

ΓΕΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ

ΤΟΜΟΣ
VOLUME 50

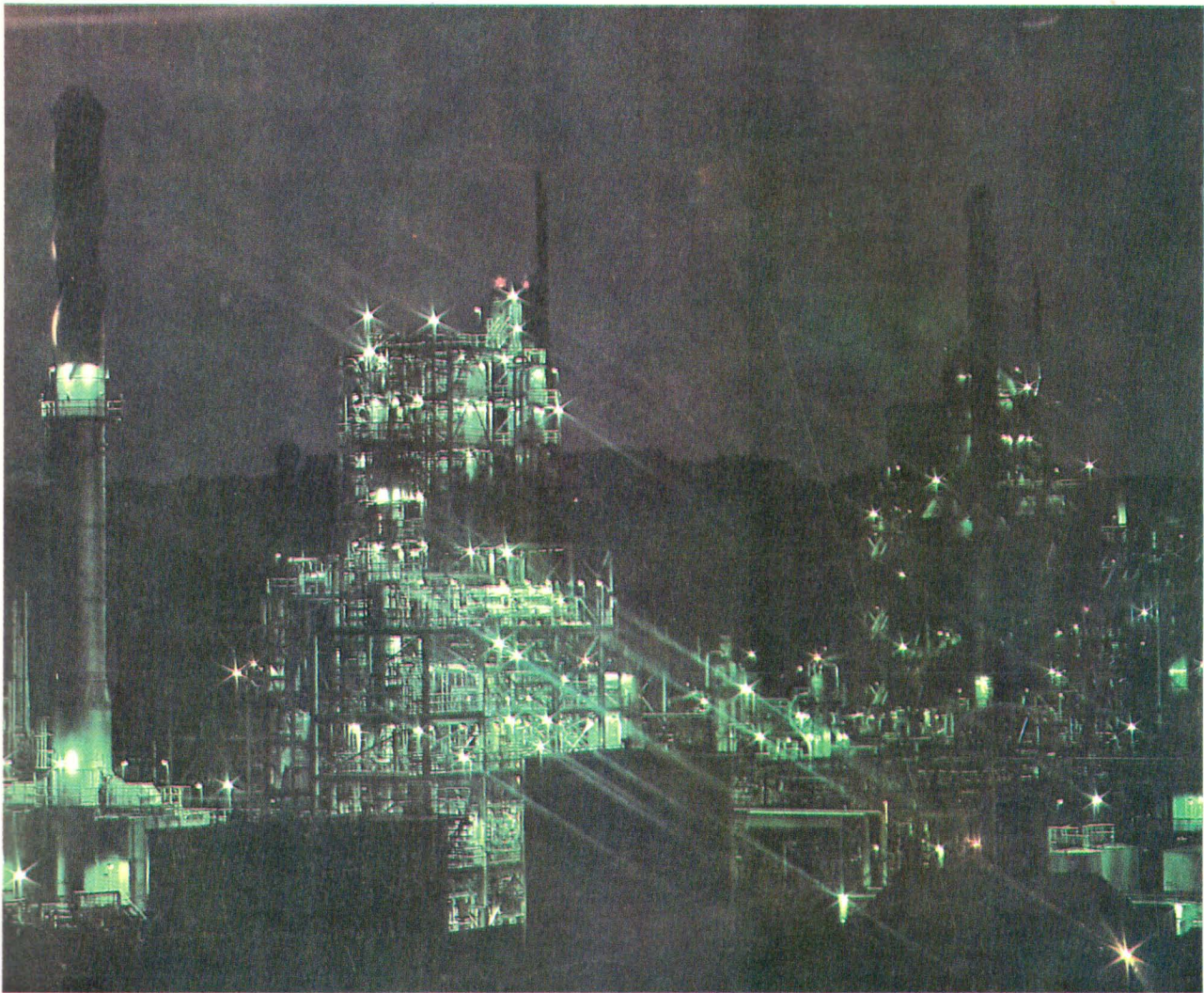
ΤΕΥΧΟΣ
ISSUE 6 - 7

ΙΟΥΝΙΟΣ - ΙΟΥΛΙΟΣ 1985

JUNE - JULY 1985

χημικά χρονικά

ΕΠΙΣΗΜΟ ΟΡΓΑΝΟ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ



ΕΝΩΣΗ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
Κάνιγγος 27 - 106 82 Αθήνα

ΣΥΛΛΟΓΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΧΑΪΑΣ
Αράτου 21 - 262 21 Πάτρα



chimika chronika

GENERAL EDITION

CCGEAC 50 (6-7), 107-150 (1985)

Όταν αποφασίζετε για τον προμηθευτή σας σκεφθείτε ποιός σας προσφέρει:

- Άριστη ποιότητα προϊόντων
- Συνεπείς παραδόσεις
- Άμεση φιλική εξυπηρέτηση
- Πλήρη τεχνική βοήθεια
- Νέες ιδέες



Κλάδοι δραστηριότητας
Χημικά • Πλαστικά • Συνθετικές ίνες • Φυτοφάρμακα
Χρώματα Κλωστοϋφαντουργίας • Χρώματα αυτοκινήτων •
Φαρμακευτικά • Πολυουρεθάνες • Εκρηκτικά.

ο ... προμηθευτής



ICI ΕΛΛΑΣ Α.Ε. Λ. Συγγρού 183, Νέα Σμύρνη 171 21 Αθήνα
Τηλ.: 9337799, 9337599 9596403, Telex 215922 ICI GR.

CHEM-HELLAS Ltd



NALCO ITALIANA S.p.A.

Χημικά πρόσθετα

- ★ Κατεργασία νερού λεβήτων & κυκλωμάτων ψύξεως (άντιδιαβρωτικά-άντιαποθετικά).
- ★ Πολυηλεκτρολύτες-άντιαφριστικά-βακτηριοκτόνα για παραγωγή καί απόβλητα βιομηχανιών.
- ★ Βελτιωτικά καύσεως μαζούτ (καταλύτες-ρουστοποιητές).
- ★ Προγράμματα προστασίας κυκλωμάτων νερού ήλιακής θερμοσιφώνων καί πετρελαιοκινητήρων από διάβρωση καί άλατα.
- ★ Αναλύσεις-μελέτες σέ θέματα περιβάλλοντος.

★ Φίλτρα νερού

Γιά άλατα καί αιώρούμενα γιά σπίτια καί ξενοδοχεία

- ★ Δοσομετρικές άντλίες
- ★ Όργανα έργαστηρίου

Διαθέτουμε διαρκές stock τών προϊόντων τής Nalco



BONO S.p.A.

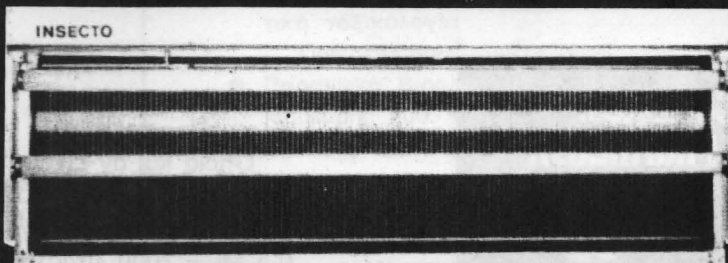
- ★ Άτμολέβητες - Άτμoγεννήτριες
- ★ Έλαιόθερμα
- ★ Δοσομετρικές Άντλίες
- ★ Φίλτρα-μονάδες άντιστροφου όσμώσεως

atel

- ★ Όργανα μετρήσεως έλέγχου διαβρώσεως

CHEM-HELLAS Ltd
Μεσογείων 69 - Άθήνα 11526
Τηλ.: 779 5194 - 7771502
Telex: 22-2802 CHNG

**σκεφτήτε απλά
κερδίστε πολλαπλά**



Σκεφτήτε απλά στο θέμα των εντόμων που τόσο σας ενοχλούν κι αγοράστε μία μηχανή INSECTO για να κερδίσετε πολλά, πάρα πολλά τοποθετώντας την στο σπίτι, στο κατάστημα, στην βιομηχανία, στο ξενοδοχείο ή όπου τέλος πάντων έχετε πρόβλημα εντόμων. Εγγυημένα εξοντώνει όλα τα έντομα, χωρίς να μολύνει την ατμόσφαιρα και τα τρόφιμα, απόλυτα άοσμος καταργώντας τα επικίνδυνα χημικά. Με μια συνεχή και αυτόματη λειτουργία με ισχύ 160W BL, έλκει τα έντομα από πολύ μεγάλη απόσταση σε εξωτερικό ή εσωτερικό χώρο και τα καίει με την επαφή τους στο ηλεκτροφόρο πλέγμα (εντελώς ακίνδυνο για τον άνθρωπο και τα ζώα). Μετά πέφτουν στον ειδικό συλλέκτη που προσαρμόζεται στο κάτω μέρος της μηχανής.

**ΓΙΑ ΣΑΣ ΛΟΙΠΟΝ ΤΟΝ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΑ
INSECTO ΓΙΑ ΣΩΤΗΡΙΑ!**

insecto

ΓΡΑΦΕΙΑ ΑΘΗΝΩΝ: INSECTO HELLAS ΕΠΕ

Δελφών 4, 106 80 Αθήνα

Τηλ.: 36.30.269, 36.04.481-2

Με έγκριση
του
ΕΛΟΤ

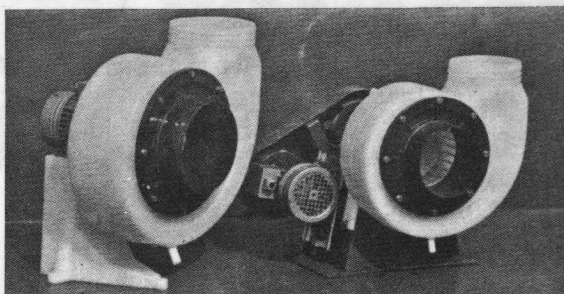
AIR CONDITION - AIR FILTRATION



CLEAN AIR SYSTEMS

ΚΩΝ/ΝΟΣ ΚΑΖΑΝΑΣ & ΣΙΑ Ο.Ε.

ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΑΙ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ

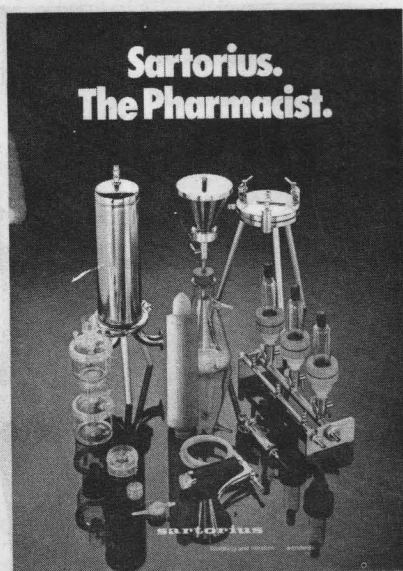


Νέοι Ιταλικοί θερμοπλαστικοί εξαεριστήρες και συστήματα εξαερισμού υψηλής τεχνολογίας από χυτό πολυαιθυλαίνο κατάλληλοι για ειδικές εφαρμογές όπου υπάρχουν καπνοί και ατμοί οι οποίοι προκαλούν διάβρωση (π.χ. χοάνες απαγωγής χημικών εργαστηρίων).

Επίσης αντλίες εξ ολοκλήρου από πολυπροπυλένιο και δεξαμενές διαβρωτικών υγρών. Πάγκοι και εστίες χημείου Γερμανικών προδιαγραφών με άριστα υλικά για μεγάλη αντοχή και λειτουργικότητα.

ΕΚΘΕΣΗ ΓΡΑΦΕΙΑ: ΟΙΤΥΛΟΥ 13 & ΠΑΝΟΡΜΟΥ 11523 ΑΘΗΝΑ
ΤΗΛΕΦ. 69.14.513 - 65.11.225

ΦΙΛΤΡΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ & ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ SARTORIUS ΓΙΑ ΠΟΙΟΤΙΚΟ ΕΛΕΓΧΟ & ΠΑΡΑΓΩΓΗ



Όποια και αν είναι η εφαρμογή διήθησης το εργοστάσιο SARTORIUS διαθέτει τα αντίστοιχα φίλτρα & υποδοχείς φίλτρων (για ποσότητες από 0,5 ML - 2000 λίτρα). Μερικές χαρακτηριστικές εφαρμογές:

Μικροβιολογικός έλεγχος: Καταμέτρηση αποικιών σε υγρά / αέρα δοκιμές στείρωσης.

Συγκέντρωση / υπερδιήθηση: Συγκέντρωση ιών / πρωτεϊνών - αποπρωτεϊνοποίηση, συγκέντρωση γοναδοτρόπων ορμονών σε ούρα, συγκέντρωση εγκεφαλονωτιαίου υγρού.

Στείρα διήθηση: Καλλυντικών, φαρμάκων, θερμοευσίθητων υγρών (π.χ. κολλυρίων), νερού, θρεπτικών υλικών, αίματος, αέρα, διαλυτών.

Για πληροφορίες - βιβλιογραφία απευθυνθήτε:

Γ. Κορδοπάτης, Διοχάρους 8 (Περ. Χίλτον), Αθήνα, Τηλ: 7228665 - 7241355

Χημικά Χρονικά

ΓΕΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ

ΕΠΙΣΗΜΟ ΟΡΓΑΝΟ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

ΙΟΥΝΙΟΣ - ΙΟΥΛΙΟΣ 1985

JUNE - JULY 1985

ΤΟΜΟΣ
VOLUME 50 ΤΕΥΧΟΣ
NUMBER 6 - 7

Διοικούσα Επιτροπή

Γ. Μαργωμένου - Λεωνιδοπούλου
Διευθ. Σύνταξης
Ρ. Σκούλικα Γεν. Γραμματέας
Β. Ανδρουλάκη
Γ. Διονυσόπουλος
Θ. Κακκανάς
Σ. Καρβούνης

Εκπρόσωποι Δ.Σ. Ε.Ε.Χ.

Β. Μπούλιας
Ξ. Παπαϊωάννου

Πληροφορίες

Τζένη Κατσογιάννη
Ντενίς Δημητριάδου
Κάνιγγος 27, Τηλ. 36.21.524

Ιδιοκτήτης

ΕΝΩΣΗ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
Κάνιγγος 27, Τηλ. 36.21.524

Εκδότης

Χρήστος Βερελής
Κάνιγγος 27, Τηλ. 36.21.524

Διευθ. Σύνταξης

Γεωργία Μαργωμένου - Λεωνιδοπούλου
Κάνιγγος 27, Τηλ. 36.21.524

Υπεύθυνος Τυπογραφείου

Ν. Δέρβης Προύσης 1 - Κάτω Πετράλωνα
Τηλ. 34.65.427 - 34.70.860 - 34.64.231

Συνδρομές

Βιομηχανία - Οργανισμοί	2.000	δρχ.
Ιδιώτες	1.000	»
Φοιτητές	100	»
Τιμή τεύχους	50	»
Συνδρομή εξωτερικού	28	\$ U.S.A.

Περιεχόμενα

- Η ΕΕΧ απέναντι σε καιρία προβλήματα 107
- Η ΕΕΧ για την «απελευθέρωση» αγοράς Πετρε-
λαιίου - Πετρελαιοειδών 108
- Νέα από το TEAX 109
- Δημοκρατική Συνεργασία 110
- Συνέδρια - Συμπόσια - Σεμινάρια, Νέα από τον
ΕΛΟΤ 111
- Ανακοινώσεις 112
- Περισκόπιο 115
- Τύχη και επιπτώσεις του Αμιάντου που εισέρ-
χεται από το στόμα στους ζώντες οργανισμούς
Βάνα Πανδή - Αγαθοκλή 117
- Μετατροπή βαριών κλασμάτων πετρελαιίου σε ε-
λαφρά
Δημ. Κούσης 124
- Η σημασία ειδικών μετρήσεων στην επαγγελμα-
τική τοξικολογία
Γ. Παπαναγιώτου 137
- Παραγωγή Βιοαερίου
Μπόκαρης Ευθ.- Μπαλαμιώτης Γιάννης - Κουτίνας
Θανάσης 141

Ἡ Ε.Ε.Χ. καὶ ἡ Σ.Ε. τῶν Χημικῶν Χρονικῶν δὲν εὐθύνονται
γιὰ ἀπόψεις ποὺ διατυπώνονται στὰ ἐμπόγραφα καίμενα.

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

Περιεχόμενο και Μορφή του Περιόδικου. Αυτά αναδιαμορφώνονται με τις μακροχρόνιες συλλογικές προσπάθειες του φορέα των Ελλήνων Χημικών.

Στά ΧΧ αντικατοπτρίζονται γενικά οι προβληματισμοί του κλάδου, οι σκοποί και οι στόχοι της ΕΕΧ μαζί με την πολιτική της επιδιώξης τους.

Μέσα στα πλαίσια αυτά και με το ίδιο πνεύμα, τα ΧΧ θεωρούν ως κύριο σκοπό τους την ενημέρωση του κλάδου πάνω στα επαγγελματικά θέματα και στις επιτεύξεις της χημικής έπιστήμης και της χημικής τεχνολογίας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πρόωξη λύσεων κοινωνικο-οικονομικών προβλημάτων της χώρας μας.

Ταξινόμηση της Ύλης. Τα ΧΧ δημοσιεύουν άρθρα ή μελέτες, καθώς και κείμενα με μικρή έκταση, όπως ειδήσεις, κριτική και σχόλια πάνω σε θέματα της έπιστήμης, της βιομηχανίας, της εκπαίδευσης, κλπ, καθώς και πάνω σε επαγγελματικές, συνδικαλιστικές ή άλλες δραστηριότητες της ΕΕΧ και των κλαδικών ή τοπικών συλλόγων. Στην ίδια κατηγορία υπάγονται επίσης και τα κείμενα ψηφισμάτων, ανακοινώσεων, υπομνημάτων, νόμων, διαταγμάτων, αποφάσεων κλπ. Τα άρθρα και οι μελέτες διακρίνονται σε:

α) Ανασκοπήσεις ή ενημερώσεις πάνω σε θέματα καθαρής και εφαρμοσμένης χημείας και χημικής τεχνολογίας.

β) Άρθρα βιομηχανικού, τεχνικο-οικονομικού και οικονομολογικού ενδιαφέροντος σχετιζόμενα με το έργο και την αποστολή του χημικού στην προσπάθεια της ανάπτυξης της εθνικής οικονομίας και της κοινωνικής πρόοδου της χώρας.

γ) Έρευνες και μελέτες με αντικείμενο την αξιοποίηση ή την καλύτερη και πιο συμφέρουσα εκμετάλλευση των πλουτοπαραγωγικών πηγών της χώρας.

δ) Άρθρα και έρευνες έκπολιτιστικού περιεχομένου που συνδέονται με το έργο και την κοινωνική αποστολή των χημικών ή των έπιστημόνων γενικότερα, ως μελών του κοινωνικού συνόλου.

ε) Άρθρα και έρευνες σχετικές με την εκπαίδευση και την έπιμόρφωση των χημικών.

στ) Άρθρα και μελέτες για τα επαγγελματικά θέματα των χημικών, κατά προτίμηση θεμελιωμένα με στατιστικά στοιχεία.

Για την κρίση των ένυπογράφων άρθρων ή μελετών (ένος ή περισσοτέρων συγγραφέων), σημαντικό ρόλο παίζει ο χαρακτηρισμός (ή η κατάταξη) τους σε μία από τις παρακάτω κατηγορίες:

1. Άρθρα Ανασκόπησης. Τα άρθρα αυτά χαρακτηρίζονται ως έμπεριστατωμένες μελέτες βιβλιογραφικής ανασκόπησης (reviews) με πλήρη κάλυψη του θέματος, ενημερωμένα με τα τελευταία βιβλιογραφικά δεδομένα, με τυχόν σύνδεση με άλλους έπιστημονικούς κλάδους και με κριτική συνεισφορά από τον ή τους συγγραφείς, ώστε να εξασφαλίζεται ο απαιτούμενος βαθμός πρωτοτυπίας.

2. Ειδικά θέματα. Ανασκοπήσεις ή άλλου είδους κείμενα, που αποσκοπούν στο να ενημερώνουν τον αναγνώστη πάνω σε ένα ειδικό θέμα. Αυτά τα άρθρα πρέπει να είναι βιβλιογραφικά ενημερωμένα, αλλά μόνο ως προς το συγκεκριμένο θέμα. Επί πλέον τα πολύ εξειδικευμένα σημεία των άρθρων αυτών με συνοπτική διατύπωση καταχωρούνται με τη μορφή «παραρτήματος» στο τέλος της εργασίας και αποτελούν συμπληρωματική προσθήκη.

3. Θεωρητικά μέρη διατριβών. Αυτά είναι τμήματα διατριβών που έχουν εγκριθεί από Ανώτατες Σχολές και κατά τεκμήριο εκκλιρώνουν τις προϋποθέσεις ενός άρθρου ανασκόπησης. Ωστόσο, η ειδική προσαρμογή του κειμένου τους, σύμφωνα με τους γενικότερους σκοπούς και το πνεύμα του περιοδικού είναι πολλές φορές απαραίτητη.

4. Διαλέξεις ή περιλήψεις διαλέξεων. Κείμενα κατάλληλα προσαρμοσμένα για το περιοδικό. Η παράθεση βιβλιογραφίας

συνιστάται αλλά δεν είναι απαραίτητη.

5. Μεταφράσεις (πιστές ή ελεύθερες) άρθρων δημοσιευμένων σε άλλα περιοδικά. Για τη δημοσίευσή τους είναι απαραίτητη η προουεννόηση με τη Σ.Ε. των ΧΧ.

6. Άλλα κατατοπιστικά άρθρα ή δημοσιογραφικές έρευνες χωρίς αξιώσεις πρωτοτυπίας, αλλά με τη βασική προϋπόθεση να πραγματεύονται κάποιο θέμα πραγματικά γενικού ενδιαφέροντος.

Όργάνωση της Ύλης. Τα κείμενα των έργων που υποβάλλονται στη Σ.Ε. για δημοσίευση πρέπει να είναι δακτυλογραφημένα σε διπλό διάστημα και με περιθώρια 3-4 εκ. στο άριστερό και πάνω μέρος της σελίδας και σε τρία αντίτυπα.

Για τα άρθρα και τις μελέτες ακολουθούνται οι παρακάτω προδιαγραφές:

Η πρώτη σελίδα θα περιέχει τον τίτλο της εργασίας που θα πρέπει να είναι συνοπτικός και ενημερωτικός και προηγείται του ονόματος του συγγραφέα. Στο όνομα ή στα όνόματα των συγγραφέων μπορεί να υπάρχουν άστερισκοί που δείχνουν τις ύποσημειώσεις είτε σχετικά με τους τίτλους ή την παρούσα διεύθυνση εργασίας τους κλπ. Ακολουθεί μία ελληνική περίληψη και περιγραφικές λέξεις (λέξεις κλειδιά).

Οι σελίδες της εργασίας θα πρέπει να είναι αριθμημένες. Το όλο κείμενο που αποτελείται από ξεχωριστά κεφάλαια και υποκεφάλαια θα πρέπει να είναι ολοκληρωμένο και καλά τεκμηριωμένο. Το πρώτο κεφάλαιο είναι συνήθως η εισαγωγή που καθορίζει τους λόγους για την παρουσίαση της εργασίας και αναφέρεται συνήθως σε προηγούμενες εργασίες σε αυτό το θέμα. Σε χωριστή σελίδα ακολουθεί άγγλική περίληψη με αγγλικό τίτλο της εργασίας (λέξεις κλειδιά) και το όνομα ή τα όνόματα του ή των συγγραφέων. Η ειδική βιβλιογραφική ενημέρωση με παραπομπές στο κείμενο γράφεται στο τέλος του κειμένου, σύμφωνα με τις οδηγίες που δίδονται στα Χ.Χ. Νέα Σειρά. Σε ιδιαίτερες σελίδες γράφονται οι πίνακες και τα σχήματα με τις λεζάντες και ο συγγραφέας σημειώνει τη θέση του πίνακα και του σχήματος μέσα στο κείμενο στο περιθώριο.

Μακροσκελείς πίνακες, με πολλές κατακόρυφες στήλες ή που περιλαμβάνουν χημικούς τύπους και άλλες παραστάσεις, πρέπει να υποβάλλονται σε τέτοια μορφή, ώστε να είναι δυνατή η απ' ευθείας φωτογράφησή τους σε σμίκρυνση, για να δημοσιευθούν. Το ίδιο ισχύει για όλα τα σχήματα ή φωτογραφίες, που ένα καθαρό αναπαραγωγίσιμο πρωτότυπο πρέπει να συνοδεύει το ένα από τα τρία αντίτυπα της εργασίας.

Επιμέλεια δοκιμών. Οι συγγραφείς είναι υπεύθυνοι για τον τελικό έλεγχο των κειμένων πριν από το τύπωμα μέσα στον ελάχιστο δυνατό χρόνο και πάντως όχι με καθυστέρηση πάνω από 3 μέρες. Δραστικές τροποποιήσεις ή προσθήκες στο κείμενο κατά το στάδιο αυτό δεν γίνονται δεκτές.

Υποβολή της Ύλης. Τα κείμενα των έργων κάθε κατηγορίας για δημοσίευση υποβάλλονται στα Χημικά Χρονικά (Κάνιγγος 27) και πρέπει να συμφωνούν με τις τεχνικές προδιαγραφές. Ακόμα πρέπει να συνοδεύονται από ένα διαβιβαστικό γράμμα προς τη Σ.Ε. όπου με συντομία θα εξηγείται γιατί το κείμενο της εργασίας μπορεί να θεωρηθεί ότι παρουσιάζει ευρύτερο ενδιαφέρον και είναι σημαντικό για τον κλάδο. Στο γράμμα αυτό οι συγγραφείς θα καθορίζουν ακόμη σε ποιά από τις παραπάνω κατηγορίες ανήκει η εργασία (για να διευκολυνθεί η κρίση κάτω από το αντίστοιχο πρισμα).

Ίσχυονείται ότι βασική προϋπόθεση για τη δημοσίευση των κειμένων, που στέλλονται στα ΧΧ, είναι να μην έχουν δημοσιευτεί σε άλλο περιοδικό ή να μην έχουν σταλεί για δημοσίευση.

Η ΕΕΧ απέναντι σε καίρια προβλήματα

Ζούμε σ' ένα κόσμο γεμάτο χημεία «καλή» χημεία και «κακή» χημεία. Είναι φυσικό σ' ένα τέτοιο κόσμο οι χημικοί να έχουν και να πρέπει να πουν πολλά.

Ο ρόλος των χημικών έχει επεκταθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια σε μια σειρά τομέων που καθορίζουν το επίπεδο της ζωής μας. Χημικοί στην έρευνα και στη βιομηχανία, στην προστασία το περιβάλλοντος και την υγεία, στον έλεγχο των τροφίμων και τόσων άλλων καταναλωτικών αγαθών, στην εκπαίδευση και στη γεωργία.

Αντίστοιχα βέβαια αυξάνονται και οι ευθύνες των χημικών απέναντι στο κοινωνικό σύνολο. Στις ευθύνες αυτές η Ένωση Ελλήνων Χημικών σαν υπεύθυνος οργανισμός που εκπροσωπεί το σύνολο των χιλιάδων χημικών της χώρας, έχει καθήκον να ανταποκριθεί και δικαίωμα να υψώσει τη φωνή της. Οι τεκμηριωμένες απόψεις της πρέπει να αποτελούν αντικείμενο προσοχής και έντονου προβληματισμού όλων των αποδεκτών και κύρια της κυβέρνησης. Το Διοικητικό Συμβούλιο της Ένωσης Ελλήνων Χημικών έχει δηλώσει αμέσως μετά την εκλογή του ότι είναι στη διάθεση της Κυβέρνησης για εποικοδομητικό διάλογο πάνω σε σημαντικά προβλήματα που αντιμετωπίζει ο τόπος. Και είναι πολύ σημαντικό να προσφέρεται η συμπυκνωμένη εμπειρία του χημικού κόσμου της χώρας.

Έχουν καθήκον να προτείνουμε στην Κυβέρνηση τις απόψεις μας στο μεγάλο θέμα της χημικής εκπαίδευσης, που παραμένει σήμερα σε όλες τις βαθμίδες σε επίπεδα ανεπαρκή. Να αναπτύσσουμε τις ιδέες μας πάνω σε νέες

επενδύσεις προσαρμοσμένες στην πραγματικότητα του τόπου και να ζητήσουμε να προωθηθεί η ανάπτυξη πετροχημικής βιομηχανίας, που τόσο απαραίτητη θεωρούμε για την πορεία της χώρας προς την εκβιομηχάνιση, την οικονομική ανάπτυξη και τη μείωση της εξάρτησης, παράλληλα με την ανάπτυξη και άλλων βασικών βιομηχανικών κλάδων.

Να απαιτήσουμε να παρθούν όσα μέτρα πρέπει για τη σωστή προστασία του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο ζούμε.

Να εξηγήσουμε ποιός πρέπει να είναι ο ρόλος του χημικού και των άλλων επιστημόνων μέσα σ' ένα σωστό εθνικό σύστημα υγείας.

Να απομονώσουμε τον κάθε συντεχνιακό σκοταδισμό.

Να υποδεικνύουμε τρόπους μέσω των οποίων θα σταματήσει η χαώδης κατάσταση που επικρατεί στον έλεγχο των τροφίμων και που σε μέγιστη βαθμό οφείλονται σε δαιδαλώδη επικάλυψη αρμοδιοτήτων πέντε Υπουργών. Ακόμα να ενημερώνουμε υπεύθυνα την κοινή γνώμη να μορφώσει απόψεις απαλλαγμένες από την προκατάληψη στην οποία οδηγεί η άγνοια, να την βοηθήσουμε δηλαδή, να διαχωρήσει την καλή από την κακή χρήση της χημείας.

Η Ένωση Ελλήνων Χημικών είναι ο νομικά ορισμένος σύμβουλος του Κράτους σε θέματα χημείας παρά τον μέχρι σήμερα φτωχό απολογισμό είναι στο χέρι μας το ρόλο αυτό τον διευρύνουμε και να τον επιβάλλουμε στην πράξη ουσιαστικότερα. Και πιστεύουμε ότι στην προσπάθειά μας αυτή δε θα είμαστε μόνοι.

Το Δ.Σ. της ΕΕΧ

Η ΕΕΧ για την «απελευθέρωση» αγοράς Πετρελαίου - Πετρελαιοειδών

Προς τον υπουργό Ενέργειας και Φυσικών Πόρων κ. Λευτέρη Βερυβάκη απευθύνει η ΕΕΧ το παρακάτω γράμμα:

«Η Ένωση Ελλήνων Χημικών θεσμοθετημένος σύμβουλος της Πολιτείας σε θέματα της αρμοδιότητάς της, αισθάνεται την υποχρέωση να υπενθυμίσει τις προτάσεις που σας υπέβαλε με το υπ' αριθ. 261/ΒΜ/σκ/16.2.84 έγγραφο της (το οποίο επισυνάπτεται). Αφορμή γι' αυτό έδωσαν σχετικά δημοσιεύματα στον Τύπο και «κινήσεις» γύρω από το θέμα (επεξεργασία Σ/Ν για τα Πετρελαιοειδή, επίσκεψη του Επιτρόπου της ΕΟΚ κ. Σάδερλαντ, προδικαστική προσφυγή της ΕΟΚ για το θέμα της πετρελαϊκής αγοράς στην Ελλάδα).

Οι προτάσεις αυτές συνοψίζονται στα εξής:

- Να μη γίνει αποδεκτή η ημερομηνία (1.1.86) «απελευθέρωσης» της αγοράς πετρελαιοειδών στην Ελλάδα, που επιβάλλεται απ' τη συμφωνία ένταξης στην ΕΟΚ.
- Να επιταχυνθούν οι διαδικασίες, ώστε να διαμορφωθούν οι βασικές προϋποθέσεις βιωσιμότητας και ανταγωνισμού του ΕΘΝΙΚΟΥ ΦΟΡΕΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (εκαυ-

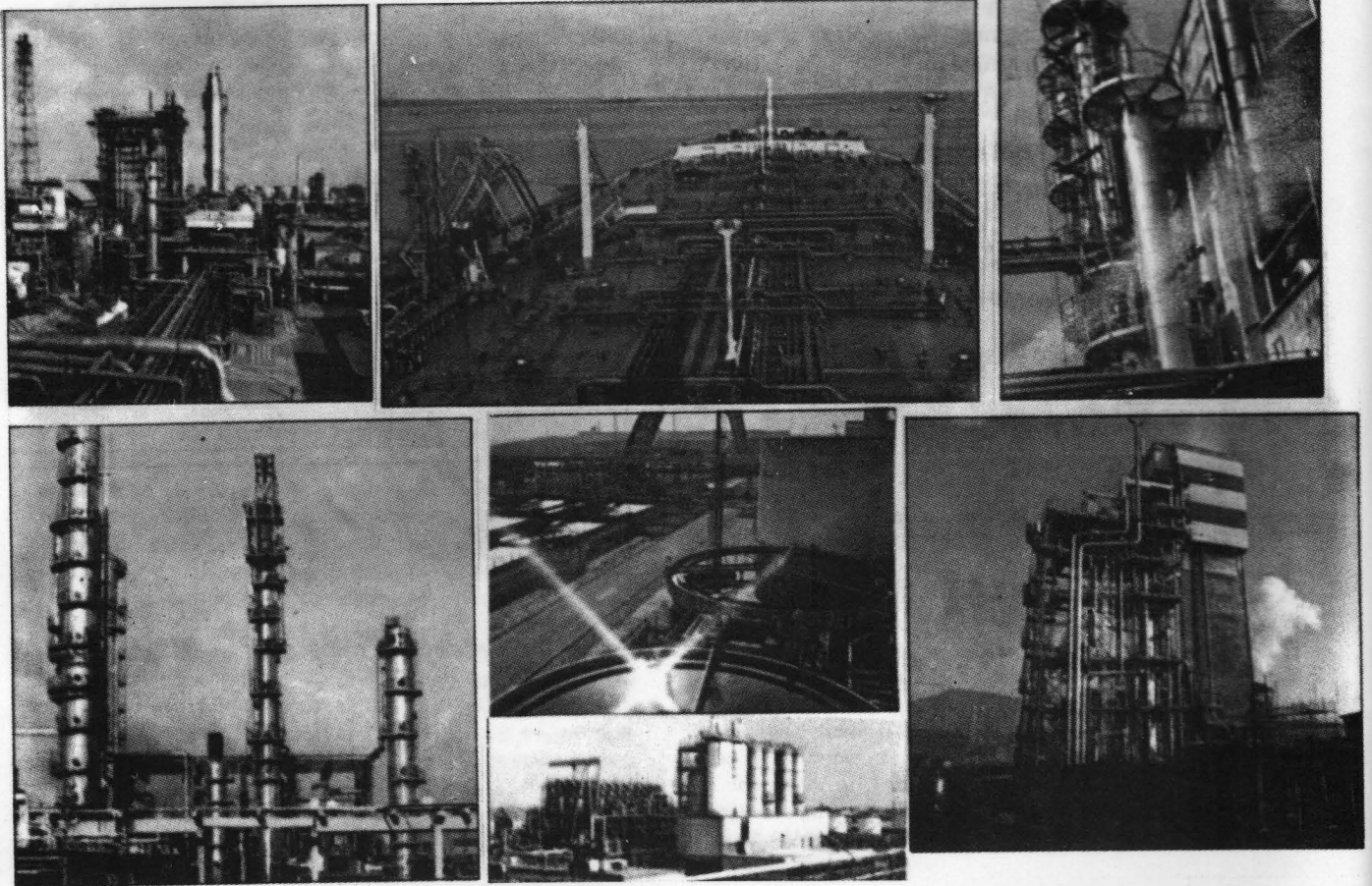
χρονισμός ΕΛ.ΔΑ) και Διύλιστηριου Θεσ/νίκης, με παράλληλα μέτρα προστασίας περιβάλλοντος).

- Να παραμείνει και να επεκταθεί ο κρατικός έλεγχος σε όλο το κύκλωμα του πετρελαίου, στην εμπορία καυσίμων και πετρελαιοειδών, με αξιοποίηση της εμπορικής υποδομής και εμπειρίας της ΕΚΟ (πρώην ESSO).

- Να ελεγχθεί η σκοπιμότητα των έργων της Εταιρείας MOBIL OIL στην ήδη περιβαλλοντικά βαρυμένη περιοχή Ασπροπύργου και να σταματήσουν αυτά τα έργα, εφ' όσον εντάσσονται στα πλαίσια του «ελεύθερου ανταγωνισμού της αγοράς πετρελαίου».

Η Ένωση Ελλήνων Χημικών είναι στη διάθεση των αρμοδίων φορέων του Δημοσίου να συμβάλλει, μαζί και με τους άλλους τεχνικό - επιστημονικούς φορείς στην προσπάθεια για μια εθνικά ανεξάρτητη αναπτυξιακή πορεία της χώρας και στον τομέα των πετρελαιοειδών προς όφελος του κοινωνικού συνόλου.

Με τό σκεπτικό αυτό, ζητούμε να μας κοινοποιηθεί το υπό επεξεργασία Σ/Ν για τα Πετρελαιοειδή, ώστε να εκφράσουμε έγκαιρα και συγκεκριμένα τις τελικές μας απόψεις».



Νέα από το TEAX

από τον συν. Λ. Μαυρομάτη

Στις 29.5.85 έγινε η Γ.Σ. του Συνδέσμου Συνταξιούχων Χημικών του TEAX. Θέματα της Γενικής Συνέλευσης ήταν: 1) Λογοδοσία του Δ.Σ. επί των πεπραγμένων. 2) Ταμειακός Απολογισμός - Προϋπολογισμός. 3) Έκθεση της Εξελεγκτικής Επιτροπής και απαλλαγής της ευθύνης του Δ.Σ. 4) Ανακοινώσεις επί της πορείας του συνταξιοδοτικού και συζήτηση επί σοβαροτάτων θεμάτων που αφορούν το ταμείο. 5) Εκλογή Εφορευτικής Επιτροπής, 6) Διενέργεια Αρχαιρεσιών για ανάδειξη α) νέου επταμελούς Διοικητικού Συμβούλου με δύο αναπληρωματικά μέλη με 3ετή θητεία. β) νέας διμελούς Εξελεγκτικής Επιτροπής μονοετούς θητείας.

Με την έναρξη της Γ.Σ. οι παρευρισκόμενοι 100 συνάδελφοι εξέλεξαν προεδρείο της Γ.Σ. τους κ.κ. Βαρνάβα Μιλτιάδη Πρόεδρο, Έλλη Βαγιωνή και Αλεξ. Ανδρέου ως Γραμματείς.

Ο Πρόεδρος συν. Μιλτιάδης Βαρνάβας αφού διάβασε τα ονόματα των συναδέλφων που πέθαναν στο μεσοδιάστημα από την προηγούμενη Γ.Σ. κρατήθηκε ενός λεπτού σιγή και μετά άρχισε η διαδικασία της Γ.Σ.

Ο Γ. Γραμματέας του Δ.Σ. κ. Προκοπίου διάβασε τον απολογισμό του Δ.Σ. και μετά ακολούθησε η διαδικασία με τα θέματα που αναφέρονται πιο πάνω. Στο 4ο θέμα «ανακοινώσεις και συζήτηση» πρώτος πήρε το λόγο ο Πρόεδρος του TEAX συν. Ι. Σπέης και αναφέρθηκε στις δραστηριότητες του TEAX και τα προβλήματά του. Υπεσχέθη δε ότι τον προσεχή μήνα θα πληρωθούν επιτέλους τα καθυστερούμενα αναδρομικά από την αύξηση της σύνταξης και ότι απεφασίσθη να πληρωθεί και η ΑΤΑ.

Μετά μίλησε ο συν. Λ. Μαυρομάτης από μέρους της Επιτροπής Αγώνα Συνταξιούχων Χημικών, έκανε απολογισμό της δραστηριότητας της επιτροπής, μέσα στα 3 χρόνια από την εκλογή της από τη Γ.Σ.

Η ΕΑΣΧ έκανε τις εξής συγκεκριμένες προτάσεις προς το σώμα οι οποίες και έγιναν με ενθουσιασμό δεκτές από τη Γενική Συνέλευση:

1) Να τροποποιηθεί το άρθρο 2 παρ. 2 του Καταστατικού του TEAX που αφορά την ιδιότητα του προέδρου του Δ.Σ. και να αναφέρεται ότι πρέπει να είναι **Χημικός**. Επίσης στο άρθρο 11 παρ. 1 στο οποίο να αναφέρεται ότι θα υπάρξει ένα και το αυτό ποσόν δανείου για τους συνταξιούχους και τους υπαλλήλους του TEAX. Επίσης προς το νέο Δ.Σ. του Συνδέσμου Συνταξιούχων του TEAX να τροποποιήσει μετά από σχετική μελέτη το υπάρχον καταστατικό του συνδέσμου.

2) Να δεσμευθεί το Δ.Σ. του TEAX από την Ε.Ε.Χ. και τους Κλαδικούς Συλλόγους ότι θα ενημερώνει τον Κλάδο για τις αποφάσεις του και τα εκάστοτε προβλήματα που αφορούν τα μέλη του και τους συνταξιούχους 3) Εφόσον

τώρα υπάρχει οικονομική δυνατότητα να αναγνωρισθούν από το TEAX τα χρόνια της στράτευσης κατά το 1941-1949 των συναδέλφων σαν συντάξιμα **χωρίς εξαγορά** εφόσον αυτά έχουν αναγνωρισθεί δια νόμου και αποφάσεων ειδικών από το ΙΚΑ. Ο αριθμός των ενδιαφερομένων συναδέλφων είναι ελάχιστος το δε υπουργείο όπως διαβεβαίωσε ο διευθυντής κος Γκράβαρης δεν έχει αντίρρηση και είναι θέμα καθαρά απόφασης του Δ.Σ. του TEAX. Εδώ σημειώσαμε ότι από 13 του Μάρτη του 85 ορισμένοι συνάδελφοι έχουν υποβάλλει τα δικαιολογητικά του ΙΚΑ με αίτησή τους και ακόμα δεν έχουν πάρει απάντηση από το TEAX.

4) Να γίνει έντονος αγώνας προς την Κυβέρνηση για τη διόρθωση του Κοινωνικού Πόρου απ' όλο τον κλάδο των χημικών με επαφές και τοποθέτηση του όλου θέματος προς τα αρμόδια υπουργεία.

5) Με το διορισμό νέων υπαλλήλων στο TEAX, που η δαπάνη της αμοιβής τους επιβαρύνει το Ταμείο δηλ. εμάς τους χημικούς, δε δικαιολογείται πια καμία καθυστέρηση στην εξυπηρέτηση των ασφαλισμένων από το προσωπικό του Ταμείου.

6) Να δοθεί επιτέλους το συντομότερο από τους υπεύθυνους μία απάντηση από την Ε.Ε.Χ. και τους φορείς μας τι θα γίνει με τα αποθεματικά μας; Θα τα κάνουμε τελικά δώρο στο κράτος; Να τα ξεγράψουμε; Αφού δυστυχώς το όνειρο της ανοικοδόμησης ακίνητου χάθηκε μαζί με την άδεια οικοδομής, και το ανάλογο χρηματικό ποσόν. Μήπως αυτό το αποθεματικό κεφάλαιο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν κεφάλαιο για τη δημιουργία μιας **κοινωνικής παραγωγικής επιχείρησης** από την Ένωση Ελλήνων Χημικών, τεχνικού, χημικού χαρακτήρα που θα την αναλάμβαναν και θα απασχολούνταν άνεργοι νέοι χημικοί διαφόρων ειδικοτήτων. Πάντως κάτι πρέπει να γίνει δεν παίρνει άλλο αυτή η κατάσταση.

