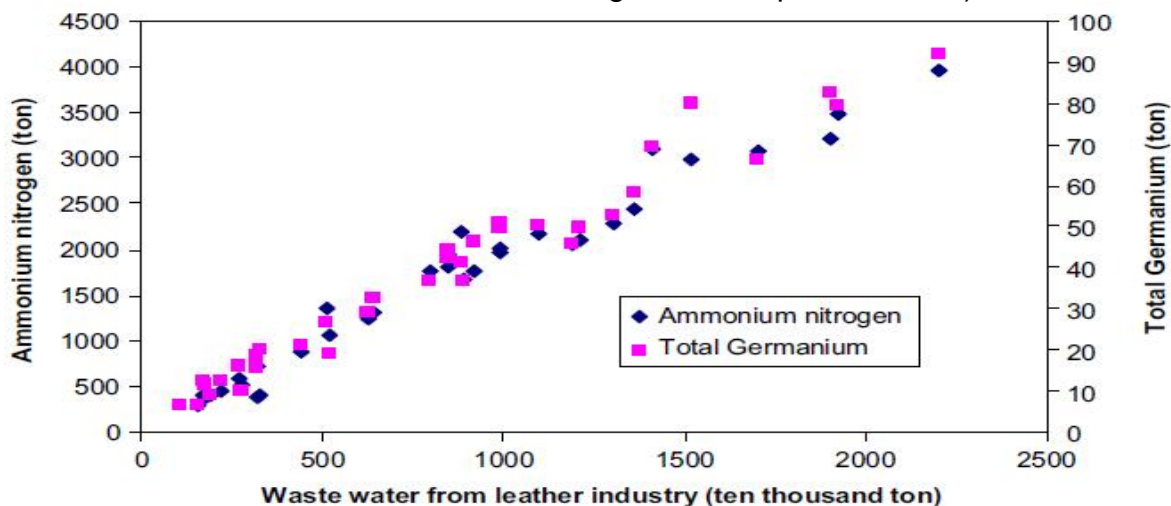
Release quality types	Chem. oxygen demand < =	Sediments < =	Biochem oxygen demand < =	Ammonium nitrogen < =	Total germanium < =
First class	<15	—	<3	0.02	0.01
Second class	15	—	3	0.02	0.05
Third class	20	—	4.00	0.02	0.05

" < = " refers to the value less than or equal to.

Για τη βελτίωση της ποιότητας των υδάτων στις λεκάνες απορροής, είναι κρίσιμο και σημαντικό να κατανοήσουμε την ανάγκη για την προστασία του περιβάλλοντος, και να κατανοήσουν τη σχέση μεταξύ της ποιότητας του περιβάλλοντος και την οικονομική ανάπτυξη (China Net, 2005). Η εξισορρόπηση της σχέσης αυτής μπορεί να βοηθήσει τις τοπικές και πολιτειακές κυβερνήσεις να προβλέψουν τα βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα οφέλη (Fenech et al., 2003), της βιώσιμης οικονομικής ανάπτυξης και τους ελέγχους της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Η υποβάθμιση του περιβάλλοντος μπορεί να επηρεάσει την αιψόφορο ανάπτυξη της οικονομίας της περιοχής. Ως εκ τούτου, οι κρατικές υπηρεσίες θα πρέπει να εργαστούν από κοινού με τοπικές οργανώσεις για την αντιμετώπιση ζητημάτων της ποιότητας του περιβάλλοντος στις λεκάνες απορροής. Επίσης, οι βιομηχανίες πρέπει να υιοθετήσουν προηγμένες τεχνολογικές λύσεις, καθώς και να βελτιώσουν πρακτικές μεθόδους, έτσι ώστε να προσαρμοστούν σε αυτές τις περιβαλλοντικές ανησυχίες.

Τέλος παρουσιάζεται ενδεικτικά το διάγραμμα που προέκυψε από τη μελέτη και απεικονίζει τα ποσά εκλυόμενου νιτρικού αμμωνίου και γερμανίου σε τόνους ως προς κοινό άξονα δεκάδων χιλιάδων τόνων (Διάγραμμα 4.1):

**Διάγραμμα 4.1:** Ποσοστά εκλυόμενου νιτρικού αμμωνίου – γερμανίου στις λεκάνες απορροής (Mingqin Zhanga, Minghua Zhang, Assessing the impact of leather industries on the quality of water discharged into the East China Sea from Wenzhou Watersheds, Journal of Environmental Management 85, p. 396, 2007.)



## Ø Στερεά απόβλητα από τη βιομηχανία δέρματος ως προσροφητικό οργανικών βαφών σε υδατικό μέσο

Η βιομηχανική επεξεργασία της δέψης του δέρματος συνήθως παράγει σημαντικές ποσότητες χρωμίου που περιέχεται σε στερεά απόβλητα και λύματα και προκαλεί πολλές ανησυχίες σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, καθώς και για την κλιμάκωση του κόστους της ταφής των λυμάτων αυτών. Στην πραγματικότητα, αυτές οι ελλείψεις γίνονται όλο και περισσότερο ένας περιοριστικός παράγοντας σε αυτή τη βιομηχανική δραστηριότητα που αναζητά για εναλλακτικές μεθόδους διάθεσης των ρυπογόνων αποβλήτων. Σε αυτό το έργο, προτείνεται ένας νέος εναλλακτικός τρόπος επεξεργασίας των στερεών αποβλήτων, με βάση την κατάργηση των οργανικών ρύπων του υδατικού υπολείμματος.

Η απομάκρυνση των χρωστικών υφασμάτων από τα λύματα είναι ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά ζητήματα που πρέπει να επιλυθούν σήμερα. Πολλές χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στην κλωστοϋφαντουργία, είναι ιδιαίτερα δύσκολο να αφαιρεθούν με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων που έχουν σχεδιαστεί γιατί είναι ανθεκτικά σε αποικοδόμηση ή ξεθώριασμα από οξειδωτικούς παράγοντες ή το φως. Οι διαδικασίες προσρόφησης έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των λυμάτων που περιέχουν χρωστικές ουσίες.

Η χρήση εναλλακτικών υλικών χαμηλού κόστους, με υψηλή προσρόφηση για την επίλυση των περιβαλλοντικών προβλημάτων έχει λάβει ιδιαίτερη προσοχή κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών. Προσροφητικά από γεωργικά υποπροϊόντα είναι ιδιαίτερα λειτουργικά λόγω του χαμηλού κόστους τους και της υψηλής διαθεσιμότητας ως υλικά απέναντι σε άλλα. Χαρακτηριστικά παράδειγμα είναι ο άργιλος [1], τα απόβλητα από ζαχαροκάλαμο [2], ξύλο [3], κυτταρινικά υλικά [4], λέπια ψαριού [5] και ορυκτός άνθρακας [6]. Όλα τα παραπάνω έχουν δοκιμαστεί ως προσροφητικά για την αποκατάσταση των μολυσμένων νερών. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο υλικό για το σκοπό αυτό είναι ο άνθρακας. Η υψηλή ικανότητα προσρόφησης του ενεργού άνθρακα οφείλεται στην υψηλού εμβαδού επιφάνεια και την πορώδη δομή του κόκκου [7,8]. Ωστόσο, ο ενεργός άνθρακας είναι ακριβός. Επίσης, η επαναχρησιμοποίησή του είναι κάπως περιορισμένη από την απώλεια υλικού που εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανάκαμψης.

Η επαναχρησιμοποίηση αυτών των στερεών αποβλήτων από τη βιομηχανία βυρσοδεψίας ως προσροφητικά σε άλλες ρυπαντικές ουσίες είναι ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση για:

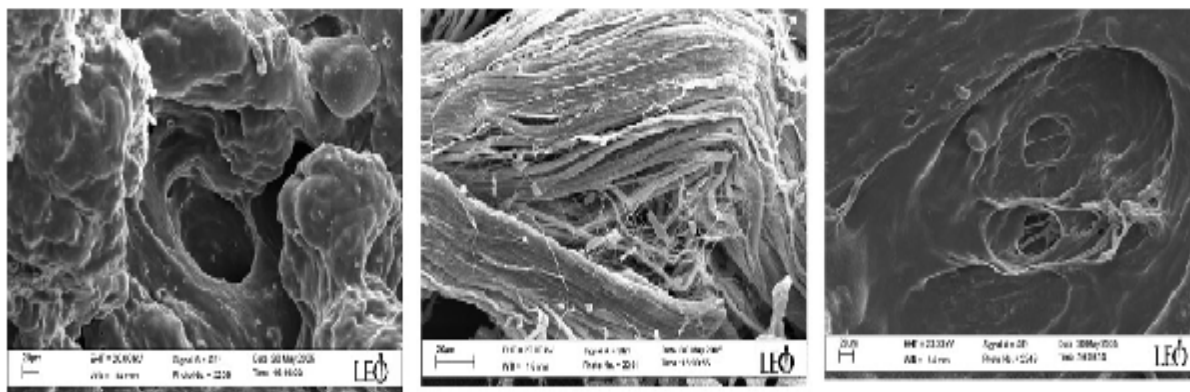
- Ø Την εξάλειψη των βλαβερών επιπτώσεων όσον αφορά το περιβάλλον
- Ø Την παροχή μιας κερδοφόρας χρήσης αυτών των υλικών.

