

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
**«Αναερόβια χώνευση στερεών αποβλήτων εκκοκκιστηρίου
και παραγωγή βιοεξανθρακώματος»**

Νικόλαος Θεοχάρης

Εξεταστική επιτροπή:

Ευάγγελος Γιδαράκος, (Καθηγητής, Επιβλέπων)

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, (Επίκουρος Καθηγητής)

Δέσποινα Βάμβουκα, (Καθηγήτρια)

Χανιά, 2017

Ευχαριστίες

Κατά την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας στην Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, ολοκληρώνεται ένας μεγάλος κύκλος, στον οποίο στάθηκαν δίπλα μου αρκετοί και τους ευχαριστώ θερμά για όλα. Ο κ. Ευάγγελος Γιδαράκος αποτέλεσε έμπνευση κατά την φοιτητική μου πορεία, και τον ευχαριστώ θερμά για την πολύτιμη συνεργασία και τις γνώσεις που έλαβα. Τιμή μου ήταν να εργαστώ στο πρότυπο Εργαστήριο Διαχείρισης και Επεξεργασίας Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, κάτι που αποτέλεσε σπουδαία εμπειρία. Ιδιαίτερες ευχαριστίες αξίζουν η κ. Φραντσέσκα Πελλέρα και ο κ. Ιωάννης Μουκαζής, οι οποίοι με στηρίξαμε καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος. Οι δυσκολίες ήταν αρκετές, η βοήθεια τους όμως καθοριστική για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Επίκουρο καθηγητή κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη και την καθηγήτρια κ. Δέσποινα Βάμβουκα για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή αλλά και την λοιπή επιστημονική τους καθοδήγηση κατά την διάρκεια των προπτυχιακών σπουδών μου. Δεν θα πραγματοποιούσα τίποτα από τα παραπάνω εάν δεν είχα πάντα δίπλα μου την οικογένεια και τους φίλους μου οι οποίοι, σιωπηλά αποτελούν το πιο δυνατό μου στήριγμα.

Συντομογραφίες

BMP: Βιοχημικό δυναμικό μεθανίου

BOD: Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο

CaCO₃: Ανθρακικό ασβέστιο

CGW: Απόβλητα εκκοκκισμού βάμβακος

CH₄ : Μεθάνιο

CO₂ : Διοξείδιο του άνθρακα

COD: Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

FAS: Σιδηρούχο θεικό αμμώνιο

HgSO₄: Θεικός άργυρος

H₂O: Νερό

H₂SO₄: Θεικό οξύ

K₂Cr₂O₇: Διχρωμικό κάλιο

KOH: Υδροξείδιο του καλίου

Na₂CO₃: Ανθρακικό νάτριο

NaOH: Υδροξείδιο του νατρίου

sCOD: Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

SIR: Λόγος υποστρώματος προς εμβόλιο

SMY: Ειδική Απόδοση Μεθανίου

SO₂: Διοξείδιο του θείου

TS: Ολικά Στερεά (%)

VS: Πτητικά Στερεά (%)

TA: Ολική Αλκαλικότητα

VA: Πτητικά Οξέα

Περιεχόμενα

| | |
|---|---|
| Περίληψη | 1 |
| Abstract | 2 |
| Εισαγωγή..... | 3 |
| Κεφάλαιο 1 : Θεωρητικό υπόβαθρο | 7 |
| 1.1 Απόβλητα εκκοκκιστηρίου..... | 7 |
| 1.2 Αναερόβια Χώνευση | Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. |
| 1.2.1 Μηχανισμός αναερόβιας χώνευσης | Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. |
| 1.2.2 Βιολογικές διεργασίες αναερόβιας χώνευσης | Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. |
| 1.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση | 15 |
| 1.2.3.1 Θερμοκρασία | 15 |
| 1.2.3.2 pH | 16 |
| 1.2.3.3 Αλκαλικότητα..... | 17 |
| 1.2.3.4 Λόγος C/N | 18 |
| 1.2.3.5 Θρεπτικά συστατικά..... | 18 |
| 1.2.3.6 Πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών στο υπόστρωμα..... | 18 |
| 1.3 Προεπεξεργασία για την ενίσχυση της παραγωγής μεθανίου | Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.0 |
| Υπέρηχοι..... | Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.0 |
| 1.4 Βιοεξανθράκωμα..... | Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.2 |
| 1.4.1 Ορισμός και ιδιότητες | Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.2 |
| 1.4.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος μέσω πυρόλυσης | 24 |
| 1.4.3 Βιομάζα - Πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος .. | 25 |
| 1.4.4 Παράμετροι επηρεασμού της απόδοσης και των χαρακτηριστικών του βιοεξανθρακώματος..... | 25 |
| 1.4.5 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος | 26 |

| | |
|--|---|
| 1.5 Δυνητικά τοξικά μέταλλα..... | 27 |
| 1.5.1 Μόλυβδος..... | 28 |
| 1.5.2 Χαλκός | 28 |
| 1.5.3 Νικέλιο | 29 |
| 1.5.4 Κάδμιο | 30 |
| Κεφάλαιο 2 : Υλικά και μέθοδοι επεξεργασίας Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.1 | |
| 2.1 Υλικά | Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.1 |
| 2.2 Πειραματική μεθοδολογία | Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.1 |
| 2.2.1 Προεπεξεργασία με υπερήχους..... | Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.2 |
| 2.2.2 Βιοχημικές δοκιμές για τη δυνατότητα παραγωγής μεθανίου.(BMP)..... | Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.2 |
| 2.2.3 Δημιουργία βιο-εξανθρακώματος (biochar) | 33 |
| 2.2.4 Προσρόφηση διαλείποντος έργου για την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα | 33 |
| 2.2.5 Αναλυτικές μέθοδοι | 34 |
| 2.2.5.1 Ολικά στερεά (TS) και πτητικά στερεά (VS)..... | 34 |
| 2.2.5.2 pH, Αλκαλικότητα, πτητικά οξέα (VA) | 34 |
| 2.2.5.3 Προσδιορισμός sCOD..... | 35 |
| 2.2.5.4 Ολικές φαινόλες | 35 |
| 2.2.5.5 Παραγωγή μεθανίου..... | 36 |
| Κεφάλαιο 3 : Επεξεργασία δεδομένων..... | 38 |
| 3.1 Ολικά στερεά, πτητικά στερεά και σταθερά στερεά | 38 |
| 3.2 Αλκαλικότητα | 38 |
| 3.3 Πτητικά οξέα | 39 |
| 3.4 sCOD, ThOD | 39 |
| 3.5 Δυναμικό μεθανίου..... | Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.0 |
| 3.6 Προσροφητική ικανότητα | 41 |
| 3.7 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων | 42 |
| Κεφάλαιο 4 : Αποτελέσματα | 43 |

| | |
|--|----|
| 4.1 Χαρακτηρισμός υλικού | 43 |
| 4.2 Προεπεξεργασία με μέθοδο υπερήχων | 44 |
| 4.2.1 Επίδραση προεπεξεργασίας σε pH και VS | 44 |
| 4.2.1.1 pH | 44 |
| 4.2.1.2 Πτητικά στερεά VS | 45 |
| 4.2.2 Επίδραση προεπεξεργασίας κατά την διαλυτοποίηση των υλικών | 46 |
| 4.2.2.1 Ολικές φαινόλες | 46 |
| 4.2.2.2 Διαλυτό sCOD..... | 47 |
| 4.3 Επίδραση προεπεξεργασίας στην παραγωγή μεθανίου | 48 |
| 4.3.1 Παραγωγή μεθανίου | 48 |
| 4.3.2 pH | 50 |
| 4.3.3 Ολική αλκαλικότητα, πτητικά οξέα | 51 |
| 4.4 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακώματος | 53 |
| 4.4.1 Προσροφητική ικανότητα | 53 |
| 4.4.2 Απομάκρυνση | 54 |
| 4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων με αντίστοιχες μελέτες..... | 55 |
| 4.5.1 Αναερόβια χώνευση με προεπεξεργασία υπερήχων..... | 55 |
| 4.5.2 Προσροφητική ικανότητα βιοεξανθρακώματος..... | 56 |
| Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα και προτάσεις | 57 |
| Συμπεράσματα | 57 |
| Προτάσεις..... | 58 |

Περίληψη

Σε μία εποχή όπου τα περιβαλλοντικά προβλήματα είναι αρκετά μεγάλα και ειδικότερα στις Μεσογειακές χώρες όπως η Ελλάδα, η παραγωγή στερεών αποβλήτων κυρίως από αγροβιομηχανικές δραστηριότητες κατέχει σημαντικό ρόλο, καθώς η γεωργία και η κτηνοτροφία αποτελούν τους κυρίαρχους τομείς πρωτογενούς παραγωγής της χώρας μας εδώ και αρκετές δεκαετίες. Βέβαια, το συγκεκριμένο περιβαλλοντικό πρόβλημα μπορεί να θεωρηθεί αξιοποιήσιμο ως εναλλακτική πηγή ενέργειας καθώς οι κριτικές που έχει λάβει είναι «διθυραμβικές». Πιο συγκεκριμένα, στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η αποτελεσματικότητα του προεπεξεργασμένου με υπερήχους αποβλήτου ως προς την παραγωγή μεθανίου με την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Επιπλέον, εξετάζεται και η προσροφητική ικανότητα του σε τοξικούς ρύπους, οι οποίοι μπορούν να αποβούν καταστροφικοί για υδάτινα περιβάλλοντα.

Το υλικό που διερευνήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων είναι το απόβλητο εκκόκκισης βάμβακος. Το ινώδες κλάσμα αυτού του υλικού είναι λιγνοκυτταρινούχας προέλευσης, ενώ περιέχει και σημαντικές ποσότητες αζώτου, φωσφόρου και καλίου. Αυτά τα υλικά θεωρούνται ιδιαίτερα ανθεκτικά στην βιοδιάσπαση από μικρόβια και ένζυμα. Με βάση αυτό, εφαρμόστηκε προεπεξεργασία του αποβλήτου με την μέθοδο υπερήχων πριν την αναερόβια χώνευση, ώστε να μελετηθεί η επίδρασή της τόσο στην παραγωγή μεθανίου, όσο και στην απομάκρυνση μετάλλων από υδατικό διάλυμα. Όσον αφορά στο τελευταίο, εξετάστηκε και η απόδοση του βιοεξανθρακώματος του αποβλήτου εκκόκκισης. Κατά την προεπεξεργασία τα δείγματα εκτέθηκαν σε υπερήχους για τέσσερα διαφορετικά χρονικά διαστήματα (15, 30, 60 και 120 min). Η αξιολόγηση της προεπεξεργασίας πραγματοποιούνταν μέσω αναλύσεων διαλυμένου χημικά απαιτούμενου οξυγόνου και ολικών φαινολών. Έπειτα, έλαβαν χώρα δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (Biochemical Methane Potential, BMP), ώστε να προσδιορισθεί η τελική βιοαποδομησιμότητα των οργανικών υποστρωμάτων και της τελικής παραγόμενης ποσότητας μεθανίου, μέσω αναερόβιας μεθανιογενούς χώνευσης. Ως υπόστρωμα χαρακτηρίζεται το απόβλητο εκκοκκιστηρίου βάμβακος, πριν και έπειτα από την προεπεξεργασία των υπερήχων. Το εμβόλιο όπου χρησιμοποιήθηκε στην αναερόβια χώνευση ήταν ιλύς προερχόμενη από μεσοφιλικό αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Ο κατάλληλος συνδυασμός υποστρώματος και εμβολίου είναι εκείνος που παρέχει μία αποτελεσματικότερη απόδοση παραγωγής μεθανίου. Αναφορικά με την μελέτη της απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων από υδατικό διάλυμα, χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές τα προεπεξεργασμένα με υπερήχους δείγματα, αλλά και βιοεξανθρακώματα των αρχικών αποβλήτων. Τα βιοεξανθρακώματα προέκυψαν έπειτα από πυρόλυση του υλικού σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, ενώ τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ικανοποιητικά επίπεδα απομάκρυνσης.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έδειξαν πως η προεπεξεργασία των υπερήχων οδήγησε σε μια μικρή αύξηση της διαλυτοποίησης της οργανικής ύλης και των ολικών φαινολών που περιείχε το απόβλητο εκκοκκιστηρίου βάμβακος. Πιο συγκεκριμένα, από τις αποδόσεις βιοχημικών δοκιμών μεθανίου προέκυψε ότι το δείγμα που έχει εκτεθεί για μία ώρα στους υπερήχους αποδίδει μεγαλύτερη ποσότητα

μεθανίου από ότι το ανεπεξέργαστο απόβλητο (CGW). Κατά το πείραμα της προσρόφησης παρατηρήθηκε πως το βιοεξανθρακωμένο υλικό στους 400 °C (Bio400) έχει υψηλή προσροφητική ικανότητα τοξικών ρύπων, όπως χαλκού (Cu) και μολύβδου (Pb), σε υδατικά περιβάλλοντα.