Στη συνέχεια ο συν. Λ. Μαυρομάτης ευχαρίστησε από μέρους της ΕΑΣΧ το απερχόμενο Δ.Σ. του Συνδέσμου Συνταξιούχων για την άριστη συνεργασία τους στους κοινούς αγώνες που είχανε σαν αποτέλεσμα τις κοινές τους επιτυχίες. Είπε επίσης πως η ύπαρξη της ΕΑΣΧ είναι θετική για τον κλάδο και για το Δ.Σ. του Συνδέσμου γιατί τα 7 μέλη του δεν επαρκούν για τη φροντίδα και την επίλυση των προβλημάτων, και ζήτησε την ανανέωση της εμπιστοσύνης της Γ.Σ. προς αυτήν και τη συμπλήρωσή της με νέα μέλη. Η Επιτροπή προτείνει προς τη Γ.Σ. συγκεκριμένους υποψήφιους για την εκλογή του νέου Δ.Σ. του Συνδέσμου τους εξής συναδέλφους: Σωτηρόπουλο Χαράλαμπο, Γεωργακοπούλου Κατίνα, Γεσαφίδη Γιάννη, Κώττη Παναγιώτη, Κοταρίδη Ηλία, Λιάτη Κων/νο, Μαυρομάτη Λάμπρο, Μπούτσικο Μελέτη, Παπαγεωργίου Ανδρέα γιατί πιστεύει πως οι νέοι συνταξιούχοι θα μεταφέρουν στο νέο Δ.Σ. το αγωνιστικό πνεύμα της Επιτροπής Αγώνα.

Στη συνέχεια μίλησαν οι συνάδελφοι κ.κ. Λιάτης, Φράσαρης και Παπαγεωργίου. Μετά η Γ.Σ. εξέλεξε Εφορευτική Επιτροπή με Πρόεδρο το συν. Γιώργο Γραμματικάκη και μέλη τους Έλλη Βαγιωνή και Μιλτ. Βαρνάβα και άρχισε η ψηφοφορία.

Ψήφισαν 100 συνάδελφοι και εκλέχθηκαν κατά σειρά επιτυχίας:

Α. Τακτικά μέλη:

- 1) Γεωργακοπούλου Κατίνα
- 2) Κώττης Παναγιώτης
- 3) Λιάτης Κων/νος

- 4) Παπαγεωργίου Ανδρέας
- 5) Μαυρομάτης Λάμπρος
- 6) Σωτηρόπουλος Χαράλαμπος
- 7) Γεσαφίδης Γιάννης

Β. Αναπληρωματικά μέλη:
 Σαργεντής Ανδρέας
 Σπένες Ιωάννης

και Εξελεγκτική Επιτροπή
 Αδάμ Δημήτριος
 Προκοπίου Αλέξανδρος

Οι 7 πρώτοι επιτυχόντες απετέλεσαν το νέο Δ.Σ. του Συνδέσμου το οποίο σύμφωνα με το καταστατικό συνήλθε στην πρώτη του συνεδρίαση την 12.6.85 και εξέλεξε μετά από πρόταση του συν. Λ. Μαυρομάτη πανηφεί τους πιο κάτω:

Πρόεδρος: Σωτηρόπουλος Χαράλαμπος

Αντιπρόεδρος: Γεωργακοπούλου Κατίνα
Γεν. Γραμματέας: Κώττης Παναγιώτης
Ταμίας: Λιάτης Κων/νος
Αναπληρωτής Γεν. Γραμματέας: Μαυρομάτης Λάμπρος
Μέλη: Παπαγεωργίου Ανδρέας
Γεσαφίδης Γιάννης

Το νέο Δ.Σ. θα συνεδριάζει σύμφωνα με το καταστατικό μια φορά το μήνα και κάθε πρώτη Πέμπτη του μήνα.

Η νέα Επιτροπή Αγώνα των Συνταξιούχων Χημικών (Ε.Α.Σ.Χ.) αποτελείται από τους εξής συναδέλφους: Βαγιωνή Έλλη, Βαλιούλης Δημήτριος, Γραμματικάκης Γεώργιος, Κωταρίδης Ηλίας, Μπούτσιος Μελέτης και από το Δ.Σ. του Συνδέσμου ο συν. Μαυρομάτης Λάμπρος.

Το νέο Δ.Σ. θα ενημερώνει για τις ενέργειές του και τις αποφάσεις του τους συναδέλφους συνταξιούχους τακτικότερα από τα Χημικά Χρονικά.

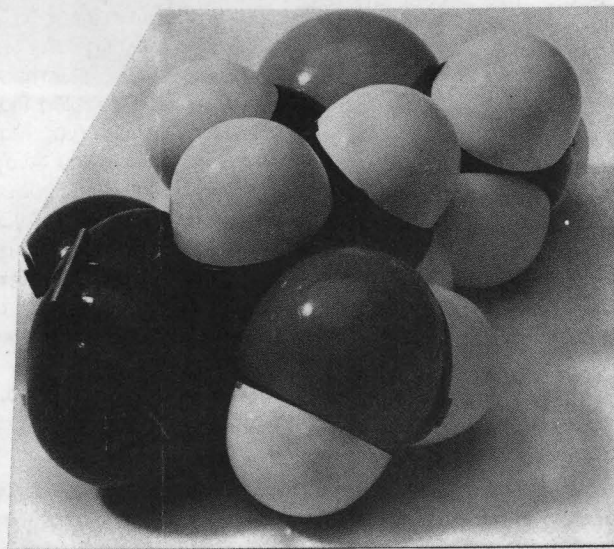
Δημοκρατική Συνεργασία

Οι τελευταίες εκλογές στην ΕΕΧ για την ανάδειξη του Δ.Σ. και των άλλων οργάνων διενεργήθηκαν για πρώτη φορά με το σύστημα της απλής αναλογικής. Το σύστημα αυτό έκανε ευκολότερη τη χωριστή κάθοδο όλων των παρατάξεων και έδωσε τη δυνατότητα σε κάθε μία από αυτές να παρουσιάσει ολοκληρωμένα το πρόγραμμά της καθώς και τις θέσεις που τη διαφοροποιούν από τις άλλες.

Η ΔΕΚ θεωρεί σαν ιδιαίτερα θετικό το γεγονός ότι **1 στους 4 χημικούς εγκρίνει το πρόγραμμά της που αποτελεί τη διεξοδο για την αντιμετώπιση των προβλημάτων του κλάδου.** Όμως τα προβλήματα αυτά είναι πολλά, δύσκολα και συνεχώς οξύνονται. Το νέο Δ.Σ. έχει να επιτελέσει ένα πολύ δύσκολο έργο και στην προσπάθεια αυτή πρέπει να βοηθήσει όλος ο κλάδος. Η ΔΕΚ, υπέρμαχος ανέκαθεν της συνεργασίας των δημοκρατικών παρατά-

ξεων, εκτίμησε ότι τα προγράμματά τους επέτρεπαν τη συνεργασία στη βάση ενός κοινού προγράμματος. Έτσι ανέλαβε την πρωτοβουλία για τη συνεργασία με τις άλλες δημοκρατικές παρατάξεις πρώτα και κύρια με την ΠΑΣΚ. Παρ' όλες τις δυσκολίες που υπήρξαν η προσπάθεια αυτή καρποφόρησε και οδήγησε στη διατύπωση ενός κοινού προγράμματος δράσης του Δ.Σ. αποδεκτού από τις δημοκρατικές παρατάξεις, έκφραση δε αυτής της συνεργασίας αποτελεί και η συγκρότηση ενωτικού προεδρείου προερχόμενου από αυτές. Η ΔΕΚ εκτιμά τη συνεργασία αυτή σαν **θετικό στοιχείο** στη ζωή της ΕΕΧ και πιστεύει ότι αποτελεί την αναγκαία προϋπόθεση για την αντιμετώπιση των προβλημάτων του κλάδου.

Δημοκρατική Ενωτική Κίνηση Χημικών



Συνέδρια - Συμπόσια - Σεμινάρια

Η Ελληνική Εταιρεία Πολυμερών οργανώνει επιστημονικό διήμερο με αντικείμενο την ανασκόπηση της σημερινής κατάστασης των Πολυμερών από την άποψη της έρευνας και των τεχνολογικών εφαρμογών στον κόσμο και στην Ελλάδα ειδικότερα:

Ομιλητές θα είναι μέλη της Εταιρείας, ειδικοί στις αντίστοιχες περιοχές.

Η έναρξη της εκδήλωσης αυτής θα γίνει στις 20.9.85, ώρα 9 π.μ. στο αμφιθέατρο του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών.

Η συμμετοχή είναι ελεύθερη για κάθε ενδιαφερόμενο. Μέλη της ΕΛ.Ε.Π. μπορούν να γίνουν σύμφωνα με το Κατάστατικό του Σωματείου όσοι ασχολούνται με τα Πολυμερή.

Πληροφορίες: Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Γραφείο Διεθνών & Δημοσίων Σχέσεων, Βασ. Κων/νου 48, Αθήνα 116-35, τηλ. 72.22.803.

Η Ελληνική Εδαφολογική Εταιρεία σε συνεργασία με το Διεθνές Ινστιτούτο Καλίου (INTERNATIONAL POTASH INSTITUTE), διοργανώνει επιστημονική συνάντηση με τίτλο: «ΣΥΜΠΟΣΙΟ ΚΑΛΙΟΥ» υπό την αιγίδα του Υπουργείου Γεωργίας. Το συμπόσιο θα γίνει στην Αθήνα στις 13-14 Μαρτίου 1986. Πληροφορίες στη διεύθυνση: Πρόδρομο Χ. Κουκουλάκη, Ινστιτούτο Εδαφολογίας 541 10 Θεσ/νίκη.

Η Δίμηνη Επιθεώρηση Εκπαιδευτικών Θεμάτων «ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ» οργανώνει το 4ο Συνέδριό της με θέμα: ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ & ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

Θεωρητικά πλαίσια - Διαπιστώσεις - Διευκρινήσεις - Προοπτικές - Προτάσεις. Το συνέδριο θα γίνει στην Αθήνα το 3ο δεκαήμερο του Νοέμβρη 1985.

Πληροφορίες: Περιοδικό ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ή στα τηλέφωνα: 88.23.762 και 82.24.635.

Τ.Θ. 25085

100 26 ΑΘΗΝΑ

Νέα από τον ΕΛΟΤ

Χορήγηση εκθέσεων δοκιμών ηλιακών συλλεκτών

Ο Ελληνικός Οργανισμός Τυποποίησης (ΕΛΟΤ) στην προσπάθεια βελτίωσης της ποιότητας κατασκευής και ανάπτυξης της τεχνολογίας των ηλιακών συλλεκτών χορηγεί εκθέσεις δοκιμών, όπου προσδιορίζεται ο στιγμιαίος βαθμός απόδοσής τους.

Η προσπάθεια αυτή είναι αποτέλεσμα της συνεργασίας του ΕΛΟΤ με το Υπουργείο Έρευνας και Τεχνολογίας, το ΚΠΕ Δημόκριτος, το Τεχνικό Επιμελητήριο της Ελλάδας (ΤΕΕ) και την Ένωση Βιομηχανιών Ηλιακής Ενέργειας (ΕΒΗΕ). Οι φορείς αυτοί αποτελούν και την Επιτροπή Κρίσης Αποτελεσμάτων Δοκιμών Ηλιακών Συλλεκτών (ΕΚΑΔΗΣ).

Οι εργαστηριακές δοκιμές για τον προσδιορισμό της καμπύλης του βαθμού απόδοσης γίνονται στα εργαστήρια του ΚΠΕ Δημόκριτος με βάση τα πρότυπα ΕΛΟΤ 388.1 και ΕΛΟΤ 388.2.

Οι ενδιαφερόμενοι μπορούν να απευθύνονται στον Ελληνικό Οργανισμό Τυποποίησης (ΕΛΟΤ), Δ/ση Πιστοποίησης, Διδότου, 15, 106 80 Αθήνα τηλ. 36.09.947 και 36.09.517, Τέλεξ 219621.



31	75.000	2.240	2.940	2.000	2.220	25.142	3.208	3.396	6.612	9.210
32	77.500	2.320	3.190	2.100	2.470	21.000	3.287	3.267	6.554	8.717
33	79.000	2.100	3.100	2.000	2.020	23.191	3.333	3.376	6.755	8.773

Ανακοινώσεις

Την Κυριακή 13 Οκτώβρη 1985, στις 11 το πρωί θα γίνουν τα αποκαλυπτήρια της προτομής του αείμνηστου Καθηγητή της Χημείας Τρύφωνα Καραντάση, στη γενέτειρά του, στο Λεβίδι Αρκαδίας.

Για όσους επιθυμούν να μεταβούν και παρευρεθούν στην τελετή: πληροφορίες στη Γραμματεία της Ένωσης Ελλήνων Χημικών Τηλ. 36.21.524 και 36.32.151.

Ύστερα από σχετικό έγγραφο του Υπουργείου Εργασίας, σας γνωρίζουμε για ενημέρωσή σας ότι, στα πλαίσια του Προγράμματος Τεχνικής Βοήθειας από τον ΟΗΕ, η Ελληνική Κυβέρνηση, σε συνεργασία με το Διεθνές Γραφείο Εργασίας, διοργανώνει σεμινάριο επιμόρφωσης για την κατάρτιση τεχνικών, που απασχολούνται ή πρόκειται να απασχοληθούν στη βιομηχανία και άλλες επιχειρήσεις σε θέματα «Υγιεινής και Ασφάλειας της Εργασίας», χωρίς καμία οικονομική τους επιβάρυνση.

Το Πρόγραμμα θα αρχίσει την 1η Οκτωβρίου 1985 και θα διαρκέσει δύομιση μήνες, θα περιλαμβάνει δε θεωρητική εκπαίδευση και πρακτική εξάσκηση, στα παραπάνω θέματα.

Το σεμινάριο αυτό είναι η απαρχή μιας σειράς ομοίων σεμιναρίων που έχει σκοπό την επιμόρφωση «Τεχνικών Ασφάλειας» θεσμού που πρόκειται να καθιερωθεί, σύντομα με νόμο και στην Ελλάδα.

Οι αιτήσεις συμμετοχής με σύντομο βιογραφικό σημείωμα πρέπει να υποβληθούν στο Υπουργείο Εργασίας, Διεύθυνση Οργάνωσης και Εκπαίδευσης, Πειραιώς 40 (αρμόδια κα Άσπα Αλατζατζή τηλ. 52.32.450) το αργότερο μέχρι 10.9.1985.

Η Ένωση Ελλήνων Χημικών οργανώνει σεμινάριο με θέμα τα «Πλαστικά στη Συσκευασία». Το σεμινάριο απευθύνεται σε όσους ασχολούνται με την παραγωγή, την αξιολόγηση, την προμήθεια, τον έλεγχο ποιότητας και τη βιομηχανική χρήση υλικών συσκευασίας.

Εισηγητής του Σεμιναρίου είναι ο χημικός Αλέξης Στασινόπουλος πτυχιούχος του Π.Α. και διδάκτορας του University of Florida. Το σεμινάριο θα πραγματοποιηθεί στην αίθουσα διαλέξεων της Ε.Ε.Χ., Κάνιγγος 27 στις 23, 24, 30 και 31 Οκτωβρίου 1985, ώρες 19.00 - 22.00.

Για περισσότερες πληροφορίες μπορείτε να απευθύνεστε στα γραφεία της Ε.Ε.Χ. τηλ. 36.21.524.

Συνάδελφοι,

Σύμφωνα με το Ν. 1473/84 (ΦΕΚ 127 ΤΒ/7.9.84 άρθρο 8 παρ. Στ.) η συνδρομή στην ΕΕΧ υπολογίζεται στις δαπάνες και εκπίπτει, από το φορολογητέο εισόδημα.

Για το λόγο αυτό φροντίστε έγκαιρα να καταβάλετε τις συνδρομές σας.

Το Δ.Σ. της ΕΕΧ

Συνάδελφοι,

Μην ξεχνάτε να ενημερώνετε τη γραμματεία της ΕΕΧ για την αλλαγή των στοιχείων σας (δ/νση οικίας, εργασίας τηλ. κ.λπ.).

Είναι απαραίτητο να υπάρχει ενημερωμένο μητρώο των μελών. Στείλτε τις σχετικές πληροφορίες (τηλεφωνικά ή εγγράφως) στη γραμματεία της ΕΕΧ.

Το Δ.Σ. της ΕΕΧ

ΕΓΚΥΚΛΙΟΣ

Προς όλους τους εργοδότες που απασχολούν Χημικούς ή Χημικούς Μηχανικούς και προς τους ελεύθερους επαγγελματίες Χημικούς και Χημικούς Μηχανικούς.

ΘΕΜΑ: Αναπροσαρμογή των ασφαλιστικών εισφορών με βάση τους μισθούς που προβλέπονται από τη νέα συλλογική σύμβαση περί αμοιβής εργασίας επιστημόνων Χημικών και επιβολή κυρώσεων σε περίπτωση καθυστέρησης της καταβολής των.

Έχομε την τιμή να σας γνωρίσουμε ότι υπεγράφη και ισχύει κατά νόμο νέα συλλογική σύμβαση περί αμοιβής εργασίας επιστημόνων Χημικών απασχολουμένων με σχέση ιδιωτικού δικαίου.

Η σύμβαση αυτή κατατέθηκε στο Ειρηνοδικείο Αθηνών, έγινε η σχετική έκθεση καταθέσεως που έλαβε αριθμό πρωτοκόλλου 73/1985 και, όπως γίνεται δι' αυτής δεκτό από τα συμβαλλόμενα μέρη, ισχύει αναδρομικά από 1ης Ιανουαρίου 1985.

Σύμφωνα με τις διατάξεις του επέχοντος ισχύ νόμου Καταστατικού του Ταμείου, οι προβλεπόμενοι από την εκάστοτε ισχύουσα συλλογική σύμβαση βασικοί μισθοί των Χημικών ανάλογα με τα έτη προϋπηρεσίας αυτών στο επάγγελμα του Χημικού νοούνται και ως αποδοχές επί των οποίων υπολογίζονται οι υπέρ του Ταμείου υποχρεωτικές ασφαλιστικές εισφορές εργοδότη και ασφαλισμένου.

Στη συνέχεια παραθέτουμε πίνακα μισθών και εισφορών όπως διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τη νέα συλλογική σύμβαση και παρακαλούνται οι κ.κ. εργοδότες που απασχολούν Χημικούς και Χημικούς Μηχανικούς και οι κ.κ. ελεύθεροι επαγγελματίες Χημικοί Μηχανικοί να παρακρατούν και ν' αποδίδουν στο εξής τις ασφαλιστικές εισφορές σύμφωνα με τον πίνακα τούτο και να καταβάλουν τις διαφορές που προκύπτουν αναδρομικά από 1/1/1985.

ΠΡΟΫΠΗΡΕΣΙΑ	ΑΠΟ 1-1-85 ΕΩΣ 30-4-85					ΑΠΟ 1-5-85 ΕΩΣ 31-8-85 ΑΤΑ 6,6%				
	ΜΙΣΘΟΙ	ΙΔΙΩΤ. ΥΠΑΛΛΗΛΟΙ			ΕΛΕΥΘ.	ΜΙΣΘΟΙ	ΙΔΙΩΤ. ΥΠΑΛΛΗΛΟΙ			ΕΛΕΥΘ.
		ΕΙΣΦΟΡΑ ΕΡΓΟΔ. 4%	ΕΙΣΦΟΡΑ ΑΣΦΑΛΙΣΜ. 4%	ΣΥΝΟΛΟ 8%	ΕΡΑΓ. ΤΙΣΕΙΣ ΕΙΣΦΟΡΑ 7%		ΕΙΣΦΟΡΑ ΕΡΓΟΔ. 4%	ΕΙΣΦΟΡΑ ΑΣΦΑΛΙΣΜ. 4%	ΣΥΝΟΛΟ 8%	ΕΡΑΓ. ΤΙΣΕΙΣ ΕΙΣΦΟΡΑ 7%
Κατά την πρόσληψη	50.000	2.000	2.000	4.000	3.500	53.300	2.132	2.132	4.264	3.731
Μετά την συμπλήρωση 1 έτους	52.400	2.096	2.096	4.192	3.668	55.779	2.231	2.231	4.462	3.905
» » » 3 ετών	54.800	2.192	2.192	4.384	3.836	58.258	2.330	2.330	4.660	4.078
» » » 5 »	57.000	2.280	2.280	4.560	3.990	60.531	2.421	2.421	4.842	4.237
» » » 7 »	58.500	2.340	2.340	4.680	4.095	62.080	2.483	2.483	4.966	4.346
» » » 9 »	60.000	2.400	2.400	4.800	4.200	63.630	2.545	2.545	5.090	4.454
» » » 11 »	61.500	2.460	2.460	4.920	4.305	65.180	2.607	2.607	5.214	4.563
» » » 13 »	62.900	2.516	2.516	5.032	4.403	66.626	2.665	2.665	5.330	4.664
» » » 15 »	64.300	2.572	2.572	5.144	4.501	68.072	2.723	2.723	5.446	4.765
» » » 17 »	65.800	2.632	2.632	5.264	4.606	69.621	2.785	2.785	5.570	4.873
» » » 19 »	67.200	2.688	2.688	5.376	4.704	71.068	2.843	2.843	5.686	4.975
» » » 21 »	68.600	2.744	2.744	5.488	4.802	72.514	2.901	2.901	5.802	5.076
» » » 23 »	70.100	2.804	2.804	5.603	4.907	74.063	2.963	2.963	5.926	5.184
» » » 25 »	71.500	2.860	2.860	5.720	5.005	75.510	3.020	3.020	6.040	5.286
» » » 27 »	73.000	2.920	2.920	5.840	5.110	77.059	3.082	3.082	6.164	5.394
» » » 29 »	74.500	2.980	2.980	5.960	5.215	78.609	3.144	3.144	6.288	5.503
» » » 31 »	76.000	3.040	3.040	6.080	5.320	80.142	3.206	3.206	6.412	5.610
» » » 33 »	77.500	3.100	3.100	6.200	5.425	81.666	3.267	3.267	6.534	5.717
» » » 35 »	79.000	3.160	3.160	6.320	5.530	83.191	3.328	3.328	6.656	5.823

Σας γνωρίζουμε επίσης ότι: α) Οι ανωτέρω βασικοί μισθοί οι οποίοι ισχύουν από 1.5.85 θα αυξηθούν την 1.9.85 κατά το ποσοστό μεταβολής του Δείκτη Τιμών καταναλωτή του προηγούμενου τετραμήνου (Α.Τ.Α.) όπως θα καθορισθεί από τη σχετική κοινή απόφαση του Υπουργού Εθνικής Οικονομίας και Οικονομικών συνεπώς οι κρατήσεις θα γίνονται στους νέους αυτούς βασικούς μισθούς.

β) Οι ασφαλιστικές εισφορές πρέπει να καταβάλλονται το αργότερο μέχρι το τέλος του επομένου μήνα από την υποχρέωση της καταβολής των προς αποφυγή των προβλεπομένων κυρώσεων του άρθρου 10 του Καταστατικού του Ταμείου (δηλ. 10% για κάθε τρίμηνο καθυστέρησης και μέχρι 50% ΦΕΚ 606 Β' τεύχος 3.9.84) και

γ) Εισφορές καταβάλλονται και επί των δώρων Πάσχα και Χριστουγέννων καθώς και επί του επιδόματος αδειας των μισθωτών, γιατί και αυτά αποτελούν κατά το νόμο αποδοχές - όπως προβλέπει το άρθρο 9 του Καταστατικού του Ταμείου.

Με τιμή
Η Διευθύντρια
ΩΜΑΗ ΜΑΖΝΩΚΗ

Ο Σύνδεσμος Ελληνίδων Επιστημόνων μας έστειλε το παρακάτω ψήφισμα:

Οι γυναικείες οργανώσεις Ένωση Γυναικών Ελλάδας, Ένωση Ελληνίδων Νομικών, Κίνηση Δημοκρατικών Γυναικών, Ομοσπονδία Γυναικών Ελλάδας, Προοδευτική Ένωση Μητέρων Ελλάδας, Σύνδεσμος Ελληνίδων Επιστημόνων, Πανελλήνια Ένωση Οικογένεια και Νοικοκυρά, Σύλλογος Ελληνίδας Νοικοκυράς, εκφράζοντας τις απόψεις της πλειοψηφίας των γυναικών του τόπου μας για την αντιμετώπιση των προβλημάτων του Οικογενειακού Προγραμματισμού και των αμβλώσεων, και στοχεύοντας στην υγεία της γυναίκας και του παιδιού καθώς και στη βοήθεια των ζευγαριών.

I. ΖΗΤΟΥΜΕ από τα κόμματα να δεσμευτούν από τώρα ότι στη νέα βουλευτική περίοδο, μετά τις εκλογές του Ιούνη 1985, θα ενεργήσουν δραστήρια ώστε:

1. Άμεσα να κατατεθεί και συζητηθεί στη Βουλή νομοσχέδιο που θα αποποινικοποιήσει τις αμβλώσεις και θα προβλέπει την κάλυψη των εξόδων τους - σαν ιατρικών πράξεων - από τα ασφαλιστικά ταμεία. Επίσης να καλύπτονται από τα ασφαλιστικά ταμεία τα χορηγούμενα αντισυλληπτικά μέσα.
2. Να γίνει πλατιά και υπεύθυνη ενημέρωση για την εφαρμογή των μέσων αντισύλληψης, ώστε η άμβλωση να μην θεωρείται αντισυλληπτικό μέσο.
3. Να εισαχθεί η σεξουαλική διαπαιδαγώγηση μέσα στο εκπαιδευτικό πρόγραμμα.
4. Να περάσει σχετική συστηματική πληροφόρηση από τα μέσα μαζικής ενημέρωσης και τους αρμόδιους κρατικούς φορείς.
5. Να ιδρυθούν νέα κέντρα οικογενειακού προγραμματισμού σ' όλη την Ελλάδα που μέσα στο έργο τους θα είναι και η υλοποίηση των παραπάνω ζητημάτων.

II. ΖΗΤΟΥΜΕ από τη διεύθυνσή της ραδιοτηλεόρασης ν' ανοίξει τις πόρτες της στη προβολή των παραπάνω αιτημάτων του δημοκρατικού γυναικείου κινήματος, και να καταρτίσει επιστημονικά τεκμηριωμένο πρόγραμμα για τη σωστή πληροφόρηση των γυναικών πάνω σε ζητήματα του Οικογενειακού Προγραμματισμού.

III. ΖΗΤΟΥΜΕ από τον τύπο να προβάλλει πιο έντονα τις απόψεις του δημοκρατικού γυναικείου κινήματος για τα παραπάνω ζητήματα.

Ενημερωτικό σημείωμα για τους συνταξιούχους

Η σύνταξη του Ιουλίου περιλαμβάνει εκτός από τη σύνταξη αυτού του μήνα και τα αναδρομικά από 1.5.84 μέχρι 30.11.84 συν το επίδομα αδειας, δηλαδή 7,5 φορές (μήνες) τη διαφορά νέας και παλαιάς σύνταξης (ως προς τη συλλογική σύμβαση 1984). Από το άθροισμα αυτό αφαιρείται η σύνταξη (παλαιά) που μας δόθηκε έναντι αυξήσεως τον Αύγουστο 1984.

Συνάδελφοι,

Μην αμελείτε την καταβολή της συνδρομής σας. Είναι καταστατική υποχρέωση και η μόνη ουσιαστική υποστήριξη για τα οικονομικά της ΕΕΧ.

Πληροφορίες για τις οφειλόμενες συνδρομές σας από τη γραμματεία, της ΕΕΧ τηλ. 36.21.524.

Το Δ.Σ. της ΕΕΧ



Επιμέλεια Σωτ. Καρβούνη

● **ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΟΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ!** Χρωστική που φθορίζει 10-20 φορές περισσότερο από τις πιο πολλές άλλες φθορίζουσες ουσίες θα χρησιμοποιείται τώρα απ' τους γιατρούς και τους άλλους επιστήμονες στις ιατρικές διαγνώσεις και την έρευνα...

Βασίζεται στις φυκοδιλιποπρωτεΐνες που παράγονται από φύκια και όπου χρησιμοποιούνται στη φωτοσύνθεση. Η χρωστική καλύπτεται τώρα από το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας 4.520.110 των ΗΠΑ και το οποίο ανήκει στο Πανεπιστήμιο του Stanford. Το πανεπιστήμιο παραχώρησε άδεια εκμεταλλεύσεως στην εταιρεία Applied Biosystems που θα παράγει τη χρωστική. Η νέα χρωστική μπορεί να υποκαθιστά πολλές ραδιενεργές ουσίες που χρησιμοποιούνται τώρα ευρύτατα για την πιστοποίηση ειδικών κυττάρων και πρωτεϊνών και θα είναι ασφαλέστερη.

(Inside R & D June 19, 1985)

● **... ΚΙ' ΕΝΑΣ ΕΧΘΡΟΣ ΤΗΣ ΟΔΟΝΤΟ-ΒΟΥΡΤΣΑΣ!** Ερευνητές του Πανεπιστημίου του Tel Aviv παρουσίασαν ένα νέο υγρό καθαρισμού του στόματος με πολλές υποσχέσεις. Πρόκειται για μια σύνθεση ελαίου - νερού που βασίζεται στην ιδέα ότι τα περισσότερα βακτηρίδια του στόματος κολλούν στα ελαιώδη σταγονίδια που έτσι, απομακρύνουν τους επιβλαβείς αυτούς κατοίκους της στοματικής κοιλότητας. Ένα πρόσθετο πλεονέκτημα του διφασικού αυτού υγρού είναι ότι μικρά ποσά αιθερίων ελαίων που παραμένουν στο στόμα μετά την έκπλυση, συνεχίζουν να δείχνουν αντιβακτηριακή δραστηριότητα.

(Inside R & D June 19, 1985)

● **ΕΛΠΙΔΕΣ ΑΠ' ΤΟΝ AMAZONIO.** Μελέτες που έγιναν πάνω στην αντικαρκινική ουσία Amakon που παράγεται από ρίζες και κορμούς φυτών του Αμαζονίου δεν έδειξαν σε ποντίκια, σημάδια τοξικότητας. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με άλλα πειράματα που διεξήχθησαν παλαιότερα. Το Amakon έχει αποδειχθεί ότι παρεμποδίζει ή προλαβαίνει την ανάπτυξη διαφόρων καρκινικών τύπων τόσο πριν όσο και μετά τη θεραπεία. Το επόμενο βήμα είναι, πειράματα σε ανθρώπους. Ήδη υπογράφονται συμβόλαια μεταξύ της Olivier and International Biogenic και διαφόρων νοσοκομειακών ομάδων.

(Λεπτομέρειες απ' τον κ. Jan Olivier 555 Northeast 15th, Plaza Venezia, Penthouse D, Miami, Fl 33132, USA)

● **ΛΕΣΧΗ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ.** Με τη βοήθεια του Βρετανικού Συμβουλίου Επιστημών και Έρευνας σχηματίστηκε «Λέσχη» 2 εκατ. στερλινών που θα πραγματοποιήσεις έρευνες στη μηχανική των πρωτεϊνών. Στα μέλη της λέσχης περιλαμβάνονται η Celltech, η Glaxo, η ICI και η RTZ chemicals / J and Esturge.

Η λέσχη θα συνεργαστεί με πανεπιστήμια και πολυτεχνεία της Βρετανίας και τα αποτελέσματα, ενώ θα ανήκουν στη Βρετανική Ομάδα Τεχνολογίας, η εκμετάλλευσή τους θα γίνει για συγκεκριμένη χρονική περίοδο, από τις εταιρείες που μετέχουν στη «λέσχη». Οι περιοχές - στόχοι είναι φάρμακα, ορμόνες, βιομηχανικά ένζυμα. Τα πρώτα 1,3 εκατ. στερλίνες διατέθηκαν ήδη στα πανεπιστήμια του Λονδίνου, Μπρίστολ, Ληντς, Σέφιλντ και Γιόρκ.

(Petrochemical News 24 June 1985 και Manufacturing Chemist July 1985)

● **Η ΑΥΣΤΡΙΑ ΣΧΕΔΙΑΖΕΙ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ PP.** Η Petrochemie Danubia GmbH, θυγατρική της OeMV της Αυστρίας υπέγραψε συμβόλαιο με τη Himont Inc για αγορά τεχνολογίας ύψους 650-700 εκατ. σελλινιών που αφορά εργοστάσιο πολυπροπυλενίου με δυναμικότητα 80000 T/E. Πάνω απ' το 10% της παραγωγής θα εξάγεται κυρίως στη Δ. Ευρώπη! Ο Dr J. Kratzer που είναι υπεύθυνος του προγράμματος δήλωσε ότι «θα προξενηθούν κάποια βραχυπρόθεσμα προβλήματα απ' τον ανταγωνισμό της Μέσης Ανατολής, αλλά μετά απ' αυτό η παραγωγή θα απορροφηθεί».

(Petrochemical News, 24 June 1985)

● **ΑΡΩΜΑ — «ΔΗΛΗΤΗΡΙΟ».** Η εταιρεία Christian Dior πρόκειται να θέσει σε κυκλοφορία το Σεπτέμβριο ένα νέο άρωμα με το... ενδιαφέρον όνομα «POISON». Μετά το orpium του YSL, το poison. Αυτά!

(Manufacturing Chemist, July 1985)

● **... ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΡΚΙΝΟ.** Η Bristol Meyers ζήτησε να πάρει άδεια κυκλοφορίας στη Βρετανία για το νέο της φάρμακο Paraplatin (carboplatin) που είναι το νέο ανάλογο του δικού της επίσης cisplatin. Το νέο φάρμακο βασίζεται όπως και το cisplatin, στο λευκόχρυσο και λέγεται ότι έχει την ίδια αποτελεσματικότητα αλλά λιγότερες παρενέργειες.

(Manufacturing Chemist, July 1985)

● **ΠΙΟ ΑΞΙΟΠΙΣΤΟ ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟ ΚΙΤ ΕΓΓΥΜΟΣΥΝΗΣ.** Ένα διαγνωστικό kit για την εγγυμοσύνη, με την ονομασία Clearblue, δημιούργησε η εταιρεία Unilever. Το νέο kit βασίζεται σε μονοκλωνικά αντισώματα και καθώς ισχυρίζονται οι δημιουργοί του μπορεί να είναι αξιόπιστο κατά 99%. Λεπτομέρειες κλπ. στην εταιρεία.

(Manufacturing Chemist, July 1985)

● **ΑΛΛΑ... ΚΑΙ TEST ΓΟΝΙΜΟΤΗΤΑΣ! Η**

Boots και η Celltech τώρα προηγήθηκαν! Αυτές δεν ασχολούνται με το τι γίνεται μετά. Πάλι με τη βοήθεια των μονοκλωνικών αντισωμάτων, ανέπτυξαν ένα «τεστ» που θα χρησιμοποιηθεί για να βοηθηθούν τα ζευγάρια που έχουν προβλήματα σύλληψης και βέβαια καθώς ελπίζεται, ως μέθοδος αντισύλληψης. Η εταιρεία αντισυλληπτικών LRC ενδιαφέρθηκε ήδη για το προϊόν και χρηματοδοτεί την έρευνα. Απλώς οι Boots και Celltech διετήρησαν αποκλειστικά δικαιώματα μόνο για.. την Κίνα! Η αγορά υπολογίζεται γύρω στα 300 εκατ. στερλίνες όταν το τεστ θα χρησιμοποιείται μόνο για τον εντοπισμό της καλύτερης μέρας για σύλληψη, αλλά θα είναι πολλαπλάσια όταν χρησιμοποιηθεί για αντισύλληψη!

(Manufacturing Chemist, July 1985)

● **ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΓΙΑ ΚΑΛΥΤΕΡΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΣΕ ΟΚΤΑΝΙΑ.** Νέος καταλύτης της εταιρείας Katalistiks, βασιζόμενος σε νέα τεχνολογία ζεολιθών φαίνεται ότι θα δίνει 16% μεγαλύτερη απόδοση σε οκτάνια από τους παραδοσιακούς καταλύτες της ίδιας εταιρείας. Βελτιώνεται έτσι η απόδοση της βενζίνης και βέβαια μειώνεται η ανάγκη για μόλυβδο. Θα εμφανισθεί στο εμπόριο του είδους πριν απ' τον Ιανουάριο του 1986.

(Manufacturing Chemist, July 1985)

● **ΜΑΘΗΜΑΤΑ MARKETING ΥΠΟΠΡΟ-Ι-ΟΝΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ.** Το Κολλέγιο Πετρελαϊκών Σπουδών της Οξφόρδης δίνει μαθήματα στο τέλος Ιουλίου για υποπροϊόντα (μη καύσιμα) πετρελαίου. Στα υποπροϊόντα περιλαμβάνονται πρώτες ύλες για αιθάλη, πετρελαϊκό κωκ, κηριά, βιομηχανικά λάδια, διαλύτες και παραφινέλαια. Λεπτομέρειες απ' το Κολλέγιο.

(Sun Alliance House, New Inn, Hall str. Oxford OX 1 2QD, England)

● **ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΕΟΚ ΓΙΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ.** Φαίνεται πως πάμε ολοταχώς για... αλκοολικά αυτοκίνητα. Καθώς στην αρχή του 1988 θα υπάρχει έλεγχος του μολύβδου στις βενζίνες, η ΕΟΚ εντείνει τις έρευνες για την ανάπτυξη της πιο αποδοτικής πορείας παραγωγής αιθανόλης από βιομάζα. Η κοινότητα διαθέτει γι' αυτές τις έρευνες περί τα 20 εκατ. ΕΛΜ για τα επόμενα τέσσερα χρόνια και σκοπεύει στην παραγωγή βενζινόλης (gasohol) από γεωργικά κατάλοιπα. Υπολογίστηκε ότι απ' αυτά τα κατάλοιπα μπορούν να παραχθούν 32 εκατ. τόννοι αιθανόλης. Παράλληλα οι έρευνες θα επεκταθούν σε ένζυμα πρωτεΐνες και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές.

(Biotechnology, June 1985)

● **ΥΠΟΣΧΕΣΕΙΣ ΑΠ' ΤΑ ΦΥΤΑ.** Οι κυριότεροι «μεγάλοι» της βιομηχανίας αρωμάτων ερευνούν τις δυνατότητες της γενετικής μηχανικής μέσα από συνεργασία και συμφωνίες με εταιρείες βιοτεχνολογίας. Η ελβετική Firmenich έκανε συμφωνία με τη DNA Plant technology προκειμένου η τελευταία να αναπτύξει φυτά που θα παράγουν αρώματα κατά... παραγγελία. Οι έρευνες θα συγκεντρωθούν σε ουσίες που κυκλοφορούν ήδη στην αγορά.

(Biotechnology, June 1985)

● **ΖΗΤΗΜΑ ΟΡΙΣΜΟΥ.** Σ' έναν κόσμο που θέλγεται απ' το «φυσικό», αυτό μπορεί να είναι δυναμικό κίνητρο και για τη βιομηχανία αρωμάτων. Η FDA των ΗΠΑ αναγνωρίζει σαν «φυσικά» μόνο τα προϊόντα που προέρχονται από ζωντανές πηγές. Έτσι προϊόντα ζυμώσεως και τροποποιημένες ενώσεις προερχόμενες από ζωντανούς οργανισμούς μπορούν να ονομάζονται «φυσικά». Σύμφωνα με τη FDA, δύο ενώσεις που έχουν εντελώς ίδια δομή δεν είναι εντελώς ίδια αν παράγονται με διαφορετικές μεθόδους. Οι Ευρωπαίοι, απ' την άλλη πλευρά, έχουν ξεχωριστή κατάταξη για τις «φυσικές» ουσίες, που επιτρέπει συνθετικές ενώσεις με ακριβώς ίδια δομή με τις φυσικές ομόλογές τους. Το πρόβλημα είναι αν θα μπου στην «λίστα» της FDA και αρώματα τροφίμων που θα προέρχονται από τη βιοτεχνολογία.

(Biotechnology, June 1985)

● **ΝΕΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΙΑ ΕΝΑ ΞΕΧΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ.** Σκληρυντής για υδρύαλο, δίνει τώρα καλύτερες ιδιότητες σε ανόργανα επικαλυπτικά που παράγονται από το γνωστό μας πυριτικό νάτριο. Πρόκειται για το τριπολυφωσφορικό αργίλιο και σύστημα με υδρύαλο που ανέπτυξε η Ιαπωνική εταιρεία Teikoku kako Co. Ltd. Πρόκειται για φθινό, άφλεκτο, σκληρό, εύκολο στη χρήση, ασφαλές, υδατικό και με ισχυρή πρόσφυση σε ανόργανα υποστρώματα, επικαλυπτικό.

(Polymers, Paint, Colour Journal, June 12, 1985)

● **ΝΕΟ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ ΓΙΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΤΖΑΜΙΑ.** Η εταιρεία GfO, μέλος του ομίλου της Degussa ανέπτυξε ένα νέο επικαλυπτικό για πλαστικά φύλλα από μεθακρυλικό πολυμεθύλιο (PMMA) και από PC. Το νέο υλικό αποτελείται από τρία πολυσιλοξάνια και φέρεται στο εμπόριο με την ονομασία Sicralan, προσδίδει δε ειδικές επιφανειακές ιδιότητες με αποτέλεσμα να μπορεί να εφαρμόζεται ευρύτατα.

(P, P, C Journal, June 12, 1985)

Τύχη και επιπτώσεις του Αμιάντου που εισέρχεται από το στόμα στους ζώντες οργανισμούς

Βάννα Πανδή - Αγαθοκλή*

Εκτός από τα επαγγελματικά εκτεθειμένα άτομα όπου υπάρχει σαφής αυξημένη επίπτωση καρκίνου του αναπνευστικού, γαστρεντερικού και άλλων εντοπίσεων, και ο λοιπός πληθυσμός μολύνεται από αμιάντο δια μέσου της αναπνευστικής, γαστρεντερικής ή παρεντερικής οδού.

Λέξεις κλειδιά: αμιάντος σε νερά, ποτά, τρόφιμα.