Στην εργασία αυτή προτείνεται η χρήση των στερεών αποβλήτων από το δέρμα λυμάτων βυρσοδεψείου πριν και μετά την εκχύλιση του χρωμίου, ως δυνητικού εναλλακτικού υλικού για την απομάκρυνση πολλών οργανικών ενώσεων, όπως κατιονικές και ανιονικές βαφές, από υδατικά μέσα.

Η εικόνα 4.4, είναι η μικρογραφία του φυσικού δέρματος και παρουσιάζει μια τυπική μικρογραφία κολλαγόνου. Το δείγμα δέρμα-απόβλητο περιέχει χρώμιο και δείχνει μια διαφορετική ινώδη υφή του υλικού, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία χρωμίου

στο δέρμα. Επίσης παρουσιάζεται το υλικό – δέρμα ύστερα από την αφαίρεση χρωμίου από αυτό (Εικόνα 4.4).

Το καινοτόμο μέρος σε αυτό το έργο είναι η αξιοποίηση του χρωμίου που περιέχουν τα στερεά απόβλητα από την επεξεργασία δερμάτων και η χρήση του ως προσροφητικό για την απομάκρυνση οργανικών ρυπαντών από υδατικό-μέσο. Σε μελέτες προσρόφησης, τα δεδομένα έδειξαν ότι δέρμα αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο έχει σημαντικές δυνατότητες για την άρση των ανιονικών βαφών κλωστοϋφαντουργικών διεργασιών καθώς και για την αφαίρεση του χρώματος μπλε του μεθυλενίου από μολυσμένο νερό.



**Εικόνα 4.4:** Εικόνες από φυσικό δέρμα κατά την πορεία εξόρυξης χρωμίου (Oliveira C.A. Luiz et al., Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium, Journal of Hazardous Materials 141, p. 345, 2007.)

· **Χαρακτηρισμός και επεξεργασιμότητα μελετών λυμάτων βυρσοδεψείου με χρήση χημικά ενισχυμένης πρωτοβάθμιας επεξεργασίας (CEPT) – Περίπτωση μελέτης Δερμάτινων Προϊόντων Saddiq.**

Οι βιομηχανίες δέρματος στο Πακιστάν προκαλούν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που οφείλονται στη διάθεση των ανεπεξεργαστων αποβλήτων τους στη γη και σε υδροφόρους φορείς. Στο παρελθόν, στις αναπτυσσόμενες χώρες παρατηρήθηκε μια απότομη αύξηση στην παραγωγή δερμάτινων ειδών, διότι οι δραστηριότητες αυτές έχουν μειωθεί στον ανεπτυγμένο κόσμο εξαιτίας των πιο αυστηρών απαιτήσεων ελέγχου της ρύπανσης του περιβάλλοντος και του υψηλού κόστους εργασίας. Κατά συνέπεια, το Πακιστάν είδε μια αύξηση των εξαγωγών του δέρματος από US \$ 672million το 2002 με 1.130.000.000\$ το 2007, γεγονός που δείχνει μια αύξηση της τάξης του 68% μέσα σε ένα σύντομο χρονικό διάστημα 5 ετών. Ο αριθμός βυρσοδεψείων αυξήθηκε ραγδαία κατά τη διάρκεια αυτής της χρονικής περιόδου, ο οποίος ανέρχεται σήμερα σε περίπου 650.

Ο χαρακτηρισμός λυμάτων αποτελεί ένα σημαντικό βήμα στο σχεδιασμό αποτελεσματικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τα βυρσοδεψεία, τα οποία παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στις διαδικασίες παραγωγής τους, δημιουργώντας λύματα με μοναδική και

σύνθετη φύση. Ο χαρακτηρισμός είναι επίσης απαραίτητος για την αξιολόγηση των επιδόσεων των επιμέρους λειτουργιών και διαδικασιών.

Οι περισσότεροι ρύποι σε λύματα φαίνεται να υπάρχουν είτε σε μορφή σωματιδίων ή συνδέονται με σωματίδια. Αυτή η κατανόηση οδήγησε στην στρατηγική επεξεργασίας λυμάτων της αφαίρεσης σωματιδίων και της κολλοειδούς ύλης στο πρωταρχικό βήμα χρησιμοποιώντας κατάλληλα θρομβωτικά.

Η διαδικασία συνήθως ονομάζεται χημικά ενισχυμένη πρωτοβάθμια επεξεργασία (CEPT). Μετά την CEPT, η διαλυμένη ύλη που απομένει στα λύματα αντιμετωπίζεται στο πλαίσιο του δεύτερου σταδίου. Εκτός από την αφαίρεση συνήθως των γνωστών ρύπων, η CEPT μπορεί να βοηθήσει στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, PCBs (πολυχλωριωμένα διφαινύλια) και PAHs (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες), οι οποίοι συνδέονται στενά με σωματίδια.

#### Ø Πλεονεκτήματα της CEPT

- Η εφαρμογή της CEPT μειώνει την πρωτογενή μονάδα καθίζησης, δεδομένου ότι επιτρέπει τη χρήση των συντελεστών υπερχειλίσης υψηλής επιφάνειας.
- Ομοίως, οι μειώσεις από την άποψη του χώρου και του κόστους της μετέπειτα βιολογικής μονάδας επιτυγχάνεται λόγω της μείωσης των οργανικών φορτίων μετά από CEPT.
- Η επεξεργασία CEPT μπορεί, επίσης, να εφαρμοστεί σε ήδη υπερφορτωμένη επεξεργασία για να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητά τους.
- Επιπλέον, η CEPT μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την αφαίρεση του φωσφόρου στα λύματα να ελέγχει το φαινόμενο του ευτροφισμού.

Η επεξεργασία λυμάτων στο Πακιστάν εξελίσσεται. Η εφαρμογή της δευτεροβάθμιας βιολογικής επεξεργασίας για τα βιομηχανικά και αστικά λύματα δεν είναι ευρέως διαδεδομένη πρακτική και οφείλεται σε διάφορους λόγους, οι οποίοι περιλαμβάνουν το υψηλό κόστος κεφαλαίου, την έλλειψη της λειτουργίας και συντήρησης των δεξαυτών, και την έλλειψη αυστηρών κανόνων τήρησης των περιβαλλοντικών προτύπων. Σε αυτό το έργο, χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστες πρακτικές διαχείρισης και είναι ανάλογες με τους διαθέσιμους οικονομικούς πόρους και δεξιότητες. Η CEPT είναι μια τεχνολογία που φαίνεται να έχει προοπτικές στο Πακιστάν. Αυτή η πειραματική μελέτη ανέλαβε να διερευνήσει τις δυνατότητες της CEPT για τη "θεραπεία" των λυμάτων.

#### Ø Οι στόχοι της μελέτης ήταν:

- Χαρακτηρισμός των λυμάτων βυρσοδεψείου
- Να εξετάσει την επεξεργασιμότητα λυμάτων βυρσοδεψείου με τη χρήση διαφορετικών τύπων που χρησιμοποιούνται, συνήθως χημικές πηκτικές και μεθοδολογία της δοκιμής jar test.