Abstract

Nowadays, that the environmental problems are large enough and especially in Mediterranean countries, like Greece, the production of solid waste mainly from agro-industrial activities has an important role to play, since agriculture and livestock farming have been the main primary production sectors for many decades in this country. Of course, the abovementioned environmental problem could be considered as a possible alternative source of energy, which have already received praising critics. Specifically, through this thesis, the efficiency of ultrasonic pretreatment for the production of methane through the anaerobic digestion process, is examined. Furthermore, its adsorption capacity to toxic pollutants, which can be detrimental to aquatic environments, are also being examined.

During these experiments, cotton substrate was used as the substrate for the anaerobic digestion process. The fibrous fraction of these wastes has a lignocellulosic origin, as it also contains significant amounts of nitrogen, phosphorus and potassium. These material is therefore considered particularly resistant to biodegradation by microbes and enzymes. Based on that, prior to anaerobic digestion, cotton gin waste pretreatment was applied using ultrasound, in order to study its effect on methane production, as well as on metal removal from aqueous solutions. As far as the latter is concerned, the efficiency of cotton gin waste biochar was also evaluated. During the time period of pre-treatment the samples were exposed to ultrasound for four different time intervals (15, 30, 60 and 120 minutes). The evaluation of the pretreatment process was carried out through soluble chemical oxygen demand and total phenols analyses. Subsequently, Biochemical Methane Potential (BMP) assays were performed, in order to determine the final biodegradability of anaerobic methanogenic digestion of organic substrates and the final amount of methane that is produced. The substrates for these tests consisted of cotton gin waste, samples before and after ultrasound pretreatment. The inoculum that was used during the procedure of the anaerobic digestion was sludge derived from a mesophilic anaerobic digester of an urban wastewater treatment plant. The most suitable combination of substrate and inoculum is the one that provides a more efficient methane production performance. In regard to the study of the removal of toxic metals from aqueous solution, ultrasound pretreated samples and biochars of the original waste were used as adsorbents. Biochars were obtained after pyrolysis of the material at two different temperatures, while the results of the study showed satisfactory levels of elimination.

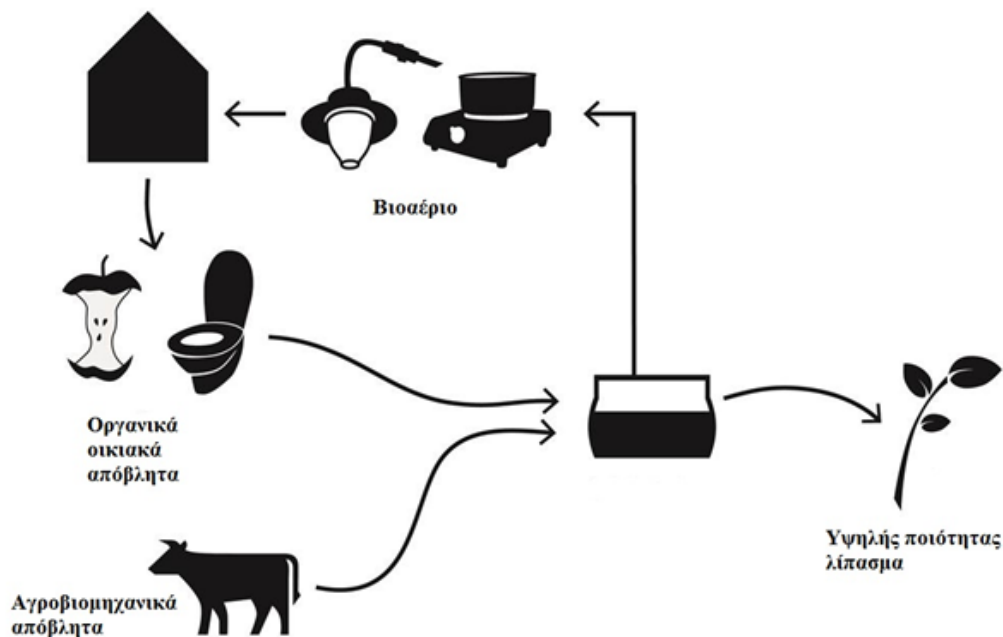
The results of this study have shown that ultrasound pretreatment led to a slight increase of the solubilization of the organic matter and the total phenols contained in the cotton gin waste. In particular, BMP yields showed that the sample being exposed

to ultrasound for one hour produced more methane in comparison with the unprocessed waste (CGW). During the adsorption experiment was observed that the biochar produced at 400 ° C (Bio400) has a high adsorption capacity for toxic pollutants, such as copper (Cu) and lead (Pb), in aqueous environments.

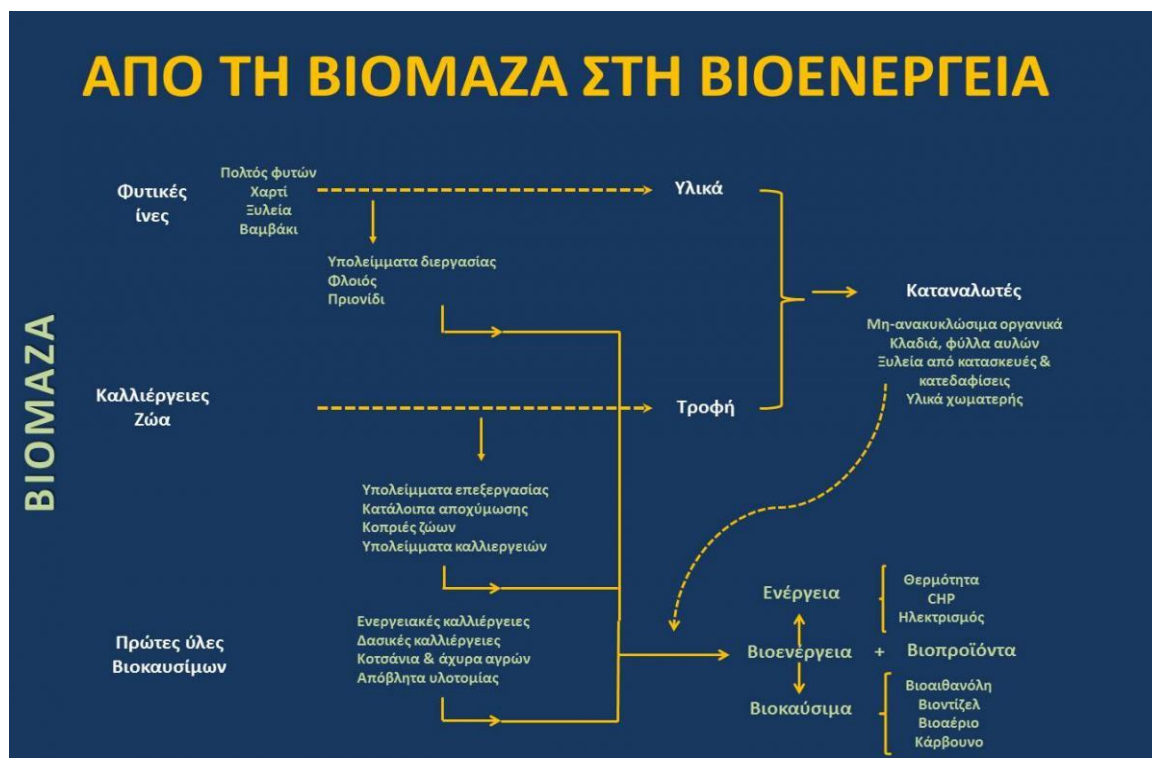
Εισαγωγή

Βασικό χαρακτηριστικό της εποχής αυτής είναι η αδιάκοπη μόλυνση και ρύπανση του περιβάλλοντος, γεγονός που οφείλεται στις αρκετά αυξημένες ανθρώπινες δραστηριότητες. Η ακατάπαυστη χρήση ορυκτών καυσίμων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών έχει οδηγήσει σε μια «ενεργειακή αστάθεια», ενώ η είσοδος αυτών στο έδαφος και στα επιφανειακά ύδατα έχει επιβαρύνει την κορεσμένη και ακόρεστη ζώνη του υπεδάφους. Έτσι λοιπόν καθίσταται απαραίτητη η ανάγκη παραγωγής διαφορετικής μορφής αξιοποιήσιμη ενέργεια.

Η αγροτικής προέλευσης βιομάζα, σε χώρες όπως η Ελλάδα, μπορεί να συνεισφέρει στο ενεργειακό ισοζύγιο της χώρας με την εκμετάλλευση του θερμιδικού περιεχομένου της, μέσω της ανάπτυξης βελτιστοποιημένων και αποκεντρωμένων μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Τα υπολείμματα αγροτικής βιομάζας μπορούν να συμβάλλουν με τον τρόπο αυτό στην κάλυψη των επιπρόσθετων ενεργειακών αναγκών απομακρυσμένων νησιωτικών ή ορεινών περιοχών προσφέροντας παράλληλα το πλεονεκτήματα της τοπικής ανάπτυξης. Τα αγροτικά και αγροβιομηχανικά υπολείμματα μπορούν να αναβαθμιστούν μέσω των θερμοχημικών διεργασιών και να μετατραπούν σε ενέργεια και χρήσιμα προϊόντα εμπορικού ενδιαφέροντος (στερεά, υγρά βιοκαύσιμα, χημικά ενεργούς άνθρακες). Η διάθεση των προϊόντων αυτών συνεπάγεται οφέλη περιβαλλοντικά (μείωση εκπομπών CO₂, SO_x, μείωση όγκου απορριμμάτων, προστασία από ανεξέλεγκτες πυρκαγιές), ενεργειακά (ασφάλεια στην παραγωγή ενέργειας από ΑΠΕ, δυνατότητα παραγωγής εναλλακτικών καυσίμων) και κοινωνικοοικονομικά (ενδυνάμωση της αγροτικής οικονομίας και δημιουργία νέων θέσεων εργασίας) (Skoulou, 2006). Εν συνεχεία, στο Σχήμα 1.1, παρουσιάζονται οι συνηθέστερες μορφές υπολειμμάτων οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται μια δομημένη μορφή αξιοποίησης της βιομάζας σε βιοενέργεια.