Εισαγωγή: Ο αμιάντος είναι σήμερα ένας ρύπος πανταχού παρών, ιδιαίτερα στις βιομηχανοποιημένες κοινωνίες. Οι βλάβες που προξενεί στο αναπνευστικό σύστημα των επαγγελματικά ασχολουμένων είναι γνωστές από την αρχαιότητα. Κατ' αρχάς παρατηρήθηκαν οι ινώσεις των πνευμόνων και κατόπιν συνδυασμός της αμιάντωσης με τους καρκίνους των πνευμόνων. Τα τελευταία 20 χρόνια προστέθηκαν εμπειρίες σύμφωνα με τις οποίες οι επαγγελματικά εκτεθειμένοι σε αμιάντο διατρέχουν αυξημένο κίνδυνο να πάθουν καρκίνο χωρίς να συνοδεύεται οπωσδήποτε και από αμιάντωση. Σαφή και αναντήρητα αποτελέσματα επιδημιολογικών ερευνών συνδέουν την επαγγελματική απασχόληση, με αυξημένη συχνότητα καρκίνου του πνεύμονα, του σπινιώτατου μεσοθηλιώματος, άλλων εντοπίσεων καθώς και του γαστρεντερικού συστήματος. Για τους τελευταίους γεννιάται η σκέψη ότι και το γαστρεντερικό σύστημα μπορεί να αποτελεί την είσοδο για τις ίνες του αμιάντου. Εάν είναι έτσι, μία πηγή μπορεί να είναι ίνες που κατ' αρχάς εισπνεύσθηκαν και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν, δια των κινήσεων των κροσσωτών επιθηλίων της τραχείας, στον οισοφάγο.

Ο μη επαγγελματικά εκτεθειμένος πληθυσμός υφίσταται χαμηλότερου επιπέδου ρύπανση από τον αέρα των πόλεων, τη φθορά των 3.000 αντικειμένων που περιέχουν αμιάντο (Πανδή 27,30) φαρμάκων, ποτών και πόσιμο νερό που καταναλίσκει.

Λόγω της τεκμηριωμένης καρκινογόνου δράσης του αμιάντου στον επαγγελματικό χώρο, αυξήθηκε με το χρόνο το ενδιαφέρον για γνώση, αν ο αμιάντος, μόνος ή σε συνεργασία με άλλα χημικά καρκινογόνα μπορεί να προκαλέσει καρκίνους του γαστρεντερικού, ή άλλων εντοπίσεων, και στον μη επαγγελματικά εκτεθειμένο πληθυσμό.

Η παρούσα μελέτη έχει σκοπό να ενημερώσει την ελληνική επιστημονική κοινότητα με μία όσο γίνεται σύντομη ανασκόπηση των μέχρι στιγμής γνώσεών μας σχετικά με την τύχη και τις επιπτώσεις ιών αμιάντου στον ανθρώπινο οργανισμό όταν εισέρχονται δι' άλλης οδού πλην της αναπνευστικής.

Ανίχνευση αμιάντου σε νερά και ποτά

Η ύπαρξη αμιάντου σε πόσιμο νερό μπορεί να οφείλεται: 1ο Σε φυσική προέλευση, δηλ. την αποσάθρωση γεωλογικών κοιτασμάτων που ξεπλένονται και καταλήγουν μέσα σε επιφανειακά νερά.

2ο Στην ύπαρξη αμιαντούχων πετρωμάτων στο εσωτερικό μιας πηγής που τροφοδοτεί υδραγωγείο.

3ο Στη μόλυνση με αμιάντο επιφανειακών νερών από παγωγικές διαδικασίες.

4ο Στην απελευθέρωση ιών αμιάντου από τους σωλήνες αμιαντοσιμέντου.

Όσον αφορά ποτά, φάρμακα και τρόφιμα μπορούν να περιέχουν ίνες, είτε από το νερό παρασκευής τους, είτε λόγω διήθησής τους από φίλτρα αμιάντου.

Από το 1968 οι Biles κ.ά. (5) εξέθεσαν μία νέα μέθοδο με την οποία ανίχνευαν ίνες χρυσότιλου στις μπίρες. Χρησιμοποίησαν ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και περίθλαση ηλεκτρονίων. Απέδωσαν την προέλευση των ιών στη διήθηση της μπίρας κατά την παραγωγή. Την ίδια διαπίστωση έκαναν και οι Nicholson κ.ά. (26) το 1972 όταν εξέτασαν φάρμακα ή διαλύματά τους που κυκλοφορούσαν στην αγορά. Αυτά εχρηγοούντο στις ΗΠΑ για ενδοφλέβια, ενδομυϊκή ή ενδοπαιριτοναϊκή θεραπεία. Βρήκαν ότι η ύπαρξη μετρήσιμων ποσοτήτων ιών αμιάντου σ' αυτά τα παρεντερικά φάρμακα ήταν πολύ κοινό περιστατικό και οφείλονταν στη διήθηση από φίλτρα αμιάντου κατά την παραγωγή τους. Οι Cunningham και Pontefract (10, 11, 12, 34) στον Καναδά πιστοποίησαν την ύπαρξη ιών αμιάντου σε πόσιμα και επιφανειακά νερά, μπίρες, κρασιά και αναψυκτικά διαφόρων χωρών. Ανέπτυξαν μέθοδο προσδιορισμού με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και μέτρησαν από 1,1 έως 12,2 εκατομ. /l. Το μήκος των ιών ήταν κατά περίπτωση διαφορετικό και εκυμαινέτο από <1 έως 15 μm. Το 1974 δημιουργήθηκε μεγάλη αναταραχή στην πόλη Duluth Minnesota όταν οι Cook κ.ά. (8) προσδιόρισαν, με περίθλαση ακτίνων X και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, σημαντικό αριθμό ιών αμιφιολιπικού αμ. στο πόσιμο νερό. Η πόλη υδρεύεται από την Lake Superior. Στη συνέχεια αποκαλύφθηκε ότι η πηγή ρύπανσης της άλλοτε μη ρυπασμένης λίμνης είναι τα λύματα που δέχεται από μια γειτονική μονάδα εμπλουτισμού σιδηρομε-

* Δρ. Χημικός, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών.

ταλλεύματος από το ορυκτό κουμινγκτονίτη και το οποίο περιέχει αμιφολιτικό αμιάντο. Το 1974 το «American Water Works Assoc.» (3, 4) του Colorado ανέθεσε σε επιτροπή να εξετάσει την πιθανότητα και τις συνθήκες απελευθέρωσης ινών αμιάντου από τους σωλήνες ύδρευσης από αμιαντοσιμέντο. Το 1974 η AWWA όρισε νέες παραμέτρους για τους σωλήνες και τη διαβρωτικότητα των νερών και εδαφών στα οποία μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν οι εν λόγω σωλήνες, με ελαχιστοποιημένες τις πιθανότητες διάβρωσής τους. Εμπειρικά καθορίστηκε ο δείκτης διαβρωτικότητας (Agresiv. Index) AI σαν το άθροισμα $pH + \log (AH)$ όπου A η ολική αλκαλικότητα σε ppm ως $CaCO_3$, και H η σκληρότητα Ασβεστίου σε ppm ως $CaCO_3$. Εθεωρήθησαν δε τα νερά με:

$pH + \log (AH) \geq 12$ ως μη διαβρωτικά
 $pH + \log (AH) = 10$ έως 11,9 ως μέτρια διαβρωτικά, και
 $pH + \log (AH) \leq 10$ ισχυρά διαβρωτικά.

Έκτοτε άρχισαν στην Αμερική συστηματικές έρευνες για ίνες αμιάντου σε υδραγωγεία προερχόμενες είτε από τις ίδιες τις πηγές είτε από τη διάβρωση των σωληνώσεων. Το 1980 η AWWA επιθυμώντας να επανεξετάσει το θέμα του αμ. στο νερό το ανέθεσε σε επιτροπή ειδικών, Buelow κ.ά. (6) με κέντρο βάρους της μελέτης την απελευθέρωση ινών από τα τοιχώματα σωλήνων αμιαντοσιμέντου. Έτσι έγιναν πειράματα σε 4 φάσεις.

1) Μετρήσεις σε συστήματα ύδρευσης 10 κοινοτήτων που χρησιμοποιούσαν σωλήνες αμιαντοσιμέντου και διοχέτευαν νερά διαφορετικής ποιότητας.

2) Διερεύνηση ενός υδρευτικού συστήματος με σωλήνες Α.Τ. υπό ελεγχόμενες συνθήκες.

3) Εργαστηριακή διερεύνηση τεμαχίων σωλήνων Α.Τ.

4) Προσπάθειες επί τόπου επανόρθωσης φθαρμένων σωλήνων. Μερικά από τα πρώτα τους γενικά συμπεράσματα ήταν ότι:

α) Μόνοι οι υπολογισμοί του AI δεν είναι πάντα αρκετοί να προειπούν τη συμπεριφορά του σωλήνα Α.Τ.

β) Οι μετρήσεις ινών σε ένα μεμονωμένο δείγμα νερού ενός συστήματος δεν αρκεί για να κριθεί η συμπεριφορά του σωλήνα Α.Τ.

γ) Μέταλλα όπως Fe, Zn ή Mn στο νερό μπορούν να αλλάζουν τη συμπεριφορά του σωλήνα.

δ) Η διάτρηση των σωλήνων για νέες παροχές μπορεί να προκαλέσει μεγάλη απελευθέρωση ινών αν δεν εκτελεστεί με κατάλληλο μηχανήμα.

Το 1981 οι Schock κ.ά. (35) δημοσίευσαν και θεωρητική μελέτη του προβλήματος. Εν τω μεταξύ και η Ευρωπαϊκή κοινή γνώμη άρχισε να ενδιαφέρεται. Στην ΟΔΓ ο Meyer (25) έκανε προσανατολιστική έρευνα για ύπαρξη ινών αμ. στα πόσιμα νερά. Αυτή ήταν θετική για επιφανειακά και νερά πηγών διαφόρων περιοχών. Εμετρήθηκαν, το μέγιστο, 60.000 f/l μήκους $>5 \mu$. σ' αυτά. Αναλύσεις πόσιμων νερών μετά τη διόδο τους από σωλήνες Α.Τ., και κατά προσέγγιση υπολογισμός του δείκτη κορεσμού του Langelier, έδειξαν ότι όταν τα συγκεκριμένα νερά ήταν περίπου κορεσμένα σε $CaCO_3$, δεν υπήρχε σημαντική αποκόλληση ινών αμ. από τους σωλήνες. Όταν όμως τα νερά ήταν διαβρωτικά δε βοήθησε ούτε η εσωτερική επικάλυψη των σωλήνων Α.Τ. με πίσσα ώστε να αποφευχθεί η διάλυση τουτσιμέντου και η απελευθέρωση των ινών του αμιάντου. Σε τέτοιες περιπτώσεις ευρέθηκαν τιμές των 10^6 f/l νερού και μήκους $>5 \mu$. Πιστοποιήθηκε επίσης ξανά ότι η παρουσία Fe, Mn, Si και

οξειδίων του Σιδήρου στο νερό, δημιουργεί μια λεπτή εναπόθεση στα τοιχώματα του σωλήνα, που δρα ανασταλτικά στην απελευθέρωση ινών αμ. απ' αυτόν. Τα ευρήματα αυτά πιστοποιήθηκαν και από την εργαστηριακή εξέταση της εσωτερικής επιφάνειας σωλήνων Α.Τ. Αυτοί αφαιρέθηκαν από υδραγωγεία αφού χρησιμοποιήθηκαν πολλά χρόνια στα διάφορες ποιότητας νερά. Επειδή ο γερμαν. νόμος απαγορεύει τη χρήση εγκαταστάσεων από τις οποίες μπορούν να μεταφερθούν ουσίες στο πόσιμο νερό, αυτό σημαίνει για τους σωλήνες Α.Τ. ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο σε μη διαβρωτικά νερά. Πάλι στην ΟΔΓ οι Spruyth κ.ά. (43) έκαναν έρευνα για αμ. σε πόσιμα νερά και περιέγραψαν μία απλοποιημένη μέθοδο σε σύγκριση με αυτήν της ISO (International Standards Organisation) του 1983. Βρήκαν συγκεντρώσεις ινών από $3 \cdot 10^5$ έως $3 \cdot 10^6$ f/l νερού σε διάφορες περιοχές, με μήκη ινών από 0,5 έως 32 μ m και διαμέτρους από 0,1 έως 2,3 μ m.

Το 1984 (Hayward, 17) αποφασίστηκε στην Καλιφόρνια συστηματική παρακολούθηση όλων των υδάτινων πόρων της Πολιτείας που τροφοδοτούν υδραγωγεία. Τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα έδειξαν υψηλή περιεκτικότητα σε ίνες αμ. των επιφανειακών νερών, περιοχών όπου συναντάται ορυκτός σερπεντίνης. Κυμαίνεται δε η πυκνότητα αυτή με την εποχή του έτους. Οι μεγαλύτερες τιμές βρέθηκαν μετά από δυνατές βροχές. Γενικά μερικές από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν είναι οι υψηλότερες του κόσμου και φθάνουν μέχρι 200.000 εκατομ. f/l. Γι' αυτό στα νερά των υδραγωγείων γίνεται ειδική επεξεργασία όπου μειώνεται ο αριθμός των ινών μέχρι $5 \cdot 10^4$ από τον αρχικό.

Ίνες αμιάντου σε πειραματόζωα

Στη Ν. Αφρικανική Ένωση (παραγωγό του επικινδυνού κροκιδολιθικού αμ.) ο Wagner (49) θέλησε να εξετάσει αν υπάρχει συσχετισμός μεταξύ της ανάπτυξης μεσοθηλιωμάτων του υπεζωκότα και της έκθεσης σε σκόνη αμ. ανθράκων που ζουν σε αμιαντοφόρες περιοχές του Ακρωτηρίου. Για το σκοπό αυτό εισήγαγε, με ενέσεις φυσιολογικού ορού, αιωρήματα αμοσίου, κροκιδολιθικού και χρυσουλικού αμ. στις πλευρικές κοιλότητες πειραματοζώων. Σε ζώα ελέγχου εισήγαγε σκόνη SiO_2 και αιθάλη. Το 1962 δημοσίευσε τα εξής προκαταρκτικά αποτελέσματα: Μαζί με αδενώματα, σαρκώματα και βρογχιεκτασίες, αναπτύχθηκαν μεσοθηλιώματα σε 4 ζώα εκ των οποίων τα δύο είχαν εμβολιασθεί με κροκιδόλιθο, το τρίτο με χρυσότιλο και το 4ο με Silica. Ένα άλλο που εισέπνευσε σκόνη χρυσουλικού αμ. πέθανε επίσης από μεσοθηλιώμα του υπεζωκότα. Στο είδος των πειραματοζώων που χρησιμοποίησε, τα ινοαδενώματα τους στήθους και τα σαρκώματα είναι οι πιο κοινοί όγκοι. Με τις τότε γνώσεις, θεώρησε παράδοση την ανάπτυξη μεσοθηλιωμάτων από χρυσότιλο και SiO_2 .

Το 1965 οι Smith κ.ά. (42) πειραματίστηκαν με Hamsters στους οποίους χορήγησαν με ένεση στα πλευρά αμοσιτη και χρυσότιλο. Και αυτοί διαπίστωσαν μεγάλες ιστολογικές μεταβολές όπως ινώσεις και μεσοθηλιώματα. Και πάλι στη Ν. Αφρικανική Ένωση ο Webster (49) εξέτασε ιστολογικά πνεύμονες πιθήκων, όνων και τρωκτικών που ζούσαν τυχαία κοντά σε ορυχεία αμιάντου ή σε σχετικές βιομηχανίες. Στην πλειοψηφία των ζώων βρήκε αμιάντωση, ίνες και «asbestos bodies». Προσπαθώντας να παρακολουθήσουν την πορεία των ινών μέσα στο σώμα των πειραματοζώων οι Kanazawa

κ.ά. (20) χορήγησαν αιωρήματα κροκιδόλιθου σε φυσιολογικό ορό σε ποντίκια. Οι ενέσεις έγιναν υποδόρια στα πλευρά των ζώων. Στην αυτοψία εξέτασαν λεμφοειδείς και μη λεμφοειδείς ιστούς. Βρήκαν ότι ίνες αμ. μετανάστευσαν σε άλλες θέσεις του σώματος, μακριά από αυτήν της ένεσης. Η διασπορά παρατηρήθηκε κυρίως κατά μήκος των λεμφικών οδών, οι δε ίνες έδειξαν την τάση να συγκεντρώνονται στους λεμφοειδείς ιστούς και ιδίως στα περιφερικά λεμφογάγγλια. Οι ίνες βρέθηκαν συνήθως ενδοκυτταρικά μέσα στα φαγοσώματα των μακροφάγων, αλλά μερικές φορές υπήρχαν και ελεύθερες. Μικρός αριθμός ινών βρέθηκε στο σπλήνα καθώς και σε μη λεμφοειδή όργανα όπως σηκώτι, νεφρά και εγκέφαλο. Αυτό σημαίνει ότι μερικές ίνες αμ. εισήρχοντο και στην κυκλοφορία του αίματος. Με τα παραπάνω ευρήματα συνηγορούν και αυτά των Volkeheimer κ.ά. (46) οι οποίοι απέδειξαν ότι μεγάλοι κόκοι αμύλου (10-15 μμ διάμετρο) διαπερνούν το βλεννογόνο του εντέρου ποντικών. Άρα η μετανάστευση μεγάλων τεμαχιδίων γενικά, δια μέσου του βλεννογόνου, είναι δυνατή. Οι Pontefract (34) και Cunningham (11) έκαναν ενέσεις αιωρημάτων χρυσότιλου κατ' ευθείαν στο στομάχι ποντικών. Μετά από 2-4 ημέρες απομόνωσαν ίνες από το αίμα, σπλήνα, σηκώτι, νεφρά, επίπλοον, μυς, πνεύμονες και εγκέφαλο. Οι μεγαλύτερες ποσότητες βρέθηκαν στο επίπλοον.

Έτσι απέδειξαν, για πρώτη φορά, ότι και ο καταπνόμενος αμ. διαπερνάει τα τοιχώματα του γαστρεντερικού συστήματος και εισέρχεται στο αίμα. Σε επόμενη εργασία τους (12) χορήγησαν αιωρήματα χρυσότιλου με ενδοφλέβια ένεση σε έγκυο ποντίκινα. Τα έμβρυα αφαιρέθηκαν με καισαρική και με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, εμετρήθηκαν οι ίνες στους ιστούς διαφόρων οργάνων των εμβρύων. Έτσι απέδειξαν ότι οι ίνες αμ. μπορούν να διαπεράσουν και τον πλακούντα. Οι Gibel κ.ά. (13) ξεκίνησαν από το γεγονός ότι τόσο οι ίδιοι όσο και προηγουμένως ο Nicholson είχαν παρατηρήσει ίνες αμ. σε φάρμακα και ποτά, που οφείλονταν στην τεχνολογία διήθησής τους κατά την παραγωγή. Για να μελετήσουν αν υπάρχει στις καταπνόμενες ίνες καρκινογόνα δράση επάνω σε ποντίκια Wistar, ανάμειξαν στην τροφή τους σκόνη από τέτοιο φίλτρο που περιείχε 52,6% χρυσότιλο. Το μείγμα, υπό μορφή δισκίων, εχορηγείτο στα ζώα εφ' όρου ζωής. Τα ζώα αυτά ανέπτυξαν κακοήθεις όγκους διαφόρων εντοπίσεων σε στατιστικά σημαντικά αυξημένο αριθμό, σε σχέση με τα ζώα ελέγχου. Τέτοιοι που να δικαιολογεί σαν αιτία τη χορήγηση του αμ. Οι διάφορες εντοπίσεις των όγκων δεν επέτρεψαν συμπεράσματα για ιδιαίτερα καρκινογόνα δράση του καταπνόμενου αμ. ως προς κάποιο όργανο.

Στο κυτταρογενετικό επίπεδο οι Sincocock κ.ά. (41) πειραματίστηκαν με κύτταρα ωθηκών Chinese hamsters τα οποία εξέθεσαν στην επίδραση χρυσοτιλικού αμ., ινών και σκόνης γυαλιού. Τα αποτελέσματα έδειξαν αλλαγές στον καρύοτυπο, που περιοριζονταν μόνο στα κύτταρα τα εκτεθειμένα στον αμιάντο. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν ανωμαλίες στο επίπεδο των χρωματιδών και των χρωματοσωμάτων.

Οι Amacher κ.ά. (1) μελέτησαν την επίδραση του χρυσοτιλικού αμιάντου στη σύνθεση του DNA του γαστρεντερικού συστήματος. Με πειράματα μικρής διάρκειας κατά τα οποία χορηγήθηκε εφ' άπαξ αιώρημα χρυσοτιλικού αμ. (5-100 mg/kg βάρους του σώματος) με καθετήρα απ' ευθείας στο στομάχι πειραματόζωων, απέδειχθη πιο γρήγορη ενσωμάτωση τριτομένης θυμιδίνης στο DNA του στομάχου, δωδεκα-

δακτύλου και νήστης, αλλά καθυστέρηση στην ενσωμάτωση στο σηκώτι των ζώων. Απ' αυτά συμπεράναν ότι οι ίνες αμ. διαπερνούν το βλεννογόνο του εντέρου και ή αυξάνουν τη μίτωση επιδρώντας στο DNA των πυρήνων ή επιταχύνουν το θάνατο των κυττάρων διεγείροντας έτσι μια μιτωτική έκρηξη για την αντικατάστασή τους. Την άποψη της κυτταροτοξικότητας του χρυσότιλου υποστηρίζουν και μεταγενέστερα πειράματα των Jacobs κ.ά. (18) οι οποίοι διαπίστωσαν μεταβολές στα κύτταρα του εσωτερικού βλεννογόνου του ειλίου, απηυθυσμένου και κόλου εντέρου ποντικών που έτρωγαν χρυσότιλο.

Πρόσφατα οι Wagner κ.ά. (48) έκαναν ανάλογα πειράματα in vitro και in vivo σε ποντικούς με αιωρήματα τρεμολίτου αμ., διαφορών διασπασεων ινών. Συμπεράναν ότι η μεγαλύτερη κυτταροτοξικότητα, γιγαντισμός κυττάρων, ανάπτυξη μεσοθηλιωμάτων και απελευθέρωση ενζύμων, παρουσιάστηκαν στις κυτταροκαλλιέργειες και τα ζώα εκείνα που είχαν έλθει σε επαφή με ίνες μήκους έως 140 μμ και διαμέτρου $\leq 0,6 \mu\text{m}$. Με τη μείωση του μήκους σε $\leq 6 \mu\text{m}$ και $\leq 3 \mu\text{m}$ μειώθηκαν ή εξαλείφθηκαν και οι αρνητικές ιδιότητες. Και ενώ φαίνεται ότι οι διαστάσεις είναι σημαντικός παράγων για τον καθορισμό του μεγέθους της τοξικότητας, οι γνώσεις μας γις τις χημικές αντιδράσεις μεταξύ αμιάντου και κυττάρου είναι ακόμα ελλείψεις. Ένα χαρακτηριστικό της ανταπόκρισης των πνευμονικών κυττάρων στις εισπνεόμενες ίνες είναι η φαγοκυττάρωσή τους και η ακόλουθη φλεγμονή. Επειδή τα φλεγμονώδη φαγοκύτταρα ανάγουν το OXy-γo 'o προς ενεργούς μεταβολίτες όπως H₂O₂, HO· ανιοντική ρίζα διοξυγόνου O₂· τα οποία είναι βλαπτικά για τους ιστούς οι Weitzman κ.ά. (50) ερεύνησαν την πιθανότητα της συμμετοχής του αμ. σ' αυτές τις αντιδράσεις ριζών. Πράγματι με ESR απέδειχθη ότι ο αμοσίτης, κροκιδόλιθος και χρυσοτιλικός αμ. είναι όλοι ικανοί να καταλύσουν τη γέννηση της τοξικής ρίζας HO· από το παραπροϊόν του κανονικού μεταβολισμού, το H₂O₂. Για τη ρίζα HO· είναι γνωστό ότι είναι ένας οξειδωτικός παράγοντας που μεταξύ άλλων μπορεί να βλάψει το DNA των κυττάρων και να αντιδράσει με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις. Παρατήρησαν όμως επί πλέον ότι η προσθήκη δεσφεροξαμίνης μπορεί να μειώσει την παραγωγή της HO· και στους τρεις τύπους του αμιάντου.

Ίνες αμιάντου στο ανθρώπινο σώμα

Στη συνέχεια της έρευνάς τους με πειραματόζωα, που προαναφέρθηκε, οι Cunningham κ.ά. (11) ανέλυσαν ιστούς ατόμων που πέθαναν από φυσιολογικό θάνατο. Χρησιμοποίησαν ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και περίθλαση ηλεκτρονίων και βρήκαν σε:

ιστό εγκεφάλου 114.000-378.000 ίνες ανά g κανονικού ιστού

ιστό σπλήνας 0-253.000 ίνες ανά g κανονικού ιστού
ιστό περιτοναίου 773.000-915.000 ίνες ανά g κανονικού ιστού

Το μήκος των περισσότερων ινών ήταν 0,2-2 μμ. Συμπεράναν έτσι ότι ο αμ. μπορεί να μεταναστεύει στα περισσότερα όργανα και του ανθρώπινου σώματος.

Τη δυνατότητα να διαπερνούν ίνες τα τοιχώματα του ανθρώπινου γαστρεντερικού συστήματος απέδειξε και ο Schreiber (36) με το εξής πείραμα. Πρόσθεσε στην τροφή εθελοντών ατόμων φλοιό βρώμης τον οποίο είχε βάψει με

κυανούν του μεθυλενίου. Τέσσερις ώρες μετά, ανίχνευσε τις βαμμένες ίνες στο αίμα και τα ούρα των ατόμων αυτών. Το πάχος των ινών έφθανε μέχρι τα 44 μm. Μεταγενέστερα οι Cook κ.ά. (9) εμέτρησαν με το ηλεκτρον. μικροσκόπιο ίνες αμ. σε ιζήματα ούρων κατοίκων της Minnesota που έπιναν για διάφορα χρονικά διαστήματα νερό από τη δυτική Lake Superior και η οποία είναι γνωστή για την περιεκτικότητά της σε ίνες αμιφολιτικού αμ. Κανένα απ' τα άτομα αυτά δεν είχε επαγγελματική σχέση με αμ. ούτε κάποια ασθένεια νεφρών. Εμέτρησαν max 1170 ίνες αμιφολιτικού αμ. ανά ml. Η πυκνότητα των ινών στα ούρα ήταν ανάλογη του χρονικού διαστήματος που το κάθε άτομο έπινε αφιλότρως νερό. Ο μέσος όρος μήκους και πάχους των ινών στα ούρα ήταν 0,96 και 0,17 μm. Ο μέσος όρος του μήκους των ινών του αρχικού νερού ήταν 1,42 μm. Αυτό σημαίνει ότι μέσω του γαστρεντερικού συστήματος μεταφέρονται κατά προτίμηση οι πιο κοντές ίνες παρ' όλο που βρέθηκαν και ίνες > 10 μm. Η πυκνότητα του καθ' ημέραν αποβαλλόμενου αμιφολιτικού με τα ούρα αποτελεί το 10⁻⁵ του αριθμού των ινών που εισήλθαν με το πόσιμο νερό. Η συγκέντρωση ινών στους ιστούς των νεφρών είναι μία αφόρμη ασθένειας τους. Η άποψη αυτή επιβεβαιώνει τα πειράματα του Gibel όπου το 1/3 των πειραματοζώων που έπαθαν καρκίνους από αμ. στην τροφή, τους είχαν εντοπισμένους στα νεφρά.

Οι Auerbach κ.ά. (2) παρατήρησαν ένα «asbestos body» μέσα σε όγκο εγκεφάλου και θέλησαν να εξακριβώσουν αν άτομα με πολλά τέτοια asb.b. στους πνεύμονες, έχουν και σε άλλα όργανα του σώματος. Τα asb.b. είναι ίνες αμ. που έχουν επικαλυφθεί στους πνεύμονες με λεπτό στρώμα ενός οργανικού υλικού που περιέχει και σίδηρο. Εξέτασαν ιστολογικά παρασκευάσματα 9 οργάνων του σώματος ατόμων επαγγελματικά και μη εκτεθειμένων σε αμ. τα οποία όμως έπασχαν από αμιάντωση, μεσοθηλίωμα και πλάκες του υπεζωκότα, και καρκίνους πνεύμονα. Από τα ευρήματά τους συμπεράναν ότι τα άτομα τα οποία είναι σε τέτοιο βαθμό εκτεθειμένα σε σκόνη αμ. ώστε να σχηματίζεται μεγάλος αριθμός asb.b. στους πνεύμονές τους, έχουν μεγάλες πιθανότητες να έχουν και σε άλλα όργανα του σώματος τους. Επειδή, σύμφωνα με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό των ινών στον πνεύμονα καλύπτεται και δημιουργεί τα asb.b., αν αυτό ισχύει και για άλλα όργανα, τότε είναι πιθανό να υπάρχει και σ' αυτά μεγάλος αριθμός ακάλυπτων ινών. Την ύπαρξη asb.b. σε λεμφογάγγλια, σπλήνα και λεπτό έντερο αναφέρουν και οι Godwin κ.ά. (14).

Όπως στα πειραματόζωα, πειράματα μεταβολισμού έγιναν πολύ πρόσφατα από τους Valerio κ.ά. (45) και σε ανθρώπινα λεμφοκύτταρα in vitro. Μετά την επεξεργασία τους με κροκιδόλιθο και χρυσότιλο παρουσίασαν στατιστικά σημαντική αύξηση στις βλάβες χρωμοσωμάτων και χρωματιδών. Η πιο συχνή ανωμαλία ήταν η θραύση των χρωματιδών. Ο κροκιδόλιθος προκάλεσε αφ' ενός μεν μεγαλύτερο αριθμό σχάσης χρωμοσωμάτων απ' ό,τι ο χρυσότιλος, αφ' ετέρου δε μόνον με τη δική του παρουσία παρατηρήθηκαν πολύ σοβαρές αλλοιώσεις όπως δακτύλιοι, ενδοαναδιπλασιασμοί και δικεντρικά χρωμοσώματα.

Επιδημιολογικές έρευνες

Οι πρώτες μεγάλες επιδημιολογικές έρευνες έγιναν στις ΗΠΑ και Καναδά από τον Selikoff και τους συνεργάτες του

(15, 37, 38, 39, 40) σε εργαζόμενους σε μονώσεις, ναυπηγεία και εργοστάσια αμιάντου. Αυτοί ανέφεραν μία στατιστικά σημαντική αύξηση δηλ. δύο έως τρεις φορές μεγαλύτερη επίπτωση καρκίνων του γαστρεντερικού σ' αυτές τις κατηγορίες εργαζομένων, σε σύγκριση με τους αναμενόμενους στο γενικό πληθυσμό των ΗΠΑ. Η αύξηση των καρκίνων του αναπνευστικού, των μεσοθηλιωμάτων και της αμιάντωσης ήταν πολύ μεγαλύτερη. Οι ίδιοι επεσήμαναν και την συνεργιστική δράση του καπνίσματος στη δημιουργία νεοπλασμάτων των πνευμόνων για τους εργαζόμενους με αμ. Άλλη έρευνα ανάμεσα σε άτομα που είχαν εκτεθεί εργασιακά, το λιγότερο 15 χρόνια, σε αμ. από τους Kleinfeld κ.ά. (21) στις ΗΠΑ, δείχνει επίσης μία σημαντικά αυξημένη επίπτωση καρκίνων του γαστρεντερικού και πριτόνιου σε σχέση με τους αναμενόμενους. Μεγαλύτερη επίπτωση, περίπου 4 φορές περισσότεροι καρκίνοι πνευμόνων και υπεζωκότα, παρατηρήθηκε και σε εργάτες ορυχείων τάλκη, στις ΗΠΑ, ο οποίος κατά περιοχές μπορεί να περιέχει ανθοφυλλίτη και τρεμολίτη. Αυτοψίες σε τέτοιους εργάτες έδειξαν τα χαρακτηριστικά asbestos bodies στους πνεύμονές τους. Σε συνδυασμό με αυτά ο Merlis (24) αποδίδει την παγκοσμίως υψηλότερη επίπτωση καρκίνων στομάχου στους Γιαπωνέζους για τα έτη 1962 - 1963, στη συνθήειά τους να επεξεργάζονται την κύρια τροφή τους, το ρύζι, με τάλκη. Αναλύσεις της τέφρας τέτοιου ρυζιού, με οπτικό μικροσκόπιο, έδειξαν 3,7 x 10⁶ f/g.

Μελέτες που θα μπορούσαν να απαντήσουν στο ερώτημα αν ο καταπνόμενος με την τροφή αμ. μπορεί να προκαλέσει βλάβες στην υγεία του πληθυσμού εν γένει, μπορούν να διεξαχθούν κυρίως σε περιοχές όπου το πόσιμο νερό περιέχει ίνες αμ. σε υψηλή συγκέντρωση. Μια τέτοια περίπτωση είναι της πόλης Duluth Minnesota ΗΠΑ, η οποία υδρεύεται από την Lake Superior. Στη λίμνη αυτή διοχετεύονται από το 1956 τα απόβλητα μονάδας επεξεργασίας σιδήρου που περιέχουν αμιφολιτικό αμ. Η επιδημιολογική έρευνα των Mason κ.ά. (23) παρουσιάζει σημαντικά ανυψωμένο το ποσοστό καρκίνων του απηυθυσμένου για άνδρες και γυναίκες για την περίοδο 1965 - 1969. Όμως τα 13 χρόνια χρήσης του μολυσμένου νερού είναι πολύ λίγα για την επιδημιολογία του αμ. Έτσι, το Υπουργείο Υγείας της Πολιτείας διεξήγαγε νέα έρευνα με τους Levy κ.ά. (22) για την επίπτωση καρκίνων στο γαστρεντερικό στην Duluth και για τα έτη 1969 - 1971. Η σύγκριση με τις τιμές δύο άλλων πόλεων «μαρτύρων» δείχνει μόνο μικρές διαφορές, έτσι ώστε να μην μπορούν να είναι κατηγορηματικοί.

Ο μικρός χρόνος εκθεσης σε αμιάντο των δύο προηγούμενων μελετών δεν υφίσταται σ' αυτήν του Wigle (51) του επιδημ. Ινστιτ. του Καναδά, διότι πραγματοποιήθηκε σε 22 δήμους που είχαν ανέκαθεν αμ. στο πόσιμο νερό τους από γεωλογική προέλευση. Αυτός παρατήρησε ότι στις πόλεις με μεγάλη πυκνότητα ινών (1.200 εκατομ. f/l) υπάρχει υπερβολικός αριθμός θανάτων από καρκίνους στομάχου και πνεύμονος στους άνδρες και παγκρέατος στις γυναίκες. Επειδή στην Duluth είχε παρατηρηθεί σημαντικά υψηλή επίπτωση καρκ. παγκρέατος και στα δύο γένη, θεώρησε ότι ο καρκίνος παγκρέατος των γυναικών, στην έρευνά του, δε θα έπρεπε να συνδεθεί με την έκθεση στον αμ. του πόσιμου νερού, διότι τότε θα έπρεπε να υπάρχει και στους άνδρες. Για τους τελευταίους υπέθεσε ότι ο υψηλός αριθμός καρκίνων πνευμόνων και στομάχου μπορούσε να οφείλεται σε επαγγελματική έκθεση. Αλλά και τότε αποτε-

λεί απόδειξη ότι ο καταπνόμενος αμ. έχει καρκινογόνα δράση αφ' ενός, και δε δίνει καμμία εξήγηση για τους καρκ. παγκρέατος των γυναικών αφ' ετέρου.

Στις ΗΠΑ σύντομα γεννήθηκε το ερώτημα αν υπάρχει σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας του πόσιμου νερού σε αμ. που ελευθερώνεται από τους σωλήνες αμιαντοταιμένου και της συχνότητας καρκίνων του γαστρεντερικού. Στο Connecticut οι Harrington κ.ά. (16) μελέτησαν, από το αρχείο καρκινοπαθών, την επίπτωση σε τρεις θέσεις του γαστρεντερικού (κόλου, στομάχου και απηυθυσμένου) για το χρονικό διάστημα 1935 - 1973. Μέσα σ' αυτό το διάστημα, γύρω στο 1950, συμπεριλαμβάνονταν και η εγκατάσταση σωλήνων αμιαντοταιμένου σε δίκτυα ύδρευσης. Κατέληξαν στο ότι οι όποιες μεταβολές στην επίπτωση των παραπάνω καρκίνων στον πληθυσμό του Connecticut, δε θα έπρεπε να αποδοθούν στην εγκατάσταση των σωλήνων αμιαντοταιμένου. Συνιστούν όμως, όπως και οι κατασκευαστές των σωλήνων, να μη χρησιμοποιούνται αυτοί όπου το νερό είναι διαβρωτικό.

Εκτοτε μία σειρά Πολιτειών των ΗΠΑ έκαναν έρευνες στις περιοχές τους. Στο S. Francisco Bay οι Kanarek κ.ά. (19) μελέτησαν στατιστικά τη σχέση επίπτωσης καρκίνου και αμιάντου στο νερό. Χρησιμοποίησαν στοιχεία τριών ετών 1969 - 1971, και συμπεριέλαβαν 25.286 άτομα. Το υδρευτικό σύστημα της περιοχής έρχεται σε μικρή ή μεγάλη επαφή με σερπεντίνη του εδάφους, από την εξαλλοίωση του οποίου δημιουργείται ο αμιάντος. Αναλύσεις στα τελικά νερά των υδραγωγείων έδωσαν από 10^4 μέχρι $1,8 \times 10^8$ f/l. Παρατήρησαν αύξηση των καρκίνων στομάχου και περιτόναιου, και στα δύο γένη, με την αύξηση της περιεκτικότητας του νερού σε αμ. Ένα χαρακτηριστικό εύρημα αυτής της μελέτης είναι η διαφορά των αποτελεσμάτων στα δύο γένη στις εξής ανατομικές θέσεις:

1) αύξηση καρκίνων πνευμόνων στους λευκούς άνδρες όχι όμως και στις γυναίκες,

2) αύξηση καρκίνων χοληδόχου κύστης, παγκρέατος, υπεζωκότα και νεφρών στις λευκές γυναίκες και όχι στους άνδρες. Οι ερευνητές εφιστούν την προσοχή στο ότι κατά την εκτίμηση των διαφορών επίδρασης των καρκινογόνων παραγόντων στα δύο γένη πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν ότι τέτοιοι τύποι διαφορών είναι από παλιά τεκμηριωμένοι. Σαν παράδειγμα, είναι γνωστό ότι το χλωροφόρμιο προξενεί καρκίνους νεφρών στα αρσενικά αλλά όχι στα θηλυκά ποντίκια (Nation. Inst. f. Occup. Saf. Health 1974 U.S.).

Άλλο συμπέρασμα της μελέτης αυτής είναι η ίδια δράση του αμ. σε όλα τα κοινωνικοοικονομικά επίπεδα. Αυτό ελαττώνει την πιθανότητα συνεπίδρασης του εργασιακού περιβάλλοντος. Η αναφερθείσα εργασία διευρύνθηκε με τη μελέτη τριών ακόμα ετών, δηλ. συνολικά από 1969 έως 1974, και 51.314 ασθενών στο S. Francisco. Οι Conforti κ.ά. (7) ανέλυσαν συνολικά 372 δείγματα νερού με ηλεκτρον. μικροσκόπιο στα οποία μετρήθηκαν από 10^4 f/l μέχρι 36 εκατ. f/l αμιάντου στο νερό της βρύσης. Στη συνέχεια υπολογίσθηκε ο λόγος παρατηρηθείσες/αναμενόμενες περιπτώσεις καρκίνων, πρωτυποποιημένος για γένη, φυλές και ηλικίες. Ελήφθησαν υπ' όψη και άλλες μεταβλητές που θα μπορούσαν πιθανόν να επιδράσουν και συγχύσουν τη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης αμ. στο νερό με την επίπτωση καρκίνου. Είναι π.χ. πολύ γνωστό ότι καρκίνος στομάχου και πνευμόνων συνδέονται με χαμηλή κοινωνικοοικονομική κατάσταση, ενώ καρκίνος του κόλου εντέρου με

υψηλή. Είναι επίσης γνωστό ότι τα έγγαμα άτομα προσβάλλονται σε μικρότερο ποσοστό από ότι τα άγαμα από ασθένειες γενικώς. Για κάθε υδραγωγείο που μελετήθηκε ελήφθη επίσης υπ' όψη ο αριθμός των καταναλωτών νερού που εξετίθεντο και επαγγελματικά σε αμ. Με την αύξηση της πυκνότητας του αμ. στο νερό παρατηρήθηκαν:

1) Αύξηση των καρκίνων του γαστρεντερικού και στα δύο γένη.

2) Αύξηση καρκίνων του αναπνευστικού στους λευκούς άνδρες και όχι στις γυναίκες.

3) Μείωση των καρκίνων του γεννητικού συστήματος των λευκών γυναικών και όχι των ανδρών.

Το τελευταίο φαίνεται κάπως παράδοξο επειδή έρχεται σε αντίθεση με την υπόθεση ότι ο αμ. στο πόσιμο νερό είναι θετικά συνδεδεμένος με τον καρκίνο. Για το λόγο αυτό προτείνεται από τους ερευνητές να συνεχιστούν οι έρευνες και να ληφθούν υπ' όψη κι άλλες παράμετροι όπως π.χ. άλλες χημικές ουσίες που πιθανόν να περιέχονται στα νερά της περιοχής.

Σε άλλη Πολιτεία, την Washington, οι Polissar κ.ά. (32) μελέτησαν την επίπτωση καρκίνου για τα έτη 1974 - 1977 και τη θνησιμότητα από καρκίνους για το διάστημα 1955 - 1975 σε σχέση πάλι με την πυκνότητα αμ. στο πόσιμο νερό. Η περιοχή υδρεύεται, από τις αρχές του αιώνα, από διάφορα σημεία του ποταμού Sultan του οποίου τα νερά περιέχουν χρυσόπιλο, γεωλογικής προέλευσης, κατά μέσο όρο 143 εκατομ. f/l και μήκους ινών κυρίως < 5 μm. Βρήκαν σταθερά ανυψωμένο το ποσοστό καρκίνων του λεπτού εντέρου και για τα δύο γένη, ενώ, για τους άνδρες μόνο ανυψωμένο το ποσοστό νεοπλασμάτων θυρεοειδούς, οφθαλμών προστάτη και όρχεων. Τουναντίον, σταθερά λιγότερο από το αναμενόμενο το ποσοστό καρκίνων εγκεφάλου και των λευχαιμιών και για τα δύο γένη. Με αφορμή το τελευταίο θεωρούν ότι, είναι πολύ πιθανό, τα ευρήματα της μελέτης να είναι απλώς τυχαία. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα 7 επιδημιολογικών μελετών σε ΗΠΑ και Καναδά (Mason, Levy, Wigle, Harrington, Meigs, Conforti και δική τους) που συνδέουν τον κίνδυνο καρκίνου με τον αμ. στο πόσιμο νερό, παρατηρούν τη μεγαλύτερη σύμπτωση ευρημάτων στους καρκίνους του παγκρέατος.

Σε επόμενη μελέτη τους οι Polissar κ.ά. (33) περιλαμβάνουν και απ' ευθείας ερωτήσεις στους ίδιους τους καρκινοπαθείς των ετών 1977 - 1980. Είναι κάτοικοι του Everett Washington που υδρεύεται από τον ποταμό Sultan και ο οποίος περιέχει 200×10^6 f/l χρυσόπιλο αμιάντο. Θεωρούν ότι τα ευρήματά τους δεν πείθουν για ύπαρξη κινδύνου από καταπνόμενο αμ. Οι μόνες ανατομικές θέσεις που θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι υποδηλώνουν κάποια σχέση είναι καρκίνοι φάρυγγος και στομάχου.