Ø Συμπεράσματα μελέτης

- Τα ομογενοποιημένα λύματα της δεξαμενής SLW εξισορρόπησης παρουσίασαν παραλλαγές στα χαρακτηριστικά. Περιείχε υψηλά οργανικά, στερεά, θειικά, υδροθείο και περιεχόμενο χρωμίου. Το Φώσφορο βρέθηκε να είναι ανεπαρκές για την ικανοποιητική βιολογική επεξεργασία.
- Η CEPT θα μπορούσε να είναι μια κατάλληλη στρατηγική για SLW λύματα που είχαν υψηλή αλκαλικότητα και επαρκή ποσότητα διαφόρων ρύπων με τη μορφή σωματιδίων. Η Στυπτηρία βρέθηκε να είναι κατάλληλο πηκτικό για χρήση στην CEPT σε λύματα βυρσοδεψείου σε ένα εύρος δόσεων από 200-240 mg/L, όπως το θειικό αργίλιο  $Al_2 (SO_4)_3$ , σε περίπτωση ταχείας μίξης και κροκιδωσης. Ωστόσο, χωρίς τις μονάδες αυτές, αν προστίθεται στη δεξαμενή εξισορρόπησης, η δόση των 400mg/L, όπως  $Al_2 (SO_4)_3$  προέκυπταν συγκρίσιμα αποτελέσματα.
- Χρήση χλωριούχου σιδήρου και θειικού σιδήρου από τα οποία παράγεται μαύρο χρώμα όταν χρησιμοποιείται ως πηκτικό για τη βυρσοδεψία λυμάτων. Παρ' όλα αυτά, μία σημαντική απομάκρυνση της θολότητας επιτεύχθηκε σε χαμηλότερες δόσεις. Οι περαιτέρω έρευνες που απαιτούνται για την απομάκρυνση του μαύρου χρώματος και την οικονομική χρήση των εν λόγω θρομβωτικών.
- Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η περιοχή του pH που συνήθως συνδέεται με ομογενοποιημένα SLW λύματα δεν είχε σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της CEPT χρησιμοποιώντας στυπτηρία στη βέλτιστη δόση της. Ομοίως, τα αποτελέσματα της CEPT με και χωρίς προ-καθίζηση των υγρών αποβλήτων για 30 λεπτά επέδειξε μόνο μικρή διαφορά στην ποιότητα της εκροής. Ως εκ τούτου, η CEPT, χωρίς προ-καθίζηση θα ήταν πιο επωφελής από την άποψη του κόστους.
- Με δόσεις στυπτηρίας των 200-240 mg / L ως  $Al_2 (SO_4)_3$ , η ακύρωση της θολότητας, TSS, TCOD και χρωμίου βρέθηκαν να είναι 98,7-99,8, 94,3 έως 97,1, 53,3 - 60,9 98,9 - 99,7% και, αντίστοιχα.
- Σε βέλτιστη δόση, η CEPT με στυπτηρία αφαιρεί σχεδόν όλα τα σωματιδιακά COD και κάποιο τμήμα του διαλυτού COD (από 7 ως 28%) πιθανόν εξαιτίας της προσρόφησης διαλυτού τμήματος σε υδροξείδιο του αργιλίου  $Al(OH)_3$ . Ωστόσο, η οργανική ύλη που απομένει μετά τη CEPT εξακολουθεί να είναι υψηλή και σε διαλυμένη μορφή και απαιτείται δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων για την κάλυψη προτύπων ασφαλείας.
- Η CEPT με στυπτηρία δημιουργεί μια εκροή με TSS (30-60 mg / L) και χρώμιο (0,2-0,8 mg / L). Ωστόσο, δεν μπορούσε να εξασφαλίσει τα πρότυπα λυμάτων για το COD.
- **Ταυτόχρονη απομάκρυνση του χρωμίου και των δερμάτινων χρωστικών από προσομοίωση αποβλήτων βυρσοδεψείου με μέθοδο φωτοηλεκτροχημείας**

Η μετατροπή των πρώτων υλών δέρματος σε βιομηχανοποιημένα προϊόντα απαιτεί μια σειρά πολύπλοκων επεξεργασιών. Αυτή η διαδικασία είναι μια από τις



παλαιότερες διαδικασίες στον κόσμο, και αυτές οι βιομηχανικές δραστηριότητες βασίζονται σε χημικές διεργασίες που περιλαμβάνουν αρκετές οργανικές και ανόργανες ενώσεις, όπως: οξέα, άλατα χρωμίου, βαφές, βοηθητικές ουσίες και άλλα χημικά πρόσθετα. Ως εκ τούτου, τα υγρά απόβλητα βυρσοδεψείων αποτελούν ένα σημαντικό ρύπο. Αυτά τα υγρά απόβλητα μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με την υψηλή ζήτηση σε οξυγόνο, αυξημένες συγκεντρώσεις χρωμίου και βαθύ χρώματος. Ενώ η βιομηχανία της βυρσοδεψίας έχει υπάρξει για αιώνες, η σημαντική επιδείνωση υδροφόρων οριζόντων λόγω αυτών των κακώς διαχειριζόμενων λυμάτων έχει ληφθεί σοβαρά υπόψη μόνο τα τελευταία λίγα χρόνια.

Παρά το γεγονός ότι η πλειονότητα των δραστηριοτήτων στη βιομηχανία δέρματος βασίζονται στη χρήση του τρισθενούς χρωμίου Cr (III), η προσοχή εκφράστηκε σχετικά με τους πιθανούς κινδύνους που προκύπτουν από την παρουσία του τετρασθενούς χρωμίου (VI) στην εκροή λόγω της δημιουργίας του με βήματα οξειδωσης ή φυσικών βιολογικών -μετασχηματισμών στο περιβάλλον. Επιπλέον, το εξασθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα διαλυτό, εξαιρετικά τοξικό και είναι καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο. Το Cr (III), σε αντίθεση, εύκολα καθιζάνει σε ορισμένο pH και δεν παρουσιάζει τοξικότητα, ακόμη και αν εξετάζεται ως ουσιαστικό στοιχείο για τον ανθρώπινο μεταβολισμό σε ελεγχόμενα επίπεδα. Επιπλέον, η βαφή του δέρματος είναι ένα από τα πιο σημαντικά βήματα στις εργασίες μετα-δέψης στην παραγωγή δέρματος. Ως εκ τούτου, ένα πολύ σύνθετο απόβλητο δημιουργείται και περιέχει οργανικές και ανόργανες ενώσεις που μπορούν να χαθούν στην επιφάνεια του νερού λόγω αναποτελεσματικών ενεργειών. Επιπλέον, μια άλλη επιπλοκή είναι η πιθανή συμπλοκοποίηση μεταξύ χρωμίου και ορισμένων αζωχρωμάτων, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε πολύ σταθερά μόρια, τα οποία είναι πιο δύσκολο να καταστραφούν.

Η Photoelectrocatalytic (φωτοηλεκτροκαταλυτική) οξειδωση έχει προταθεί ως ένας ελκυστικός τρόπος για να αυξηθεί η φωτοκαταλυτική απόδοση σε γενικές γραμμές, ειδικά για την αποικοδόμηση βαφών υφασμάτων. Αν και η μέθοδος έχει παρουσιάσει υψηλότερη απόδοση για την επιτυχή μετατροπή ορισμένων κλωστοϋφαντουργικών οργανικών ενώσεων, λίγες μελέτες έχουν διεξαχθεί σχετικά με την εφαρμογή της.

Στην παρούσα εργασία, αναφέρουμε την ταυτόχρονη αναγωγή του τετρασθενούς χρωμίου Cr (VI), καθώς και την αποικοδόμηση της χρωστικής οξέος υπό την παρουσία ενός παράγοντα επιφανειοδραστικού (που χρησιμοποιούνται σήμερα σε εργασίες δέψης / βαφής για να σταθεροποιηθεί το χρώμα, για να βελτιωθεί η διαλυτότητα της βαφής και επίσης να βελτιώσει την στερέωση πάνω στις ίνες του δέρματος), με photoelectrocatalysis για νανοπορώδη ηλεκτρόδια (τιτάνιο / διοξείδιο του τιτανίου) Ti/TiO<sub>2</sub>, προσομοιώνοντας δέρμα λυμάτων. Η photoelectrocatalytic αναγωγή του Cr (VI) συστηματικά σε σύγκριση με την φωτοκαταλυτική διαδικασία και την αποικοδόμηση του αζωχρώματος με και χωρίς επιφανειοδραστικά ελέγχεται με τη μέτρηση παραμέτρων, αξιολογώντας τη συνολική απομάκρυνση οργανικού άνθρακα (TOC) και τον αποχρωματισμό διαλύματος για την επαλήθευση της αποτελεσματικότητας αυτής της μεθόδου.