Σχήμα 1.1: Αξιοποίηση υπολειμμάτων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαερίου με την διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης (www.simgas.com)



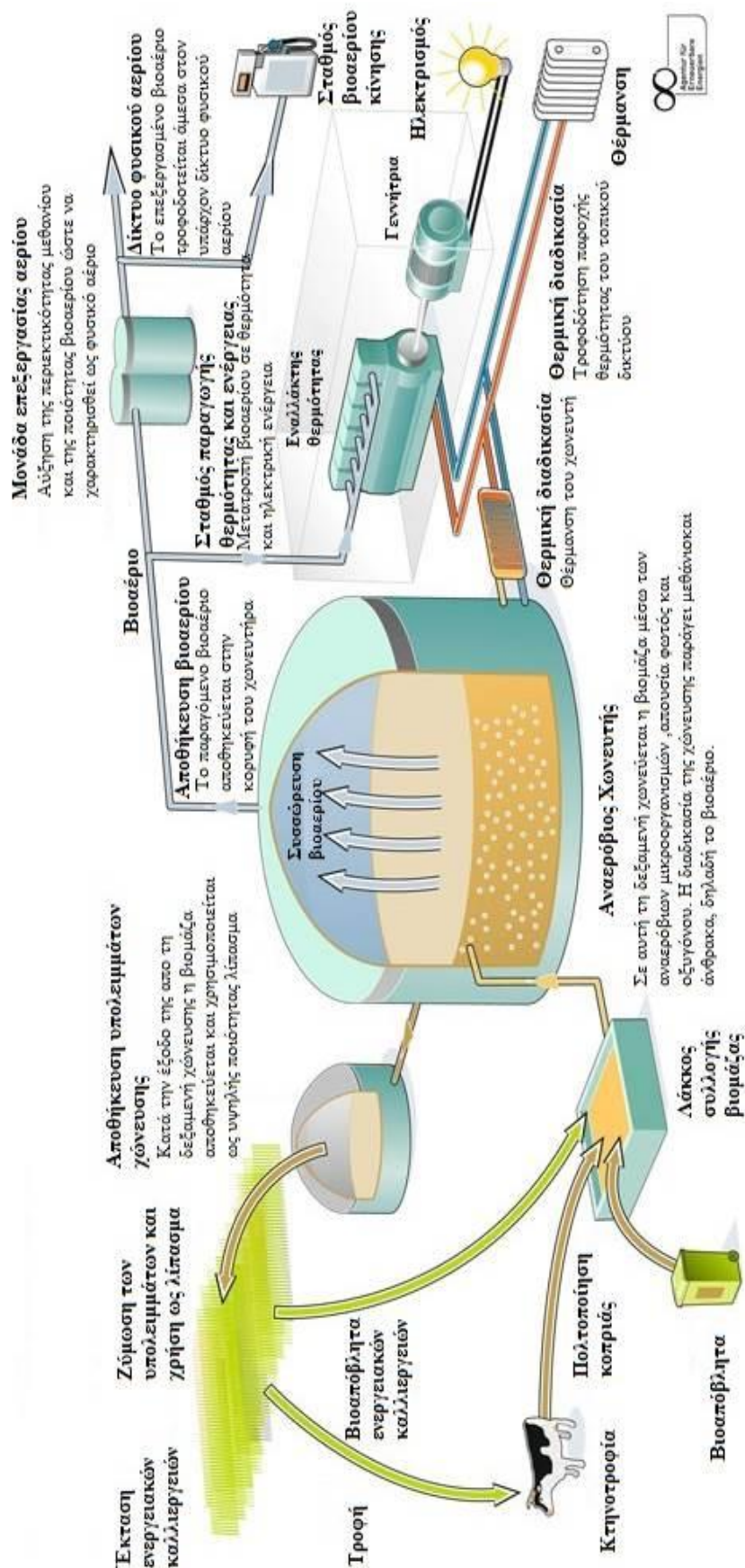
Σχήμα 1.2: Παρουσιαστικό διάγραμμα ροής μετατροπής της βιομάζας σε βιοενέργεια (www.teamenergy.gr)

Η εκκόκκιση βάμβακος αποτελεί σημαντικό τομέα της ελληνικής οικονομίας. Περιοχές στις οποίες πραγματοποιείται υψηλή καλλιέργεια βάμβακος στη χώρα μας θεωρούνται η Θράκη, η Μακεδονία, η Θεσσαλία, αλλά και η Στερεά Ελλάδα. Η ποιότητα του ελληνικού βαμβακιού τα τελευταία χρόνια έχει υποβαθμιστεί αρκετά εξαιτίας της μη σημαντικής διαφοροποίησης των τιμών σύσπορου βαμβακιού υπέρ των καλύτερων ποιοτήτων, λόγω μεγάλου ανταγωνισμού μεταξύ των πολλών εκκοκκιστικών επιχειρήσεων και του υψηλού ποσοστού της ενίσχυσης στην ελάχιστη τιμή παραγωγού. Επιπλέον, κατά την εκκόκκιση γίνεται ανάμιξη πολλών ποικιλιών με ανομοιόμορφα ποιοτικά χαρακτηριστικά ινών με αποτέλεσμα τη μείωση της ποιότητας και της νηματοποιητικής αξίας (www.agrofyllida.gr). Το μεγαλύτερο μέρος του Ελληνικού βαμβακιού καταναλώνεται εγχώρια, ενώ το υπόλοιπο εξάγεται κυρίως σε μορφή νημάτων. Από το σπόρο του βαμβακιού εξάγεται έλαιο (βαμβακέλαιο) που χρησιμοποιείται ως επιτραπέζιο, αλλά περιορισμένα. Επίσης, από τα υπολείμματα του βαμβακιού παρασκευάζεται, η βαμβακόπιτα, που χρησιμοποιείται ως ζωτροφή.

Αναερόβια χώνευση καλείται μία βιολογική διαδικασία αποδόμησης οργανικών ουσιών με τη βοήθεια πολυάριθμων μικροοργανισμών, σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Τα προϊόντα, τα οποία παράγονται από την διεργασία αυτή, διαχωρίζονται σε ένα μίγμα εύφλεκτων και μη αερίων και σε ένα στερεό υπόλειμμα πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις καλλιέργειες ως εδαφοβελτιωτικό. Το αέριο αυτό μείγμα, αποτελείται κατά κύριο λόγο από μεθάνιο (CH_4), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και υδρατμούς (H_2O) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις από αμμωνία (NH_3), άζωτο (N_2), υδρογόνο (H_2), υδρόθειο (H_2S), και οξυγόνο (O_2) (Metcalf and Eddy, 2007). Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται η μέθοδος της αναερόβιας χώνευσης με την απεικόνιση των διεργασιών μιας μονάδας παραγωγής βιοαερίου.

Πυρόλυση καλείται η θερμική επεξεργασία που λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον με περιορισμένη περιεκτικότητα οξυγόνου. Το στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης χαρακτηρίζεται ως βιοεξανθράκωμα (biochar). Έχει ανομοιογενή σύνθεση και αποτελείται από σταθερές και ασταθείς ενώσεις. Περιέχει πτητικές ενώσεις, τέφρα και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα με αποτέλεσμα να σχηματίζει σε υψηλό βαθμό αρωματικές ενώσεις (Lehmann and Joseph, 2009). Εκείνος είναι και ο βασικός λόγος που παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα στο περιβάλλον.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εκτίμηση της επίδρασης των υπερήχων στην διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού των αποβλήτων εκκόκκισης, ώστε να παραχθούν ικανοποιητικές ποσότητες βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης, αλλά και η προσροφητική ικανότητα του ίδιου του υλικού και του βιοεξανθρακώματός του σε συγκεκριμένα δυνητικά τοξικά μέταλλα.



Σχήμα 1.3: Μονάδα παραγωγής βιοαερίου (www.acreenergy.com)

Κεφάλαιο 1 : Θεωρητικό υπόβαθρο

1.1 Απόβλητα εκκοκκιστηρίου

Το βαμβάκι είναι φυτό αγγειόσπερμο, δικότυλο το οποίο ανήκει στην τάξη των Μαλαχωδών και στην οικογένεια των Μαλαχοειδών. Ιστορικές αναφορές κάνουν λόγο πως καλλιεργείται από το 3000 π.Χ.. Σήμερα καλλιεργούμενες εκτάσεις στον ελλαδικό χώρο χαρακτηρίζονται η Θράκη, η Μακεδονία, η Θεσσαλία και η Στερεά Ελλάδα.

Η επιστημονική του ονομασία είναι γοσύπιο και οι βλαστοί του διακλαδώνονται φτάνοντας σε ύψος από το 1,5 μέτρο έως και τα 6 μέτρα στις δενδροειδείς ποικιλίες. Έχει φύλλα με μακρύ μίσχο, μεγάλα και με έλασμα. Στη βάση του μίσχου βρίσκονται δύο μικρά παράφυλλα συνήθως οδοντωτά. Τα άνθη βγαίνουν από τις μασχάλες των φύλλων και είναι μεγάλα, μοναχικά και παράγονται από ανθοφόρους οφθαλμούς. Οι ανθοφόροι οφθαλμοί στην αρχή τους μοιάζουν με μικρές πυραμίδες και στο στάδιο αυτό τα άνθη του λέγονται χτένια. Ο καρπός του είναι κάψα και έχει 8-10 σπόρια που περιβάλλονται από λευκές ίνες. Οι ώριμες ίνες αποτελούνται κατά μεγάλο ποσοστό από κυτταρίνη. Σήμερα το βαμβάκι καλλιεργείται σε πολλές χώρες της γης αλλά το μεγαλύτερο τμήμα της παραγωγής προέρχεται από το βόρειο ημισφαίριο (www.wikipedia.org).



Σχήμα 1.4: Καλλιέργεια βαμβακιού (www.aspaonline.gr).

Η εκκόκκιση είναι το πρώτο στάδιο επεξεργασίας του βαμβακιού μετά την πρωτογενή παραγωγή και την αγροτική καλλιέργεια. Πρόκειται για τον διαχωρισμό των συστατικών που περιέχονται στην κάψα του βαμβακιού, ώστε να είναι εφικτή η περαιτέρω επεξεργασία για τη παραγωγή νήματος και υφάσματος ή υποπροϊόντων, δηλαδή βαμβακέλαιου, βαμβακόπιτας και λίντερ. Συγκεκριμένα, όταν το βαμβάκι καρποφορεί οι σπόροι περιέχονται σε κάψες που περιέχουν κατ' αναλογία βάρους και κατά μέσο όρο:

- Ίνες εκμεταλλεύσιμες για νήμα σε ποσοστό 32-33%
- Βαμβακόσπορο για ζωοτροφή ή επεξεργασία 52-54% και
- Υπολείπονται ίνες μικρού μήκους, φύλλα, σκόνη 14-16%

Τα ποσοστά διαφέρουν κατά χώρα, ποικιλία, ένταση καλλιέργειας κλπ.(www.michas-levcot.com). Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων εκκοκκισμού βάμβακος.