Συζήτηση

Από την επισκόπηση της βιβλιογραφίας προκύπτει ότι η έκθεση στον αμιάντο είναι συνδεδεμένη με μία ακόλουθη εξέλιξη νεοπλασμάτων σε διάφορα όργανα του ανθρώπινου σώματος, με μερική μόνο εξάρτηση από το μέγεθος και τον τρόπο εισόδου των ινών στους ζώντες οργανισμούς. Απουσία μιας απόδειξης του εναντίου αυτή η εξέλιξη πρέπει να θεωρηθεί ως αιτία. Επί πλέον φάνηκε καθαρά ότι το πρόβλημα είναι διεπιστημονικό και μόνο έτσι πρέπει να αντιμετωπιστεί η λύση του.

Θα πρέπει εδώ να επισημανθεί ότι κατά την εκτίμηση του κινδύνου από καρκινογόνες ουσίες, πολλές φορές δεν εξετάζεται αρκετά ο μηχανισμός δράσης τους. Παρ' όλο που δεν έχουν διαλευκανθεί όλα τα βήματα που οδηγούν στη δημιουργία του καρκίνου, είναι πολύ σημαντικό, για την αξιολόγηση του κινδύνου να χρησιμοποιείται η τελευταία γνώση.

Η διαίρεση των καρκινογόνων ουσιών σ' αυτές που δρουν, πιθανώς, με γενετοξικό μηχανισμό και σ' αυτές που δρουν επιγενετικά, είναι απολύτως απαραίτητη για τον προβληματισμό καθορισμού ορίου μιας ουσίας. Στη γενετοξική καρκινογένεση η ουσία αντιδρά κατ' ευθείαν με τους φορείς της κληρονομικότητας δηλ. τα βιοπολυμερή DNA, RNA ή τις πρωτεΐνες του κυττάρου. Αποτέλεσμα είναι η μεταβολή του γενετικού κώδικα ή των μοριακών μηχανισμών ελέγχου. Για τις γενετοξικές ουσίες, οι οποίες βλάπτουν ανεπιστρεπτή τους φορείς της κληρονομικότητας, δεν είναι διανοητός καθορισμός κατώτατου ανεκτού ορίου, διότι θεωρητικά αρκεί και ένα μόριο ουσίας για να προκαλέσει βλάβη που θα οδηγήσει σε καρκίνο.

Οι επιγενετικές καρκινογόνες ουσίες δρουν με μηχανισμούς μη γενετοξικούς, πολύ λίγο γνωστούς, χωρίς την άμεση συμμετοχή του γενετικού υλικού του κυττάρου στην καρκινογένεση. Σ' αυτούς αποδίδονται σαρκώματα και άλλοι όγκοι που δημιουργούνται από χρόνιες φλεγμονές.

Μέχρι στιγμής δεν υπάρχουν πειραματικές ενδείξεις που να λένε ότι για γενετοξικές καρκινογόνες ενώσεις υπάρχουν ορισμένες κατώτατες τιμές κάτω από τις οποίες ο κίνδυνος είναι μηδέν. Αντίθετα αυτό έχει φανεί πιθανό για μερικά καρκινογόνα με επιγενετικό μηχανισμό δράσης.

Όπως αποδεικνύεται από τις κυτταρολογικές και κυτταρογενετικές έρευνες η καταστροφή του κυττάρου αρχίζει με την επίθεση της ίνας του αμιαντού στη μεμβράνη του κυτταροπλάσματος. Είναι σαφές ότι οι διάφοροι τύποι κυττάρων, στον ίδιο οργανισμό, ανταποκρίνονται διαφορετικά στον αμιάντο και αυτό μπορεί να συνδεθεί με τη σχετική προδιάθεσή τους για μετάλλαξη. Γι' αυτό ο αμ. προξενεί χρωμοσωμικές ανωμαλίες, χάσματα, και αριθμητικές ανωμαλίες σε μερικά κύτταρα και όχι σε άλλα. Για μεσοθηλιακά κύτταρα και ινοβλάστες ο αμ. είναι ένα πλήρες καρκινογόνο που δεν έχει ανάγκη από συν-καρκινογόνες επιδράσεις. Εφ' όσον λοιπόν δρα στο γενετικό μηχανισμό των κυττάρων είναι γενετοξικό υλικό. Τουναντίον ο ρόλος του αμ. π.χ. στο βρογχογενές καρκίνωμα φαίνεται να είναι επιγενετικός και μπορεί να συγκριθεί με τους κλασσικούς promoter καρκίνων μετά από την αρχική δράση κάποιων χημικών καρκινογόνων.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι στον ίδιο οργανισμό μπορεί να δράσει σε άλλους τύπους κυττάρων με γενετοξικούς και σε άλλους με επιγενετικούς μηχανισμούς. Εφ' όσον όμως πρόκειται για υλικό που έχει και γενετοξική δράση, δεν μπορούμε να ορίσουμε κατώτατο ανεκτό όριο. Εφ' όσον πάλι, ανεξάρτητα από το σημείο εισόδου του στον οργανισμό, ο αμ. μπορεί να μεταναστεύει στο ανθρώπινο σώμα, έχει τη δυνατότητα να συναντήσει και να δράσει επάνω σε διάφορους τύπους κυττάρων με τον ένα ή τον άλλο μηχανισμό δράσης. Άρα δεν πρέπει να περιμένουμε αυστηρά περιορισμένες εντοπίσεις βλαβών ανάλογα με τον τρόπο εισόδου του στον οργανισμό, ιδιαίτερα όταν δεν αναφερόμαστε σε επαγγελματικά εκτεθειμένες ομάδες δηλ. σε μεγάλες συγκεντρώσεις σκόνης.

Επομένως η ριζικότερη λύση είναι να αποτραπεί η με

κάθε τρόπο εισόδου του στο ανθρώπινο σώμα. Επειδή όμως ο αμ. έχει κατακλύσει τη ζωή μας με τις άπειρες χρήσεις του, η μόνη ρεαλιστική αντιμετώπιση του προβλήματος είναι η σταδιακή αντικατάστασή του, με απώτερο στόχο την πλήρη κατάργησή του.

Αυτά και άλλοι λόγοι οδήγησαν πριν από λίγα χρόνια στην αναζήτηση υποκατάστατων του αμ. Ο δοκιμασμένος κανόνας της αντικατάστασης βλαπτικών με αβλαβείς, ή τουλάχιστον λιγότερο βλαπτικές ουσίες, έφερε και για τον αμ. αποτελέσματα. Ήδη υπάρχει μία σειρά προϊόντων (Πανδη 28) που μπορούν να αντικαταστήσουν τον αμ. στις διάφορες χρήσεις του. Έτσι η χρήση του θα έπρεπε να επιτρέπεται μόνον εκεί που δεν υπάρχει υποκατάστατο ή άλλη εναλλακτική λύση.

Βέβαια για τους επαγγελματικά εκτεθειμένους έχουν θεσπισθεί, από εθνικές νομοθεσίες και διεθνείς οργανισμούς, κατώτατα ανεκτά όρια. Και αυτά όμως, όπου τηρούνται, δεν εκφράζουν παρά τους συμβιβασμούς μεταξύ εργαζομένων και εργοδοτών και τις τεχνολογικές δυνατότητες της εποχής. Γι' αυτό και μειώνονται συνεχώς με τα χρόνια.

Όσον αφορά τον πληθυσμό εν γένει έχει, όπως είδαμε, πολλές δυνατότητες να μολύνεται με ίνες αμ., δια μέσου της αναπνευστικής, γαστρεντερικής ή παρεντερικής οδού.

Ειδικά στη χώρα μας δεν έχουν καν αρχίσει να γίνονται έλεγχοι σε τρόφιμα, ποτά ή νερά. Όσον αφορά τα πόσιμα νερά σ' εμάς, οι εργαστηριακοί έλεγχοι που γίνονται για τα υδραγωγεία πόλεων και κοινοτήτων περιλαμβάνουν μόνον τους συνηθισμένους χημικούς και μικροβιολογικούς προσδιορισμούς (Σταθουλόπουλος κ.ά., 44). Δεδομένου ότι είμαστε αμιαντοπαραγωγός χώρα έχουμε ήδη καθυστερήσει πάρα πολύ να αρχίσουμε να ελέγχουμε αν υπάρχει αμ. στα πόσιμα τουλάχιστον νερά. Αν ναι, πρέπει να ερευνήσουμε την προέλευσή του ώστε να γίνει δυνατή η απομάκρυνσή του. Επί πλέον οφείλουμε να αρχίσουμε να μελετάμε τη διαβρωτικότητα νερών και εδαφών της χώρας ως προς το αμιαντοταίμεντο (Πανδη, 29) ώστε να είναι σε θέση οι μηχανικοί να εκλέγουν τα πιο ακίνδυνα υλικά για κάθε περίπτωση.

Το γενικό συμπέρασμα της ανασκόπησης αυτής μπορεί να αποδοθεί από μερικές σκέψεις σε άρθρο του συναδέλφου Παντελόγλου (31):

«Η νομοθέτηση, τα γεγονότα και ο επικείμενος κίνδυνος δεν επιτρέπουν πια στις κρατικές στρατηγικές πρόληψης του καρκίνου να περιμένουν μέχρις ότου οι επιστήμονες συμφωνήσουν ομόφωνα σε κάποια ενιαία αντίληψη για την καρκινογενετικότητα των χημικών υλικών».

Summary

It is well known that there is increased occurrence of cancer of the respiratory and gastrointestinal systems, as well as that of other sites in persons professionally exposed to asbestos. There evidence is presented that the general population is exposed to asbestos via respiratory, gastrointestinal and parenteric paths.

Keywords: asbestos in water, drinks, food.

Βιβλιογραφία

1. Amacher D., Alarif A., Epstein S. (1975) "The Dose - dependent effects of ingested chrysotile on DNA synthesis in the gastrointestinal tract, liver and pancreas of the rat". *Environmental Research* **10** 208.
2. Auerbach O., Coston A., Garfinkel L., Parks V., Kaslow H., Hammond C. (1980) "Presence of asbestos bodies in organs other than the Lung". *Chest* **77** 133.
3. AWWA Committee report, (1974) "A study of the problem of asbestos in water" *J. AWWA* **66** 1.
4. AWWA Committee report, (1975), "AWWA Standard for asbestos cement transmission pipe" *J. AWWA* **67-2** 462.
5. Biles B., Emerson T. (1968) "Examination of fibres in beer" *Nature* **219** 93.
6. Buelow R., Milette J., McFarren F., Symons J. (1980) "The behavior of asbestos - cement pipe under various water quality conditions". *J. AWWA* **72** 1-6 91.
7. Conforti P., Kanarek M., Jackson L., Cooper R., Murchio J. (1981). "Asbestos in drinking water and cancer in the S. Francisco bay area: 1969-1974 incidence" *J. Chron. Dis.* **34** 211.
8. Cook P., Glass G., Tucker J. (1974). "Asbestiform amphibole minerals: Detection and measurement of high concentrations in municipal water supplies". *Science* **185** 853.
9. Cook P., Olson G. (1979). "Ingested mineral fibers: Elimination in human urine". *Science* **204** 195.
10. Cunningham H., Pontefract R. (1971) "Asbestos fibres in beverages and drinking water". *Nature* **232** 332.
11. Cunningham H., Pontefract R., (1973). "Asbestos fibres in beverages, drinking water and tissues: Their passage through the intestinal wall and movement through the body". *J. of the AOAC* **56** 976.
12. Cunningham H. Pontefract R. (1974). "Placental transfer of asbestos" *Nature* **249** 177.
13. Gibel W., Lohs Kh., Horn K., Wildner G., Hoffmann F. (1976). "Tierexperimentelle Untersuchungen über eine kanzerogene Wirkung von Asbestfiltermaterial nach oraler Aufnahme". *Ar. f. Geschwulstforschung* **46** 437.
14. Godwin M., Jagatic J. (1970). "Asbestos and mesotheliomas". *Environmental Research* **3** 391.
15. Hammond C., Selikoff J., Seidman H. (1979). "Asbestos exposure cigarette smoking and death rates". *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **330** 473.
16. Harrington M., Graun G., Meigs W., Landrigan P., Flannery J., Woodhull R. (1978). "An investigation of the use of asbestos cement pipe for public water supply and the incidence of gastrointestinal cancer in Connecticut, 1935-1973" *Amer. J. Epid.* **107** 96.
17. Hayward S. (1984) "Field monitoring of chrysotile asbestos in California waters". *J. AWWA* **76** 66.
18. Jacobs R., Humphrys J., Dodgson K., Richards R. (1978) "Light and electron microscope studies of the rat digestive tract following prolonged and short-term ingestion of chrysotile asbestos". *Br. J. exp. Path.* **59** 443.
19. Kanarek M., Conforti P., Jackson L., Cooper R., Murchio J. (1980) "Asbestos in drinking water and cancer incidence in the S. Francisco bay area" *Amer. J. Epid.* **112** 54.
20. Kanazawa K., Birbeck M., Carter R., Roe F. (1970) "Migration of asbestos fibres from subcutaneous injection sites in mice" *Brit. J. Cancer* **24** 96.
21. Kleinfeld M., Messite J., Kooyman O. (1976) "Mortality experience in a group of asbestos workers" *Arch. Environ. Health* **15** 177.
22. Levy B., Sigurdson E., Mandel J., Laudon E., Pearson J. (1976) "Investigating possible effects of asbestos in city water: Surveillance of gastrointestinal cancer incidence in Duluth Minnesota". *Amer. J. Epid.* **103** 362.
23. Masson T., McKay F., Miller R. (1974). "Asbestos-like fibers in Duluth water supply" *JAMA* **228** 1019.
24. Merliss R. (1971). "Talc - treated rice and Japanese stomach cancer" *Science* **173** 1141.
25. Meyer E., (1982). "Untersuchungen zum Vorkommen von Asbestfasern in Trinkwasser in der BRD und gesundheitliche Bewertung der Ergebnisse" *gwf - Wasser/ abwasser* **123** 2 85.
26. Nicholson W., Maggiore C., Selikoff I. (1972) "Asbestos contamination of parenteral drugs". *Science* **177** 171.
27. Πανδη - Αγαθοκλή Β. (1984) α) «Ρύπανση του αέρα από αμιάντο» Πρακτ. Συνεδ. Ελ. Προλ. Ιατρ. Αθήνα 1984 143.
28. Πανδη - Αγαθοκλή Β. (1984) β) «Υποκατάστατα του αμιάντου» Πρακτ. Συνεδρ. Ένωσης Ελ. Χημ. Αθήνα 1984 Τόμος Α' 225.
29. Πανδη - Αγαθοκλή Β. (1984) γ) «Υπολογισμός διαβρωτικότητας νερών 72 ελληνικών θερμομεταλλικών πηγών στο τιμμέντο» Χημ. Χρον. **49** 7-8 319.
30. Πανδη - Αγαθοκλή Β. δ) «Ρύπανση περιβάλλοντος από προϊόντα αμιάντου» Χημ. Χρον. υπό δημοσίευση.
31. Παντελόγλου Α. (1979) «Προλαβαίνοντας τη δημιουργία καρκίνου μέσα στο χώρο εργασίας» Χημ. Χρον. **44** 3 30.
32. Polissar L., Severson R., Boatman E., Thomas D. (1982) "Cancer incidence in relation to asbestos in drinking water in the Puget Sound region". *Amer. J. Epid.* **116** 314.
33. Polissar L., Severson R., Boatman E. (1984). "A case - control study of asbestos in drinking water and cancer risk" *Amer. J. Epid.* **119** 456.
34. Pontefract R., Cunningham H. (1973) "Penetration of asbestos through the digestive tract of rats" *Nature* **243** 352.
35. Schock M., Buelow R. (1981) "The behavior of asbestos - cement pipe under various water quality conditions: Part 2, theoretical considerations", *J. AWWA* **73** 7-12 636.
36. Schreiber G. (1974) "Ingested dyed cellulose in the blood and urine of man". *Arch. Environ. Health* **29** 39.
37. Seidman H., Selikoff I., Hammond C. (1979). "Short-term asbestos work exposure and long-term observation". *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **330** 61.
38. Selikoff I., Churg J., Hammond C. (1964). "Asbestos exposure and neoplasia" *JAMA* **188** 142.
39. Selikoff I., Hammond C., Churg J. (1968). "Asbestos exposure smoking and neoplasia" *JAMA* **204** 104.
40. Selikoff I., Hammond C., Seidman H. (1979) "Mortality experience of insulation workers in the United States and Canada, 1943-1976". *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **330** 91.
41. Sincock A., Seabright M. (1975). "Induction of chromosome changes in Chinese hamster cells by exposure to asbestos fibres" *Nature* **257** 56.
42. Smith Wm., Miller L., Elsasser R., Hubert D. (1965) "Tests for carcinogenicity of asbestos". *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **132** 456.
43. Spurny K., Schörmann J., (1983) "Faserförmige Partikeln und Wasseranalytik. Einige vorläufige Messergebnisse der Trinkwasseranalysen in der B.R.D." *Z. Wasser Abwasser Forsch.* **16** 24.
44. Σταθουλόπουλος Κ., Παπαμιχαήλ Π. (1978) «Ποιότητα Νερού» Τεχν. Επιμ. Ελ. Αρ. εισ. 346 3.
45. Valerio F., Ferrari M., Ottagio L., Repetto E., Santi L. (1983). "Chromosomal aberrations induced by chrysotile and crocidolite in human lymphocytes in vitro" *Mutat. Res.* **122** 397.
46. Volkeheimer G., Schultz F. H., (1968) "Persorption of Vegetable Food Particles" *Qual. Plant. Mater. Veget.* **17** 17.
47. Wagner J. (1962) "Experimental production of mesothelial tumours of the pleura by implantation of dusts in laboratory animals" *Nature* **196** 180.
48. Wagner J., Chamberlain M., Brown R., et al (1982) "Biological effects of tremolite". *Br. J. Cancer* **45** 352.
49. Webster I. (1963) "Asbestosis in non-experimental animals in South Africa" *Nature* **197** 506.
50. Weitzman S., Graceffa P. (1984). "Asbestos catalyzes hydroxyl and Superoxide radical generation from hydrogen peroxide" *Arch. Bioch. Bioph.* **228** 373.
51. Wingle D. (1977) "Cancer mortality in relation to asbestos in municipal water supplies" *Arch. Environ. Health* **32** 185.

Μετατροπή βαριών κλασμάτων πετρελαίου σε ελαφρά

Δημ. Κιούσης*

Στο άρθρο αυτό γίνεται μία επισκόπηση των εφαρμοζομένων σήμερα βιομηχανικών μεθόδων μετατροπής βαριών κλασμάτων πετρελαίου σε ελαφρά στο πεδίο της καταλυτικής και θερμικής πυρολύσεως (αναπτυχθείσες τεχνολογίες, αποδόσεις και ιδιότητες λαμβανομένων προϊόντων, μεταβλητές επηρεασμού και μηχανισμός αντιδράσεων κλπ.).

Δίνεται επίσης μία εικόνα της καταστάσεως που επικρατεί στα εγχώρια διύλιστρητικά συγκροτήματα από πλευράς υιοθέτησεως των παραπάνω μεθόδων για τη δημιουργία παραγωγικών μονάδων μετατροπής.

Εισαγωγή

Η ζήτηση των πετρελαιοειδών προϊόντων δε βρίσκεται δυστυχώς σε αρμονική σχέση με τις φυσικώς περιεχόμενες ποσότητες στο αργό πετρέλαιο. Συγκεκριμένα υπάρχει αυξημένη ζήτηση για ελαφρά προϊόντα (π.χ. βενζίνη, καύσιμο τύπου νηζελ κλπ.).

Για την παραγωγή των επί πλέον ποσοτήτων, εφαρμόζονται κυρίως μέθοδοι διασπάσεως βαριών κλασμάτων (π.χ. βαρύ αερίελλαιο, μαζούτ και βαρύτερο αυτού), ενώ μέθοδοι συνθέσεως από απλούστερους -αέριους- υδρογονάνθρακες (όπως π.χ. για τη σύνθεση βενζίνης είτε με αλκυλίωση αερίου ολεφίνης με ισοβουτάνιο είτε με ολιγομερισμό του προπυλενίου κλπ.) εφαρμόζονται σε μικρότερη κλίμακα. Η διαμόρφωση μιας τέτοιας καταστάσεως ήταν το αποτέλεσμα των κανόνων προσφοράς και ζήτησεως. Συγκεκριμένα η διαθέσιμη ποσότητα των αερίων υδρογονανθράκων για τον παραπάνω σκοπό είναι μειωμένη, λόγω χρησιμοποίησής τους κυρίως σαν καυσίμων υλών «ως έχουν» ή σαν πρώτων υλών στην Πετροχημική Βιομηχανία. Αντίθετα η διαθέσιμη ποσότητα των βαριών κλασμάτων είναι αυξημένη· αυτό οφείλεται στο ότι μέρος π.χ. του μαζούτ υποκαταστάθηκε στη χρήση του σαν καύσιμου από γαιάνθρακα, η καύση του οποίου πλεονεκτεί στο ότι παρέχει θερμίδες χαμηλότερου κόστους απ' ό,τι το μαζούτ.

Η νέα κατάσταση που δημιουργήθηκε άρχισε να αντιμετωπίζεται με μια μεταστροφή των περισσότερων διύλιστρητών από τον κλασικό τύπο του «Hydroskimming» (1) στον τύπο του «Conversion» (1). Ενώ δηλαδή στον πρώτο τύπο διύλιστρηρίου η κατανομή των παραγομένων προϊόντων βασίζεται κυρίως στην ποιότητα του εκάστοτε επεξεργαζομένου αργού πετρελαίου (καθ' όσον δε γίνεται καμιά ουσιαστική μεταποίηση των υδρογονανθράκων που υπάρχουν στο φυσικό προϊόν), αντίθετα στο διύλιστρηριο τύπου Conversion υπάρχει η δυνατότητα μετατροπής των βαριών κλασμάτων (υπολείμματα) σε ελαφρά (αποστάγματα).

Για την παραπάνω μετατροπή, είναι δυνατό βεβαίως να εφαρμοσθούν μέθοδοι που χρησιμοποιούν υδρογόνο σαν αντιδρόν συστατικό όπως π.χ. η υδρογονωτική πυρόλυση

(Hydrocracking), η υδρογονωτική αποθείωση (Dehydrosulfurization). Σ' ένα συνηθισμένο διύλιστρηριο όμως η παραγόμενη ποσότητα H_2 (π.χ. σαν υποπροϊόντος στη μονάδα καταλυτικής αναμορφώσεως - Catalytic Reforming-) δεν επαρκεί για αυτές τις ανάγκες, και έτσι η επί πλέον ποσότητα θα πρέπει να παραχθεί σε νέα ανεξάρτητη μονάδα.

Αντί των παραπάνω διαδικασιών που είναι συνδεδεμένες και με το πρόσθετο κόστος της παραγωγής H_2 , εφαρμόζονται σε ολοένα μεγαλύτερη κλίμακα οι ακόλουθες κατηγορίες μεθόδων μετατροπής των βαριών κλασμάτων σε ελαφρότερα.

- καταλυτικές μέθοδοι πυρολύσεως, μεταξύ των οποίων η πυρόλυση σε ρευστή κλίνη (FCC = Fluid Catalytic Cracking) που αποτελεί την κυριαρχούσα(?) μέθοδο.
- θερμικές μέθοδοι (όπως π.χ. Visbreaking και οι διάφορες μέθοδοι Coking).

Ιστορικό

Η θερμική πυρόλυση (Thermal Cracking) σαν συνεχής μέθοδος εμφανίστηκε για πρώτη φορά το 1913 υπό μορφή πατέντας (Dubbbs). Η εφαρμογή της όμως σε βιομηχανική κλίμακα έγινε μετά από παρέλευση δεκαετίας και αυτό σε μονάδες χαμηλής δυναμικότητας (400 βαρελιών την ημέρα). Μαζί με τη βενζίνη παραγόταν όμως και ανεπιθύμητο κλάσμα (υπόλειμμα) σε σημαντική ποσότητα.

Από την ανάγκη αυξήσεως των αποδόσεων βενζίνης και ελαφρών αποσταγμάτων ξεκίνησε η προσπάθεια αναπτύξεως βελτιωμένων μεθόδων θερμικής πυρολύσεως. Η αρχική ιδέα ήταν να παραταθεί επί μακρότερο χρόνο η πυρόλυση του βαριού κλάσματος, ώστε αυτό να εκτεθεί σε εντονότερες συνθήκες. Με τις εντονότερες συνθήκες πυρολύσεως θα διασπώταν πιθανόν σε δύο κατηγορίες προϊόντων από τις οποίες η μία θα περιείχε συστατικά πλουσιότερα σε H_2 (π.χ. βενζίνες κλπ.) και η άλλη φτωχότερα (π.χ. κωκ).

Έτσι αναπτύχθηκαν οι διάφορες θερμικές μέθοδοι πυρολύσεως οι οποίες είναι γνωστές σαν μέθοδοι Coking(?), επειδή το ένα από τα προϊόντα στα οποία καταλήγουν (κοινό για όλες) είναι το κωκ.

Με την εμφάνιση της καταλυτικής πυρολύσεως στις αρ-

* Χημικός, Επίκουρος Καθηγητής Παν/μίου Αθηνών.

χές της δεκαετίας 1940/1950, η σημασία των μεθόδων της θερμικής κατεργασίας έπεσε σε δεύτερη μοίρα. Διότι η νέα μέθοδος πλεονεκτούσε και στην ποσότητα της παραγομένης βενζίνης και στην ποιότητα (υψηλότερος αριθμός οκτανίου, μεγαλύτερη ευχέρεια σταθεροποίησης του προϊόντος).

Αυτή η εξέλιξη είχε σαν αποτέλεσμα την πτώση του ρυθμού κατασκευής νέων μονάδων θερμικής πυρολύσεως. Οι παλιές μονάδες που είχαν κατασκευασθεί πριν από το 1930 είτε οδηγήθηκαν σε κλείσιμο είτε μετατράπηκαν σε μονάδες άλλου προσφορώτερου τύπου.

Η μεγάλη ζήτηση υλών για τις μονάδες FCC αφ' ενός και τα προβλήματα διαθέσεως που παρουσίαζαν τα πολύ βαριά προϊόντα του αργού πετρελαίου (π.χ. υπολείμματα κενού) αφ' ετέρου είχαν σαν συνέπεια την εμφάνιση μιας δεύτερης γενιάς μεθόδων θερμικής πυρολύσεως. Αντιπροσωπευτική μέθοδος αυτής της γενιάς, που έκανε την εμφάνισή της στις αρχές της δεκαετίας 1950/60, είναι η μέθοδος της «παρατεταμένης πυρολύσεως» (Delayed Coking). Ο αντικειμενικός σκοπός ήταν η παραγωγή αερίων (4) για την τροφοδοσία της μονάδας FCC με τη χρησιμοποίηση βαριών υπολειμμάτων (κενού) σαν πρώτης ύλης.

Τα διύλιστήρια όμως που εστερούντο μονάδων «παρατεταμένης πυρολύσεως» εξακολουθούσαν να έχουν το πρόβλημα διαθέσεως των βαριών υπολειμμάτων. Βεβαίως η ακολουθούμενη τακτική ήταν να αναμιγνύουν το βαρύ υπόλειμμα με το σχετικά πολύτιμο ελαφρό απόσταγμα, προκειμένου να επιτύχουν την παραγωγή ενός εμπορευσιμού προϊόντος, όπως είναι το μαζούτ, βάσει καθορισμένων προδιαγραφών (π.χ. ιξώδους και σημείου ροής). Επειδή όμως το μαζούτ είναι ένα προϊόν χαμηλής σχετικά αξίας, υπάρχει στα διύλιστήρια κίνητρο ελαχιστοποίησης της παραγωγής του. Σαν αποτέλεσμα αυτής της καταστάσεως αναπτύχθηκε μια μέθοδος θερμικής πυρολύσεως σε μέτριες από απόψεως εντάσεως συνθήκες, όπου αφ' ενός ελαττώνεται σημαντικά το υψηλό ιξώδες του βαριού υπολείμματος και αφ' ετέρου διασπάται μερικώς προς ελαφρότερα κλάσματα. Είναι η μέθοδος VISBREAKING (= VISCOSITY BREAKING).

Σήμερα γίνεται χρήση σε πολύ εκτεταμένη κλίμακα τόσο της καταλυτικής όσο και των θερμικών μεθόδων πυρολύσεως. Οι τελευταίες παρουσιάζουν μεγάλη ευελιξία καθ' όσον είναι δυνατό να μετατρέψουν φθηνές πρώτες ύλες σε ένα ευρύτατο φάσμα προϊόντων που περιλαμβάνει κλάσματα κατάλληλα για την τροφοδοσία μονάδων FCC, κωκ κατάλληλο για ειδικές χρήσεις (π.χ. για παραγωγή ηλεκτροδίων βιομηχανίας αλουμινίου και χάλυβος), αέριο καύσιμο χαμηλής θερμογόνου δύναμης, αέριο συνθέσεως κλπ.

Στη μεγάλη ποικιλία των παραγομένων προϊόντων συνέβαλαν σημαντικά και άλλες συγγενείς μέθοδοι θερμικής πυρολύσεως όπως π.χ. του Fluidcoking, του Flexicoking κλπ., που αναπτύχθηκαν και εξελίχθηκαν σε βιομηχανική κλίμακα, στο τέλος της προηγούμενης δεκαετίας.

1. Μέθοδοι πυρολύσεως

Η φύση των χρησιμοποιούμενων μεθόδων πυρολύσεως (θερμική, καταλυτική) προσδιορίζει σε μεγάλο ποσοστό και το είδος των πρώτων υλών που είναι δυνατό να χρησιμο-

ποιηθούν, τις συνθήκες διεξαγωγής της αντιδράσεως (θερμοκρασία, πίεση) ως και το είδος των σχηματιζόμενων προϊόντων. Η διαφοροποίηση αυτή είναι αποτέλεσμα του διαφορετικού μηχανισμού που ακολουθείται στις δύο αυτές μεθόδους.

Μία σύντομη περιγραφή των χαρακτηριστικών γνωρισμάτων (συνθήκες διεξαγωγής, τεχνολογίες, είδος πρώτων υλών και προϊόντων, αποδόσεις κ.ά.) μαζί με άλλα ενδιαφέροντα στοιχεία της θερμικής και καταλυτικής πυρολύσεως εκτίθενται στα επόμενα κεφάλαια.

1. Καταλυτική πυρόλυση

Με την καταλυτική πυρόλυση παράγεται το μεγαλύτερο μέρος της βενζίνης στις Η.Π.Α. Ακολουθεί πολύ κοντά, κατά σειρά σπουδαιότητας, η καταλυτική αναμόρφωση - Reforming-, ενώ η βενζίνη που παράγεται με αλκυλίωση αποτελεί τα περίπου 50% αυτής που παράγεται με καταλυτική πυρόλυση.

Στην Ευρώπη η παραγόμενη βενζίνη με τη μέθοδο καταλυτικής πυρολύσεως είναι περιορισμένη.

Η συνολική δυναμικότητα των μονάδων καταλυτικής πυρολύσεως (FCC) στον κόσμο, που λειτουργούν ή βρίσκονται υπό κατασκευή ή σχεδιασμό με βάση αναπτυχθείσες τεχνολογίες από τις εταιρίες Exxon, Kellogg και Gulf ανερχεται (Σεπτ. του 1984) σε περίπου 5 εκατ. βαρέλια ημερησίως. Σ' αυτή τη δυναμικότητα θα πρέπει να προστεθούν και 190 μονάδες με δυναμικότητα από 2.000 έως 100.000 bpsd⁽⁵⁾ η κάθε μία, που έχουν σχεδιασθεί βάσει τεχνολογίας της εταιρείας UOP (Universal Oil Products).

Η καταλυτική πυρόλυση πλεονεκτεί έναντι των θερμικών μεθόδων πυρολύσεως τόσο στις αποδόσεις όσο και στην ποιότητα των παραγομένων προϊόντων. Πλην όμως η φύση του καταλύτου θέτει περιορισμό στη σύσταση της πρώτης ύλης ως και το είδος και την ποιότητα των προσμίξεων που περιέχονται σ' αυτή. Ο περιορισμός σχετίζεται με προβλήματα απενεργοποίησης του καταλύτου που έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους παραγωγής.

α) Πρώτη ύλη

Σαν πρώτη ύλη για την καταλυτική πυρόλυση χρησιμοποιούνται συνήθως αποστάγματα πετρελαίου (αερίελα ατμοσφαιρικής αποστάξεως ή κενού) είτε αμιγή είτε σε μίγματα με υπολείμματα αποστάξεως. Ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αμιγή υπολείμματα αποστάξεως. Η δυνατότητα χρησιμοποίησης των βαρύτερων κλασμάτων ήρθε σαν αποτέλεσμα των τεχνολογικών εξελίξεων στον τομέα των καταλυτών (π.χ. στάδιο αναγεννήσεως, κατεργασίας κλπ.).

Η πρώτη ύλη αποτελείται είτε από φυσικώς περιεχόμενα κλάσματα πετρελαίου είτε από μεταποιημένα (π.χ. που έχουν υποστεί κατεργασία με H₂ ή έχουν θερμικώς πυρολυθεί κλπ.).

Απαραίτητη προϋπόθεση για μία, όχι σε σύντομο χρονικό διάστημα, απενεργοποίηση του καταλύτου, η οποία συχνή απενεργοποίηση είναι συνυφασμένη με αυξημένο κόστος παραγωγής, αποτελεί η χαμηλή περιεκτικότητα της πρώτης ύλης τόσο σε ασφαλτένια (μικρότερη του 1% κατά βάρος) όσο και σε ορισμένα μέταλλα (κυρίως βανάδιο και νικέλιο

V + Ni, λιγότερο των 50 ppm). Οι περιεκτικότητες αναφέρονται τελείως ενδεικτικά, περισσότερο σαν τάξη μεγέθους.

Η παρουσία των ασφαλτενίων στην πρώτη ύλη είναι ανεπιθύμητη για λόγους που εκτίθενται στο περί καταλυτικών συστημάτων κεφάλαιο.

Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί σε βιομηχανική κλίμακα, για την απομάκρυνση των ασφαλτενίων, βασίζονται στην εκχύλιση. Δηλαδή, το ασφαλτενιούχο υπόλειμμα (συνήθως υπόλειμμα κενού) εκχυλίζεται με παραφινικούς υδρογονάνθρακες χαμηλού μοριακού βάρους (π.χ. προπάνιο, υδρογονάνθρακες με τέσσερα άτομα άνθρακα, υδρογονάνθρακες με πέντε άτομα άνθρακα), όπου τα ασφαλτένια είναι αδιάλυτα και καθιζάνουν. Έτσι το προκύπτον εκχύλισμα είναι σχεδόν απαλλαγμένο από ασφαλτένια και κατά συνέπεια και από τα συνοδεύοντα τα ασφαλτένια μέταλλα, V + Ni. Επειδή κατά την παραπάνω διαδικασία της εκχύλισης επέρχεται, συγχρόνως με την απομάκρυνση των ασφαλτενίων, και απομάκρυνση των μετάλλων, η μέθοδος είναι γνωστή σαν Demetallization ή DEMEX.

Ενδέχεται όμως η φύση των ασφαλτενιούχων υπολειμμάτων κενού να είναι τέτοια, ώστε να μην επιτυγχάνεται με μόνη την εκχύλιση η μείωσή τους σε ικανοποιητικό βαθμό. Στην περίπτωση αυτή επιβάλλεται να εφαρμοσθεί ένα πρόσθετο στάδιο που περιλαμβάνει την κατεργασία του εκχυλίσματος με H₂. Έτσι το λαμβανόμενο προϊόν έχει μία πολύ χαμηλή περιεκτικότητα τόσο σε μέταλλα, όσο και άνθρακα (κατά Conradson^(*) και θείο.

Στο παράδειγμα που ακολουθεί αναφέρονται οι ιδιότητες ενός ακατάλληλου υπολείμματος κενού και του προϊόντος στο οποίο μετατράπηκε μετά από εκχύλιση και την κατεργασία του εκχυλίσματος με H₂. Το λαμβανόμενο προϊόν είναι κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη για την καταλυτική πυρόλυση.

	υπόλειμμα κενού	προϊόν - πρώτη ύλη για FCC
ασφαλτένια, % κ.β.	12,6	< 0,05
V + Ni, ppm	788	< 2
άνθρακας (κατά Conradson), % κ.β.	15,7	0,93
θείο, % κ.β.	3,41	1,72

β) Συνθήκες διεξαγωγής, αντιδραστήρας, τεχνολογίες

Οι χαρακτηριστικές συνθήκες που επικρατούν στον αντιδραστήρα της καταλυτικής πυρόλυσεως ρευστής κλίνης (FCC, τεχνολογία της εταιρίας Kellogg) είναι:

Θερμοκρασία: 470 - 550° C

πίεση: κατά 0,7 έως 2 AT μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική

χρόνος παραμονής: ο ελάχιστος δυνατός

Η καταλυτική πυρόλυση ρευστής κλίνης διεξάγεται μέσα σε αντιδραστήρα που έχει μορφή κατακόρυφου σωλήνα (riser reactor) ή σωλήνων. Η πρώτη ύλη εισάγεται στη βάση όπου σε ανάμιξη μαζί με τον αναγεννημένο καταλύτη - υπό μορφή σκόνης, μέσου μεγέθους τεμαχιδίων ~ 60 μ - που ανακυκλοφορεί σε ένα κλειστό κύκλωμα πυρόλυσεως στις παραπάνω συνθήκες.

Ο σχεδιασμός του όλου δοχείου - αντιδραστήρα θα πρέ-

πει να είναι έτσι ώστε να εξασφαλίζει:

- ελάχιστο χρόνο παραμονής της πρώτης ύλης στις συνθήκες της αντιδράσεως
- ικανοποιητικό διαχωρισμό των προϊόντων της αντιδράσεως από τον καταλύτη στην κορυφή του σωλήνα - αντιδραστήρα.

Το στάδιο της αναγεννήσεως του καταλύτου περιλαμβάνει την καύση του αποτιθέμενου κωκ με αέρα και μπορεί να γίνει είτε σε χωριστή συσκευή (τεχνολογίες των εταιριών Gulf, UOP) είτε στην ίδια τη συσκευή που βρίσκεται και ο σωλήνας - αντιδραστήρας (τεχνολογία της Exxon).

Η καύση του κωκ γίνεται σε θερμοκρασία 680-760° C και ελαφρά υπερπίεση (κατά 1 έως 2,5 ατμόσφαιρες μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική).

γ) Προϊόντα (αποδόσεις, ιδιότητες)

Τα κύρια χαρακτηριστικά της καταλυτικής πυρόλυσεως φαίνονται σε ένα παράδειγμα όπου κανονικοί παραφινικοί υδρογονάνθρακες πυρολύονται και με τους δύο τρόπους (καταλυτικά, θερμικά). Για λόγους συγκρίσεως τηρείται η ίδια θερμοκρασία (500° C) και στις δύο περιπτώσεις:

Σχετικά με την καταλυτική πυρόλυση διαπιστώθηκαν με- ταξύ άλλων τα εξής:

- μία μικρότερη ποσότητα CH₄ και υδρογονανθράκων με δύο άτομα άνθρακα που συνδυάζεται με την τάση που υπάρχει κατά την καταλυτική πυρόλυση να σχηματίζονται αέριοι υδρογονάνθρακες κυρίως με τρία και τέσσερα άτομα άνθρακα
- ο σχηματισμός αρωματικών υδρογονανθράκων σε μεγαλύτερο ποσοστό
- ο σχηματισμός διακλαδισμένων αλοφατικών υδρογονανθράκων, κάτι δηλ. που λείπει τελείως στα προϊόντα της θερμικής πυρόλυσεως.

Έτσι τα λαμβανόμενα προϊόντα είναι, εκτός από τις ολεφίνες μικρού μοριακού βάρους (π.χ. προπυλένιο, βουτυλένια), το ισοβουτάνιο (σαν διακλαδισμένος υδρογονάνθρακας μικρού μοριακού βάρους), η βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου (λόγω των περιεχομένων αρωματικών, διακλαδισμένων και ολεφινικών υδρογονανθράκων), μεσαία αποστάγματα και άλλα προϊόντα.

Μεταξύ των προϊόντων που παρουσιάζουν ενδιαφέρον αξίζει να αναφερθεί ένα βαρύ κλάσμα (decant oil), το οποίο εφ' όσον η μονάδα FCC τροφοδοτείται με κλάσμα πλούσιο σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες και φτωχό σε θείο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη για την κατασκευή ηλεκτροδίων παραγωγής χάλυβα με την ηλεκτρική μέθοδο. Στα ηλεκτρόδια αυτά, που είναι υψηλής σχετικής αξίας, καταλήγει κανείς μέσω αρκετών παραγωγικών σταδίων, το πρώτο των οποίων είναι η θερμική πυρόλυση του decant oil με μία μέθοδο (Delayed Coking), της οποίας τα χαρακτηριστικά περιγράφονται στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

Επίσης έμφαση μεταξύ των προϊόντων της καταλυτικής πυρόλυσεως θα πρέπει να δοθεί στα προπυλένιο, ισοβουτάνιο και βουτυλενια από την άποψη ότι αποτελούν σημαντικές πρώτες ύλες για:

- την παραγωγή πρόσθετης βενζίνης είτε με αλκυλίωση (π.χ. του ισοβουτυλενίου με ισοβουτάνιο) είτε με ολιγομερισμό (π.χ. του προπυλενίου)
- την παραγωγή του μη ρυπογόνου αντικροτικού μεθυλο - τριτοταγούς βουτυλαιθέρα ή MTBE (= Methyl Tertiary Butyl Ether) (π.χ. από ισοβουτυλένιο και μεθανόλη) και

• την παραγωγή σημαντικών προϊόντων της πετροχημικής βιομηχανίας.

Αναλογως των συνθηκών διεξαγωγής της καταλυτικής πυρολύσεως είναι δυνατό να γίνει μεγιστοποίηση της παραγωγής είτε βενζίνης, είτε αερίων (C₃ + C₄) είτε μεσαίων αποσταγμάτων. Συγκεκριμένα σε έντονες συνθήκες (high severities) πυρολύσεως μεγιστοποιείται η ποσότητα των αερίων, σε πυρόλυση χαμηλού βαθμού των μεσαίων αποσταγμάτων και σε ενδιάμεσες συνθήκες της βενζίνης.

Αν και σήμερα έχει αρχίσει να γίνεται μία μεταστροφή στο φάσμα παραγωγής προς όφελος των μεσαίων αποσταγμάτων, η κατά κανόνα σχεδόν εφαρμογή της καταλυτικής πυρολύσεως είναι για την παραγωγή βενζινών.

Στο παράδειγμα που ακολουθεί, για τις αποδόσεις και τις ιδιότητες των παραγομένων προϊόντων, υποβάλλεται σε καταλυτική πυρόλυση ρευστής κλίνης (FCC) ένα κλάσμα αεριελαίου (virgin, δηλ. στη φυσική του κατάσταση, από αργό πετρέλαιο προελεύσεως Kuwait).

Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης: (Virgin αεριέλαιο Kuwait (στους ~340° C αποστάζουν τα 10%, στους ~525° C τα 90%))

πυκνότητα, (g/cm ³)	0,916 (ή 22,9° API)
θειο, % κ.β.	2,9
άνθρακας (κατά Ramsbottom) ⁽⁹⁾	% κ.β. 0,3

Απόδοσεις (σε % κ.β. της πρώτης ύλης)

Βαθμός μετατροπής	69,8	
C ₁ -C ₂	4,5	} 100%
προπάνιο	2,2	
προπυλένιο	4,9	} 100%
κ-βουτάνιο	1,3	
ισοβουτάνιο	4,8	} 100%
βουτυλένιο	5,7	
βενζίνη (C ₅ έως ~ 220° C)	46,4 (++)	
ελαφρό αεριέλαιο	17,3	
βαρύ κλάσμα (decant oil)	6,5	
κωκ	6,4	
	100,0	

(+) Σε άλλο παράδειγμα, όπου σαν πρώτη ύλη χρησιμοποιείται ένας καθαρός παραφινικός υδρογονάνθρακας (κ-δωδεκάνιο), που πυρολύεται καταλυτικά σε εργαστηριακή κλίμακα στους 450° C:

- το ποσοστό του προπυλενίου στο μίγμα προπτανίου/προπυλενίου είναι επίσης αυξημένο (περίπου 60%).
- το ποσοστό των ακορέστων στο κλάσμα με τέσσερα άτομα άνθρακα είναι περίπου 30%, ενώ το ποσοστό του συγκεκριμένου ισοβουτυλενίου στο ίδιο κλάσμα είναι περίπου 15%.

(++) Σε άλλο παράδειγμα, όπου σαν πρώτη ύλη χρησιμοποιείται αεριέλαιο κενού - αργού πετρελαίου προελεύσεως Arabian Light - λαμβάνεται σε συνθήκες μεγιστοποίησης βενζίνης (τεχνολογία Exxon) απόδοση σε βενζίνη περίπου 53% κ.β.

Ιδιότητες προϊόντων

	βενζίνη
αριθμός οκτανίου Research (RON), χωρίς TEL	92,5
	RON (με 0,5 gr TEL) 94,7
αρωματικοί υδρογονάνθρακες, % κατ' όγκον	29

ολεφινικοί υδρογονάνθρακες, % κατ' όγκον	30
θειο, % κ.β.	0,29

	Πυκνότητα (g/cm³)	θειο (% κ.β.)
ελαφρό αεριέλαιο	0,965 (ή 15° API)	4,4
βαρύ κλάσμα (decant oil)	1,093 (ή -2° API)	7

δ) Καταλυτικά συστήματα

Τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται σήμερα βασίζονται στους ζεολίθους (μοριακά κόσκινα), που πρωτοεμφανίσθηκαν στις αρχές της δεκαετίας 1960/70. Η εξέλιξη τους προχώρησε προς την κατεύθυνση βελτιώσεως της συστάσεως, της μηχανικής αντοχής, της αναπαραγωγικότητας για την παρασκευή πόρων καθορισμένου μεγέθους κ.ά.

Έτσι με την ανάπτυξη καταλυτών περισσότερο ενεργών και εκλεκτικών έγινε δυνατή η αύξηση των αποδόσεων και του αριθμού οκτανίου της παραγομένης βενζίνης σε βάρος των αποδόσεων του κωκ και αερίων.

Τα δυσάρεστα αποτελέσματα με τη χρήση αυτών των καταλυτικών συστημάτων εμφανίζονται με την επικάλυψη κωκ ή των μετάλλων κυρίως V + Ni επί της επιφανείας του καταλύτου. Το μεν κωκ ελαττώνει την ενεργότητα του καταλύτου και έτσι επηρεάζεται ο βαθμός μετατροπής, το δε V καταστρέφει το κρυσταλλικό πλέγμα του ζεολίθου ενώ το Ni προωθεί αντιδράσεις αφυδρογόνωσης μέχρι π.χ. σχηματισμού κωκ.

Ο τρόπος αντιμετώπισης των ανεπιθυμητών αυτών καταστάσεων έχει ως εξής:

Όσον αφορά το κωκ:

Γίνεται αναγέννηση επί συνεχούς βάσεως δηλ. με την εισαγωγή αέρα καίγεται το κωκ προς κυρίως CO₂, οπότε παράγεται και θερμότητα.

Ο απαλλαγμένος από το κωκ καταλύτης, φρεσκο-ενεργοποιημένος, επιστρέφει για καινούργια αντίδραση, ενώ η θερμότητα που εκλύεται ικανοποιεί τις θερμικές ανάγκες της ενδοθέρμου αντιδράσεως της καταλυτικής πυρολύσεως.

Όσον αφορά τα μέταλλα:

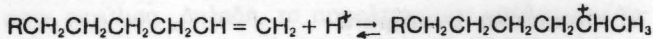
Επειδή η επικάλυψη των μετάλλων στην καταλυτική επιφάνεια έχει μη αντιστρεπτό χαρακτήρα, ένα μέρος του καταλύτου απορρίπτεται και αντικαθίσταται επί συνεχούς βάσεως με φρέσκο (δηλ. αμόλυντο από V + Ni καταλύτη). Η προστιθέμενη ποσότητα είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σ' αυτά τα δύο μέταλλα.

Επειδή λοιπόν η διαδικασία της προσθήκης φρέσκου καταλύτου είναι μία διαδικασία σοβαρής επιβαρύνσεως του κόστους παραγωγής, δεν έλειψαν οι προσπάθειες για την εξεύρεση τρόπου ελαττώσεως των ποσοτήτων αυτών. Έτσι π.χ. με τη χρησιμοποίηση καταλλήλων προσθέτων (additives) μεταπίπτουν τα ενοχλούντα μέταλλα σε μία παθητική κατάσταση (passivation), ώστε να υπάρχει καλλίτερος έλεγχος των αντιδράσεων αφυδρογόνωσης, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό κωκ. Μεταξύ των προσθέτων αναφέρεται αυτό που αναπτύχθηκε από την εταιρία Philips Petroleum (γνωστό σαν PHIL - AD CA) που ένα από τα συστατικά που περιέχει είναι το μέταλλο αντιμόνιο.

ε) Μηχανισμός της αντιδράσεως

Η πιο παραδεκτή θεωρία του μηχανισμού της καταλυτικής πυρόλυσεως είναι μέσω καρβωνιόντος (μορίου υδρογονάνθρακα του οποίου ένα άτομο άνθρακα είναι φορτισμένο θετικά).

Ένας από τους τρόπους σχηματισμού του καρβωνιόντος είναι από μία ολεφίνη και το υδρογονοίον H⁺.



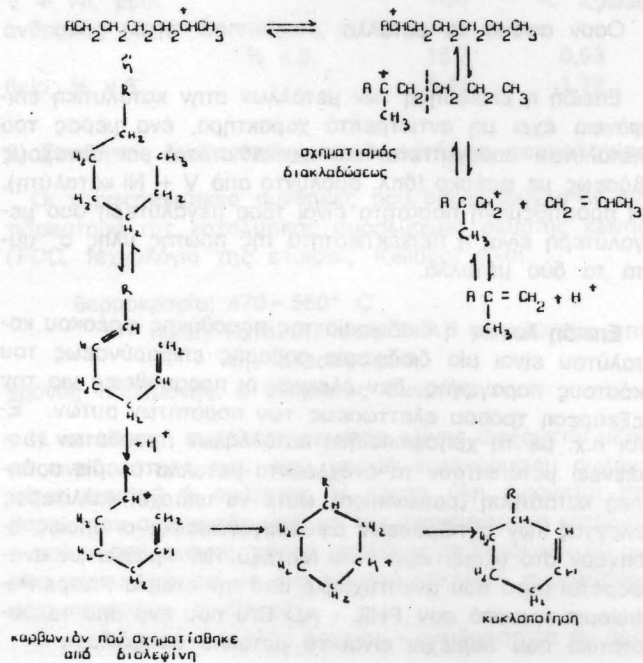
Και η μεν ολεφίνη, αν δεν υπάρχει εξ αρχής στη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη, σχηματίζεται από την αφυδρογόνωση του αντίστοιχου παραφινικού υδρογονάνθρακα, με τη θέρμανση και μόνο (χωρίς να απαιτείται δηλ. η παρουσία του καταλύτου), το δε H⁺ βρίσκεται στην καταλυτική επιφάνεια.

Η θεωρία του καρβωνιόντος ενισχύεται από τις εξής πειραματικές διαπιστώσεις:

- i) μία πρώτη ύλη που είναι πλούσια σε ολεφινικούς υδρογονάνθρακες υφίσταται ευχερέστερα την καταλυτική πυρόλυση απ' ό,τι μία πρώτη ύλη που αποτελείται από παραφινικούς ή αρωματικούς υδρογονάνθρακες.
- ii) στα προϊόντα της καταλυτικής πυρόλυσεως
 - η ποσότητα προπυλενίου είναι σε σχέση με την ποσότητα C₁-C₂ αρκετά μεγάλη, ενώ στη θερμική πυρόλυση συμβαίνει το αντίθετο
 - η ποσότητα των αρωματικών και διακλαδισμένων υδρογονανθράκων είναι μεγάλη, ενώ στη θερμική πυρόλυση δεν υπάρχουν διακλαδισμένοι υδρογονάνθρακες.

Τα παραπάνω μπορούν να ερμηνευθούν βάσει της ευχέρειας με την οποία

- i) ένα καρβωνιόν αναδιατάσσεται
 - με μεταπήδηση του θετικού φορτίου σε άλλο άτομο άνθρακα, προς το μέσον του ίδιου μορίου και
 - με μεταπήδηση της CH₃ - ομάδας από την ακραία θέση του μορίου στη θέση του άνθρακα με το θετικό φορτίο
- ii) ένα καρβωνιόν διασπάται σε β-θέση (αριστερά ή δεξιά του άνθρακα με το θετικό φορτίο).



Αντίθετα η θερμική πυρόλυση ακολουθεί διαφορετικό μηχανισμό απ' ό,τι η καταλυτική πυρόλυση.

2. Θερμικές μέθοδοι

Στις θερμικές μεθόδους μπορεί να χρησιμοποιηθεί, πρακτικώς οποιοδήποτε υπόλειμμα, σαν πρώτη ύλη, χωρίς περιορισμούς ως προς τις περιεχόμενες προσμίξεις είτε ασφαλτενίων είτε μετάλλων είτε θείου. Βεβαίως τα λαμβανόμενα προϊόντα είναι χαμηλής σχετικώς αξίας.

Υπάρχει προσφορά μιας μεγάλης ποικιλίας θερμικών μεθόδων που καταλήγουν σε πλήθος προϊόντων π.χ. αέρια καύσιμα, αέριο συνθέσεως, ελαφρά και βαριά αποστάγματα, βελτιωμένα υπολείμματα, κωκ διαφόρων ποιότητων αναλόγως του είδους της χρησιμοποιουμένης πρώτης ύλης κλπ.

Αναπτύχθηκαν δύο κύριες μέθοδοι οι οποίες διαφέρουν στο βαθμό πυρόλυσεως

- η μέθοδος Visbreaking όπου η πυρόλυση γίνεται σε μέτριες σχετικώς συνθήκες (430 - 490° C) με συνέπεια ένα χαμηλό βαθμό μετατροπής (10 - 35%)(*), και
- η μέθοδος Coking διαφόρων κατηγοριών όπου επικρατούν εντονότερες συνθήκες πυρόλυσεως (480 - 560° C) με συνέπεια ένα σχετικώς υψηλό βαθμό μετατροπής (65 - 75%).

Ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των χαρακτηριστικών γνωρισμάτων (συνθήκες διεξαγωγής, τεχνολογίες, είδος πρώτων υλών και προϊόντων, αποδόσεις κλπ.) μαζί με άλλα ενδιαφέροντα στοιχεία των μεθόδων της θερμικής πυρόλυσεως.

Visbreaking

Η μέθοδος VISBREAKING (από το VISCosity BREAKING δηλ. μείωση του ιξώδους) είναι μία μέθοδος χαμηλού βαθμού θερμικής πυρόλυσεως, όπου βαριά κλάσματα πετρελαίου μετατρέπονται ταυτοχρόνως σε

- i) ένα υπόλειμμα σημαντικά χαμηλότερου ιξώδους απ' ό,τι η πρώτη ύλη, και
- ii) ελαφρά κλάσματα υψηλότερης αξίας (π.χ. αέρια, νάφθα κλπ.) πλην όμως σε χαμηλό ποσοστό.

Η μέθοδος Visbreaking, εθεωρείτο εξωφλημένη μέχρι πριν από τα μέσα της δεκαετίας 1970/80. Επανήλθε όμως στην επικαιρότητα λόγω των οικονομικών πλεονεκτημάτων που προσφέρει η εφαρμογή της σε πολλά λειτουργικά σχήματα διύλιστηρίων, ειδικά της Δυτ. Ευρώπης. Αυτό οφείλεται στο ότι από τα μέσα της παραπάνω δεκαετίας άρχισε να χειροτερεύει η μέση ποιότητα του αργού πετρελαίου που διύλιζόταν, κάτι που, όπως προβλέπεται, επί τη βάσει της ποιότητας και ποσότητας των γνωστών αποθεμάτων, θα συνεχισθεί σχεδόν μέχρι και το έτος 2000.

Συγκεκριμένα η χειροτέρευση αφορά:

- στην αύξηση του περιεχομένου θείου (από 0,83% το 1976 στα 0,92% το 1980 και στα 1,12% το 2000)
- στην αύξηση του ειδικού βάρους (από 34,8° API το 1976 στα 33,7° το 1980 και στα 31,4° το 2000)
- στην αύξηση του φυσικώς περιεχομένου βαριού ~ 540 C + κλάσματος (από 16,8% το 1976 στα 18,0% το 1980 και 20,1% το 2000).

Η αύξηση της προσφοράς των βαριών κλασμάτων σε σχέση με τη μειωμένη ζήτηση κάνει επιτακτική την ανάγκη μετατροπής των σε ελαφρότερα και βαριά κλάσματα χαμηλότερου ιξώδους.

α) Παραγωγική διαδικασία και τεχνολογίες

Η πρώτη ύλη (π.χ. υπόλειμμα είτε ατμοσφαιρικής αποστάξεως είτε κενού) πυρολύεται σε καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής σε ένα ή δύο στάδια. Η διακοπή της αντιδράσεως γίνεται με ταχεία ψύξη (quench) του προϊόντος στην έξοδο.

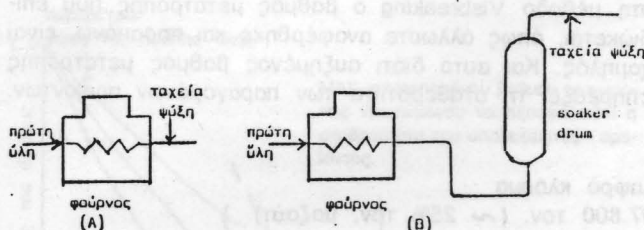
Για τη διεξαγωγή της αντιδράσεως σε βιομηχανική κλίμακα εφαρμόζεται ένα από τα παρακάτω δύο λειτουργικά σχήματα.

Σχήμα Α: Χρησιμοποιείται σωληνωτός αντιδραστήρας - φούρνος (πρόκειται για την κλασική περίπτωση εφαρμογής)

Σχήμα Β: Χρησιμοποιείται, επιπλέον του φούρνου και δοχείο πυρολύσεως - soaker drum - (μέθοδος που έχει αναπτυχθεί από τη Shell)

Στο σχήμα Α η πρώτη ύλη θερμαίνεται μέσα στο φούρνο σε ψηλές σχετικά θερμοκρασίες (περίπου 480° στην έξοδο του φούρνου) και η ταχεία ψύξη γίνεται στο σημείο εξόδου από το φούρνο.

Στο σχήμα Β η θέρμανση της πρώτης ύλης μέσα στο φούρνο γίνεται σε χαμηλότερες σχετικά θερμοκρασίες (περίπου 450° C στην έξοδο του φούρνου). Η πυρόλυση συμπληρώνεται στο μετέπειτα δοχείο, στην έξοδο του οποίου (περίπου 430° C) προκαλείται η ταχεία ψύξη του προϊόντος.



Στο πρώτο σχήμα ακολουθείται μία διαδικασία υψηλών σχετικά θερμοκρασιών και συντόμου χρόνου παραμονής, ενώ στο δεύτερο γίνεται το αντίθετο. Οι θερμοκρασίες είναι σχετικά χαμηλές αλλά ο χρόνος παραμονής μεγάλος καθόσον παρατείνεται από την προσθήκη του δοχείου πυρολύσεως. Σαν αποτέλεσμα της εφαρμογής διαφορετικών συνθηκών είναι ότι στο πρώτο σχήμα, όπου η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη, παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα αερίων ενώ στο δεύτερο παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα μεσαίων κλασμάτων (π.χ. ντήζελ).

Σχετικά με μία αξιολόγηση των δύο αυτών λειτουργικών σχημάτων αναφέρεται ότι το σχήμα Α πλεονεκτεί στο ότι δίνει προϊόν με ελαφρώς καλλίτερη σταθερότητα, πράγμα που θα μπορούσε να ήταν σημαντικό για ωρισμένα είδη πρώτων υλών και ωρισμένες εφαρμογές. Για το δεύτερο σχήμα αναφέρονται άλλα πλεονεκτήματα εξ ίσου σημαντικά όπως π.χ.:

- χαμηλότερο κόστος επενδύσεως (κατά 10-15%) παρά την αναγκαιότητα της προσθήκης του δοχείου πυρολύσεως. Το μικρότερο μέγεθος φούρνου που απαιτείται και ο λι-

γότερος εξοπλισμός για την ανάκτηση της απορριπτομένης θερμότητας (Waste heat) ασκούν μεγαλύτερη επίδραση

- χαμηλότερη κατανάλωση καυσίμου (κατά περίπου 15%) επειδή δεν υπάρχει ανάγκη θερμάνσεως σε υψηλή θερμοκρασία

- μακρύτερους χρόνους λειτουργίας των εγκαταστάσεων μεταξύ δύο διαδοχικών συντηρήσεων λόγω της μικρότερης ποσότητας κωκ που σχηματίζεται μέσα στους σωλήνες από τη διεξαγωγή της αντιδράσεως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Μέχρι το Σεπτέμβριο του 1984 είχαν κατασκευαστεί ή βρίσκονταν στο στάδιο του σχεδιασμού ή της κατασκευής 25 βιομηχανικές μονάδες λειτουργούσες κατά το Σχήμα Α και 42 λειτουργούσες κατά το Σχήμα Β.

β) Συνθήκες διεξαγωγής αντιδράσεως

Οι συνθήκες διεξαγωγής της αντιδράσεως είναι:

θερμοκρασία	: 430 - 490° C
πίεση	: 10 - 50 at
χρόνος παραμονής:	2 - 20 min

γ) Σύσταση πρώτης ύλης

Σαν πρώτη ύλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπολείμματα αποστάξεως οποιασδήποτε συστάσεως ανεξαρτήτως π.χ. από την περιεκτικότητα μετάλλων κ.ά., κάτι δηλ. που δε συμβαίνει στην περίπτωση της καταλυτικής πυρολύσεως, όπου η ποσότητα μετάλλων και ασφαλτενίων στην πρώτη ύλη πρέπει να είναι περιορισμένη.

Η φυσική μορφή, υπό την οποία εμφανίζεται ένα υπόλειμμα πετρελαίου είναι το κolloειδές αιώρημα που περιέχει εκτός από τους υδρογονάνθρακες και άλλες κατηγορίες ενώσεων όπως π.χ. ασφαλτένια και ρητίνες. Τα ασφαλτένια είναι συσσωματώματα (Agglomerates) μεγάλου μοριακού βάρους, συγκρατούμενα μεταξύ τους με φυσικές δυνάμεις. Με την προσθήκη παραφινικών διαλυτών καθιζάνουν και έτσι είναι δυνατή η απομάκρυνσή τους από ένα υπόλειμμα αποστάξεως.

Οι ρητίνες θεωρούνται ότι αποτελούνται από ενώσεις πολύ μεγάλου μοριακού βάρους, που μπορούν να διαχωρισθούν από ένα υπόλειμμα (στο οποίο προηγουμένως έχουν απομακρυνθεί ασφαλτικά συστατικά) με προσρόφηση σε προσροφητικά μέσα.

δ) Παραγόμενα προϊόντα (αποδόσεις, ιδιότητες) και επίδραση των διαφόρων μεταβλητών

Στην ακολουθούμενη διαδικασία της μεθόδου Visbreaking πυρολύονται εν μέρει οι υδρογονάνθρακες και παράγουν ελαφρά προϊόντα που περιλαμβάνονται με απόσταξη, ενώ συγχρόνως σχηματίζονται ανθρακούχες ενώσεις (carboids) σαν αποτέλεσμα αντιδράσεων αφυδρογονώσεως, πολυμερισμού, απαλκλιώσεως κλπ.

Ανθρακούχες ενώσεις και ασφαλτένια είναι δυνατόν να διατηρηθούν σε αιώρημα ή να αποτελέσουν ένα σταθερό κolloειδές διάλυμα στην περίπτωση που το υπόλειμμα - πρώτη ύλη δεν έχει εκτεθεί σε έντονες σχετικώς συνθήκες πυρολύσεως δηλ. όταν ο βαθμός μετατροπής(?), κατά την αντίδραση παραμένει σε χαμηλά όρια.

Η μεγαλύτερη σημασία της μεθόδου Visbreaking για ένα διύλιστήριο δεν είναι τόσο να ελαττώσει τη συνολική πο-

ποσότητα ενός υπολείμματος (είτε ατμοσφαιρικής αποστάξεως είτε κενού) αλλά να ελαττώσει την απαιτούμενη ποσότητα του ελαφρού κλάσματος (cuttstock) που πρέπει να προστεθεί, ώστε να ικανοποιηθούν οι προδιαγραφές ενός μαζούτ - προϊόντος πριν διατεθεί στην κατανάλωση. Αυτό το τελευταίο ήταν άλλωστε και ο πρωταρχικός σκοπός της μεθόδου.

Μία ποσοτική έκφραση των στόχων αυτής της μεθόδου φαίνεται στα παρακάτω δύο παραδείγματα (το ένα χωρίς εφαρμογή της μεθόδου και το άλλο με την εφαρμογή) που ξεκινούν από μια ποσότητα 600.000 τόννων υπολείμματος αποστάξεως κενού (550°C^{+}) - αργού πετρελαίου προελεύσεως Arabian Light -.

Στην περίπτωση που δεν εφαρμόζεται η μέθοδος Visbreaking (βλ. Σχ. 1), το παραπάνω υπόλειμμα προκειμένου να μετατραπεί σε μαζούτ - εμπορεύσιμο προϊόν, θα πρέπει να αναμιχθεί με σημαντική ποσότητα ελαφροτέρου κλάσματος (π.χ. ντήζελ) και αυτό για να ικανοποιηθούν οι προδιαγραφές του προϊόντος ως προς το ιξώδες. Η ποσότητα του μαζούτ που θα προκύψει θα είναι περίπου 800.000 τόννοι.

Στην περίπτωση όμως που το υπόλειμμα εκτεθεί στις συνθήκες της μεθόδου διασπάται σε

- ελαφρα προϊόντα υψηλότερης αξίας (π.χ. αέρια, νάφθα κλπ.) κατά όχι ασήμαντο ποσοστό, και
- ένα νέο υπόλειμμα με πολύ χαμηλότερο ιξώδες του αρχικού υπολείμματος. Η μικρότερη ποσότητα και το χαμηλότερο ιξώδες του νέου υπολείμματος περιορίζει σημαντικά την ποσότητα του ελαφρού κλάσματος που θα απαιτηθεί κατά τη διαδικασία της αναμίξεως προκειμένου να παραχθεί μαζούτ - εμπορεύσιμο προϊόν.

Έτσι στην περίπτωση εφαρμογής της μεθόδου Visbreaking δημιουργούνται σημαντικές ποσότητες ελαφρών κλασμάτων (παραγόμενες με αυτή τη μέθοδο και περισσευούμενες λόγω της μικρότερης ανάγκης ελαφρών κλασμάτων) που είναι δυνατόν να διατεθούν σε άλλες μονάδες

μετατροπής (π.χ. αερίελλαιο κενού -VGO- σαν πρώτη ύλη της μονάδας καταλυτικής πυρολύσεως).

Γενικώς η μέθοδος Visbreaking δεν ελαττώνει την περιεκτικότητα των προϊόντων σε θείο, αζωτο και μέταλλα.

Και όσον αφορά την περιεκτικότητα του θείου, η εφαρμογή της μεθόδου σε υπόλειμμα ατμοσφαιρικής αποστάξεως αργού πετρελαιου τύπου Kuwait με 4.13% κ.β. θείο δίνει προϊόντα με τις ακόλουθες περιεκτικότητες σε θείο.

βενζίνη με	1,01%
απόσταγμα με	2,54%
υπόλειμμα - προϊόν με	4,3%

Εξ άλλου τα απόσταγματα είναι χαμηλής ποιότητας (π.χ. τα μεσαία απόσταγματα είναι σκοτεινού χρώματος και έχουν δυσάρεστη οσμή) και προκειμένου να καταστούν εμπορεύσιμα θα πρέπει να τύχουν κατεργασίας με H_2 .

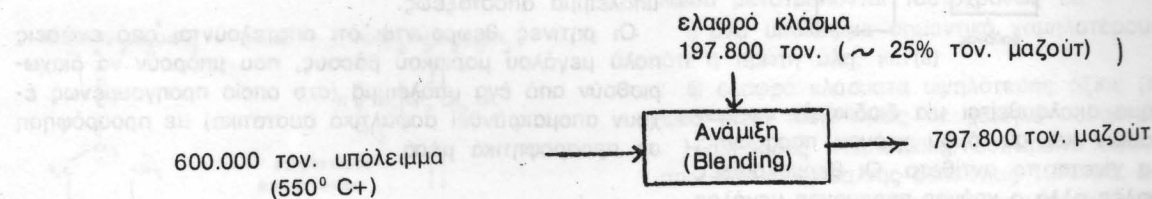
Όσον αφορά τις ιδιότητες των επί μέρους κλασμάτων σημαντική επίδραση ασκεί η φύση της πρώτης ύλης και λιγότερο ο βαθμός μετατροπής. Έτσι αναλόγως του είδους της πρώτης ύλης και του βαθμού μετατροπής.

- ο αριθμός οκτανίου (RON χωρίς μόλυβδο) της λαμβανομένης νάφθας ($\text{C}_5-200^{\circ}\text{C}$) κυμαίνεται από 50 έως 73. Η επίδραση που έχει ο βαθμός μετατροπής είναι μεταβολή περίπου 10 μονάδων αριθμού οκτανίου για μεταβολή του βαθμού μετατροπής από 3 στα 17% κ.β.

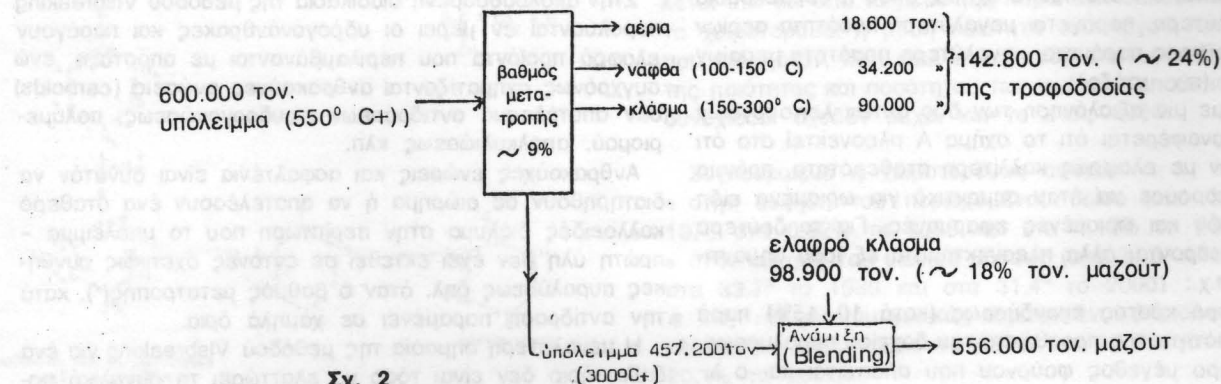
- ο δείκτης Diesel⁽⁶⁾ του λαμβανομένου καυσίμου τύπου ντήζελ κυμαίνεται από 35 έως 50.

Βεβαίως υπάρχουν ιδιότητες όπως π.χ. η πυκνότητα και το ιξώδες του καυσίμου τύπου ντήζελ που μάλλον δεν εξαρτώνται τόσο από τη φύση της πρώτης ύλης ούτε και το βαθμό μετατροπής, τουλάχιστον στις συνήθεις συνθήκες που διεξάγεται στην πράξη η αντίδραση.

Σε σύγκριση με άλλες θερμικές μεθόδους πυρολύσεως στη μέθοδο Visbreaking ο βαθμός μετατροπής που επιδιώκεται, όπως άλλωστε αναφέρθηκε και παραπάνω, είναι χαμηλός. Και αυτό διότι αυξημένος βαθμός μετατροπής επηρεάζει τη σταθερότητα των παραγομένων προϊόντων.



Σχ. 1



Σχ. 2

Συγκεκριμένα σε πολύ υψηλούς σχετικώς βαθμούς μετατροπής μπορεί να προκληθεί διαχωρισμός των φάσεων (σχηματισμός λάσπης) που οφείλεται κυρίως στην καθίζηση των περιεχομένων ασφαλτενίων.

Το φαινόμενο αυτό της αποσταθεροποίησης του υπολείμματος - προϊόντος αποτελεί πολύ σοβαρό πρόβλημα στην περίπτωση, όπου το προϊόν θα οδηγηθεί για αποθήκευση και γι' αυτό τίθεται ένα ανώτατο όριο βαθμού μετατροπής κατά τη διεξαγωγή της αντιδράσεως. Εάν όμως το υπόλειμμα - προϊόν προορίζεται για κάποια ειδική χρήση μέσα στο διύλιστήριο (π.χ. καύσιμο αυτοκαταναλώσεως, πρώτη ύλη για μια μονάδα μερικής οξειδώσεως κλπ.) ο βαθμός μετατροπής επιτρέπεται να αυξηθεί περισσότερο από το παραπάνω όριο.

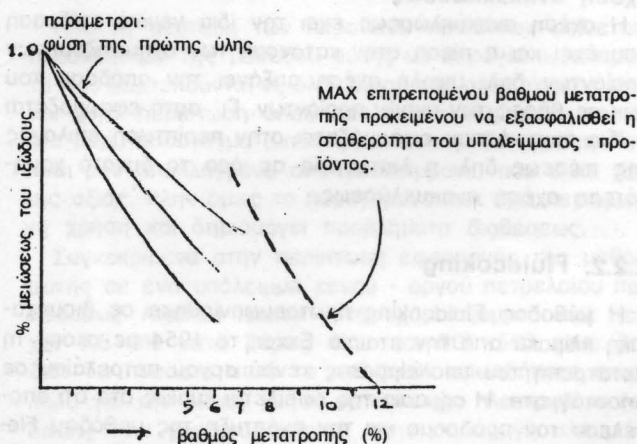
Ο βαθμός μετατροπής που τελικά θα επιλεγεί για τη διεξαγωγή της αντιδράσεως εξαρτάται από τον αντικειμενικό σκοπό.

Έτσι σε περίπτωση που επιζητείται μόνον η μείωση του ιξώδους της πρώτης ύλης ο βαθμός μετατροπής περιορίζεται γύρω στο 6 με 7%.

Εάν όμως το κύριο ενδιαφέρον είναι στα ελαφρά αποστάγματα τότε επιλέγεται ένας βαθμός μετατροπής μεταξύ 8 και 12% στην περίπτωση όπου συγχρόνως πρέπει να εξασφαλισθεί σταθερότητα του υπολείμματος προϊόντος.

Αλλιώς, αν δηλαδή το υπόλειμμα - προϊόν πρόκειται να διατεθεί αμέσως και δεν απαιτείται να αποθηκευθεί, τότε μπορεί να γίνει επιλογή ενός βαθμού μετατροπής μεγαλύτερου του 12%.

Η συσχέτιση που υπάρχει μεταξύ βαθμού μετατροπής, ελαττώσεως του ιξώδους, αποσταθεροποίησης και φύσεως πρώτης ύλης φαίνεται στο διάγραμμα.



2.2. Coking

Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της κατηγορίας της θερμικής πυρόλυσεως είναι οι εντονότερες συνθήκες που επικρατούν κατά την πυρόλυση (480-560° C), σε σχέση με τη μέθοδο Visbreaking, και κατά συνέπεια ο υψηλότερος βαθμός μετατροπής που επιτυγχάνεται (65-75%) με αποτέλεσμα να σχηματίζεται πάντοτε κωκ σαν προϊόν.

Στα δύο είδη coking που περιγράφονται παρακάτω:

- το μεν ένα (delayed coking) καταλήγει, αναλόγως της συστάσεως της χρησιμοποιουμένης πρώτης ύλης (υψηλού ή χαμηλού θείου, μεγάλης ή μικρής περιεκτικότητας στα μέταλλα Ni + V), σε κωκ συνηθισμένης ποιότητας (petro-

leum coke) που προορίζεται για καύση είτε σε κωκ για ειδικές χρήσεις όπως π.χ. για την παραγωγή ηλεκτροδίων.
 • το δε άλλο (Flexicoking) μετατρέπει το μεγαλύτερο μέρος του σχηματιζομένου κωκ σε καύσιμο αέριο ή αέριο συνθέσεως.

2.2.1. Delayed coking

Η μέθοδος delayed coking είναι μία μέθοδος παρατεταμένης (delayed) θερμικής πυρόλυσεως, όπου βαριά κλάσματα αργού πετρελαίου μετατρέπονται ταυτοχρόνως σε
 i) κωκ πετρελαίου (petroleum coke) και
 ii) ελαφρά κλάσματα υψηλότερης αξίας (π.χ. αέρια, LPG, νάφθα και καύσιμο νηζέλ).

Μέχρι το Σεπτέμβριο του 1984 η εταιρεία Foster Wheeler έχει εγκαταστήσει μονάδες delayed coking που έχουν μια συνολική δυναμικότητα περίπου 50.000 τόν. κωκ την ημέρα.

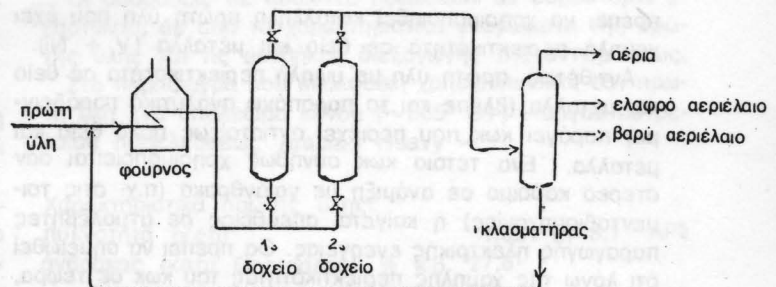
α) Παραγωγική διαδικασία

Το αρχικό στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας είναι η ταχεία θέρμανση της πρώτης ύλης σένα φούρνο και η εν συνεχεία εισαγωγή της σε δοχείο αντιδράσεως (coke drum), όπου παραμένει σε καθωρισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσεως και χρόνου (περί τους 500° C, περί τις 4 at., επί 24 ώρες). Εδώ γίνεται η μετατροπή, του μέρους της πρώτης ύλης που δεν εξατμίστηκε μέσα στο φούρνο, σε αέριο και κωκ. Προκειμένου τώρα να γίνει η απομάκρυνση του κωκ, αποσυνδέεται αυτό το δοχείο από το κύριο κύκλωμα παραγωγής, και το ρόλο του αναλαμβάνει ένα δεύτερο δοχείο (άδειο), το οποίο συνδεόμενο στο κύκλωμα αποκαθιστά την συνέχιση της λειτουργικής διαδικασίας.

Καθ' ον χρόνο σχηματίζεται φρέσκο κωκ στο δεύτερο δοχείο, απομακρύνεται το κωκ που είχε σχηματισθεί στο πρώτο με εκτόξευση νερού υπό πίεση. Και έτσι με τα παραπάνω δύο δοχεία, τα οποία εναλλάσσονται στο ρόλο του «σχηματισμού» και της «απομακρύνσεως» του κωκ εξασφαλίζεται η συνεχής λειτουργία της μονάδας.

Η μέθοδος delayed coking, της οποίας παρατίθεται ένα απλοποιημένο ροδιάγραμμα, από τις αρχές του 1930 όπου πρωτοεμφανίσθηκε εξελίχθηκε κυρίως ως προς τον τρόπο απομακρύνσεως του σχηματιζομένου κωκ από το δοχείο.

Αν και ο μηχανισμός της αντιδράσεως σχηματισμού κωκ δεν είναι γνωστός, εντούτοις μπορούν να διατυπωθούν τα εξής τρία διακεκριμένα φαινόμενα.



- η μερική εξάτμιση και η χαμηλού βαθμού πυρόλυση της πρώτης ύλης κατά τη δίοδο της μέσα από το φούρνο,
- η πυρόλυση του εξατμισθέντος τμήματος κατά τη δίοδο του μέσα από το δοχείο αντιδράσεως (coke drum),
- οι διαδοχικές πυρολύσεις και πολυμερισμοί του βαριού υγρού που έχει παγιδευθεί μέσα στο δοχείο αντιδράσεως ωστού μετατραπεί σε αέριο και κωκ.

β) Συνθήκες διεξαγωγής αντιδράσεως

Οι συνθήκες διεξαγωγής της αντιδράσεως είναι:
 θερμοκρασία (στην έξοδο Α του φούρνου) 480 έως 510° C
 πίεση στο δοχείο 1,4 έως 7 at μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική
 σχέση ανακυκλώσεως (recycle ratio) 0,1 έως 1.

γ) Πρώτη ύλη και προϊόντα (αποδόσεις, ιδιότητες)

Για τις αποδόσεις σε προϊόντα λαμβάνεται, στο παράδειγμα που ακολουθεί, σαν πρώτη ύλη υπόλειμμα κενού - αργού πετρελαίου προελεύσεως Arabian Light.

Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης:

πυκνότητα, g/cm ³	1,011 (ή 8,5° API)
άνθρακας (κατά Conradson), % κ.β.	14,2
θειο, % κ.β.	4,4
άσφαλτος, % κ.β.	41
V, ppm	66
Ni, ppm	24

Αποδόσεις (σε % κ.β. της πρώτης ύλης) και ιδιότητες παραγομένων προϊόντων.

ξηρό αέριο (C ₁ -C ₂)	4,7
προπάνιο - προπυλέιο	2,6
C ₄ (κεκορεσμένα και ακόρεστα)	4,7
βενζίνη (C ₅ έως ~ 205° C)	17,7
αεριέλαιο	45,5
κωκ	24,8
	<hr/> 100,0

Ιδιότητες προϊόντων

βενζίνη: πυκνότητα 0,747 g/cm³ (ή 57,9° API), θείο 1,2% κ.β. αριθμός οκτανίου (RON) χωρίς TEL 61
 αεριέλαιο: πυκνότητα 0,872 g/cm³ (ή 30,8° API), θείο 2,8% κ.β.
 κωκ: θείο 7,32% κ.β.

Το σχηματιζόμενο κωκ, από απόψεως συστάσεως, αποτελείται πρακτικώς από το στοιχείο άνθρακα με ποσοστό ξένων προσμίξεων (θειο, V + Ni) κυμαινόμενο αναλόγως του είδους της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης. Έτσι προκειμένου να παραχθεί κωκ κατάλληλης ποιότητας για την κατασκευή ηλεκτροδίων της βιομηχανίας αλουμινίου θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί κατάλληλη πρώτη ύλη που έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και μέταλλα (V + Ni).

Αντιθέτως, πρώτη ύλη με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο και μέταλλα (βλέπε και το παραπάνω αναλυτικό παράδειγμα) παράγει κωκ που περιέχει αντιστοίχως πολύ θείο και μέταλλα. Ένα τέτοιο κωκ συνήθως χρησιμοποιείται σαν στερεό καύσιμο σε ανάμιξη με γαιάνθρακα (π.χ. στις τσιμεντοβιομηχανίες) ή καίγεται απευθείας σε ατμολέβητες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του κωκ σε τέφρα,

σε σύγκριση με το γαιάνθρακα, η θερμογονος του δυναμη είναι υψηλή και κυμαίνεται από 7500 έως περίπου 8000 Kcal ανά kg.

δ) Επίδραση των μεταβλητών στην πορεία της αντιδράσεως

Οι κύριες μεταβλητές που επηρεάζουν την πορεία της αντιδράσεως είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η σχέση ανακυκλώσεως.

Θερμοκρασία

Η αύξηση της θερμοκρασίας, τηρουμένων σταθερών των άλλων δύο μεταβλητών ελαττώνει την απόδοση σε κωκ. Στην αύξηση όμως της θερμοκρασίας τίθεται ένα ανώτατο όριο πάνω από το οποίο το σχηματιζόμενο κωκ είναι γενικώς πολύ σκληρό και δύσκολα απομακρύνεται από το δοχείο αντιδράσεως (coke drum) ακόμα και με υδραυλικό εξοπλισμό.

Υπερβολικά χαμηλή εξάλλου θερμοκρασία έχει σαν αποτέλεσμα να μην έχει προχωρήσει αρκετά η αντίδραση της μετατροπής (σε κωκ) και έτσι να σχηματίζεται ένα μαλακό είδος κωκ.

Πίεση

Η αύξηση της πίεσεως, τηρουμένων σταθερών των άλλων δύο μεταβλητών, αυξάνει κυρίως την απόδοση του κωκ σε βάρος των υγρών προϊόντων. Γι' αυτό η τάση σχεδιασμού σήμερα είναι η λειτουργία σε όσο το δυνατόν χαμηλότερη πίεση (π.χ. μια at πάνω από την ατμοσφαιρική) προκειμένου να μεγιστοποιηθεί το οικονομικό όφελος.

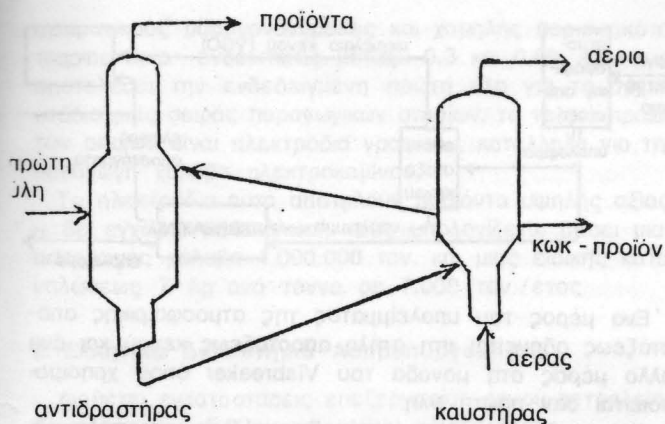
Σχέση ανακυκλώσεως

Η σχέση ανακυκλώσεως έχει την ίδια γενικά επίδραση που έχει και η πίεση στην κατανομή των σχηματιζόμενων προϊόντων δηλ. υψηλή σχέση αυξάνει την απόδοση του κωκ σε βάρος των υγρών προϊόντων. Γι' αυτό εφαρμόζεται η ίδια τακτική που εφαρμόζεται στην περίπτωση επιλογής της πίεσεως δηλ. η λειτουργία σε όσο το δυνατό χαμηλότερη σχέση ανακυκλώσεως.