Ø Συμπεράσματα της μεθόδου:

Τα ευρήματά μας δείχνουν ότι η photoelectrocatalytic οξείδωση μπορεί να είναι μια εξαιρετική εναλλακτική λύση για την προώθηση γρήγορης απομάκρυνσης της χρωστικής οξέος, επιφανειοδραστικού, αλλά και ταυτόχρονη μείωση των τοξικών του εξασθενούς χρωμίου. Χρησιμοποιώντας βελτιστοποιημένες συνθήκες όπως pH=2.0 και χαμηλές συγκεντρώσεις βαφής, επιφανειοδραστικά και Cr (VI), είναι δυνατόν να επιτευχθεί 100% αποχρωματισμός, 100% απομάκρυνση τασιενεργού και περίπου 100% Cr (VI) αναγωγής. Τα αποτελέσματα βελτιώθηκαν δραματικά σε σχέση με την φωτοκαταλυτική επεξεργασία των λυμάτων που περιέχουν τόσο οργανικούς και ανόργανους ρύπους.

· **Επεξεργασία υδατικών λυμάτων της βιομηχανίας δέρματος με μεθόδους μεμβράνης**

Η βιομηχανία δέρματος στην Ιταλία εκπροσωπείται από 2400 βυρσοδεψεία και είναι σημαντικός παράγων της εθνικής και διεθνούς οικονομίας στον κλάδο της χημείας. Το 1997 οι πωλήσεις των προϊόντων δέρματος έφτασαν το ποσό των 6000 δολαρίων ΗΠΑ. Το ποσό αυτό αντιστοιχεί στο 65% των πωλήσεων της ΕΕ και το 15% της παγκόσμιας παραγωγής. Στην Ιταλία τα βυρσοδεψεία είναι τοποθετημένα σε 3 περιοχές, στη Βενετία, στην Τοσκάνη και στην Καμπανία. Μετατρέπουν ακατέργαστη πρώτη ύλη ή wet-blue δέρματα σε προϊόντα για κατασκευή υποδημάτων (50%), ταπετσαρία (18%), ρούχα και γάντια (15%), δερμάτινα είδη (15%) και άλλα (2%). Αυτός ο μετασχηματισμός απαιτεί μια σειρά από χημικές και μηχανικές κατεργασίες. Οι χημικές διεργασίες πραγματοποιούνται σε χημικούς αντιδραστήρες (tumblers) στους οποίους τα δέρματα αντιδρούν με διάφορες χημικές ουσίες (οξέα, αλκάλια, άλατα χρωμίου, τανίνες, διαλύτες, σουλφίδια, βαφές, βοηθητικές ουσίες, κλπ) σε υδατικά διαλύματα. Απόβλητα που προέρχονται από διαφορετικές λειτουργίες περιλαμβάνουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών και ανόργανων ουσιών που προκαλούν σημαντικά ρυπογόνα φαινόμενα. Συγκεκριμένα, η βιομηχανία δέρματος θεωρείται μία από τις πιο ρυπογόνες βιομηχανίες που χαρακτηρίζονται με χαμηλό τεχνολογικό επίπεδο των δραστηριοτήτων της. Οργανικοί ρύποι (πρωτεϊκή και λιπιδικά στοιχεία) προέρχονται από δέρματα (υπολογίζεται ότι το ακατέργαστο δέρμα έχει 30% απώλεια των οργανικών υλικών κατά τη διάρκεια του κύκλου εργασίας) ή εισάγονται κατά τη διάρκεια του κύκλου εργασίας (για παράδειγμα τανίνες). Οι ανόργανοι ρύποι είναι ένα υπολειμματικό των χρησιμοποιούμενων χημικών ουσιών που δεν είναι πλήρως καθορισμένα από τα δέρματα, λόγω της χαμηλής αποδοτικότητας των εργασιών. Οι όλο και πιο αυστηροί κανονισμοί για την προστασία του περιβάλλοντος παροτρύνουν την βιομηχανία δέρματος να ερευνήσει σχετικά με τις νέες στρατηγικές για την ανάκτηση και ανακύκλωση των χημικών προϊόντων και υποπροϊόντων που προέρχονται από τον κύκλο επεξεργασίας δέρματος. Τα υδατικά ρεύματα της κάθε επιχείρησης αναμειγνύονται όλα μαζί και στη συνέχεια υποβάλλονται σε χημικές, φυσικές και βιολογικές θεραπείες με το σχηματισμό λάσπης που είναι δύσκολο να επαναχρησιμοποιηθεί και ως εκ τούτου, τοποθετείται σε χωματερές. Σε διάφορες βιομηχανικές χώρες η απόφαση έχει ληφθεί για τη μείωση των εργασιών δέψης. Η δυνατότητα να εφαρμοστούν μέθοδοι μεμβράνης στην εφαρμογή ενός λουτρού ενός μόνο βήματος επεξεργασίας προσφέρει πολύ ενδιαφέρουσες προοπτικές για την επιβίωση του κλάδου και για την ανάκτηση και ανακύκλωση των πρωτογενών

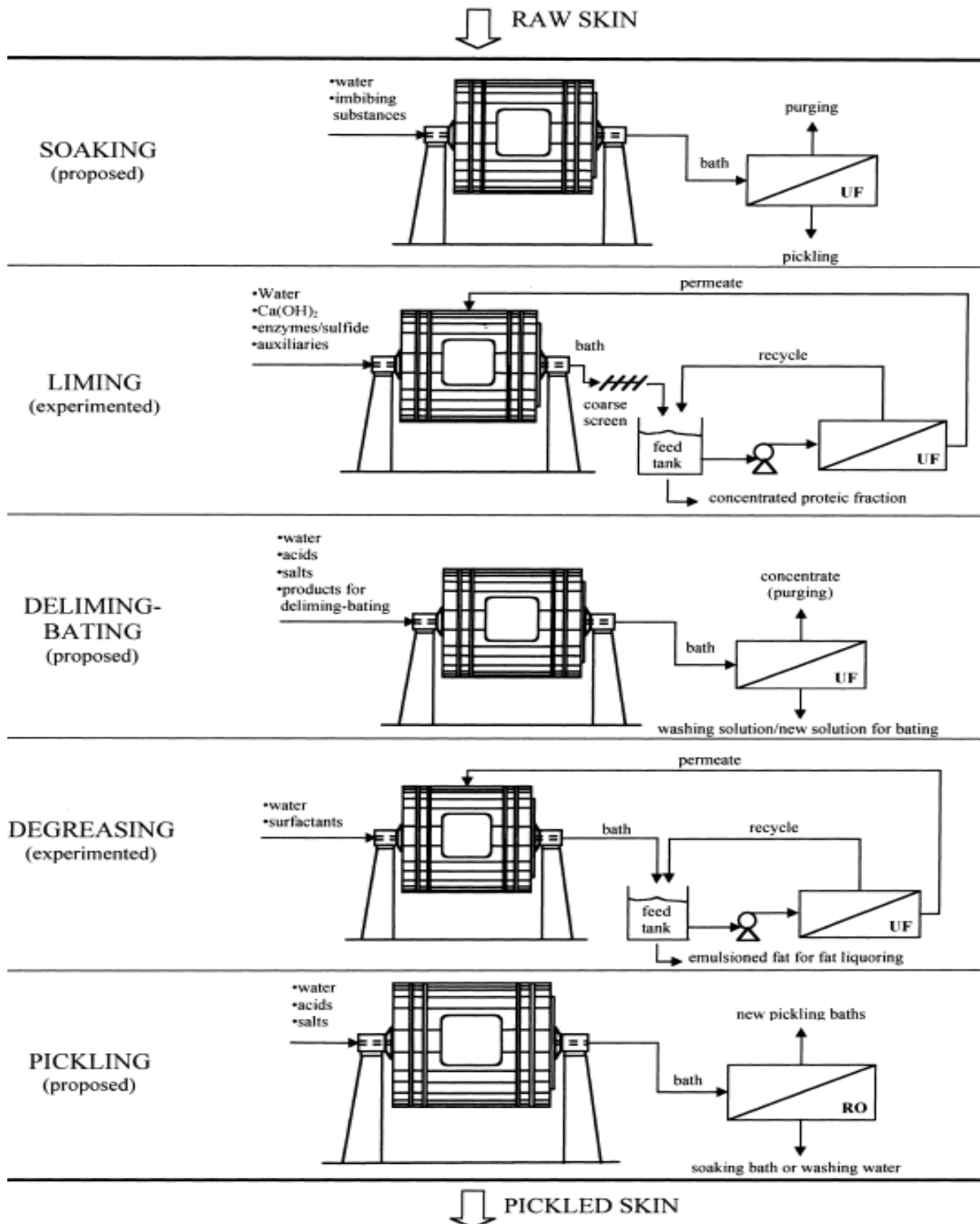
πόρων. Μέθοδοι μεμβράνης μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία των παγκόσμιων λυμάτων, προκειμένου να αρθεί η περιεκτικότητα σε αλάτι ή για να διαχωριστεί η βιομάζα από την εκροή μετά τις φυσικοχημικές επεξεργασίες. Η ενσωμάτωση του προηγμένου διαχωρισμού μοριακών τεχνολογιών, στις παραγωγικές γραμμές, μπορεί να κάνει αυτόν το βιομηχανικό τομέα συμβατό με τη βιώσιμη ανάπτυξη. Σε αυτή την εργασία, οι κύριες εφαρμογές της διεργασίας μεμβράνης στις διάφορες λειτουργίες του κύκλου δέψης πρόκειται να περιγραφεί. Μερικές από αυτές έχουν ήδη παγιωθεί σε βιομηχανικό επίπεδο. Άλλες θα πρέπει να συζητηθούν με βάση τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα ή πιλοτική κλίμακα εργοστασίων. Για κάθε εφαρμογή το καθεστώς της διαδικασίας, των συνθηκών λειτουργίας, προ-επεξεργασίες, προβλήματα ρυπάνσεως και οι σχετικές εργασίες καθαρισμού θα συζητηθούν και θα συγκριθούν. Μια μέθοδος για τον υπολογισμό της εξοικονόμησης της άμεσης και έμμεσης ενέργειας εφαρμόζεται επίσης στα διάφορα στάδια του παραγωγικού κύκλου.