Η Ελλάδα αποτελεί τον πρώτο παραγωγό βαμβακιού στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Τα υπολείμματα καλλιέργειών βάμβακος και κυρίως των γεωργικών υπολειμμάτων αποτελούν τον κύριο παράγοντα βιομάζας προς αξιοποίηση στην χώρα μας. Η ετήσια παραγωγή βαμβακόσπορου είναι 1.200.000 τόνους, η οποία παράγει 120.000 τόνους απόβλητα εκκοκκιστηρίου τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας (Koroneos et al., 1999). Ένα πλεονέκτημα της βιομάζας αυτής ως πρώτη ύλη είναι ότι δεν χρειάζεται περαιτέρω συλλογή καθώς είναι συσσωρευμένη στα εκκοκκιστήρια.

Πίνακας 1.1: Επιμερισμός συνολικής παραγωγής συσπόρου βάμβακος κατά την επεξεργασία της εκκόκκισης (Γεωργίτσης - Κουμουνδούρος Χαράλαμπος, 2006)

| Επί της % κατανομή του σύσπορου βάμβακος σε 100 κιλά σύσπορου βάμβακος | | | | |
|---|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--|
| Κιλά σύσπορου | Παραγωγή κιλά σε ίνα | Παραγωγή κιλά σε σπόρο | Υγρασία – Σκόνη- Απώλειες | Παραγωγή σε κιλά στερεά υπολείμματα |
| 100 | 35 | 53 | 7-8 | 4-5 |
| Επί της % κατανομή του σύσπορου βάμβακος σε επίπεδο χώρας | | | | |
| 1.250.000 t | 437.500 t | 662.500 t | 87.500-100.000 t | 50.000-62.500 t |

Το κυριότερο έργο του εκκοκκιστηρίου είναι ο διαχωρισμός των ινών από τους σπόρους με τη χρήση ειδικών πριονιών πάνω σε πριονοφόρους άξονες. Για να γίνει εφικτό αυτό πρέπει το σύσπορο βαμβάκι, που έχει συλλεχθεί από τα χωράφια μηχανικά ή χειρωνακτικά, να καθαριστεί σε ένα ικανοποιητικό επίπεδο και να ξηρανθεί για να αφαιρεθεί η υπερβολική υγρασία, που εμποδίζει το διαχωρισμό των ινών και αντίθετα μπλέκει τις ίνες. Μετά την εκκόκκιση ακολουθούν ένα ή δύο στάδια επιπλέον καθαρισμού και στρωσίματος των ινών, ύγρανση του εκκοκκισμένου πλέον βαμβακιού για να διατηρήσει τα χαρακτηριστικά που χρειάζονται στα επόμενα στάδια επεξεργασίας και δεματοποίηση σε δέματα τυποποιημένων διαστάσεων για αποθήκευση και μεταφορά. Ο όγκος της παραγωγής καλλιεργούμενου βαμβακιού είναι αρκετά μεγάλος με αποτέλεσμα να δημιουργείται πρόβλημα κατά την διαχείριση των υπολειμμάτων της καλλιέργειας αυτής.

Πίνακας 1.2: Κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υπολειμμάτων εκκοκκισμού βόμβακος (Ξεζάκης, 2012).

| | Τιμή | | |
|---|-------|----------------|--------|
| | Τνες | Ξυλώδη Τμήματα | Σύνολο |
| Ολικό N (%) κατά Kjehldahl | 1,03 | 2,48 | 2,01 |
| Οργανικός C (%) | 40,94 | 33,4 | 35,81 |
| pH | | | 6,1 |
| Υγρασία (%) | | | 10 |
| Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (dS/m) | | | 22,5 |
| Υδατοϊκανότητα | | | 81 |
| Πορώδες (%) | | | 93 |
| Πυκνότητα στερεών (g/cm³) | 0,81 | 1,13 | 1,03 |



Σχήμα 1.5 : Λειτουργία εκκοκκιστηρίου, διαχωρισμός βαμβακιού (www.michas-levcot.com).

Κύριο πρόβλημα της βιομηχανίας εκκόκκισης είναι η διαχείριση και αξιοποίηση των αποβλήτων. Η θρεπτική αξία τους δεν μπορεί να τα χαρακτηρίσει ως τροφή ζώων και βοοειδών καθώς θεωρείται αρκετά χαμηλή. Επιπλέον, όταν τα εκκοκκιστήρια απομακρύνουν επιπλέον σπόρους από το υπό επεξεργασία προϊόν, με την διαδικασία του «διπλού εκκοκκισμού», μειώνεται ακόμη περισσότερο η θρεπτική αξία του αποβλήτου. Η αξία του αυτή κατά κύριο λόγο οφείλεται στο υψηλό περιεχόμενο λιγνίνης και τέφρας.

Οι επικρατέστερες μέθοδοι διάθεσης των προαναφερθέντων αποβλήτων για άμεση εφαρμογή στο έδαφος είναι η κομποστοποίηση, η καύση σε συνδυασμό με λιγνίτη για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αλλά και για την καλλιέργεια διαφόρων ειδών μανιταριών.

Για την διεργασία της κομποστοποίησης τα υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος χαρακτηρίζονται από μεγάλη κατακράτηση της υγρασίας, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και υψηλό πορώδες, ενώ ταυτόχρονα το οργανικό άζωτο διατηρείται στο τελικό προϊόν της κομποστοποίησης και απελευθερώνεται αργά στο περιβάλλον μέχρι την πλήρη ωρίμανση του υποστρώματος, συμβάλλοντας σημαντικά στη φυτική ανάπτυξη.

Στην Ελλάδα, κατά κύριο λόγο πραγματοποιείται καύση του αποβλήτου, όπου σε πολλές περιπτώσεις καλύπτει τις ενεργειακές και θερμικές ανάγκες της ίδιας της εγκατάστασης. Ωστόσο, πιθανοί κίνδυνοι αυτής της διεργασίας, που ενδέχεται να βλάψουν και την εγκατάσταση αλλά και το περιβάλλον, αποτελούν η υαλοποίηση μεγάλου μέρους της τέφρας στο εσωτερικό του καυστήρα, η διακοπή της λειτουργίας των μονάδων του καυστήρα, κυρίως στην αιχμή φόρτισης της εκκοκκιστικής περιόδου, λόγω της ανεπαρκούς συντήρησής του, η ρύπανση αέρα λόγω των απαερίων ή η πιθανή πρόκληση πυρκαγιάς.

Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί η δυνατότητα παραγωγής βιοντίζελ από τους σπόρους του βαμβακιού. Πιο συγκεκριμένα, ο βαμβακόσπορος, που προκύπτει μετά την επεξεργασία του σύσπορου βαμβακιού, υπόκεινται σε διεργασίες θερμής πίεσης και μπορεί να παράξει έλαιο σε ποσοστό 12-18%. Το έλαιο αυτό κάτω από συγκεκριμένες επεξεργασίες παράγει βιοντίζελ. Έτσι, η καλλιέργεια βαμβακιού μπορεί να θεωρηθεί μια παραγωγός πρώτης ύλης για εξαγωγή βιοντίζελ, και να συμβάλει με τον τρόπο αυτό στην απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα (www.agroenergy.gr).

1.2 Αναερόβια Χώνευση

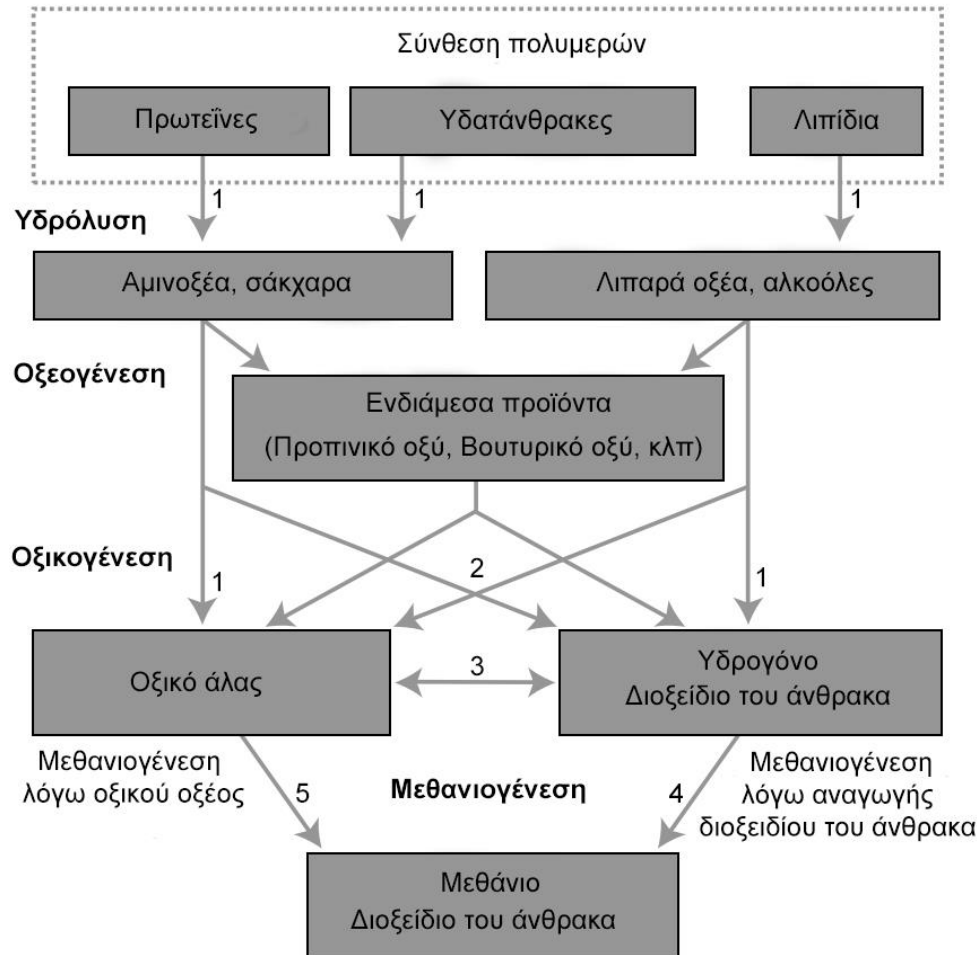
1.2.1 Μηχανισμός αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση είναι διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται η ελεγχόμενη βιολογική αποδόμηση των οργανικών αποβλήτων, με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Προϊόν αυτής της μεθόδου είναι η παραγωγή βιοαερίου και ενός υδαρούς υπολείμματος (χωνεμένη ιλύς). Τα κύρια συστατικά του βιοαερίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το μεθάνιο (CH_4) ενώ ταυτόχρονα παράγονται χαμηλές ποσότητες αζώτου, υδρογόνου, αμμωνίας και υδρόθειου (συνήθως λιγότερο από το 1% του συνολικού όγκου αερίου) (Angelidaki et al., 2003). Κατά το πέρας της διεργασίας, το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για την συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, ενώ το υδαρές υπόλειμμα μπορεί να διατεθεί άμεσα στο έδαφος αλλά και να δεχθεί επιπλέον αερόβια επεξεργασία για την σταθεροποίησή του και έπειτα να μετατραπεί σε κόμποστ.

Η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιείται σε πολλές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων για την επεξεργασία της βιολογικής ιλύος και αποτελεί την κύρια βιολογική διεργασία που λαμβάνει χώρα σε χώρους υγειονομικής ταφής. Έχει χρησιμοποιηθεί διεθνώς για δεκαετίες, στις αγροτικές περιοχές, για την παραγωγή βιοαερίου ως καύσιμο μαγειρέματος και φωτισμού αλλά πρόσφατα εφαρμόζεται ως μέθοδος βιοεπεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων σε συνδυασμό με ιλύ βιολογικών καθαρισμών και/ή κτηνοτροφικών αποβλήτων (Γιδαράκος, 2008).