2.2.2. Fluidcoking

Η μέθοδος Fluidcoking πρωτοεμφανίσθηκε σε βιομηχανική κλίμακα από την εταιρία Exxon το 1954 με σκοπό τη μετατροπή του υπολείμματος κενού αργού πετρελαίου σε αποστάγματα. Η σημασία της οφείλεται κυρίως στο ότι αποτέλεσε τον πρόδρομο για την ανάπτυξη της μεθόδου Flexicoking) δηλ. μιας μεθόδου με μεγάλη ευελιξία και πολλές δυνατότητες (βλ. επόμενο κεφάλαιο).

Για τη διεξαγωγή της μεθόδου Fluidcoking χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο δύο δοχεία. Σε αυτά επικρατεί κατάσταση «ρευστής κλίνης» (Fluidized bed) από τα σώματιδα κωκ-θερμικού φορέα που κυκλοφορούν μεταξύ των δύο δοχείων. Το ένα από αυτά αναλαμβάνει το ρόλο του «αντιδραστήρα» όπου αναμιγνύονται πρώτη ύλη και κωκ-θερμικός φορέας και το άλλο του «καυστήρα» όπου με καύση ενός σημαντικού μέρους (6-7% κ.β. της πρώτης ύλης) του κωκ-προϊόντος παράγεται η απαιτούμενη θερμότητα για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της αντιδράσεως. Το υπόλοιπο μέρος του κωκ-προϊόντος ψύχεται και αποθηκεύεται (βλ. διάγραμμα).



Οι συνθήκες διεξαγωγής της αντιδράσεως είναι:
 θερμοκρασία 480-560° C (στον καυστήρα: 625° C)
 πίεση 1-2 at
 χρόνος παραμονής 15-30 sec
 βαθμός μετατροπής (στους 535° C) ~ 75%

Όπως ενδεικτικώς αναφέρονται μέσες αποδόσεις προϊόντων που λαμβάνονται όταν ένα υπόλειμμα κενού εκτεθεί στις συνθήκες της μεθόδου Fluidcoking.

	% κ.β. της πρώτης ύλης
αέρια (C ₁)	20,5
βενζίνη (C ₅ έως ~ 205° C)	10,9
αερίλαιο ατμ. αποστ. (~ 205° C έως ~ 345° C)	15,4
αερίλαιο κενού (VGO) (~ 345° C έως ~ 485° C)	30,0
κωκ	23,2
	100,0

Από τη σύσταση των παραπάνω προϊόντων φαίνεται το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής να παράγει υγρά προϊόντα που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από αποστάγματα ακόμα και στην περίπτωση όπου σαν πρώτη ύλη χρησιμοποιείται ένα βαρύ απόσταγμα (υπόλειμμα κενού). Τα υγρά προϊόντα είναι μεν απαλλαγμένα από υπολείμματα, που είναι χαμηλής αξίας, πλην όμως το παραγόμενο κωκ έχει περιορισμένη χρήση και δημιουργεί προβλήματα διαθέσεως.

Συγκεκριμένα στην περίπτωση εφαρμογής της μεθόδου αυτής σε ένα υπόλειμμα κενού - αργού πετρελαίου προελεύσεως Arabian Heavy - το σχηματιζόμενο κωκ περιέχει 7,5-8% κατά βάρος θείο και 500-550 ppm βανάδιο. Τα ποσοστά αυτά το καθιστούν οπωσδήποτε ακατάλληλο για την ειδική χρήση κατασκευής ηλεκτροδίων (ανόδων) που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή αλουμινίου. Έτσι η χρήση του περιορίζεται στο στερεό καύσιμο υψηλού θείου που πρέπει να ανταγωνισθεί το γαιάνθρακα ποιότητας κατάλληλης π.χ. για την τροφοδοσία μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

2.2.3. Flexicoking

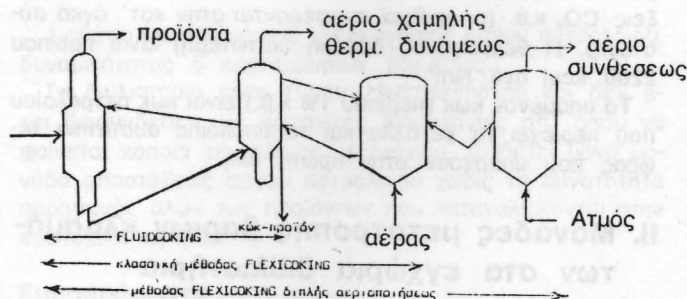
Η μέθοδος Flexicoking αποτελεί περαιτέρω τεχνολογική εξέλιξη της μεθόδου Fluidcoking που αναπτύχθηκε και αυτή από την εταιρία Exxon.

Η πρώτη βιομηχανική μονάδα εμφανίσθηκε το 1976 (Ιαπωνία 21000 bpsd) ενώ άλλες δύο (22000 η μία και 52000 bpsd η άλλη) τέθηκαν πρόσφατα σε λειτουργία (1983). Αν

σ' αυτές προστεθούν και άλλες δύο που βρίσκονται στο στάδιο του σχεδιασμού και της κατασκευής, τότε η συνολική δυναμικότητα των πέντε μονάδων φθάνει τα 160.000 bpsd.

Με τη μέθοδο Flexicoking επιτυγχάνεται η αναβάθμιση των προϊόντων της Fluidcoking δηλ. του κωκ και των βαρυτέρων αποσταγμάτων. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη ενός τρίτου δοχείου - εν συνεχεία των δύο (αντιδραστήρα και καυστήρα, βλ. μέθοδο Fluidcoking - και με τη βοήθεια ενός μίγματος ατμού/αέρα επέρχεται εξαερίωση των παραπάνω προϊόντων προς ένα αέριο καύσιμο χαμηλής θερμογόνου δυνάμεως. Η διαδικασία αυτή αποτελεί την «κλασική» (Conventional) εφαρμογή της μεθόδου.

Υπάρχει όμως η ευχέρεια μαζί με το αέριο καύσιμο να συμπαραχθεί και αέριο συνθέσεως. Το αέριο συνθέσεως έχει κατάλληλη σύσταση για την παραγωγή μεθανόλης ή μετά από τη μετατροπή του CO προς CO₂ και την απομάκρυνση του τελευταίου το εναπομένον H₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για υδρογόνωση κλασμάτων πετρελαίου ή για την παραγωγή αμμωνίας. Για την περίπτωση συμπαραγωγής και αερίου συνθέσεως προστίθεται στη διάταξη της παραγωγικής διαδικασίας της κλασικής μεθόδου και ένα τέταρτο δοχείο οπότε στο μεν τρίτο γίνεται αεριοποίηση κυρίως με αέρα προς αέριο καύσιμο χαμηλής θερμογόνου δυνάμεως, ενώ από το τέταρτο δοχείο λαμβάνεται το αέριο συνθέσεως κατόπιν αεριοποίησης με ατμό. Η διαδικασία αυτή αποτελεί τη μέθοδο διπλής αεριοποίησης (Dual Gasification Flexicoking) - βλ. και σχετικό διάγραμμα -.



Σαν πρώτη ύλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν οποιοδήποτε ρευστοί υδρογονάνθρακες, αρκεί να έχουν τέτοιο ιξώδες που να επιτρέπει τη μεταφορά τους με αντλία. Σ' αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται επίσης και τα υπολείμματα αποστάξεως κενού παρά την παρουσία των μετάλλων, ασφαλτικών συστατικών κ.ά.

Για τις συνθήκες διεξαγωγής της αντιδράσεως ισχύουν: για μεν τα πρώτα δύο δοχεία, ό,τι αναφέρεται στο περί Fluidcoking κεφάλαιο, για δε το τρίτο και τέταρτο οι συνθήκες εξαερίωσης.

Οι αποδόσεις σε προϊόντα ποικίλλουν σε ευρέα όρια εξαρτώνται δε από τα χαρακτηριστικά γνώρισμα της πρώτης ύλης και τις συνθήκες διεξαγωγής της αντιδράσεως.

Στο παράδειγμα που ακολουθεί χρησιμοποιείται σαν πρώτη ύλη ένα υπόλειμμα κενού (~565° C+) - αργού πετρελαίου προελεύσεως Arabian Heavy -.

Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης:
 πυκνότητα g/cm³ 1,051 (ή 3,1° API)
 άνθρακας (κατά Conradson), % κ.β. 27,8

θείο, % κ.β.	6,0	
Αποδόσεις (σε % κ.β. της πρώτης ύλης)	κλασική μέθοδος διπλής	μέθοδος αεριοποίησης
ελαφρά κλάσματα (C ₄)	13,2	13,2
(C ₅ έως ~ 180° C)	12,8	12,8
(~ 180° C έως ~ 345° C)	13,7	13,7
(~ 345° C έως ~ 525° C)	25,2	25,2
κωκ καθαρό (net)	1,1	1,1
κωκ που μετετράπη σε αέριο χαμηλής θερμογόνου δύναμης	34,0	24,2
κωκ που μετετράπη σε αέριο συνθέσεως	-	9,8
	100,0	100,0

Το αέριο χαμηλής θερμογόνου δύναμης (Θ.Δ.) στην περίπτωση εφαρμογής της κλασικής μεθόδου παράγεται με αέρα και ατμό σαν μέσα εξαερίωσης, γι' αυτό και αποτελείται από CO, H₂, N₂, CO₂ κ.ά. Η θερμογόνος του δύναμη (κατώτερη) είναι 1140 kcal ανά Nm³.

Στην περίπτωση εφαρμογής της μεθόδου της διπλής εξαερίωσης, σαν μέσο της πρώτης εξαερίωσης χρησιμοποιείται μόνον αέρας και γι' αυτό η θερμογόνος δύναμη του σχηματιζόμενου αερίου (χαμηλής Θ.Δ.) είναι ακόμα χαμηλότερη (κατώτερη θερμογόνος δύναμη 770 kcal ανά Nm³).

Εξ άλλου το παραγόμενο με αυτή τη μέθοδο αέριο συνθέσεως, από τη δεύτερη εξαερίωση με ατμό, είναι ένα μίγμα που αποτελείται από περίπου 53% H₂, 26% CO, προσμίξεις CO₂ κ.ά. (οι αριθμοί αναφέρονται στην κατ' όγκο σύσταση). Η θερμογόνος δύναμη (κατώτερη) είναι περίπου 2200 kcal ανά Nm³.

Το απομένον κωκ (περίπου 1% κ.β.) είναι κωκ πετρελαίου που περιέχει τα μέταλλα και τα υπόλοιπα συστατικά τέφρας που υπάρχουν στην πρώτη ύλη.

II. Μονάδες μετατροπής βαριών κλασμάτων στα εγχώρια διύλιστήρια

Η κατάσταση που επικρατεί στον ελληνικό χώρο από απόψεως λειτουργίας μονάδων μετατροπής βαριών κλασμάτων πετρελαίου σε ελαφρά έχει ως εξής κατά διύλιστήριο.

1. Μότορ Όϊλ (Ελλάς) Διύλιστήρια Κορίνθου Α.Ε.

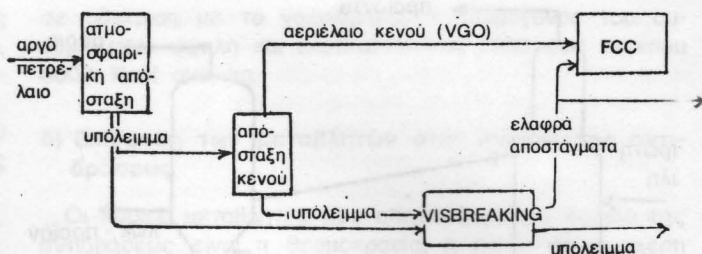
Διαθέτει εγκαταστάσεις επεξεργασίας αργού πετρελαίου δυναμικότητας 4,5 εκατομμυρίων τον./έτος.

Στο διύλιστηριακό αυτό συγκρότημα έχει ενταχθεί μονάδα καταλυτικής πυρολύσεως ρευστής κλίνης (FCC), δυναμικότητας τροφοδοσίας αρχικά 17500 bpsd, η οποία αργότερα επεκτάθηκε κατά 50%. Η δυναμικότητα μετά την επέκταση είναι περίπου 1.200.000 τον./έτος.

Επίσης υπάρχει μονάδα θερμικής πυρολύσεως (Visbreaking) δυναμικότητας 11000 bpsd ή 600.000 τον./έτος.

Οι μονάδες της καταλυτικής και της θερμικής πυρολύσεως τέθηκαν σε λειτουργία το 1981.

Η διασύνδεση των παραπάνω μονάδων στο όλο λειτουργικό σχήμα της Εταιρείας φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Ένα μέρος του υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης οδηγείται στη στήλη αποσταξεως κενού και ένα άλλο μέρος στη μονάδα του Visbreaker όπου χρησιμοποιείται σαν πρώτη ύλη.

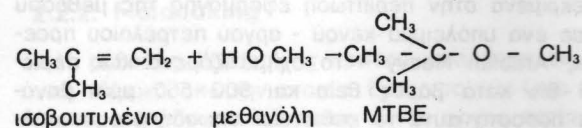
Από τα προϊόντα στα οποία διαχωρίζεται το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξεως στη στήλη κενού, το μεν απόσταγμα (αερίελαιο ή VGO) τροφοδοτεί τη μονάδα καταλυτικής πυρολύσεως ρευστής κλίνης (FCC), το δε υπόλειμμα (κενού) τη μονάδα του Visbreaker.

Από τα προϊόντα της μονάδας Visbreaker τα μεν ελαφρά τροφοδοτούν επίσης τη μονάδα FCC, το δε υπόλειμμα οδηγείται προς παραγωγή μαζούτ μετά από ανάμιξη με ελαφρότερο κλάσμα.

Από τη μονάδα FCC, της οποίας η βενζίνη αποτελεί το κύριο προϊόν, παράγονται και ακόρεστοι αέριοι υδρογονάνθρακες (προπυλένιο, βουτυλένια), που χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με το ισοβουτάνιο για την παραγωγή πρόσθετης ποσότητας βενζίνης είτε με αλκυλίωση (π.χ. του βουτυλενίου με ισοβουτάνιο) είτε με ολιγομερισμό του προπυλενίου στις μονάδες αλκυλίωσης και Dimersol αντίστοιχα. Θα πρέπει να σημειωθεί η δυνατότητα για μία καλύτερη αξιοποίηση ωρισμένων υδρογονανθράκων που σχηματίζονται κατά την καταλυτική πυρόλυση προκειμένου να παραχθούν προϊόντα μεγαλύτερης αξίας, τα οποία θα υποκαταστάσουν τα εισαγόμενα.

Συγκεκριμένα:

i) Το μεν ισοβουτυλένιο θα μπορούσε να αποτελέσει το ένα από τα δύο συστατικά για την παραγωγή του μη ρυπογόνου αντίκροτικού βενζίνης, μεθυλο-τριτοπαγούς βουτυλαιθέρα ή MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether), βάσει της αντιδράσεως



Οι παραγόμενες σήμερα ποσότητες ισοβουτυλενίου θα επαρκούσαν για τη δημιουργία μιας μονάδας δυναμικότητας περίπου 35.000 τον./έτος MTBE. Η γεινίαση εξ άλλου της μονάδας με το συγκρότημα της Μότορ Όϊλ θα είχε ευνοϊκές επιπτώσεις στο κόστος παραγωγής από την άποψη ότι ελαχιστοποιείται το κόστος μεταφοράς του αερίου ισοβουτυλενίου.

Η παραπάνω παραγόμενη ποσότητα MTBE θα υποκαταστάσει έτσι σημαντικότερο μέρος τετρααιθυλιούχου μολύβδου που προστίθεται στη βενζίνη της εγχώριας καταναλώσεως, ώστε να απαλειφθεί μια βασική αιτία μόλυνσεως του περιβάλλοντος από τα καυσαερία.

ii) Το βαρύ κλάσμα (decant oil) θα μπορούσε, υπό την προϋπόθεση τροφοδοτήσεως της μονάδας FCC με ένα κατάλληλο κλάσμα πετρελαίου (υψηλής περιεκτικότητας σε

αρωματικούς υδρογονάνθρακες και χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο -ενδεικτικώς μεταξύ 0,3 και 0,6% κ.β.-) να αποτελέσει την ενδεδειγμένη πρώτη ύλη για το αρχικό στάδιο μιας σειράς παραγωγικών σταδίων, το τελικό προϊόν των οποίων είναι ηλεκτρόδια γραφίτου, κατάλληλα για την παραγωγή χάλυβα ηλεκτροκαμίνου.

Τα ηλεκτρόδια αυτά αποτελούν προϊόντα υψηλής αξίας, 1, δε εγχώρια κατανάλωσή τους υπολογίζεται βάσει μιας παραγωγής χάλυβα 1.000.000 τον. και μιας ειδικής καταλώσεως 7 kg ανά τόννο σε 7.000 τον./έτος.

2. Ελληνικά Διύλιστήρια Ασπροπύργου Α.Ε.

Διαθέτει εγκαταστάσεις επεξεργασίας αργού πετρελαίου δυναμικότητας 5,5 εκατομμυρίων τόννων/έτος.

Από το 1983 έχει αρχίσει να μελετάται ένα πρόγραμμα εκσυγχρονισμού του διύλιστηρίου αυτού (τύπου Hydroskimming), που προβλέπει τη δημιουργία των εξής παραγωγικών μονάδων βενζίνης, κηροζίνης και ντήζελ.

i) μία μονάδα καταλυτικής πυρολύσεως (FCC) δυναμικότητας τροφοδοσίας 25000 bpsd

ii) μία μονάδα Visbreaking δυναμικότητας περίπου 23000 b/d

iii) διάφορες άλλες μονάδες κατεργασίας πετρελαιοειδών π.χ. αποστάξεως κενού, αποθειώσεως αεριολαίου κενού (VGO), καταλυτικής αναμορφώσεως νάφθης, ισομερειώσεως κλπ.

Το παραπάνω σχήμα μονάδων προέκυψε, μετά από συγκριτική μελέτη διαφόρων λειτουργικών σχημάτων και κατόπιν μιας προσεκτικής επιλογής, ώστε να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δυνατή ευελιξία στο πλήθος των αργών πετρελαίων ποικίλης προελεύσεως και ποικίλης συστάσεως, τα οποία οδηγούνται στην κατεργασία. Ο τρόπος εντάξεως των μονάδων μετατροπής στο υπάρχον λειτουργικό σχήμα έχει σε υπεραπλοποιημένη περιγραφή ως εξής:

Το υπόλειμμα ατμοσφαιρικής αποστάξεως θα οδηγείται στη μονάδα αποστάξεως κενού απ' όπου το μεν αερίσιο (VGO) μετά από αποθείωση θα τροφοδοτεί τη μονάδα καταλυτικής πυρολύσεως (FCC), το δε υπόλειμμα κενού θα τροφοδοτεί τη μονάδα Visbreaking.

Το συνολικό κόστος του συγκροτήματος των μονάδων του παραπάνω προγράμματος είχε εκτιμηθεί το 1983 στα τουλάχιστον 300 εκατ. δολάρια.

Το έργο βρισκόταν το Μάρτη του 1984 στη φάση του λεπτομερούς σχεδιασμού (detailed design).

3. Ελληνικά Καύσιμα Ορυκτέλαια Α.Β.Ε.Ε. (ΕΚΟ, πρώην Εσσο Παππας)

Διαθέτει εγκαταστάσεις επεξεργασίας αργού πετρελαίου δυναμικότητας 3,3 εκατομμυρίων τόννων/έτος.

Το διύλιστήριο είναι τύπου Hydroskimming καθ' όσον δε διαθέτει μονάδες πυρολύσεως βαριών κλασμάτων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μέσα στον ίδιο χώρο λειτουργούν πέντε ακόμα μονάδες πετροχημικών προϊόντων της ίδιας εταιρείας, τεχνολογικώς εξαρτημένες με το διύλιστήριο. Οι αντίστοιχες δυναμικότητες είναι:

	τον./έτος
αμμωνία	120.000
καυστική σόδα/χλώριο	75.000
πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	50.000

διαλύτες	60.000
αιθυλένιο	15.000

Επιπροσθέτως το παραπάνω συγκρότημα βρίσκεται σε κάποιου είδους τεχνολογική εξάρτηση με τις γειτονικές μονάδες:

- τετρααιθυλιούχου / τετραμεθυλιούχου μολύβδου της «Εθύλ Ελλάς Χημική Α.Ε.».
- γεωργικών λιπασμάτων της «Χημικές Βιομηχανίες Βορείου Ελλάδος Α.Ε.».
- επεξεργασίας χάλυβος της «Ελληνικής Εταιρίας Χάλυβος Α.Ε.».

Η κατ' αυτό τον τρόπο χωροταξική διάταξη και λειτουργική συσχέτιση προσδίδει, σε σύγκριση με τα άλλα εγχώρια διύλιστήρια, μία ιδιαιτερότητα στο όλο συγκρότημα της εταιρίας ΕΚΟ. Γι' αυτό πριν αποφασισθεί το είδος της μεθόδου μετατροπής βαρέων κλασμάτων που θα εφαρμοσθεί (καταλυτική ή θερμική - Visbreaking ή Coking κλπ. -) και η δυναμικότητα μιας μελλοντικής βιομηχανικής μονάδας, θα πρέπει να προηγηθεί μία πολύ σοβαρή και εκτεταμένη μελέτη.

Η επιλογή της ενδεδειγμένης μεθόδου θα πρέπει να εξασφαλίζει το καλύτερο δυνατό όφελος για το σύνολο των μονάδων που επηρεάζονται από το διύλιστηριακό συγκρότημα σ' αυτό το βιομηχανικό πόλο της περιοχής Θεσσαλονίκης και επίσης θα πρέπει να είναι εναρμονισμένη με το ρόλο και τα προγράμματα παραγωγής των άλλων τριών διύλιστηρίων της Χώρας.

4. Πετρόλα Ελλάς Α.Ε.

Διαθέτει εγκαταστάσεις επεξεργασίας αργού πετρελαίου, δυναμικότητας 5 εκατομμυρίων τον./έτος.

Το διύλιστήριο είναι τύπου Hydroskimming και δεν έχει διασυνδέσεις με γειτονικές βιομηχανίες απ' όπου να φαίνεται κάποια τεχνολογική εξάρτηση. Διαθέτει μόνο μονάδα αποστάξεως αργού πετρελαίου χωρίς τη δυνατότητα παραγωγής όλων των προϊόντων που καταναλίσκονται στην εσωτερική αγορά.

Συμπεράσματα

Οι μονάδες μετατροπής βαριών κλασμάτων πετρελαίου σε ελαφρά προϊόντα είναι σήμερα πρωταρχικής σημασίας σε ένα διύλιστήριο, γιατί είναι προσδιοριστικές της οικονομικής λειτουργίας του.

Το είδος της συγκεκριμένης μεθόδου ή μεθόδων που θα επιλεγούν για να εφαρμοσθούν σε ένα διύλιστήριο μέσα στον ελληνικό χώρο αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης μελέτης, η οποία θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη:

i) την εναρμόνιση της παραγωγής στις ανάγκες του εγγύς γεωγραφικού χώρου του διύλιστηρίου

ii) την υπάρχουσα τεχνολογική εξάρτηση του διύλιστηρίου με τις γειτονικούσες μονάδες, ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο από απόψεως κόστους λειτουργικό σχήμα, για το σύνολο διύλιστηρίου και δορυφόρων μονάδων.

iii) την υπάρχουσα δομή καθώς και τα επενδυτικά προγράμματα που υλοποιούνται ή έχουν εξαγγελθεί από τα υπόλοιπα εγχώρια διύλιστήρια, ώστε να υπάρχει αλληλοσυμπλήρωση και να αποφευχθούν επαναλήψεις μονάδων, που ως γνωστό οδηγούν σε υποαπασχόληση και κατά συνέπεια αντιοικονομική παραγωγή.

Summary

The most significant of the commercialized catalytic and thermal cracking processes are reviewed in this article, aiming at the conversion of heavy petroleum feedstocks to light products such as gasoline, diesel etc. Technologies developed, yields and properties of products obtained, variables and mechanisms of these processes are among the main features considered herein.

A brief description of the situation prevailing in the local petroleum refineries is also given in connection with the prospect of incorporating cracking technologies into their present processing schemes.

Παραπομπές

- Hydroskimming Refinery: όρος που έχει επικρατήσει στη γλώσσα του πετρελαίου για ένα διύλιστήριο απλής λειτουργικής δομής που διαθέτει μόνο τις κλασσικές μονάδες (π.χ. αποστάξεως, κατεργασίας των αποσταγμάτων).
- Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται κατ' αντιδιαστολή ενός τύπου Conversion διύλιστηρίου όπου εκτός από τις παραπάνω κλασσικές μονάδες διαθέτει και μονάδες μετατροπής βαριών κλασμάτων σε ελαφρά.
- Η μέθοδος της «ρευστής κλίνης» (Fluid Bed) διαφέρει από τη μέθοδο της «κινουμένης κλίνης» (Moving Bed) ως προς το είδος του σχεδιασμού του αντιδραστήρα. Οποσδήποτε η τελευταία μέθοδος έχει χάσει σε σημασία και έχει αντικατασταθεί τελείως από τη μέθοδο της «ρευστής κλίνης».
- Μέθοδος θερμικής μετατροπής βαριών κυρίως υπολειμμάτων σε διάφορα ελαφρά προϊόντα και κωκ.
- Αερίελλαιο: πετρέλαιο εσωτερικής καύσεως. Το όνομά του το έλαβε από το ότι χρησιμοποιήθηκε για παραγωγή αερίου (υδαταερίου). Ο ρόλος του αερίελλαιου ήταν να εμπλουτίσει το κατά την αντίδραση γαιάνθρακα και υδρατμών παραγόμενο υδαταέριο.
- bpsd (= Barrels per stream day): βαρέλια ανά ημέρα λειτουργίας.
- Ο επί τοις εκατο απομενων ανθρακας (ανθρακουχο υπόλειμμα) μετά την εξάτμιση του πετρελαιοειδούς σε καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, ώστε να προκληθεί η εξανθράκωσή του. Οι δοκιμές που ονομάστηκαν σύμφωνα με τους επινοητές τους (δοκιμή κατά Conradson, δοκιμή κατά Ramsbottom) παρέχουν μία ένδειξη της ποσότητας των περιεχομένων ασφαλτενίων.
- Βαθμός μετατροπής είναι τα ποσοστά του βάρους της

πρώτης ύλης που μετατρέπεται σε αέρια και αποστάγματα (βενζίνη, κλπ. μέχρι και το αερίελλαιο). Αυτός ο ορισμός χρησιμοποιείται συνήθως προκειμένου να γίνει σύγκριση μεταξύ των διαφόρων μεθόδων θερμικής πυρολύσεως (Visbreaking, Coking κλπ.).

Όταν όμως ο βαθμός μετατροπής αναφέρεται στη συγκεκριμένη μέθοδο Visbreaking, όχι για λόγους σύγκρισης με άλλες μεθόδους, τότε ορίζεται σαν το ποσοστό του βάρους της πρώτης ύλης που μετατρέπεται σε αέρια και βενζίνη με καθορισμένο τελικό σημείο ζέσεως (συνήθως 165° C).

$$8. \text{ Δείκτης Diesel} = \frac{\text{βαθμός API X σημείο ανιλίνης (°F)}}{100}$$

Δείκτης ενδεικτικός της ποιότητας αναφλεξεως του καυσίμου.

Βιβλιογραφία

- F. M. Symoniak and C. A. Frost, The Oil and Gas Journal, March 15, 1971, pp 76-79.
- Hydrocarbon Processing, September 1984, pp 105-108.
- Everett E. Winfree and Raymond Newirth Petro/Chem Engineer, May 1969, pp 9-20.
- R. K. Olson, A. Gembicki, A. Banerji and R. Givsti "Maximizing distillate from Tia Juana Pesado Reduced crude" Presentation at the UNITAR Conference, Caracas, Febr. 7-17, 1982.
- H. Schulz and A. Geertsema "Katalytische Cracking" Erdöl und Kohle - Erdgas, July 1977, pp 313-321.
- M. Akbar and H. Geelen "Visbreaking uses soaker drum" Hydrocarbon Processing, May 1981, pp 81-85.
- M. Hus, The Oil and Gas Journal, April 13, 1981, pp 109-120.
- L. L. Fornoff and R. P. Van Driesen "Altering Today's Refineries" Presentation at the Energy Bureau Conference on Petroleum Refining, Houston, Texas, Sept. 28, 1981.
- A. Rhoe and C. de Bignieres "Visbreaking: a flexible process" Hydrocarbon Processing, Jan. 1979, pp 131-136.
- R. Debiase and J. D. Elliott "Delayed coking: latest trends" Hydrocarbon Processing, May 1982, pp 99-104.
- B. Schuetze and H. Hofmann "How to upgrade heavy feeds" Hydrocarbon Processing, Febr. 1984, pp 75-82.
- Herald Tribune, Dec. 29, 1983, p. 6.

Η σημασία ειδικών μετρήσεων στην επαγγελματική τοξικολογία

Γ. Παπαναγιώτου*

Γενικά:

Τοξικολογία είναι η επιστήμη που πραγματεύεται τις βλαβερές επιδράσεις χημικών ουσιών στους ζώντες οργανισμούς. Από πλευράς επιδράσεων θα πρέπει να διαχωρισθεί η οξεία από την χρόνια επίδραση, η οποία χρόνια δυνατόν να έχει και καρκινογόνο δράση στον οργανισμό.

Μια ουσία μπορεί να χαρακτηριστεί σαν «Δηλητήριο» εάν είναι δυνατόν να προκαλέσει βλάβες στο άτομο που τη χρησιμοποιεί ή γενικότερα δέχεται τη δράση της. Βεβαίως θα πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπ' όψη η κλασική αρχή του PARACELSUS "Sola dosis facit venenum". Δηλητήριο δεν σημαίνει συγχρόνως δηλητηρίαση». Υπάρχουν ουσίες, οι οποίες ήδη σε συγκέντρωση 10^{-9} mg/kg δρουν τοξικά, ενώ άλλες σε συγκέντρωση γραμμαρίων αρχίζουν την τοξική τους δράση.

Διακρίνουμε: 1) Φαρμακευτική τοξικολογία, 2) επαγγελματική τοξικολογία, 3) Τοξικολογία περιβάλλοντος συμπεριλαμβανομένης και της των τροφίμων.

Μια κεντρική έννοια της χρησιμοποιούμενης επαγγελματικής τοξικολογίας είναι η οριακή Τιμή ή MAK-WERT (Maximale arbeitsplatz konzentration) δηλαδή η μεγαλύτερη επιτρεπόμενη συγκέντρωση της ουσίας στον τόπο εργασίας. Στην U.S.A. χρησιμοποιείται ο όρος TLV (Threshold Limit Values).

Η γνώση των οριακών τιμών είναι τεράστιας σημασίας γιατί μόνον εάν δεν τις υπερβαινουμε σε οκτώωρο καθημερινής εργασίας (40 ώρες την εβδομάδα) δεν προκύπτουν γενικές βλάβες της υγείας.

Οι τιμές σ' αυτές δίνονται στην MAK-Λίστα σε mg/m³ στον αέρα της θέσης εργασίας και για τις υπό μορφήν αερίου ουσίες επί πλέον σε ppm (parts per million) δηλ.: μέρος επί ενός εκατομμυρίου (1 ppm = 1ml αερίου ή ατμού /m³ αέρος).

Οι MAK - τιμές καθορίζονται στη Δ. Γερμανία από «την Επιτροπή για την εξέταση βλαβερών ουσιών της εργασίας».

Ο κατάλογος του MAK-τιμών ολοκληρώνεται κάθε χρόνο εφ' όσον έχουν προκύψει νέα στοιχεία.

Δεν δίνονται οριακές τιμές (MAK - Werte) για τις ουσίες εκείνες, που αποδεδειγμένα στον άνθρωπο ή σε πειράματα επί ζώων, είναι ικανές να προκαλέσουν καρκίνο, καθότι δεν είναι δυνατό να θεμελιωθούν τα νούμερα αυτά επιστημονικά.

Στην περίπτωση που η συγκέντρωση της εν λόγω ουσίας στον αέρα κρατηθεί κάτω από την οριακή τιμή έχουμε απόλυτο προστασία της υγείας του εργαζόμενου, εφ' όσον οι τιμές αυτές είναι σωστά θεμελιωμένες.

Για περίπου λοιπόν 100 ουσίες που χρησιμοποιούνται στην γενική βιομηχανία η υγεία του εργαζόμενου προστατεύεται επαρκώς εφ' όσον η συγκέντρωση της ουσίας δεν υπερβαι-

νει την οριακή τιμή. Για τις υπόλοιπες περίπου 300 ουσίες που χρησιμοποιούνται κυρίως στη χημική βιομηχανία μία θεωρητική θεμελίωση των οριακών τιμών δεν είναι δυνατή, υπάρχει όμως μακρόχρονη εργασιακή εμπειρία και παρατηρήσεις γι' αυτές.

Σε συζητήσεις για το ύψος της οριακής τιμής μιας ουσίας με μέσου βαθμού σταθερή σχέση Δόσης-δράσης επι του ανθρώπου λέγεται από μερικούς, ότι μεταξύ 2 και 3ppm δεν υπάρχει τοξικολογικά καμία διαφορά. Μπορεί λοιπόν κανείς να θέσει την MAK-τιμή στο 1, 2 ή 5.

Αλλά το πρόβλημα του να παραμείνει η συγκέντρωση της ουσίας κάτω από την οριακή τιμή (MAK-Wert) δεν είναι μόνον τοξικολογικό. Για να ελαττώσουμε π.χ. τη συγκέντρωση από τα 3ppm στα 2ppm σημαίνει ότι ο εξαερισμός πρέπει να ενισχυθεί κατά 50%. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην πράξη σε δημιουργία ρεύματος αέρα με συνέπεια εκδήλωση κρυολογημάτων στους εργαζόμενους αφ' ενός και αφ' ετέρου σε σοβαρά προβλήματα θέρμανσης του εργασιακού χώρου τον Χειμώνα.

Δεν υπάρχει λοιπόν ισοτιμία στη σχέση: Διπλασιασμός αερισμού-διπλασιασμός ωφελημάτων, αλλά οι παράγοντες: τοξική δράση, αερισμός, δημιουργία ρευμάτων αέρος και θέρμανση χώρων θα πρέπει να αντιμετωπισθούν σαν σύνολο.

Παράγοντες σχετικοποίησης των MAK-τιμών:

Η αξιολόγηση των οριακών τιμών (MAK-τιμών) είναι εσφαλμένη εάν δεν ληφθούν υπ' όψιν οι στη συνέχεια αναφερόμενοι παράγοντες:

1) Η πρόσληψη μιας ουσίας μπορεί να γίνεται και από το δέρμα εκτός της αναπνοής, π.χ. η ανιλίνη. Έχουν συχνά περιγραφεί στη βιβλιογραφία δηλητηριάσεις από ανιλίνη ακόμη και σε περιπτώσεις που ο εργαζόμενος χρησιμοποιεί ανελλιπώς προστατευτική μάσκα κατά την εργασία.

Παρόμοια περιστατικά έχουν γίνει γνωστά και κατά την επαφή με ιδιαίτερα τοξικά διαλυτικά όπως: νιτροβενζόλιο, Φαινόλες κ.λπ. Ακόμη και στην περίπτωση που η βλαβερή ουσία εμφανίζεται στον τόπο δουλειάς σε μορφή ατμού είναι δυνατό ν' απορροφηθεί από το δέρμα.

Στην περίπτωση π.χ. ύπαρξης ατμών ανιλίνης η σχέση: πρόσληψη από το δέρμα προς την πρόσληψη από τις αναπνευστικές οδούς (σε κανονικό ενδεδυμένο άτομο) είναι: 1/2,5. Αυτό σημαίνει ότι η τήρηση της οριακής τιμής που δίνεται στη λίστα δεν παρέχει οπωσδήποτε προστασία εφ' όσον η ουσία αυτή απορροφάται και από το δέρμα. Πρέπει λοιπόν κατά την εργασία με τέτοιες ουσίες εκτός από την προστατευτική μάσκα να παίρνονται μέτρα και για τη προστασία του δέρματος.

2) Η συγκέντρωση της βλαβερής ουσίας στο τόπο εργασίας δεν μένει σταθερή σε όλη τη πορεία της παραγωγής.

Σε μη κινητές θέσεις εργασίας στις οποίες όλο το οκτώωρο εκτελείται η ίδια σταθερή εργασία βρέθηκαν τιμές

* Διδάκτωρ Πανεπιστημίου Ειδικός Παθολόγος Ιατρός Εργασίας

συγκέντρωσης που κυμαίνονται μεταξύ 66% και 150% της γεωμετρικής μέσης τιμής στο 90% των μετρήσεων. Εάν δε υπολογισθούν σε μια τέτοια αξιολόγηση και οι μετρήσεις σε θέσεις εργασίας που εκτελούνται διαφορετικές εργασίες ανάλογα με το στάδιο παραγωγής, βρίσκονται στο 90% των μετρήσεων τιμές συγκέντρωσης που κυμαίνονται μεταξύ του 1/3 και του τριπλασίου της γεωμετρικής μέσης τιμής.

Αυτό σημαίνει, ότι από μια μοναδική μέτρηση μπορούμε να πούμε σίγουρα ότι βρισκόμαστε κάτω ή επάνω από την οριακή τιμή (MAK - Wert) όταν η τιμή δεν φθάσει το 0,3 της οριακής τιμής ή όταν ξεπερνά το τριπλάσιό της. Λίγο μεγαλύτερη ακρίβεια δίνουν οι επανειλημμένες μετρήσεις και μάλιστα εάν οι μετρήσεις είναι στιγμιαίες δηλαδή με τη χρήση των ειδικών σωληναρίων της φίρμας Dräger ή Auer. Στη περίπτωση αυτή είναι απαραίτητες πολλαπλές μετρήσεις σε διαφορετικές φάσεις της παραγωγικής διαδικασίας για να γίνει μια σωστή αξιολόγηση.

3) Ιδιαίτερα προβλήματα εμφανίζονται στην περίπτωση που η εργασία στο βλαβερό περιβάλλον, που δημιουργεί η συγκεκριμένη ουσία, διαρκεί πολύ λιγότερο από 8 ώρες (ως γνωστό οι MAK-τιμές αφορούν 8κτάωρο εργασία) ήτοι:

α) Σε ουσίες που είτε η συγκέντρωσή τους, είτε ο χρόνος επίδρασης τους κυμαίνονται, ενδιαφέρον έχει η ημερήσια δόση που προσλήφθηκε από τον οργανισμό.

Εάν από ιατρικής πλευράς είναι αδιάφορο σε πιο χρονικό διάστημα της ημέρας προσλήφθηκε η ουσία, λόγω της βραδείας απορόφησης της από τον οργανισμό, μπορούν να επιτραπούν για μικρό χρονικό διάστημα τιμές συγκέντρωσης υψηλότερης της οριακής τιμής, ποτέ όμως περισσότερο του τριπλασίου αυτής.

β) Σε περίπτωση που η ουσία έχει οξεία δράση, όπως π.χ. το χλώριο, το διοξείδιο του αζώτου, όζον, φωσγένιο κ.τ.λ. η ερώτηση εάν θα πρέπει η μετρηθείσα τιμή να υπερβαίνει ή όχι την οριακή εξαρτάται από τον τρόπο δράσης στον οργανισμό και γενικά τους ειδικούς της χαρακτήρες.

4) Η οριακή τιμή (MAK-Wert) δεν αποτελεί βιολογική σταθερά. Σαν παράδειγμα το υδρόθειο (H_2S).

0,03ppm όριο έναρξης ερεθισμού της όσφρησης.

0,1ppm Αισθητή μυρωδιά

10ppm MAK-Wert

50ppm ισχυρός ερεθισμός

500ppm επικίνδυνος σε 30'

700ppm ταχύς θάνατος.

Από τον πίνακα αυτό προκύπτει ότι δεν πρέπει κανείς να διαφωνεί εάν η οριακή τιμή θα πρέπει να τεθεί στο 8,10 ή 12. Εκτός αυτού έχουν ήδη αναφερθεί τα προβλήματα αερισμού, θέρμανσης χώρων κ.λπ.

Στο σημείο αυτό ανήκει η εξέταση της σταθερής σχέσης ΔΟΣΗ-ΔΡΑΣΗ π.χ. ενώ ο οργανισμός αντιδρά ελάχιστα σε διπλασιασμό της συγκέντρωσης Μονοξειδίου π.χ. από 25 σε 50ppm στη περίπτωση διπλασιασμού συγκέντρωσης Μολύβδου π.χ. από 0,15 στα 0,30 mg/m³ ο οργανισμός αντιδρά πολύ έντονα.

Ο διπλασιασμός λοιπόν της δόσης ή συγκέντρωσης μιας ουσίας μπορεί ν' αντιστοιχεί σε διαφορετικό βαθμό δράσης επί του οργανισμού, ο οποίος βαθμός να διαφέρει από ουσία σε ουσία. Η σταθερότης α λοιπόν της σχέσης ΔΟΣΗ-ΔΡΑΣΗ της συγκεκριμένης ουσίας θα πρέπει να λαμβάνεται αυστηρά υπ' όψιν εάν πρόκειται ν' αποφανθεί κανείς για το ξεπέρασμα της οριακής τιμής ή μη.

5) Υπάρχει εξάρτηση της τοξικότητας από το μέγεθος σωματιδίων της ουσίας.

Στη MAK-λίστα βρίσκουμε διάφορες ουσίες, οι οποίες έχουν από τοξικολογικής πλευράς σημασία μόνο υπό μορφήν καπνού π.χ. το διοξείδιο του ψευδαργύρου. Επίσης συναντούμε ουσίες των οποίων ο καπνός είναι τοξικότερος από το σύνολο σκόνης της ουσίας π.χ. το πεντοξείδιο του βαναδίου. Περιωρισμένα ισχύει αυτό επίσης για το οξειδίο του μολύβδου.

Κατά την τεχνική μέτρησης γίνεται για ιατρικούς λόγους διαχωρισμός μεταξύ ολικής ποσότητας εισπνεόμενης σκόνης και της περιεκτικότητας αυτής σε λεπτή σκόνη. Μια ποσότητα σκόνης που αποτελείται από σωματίδια διάφορου μεγέθους διαχωρίζεται στο αναπνευστικό σύστημα βάσει του μεγέθους των σωματιδίων. Κυρίως τα μεγάλα σωματίδια σκόνης κατά τη δίοδο του εισπνεομένου αέρα κατακρατούνται στις ανώτερες αναπνευστικές οδούς και αποβάλλονται με κατάλληλο μηχανισμό που υπάρχει προς τα έξω. Στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα δηλαδή στους βρόγχους και μέχρι των βρογχιολίων ελαττώνεται συνεχώς η ταχύτητα κίνησης του εισπνεομένου αέρα με αποτέλεσμα τα μεγάλα κυρίως σωματίδια σκόνης να καθιζάνουν και να αποβάλλονται.