#### Ø Πειραματικά αποτελέσματα και νέες προτάσεις:

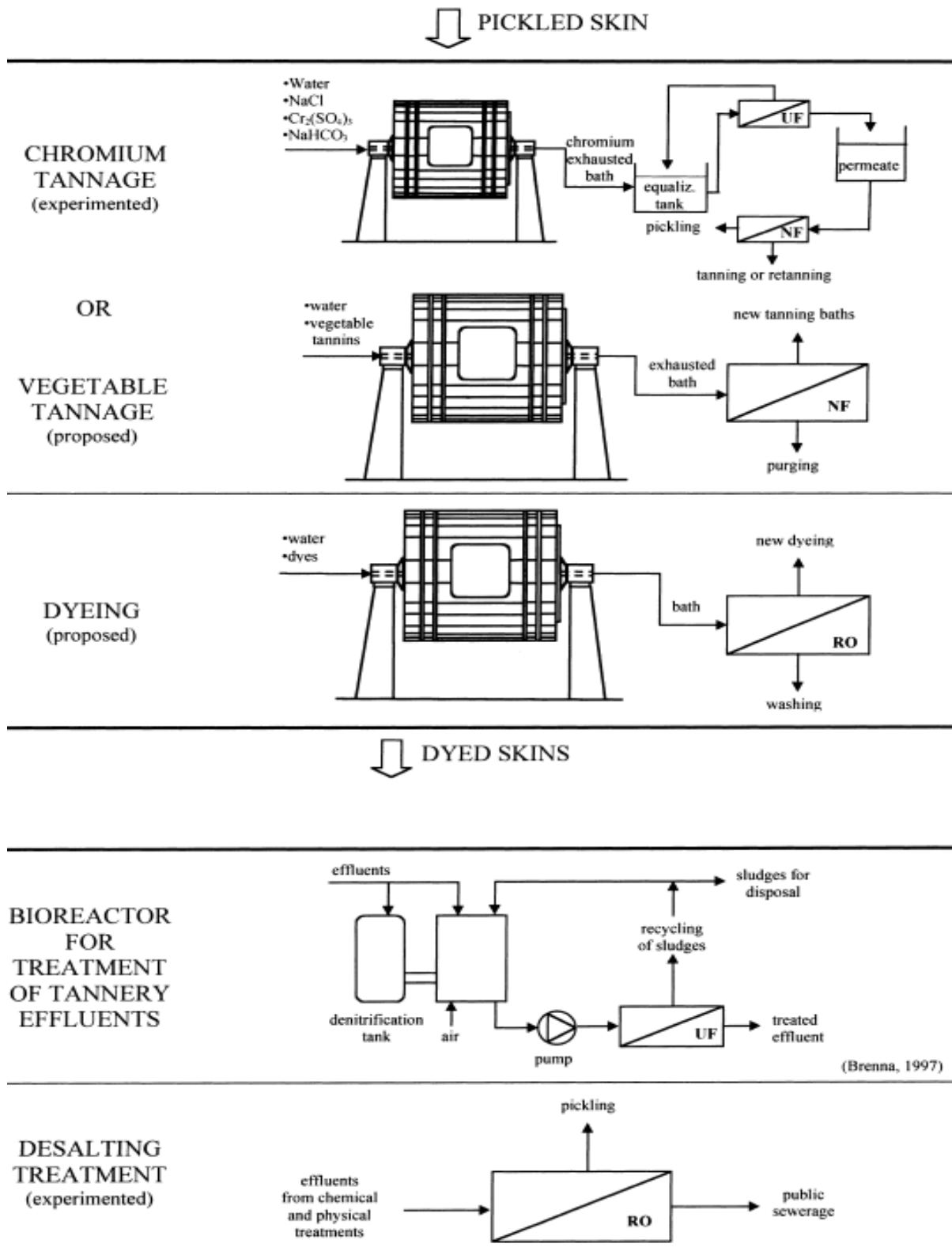
Οι ερευνητικές μελέτες σχετικά με τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν διεργασίες μεμβράνης (Εικόνες 4.5-4.6) αποτελούν μια πολύ σημαντική καινοτομία στον παρών τομέα. Οι πειραματικές και προτεινόμενες εφαρμογές σε υδατικές διαδικασίες δέψης παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα για κατανόηση της όλης διαδικασίας. Μια νέα προσέγγιση θα μπορούσε να είναι η χρήση της υπερδιύθισης (UF). Η προκαταρκτική επεξεργασία είναι αναγκαία για να αφαιρεθούν τα αιωρούμενα υλικά καθίζησης και επιτρέπει τη μείωση των αιωρούμενων στερεών κατά 90%. Έπειτα φίλτρα ελατήριου από χάλυβα (200-300 mm καθαρό μέγεθος) θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση των μεγάλων σωματιδίων για αποφυγή των εμφράξεων σε φαινόμενα των μεμβρανών. Στη συνέχεια τα οργανικά συστατικά μπορεί να συμπυκνωθούν στην δεξαμενή τροφοδοσίας του UF εργοστασίου και να αποφορτιστούν. Στο στάδιο όξυνσης πραγματοποιείται προσαρμογή της συγκέντρωσης άλατος με χλωριούχο νάτριο NaCl. Ωστόσο, η ανακύκλωση του γλυκού νερού, το αλάτι και η εξοικονόμηση νερού για τα λύματα θα πρέπει να δώσουν χαμηλότερο κόστος σε σύγκριση με παρόμοιες εφαρμογές σε άλλους τομείς.

Ο στόχος της αποτρίχωσης- ασβέστωσης είναι η αποβολή των συστατικών που δεν μετατρέπονται σε δέρμα, όπως η επιφανειακή επιδερμίδα, συμπεριλαμβανομένων των μαλλιών και του υποδόριου λιπώδους στρώματος. Ταυτόχρονα, ως συνέπεια του ανοίγματος της ινώδους δομής του δέρματος, η αντιδραστικότητα του κολλαγόνου προς δεψικές ουσίες είναι βελτιωμένη. Η λειτουργία ασβέστωσης επιτυγχάνει: αποτρίχωση, μερική σαπωνοποίηση των φυσικών λιπών, εξάλειψη ινιδικών πρωτεϊνών (λευκωματίνες, σφαιρίνες, κλπ.) και πρήξιμο του δέρματος. Θειούχο νάτριο συνήθως χρησιμοποιείται για την επίτευξη των στόχων αυτών. Τα λύματα ασβέστωσης-αφαίρεσης του τριχώματος είναι ιδιαίτερα ρυπογόνα εξαιτίας της παρουσίας σουλφιδίου, αμίνων και υποπροϊόντα που προέρχονται από την επεξεργασία αφαίρεσης των μαλλιών και της επιδερμίδας. Το COD των υγρών αποβλήτων κυμαίνεται μεταξύ 20.000 και 40.000 mg/l καταναλωμένου οξυγόνου. Αυτό το υδατικό διάλυμα επαναχρησιμοποιείται για την παρασκευή ενός νέου λουτρού ασβέστωσης. Υψηλού μοριακού βάρους συστατικά πρωτεϊνικής σύστασης που προέρχονται από χημική αποικοδόμηση των μαλλιών και της επιδερμίδας συμπυκνώθηκαν υπό τη ροή συμπυκνωμένου ιζήματος. Αποτελέσματα μελετών δείχνουν ότι αυτή η νέα προσέγγιση είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον, ασφαλέστερη για τους εργαζόμενους και παράγει πολύ λίγα απόβλητα.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΟΝΑΔΑΣ  
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΡΜΑΤΟΣ- ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ



**Εικόνα 4.5:** Διαδικασία βυρσοδεψείου με την μέθοδο της μεμβράνης (A)(Cassano A. et al., Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. A review, Journal of Membrane Science 181, p.114, 2011.)