1.2.2 Βιολογικές διεργασίες αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση αποτελείται από ένα σύνολο βιολογικών διεργασιών, όπου οι μικροοργανισμοί αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους και αυτές ταξινομούνται σε τέσσερις διακριτές φάσεις:



Σχήμα 1.6: Σύστημα αντιδράσεων πολυμερών υλικών κατά την αναερόβια χώνευση. Η αρίθμηση περιλαμβάνει τις εξής βακτηριακές ομάδες: 1. Υδρολυτικά και ζυμωτικά βακτήρια, 2. Οξικογενή βακτήρια, 3. Ζυμωτικά βακτήρια, 4. Υδρογονότροφα βακτήρια, 5. Οξικότροφα βακτήρια (Van Lier et al., 2008)

Υδρόλυση

Οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να μεταβολίσουν απευθείας το οργανικό υλικό σε μορφή σωματιδίων καθώς είναι αδιαπέρατο από τη κυτταρική τους μεμβράνη. Με την δράση της ενζυματικής υδρόλυσης, οι πρωτεΐνες υδρολύονται σε αμινοξέα, τα πολυσακχαρίδια σε απλά σάκχαρα και τα λιπίδια σε λιπαρά οξέα. Σε αρκετές περιπτώσεις η υδρόλυση περιορίζει τον συνολικό ρυθμό της αναερόβιας χώνευσης. Επιπλέον η διαδικασία θεωρείται αρκετά ευαίσθητη ως προς την θερμοκρασία αλλά και την ομοιομορφία της (Van Lier et al., 2008). Η υδρόλυση είναι μια σχετικά αργή διαδικασία και μπορεί να παρεμποδιστεί από παράγοντες όπως το είδος του

υποστρώματος, την τιμή του pH, το σωματιδιακό μέγεθος, την παραγωγή ενζύμων, προσρόφηση των ενζύμων στην επιφάνεια των σωματιδίων κ.α.

Οξεογένεση

Τα οργανικά μονομερή που έχουν προκύψει από το στάδιο της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται από τα οξεογόνα κυρίως βακτήρια προς σχηματισμό πτητικών λιπαρών οξέων, αλκοολών, CO₂ και H₂.

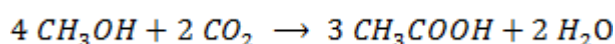
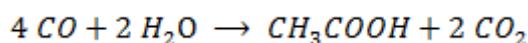
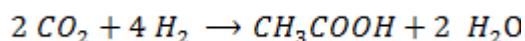
Η οξεογένεση θεωρείται μια αρκετά κοινή αντίδραση και εκτελείται από ένα μεγάλο εύρος υδρολυτικών και μη μικροοργανισμών. Τα προϊόντα που έχουν υποστεί οξίνιση περιέχουν μία ποικιλία από μικρές οργανικές ενώσεις, κυρίως πτητικά λιπαρά οξέα. Τα οξέα αυτά είναι το οξικό άλας και οργανικά οξέα όπως προπινικό και βουτυρικό, καθώς και H₂O, CO₂, αλλά και κάποια γαλακτικά οξέα, αιθανόλη και αμμωνία (Van Lier et al., 2008). Τα προϊόντα της οξεογένεσης ποικίλουν ανάλογα με το τύπο των μικροοργανισμών καθώς επίσης και των συνθηκών καλλιέργειας (θερμοκρασία, δυναμικό οξειδοαναγωγής, pH) (Gerardi, 2003). Ο οξεογενής πληθυσμός αποτελεί περίπου το 90% του συνολικού μικροβιακού πληθυσμού σε ένα αναερόβιο χωνευτήρα (Bitton, 2005).

Οξικογένεση

Τα οξικογόνα βακτήρια μετατρέπουν τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες που παρήχθησαν κατά την οξεογένεση σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα τα οποία χρησιμοποιούνται στο επόμενο στάδιο από τους μεθανογόνους.

Κάτω από υψηλή μερική πίεση υδρογόνου, οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί παρεμποδίζονται και αδυνατούν να μετατρέψουν τα πτητικά λιπαρά οξέα, με αποτέλεσμα τη μείωση στο σχηματισμό οξικού οξέως και την εκτροπή της διεργασίας. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί δρουν συνεργατικά επιτυγχάνοντας μείωση στη συγκέντρωση του υδρογόνου (Li et.al., 2011).

Η αιθανόλη, το προπιονικό οξύ και το βουτυρικό οξύ, μετασχηματίζονται σε οξικό οξύ από τους οξικογόνους σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Πίνακας 1.3 : Στοιχειομετρία και εναλλαγή ελεύθερης ενέργειας (ΔG^0) για ορισμένες οξικογενείς αντιδράσεις, θεωρώντας ουδέτερο pH, θερμοκρασία 25 °C και πίεση $p = 1 \text{ atm}$ (101 kPa). Το νερό είναι απιονισμένο και η δραστηρότητα των διαλυτών ενώσεων είναι 1 mol/kg. (Van Lier et al., 2008).

| Υλικό | Αντίδραση | ΔG^0 (kJ/mol) |
|--------------------------|--|--------------------------|
| Γαλακτικό οξύ | $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$ | -4.2 |
| Αιθανόλη | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$ | +9.6 |
| Βουτυρικό οξύ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$ | +48.1 |
| Προπιονικό οξύ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$ | +76.1 |
| Μεθανόλη | $4\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ | -2.9 |
| Υδρογόνο – CO_2 | $2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ | -70.3 |
| Παλμιτικό οξύ | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}^- + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{CH}_3\text{COO}^- + 7\text{H}^+ + 14\text{H}_2$ | +345.6 |

Μεθανιογένεση

Αποτελεί το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης μέσω του οποίου παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από μία κατηγορία μικροοργανισμών γνωστά ως μεθανιογενή. Οι μικροοργανισμοί αυτοί χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες: α) στα βακτήρια που καταναλώνουν το οξικό οξύ για παραγωγή μεθανίου (aceticlastic), τα οποία ανήκουν στα γένη *Methanosaeta* και *Methanosarcina* και β) στα βακτήρια που χρησιμοποιούν το υδρογόνο για να ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα προς μεθάνιο (hydrogenutilizers), τα οποία ανήκουν σε διάφορα γένη. Ορισμένα είδη βακτηρίων που ανήκουν στο γένος *Methanosarcina* μπορούν να μετασχηματίσουν, εξίσου καλά, τόσο το οξικό οξύ όσο και το υδρογόνο σε μεθάνιο (Tommasi et al., 2015).

Οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί ανήκουν στην οικογένεια των αρχαιοβακτηρίων. Αν και παρουσιάζουν παρόμοια κυτταρική δομή με τους προκαρυωτικούς οργανισμούς, εντούτοις φέρουν κοινά χαρακτηριστικά και με τους ευκαρυωτικούς μικροοργανισμούς, έχοντας κυρίως παρόμοιο rDNA και tRNA και παρόμοιο μεταβολισμό (Li et.al., 2011).

Πίνακας 1.4 : Χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά το στάδιο παραγωγής μεθανίου (Angelidaki and Schmidt, 2003).

| Χημική αντίδραση | ΔG^0 (kJ/mole CH_4) |
|---|--|
| $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | -130,4 |
| $4\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | -119,5 |
| $4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$ | -185,5 |
| $4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | -103 |
| $4\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+$ | -74 |
| $2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+$ | -74 |
| $4(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+$ | -74 |
| $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ | -32,5 |

Η βιομάζα αποτελεί τη βάση πάνω στην οποία αναπτύσσονται οι μικροοργανισμοί και αποτελείται κυρίως από αδιάλυτα πολυμερή, τα οποία είναι απαραίτητο να μεταβολισθούν προς τα συνθετικά τους υλικά μέσω βιοχημικών διεργασιών. Στη

συνέχεια τα πολυμερή αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τους μικροοργανισμούς. Τα κυριότερα και συνηθέστερα πολυμερή είναι: η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη, το άμυλο, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια.

Σε ένα ισορροπημένο σύστημα αναερόβιας χώνευσης όλα τα προϊόντα του προηγούμενου σταδίου καταναλώνονται στο επόμενο στάδιο έως την τελική παραγωγή βιοαερίου κατά τη μεθανιογένεση χωρίς την εμφάνιση συσσώρευσης ενδιάμεσων προϊόντων. Στην περίπτωση αστοχίας κάποιου από τα ενδιάμεσα στάδια παρουσιάζονται αρχικά φαινόμενα αστάθειας, όπως στην περίπτωση αύξησης των συγκεντρώσεων των λιπαρών οξέων και υδρογόνου. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μείωση του pH εντός του συστήματος και η αναστολή της λειτουργίας των μεθανιογόνων μικροοργανισμών οι οποίοι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στη μεταβολή του. Στην περίπτωση φόρτισης του συστήματος με οργανικό υλικό πλούσιο σε πρωτεΐνες, η παραγόμενη κατά την υδρόλυση αμμωνία επιφέρει ανάλογα την αναστολή της λειτουργίας των μεθανιογόνων μικροοργανισμών με ταυτόχρονη αύξηση των συγκεντρώσεων των ενδιάμεσων προϊόντων. Για τους παραπάνω λόγους είναι πολύ σημαντική η κατανόηση της αναερόβιας χώνευσης ως ένα ενιαίο σύστημα, όπου η αποσταθεροποίηση και η αστοχία ενός σταδίου θα έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη αστοχία του συστήματος, η οποία ανάλογα με το μέγεθος και το είδος της μπορεί εύκολα ή δύσκολα να αντιστραφεί (Ζαρκάδας, 2012).

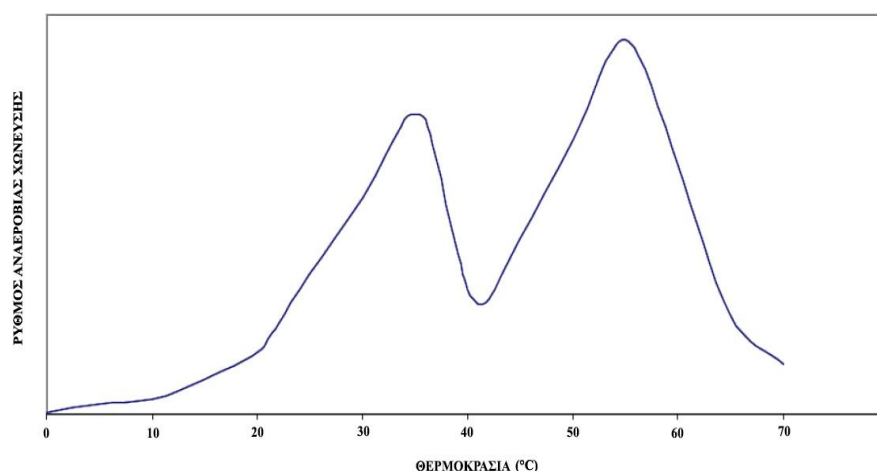
1.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η ορθή λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης εξαρτάται από ορισμένους βασικούς παράγοντες οι οποίοι μελετώνται με προσοχή καθώς χαρακτηρίζουν κατά πόσο είναι αποτελεσματική η εξεταζόμενη μέθοδος. Οι συγκεκριμένοι παράγοντες είναι η θερμοκρασία, το pH, ο λόγος C/N, η αλκαλικότητα, η πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών για τους μικροοργανισμούς στο υπόστρωμα, το μέγεθος των σωματιδίων του υποστρώματος αλλά και διάφορες θρεπτικές ουσίες που μπορεί να εμπεριέχονται. Όλες οι προαναφερθείσες παράμετροι αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους και σε κάθε περίπτωση αναερόβιας διαδικασίας χρειάζεται και ο βέλτιστος συνδυασμός.