Στις πνευμονικές λοιπόν κυψελίδες φθάνει μόνον η λεπτή σκονη δηλ. η σκόνη που αποτελείται από σωματίδια μικρής διάμετρος. Στο καθαρισμό του εισπνεομένου αέρα από μεγάλα κυρίως σωματίδια σκόνης, που γίνεται είτε στις ανώτερες αναπνευστικές οδούς είτε με τη φυγοκέντρωση στο επίπεδο βρόγχων και βρογχιολίων, καθοριστικός παράγοντας είναι η ταχύτητα πτώσης κάθε σωματιδίου σκόνης. Οι βασικοί καθοριστικοί παράμετροι για την ταχύτητα πτώσης ενός σφαιρικού σωματιδίου σκόνης είναι η βαρύτητα, το ειδικό βάρος του σωματιδίου, η διάμετρος του και η πυκνότητα του αέρα. Η σχέση για αέρα και σφαιρικά σωματίδια της αυτής πυκνότητας έχει ως εξής:

ταχύτητα πτώσης = σταθερά χ^2

ήτοι η ταχύτητα πτώσης εξαρτάται από τη διάμετρο (μέγεθος του σωματιδίου. Σαν παράδειγμα αναφέρουμε την ταχύτητα πτώσης σωματιδίων SiO_2 .

Διάμετρος 5μm X σταθερά = 0,2CM/SEC

Διάμετρος 10μm X σταθερά = 0,8CM/SEC

Διάμετρος 20μm X σταθερά = 3,2Cm/SEC.

Συνήθως ανάγονται οι τιμές αυτές στην πυκνότητα του νερού $P = 1$ και τότε η διάμετρος των σωματιδίων ονομάζεται **ισοδύναμος διάμετρος**. Σωματίδια με την αυτή ταχύτητα πτώσεως έχουν λοιπόν ανεξαρτήτως σχήματος την ίδια **ισοδύναμο διάμετρο**. Οι προηγούμενοι των κυψελίδων αναπνευστικές οδοί έχουν ένα ωρισμένο βαθμό διαβατότητας για κάθε **ισοδύναμο διάμετρο**. Δημιουργείται λοιπόν μια καμπύλη η οποία δείχνει το βαθμό διαβατότητας σε σχέση με την ισοδύναμο διάμετρο του σωματιδίου της ουσίας. Η καμπύλη αυτή γνωστή σαν καμπύλη του Johannesbourg περιγράφεται στη MAK-λίστα. Σ' αυτή βλέπουμε π.χ. ότι:

Σωματίδια με ισοδύναμο διάμετρο 1,5μm Διαβατότητα 95%

Σωματίδια με ισοδύναμο διάμετρο 3,5μm Διαβατότητα 75%

Σωματίδια με ισοδύναμο διάμετρο 5μm Διαβατότητα 50%

Σωματίδια με ισοδύναμο διάμετρο 7,1 μm Διαβατότητα 0%

Βάσει των παραπάνω είναι δυνατόν καθορίζοντας μετά από ανάλυση το μέγεθος του σωματιδίου μιας συγκεκριμένης σκόνης να υπολογίσουμε με προσέγγιση τη ποσότητα της σκόνης που φθάνει στις πνευμονικές κυψελίδες.

Είναι γεγονός ότι τα συγκρατούμενα από το τριχωτό επιθήλιο των αναπνευστικών οδών μεγάλα σωματίδια μετα-

φέρονται προς τα έξω και μέσω του φάρυγγα. Όμως η κατάποση που τα οδηγεί στο στομάχι έχει επίσης τοξικολογική σημασία για την πρόσληψη της ουσίας από το σώμα τους.

Εκτός όμως των μεγάλων σωματιδίων και τα σωματίδια λεπτής σκόνης μπορεί να μεταφερθούν προς τα έξω με το από ημέρες κατά τη λεγόμενη αργή φάση καθαρισμού των πνευμόνων. Πλην των ανωτέρω ένα άλλο μέρος της λεπτής σκόνης εναποτίθεται στους ιστούς ή φαγοκυτταρούνται ή καταλήγει στα λεμφαγγεία και ανάλογα με τη σύνθεσή του προκαλεί Σιλίκωση ή Ίνωση του παρεγχύματος ή δρα Τοξικώς μετά την απορρόφησή του.

Όσα αναφερθηκαν ανωτέρω δείχνουν την εξάρτηση της βιολογικής δράσης σε συνάρτηση με το μέγεθος των σωματιδίων που διαχέονται στον εισπνεόμενο αέρα.

6) Υπάρχει εξάρτηση της ημερήσιας δόσης από το βάρος εργασίας. Η MAK-Λίστα δίνει οριακές τιμές συγκέντρωσης μιας ουσίας, ενώ καθοριστικό ρόλο για τον κίνδυνο υγείας ή μη αποτελεί η ημερήσια ή εβδομαδιαία αθροιστική δράση της ουσίας.

Η δόση ισούται με τη συγκέντρωση επί το χρόνο επίδρασης και το ποσοστό αερισμού. Συγκέντρωση της ουσίας και χρόνος επίδρασης λαμβάνονται υπ' όψιν κατά την αξιολόγηση μιας συγκεκριμένης θέσης εργασίας από πλευράς επικινδυνότητας. Κάτι τέτοιο δεν συνηθίζεται ακόμη για το ποσοστό αερισμού. Εάν ακόμη και σε αυξανόμενο ποσοστό αερισμού η απορρόφηση της βλαβερής ουσίας ή η απορρόφηση της γενικότερα από τον οργανισμό στη μονάδα του χρόνου ελαττώνεται, θα πρέπει τουλάχιστον ποσοτικά να ληφθεί υπ' όψιν ότι σε βαρεία δουλειά η εισόδος της βλαβερής ουσίας στον οργανισμό με επιτάχυνση της λειτουργίας της αναπνοής θ' αυξηθεί.

7) Υπάρχουν περιπτώσεις που κατά τη μέτρηση μιας ουσίας παίρνουμε λανθασμένα αποτελέσματα και συγκεκριμένα τιμές που βρίσκονται κάτω από την οριακή (MAK-Wert) ενώ αυτό δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα. Αυτό συμβαίνει π.χ. όταν παροδικές υψηλές συγκεντρώσεις της ουσίας ξεφεύγουν των μετρήσεων ή όταν γίνονται εργασίες συναρμολόγησης ή καθαρισμού εγκαταστάσεων κατά τη διάρκεια των οποίων ολοκληρωθεί η δόση της εβδομάδας είναι δυνατόν να προσληφθεί από τον οργανισμό μέσα σε λίγες ώρες. Όταν κάποια άλλη φορά λοιπόν γίνει η μέτρηση μπορεί λανθασμένα να μετρήσουμε τιμές κάτω από την οριακή.

Κύρια Συμπεράσματα

Τα σημαντικότερα σημεία, που πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν κατά τη διενέργεια μετρήσεων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μιας ωρισμένης βλαβερής ουσίας στο τόπο εργασίας, σε σύγκριση με τις MAK-τιμές είναι:

- 1) Η πρόσληψη από το δέρμα.
- 2) Η μεταβολή συγκέντρωσης της ουσίας κατά τις διάφορες φάσεις παραγωγής.
- 3) Ο μικρότερος χρόνος επίδρασης δηλ. ο χρόνος κάτω των οκτώ ωρών την ημέρα ή οι περιοδοί υψηλής συγκέντρωσης για τις ουσίες με οξεία δράση.
- 4) Η MAK τιμή δεν αποτελεί βιολογική σταθερά.
- 5) Για μερικές σκόνες υπάρχει εξάρτηση της τοξικότητας από το μέγεθος του σωματιδίου τους.
- 6) Η εξάρτηση της ημερήσιας δόσης από το βάρος της εργασίας.
- 7) Τα πιθανά λάθη κατά τη μέτρηση.

Τεχνική κατευθυντήρια τιμή συγκέντρωσης μιας ουσίας TRK-Wert)

Οι τιμές αυτές σε αντίθεση με τις MAK-τιμές δεν είναι θεωρητικά τοξικολογικώς θεμελιωμένες, επειδή σήμερα ακόμη δεν υπάρχουν τέτοιου είδους θεμελιώσεις για τις ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο. Έχει διαπιστωθεί, ότι οι τιμές αυτές με τη σημερινή στάθμη της τεχνικής είναι δυνατό να τηρηθούν και η συχνότητα των περιστατικών καρκίνου έχει έτσι ελαττωθεί.

Αν και η έννοια της TRK - τιμής έχει διατυπωθεί τόσο προσεκτικά, εν τούτοις θα μπορούσε να ειπωθεί - από πλευράς ιατρικής της εργασίας - ότι οι μεμονωμένες τιμές δεν έχουν τεθεί πολύ ψηλά.

Η TRK-Τιμή (Technische Richt-Konzentration) αποτελεί μια κατευθυντήρια τιμή κυρίως για τους τεχνικούς, η υπέρβαση της οποίας υποχρεώνει να ληφθούν τεχνικά μέτρα, με σκοπό την ελάττωση της συγκέντρωσης της ουσίας στη θέση εργασίας.

Επαφή-βλαβερή επίδραση

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να διαχωρισθούν οι δύο έννοιες: 1) απλή επαφή με τη βλαβερή ουσία και 2) τέτοιου είδους επαφή ώστε να είναι δυνατόν από την επίδρασή της στον οργανισμό να προκύψουν βλάβες.

Ιδιαίτερα εάν σε επανειλημμένες μετρήσεις ξεπερνιέται η MAK-Τιμή ή κατά τον προσδιορισμό της βλαβερής ουσίας ή των προϊόντων μεταβολισμού της στον οργανισμό ξεπερνιούνται ορισμένα όρια συγκέντρωσης που έχουν τεθεί, τότε μιλάμε για **επίδραση**.

Θα πρέπει π.χ. να εξετάζονται ειδικά άτομα που εργάζονται π.χ. με Αρσένιο, Βενζόλιο, Τετραχλωράνθρακα, Μόλυβδο, σιλικογενή σκόνη κ.τ.λ. Αυτό αποτελεί καθήκον του γιατρού εργασίας, ο οποίος με συχνές επισκέψεις και ανάλυση των θέσεων εργασίας ξεχωρίζει τους εργαζόμενους που πραγματικά υπόκεινται στους ειδικούς κινδύνους (σε βλαβερή επίδραση) από τη χρήση της συγκεκριμένης ουσίας κατά την παραγωγική διαδικασία, τους οποίους και εξετάζει προληπτικά σε τακτά διαστήματα.

Απλή επαφή θα μπορούσε να χαρακτηριστεί η επαφή με τη βλαβερή ουσία για πολύ περιορισμένο χρόνο ή εάν οι ειδικές μετρήσεις δίνουν τιμές συγκέντρωσης που βρίσκονται κάτω της MAK-τιμής ή οι επαφές είναι πολύ σποραδικές.

Για μία σωστή βέβαια αξιολόγηση θα πρέπει να συνεκτιμηθούν γενικότερα οι συνθήκες εργασίας και το εργασιακό περιβάλλον.

Ο διαχωρισμός του κύκλου ατόμων που πράγματι θέτουν σε κίνδυνο την υγεία τους από τη βλαβερή ουσία, είναι απαραίτητη αφ' ενός για τη διενέργεια ειδικών προληπτικών εξετάσεων αφ' ετέρου για τη λήψη ειδικών γενικών και ατομικών μέτρων προστασίας της υγείας των ατόμων αυτών.

Τελειώνοντας θα πρέπει ιδιαίτερα να τονισθεί, ότι υπάρχουν τριών ειδών βιολογικές οριακές τιμές, που θα πρέπει να συνεκτιμώνται για την αποφυγή παρεξηγήσεων και λανθασμένων εκτιμήσεων π.χ. **για τον Μόλυβδο**.

- 1) Ανώτερα επιτρεπόμενα όρια: 30μg Pb/100ml αίματος.
- 2) Επίδραση έχουμε εάν ευρεθούν περισσότερα από: 60μg Pb/100ml αίματος σε περισσότερους από 5% των εργαζομένων στον ίδιο χώρο.
- 3) Κριτήρια για την ιατρική εργασίας είναι: 60-80μg Pb/100ml αίματος. Αυτό σημαίνει κατά κανόνα: Αλλαγή θέσης εργασίας εάν ξεπερνά τα 80 μg Pb/100 ml αίματος και συνηγορούν και οι άλλοι παράμετροι (1 και 2).

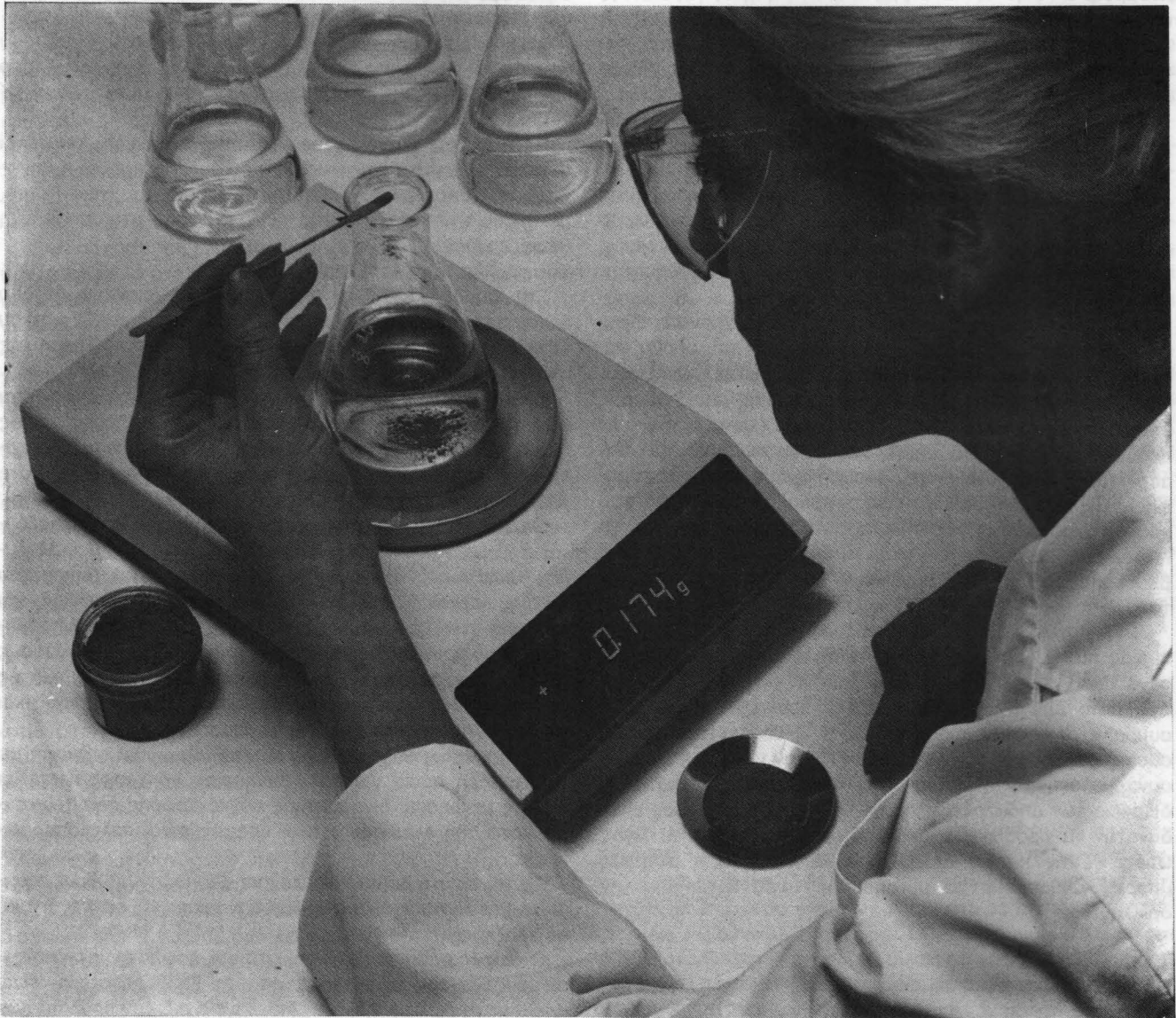
Βιβλιογραφία

Henschler, D: Gesundheitsschädliche Arbeitstoffe Toxikologische arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten Weinheim Chemie, 1978.

Valentin H.: Arbeitsmedizin Band 1, Grundlagen für Prävention und Begutachtung Zweite Auflage (1979) Seite: 175-81.

Wirth W Hecht C.: Gloxhuber, Ch: Toxikologie-Fibel, 2 Auflage - Stuttgart: Thieme, 1971

HOSCHEK, R.: Fritz W, Taschenbuch für den medizinischen Arbeitsschutz und die werksärztliche Praxis 4 Auflage Stuttgart Enke, 1978.



Παραγωγή Βιοαερίου

**Μπόκαρης Ευθύμιος*, Μπαλαμώτης Γιάννης*,
Κουτίνας Θανάσης**

Περίληψη

Περιγράφεται η πορεία μετατροπής της οργανικής ύλης σε βιοαέριο (CH₄, CO₂). Δίνονται τα είδη των μικρο-οργανισμών, οι συνθήκες κάτω από τις οποίες αναπτύσσονται και μελετάται η πορεία παραγωγής κυττάσης στην αναερόβια διεργασία. Επί πλέον παρέχονται στοιχεία για τον προσδιορισμό του όγκου των χωνευτήρων και περιγράφονται μερικά είδη αυτών.

Εισαγωγή

Όταν λέμε Βιοαέριο εννοούμε το μίγμα των αερίων προϊόντων (CH₄, CO₂) που παράγεται κατά την επεξεργασία των οργανικών πρώτων υλών με την πορεία της αναερόβιας και αερόβιας χώνευσης (πίνακας 1). Η μεγάλη ποσότητα των αναξιοποίητων εργοστασιακών λυμάτων ή των ακαθαρσιών από τους υπονόμους των πόλεων, οδήγησε την επιστημονική σκέψη σε μια προσπάθεια εύρεσης τρόπων για την επεξεργασία και ενεργειακή εκμετάλλευσή τους. Έτσι τη στιγμή που τα άλλα συμβατικά καύσιμα έχουν αρχίσει να μην παρέχουν πλέον την ασφάλεια που χρειάζεται η ανθρωπότητα, όσον αφορά την κάλυψη των συνεχώς αυξανόμενων μελλοντικών ενεργειακών πρώτων υλών, έρχεται η παραγωγή του βιοαερίου να δώσει ελπιδοφόρα μηνύματα. Βέβαια, είναι γεγονός ότι θα χρειαστεί χρόνος για την ανάπτυξη της τεχνολογίας και τροποποίηση της βιομηχανικής μας υποδομής για την επεξεργασία τω νέων ενεργειακών πηγών. Τα μεγάλα πλεονεκτήματα της χρήσης του βιοαερίου σαν ενεργειακή πηγή είναι η προστασία του οικολογικού περιβάλλοντος τη στιγμή που η καταστροφή του έχει αρχίσει να

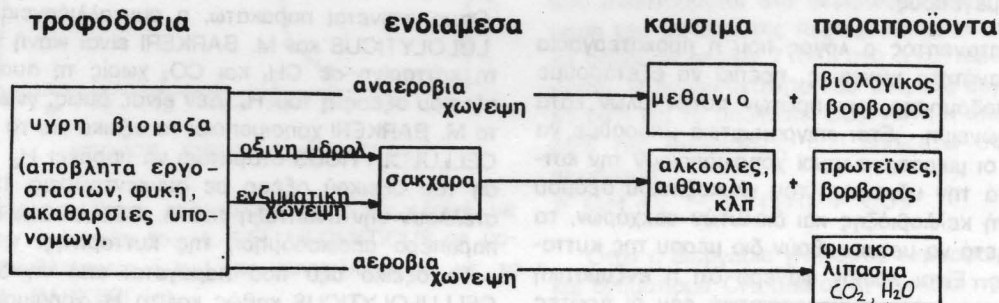
παίρνει ανησυχητικές διαστάσεις, αφού τα απορρίματα της ανανεώσιμης βιομάζας επιστρέφουν στο περιβάλλον πριν αποκτήσουν τις ενεργειακές τους τιμές και γίνουν αιτία περιβαλλοντολογικών προβλημάτων.

Γενικά ο όρος βιομάζα, εναγκαλιζει κάθε τι που καλλιεργείται. Μπορεί να συμπεριλάβει διαρκώς ανανεώσιμες φυτικές ύλες, καθώς και υπολείμματα αποθηκευμένα από φυτά και ζώα, σκουπίδια, και το οργανικό φορτίο των βιομηχανικών και αστικών λυμάτων.

Άλλες πηγές βιομάζας, προς τις οποίες έχουν στραφεί τα ερευνητικά προγράμματα, είναι η καλλιέργεια των φυκών και διάφορες καλλιέργειες, όπως το φυτό EUPHORBIA (που οι χυμοί τους περιέχουν υδρογονάνθρακες παρόμοιους με τη βενζίνη).

Η βιομάζα μορφοποιείται με τη φυσική πορεία της φωτοσύνθεσης. Με την παρουσία χλωροφύλλης και ηλιοφάνειας, τα CO₂, N₂, H₂O και ανόργανα συστατικά, μετατρέπονται στους φυτικούς ιστούς παγιδευοντας ηλιακή ενέργεια, την καλούμενη βιοενέργεια. Γενικά, οι ιστοί απορροφούν ένα μικρό ποσό της συνολικής ηλιακής ενέργειας που φτάνει σ' αυτούς. Τέλος, όταν το φυτό έχει φτάσει στην ωριμότητα

Πίνακας 1 Μετατροπή βιομάζας σε ενεργειακά προϊόντα.



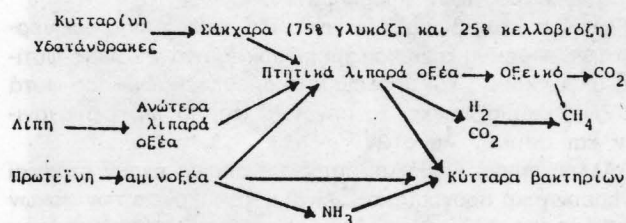
* Φοιτητές του χημικού τμήματος του Παν/μίου Πάτρας

και είτε ξηραϊνόμενο καίγεται είτε καταναίσκεται από τα ζώα, η ενέργειά του επιστρέφει στο περιβάλλον αφήνοντας κατάλοιπα, όπως αέρια, H_2O και μικρές ποσότητες ανοργάνων συστατικών.

Αξιοσημείωτο είναι ότι μόνο το 10% της ενέργειας που περιέχεται στις ζωικές τροφές καταναλώνεται από το ζώο και το υπόλοιπο 90% αποβάλλεται στα απορίμματα. Αυτά τα απορίμματα είναι ήδη πολύ ενεργά βιολογικά και χημικά, έτσι ώστε όλη ενέργεια τους να αποβάλλεται δια μέσου φυσικών πορειών με τη βοήθεια βιοχημικών και μικροβιακών δράσεων, αφήνοντας σαν κατάλοιπα αέρια, H_2O και μικρές ποσότητες ανοργάνων συστατικών.

Παραγωγή βιοαερίου από αναερόβια χώνεψη Πορεία μετατροπής της οργανικής ύλης σε βιοαέριο

Η πορεία της αναερόβιας χώνεψης χωρίζεται σε τρία κυρίως στάδια. Στο πρώτο στάδιο γίνεται η ενζυματική διάλυση των οργανικών υλών. Στο δεύτερο στάδιο, οι διαλυτές οργανικές ύλες μεταβολίζονται με τη βοήθεια βακτηριδίων σε οργανικά οξέα και αλκοόλες. Τέλος, στο τρίτο στάδιο μεθανογόνα βακτηρίδια μετατρέπουν τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες με μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η πορεία αυτή δίνεται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα.



Πρέπει τέλος, να λάβουμε υπ όψη μας ότι, τα οικονομικά οφέλη είναι μεγαλύτερα με την αύξηση της σταθεράς της ταχύτητας της αντίδρασης. Αύξηση του ρυθμού μετατροπής μπορούμε να πετύχουμε με τη χρησιμοποίηση των ευνοϊκών συνθηκών σε κάθε στάδιο και το διαχωρισμό και επαναχρησιμοποίηση των μικροοργανισμών.

Προκατεργασία για τη μετατροπή λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας

Στην παράγραφο αυτή, θα αναφερθούμε στις απαιτούμενες προκατεργασίες για τη βιομετατροπή των λιγνοκυτταρινικών πρώτων υλών, αφού τα αιωρήματα των υπονόμων και η κοπριά αποτελούνται συνήθως από μέρη λιγνοκυτταρινούχα σχετικά μικρού μεγέθους.

Για να γίνει κατανοητός ο λόγος που η προκατεργασία βελτιώνει την ικανότητα χώνεψης, πρέπει να εξετάσουμε τον τρόπο αποικοδόμησης των πρώτων αυτών υλών κατά την αναερόβια χώνεψη. Έτσι επιγραμματικά μπορούμε να αναφέρουμε ότι οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν την κυτταρίνη μόνο μετά την υδρόλυση του γλυκοζιτικού δεσμού για την παραγωγή κελλοβιόζης και διαλυτών σακχάρων, τα οποία μπορούν μετά να μεταφερθούν δια μέσου της κυτταρικής μεμβράνης. Είναι λοιπόν φανερό ότι η ενζυματική υδρόλυση είναι περισσότερο ικανοποιητική εάν οι πρώτες ύλες προκατεργαστούν έτσι ώστε: 1) να ελαττωθεί ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης, 2) να ελαττωθεί η σχετική κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης και 3) να διαλυτοποιηθεί ή διασπαρεί η φυσική δομή της λιγνίνης.

Η επιφάνεια των λιγνοκυτταρινικών υλικών αποτελείται από την εξωτερικά εκτιθεμένη επιφάνεια και την εσωτερική επιφάνεια με δομή τριχοειδή και μικροτριχοειδή. Έτσι σαν πρώτη διεργασία έχουμε τον κατακερμάτισμό της πρώτης ύλης σε μικρού μεγέθους τμήματα, ώστε να έχουμε αύξηση της εξωτερικής επιφάνειας ανά μονάδα μάζας για μεγαλύτερη ταχύτητα ενζυματικής υδρόλυσης.

Την παρακάτω διεργασία ακολουθεί η θερμική κατεργασία της πρώτης ύλης. Η κατεργασία αυτή γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον. Το κύριο αποτέλεσμα της διεργασίας σε ψηλό pH είναι η διαλυτοποίηση της λιγνίνης (πραγμα που δεν γίνεται σε όξινο περιβάλλον) και της ημικυτταρίνης. Ένα άλλο αποτέλεσμα της εξεταζομένης διεργασίας σε αραιές αλκαλικές συνθήκες είναι η διόγκωση του γραμμικού ιστού και η αύξηση του μεγέθους των τριχοειδών πόρων, με άμεσο αποτέλεσμα την αυξημένη προσιτότητα της συνολικής επιφάνειας στα κυτταρινολυτικά ένζυμα. Πιθανό πλεονέκτημα της αλκαλικής διεργασίας έναντι της όξινης είναι ο έλεγχος του pH με το σχηματισμό ρυθμιστικού διαλύματος από την μη διαθέσιμη NH_3 και τις πρωτεΐνες που σε μικρές ποσότητες περιέχονται στην πρώτη ύλη. Τέλος το αλκαλικό υγρό από τη θερμική διεργασία μπορεί ν' απορροφήσει ποσότητα CO_2 από το παραγόμενο αέριο. Είναι χαρακτηριστικό ότι για να πετύχουμε διαλυτοποίηση του COD κατά 50% με χρόνο ανάσχεσης μιας ώρας και θερμοκρασία $200^\circ C$, είναι απαραίτητη η προσθήκη τουλάχιστον 0,2 g NaOH ανά g συνολικών στερεών.

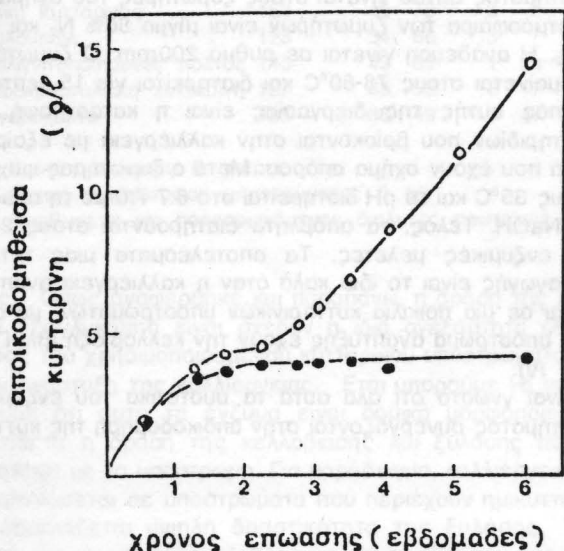
Μικροοργανισμοί αναερόβιας αποικοδόμησης της κυτταρίνης σε βιοαέριο.

Το μικροβιολογικό οικοσύστημα που συμβάλει στη βιοαποικοδόμηση της κυτταρίνης προς το μεθάνιο διατηρείται, σε εργαστηριακή κλίμακα, πάνω σ' ένα συνθετικό μέσο που περιέχει κυτταρίνη, όπως αυτά που έχουν ήδη μελετηθεί. Έχει βρεθεί ότι ένα τέτοιο σύστημα με πολύ αποτελεσματικότητα είναι η συγκαλλιέργεια των μικροοργανισμών ACETIVIBRIO CELLULOLYTICUS και METHANOSARCINA BARKERI.

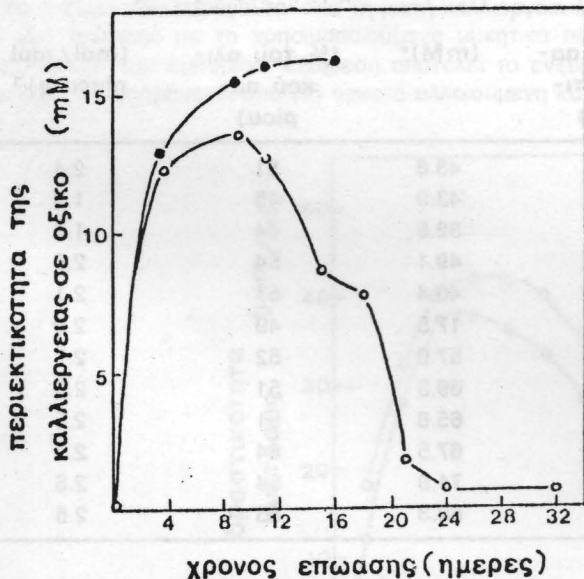
Το A. CELLULOLYTICUS, είναι υπεύθυνο για την παραγωγή οξείκου οξέος, διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου από την κυτταρίνη. Το οξείκο οξύ και το υδρογόνο, με την παρουσία τους, εμποδίζουν την παραπέρα αποικοδόμηση της κυτταρίνης και την παραγωγή κυττάρων. Γι' αυτό το λόγο πρέπει να απομακρύνονται από την καλλιέργεια. Το υδρογόνο απομακρύνεται με τη διαβίβαση αερίου (όπως άζωτο τροφοδοτούμενο με οξυγόνο) στο πάνω μέρος του ζυμωτήρα, και το οξείκο με κατάλληλη ρύθμιση του pH. Όπως φαίνεται παρακάτω, η συγκαλλιέργεια των A. CELLULOLYTICUS και M. BARKERI είναι ικανή να μετατρέψει τη κυτταρίνη σε CH_4 και CO_2 χωρίς τη συσσώρευση του οξείκου οξέος ή του H_2 . Δεν είναι, όμως, γνωστό ακόμα αν το M. BARKERI χρησιμοποιεί το οξείκο και το H_2 ή αν το A. CELLULOLYTICUS σταματάει να παράγει H_2 . Η συσσώρευση του οξείκου οξέος σε συγκεντρώσεις 15-18mM αναστέλλουν την ανάπτυξη του A. CELLULOLYTICUS και την παραπέρα αποικοδόμηση της κυτταρίνης.

Το οξείκο οξύ που παράγεται από τη δράση του A. CELLULOLYTICUS καθώς και το H_2 χρησιμοποιούνται από το M. BARKERI χωρίς κανένα έλεγχο στο pH ή κίνδυνο συσσώρευσης τοξικών ουσιών ή ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Ένα χρονικό διάστημα 2 ή 3 εβδομάδων σημειώνεται προτού αρχίσει το M. BARKERI να χρησιμοποιεί το οξείκο.

Δεν είναι ακόμη ξεκάθαρο αν το διάστημα αυτό οφείλεται στον αργό ρυθμό ανάπτυξης του μικροοργανισμού αυτού ή απαιτείται αναπροσαρμογή του στη συγκαλλιέργεια. Τα αποτελέσματα της αποικοδόμησης της κυτταρίνης με τη μεμονωμένη δράση του *A. CELLULOLYTICUS* και με τη δράση της συγκαλλιέργειας με το *M. BARKERI* δίνονται στα σχ. 1 και 2.



Σχήμα 1. Αποικοδόμηση κυτταρίνης με τη βοήθεια του *A. CELLULOLYTICUS* σε μονοκαλλιέργεια (●) και συγκαλλιέργεια με το *M. BARKERI* (○).



Σχήμα 2. Περιεκτικότητα της καλλιέργειας σε οξικά με την ανάπτυξη του *A. CELLULOLYTICUS* σε μονοκαλλιέργεια (●) και συγκαλλιέργεια με το *M. BARKERI* (○).

Έτσι φαίνεται ότι κατά την πρώτη εβδομάδα της επώασης αποικοδομείται η κυτταρίνη χωρίς όμως να παρατηρείται σχηματισμός CH_4 , αλλά υπάρχουν ακόμη ποσά H_2 .

Μεταξύ 2 και 3 εβδομάδων, ελαττώνεται η περιεκτικότητα του μέσου σε οξικό και συγχρόνως αυξάνεται η ποσότητα της κυτταρίνης που αποικοδομείται και το ποσό του σχηματιζόμενου CH_4 . Μεταξύ 3 και 6 εβδομάδων, η κυτταρίνη αποικοδομείται με ρυθμό 3 g/l εβδομάδα και μετατρέπεται σε CH_4 . Σ' αυτή την περίοδο δεν υπάρχουν ποσά H_2 . Από τα δεδομένα αυτά παρατηρούμε ότι κατά τη ζύμωση της κυτταρίνης από το *A. CELLULOLYTICUS* το καθορίζον τη μετατροπή στάδιο είναι αυτό της μετακίνησης του οξεικού οξέος και η μετακίνηση αυτή επιτυγχάνεται με τη δράση της συγκαλλιέργειας με το *M. BARKERI*.

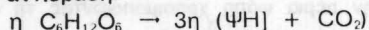
Η κυτταροκαλλιέργεια μπορεί να αναμιχθεί με διάφορα μέσα, έτσι ώστε να έχουμε καλύτερη αποικοδόμηση της κυτταρίνης και σχηματισμό CH_4 . Έχουν μελετηθεί τέσσερα περιβάλλοντα με ικανοποιητική συμμετοχή στη μικτή καλλιέργεια.

Αυτά περιέχουν N, P, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , ίχνη ορυκτών και βιταμίνες.

Η συγκέντρωση του N και P, είναι 15 και 3 mM αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές δίνουν μια αναλογία N/P ίση με 5:1 που παραβάλεται με αυτή των ίδιων στοιχείων στα κύτταρα των μικροβίων. Στις μικτές αυτές καλλιέργειες είναι δυνατόν να βρίσκονται και ιόντα HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , σιδήρου σαν πρόσθετα. Από τα διαγράμματα I και II παρατηρούμε ότι οι κατάλληλες συγκεντρώσεις για να έχουμε τα βέλτιστα αποτελέσματα είναι 16-24mM και πάνω από 0,8mM για το HCO_3^- και S^{2-} αντίστοιχα. Για δε το Fe οι ευνοϊκότερες συγκεντρώσεις, υπολογίζοντας μαζί διαλυμένο και αδιάλυτο Fe, είναι 0.4-0.6mM (βλ. Πίνακας II).

Θέλοντας να κάνουμε ορισμένες παρατηρήσεις, μπορούμε να πούμε ότι 1) το ρυθμιστικό σύστημα HCO_3^-/CO_2 είναι περισσότερο ικανοποιητικό από το CO_3^{2-}/CO_2 στην αποικοδόμηση της κυτταρίνης προς CH_4 , 2) τα ανασταλτικά αποτελέσματα του S^{2-} είναι περισσότερο φανερά σε μέσα που περιέχουν CO_3^{2-} από εκείνα που περιέχουν HCO_3^- ενώ φαίνονται να εξαφανίζονται κατά τη δεύτερη εβδομάδα της επώασης πιθανώς σαν αποτέλεσμα της μετακίνησης του S^{2-} σαν H_2S ή FeS , (βλ. Πίνακας III), 3) ο σχηματισμός του FeS έχει επιπρόσθετες ευεργετικές επιπτώσεις αφού δρα σαν αναγωγικό μέσο και απομακρύνει τα τοξικά H_2S , S^{2-} , και 4) κατά τη διάρκεια της πρώτης εβδομάδας επώασης, η διάσπαση της κυτταρίνης γίνεται γρηγορότερα σε ατμόσφαιρα N_2/CO_2 παρά σε H_2/CO_2 .

Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι στις μικτές καλλιέργειες που αναπτύσσονται στο περιβάλλον αυτό έχουμε αποικοδόμηση του 92-96% της περιεχομένης κυτταρίνης και συνολική απόδοση αερίων 710ml ανά g κυτταρίνης που αποικοδομείται. Η περιεκτικότητα του CH_4 στο αέριο σύνθεσης είναι 51-56% και το υπόλοιπο CO_2 . Αυτή η απόδοση αποτελεί το 95% της θεωρητικής που βασίζεται στη στοιχειομετρική αντίδραση:



Όταν η διεργασία γίνεται σε ατμόσφαιρα H_2/CO_2 έχουμε και σχηματισμό CH_4 από αυτή την ίδια την ατμόσφαιρα, που αρχίζει την πρώτη ώρα της επώασης και ολοκληρώνεται μέσα σε 24 ώρες. Έτσι μετά τις αρχικές 24 ώρες επώασης υπάρχει λίγο ή καθόλου H_2 στην ατμόσφαιρα της αντίδρασης.

ΠΙΝΑΚΑΣ II: Επίδραση της περιεκτικότητας σε σίδηρο επί της αποικοδόμησης της κυτταρίνης, της συγκέντρωσης του οξέος, και του σχηματιζόμενου αερίου.

Περιεκτικότητα Fe* (mM)	Χρόνος επώασης (εβδο.)	Αποικοδόμηση κυτταρίνης (mM) ⁺	Συγκέντρωση οξέος (mM) ⁺⁺	Ολικός Σχηματισμός αερίου (mM)	Σχηματισμός CH ₄ (mol/mol glucose) ¹
0.60	2	22.6	1	132.4	72.8
0.50	2	22.7	1	128.1	70.2
0.40	2	21.8	1	128.1	64.9
0.20**	3	21.2	9.0	126.2	60.1
0.10**	4	19.3	19.2	112.8	48.4
0.05**	5	18.0	21.9	109.6	43.7
0.02**	6	17.6	38.0	106.1	42.0

* Fe Εμβολιαζόμενο στο περιβάλλον της καλλιέργειας.

+ Εκφραζόμενο σαν ισοδύναμο γλυκόζης.

++ Συνολικά οξέα εκφραζόμενα σαν ισοδύναμο οξεικού.

** Προσθήκη Fe για να αυξήσει τη συνολική περιεκτικότητα σε 0,4 mM, ποσοτικά απέδωσε την ικανότητα του περιβάλλοντος στο να αποικοδομεί κυτταρίνη και να σχηματίζει CH₄.

Παραγωγή κυττάσης κατά την πορεία της αναερόβιας χώνευσης

Μια μικτή καλλιέργεια, υποβαλλόμενη σε θερμική κατεργασία κάτω από αναερόβιες συνθήκες, αναπτύσσεται παράγοντας ένα σταθερό κυτταρολυτικό σύστημα. Αυτό το ενζυμικό σύστημα έχει δραστηριότητες ένδο και έξω-γλυκόζης, κελλοβιάσης και ξυλάσης. Η διεργασία παραγωγής του συστήματος αυτού γίνεται στους ζυμωτήρες του σχήματος. Η ατμόσφαιρα των ζυμωτήρων είναι μίγμα 80% N₂ και 20% CO₂. Η ανάδευση γίνεται σε ρυθμό 200rpm. Ο ζυμωτήρας θερμαίνεται στους 78-80°C και διατηρείται για 15 λεπτά. Ο σκοπός αυτής της διεργασίας είναι η καταστροφή των βακτηριδίων που βρίσκονται στην καλλιέργεια με εξαίρεση αυτά που έχουν σχήμα σπόρου. Μετά ο ζυμωτήρας ψύχεται στους 35°C και το pH διατηρείται στο 6.7-7.0 με τη προσθήκη NaOH. Τέλος, τα απόβλητα διατηρούνται στους 2-5°C για ενζυμικές μελέτες. Τα αποτελέσματα μιας τέτοιας παραγωγής είναι το ίδιο καλά όταν η καλλιέργεια αναπτύσσεται σε μια ποικιλία κυτταρινικών υποστρωμάτων, με αυτά που υπόστρωμα ανάπτυξης έχουν την κελλοβιόζη (βλ. Πίνακα IV).

Είναι γνωστό ότι όλα αυτά τα συστατικά του ενζυμικού συστήματος συνεργάζονται στην αποικοδόμηση της κυτταρί-

ΠΙΝΑΚΑΣ III: Επίδραση των Na₂S, NaHCO₃ και Na₂CO₃, στην αποικοδόμηση της κυτταρίνης και το σχηματισμό CH₄.

ΠΡΟΣΘΕΤΑ	Χρόνος επώασης (εβδομαδες)	Αποικοδόμηση κυτταρίνης		Σχηματισμός CH ₄ **		
		(mM)*	(% της αρχικής τιμής)	(mM)*	(% του ολικού αερίου)	(mol/mol glucose) ¹
Κανένα (έλεγχος)	1	18.3	66	43.8	51	2.4
NaHCO ₃	1	23.6	85	43.9	45	1.9
Na ₂ CO ₃	1	19.3	69	32.5	44	1.7
Na ₂ S	1	19.0	68	49.1	54	2.6
NaHCO ₃ + Na ₂ S	1	19.0	68	40.4	51	2.1
Na ₂ CO ₃ + Na ₂ S	1	8.7	31	17.5	49	2.0
Κανένα (έλεγχος)	2	20.9	75	57.0	52	2.7
NaHCO ₃	2	27.0	97	69.3	51	2.6
Na ₂ CO ₃	2	26.5	95	65.8	51	2.5
Na ₂ S	2	23.2	84	67.5	54	2.9
NaHCO ₃ + Na ₂ S	2	27.5	99	71.9	54	2.6
Na ₂ CO ₃ + Na ₂ S	2	27.3	98	69.3	53	2.5

* Εκφράστηκε σαν ισοδύναμο γλυκόζης.

** Διορθώθηκε για την αέρια φάση χρησιμοποιώντας τη στοιχειομετρική αντίδραση: 4 H₂ + CO₂ → CH₄ + 2H₂O.

Πίνακας IV: Δραστηριότητα κυττάσης σε διάφορα κυτταρινούχα υποστρώματα.

ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**	Περιεχόμενη πρωτεΐνη** (μg/ml)	Δραστηριότητα κυττάσης			
		Ενδογλυκανάση	Κελλοβιάση	Ξυλανάση	
Κελλοβιόζη	105	25	40	1	1
Σκόνη κυτταρίνης	163	49	79	3	7
Τουλουπάνι	128	34	86	3	7
Απολιγνιτοποιημένος πολτός	143	42	63	1	26
Μικροκρυσταλλική κυτταρίνη	127	35	55	2	17
Τσιγαρόχαρτο	185	38	49	1	47

* Χρόνος επώασης 6 ημέρες.
 ** Αρχική συγκέντρωση υποστρώματος 5 g/l.
 *** Διορθωμένο για παρευρισκόμενες διαλυτές πρωτεΐνες.

νης. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η δράση της ενδο- και εξωγλυκάσης είναι σχεδόν η ίδια ανεξάρτητα από το είδος του χρησιμοποιούμενου κυτταρικού υποστρώματος για την ανάπτυξη της καλλιέργειας. Έτσι μπορούμε να υποθέσουμε ότι αυτά τα ένζυμα είναι δομικά μορφοποιημένα. Αντίθετα η δράση της κελλοβιάσης και ξυλάσης ποικίλει ανάλογα με το υπόστρωμα. Για παράδειγμα, καλλιέργεια που αναπτύσσεται σε υποστρώματα που περιέχουν ημικυτταρίνη παρουσιάζεται υψηλή δραστηριότητα της ξυλάσης. Έτσι στην περίπτωση αυτή υποθέτουμε ότι η φύση του υποστρώματος ρυθμίζει την παραγωγή του ενζύμου εκείνου, που θα ήταν πιο αποτελεσματικό για τη διάσπασή του. Τα Σχήματα 2 και 3 δείχνουν την εξάρτηση της δραστηριότητας της κυττάσης από το pH, τη θερμοκρασία και το χρόνο αποθήκευσης αντίστοιχα.

Τα ένζυμα που παράγονται από τη μικτή καλλιέργεια είναι το ίδιο δραστήρια με τα χρησιμοποιούμενα μυκητικά παρασκευάσματα του εμπορίου. Εξαιρεση αποτελεί το ενζυμικό σύστημα που παράγεται από μια αρκετά αλλοιούμενη κυττα-

Πίνακας V: Δράση διαφόρων καλιέργειών στην αποικοδόμηση της κυτταρίνης.

ΠΗΓΗ ΕΝΖΥΜΩΝ	Δραστηριότητα ενδογλυκανάσης (mg, εκλυόμενης γλυκόζης)	Δραστηριότητα σε filter Paper mg, πρωτεΐνης (ml)
Μικτή καλλιέργεια**	265	11
<i>Trichoderma viride</i>	210	8
<i>Aspergillus niger</i>	330	19
<i>Trichoderma reesei</i>	3600	108

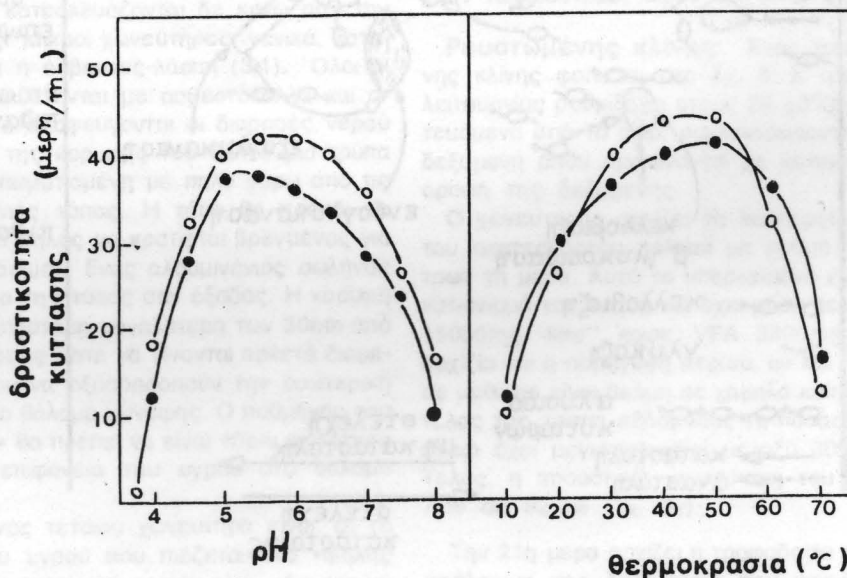
* Περιεχόμενη πρωτεΐνη 128 μg/ml.
 ** Έξι ημερών καλλιέργεια αναπτυσόμενη πάνω σε τουλουπάνι.

ρινολυτική αλυσίδα του TRICHODERMA REESEI MGG77 (βλ. Πίνακας V). Τέλος η αναερόβια πορεία είναι απλή και παρακάμπει μερικές ενεργειακές απαιτήσεις καθώς και το ψηλό κόστος ζύμωσης της πορείας παραγωγής των ενζύμων από τους μύκητες. Αυτές οι απαιτήσεις περιλαμβάνουν την ανάδευση, τον αερισμό, τα αντιαφριστικά μέσα και μηχανήματα, τον έλεγχο της περιεκτικότητας του μέσου σε αδιάλυτο οξυγόνο και τη χρησιμοποίηση συστατικών όπως εκχύλισμα ζύμης και πεπτόνη. Στο Σχ. 4 δίνεται μια σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού δράσης της κυττάσης.

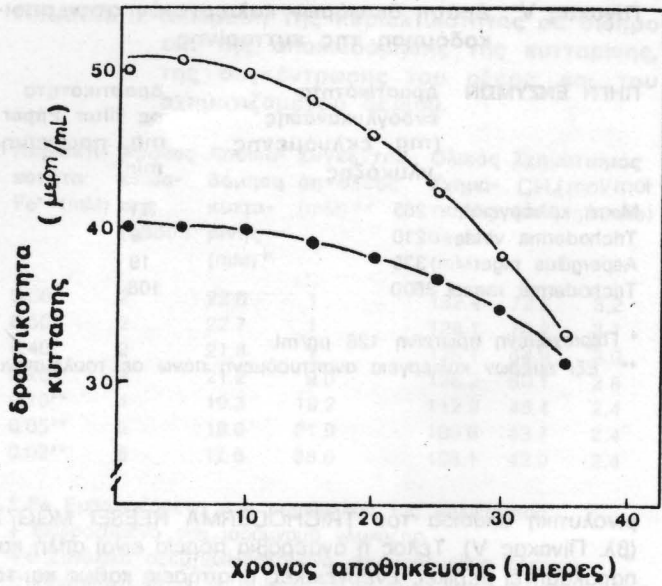
Όγκος χωνευτήρων

Ένα σημαντικό πρόβλημα που παρουσιάστηκε στην πορεία της αναερόβιας επεξεργασίας της βιομάζας, ήταν ο σχεδιασμός των αντιδραστήρων. Οι σημερινές μέθοδοι σχεδιασμού έχουν βασιστεί στην απόδοση και στη σταθερά διάσπασης, με τη χρήση κινητικών μοντέλων.

Έτσι, ο ρυθμός αντίδρασης των διαφόρων υποστρωμάτων υπολογίστηκε για διάφορους χρόνους ανασχέσεως, με τη



Σχήμα 3α Επίδραση του pH και της θερμοκρασίας στη δράση του ENDOGLUCANASE (●) και του GILTET PAPER (○).



Σχήμα 3β Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης (στους 2° C) επί της δράσης του ENDOGLUCANASE (●) και του FILTER PAPER (○).

χρήση της παρακάτω εξίσωσης (για μικτής-ροής αντιδραστήρες):

$$T_s = (C_{so} - C_s) / \Theta$$

όπου T_s είναι ο ρυθμός με τον οποίο καταναλώνεται ο άνθρακας στην αντίδραση (mol/liter. day), C_{so} είναι η συγκέντρωση του αρχικού άνθρακα (mol/liter), C_s είναι η συγκέντρωση του άνθρακα των αποβλήτων (mol/liter), Θ είναι ο χρόνος ανασχέσεως (ημέρες).

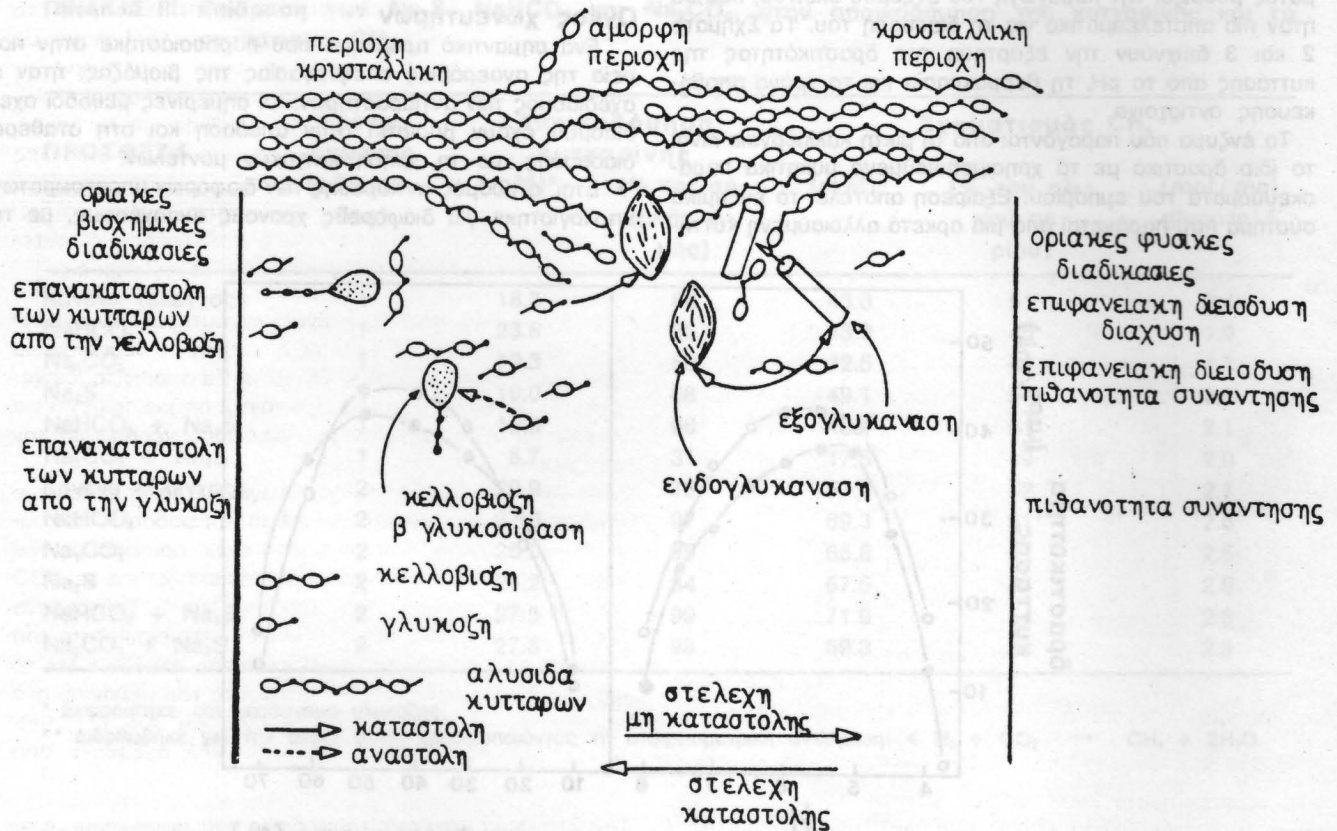
Οι σχέσεις είναι προσεγγιστικά γραμμικές, δείχνοντας ένα κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης:

$$T_s = K \cdot C_s$$

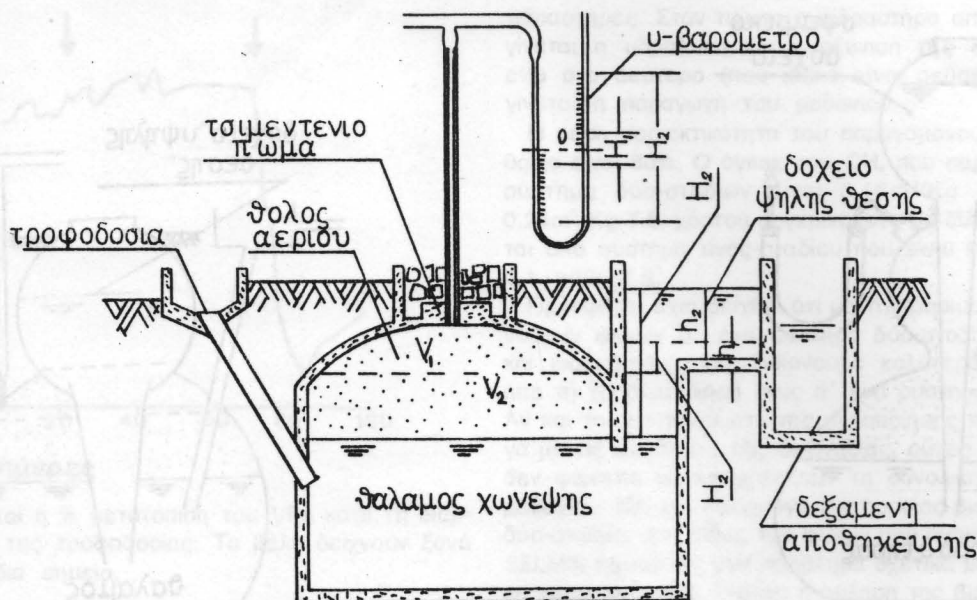
όπου K η σταθερά της αντίδρασης (ημερες⁻¹). Η σταθερά της αντίδρασης δίνεται από την κλίση της γραφικής παράστασης του ρυθμού αντίδρασης έναντι του C_s .

Οι όγκοι των αντιδραστήρων μπορούν να υπολογιστούν με την χρησιμοποίηση των εξισώσεων (1) και (2). Όταν η αντίδραση είναι πολύ αργή, η ταχτοποίηση των μικτών αντιδραστήρων σε σειρά δίνει περισσότερα οικονομικά αποτελέσματα. Για ίσους όγκους αντιδραστήρων σε σειρά, ο όγκος του καθενός V , δίνεται από την παρακάτω εξίσωση: $V = (1/K) [(C_{so}/C_s)^N - 1] \Omega$

όπου Ω ο ρυθμός ογκομετρικής ροής στον αντιδραστήρα (όγκος/ημέρα) και N ο αριθμός των δεξαμενών στη σειρά. Στην εξίσωση (3) μπορούν να γίνουν διορθώσεις, που όμως δεν είναι απαραίτητες για γεωργικά υποστρώματα.



Σχήμα 4 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού δράσης της κυττασης.



Σχήμα 5 Χωνευτήρας υδατικής πίεσης.

Είδη χωνευτήρων

Υδατικής πίεσης: Ένας τέτοιος χωνευτήρας φαίνεται στο Σχ. 5 και είναι λίγο-πολύ μια γεννήτρια KIPP (βλ. Σχ. 6). Όπου ο θάλαμος χώνεψης αντιστοιχεί στο χαμηλότερο τμήμα της γεννήτριας και η δεξαμενή που βρίσκεται στη ψηλότερη θέση του χωνευτήρα αντιστοιχεί στο μικρό σφαιρικό δοχείο στο ψηλότερο μέρος της γεννήτριας. Οι χωνευτήρες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι «πλευρικά αντιστρεπτού τύπου». Αυτοί έχουν το δοχείο «ψηλής θέσης» τοποθετημένο σε μια ανώτερη πλευρά του χωνευτήρα και όχι στην κορυφή του, κατασκευάζονται δε κάτω απ' την επιφάνεια του εδάφους. Μικροί χωνευτήρες, γενικά, κατασκευάζονται με τούβλα ή άσβεστος-λάσπη (3:1). Όλοι οι εσωτερικοί τοίχοι επικαλύπτονται με άσβεστοκόλλα και άσβεστοκονίαμα, ώστε να αποφεύγονται οι διαρροές νερού και ατμού. Στο κέντρο της κορυφής του θύλου μια τρύπα διαμέτρου 50cm είναι πωματισμένη με πηλό γύρω από τις σχισμές μιας τσιμεντένιας τάπας. Η τάπα θα πρέπει να πιεστεί με πέτρες και ο πηλός να κρατιέται βρεγμένος για να αποφεύγεται το σπάσιμο. Ένας αλουμινένιος σωλήνας τοποθετείται στο κέντρο της τάπας σαν έξοδος. Η κορυφή πρέπει να κτιζεται σε απόσταση μεγαλύτερη των 30cm από την επιφάνεια του εδάφους ώστε να γίνονται αρκετά διαμερίσματα για γέμισμα που να εξοσοροπούν την εσωτερική πίεση του αερίου από το θάλαμο χώνεψης. Ο πυθμένας του δοχείου «ψηλής θέσης» θα πρέπει να είναι 10cm ψηλότερα από τη σχεδιασμένη επιφάνεια του υγρού στο θάλαμο χώνεψης.

Τα μειονεκτήματα ενός τέτοιου χωνευτήρα είναι: α) το τμήμα του χωνευμένου υγρού που πιέζεται στο «ψηλής θέσης» δοχείο κατά την παραγωγή αερίου είναι αδύνατο να συλλεγεί, και επιπλέον αυξάνεται η πιθανότητα διαφυγής του αζώτου της αμμωνίας που περιέχεται στο χωνευμένο αυτό υγρό, μολύνοντας το περιβάλλον, β) η κίνηση του υγρού προκαλεί μεγάλη πίεση στα τοιχώματα του θαλάμου

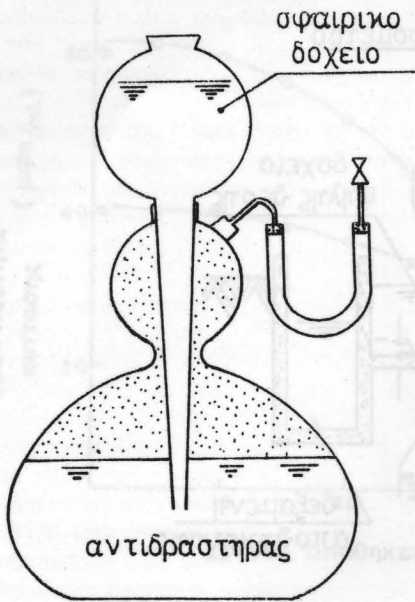
χώνεψης, με αποτέλεσμα τη καταστροφή του και την αύξηση του κινδύνου διαρροής, και γ) κατά τη λειτουργία, το χωνευμένο υγρό ρέει μέσα και έξω από το θάλαμο με αποτέλεσμα την έμφραξη όπου το υγρό είναι πυκνό.

Πρόσφατα ανακαλύφθηκαν και σφαιρικοί χωνευτήρες. Αυτοί έχουν τέλεια σφαιρικό θάλαμο χώνεψης και το δοχείο «ψηλής θέσης» έχει αντικατασταθεί από μικρές μπάλλες στη κορυφή του χωνευτήρα (βλ. Σχ. 7). Αυτοί μοιάζουν περισσότερο με τη γεννήτρια KIPP, χρειάζονται λιγότερα υλικά κατασκευής λόγω μικρότερης επιφάνειας και αντέχουν περισσότερο, αφού δέχονται λιγότερες πιέσεις.

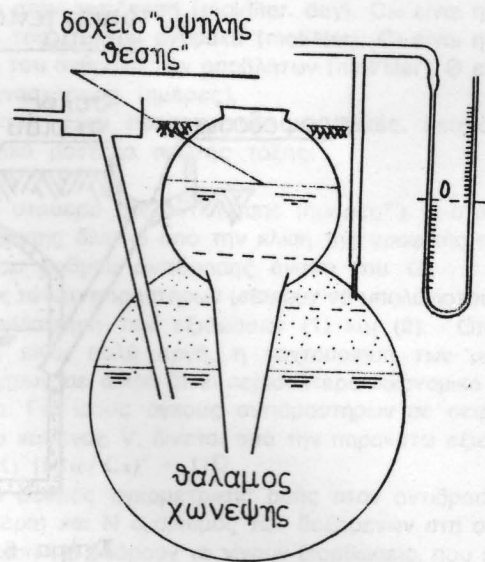
Ρευστωμένης κλίνης: Ένας χωνευτήρας ρευστωμένης κλίνης φαίνεται στο Σχ. 8. Σ' αυτόν η θερμοκρασία λειτουργίας ρυθμίζεται στους $28 \pm 3^\circ\text{C}$. Τα απόβλητα, διοχετευόμενα από το σιλό, συγκεντρώνονται σε μια τσιμεντένια δεξαμενή όπου αραιώνονται με κατιονισμό νερού από την οροφή της δεξαμενής.

Ο χωνευτήρας αρχίζει τη λειτουργία με το υπερκείμενο του ακατεργάστου πολτού με ρυθμό τροφοδοσίας 2,8 λίτρων τη μέρα. Αυτό το υπερκείμενο έχει αραιωθεί με τον κατιονισμό του νερού και έχει μέση περιεκτικότητα σε COD $15000\text{mg. litre}^{-1}$ και σε VFA $3800\text{mg. litre}^{-1}$. Ταυτόχρονα αρχίζει και η παραγωγή αερίου, αν και η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο είναι ακόμη σε χαμηλά επίπεδα (60-75%). Με το τέλος της τρίτης εβδομάδας το ποσοστό του μεθανίου στο αέριο έχει μεγιστοποιηθεί μεταξύ 80% και 90% (Σχ. 9α). Τέλος, η ποσοστιαία μετατόπιση του VFA αυξήθηκε από 72% σε 82,5% (Σχ. 9β).

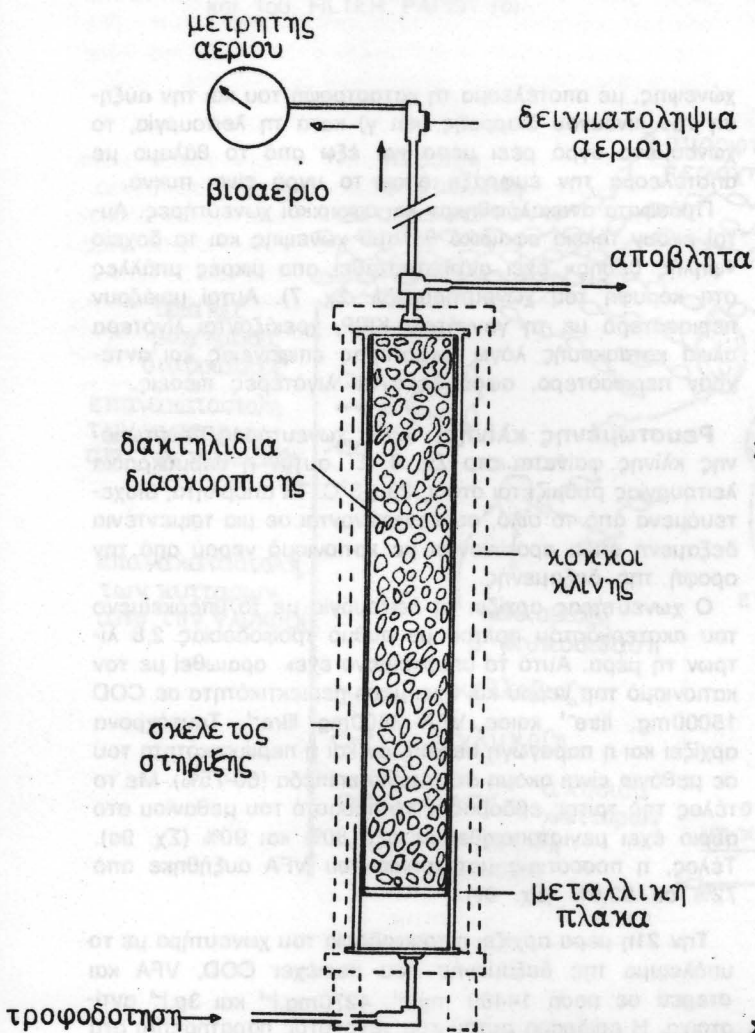
Την 21η μέρα αρχίζει η τροφοδοσία του χωνευτήρα με το υπόλειμμα της δεξαμενής που περιέχει COD, VFA και στερεά σε ποσά 14460mg.l^{-1} , 4270mg.l^{-1} και 3g.l^{-1} αντίστοιχα. Η επίδραση αυτού του γεγονότος παρατηρείται στα Σχ. α-γ. Το pH στην είσοδο του χωνευτήρα ήταν 5,7 ενώ μετά τη διεργασία είχε ανέβει στο 8,4.



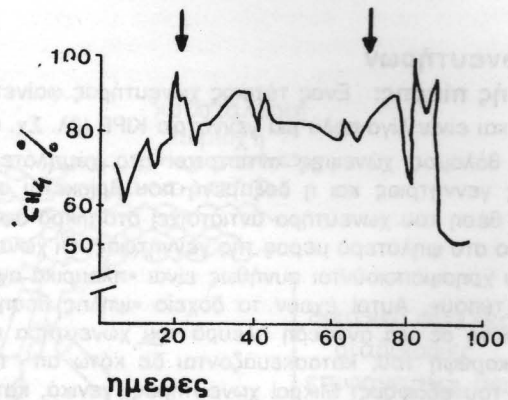
Σχήμα 6. Γεννήτρια KIPP.



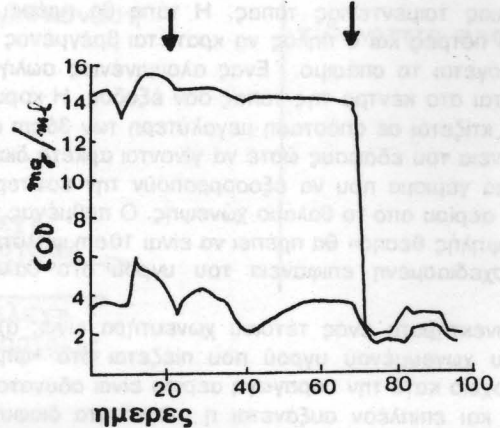
Σχήμα 7. Σφαιρικός Χωνευτήρας υδατικής πίεσης.



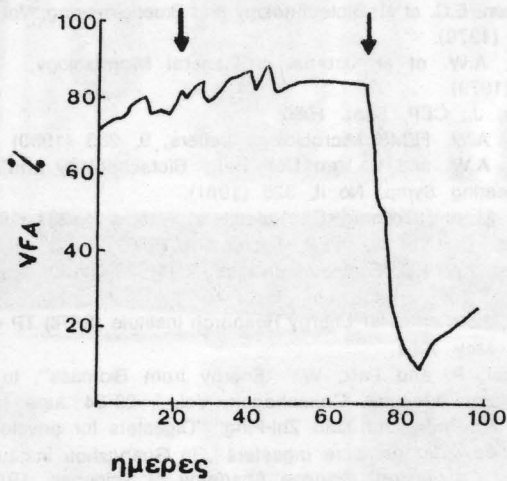
Σχήμα 8. Χωνευτήρας ρευστωμένης κλινής.



Σχήμα 9α. Δίνεται η % περιεκτικότητα του CH₄ στο αέριο παραγωγής σε ημερήσια βάση. Τα βέλη () δείχνουν τα σημεία που γίνεται η τροφοδοσία με το υπόλειμμα (την 21ην ημέρα) και με την ανακύκλωση (την 70η ημέρα).



Σχήμα 9β. Δίνεται η περιεκτικότητα σε COD της τροφοδοσίας (Α) και των αποβλήτων (Β). Τα βέλη δείχνουν τα ίδια σημεία με το διαγρ. (α).



Σχήμα 9γ. Δίνεται η % μετατόπιση του VFA κατά τη διάρκεια της τροφοδοσίας. Τα βέλη δείχνουν ξανά τα ίδια σημεία.

Τελειώνοντας συνοψίζουμε τα προτερήματα των χωνευτήρων αυτών στα παρακάτω:

1. Γρήγορο ξεκίνημα με ελάχιστα προβλήματα λειτουργίας.
2. Φθηνοί στη κατασκευή και τη συντήρηση.
3. Ικανοί να αντέχουν στη δόνηση των φορτίων χωρίς σημαντική μείωση της χωνευτικής ικανότητας.
4. Ικανοί να προσαρμόζονται στη διακοπτόμενη τροφοδοσία.
5. Ανοχή στη μεταβολή του PH.
6. Ανοχή στις ψηλές ποσότητες του VFA και της αμμωνίας.
7. Ρυθμοί μετατόπισης των COD και VFA στο ύψος του 70-90%.
8. Ψηλή περιεκτικότητα σε CH₄ (70%) του παραγόμενου αερίου.

Δύο σταδίων: Είναι γενικά αποδεκτό ότι σε μη πολυμερή υποστρώματα, όπως η γλυκόζη, το καθορίζουν την ταχύτητα στάδιο, σ' ένα συμβατικό χωνευτήρα ενός σταδίου, είναι η φάση της μεθανοποίησης. Αντίθετα σε υποστρώματα πολυμερών, όπως η κυτταρίνη, χρησιμοποιούμε χωνευτήρες δύο σταδίων και το καθορίζουν την ταχύτητα στάδιο είναι αυτό της υδρόλυσης. Όταν λέμε χωνευτήρες δύο σταδίων εννοούμε πορεία χώνεψης που χρησιμοποιεί δύο αν-

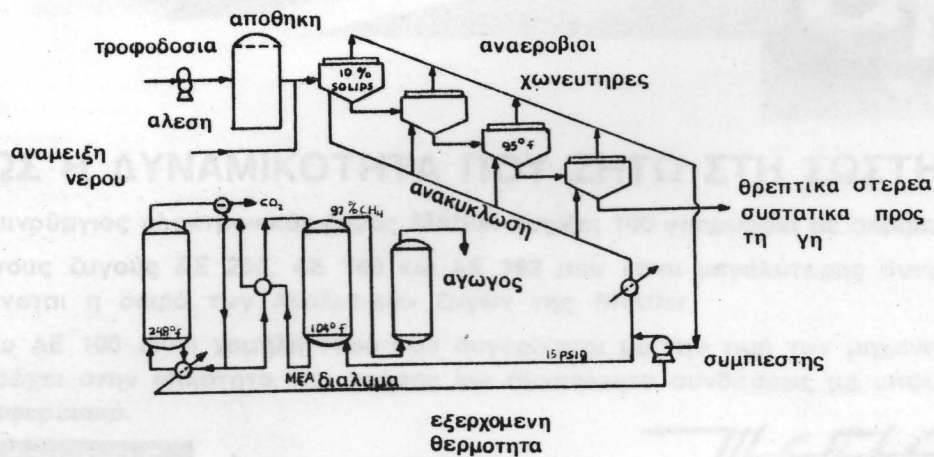
τιδραστήρες. Στον πρώτο αντιδραστήρα απλού σχεδιασμού γίνεται η υδρόλυση και η οξύνιση της οργανικής ύλης, ενώ στο δεύτερο (που κύρια είναι ρευστωμένης κλίνης) γίνεται η παραγωγή του μεθανίου.

Η μέση περιεκτικότητα του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο είναι 80%. Ο όγκος του CH₄ που παράγεται από ένα σύστημα δύο-σταδίων είναι 0.16m³/Kg T.S. άχυρου ή 0,24m³/Kg T.S. χόρτου συγκρινόμενο με αυτόν που παράγεται από σύστημα ενός-σταδίου που είναι κατά προσέγγιση 0.1 m³/KgT.S.

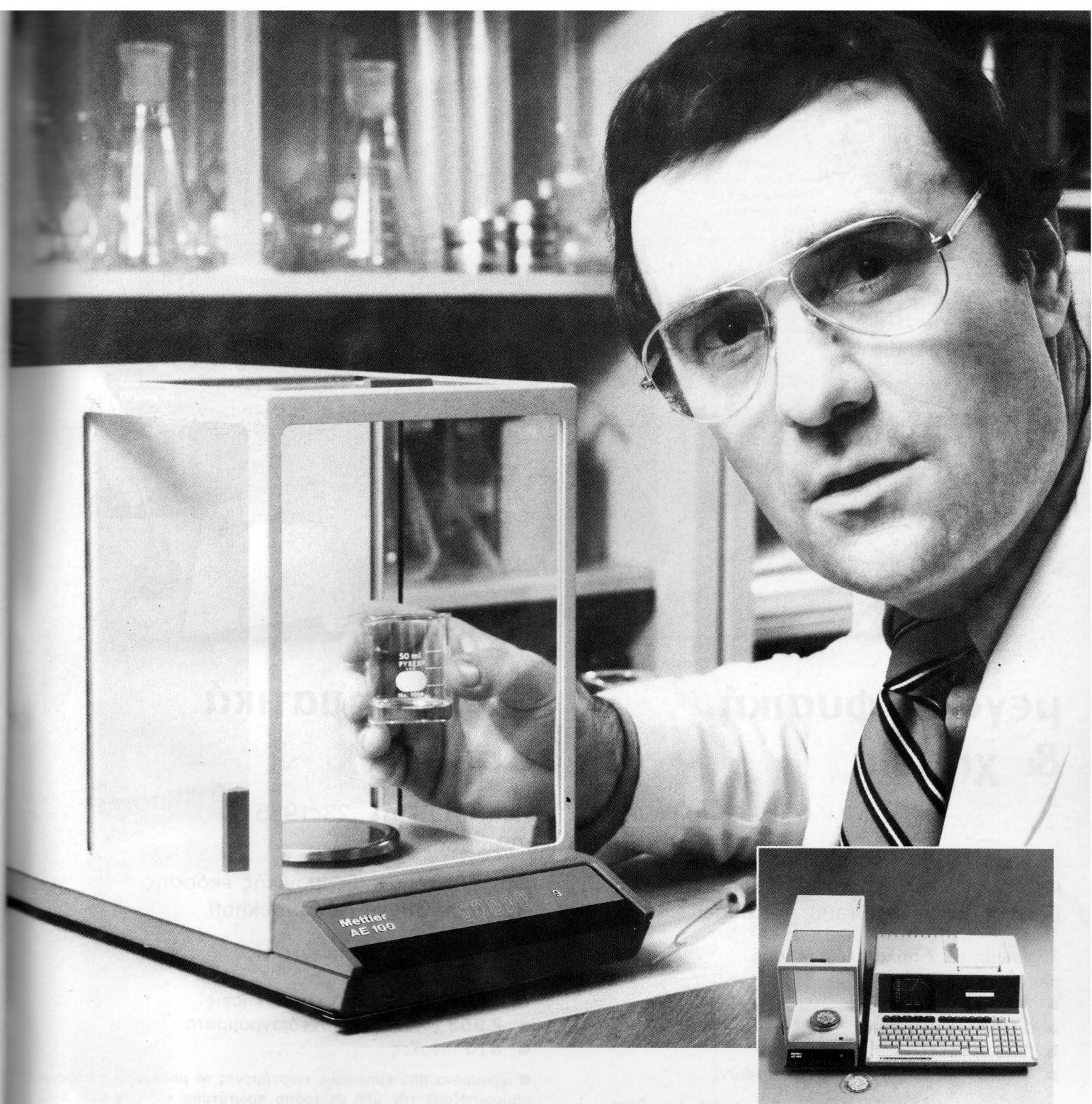
Πρόσφατα, έχει δειχθεί ότι με τη χρησιμοποίηση υδρογονούχων φυκών σ' ένα σύστημα δύο-σταδίων (υγροποίηση και βιομεθανοποίηση) παίρνουμε καλύτερα αποτελέσματα από τη χρησιμοποίησή τους σ' ένα σύστημα ενός σταδίου. Αν και τα αποτελέσματα της υγροποίησης ποικίλουν ανάλογα με τις συνθήκες της διεργασίας, αυτές οι διακυμάνσεις δεν φαίνεται να επηρεάζουν τη συνολική παραγωγή του μεθανίου. Με την εφαρμογή της πορείας βιομεθανοποίησης δύο-σταδίων στο είδος των φυκών που ονομάζονται TETRA-SELMIS προέκυψε ένα πρόβλημα σχετικά με την αξιοπιστία ως προς το χρόνο. Πιθανά η αύξηση της βιοαποικοδόμησης των πρωτεϊνών που έχει σαν αποτέλεσμα την άνοδο της συγκέντρωσης της αμμωνίας να είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο αυτό. Τέλος, αυξάνοντας την περιεκτικότητα του άλατος (NaCl) (πρόσφατα πάνω από 20 g.l⁻¹) στο υγρό μίγμα του χωνευτήρα ενός σταδίου δεν παρατηρήθηκε επιρροή στην πορεία.

Η βιομεθανοποίηση σε έξι είδη φυκών έδωσε καλά αποτελέσματα αν και παρατηρήθηκαν διαφορές στη δυναμικότητα για παραγωγή μεθανίου με αποδόσεις που κειμούνται μεταξύ 0.2 και 0.33 1 CH₄xg⁻¹ VSO. Τελειώνοντας πρέπει να αναφέρουμε ότι τα αποτελέσματα που βασίζονται στα περιεχόμενα πτητικά στερεά (VS) φαίνονται ασταθή σε μια πορεία δυό σταδίων γιατί τα δείγματα περιέχουν διάφορα ποσό πτητικών στοιχείων με πτητικότητα κάτω από 100°C. Αντίθετα αποτελέσματα που βασίζονται στο COD φαίνονται περισσότερο ακριβή.

Όλα τα παραπάνω δεδομένα είναι ενδεικτικά μιας πορείας για τη βιομεθανοποίηση των φυκών που ακόμα βρίσκεται στα σπάργανα.



Σχήμα 10. Πορεία βιομετατροπής για τη παραγωγή του μεθανίου.



ΑΚΡΙΒΩΣ Η ΔΥΝΑΜΙΚΟΤΗΤΑ ΠΟΥ ΖΗΤΩ ΣΤΗ ΣΩΣΤΗ ΤΙΜΗ

Τώρα ο καινούργιος ηλεκτρονικός ζυγός Mettler ζυγίζει 100 γραμμάρια με ακρίβεια 0,1 mg. Μαζί με τους ζυγούς AE 200, AE 160 και AE 163 που είναι μεγαλύτερης δυναμικότητας συμπληρώνεται η σειρά των Αναλυτικών ζυγών της Mettler.

Η τιμή του AE 100 είναι χαμηλή τόσο που συγκρίνεται με την τιμή των μηχανικών ζυγών αλλά υπερέχει στην απλότητα της χρήσης και δυνατότητα συνδέσεως με υπολογιστή και άλλα περιφερειακά.

ELTRONICS Ε.Π.Ε. Αντιπροσωπεία

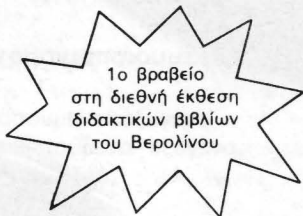
Mettler

Αλωπεκής 2 - ΑΘΗΝΑΙ 10675 Τηλ. 7249511-15 Telex: 21-6589 DARX GR
Γραφείον ΘΕΣ/ΚΗΣ: Αγ. Μηνά 7 Τηλ.: 031-517304 & 541787

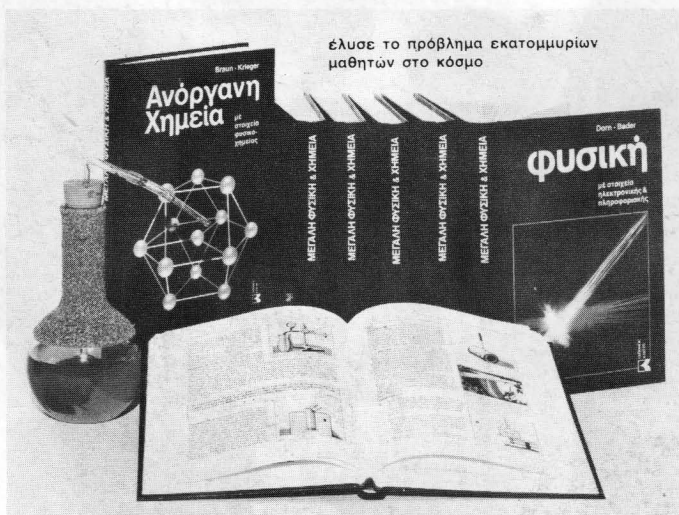
ΜΟΝΟΤΟΝΙΚΟ

Τώρα και στην Ελλάδα

το δοκιμασμένο έργο των
κορυφαίων καθηγητών πανεπιστημίων
της Γερμανίας



1ο βραβείο
στη διεθνή έκθεση
διδασκτικών βιβλίων
του Βερολίνου



έλυσε το πρόβλημα εκατομμυρίων
μαθητών στο κόσμο



μεγάλη φυσική & χημεία

τα μαθηματικά σήμερα

ΑΡ. ΕΓΚΡΙΣΕΩΣ ΥΠΟΥΡΓΕΙΟΥ ΠΑΙΔΕΙΑΣ 23/1985
(στη δημοτική γλώσσα)

μετάφραση της Γερμανικής έκδοσης
Dorn • Bader • Braun • Krieger

μετάφραση της Γερμανικής έκδοσης
Athen • Griesel • Sprockhoff

Έγχρωμη σε 7 πολυτελείς τόμους
με

- 1.200 πειράματα
- 1.300 προβλήματα
- 120 πίνακες
- 1.590 εικόνες (τριών διαστάσεων)
- προσαρμοσμένη στη σύγχρονη **Ευρωπαϊκή νομοθεσία** χρησιμοποιεί μονάδες SI (système international).
- Ένα **μνημώδες έργο** στην ελληνική βιβλιογραφία κατά τη γνώμη χιλιάδων μαθητών, φοιτητών και καθηγητών.

6 τόμοι - έγχρωμοι πολυτελείς
με

- 4.906 προβλήματα και ασκήσεις
- 2.958 εικόνες και σχεδιαγράμματα
- 810 πίνακες
- γραμμένα από έμπειρους επιστήμονες **τα μαθηματικά σήμερα** παρουσιάζουν την ύλη με **τρόπο πρωτότυπο και ζωντανό**, ενώ εισάγουν το μαθητή στις πιο **μοντέρνες θεωρίες** με μοναδική απλότητα και τρόπο απόλυτα προσιτό.
- Το **μοναδικό βοήθημα** που αξιοποιεί τη διδασκόμενη ύλη και μαθαίνει το μαθητή πώς ακριβώς πρέπει να σκέφτεται για να λύνει ασκήσεις και προβλήματα.

το φωτογραφικό υλικό μας έδωσαν:

Πρεσβεία των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής στη Βόννη - Γερμανικό Πρακτορείο τύπου Αμβούργου - Γερμανικό Μουσείο Μονάχου - Γερμανική Μετεωρολογική Υπηρεσία - Οι εταιρείες Siemens, Volkswagen και πολλές άλλες χημικές βιομηχανίες και εργοστάσια επιστημονικών οργάνων.

μεγάλη φυσική και χημεία: αξία 12.800
προσφορά μέχρι 30 Δεκεμβρίου 6.800

τα μαθηματικά σήμερα: αξία 12.800
προσφορά μέχρι 30 Δεκεμβρίου 6.800

ο συντροφός του μαθητή
εκδόσεις Κτιστή

Στουρνάρα 36 • Αθήνα 104 33 • τηλ. 5223423, 5221353