**Εικόνα 4.6:** Διαδικασία βυρσοδεψείου με την μέθοδο της μεμβράνης (B) (Cassano A. et al., Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. A review, Journal of Membrane Science 181, p.115, 2011.)

· **Απόκτηση χρωμικού νατρίου από τη στάχτη που παράγει η θερμική επεξεργασία αποβλήτων δέρματος**

Το 80-90% της βιομηχανίας δέρματος χρησιμοποιεί βαφή χρωμίου. Σαν αποτέλεσμα τα υπολείμματα και οι διαδικασίες αποτρίχωσης από τις γραμμές παραγωγής δερμάτων δημιουργούν απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα ρυπαντικών ουσιών. Μια εναλλακτική μέθοδος για χειρισμό αυτών των απορριμμάτων δέρματος είναι η θερμική επεξεργασία (ατμοποίηση και καύση). Οι στάχτες που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας είναι πλούσιες σε χρώμιο, και περιέχουν 50% με 60% οξειδίο χρωμίου  $Cr_2O_3$  κατά βάρος, και μπορούν έτσι δυνητικά να χρησιμοποιηθούν ως πηγή χρωμίου για τη σύνθεση χρωμικού νατρίου  $Na_2CrO_4$ . Με στόχο τη βελτίωση των αποτελεσμάτων των προηγούμενων προσπαθειών προς ανάκτηση χρωμίου από αυτές τις στάχτες μελετήθηκε η χρήση νιτρικού νατρίου για να οξειδώσει το τρισθενές χρώμιο στη μορφή εξασθενούς. Η προκύπτουσα μετατροπή του χρωμίου (III) σε χρώμιο (VI) επετεύχθη πάνω από 94%, και το χρωμικό νάτριο που λαμβάνεται από τις στάχτες παρουσίασε ιδιότητες παρόμοιες με το εμπορικό προϊόν. Το χρωμικό νάτριο είναι ένα κίτρινο στερεό, πολύ διαλυτό στο νερό, και ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας. Είναι ένα βασικό ενδιάμεσο χημικό προϊόν, από το οποίο παράγονται όλες οι άλλες ενώσεις χρωμίου. Επί του παρόντος, υπάρχουν πάνω από 70 ενώσεις του χρωμίου σε εμπορική χρήση. Ωστόσο, μόνο λίγες από αυτές τις ενώσεις παράγονται σε μεγάλες ποσότητες, κυρίως χρωμικό και διχρωμικό νάτριο, χρωμικό και διχρωμικό κάλιο, χρωμικό οξύ, χρωμικό οξειδίο και βασικό θειικό χρώμιο. Η παραδοσιακή μέθοδος για την παραγωγή χρωμικού νατρίου αποτελείται από τρεις διαδικασίες:

- Ø Την επεξεργασία μεταλλεύματος χρωμίτη
- Ø Τα πολλαπλά στάδια εξάτμισης νερού
- Ø Την κρυστάλλωση

Η παραδοσιακή διαδικασία παραγωγής χρωμικού νατρίου οδηγεί σε μία μεγάλη ποσότητα αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η παραγωγή του χρωμικού νατρίου έχει δημιουργήσει εκατομμύρια τόνους απορριμμάτων. Στην περιοχή της Βαλιμόρης μόνο, για παράδειγμα, περισσότερο από 2 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο έχουν κατατεθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής. Σε ορισμένες περιπτώσεις, έως και 4 τόνοι «χρωμικής λάσπης» ανά τόνο προϊόντος έχουν δημιουργηθεί. Ως εκ τούτου, αρκετοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τις προσπάθειες προς την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για την παραγωγή χρωμικού νατρίου, προς την εξεύρεση εναλλακτικών πηγών οξειδίου του χρωμίου, όπως η επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση των αποβλήτων, καθώς και για η επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο (III) και (VI). Για το σκοπό αυτό, ένας αριθμός ερευνητών έχουν διερευνήσει χημικές εναλλακτικές λύσεις για την οξείδωση του χρωμίου (III) με χρήση πολλών χημικών ενώσεων και των συνδυασμών τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες και συνθήκες. Μια εναλλακτική πηγή οξειδίου χρωμίου είναι η τέφρα που λαμβάνεται από τη θερμική επεξεργασία (αεριοποίηση και καύση) των δερμάτινων απόβλητων από τη βιομηχανία υποδημάτων. Διάφορες εναλλακτικές λύσεις για την αντιμετώπιση των απορριμμάτων-αποβλήτων δέρματος έχουν μελετηθεί, μεταξύ των οποίων η θερμική επεξεργασία (αεριοποίηση και καύση). Οι στάχτες που παράγονται κατά τη διεργασία περιέχουν μεταξύ 50% και 60% οξειδίου του χρωμίου κατά βάρος. Συγκρίνοντας τη σύνθεση του χρωμίτη και τη σύνθεση της στάχτης, παρατηρήθηκε ότι και οι δύο έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις οξειδίου του χρωμίου. Έτσι, οι

στάχτες θα μπορούσαν πιθανόν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατο για μια φυσική πηγή χρωμίου. Η αναλυτική σύνθεση του χρωμίτη και της τέφρας που προέρχονται από τη θερμική επεξεργασία των αποβλήτων δέρμα φαίνεται στον πίνακα 4.3 που ακολουθεί. Σύνθετη τέφρα ελήφθη με φασματόμετρα φθορισμού ακτίνων Χ.

**Πίνακας 4.3:** Χημική σύνθεση του χρωμίτη και τέφρας (Dettmera Aline et al., Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes, Chemical Engineering Journal 160, p.9, 2010)

Compound or element	Chromite (%)	Ash (%)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.18	55.91
Fe <sub>total</sub>	12.52	2.59
SiO <sub>2</sub>	4.68	23.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.59	7.35
CaO	2.95	1.20
MgO	12.11	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.97	2.59
P	0.01	1.59
S	0.09	2.81
Cl	–	0.72
K <sub>2</sub> O	–	0.79
TiO <sub>2</sub>	–	1.53
NaO <sub>2</sub>	–	1.08

#### ∅ Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ανάκτηση χρωμικού νατρίου από την τέφρα που προκύπτει από τη θερμική επεξεργασία των αποβλήτων δέρμα είναι μια βιώσιμη εναλλακτική λύση για το εμπορικό προϊόν. Η θερμοκρασία της αντίδρασης επηρεάζει σημαντικά την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου και σε αυτό το έργο ήταν σημαντικά χαμηλότερη από εκείνη που χρησιμοποιείται στη βιομηχανική αντίδραση οξείδωσης. Η προσθήκη του αέρα μέσα στο μίγμα της αντίδρασης δεν αυξάνει το χρώμιο (III). Προκειμένου να ληφθεί ικανοποιητική μετατροπή, ήταν απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί μία περίσσεια τηγμένου νιτρικού νατρίου. Πάντως, οι χρόνοι αντίδρασης επί 60 λεπτά δεν αύξησαν τη μετατροπή χρωμίου-οξείδωσης. Η ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ έδειξε ότι τα προϊόντα είχαν παρόμοιες συνθέσεις. Στα υπολείμματα του φίλτρου, τα περιεχόμενα χρωμίου, νατρίου, πυριτίου, αλουμίνιου, σιδηρούχων και άλλων οξειδίων ταυτοποιήθηκαν επίσης με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ. Το νιτρικό νάτριο μπορεί να θεωρείται ότι είναι ένα καλό οξειδωτικό υλικό ροής για τη διαδικασία οξείδωσης τρισθενούς χρωμίου. Συνοψίζοντας η ανάκτηση χρωμίου από τις στάχτες δερμάτων αποβλήτων είναι πολύ οικονομική και περιβαλλοντικά ελκυστική διαδικασία.