1.2.3.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο για τη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης η οποία επηρεάζει άμεσα τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών και κατά επέκταση την παραγωγή μεθανίου. Κοινές πρακτικές απαιτούν τη βέλτιστη λειτουργία των αντιδραστήρων στη μεσόφιλη (30 έως 35 °C), ή θερμόφιλη περιοχή (55 έως 60 °C). Ωστόσο έχει αναφερθεί αναερόβια επεξεργασία λυμάτων σε χωνευτές που λειτουργούσαν ακόμη και στους 10 °C, ενώ παρατηρείται και μεγάλο εύρος στις τιμές που λαμβάνουν αντίστοιχα η μεσόφιλη και θερμόφιλη περιοχή (Σχήμα 1.6). Οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχουν αρκετά πλεονεκτήματα, όπως ταχύτερη ανάπτυξη μικροοργανισμών και ταχύτερες βιοχημικές αντιδράσεις, αλλά και υψηλότερα ποσοστά καταστροφής παθογόνων μικροοργανισμών και

μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου (Zhang et.al., 2014). Ως αποτέλεσμα, ο έλεγχος της θερμοκρασίας αποτελεί ένα πολύ σημαντικό και ταυτόχρονα ευαίσθητο θέμα.



Σχήμα 1.7: Σχέση θερμοκρασίας με τον ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών στην ψυχρόφιλη, μεσόφιλη και θερμοφιλή περιοχή. (Ostrem et al., 2004)

Δεδομένου ότι οι απότομες ή/και συχνές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας έχουν αρνητικές επιπτώσεις στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς είναι σημαντικό να διατηρηθεί σταθερή θερμοκρασία στον χωνευτή. Η αποτυχία της διεργασίας μπορεί να εμφανιστεί σε αλλαγές της θερμοκρασίας πάνω από 1 °C/ημέρα (Gerardi, 2003; Appels et al., 2008). Όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται απότομα, ο ρυθμός ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών μειώνεται με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης οξικού οξέος και την πτώση της τιμής του pH. Έτσι τα οξυγενή βακτήρια παράγουν πτητικά λιπαρά οξέα με ρυθμό μεγαλύτερο από εκείνον που καταναλώνονται από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, γεγονός που οδηγεί σε συνεχή επιδείνωση της κατάστασης μέχρι τη διακοπή της λειτουργίας του χωνευτή. Αντίθετα, το στάδιο της υδρόλυσης δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από τη θερμοκρασία, αφού τα υδρολυτικά βακτήρια δεν είναι τόσο ευαίσθητα στη θερμοκρασία όσο οι μεθανογόνοι.

1.2.3.2 pH

Το pH του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα η διεργασία είναι ένας από τους σπουδαιότερους παράγοντες, ο οποίος καθορίζει κατά πολύ την τελική έκβαση και την επιτυχή διάσπαση των αποβλήτων. Λόγω της ανικανότητας και ευαισθησίας των μεθανογόνων βακτηρίων να αποδέχονται μεγάλες διαφοροποιήσεις στο pH του περιβάλλοντος τους παρατηρείται μια προτίμηση στο ουδέτερο έως και ελαφρώς αλκαλικό περιβάλλον.

Το pH έχει άμεση σχέση με το είδος των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται, την συγκέντρωσή τους, τη δομή της κοινότητας διαφορετικών μικροοργανισμών που δρουν συμβιωτικά (Mu et al., 2006) και την ικανότητά τους να αποδομούν

συγκεκριμένες ενώσεις από το μίγμα των εισαγομένων αποβλήτων (Hori et al., 2006). Είναι σημαντικό να γίνει αντιληπτό πως τα οξεογόνα αναπτύσσονται με μεγαλύτερη ταχύτητα από ότι τα μεθανιογόνα βακτήρια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα οξεογόνα βακτήρια να μπορούν να παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες οξέων από αυτά που μπορούν να καταναλώσουν τα μεθανιογόνα βακτήρια προκαλώντας αύξηση των συγκεντρώσεων των οξέων στο σύστημα και μείωση του pH, που αν είναι μεγάλη μπορεί και να αναστείλει τις διεργασίες της χώνευσης. Για αυτό είναι απαραίτητος ο σωστός υπολογισμός του είδους και της ποσότητας υποστρώματος που εισάγεται στον αντιδραστήρα, ούτως ώστε η περίσσεια μεθανιογόνων μικροοργανισμών να δρά θετικά στην μείωση των οξέων (Zhang et.al., 2014).

Η λειτουργία των ενζύμων και γενικότερα η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζονται από το pH. Οι ζυμωτικοί μικροοργανισμοί έχουν ικανοποιητική ενζυμική λειτουργία ακόμα και σε τιμές pH 5, κάτι που δεν ισχύει για τους μεθανογόνους οι οποίοι αναπτύσσονται με πολύ αργούς ρυθμούς σε τιμές pH κάτω του 6,6 (Angelidaki, et al., 2003).

1.2.3.3 Αλκαλικότητα

Συγχρόνως με το pH, η αλκαλικότητα (εκφρασμένη ως gCaCO_3/L) θα πρέπει να διατηρείται στα επιθυμητά επίπεδα. Όταν το pH του δείγματος μειωθεί, λόγω της παραγωγής των πτητικών λιπαρών οξέων, υπάρχει η δυνατότητα να αυτορυθμιστεί από τα όξινα ανθρακικά ανιόντα που παράγονται κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης και από την κατανάλωση των παραγόμενων οξέων, από τα οξικογόνα και μεθανιογόνα βακτήρια. Εφόσον η αλκαλικότητα βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, το σύστημα χάνει την αυτορυθμιστική του ικανότητα και κατά συνέπεια η παραγωγή μεθανίου παρεμποδίζεται ή μπορεί ακόμη και να διακοπεί.

Αρχικά η αλκαλικότητα έχει τη μορφή διττανθρακικών, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με το διοξείδιο του άνθρακα που υπάρχει στην αέρια φάση (βιοαέριο). Σε περίπτωση όπου η συγκέντρωση των πτητικών οξέων είναι μικρή σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα, τότε η ολική αλκαλικότητα είναι σχεδόν ίση με την διττανθρακική αλκαλικότητα (Gerardi, 2003).

Η σταθερότητα των χωνευτών ενισχύεται από την υψηλή συγκέντρωση αλκαλικότητας. Πιθανή μείωση της αλκαλικότητας κάτω από τα επιτρεπτά επίπεδα χρησιμοποιείται ως δείκτης αποτυχίας της διεργασίας. Μείωση στην αλκαλικότητα μπορεί να προκληθεί από α) τη συσσώρευση των οργανικών οξέων λόγω της αποτυχίας των μεθανογόνων μικροοργανισμών να μετατρέψουν τα οργανικά οξέα σε μεθάνιο β) την απόρριψη οργανικών οξέων στον αναερόβιο χωνευτή γ) την παρουσία αποβλήτων που εμποδίζουν τη δραστηριότητα των μεθανογόνων μικροοργανισμών και δ) τη σύνθεση και τη συγκέντρωση της εισερχόμενης ιλύος οι οποίες επηρεάζουν άμεσα την αλκαλικότητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι μια μείωση στην αλκαλικότητα προηγείται συνήθως μιας γρήγορης αλλαγής στο pH (Gerardi, 2003).

1.2.3.4 Λόγος C/N

Ο λόγος C/N αποτυπώνει τη συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα (C) σε σχέση με αυτή του αζώτου (N) που εμπεριέχονται στα απόβλητα και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της καταλληλότητας ενός είδους αποβλήτου, σαν υπόστρωμα για την αναερόβια χώνευση. Απαραίτητη προϋπόθεση για την αποτελεσματική λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης είναι να διατηρηθεί η κατάλληλη σύνθεση της πρώτης ύλης, ώστε η αναλογία C/N να παραμένει εντός των επιθυμητών ορίων. Οι περισσότερες μελέτες έχουν υποδείξει πως η τιμή του λόγου C/N (βάσει βιοαποδομήσιμου οργανικού άνθρακα και αζώτου), για την διατήρηση ευνοικών συνθηκών σε αναερόβιο χωνευτήρα, πρέπει να κυμαίνεται στο εύρος 20/1 έως 30/1 (Li et.al., 2011). Εάν ο λόγος διαφοροποιηθεί από αυτές τις τιμές το σύστημα θα χάσει σε απόδοση. Ένα στερεό υπόστρωμα με υψηλή τιμή λόγου C/N δεν είναι κατάλληλο για την ανάπτυξη των βακτηρίων γεγονός που οφείλεται στην ανεπάρκεια του αζώτου. Ως αποτέλεσμα, ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου και η διαδικασία αποδόμησης των στερεών μειώνονται. Εάν η τιμή του λόγου C/N είναι χαμηλή, ενδέχεται να απελευθερωθεί το άζωτο και να συσσωρευτεί αμμωνία, η οποία είναι τοξική για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς (Wu-Haan, 2008). Για την επίτευξη του βέλτιστου λόγου C/N των υλικών του αναερόβιου χωνευτή, συνήθως υποστρώματα με υψηλή τιμή λόγου C/N, κυρίως απόβλητα με μεγάλο ποσοστό ξυλώδους υλικού ή χαρτιού, συν-χωνεύονται και αναμειγνύονται με οργανικά απόβλητα πλούσια σε θρεπτικά συστατικά (χαμηλή τιμή λόγου C/N), για παράδειγμα κοπριά ζώων ή τροφικά υπολείμματα.

1.2.3.5 Θρεπτικά συστατικά

Τα θρεπτικά συστατικά αποτελούν την πηγή ενέργειας για την ανάπτυξη και το μεταβολισμό των μικροοργανισμών ώστε να πραγματοποιηθεί η διάσπαση του οργανικού υλικού και να παραχθεί μεθάνιο. Το άζωτο (N) και ο φώσφορος (P) αποτελούν τα σημαντικότερα από τα θρεπτικά συστατικά. Η ποσότητα των θρεπτικών που πρέπει να είναι διαθέσιμη σε έναν χωνευτή σχετίζεται και με την ποσότητα του υποστρώματος της τροφοδοτούμενης ύλης που μετράται μέσω του COD. Ο επιθυμητός λόγος COD:N:P για συστήματα επεξεργασίας ύλης υψηλής και χαμηλής οργανικής φόρτισης ισούται με 1000:7:1 και 350:7:1, αντίστοιχα. Επίσης διάφορα ιχνοστοιχεία απαραίτητα για τη μεθανογένεση αποτελούν τα στοιχεία όπως ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το βάριο, το βολφράμιο, ο μόλυβδος, το σελήνιο και το κοβάλτιο. Τα στοιχεία αυτά τα οποία εμπλέκονται στο ενζυμικό σύστημα των μεθανογόνων και οξυγενών βακτηρίων βρίσκονται συνήθως σε περίσσεια στην τροφοδοσία της ύλης (Gerardi, 2003).