## 5. Συμπεράσματα

Η επεξεργασία των λυμάτων στα βυρσοδεψεία είναι ένα πολύ σημαντικό ζήτημα στη σημερινή βιομηχανία. Οι βιομηχανίες επεξεργασίας δέρματος δημιουργούν νέες εξελιγμένες εγκαταστάσεις που εξυπηρετούν τις ανάγκες τόσο των παραδοσιακών όσο και των νέων επιχειρήσεων.

Παρόλα αυτά, τα βυρσοδεψεία οφείλουν να βρουν λύσεις σε δύο καίρια ζητήματα:

- Ø Η υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα (TDS) δεν επηρεάζεται κατά τα στάδια της επεξεργασίας των δερμάτων, γι' αυτό απαιτείται άμεση αντιμετώπιση. Το πρόβλημα είναι ακόμη πιο έντονο σε περιοχές που δεν είναι δυνατή η απελευθέρωση στη θάλασσα και τα απόβλητα αυτά (όπου τα απόβλητα από τα δέρματα διατηρούνται από το αλάτισμα), αναμειγνύονται με τα οικιακά λύματα. Φυσικά, η μεταφορά των βυρσοδεψείων κοντά σε θάλασσες δεν είναι πάντα εύκολη και η επεξεργασία των λυμάτων με την αντίστροφη όσμωση έχει υψηλό κόστος.
- Ø Αξιοποίηση και μεταφορά της λάσπης με ασφάλεια. Αποδοτικές λύσεις για τα παραπάνω μελετώνται ακόμη.

### 5.1 Συμπεράσματα ανά τομέα μόλυνσης

- Νερό και λάσπη
- Ø Όταν ένα βυρσοδεψείο επεξεργάζεται αλατισμένες προβιές ή δέρματα, προκύπτει σημαντικό πρόβλημα με την ποσότητα του αλατιού στα απόνερα. Έτσι, είναι αναγκαία η έρευνα σε τεχνικές μείωσης ή αφαίρεσης της ποσότητας του αλατιού με οικονομικό και ταυτόχρονα αποδοτικό τρόπο.
- Ø Όταν χρησιμοποιείται αναγκαία το NPEs, τότε πρέπει να γίνει έρευνα για την παρακολούθηση και τη μείωση του επιπέδου NPEs στα απόνερα.
- Ø Η ανάπτυξη προηγμένων μονάδων επεξεργασίας των απόνερων θα οδηγήσει σε ανοικτό ή κλειστό βρόγχο ανακύκλωσης του νερού.
- Ø Η εφαρμογή του σταδίου της απονιτροποίησης στη διαδικασία επεξεργασίας του νερού των αποβλήτων πρέπει να μελετηθεί, γιατί μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα

τον επανασχηματισμό θειικών και γι' αυτό, απαιτείται συστηματικός και προσεκτικός έλεγχος.

- Ø Οι βιομηχανίες οφείλουν να δημιουργήσουν ενζυματικά απασβεστωτικά για τα δέρματα των προβάτων ή των βοοειδών, ώστε να αποφευχθεί η συγκέντρωση θειούχου νατρίου, που θεωρείται ο κύριος ρύπος COD κατά την επεξεργασία των δερμάτων.
- Ø Είναι σημαντική η μείωση, η επεξεργασία και η επαναχρησιμοποίηση της λάσπης από τα βυρσοδεψεία.
  
- Στερεά απόβλητα
  
- Ø Απαραίτητη θεωρείται η θερμική επεξεργασία των αποβλήτων του δέρματος.
- Ø Προτείνεται η παρεμπόδιση κι αξιοποίηση των αποβλήτων (π.χ. κολλαγόνα, κερατίνες) με τη χρήση της βιο-τεχνολογίας.
  
- Ακαθαρσίες στο έδαφος
  
- Ø Οι βιομηχανίες πρέπει να μελετήσουν και να εκτιμήσουν τις μελλοντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον από την απελευθέρωση των αποβλήτων.
- Ø Επιτακτική ανάγκη θεωρείται η δημιουργία τεχνολογιών αντιμετώπισης κι αποκατάστασης των μολυσμένων περιοχών.
  
- Αέρας
  
- Ø Μείωση της κακοσμίας.
- Ø Σημαντική θα ήταν η ανάπτυξη τεχνικών, όπου με τη χρήση επιστημονικού εξοπλισμού θα ψεκάζονται τα λεπτά στρώματα κατά το φινίρισμα των δερμάτων ανιλίνης.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Βιβλία- Άρθρα- Μελέτες

- Arslan, C., Orhan, G., *Investigation of chromium (VI) oxide production from chromite concentrate by alkali fusion*, Int. J. Miner. Process. 50, 87-96, 1997.
- Asfour, M., Nassar, M.M., Fadali, O.A, EL-Geundi, M.S., *Equilibrium studies on adsorption of basic dye on hardwood*, J. Chem. Techn. Biotech. 50, 257–263, 1991.
- Cabeza, L. F. Taylor, M.M., DiMaio, G.L., Brown, E.M., Marmer, W.N., Carrio, R., Celma, P.J., Cot, J., *Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome savings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium*, Waste Management 18, 211-218, 1998.
- Carneiro, S., Almeida, M.F., Ferreira, M.J., *Factors influencing chromium recovery from chromium sulphate tanned leather scrap ashes*, J. Soc. Leather Tech. Chem. 87, 1–10, 2002.
- Cassano A., Molinari, R., Romano, M., Drioli, E., *Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. A review*, Journal of Membrane Science 181, 111-126, 2011.
- *China Net. Strategies and model of city sustainable development* /<http://www.china.org.cn/chinese/zhuanti/2005cxzf/815958.htm> S 18, 2005.
- *Cleaner Production in Leather Tanning. A workbook for trainers*, United Nations Environment Programme UNEP Industry and Environment, France, March 1996.
- Deqing, Z., Jian, L., Jian, P., Aoping, H., *Sintering behaviors of chromite fines and the consolidation mechanism*, Int. J. Miner. Process. 86, 58–67, 2008.
- Dettmer, Aline, Nunes, Keila Guerra Pacheco, Gutterres, Mariliz, Marcílio, Nilson Romeu, *Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes*, Chemical Engineering Journal 160, 2010.
- Elangovan, R., Philip, L., Chandraraj, K., *Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (Borassus aethiopum)*, Chem. Eng. J. 141, 99–111, 2008.
- Erdem, M., *Chromium recovery from chromium shaving generated in tanning process*, J. Hazard. Mater. 129, 143–146, 2006.
- Esquivel, E.V., Murr, L.E., Lopez, M.I., Goodell, P.C., *TEM observations of a 30 million year old mountain leather nanofiber mineral composite*, Mat. Charact. 54, 458–465, 2005.

- *Export Promotion Bureau of Pakistan (EPB)*, [http://www.epb.gov.pk/v1/statistics/apr/summery product wise.xls? PHPSESSID=07688612b489b0698-3b79ad97f157653](http://www.epb.gov.pk/v1/statistics/apr/summery%20product%20wise.xls?PHPSESSID=07688612b489b0698-3b79ad97f157653), August 2007.
- Fenech, A., Foster, J., Hamilton, K., Hansell, R. *Natural capital in ecology and economics: an overview*. Environmental Monitoring and Assessment 86, 3-17, 2003.
- Godinho, M. Marcilio, N.R., Faria Vilela, A.C., Masotti, L., Martins, C.B., *Gasification, combustion of the footwear leather wastes*, JALCA 102, 182–190, 2007.
- Godinho, M., Marcilio, N.R., Lansarin, M.A., *Kinetic parameters for the reactions of leather shavings with oxygen and carbon dioxide*, JALCA 102 175–181, 2007.
- Gupta, S., Babu, B.V., *Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies*, Chem. Eng. J. 150, 352–365, 2009.
- *Introduction to treatment of tannery effluents What every tanner should know about effluent treatment*, United Nations Industrial Development Organization, Vienna, 2011.
- Kowalski, Z., Kulczycka, J., Wzorek, Z., *Life cycle assessment of different variants of sodium chromate production in Poland*, J. Clean. Prod. 15, 28–37, 2007.
- Kowalsky, Z., Mazanek, C., *Sodium chromate-material flow analysis and technology assessment*, J. Clean. Prod. 6, 135–142, 1998.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., *Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals*, Chem. Eng. J. 11, 83–98, 2006.
- Liu, Y., Guo, L., Zhu, L., Sun, X., Chen, J., *Removal of Cr (III, VI) by quaternary ammonium and quaternary phosphonium ionic liquids functionalized silica materials*, Chem. Eng. J. 158, 108–114, 2010.
- Lofrano, Giusy, Meriç Sureyya, Zengin Gülsüm Emel, Orhon Derin, *Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review*, Science of the Total Environment 461–462, 265-181, 2013.
- Martignone, G., *Manuale di Pratica Conciaria*, Milano, Italy, 1997.
- McKay, G., Allen, S.J., *Single resistance mass transfer models for the adsorption of dyes on peat*, J. Separ. Process Technol. 4, 1-7, 1983.
- Mingqin, Zhanga, Minghua, Zhang, *Assessing the impact of leather industries on the quality of water discharged into the East China Sea from Wenzhou Watersheds*, Journal of Environmental Management 85, 393-403, 2007.
- Molinari, R., *Application of membrane separation techniques to the treatment of tanneries wastewaters*, in: A. Caetano, et al. (Eds.), Membrane Technology: Application to Industrial Wastewater Treatment, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1995.
- Nassar, M., Magdy, Y.H., *Removal of different basic dyes from aqueous solution by adsorption on palm-fruit bunch particles*, J. Chem. Eng. 66, 223–229, 1997.
- *National EPA. Most recent Chinese Environmental Protection Standards Yearbooks (1979–2000)*. Department of Scientific Standards in the Section of

- Water Environment, National Environmental Protection Agency. Chinese Environmental Protection Publisher, Beijing, China, 2001.
- Nicolet, L., Rott, U., *Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants*, Water Sci. Technol. 40, 191-198, 1999.
  - Odegaard, H., *Norwegian experience with chemical treatment of raw wastewater*, Water Sci. Technol. 25, 255–264, 1992.
  - ---, *Optimized particle separation in the primary step of wastewater treatment of sodium chromate (VI) with the use of chromic wastes*, Waste Manage. 20, 711–723, 2000.
  - Oliveira C.A., Luiz, Goncalves, Maraisa, Oliveira, Diana, Q.L., Guerreiro, Mario C., Guilherme, Luiz, R.G., Dallago, Rogerio, M., *Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium*, Journal of Hazardous Materials 141, 344-347, 2007.
  - Oliveira, L.C.A, Rios, R.V., Fabris, J.D., Sapag, K. V., Garg, Lago, R.M., *Clay-iron oxide magnetic composite for the adsorption of contaminants in water*, Appl. Clay Sci. 803, 1–9, 2002.
  - ---, *Activated carbon-iron oxide composite for the adsorption contaminants in water*, Carbon 40, 2177–2183, 2002.
  - Pignon, H., Brasquet, C., La Cloiree, P., *Coupling ultrafiltration and adsorption onto activated carbon cloth: application to the treatment of highly coloured wastewater*, Water Sci. Technol. 5, 355–362, 2000.
  - Tinjum, T.B., Bensonb, J.M., Edilb, C.H., *Mobilization of Cr (VI) from chromite ore processing residue through acid treatment*, Sci. Total Environ. 391, 13–25, 2008.
  - Vieira, M.S., *Chromium recuperation from ashes of incineration of footwear industry wastes for sodium chromate production*. Master Thesis, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
  - Villanueva-Espinosa, J.F., Hernandez-Esparza, M., Ruiz-Trevino, F.A., *Adsorptive properties of fish scales of Oreochromis Niloticus (Mojarra Tilapia) for metallic ion removal from waste water*, Ind. Eng. Chem. Res. 40, 3563–3569, 2001.
  - Walawska, B., Kowalski, Z., *Model of technological alternatives of production*
  - Wang, S., Zheng, S., Zhang, Y., *Stability of  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  in  $KOH + K_2CO_3 + H_2O$  system for chromate production*, Hydrometallurgy 90, 201–206, 2008.
  - Zheng, S., Zhang, Y., Li, Z., Qi, H., Li, H., Xu, H., *Green metallurgical processing of chromite*, Hydrometallurgy 82, 157-163, 2006.

## Ηλεκτρονικές πηγές

- [www.samosbook.blogspot.gr](http://www.samosbook.blogspot.gr), ανακτήθηκε 30/5/14.
- [www.ukleather.org](http://www.ukleather.org), 30/5/14.
- <http://blogs.unbc.ca/nres704/2014/03/07/>, 1/6/14.
- <http://ergasis.wordpress.com>, 3/6/14.
- [www.tsampos.gr](http://www.tsampos.gr), 3/6/14.

- <http://www.young-pearl.com>, 30/8/14.
- <http://insafleather.com>, 23/7/14.
- [www.young-pearl.com](http://www.young-pearl.com), 16/6/14.
- [www.chinadaily.com](http://www.chinadaily.com), 23/7/14.
- [www.myshoedesignexpatlife.com](http://www.myshoedesignexpatlife.com), 19/7/14.
- [www.hafiztannery.com](http://www.hafiztannery.com), 29/8/14.
- [www.scialert.net](http://www.scialert.net), 3/6/14.
- [www.sereco.it](http://www.sereco.it), 13/7/14.
- <http://home.howstuffworks.com/home-improvement/plumbing/sewer3.htm>, 25/7/14.
- [www.jensenengineeredsystems.com](http://www.jensenengineeredsystems.com), 9/6/14.
- [www.michos.gr](http://www.michos.gr), 5/9/14.
- <http://home.howstuffworks.com>, 17/7/14.
- [willscreen.en.ec21.com](http://willscreen.en.ec21.com), 8/9/14.
- [www.lakeside-equipment.com](http://www.lakeside-equipment.com), 19/7/14.
- [www.deyael.gr](http://www.deyael.gr), 23/9/14.
- [www.sulzer.com](http://www.sulzer.com), 28/8/14.
- [chemistry.tutorvista.com](http://chemistry.tutorvista.com), 16/8/14.
- [www.flickr.com](http://www.flickr.com), 17/9/14.
- [hydroklear.co.uk](http://hydroklear.co.uk), 30/10/14.
- [www.gc3.com](http://www.gc3.com), 17/9/14.
- [www.ml-headworks.com](http://www.ml-headworks.com), 12/9/14.
- [www.shutterstock.com](http://www.shutterstock.com), 25/7/14.
- [en.wikipedia.org](http://en.wikipedia.org), 17.9/14.
- [en.citizendium.org](http://en.citizendium.org), 23/9/14.
- [www.mswmag.com](http://www.mswmag.com), 29/9/14.
- [upload.wikimedia.org](http://upload.wikimedia.org), 26/8/14.
- [www.sustainabilitymatters.net.au](http://www.sustainabilitymatters.net.au), 12/6/14.
- [www.e-mj.com](http://www.e-mj.com), 17/8/14.
- [www.qdyimei.en.alibaba.com](http://www.qdyimei.en.alibaba.com), 14/8/14.
- [www.ekotuotanto.fi](http://www.ekotuotanto.fi), 25/9/14.
- [www.globalspec.com](http://www.globalspec.com), 15/9/14.
- [www.directindustry.com](http://www.directindustry.com), 16/10/14.
- [www.Google.com/patents/WO1998021149A1?cl=en](http://www.Google.com/patents/WO1998021149A1?cl=en), 15/9/14.
- <http://bio-aqua.dk>, 14/9/14.
- <http://cmp.en.alibaba.com/>, 30/9/14.
- <http://en.amcon.co.jp/products/volute/features2/>, 12/9/14.
- <http://en.amcon.co.jp/products/volute/features2/>, 15/10/14.
- <http://en.amcon.co.jp/>, 17/9/14.
- [www.lenntech.com](http://www.lenntech.com), 24/10/14.
- [www.pumpengroup.com](http://www.pumpengroup.com), 23/9/14.
- [www.marka-cevre.com](http://www.marka-cevre.com), 16/7/14.
- [www.enviropro.co.uk](http://www.enviropro.co.uk), 23/6/14.
- [www.aashim.wordpress.com](http://www.aashim.wordpress.com), 23/5/14.

- [www.staffs.ac.uk](http://www.staffs.ac.uk), 30/7/14.
- [www.staffs.ac.uk](http://www.staffs.ac.uk), 23/8/14.
- [www.beardintl.com](http://www.beardintl.com), 30/8/14.
- [www.tpomag.com](http://www.tpomag.com), 28/8/14.
- [www.hydrotech.ru](http://www.hydrotech.ru), 29/9/14.
- [www.netzerotools.com](http://www.netzerotools.com), 12/10/14.