1.2.3.6 Πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών στο υπόστρωμα

Ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης ύλης μπορεί να διαταραχθεί και τελικά να οδηγηθεί σε αστοχία, λόγω μιας μεγάλης ποικιλίας ανόργανων και οργανικών ουσιών που μπορεί να προκαλέσουν τοξικότητα. Οι συνηθέστερες ουσίες που προκαλούν τοξικότητα σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης είναι η συσσώρευση του οξυγόνου, της αμμωνίας, των λιπαρών οξέων, των τοξικών μετάλλων, των θειούχων

και θεϊκών ιόντων και των οργανικών ενώσεων. Οι παραπάνω ουσίες, μπορεί να έχουν θετικά αποτελέσματα στο μικροβιακό πληθυσμό, μέχρι κάποιες ορισμένες συγκεντρώσεις.

Το οξυγόνο είναι τοξικό ακόμα και σε επίπεδα ιχνών για τους αυστηρώς αναερόβιους μεθανογόνους μικροοργανισμούς (Λέκκας, 2001). Αντίθετα, η αμμωνία μπορεί να δράσει είτε θετικά ως πηγή αζώτου για τους μικροοργανισμούς, είτε παρεμποδιστικά στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Η μορφή της αμμωνίας που είναι πιο τοξική για τους μεθανογενείς μικροοργανισμούς είναι η ελεύθερη (μη-ιονισμένη) αμμωνία. Η μεθανογένεση αναστέλλεται όταν η συγκέντρωση της αμμωνίας φτάσει στο επίπεδο των 1500 – 3000 mg/L. Η τοξικότητα της αμμωνίας εξαρτάται και από το επίπεδο του pH (Bitton, 2005). Όταν το pH αυξάνεται πάνω από 7, τότε η συγκέντρωση της ελεύθερης μορφής αυξάνεται. Όταν η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας φτάσει σε πολύ υψηλά επίπεδα, τότε προκαλείται ραγδαία και μεγάλη συσσώρευση πτητικών οξέων και κατά συνέπεια πολύ σημαντική μείωση pH και παραγωγής μεθανίου (Gerardi, 2003).

Τα πτητικά λιπαρά οξέα, όπως το οξικό και το βουτυρικό οξύ, παρουσιάζουν μικρή τοξικότητα για τους μεθανογενείς μικροοργανισμούς, όταν το pH είναι κοντά σε ουδέτερες τιμές. Αντίθετα, το προπιονικό οξύ προκαλεί τοξικότητα στα οξυγενή και μεθανογενή βακτήρια (Bitton, 2005; Gerardi, 2003). Γενικά, η συσσώρευση των πτητικών οξέων (VFA) (ακόμα και σε βέλτιστες τιμές pH) μπορεί να συνεισφέρει στη μείωση του ρυθμού της υδρόλυσης των οργανικών στερεών ή ακόμα και στην αναχαίτιση της, σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις άνω των 10000 mg/L (Ponsá et al., 2008).

Το υδρόθειο (H_2S) και γενικότερα τα θειούχα ανιόντα (HS^- , S^{2-}) αποτελούν τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης. Τα οξυγενή βακτήρια είναι λιγότερο ευαίσθητα στο υδρόθειο απ' ό,τι τα μεθανογενή. Η δραστηριότητα των μεθανογενών μικροοργανισμών μπορεί να αναχαιτιστεί κατά 50% σε συγκεντρώσεις ελεύθερου υδρόθειου ίσες με 50 mg/L. Η πλήρης αναχαίτιση της λειτουργίας μπορεί να συμβεί ακόμα και σε συγκεντρώσεις 200 mg/L σε ουδέτερο pH. Η τοξικότητα του υδρόθειου επηρεάζεται επίσης από την τιμή του pH (Ponsá et al., 2008).

Η παρουσία τοξικών μετάλλων, όπως ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), το νικέλιο (Ni), ο ψευδάργυρος (Zn) και το χρώμιο (Cr) αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα της αναερόβιας χώνευσης (Bitton, 2005). Σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις κάποια δυνητικά τοξικά μέταλλα (π.χ. κοβάλτιο, νικέλιο, μολυβδαίνιο) λειτουργούν ως καταλύτες που αυξάνουν την ενζυματική δραστηριότητα των μεθανογενών βακτηρίων, ενώ σε μέτριες έως μεγάλες συγκεντρώσεις η τοξικότητά τους αυξάνεται (Πίνακας 1.5). Παρά την υψηλή τοξικότητα των μετάλλων ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, συνήθως δεν δημιουργείται πρόβλημα στη λειτουργία των αναερόβιων χωνευτών, καθώς τα περισσότερα μέταλλα βρίσκονται σε αδιάλυτη μορφή. Σε αυτό συμβάλει και η παρουσία σουλφιδίων, τα οποία αντιδρούν με τα τοξικά μέταλλα δημιουργώντας ιζήματα που δεν είναι τοξικά (Gerardi, 2003).

Τέλος, ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων που περιλαμβάνουν κυρίως αλκυλομάδες, αλογονοομάδες, νιτροομάδες και θειοομάδες παρεμποδίζουν την

παραγωγή μεθανίου και έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο σύστημα της αναερόβιας διεργασίας. Το εύρος συγκέντρωσης παρεμπόδισης ποικίλλει για τα συγκεκριμένα τοξικά προϊόντα. Ο βαθμός της τοξικότητας των οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στον χωνευτήρα, και ο οποίος επηρεάζει τους μικροοργανισμούς εξαρτάται από την συγκέντρωση και τον χρόνο έκθεσης της τοξικής ουσίας, την συγκέντρωση της βιομάζας, την ηλικία της ιλύος, τον εγκλιματισμό στην ουσία και την θερμοκρασία (Chen et al., 2008).

Οι ενδείξεις τοξικότητας σε ένα αναερόβιο χωνευτή μπορούν να εμφανιστούν γρήγορα ή αργά ανάλογα με τον τύπο τοξικότητας και τη συγκέντρωση της τοξικής ουσίας. Οι δείκτες της τοξικότητας περιλαμβάνουν την απουσία του παραγόμενου υδρογόνου, τη μείωση του παραγόμενου μεθανίου, τη μείωση της αλκαλικότητας και του pH στο βιοαντιδραστήρα και την αύξηση στη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (Gerardi, 2003).

1.3 Προεπεξεργασία για την ενίσχυση της παραγωγής μεθανίου

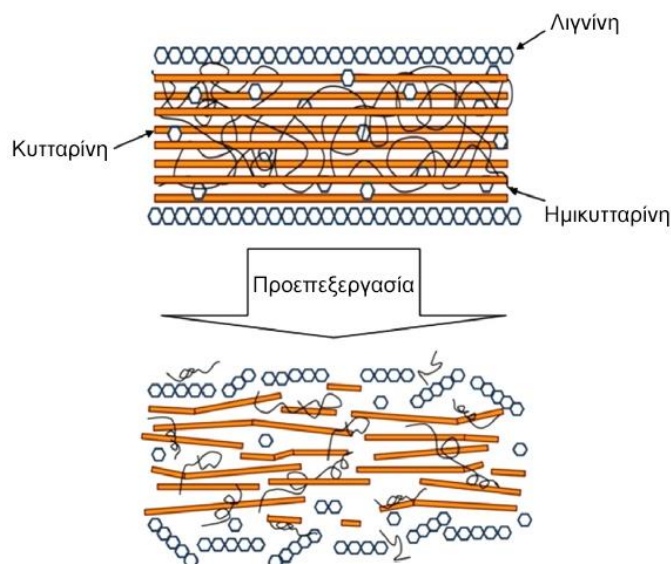
Υπέρηχοι

Ευρέως διαδεδομένο είναι πως η ισχύς των υπερήχων είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την ενίσχυση της μεταφοράς μάζας μεταξύ ενός υγρού και ενός ετερογενούς υγρού συστήματος. Η συγκεκριμένη λειτουργία των υπερήχων καλείται χημεία των υπερήχων (sonochemistry). Έτσι πραγματοποιείται ισχυρή μετάδοση μηχανικής ενέργειας σε ένα μίγμα υγρών με πιο σύντομους κύκλους αντίδρασης, φτηνότερα αντιδραστήρια, μικρότερη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και με αποτέλεσμα τις πιο φθηνές και ίσως μικρότερες εγκαταστάσεις χημικής παραγωγής. Η προέλευση των χημικών αποτελεσμάτων με υπερήχους (sonochemical) στα υγρά είναι το φαινόμενο της ακουστικής δημιουργίας κοιλοτήτων. Τα εξής αποτελέσματα είναι δυνατόν να παρουσιαστούν σε χημικές αντιδράσεις και διαδικασίες (Zheng et.al., 2009):

- αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης
- αύξηση στην παραγωγή αντίδρασης
- αποδοτικότερη ενεργειακή χρήση
- αλλαγή της κατεύθυνσης της αντίδρασης

Η τεχνική των υπερήχων χαμηλής συχνότητας συμβάλει στην αύξηση της μικροβιακής δραστηριότητας, καθώς μπορεί να μετατρέψει τις δύσκολα αποδομήσιμες βιομάζες σε εύκολα αποδομήσιμες, διαλύοντας τους ισχυρούς δεσμούς που τις ενώνει. Με τον τρόπο αυτό, οι μικροοργανισμοί μπορούν να αποδομήσουν το υλικό πιο γρήγορα και εύκολα. Οι υπέρηχοι γενικά περιλαμβάνουν μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων από 16 kHz μέχρι 10 MHz (Rehman et.al., 2013). Οι υπέρηχοι δημιουργούν μικροφουσαλίδες σε ένα πολύ σύντομο χρονικό διάστημα λειτουργίας και το επακόλουθο σπάσιμό τους, απελευθερώνει πρόσθετη ενέργεια στο σύστημα, ένα φαινόμενο το οποίο ονομάζεται σπηλαίωση. Με την μέθοδο αυτή, αυξάνεται η δραστηριότητα των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την ενίσχυση αποσύνθεσης της

οργανικής ύλης (Fernández-Cegri et.al., 2012). Εφόσον επιτυγχάνεται αποδοτικότερος σχηματισμός μεθανίου από τον συγκεκριμένο τρόπο απελευθέρωσης της ενέργειας, οι υπερήχοι πρόκειται να επηρεάσουν αρκετά τα μελλοντικά συστήματα παραγωγής βιοαερίου. Θεωρείται μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την αποδοτικότερη αποσύνθεση του υποστρώματος, και συνεπώς για την παραγωγή ενέργειας μέσω της βιομάζας.



Σχήμα 1.8: Διαλυτοποίηση λιγνοκυτταρινούχων υλικών κατά την προεπεξεργασία (Sohrab Haghighi Mood et.al., 2013)

Όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 1.8, κατά την επίδραση των υπερήχων σε λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, πραγματοποιείται διάσπαση της ημικυτταρίνης, της κυτταρίνης και της λιγνίνης, κάτι που βοηθά στην ταχύτερη υδρόλυση του λιγνοκυτταρινούχου υλικού (Blanch, 2012). Παρά τη περιορισμένη έρευνα της χρήσης των υπερήχων κατά την προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρίνης, ορισμένοι ερευνητές έχουν δείξει επίσης ότι η σακχαροποίηση της κυτταρίνης ενισχύεται αποτελεσματικά με την προεπεξεργασία υπερήχων (Yachmenev et al., 2009). Η υψηλότερη ενζυματική υδρόλυση, που παρατηρείται έπειτα από προεπεξεργασία υπερήχων, θα μπορούσε να εξηγηθεί μέσω των επιδράσεων της σπηλαίωσης, όπου ενισχύεται σε μεγάλο βαθμό η μεταφορά των μακρομορίων του ενζύμου προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, η «έκρηξη» των φυσαλίδων σπηλαίωσης, που δημιουργούνται λόγω της πίεσης στο δείγμα, συμβάλλει στην αύξηση της επιφάνειας των στερεών υποστρωμάτων και συνεπώς στην καλύτερη δράση των ενζύμων (Rehman et al., 2013). Επίσης, η μέγιστη επίδραση της σπηλαίωσης συμβαίνει στους 50 °C, η οποία είναι η βέλτιστη θερμοκρασία για πολλά ένζυμα (Yachmenev et al., 2009).

1.4 Βιοεξανθράκωμα

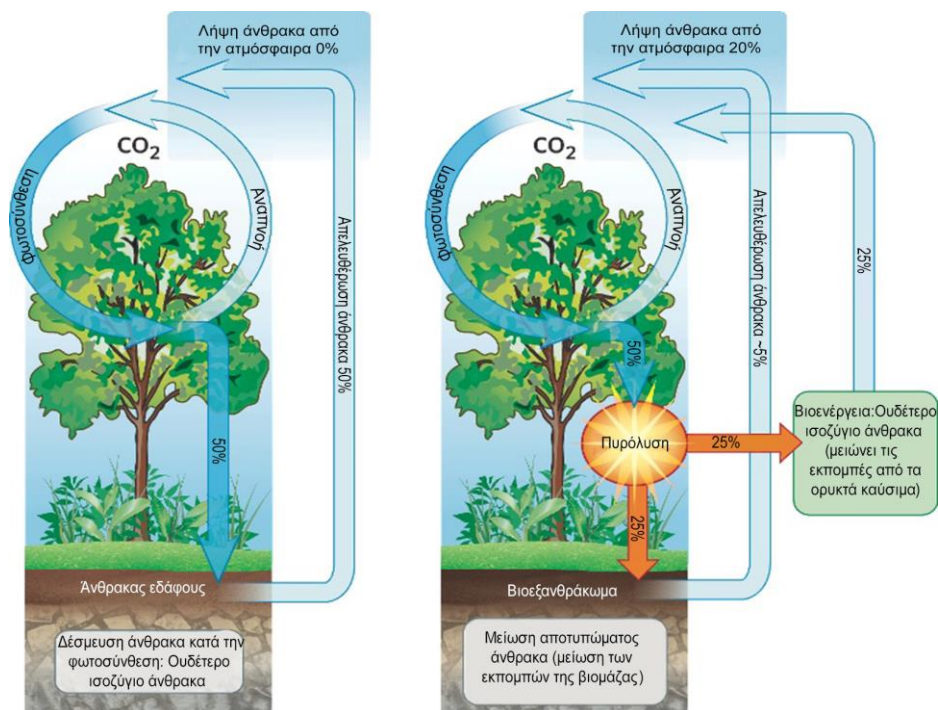
1.4.1 Ορισμός και ιδιότητες

Ως βιοεξανθράκωμα (biochar) ονομάζεται το στερεό, πλούσιο σε άνθρακα, προϊόν της θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας υπό συνθήκες περιορισμένης παρουσίας ή πλήρους απουσίας οξυγόνου (πυρόλυση). Η βασική διαφορά του βιοεξανθρακώματος από το κάρβουνο και άλλα παραπλήσια υλικά είναι η επικείμενη χρήση του, καθώς παράγεται με σκοπό την εφαρμογή του στο έδαφος (Lehman and Joseph, 2009).

Η περιβαλλοντική αξία του βιοεξανθρακώματος είναι αρκετά υψηλή όταν εφαρμόζεται στο έδαφος. Ειδικότερα, λόγω τη ιδιότητάς του να παραμένει στο έδαφος σταθερό - δίχως να αποσυντίθεται - για χιλιάδες χρόνια, αλλά και της ικανότητάς του να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά καλύτερα από την οργανική ύλη του εδάφους, το βιοεξανθράκωμα μπορεί:

- να συνεισφέρει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής (Woolf et al., 2010)
- να βελτιώσει τη γονιμότητα και τις ιδιότητες του εδάφους (Steiner et al., 2008)
- να αποκαταστήσει ρυπασμένα εδάφη (Beesley et al., 2011; Cabrera et al., 2014).

Αναλύοντας περαιτέρω το βιοεξανθράκωμα και κυρίως την εφαρμογή του στο έδαφος, προκύπτει η συμβολή του στην δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) της ατμόσφαιρας και στην τελική μείωση του αποτυπώματος του άνθρακα (Komnitsas, K. et.al., 2015). Παρακάτω στο Σχήμα 1.8 αναλύεται ο υποθετικός αυτός κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα.



Σχήμα 1.8: Επίδραση βιοεξανθρακώματος στην κλιματική αλλαγή
(www.biochar-international.org)

Αρχικά το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας δεσμεύεται από τα φυτά με τη διεργασία της φωτοσύνθεσης. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης ένα μέρος του άνθρακα απελευθερώνεται στα αέρια, τα οποία δεσμεύονται προς παραγωγή βιοενέργειας, και το υπόλοιπο παραμένει στο βιοεξανθράκωμα, όπου και αποθηκεύεται στο έδαφος. Έτσι, σχεδόν η μισή ποσότητα του άνθρακα που εμπεριέχεται στη βιομάζα που πυρολύεται μπορεί να δεσμευτεί «εφ' όρου ζωής» στο έδαφος. Εκτός από τη δέσμευση του ατμοσφαιρικού CO₂ και την παραγωγή βιοκαυσίμων προς αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων, πειράματα εφαρμογής του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος παρουσίασαν πως η τεχνολογία αυτή μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των εκπομπών δύο σημαντικών θερμοκηπικών αερίων, των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και του μεθανίου (CH₄) (Spokas and Reicosky, 2009; Augustenborg et al., 2012). Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει επειδή η αντοχή του έναντι της αποσύνθεσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η βιομάζα από την οποία έχει προέλθει, οι συνθήκες της πυρόλυσης, το είδος του εδάφους στο οποίο εφαρμόζεται και οι κλιματολογικές συνθήκες (Lehmann et al., 2006). Η ποσοτικοποίηση της σταθερότητας του βιοεξανθρακώματος είναι δύσκολο να προσδιοριστεί. Εκείνο που είναι γνωστό είναι ότι το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους που είναι ανθεκτικοί στην αποσύνθεση, αλλά και από αλειφατικές και οξειδωμένες μορφές άνθρακα, οι οποίες αποσυντίθενται εύκολα. Λόγω της ετερογένειας αυτής, ένα μέρος του βιοεξανθρακώματος αναμένεται να οξειδωθεί πολύ γρηγορότερα από το υπόλοιπο (Cheng et al., 2006).

Εκτός από την άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής, η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος είναι ικανή να αυξήσει τη γονιμότητα του εδάφους και την απόδοση των καλλιεργειών, αφού έχει την ικανότητα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους. Στην ουσία, η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά (κατιόντα), με τρόπο ώστε αυτά να είναι διαθέσιμα στα φυτά [Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων – Cation Exchange Capacity (CEC)], εξαρτάται από την ποσότητα της οργανικής ύλης που αυτό διαθέτει. Ωστόσο, συγκριτικά με την οργανική ύλη του εδάφους, το βιοεξανθράκωμα έχει ακόμα μεγαλύτερη ικανότητα να προσροφά κατιόντα ανά μονάδα άνθρακα, λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, του μεγαλύτερου αρνητικού φορτίου επιφάνειας και της μεγαλύτερης πυκνότητας φορτίου (Liang et al., 2006). Οι ιδιότητές του αυτές το καθιστούν ικανό όχι μόνο να βοηθά την ανάπτυξη των καλλιεργειών, αλλά παράλληλα να μειώνει τις απαιτήσεις τους σε λιπάσματα και να περιορίζει ενδεχόμενη περιβαλλοντική ρύπανση από τη διάθεση των θρεπτικών.

Επιπλέον, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων καθιστούν το βιοεξανθράκωμα ικανό να προσροφά οργανικούς και ανόργανους ρύπους του εδάφους και έτσι να βρίσκει εφαρμογές σε προβλήματα αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών (Beesley and Marmiroli, 2011). Παραδείγματα ρύπων που έχουν χρησιμοποιηθεί για πειράματα προσρόφησης σε βιοεξανθράκωμα, στη διεθνή βιβλιογραφία, αποτελούν διάφορα τοξικά μέταλλα, όπως μόλυβδος, χαλκός, κάδμιο κλπ. (Jiang, et al., 2012), οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) (Khan et al., 2013) κ.ά.

1.4.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος μέσω πυρόλυσης

Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά με αρκετές μεθόδους. Η επιλογή της βέλτιστης μεθόδου εξαρτάται άμεσα από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της βιομάζας, την ποσότητα που είναι διαθέσιμη, το επιθυμητό προϊόν, αλλά και από ποικίλους τεchnικοοικονομικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες (Saxena et al., 2009). Οι δύο κυριότερες μέθοδοι μετατροπής της βιομάζας είναι η βιοχημική και η θερμοχημική επεξεργασία.

Κατά την βιοχημική μέθοδο χρησιμοποιείται βιομάζα η οποία έχει υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα ή υδατάνθρακες και νερό (περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 40%) (Damartzis and Zabaniotou, 2011). Η αναερόβια χώνευση, η υδρόλυση και η ζύμωση αποτελούν διεργασίες της βιοχημικής μεθόδου επεξεργασίας της βιομάζας. Στη θερμοχημική μέθοδο επεξεργασίας χρησιμοποιείται συνήθως ξηρή βιομάζα (περιεχόμενη υγρασία <10%) με μεγάλη περιεκτικότητα σε λιγνίνη. Στις διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας ανήκει η καύση, η αεριοποίηση, η υγροποίηση, η υδρογόνωση και η πυρόλυση. Οι θερμοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι των βιοχημικών που τις κάνουν πιο δημοφιλείς. Για παράδειγμα, έχουν μεγαλύτερη παραγωγικότητα, κάνουν πλήρη χρήση της αρχικής βιομάζας, εφαρμόζονται για μία ευρεία γκάμα βιομαζών, είναι ανεξάρτητες των κλιματικών συνθηκών και παρέχουν τη δυνατότητα ελέγχου της διεργασίας (Bolan et al., 2013). Η διεργασία της πυρόλυσης είναι αυτή που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς είναι αρκετά φιλική προς το περιβάλλον. Συγκρίνοντάς την με την καύση, έχει πολύ λιγότερες εκπομπές NO_x, SO₂ και δυνητικά τοξικών μετάλλων, και ο έλεγχος τους είναι πιο εύκολος λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο, των χαμηλών θερμοκρασιών και της μειωμένης παροχής αέρα (Parascanu et.al., 2017).

Η πυρόλυση της βιομάζας μπορεί να περιγραφεί ως η άμεση θερμική αποσύνθεση της οργανικής μήτρας, απουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα την παραγωγή μιας σειράς από στερεά (εξανθράκωμα), υγρά (υδατικά ή κλάσματα πίσσας) και αέρια προϊόντα (Βάμβουκα, 2009). Ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής του στερεού ή του αερίου στη μονάδα πυρόλυσης, διακρίνονται τέσσερα είδη πυρόλυσης:

1. αργή πυρόλυση ή ανθρακοποίηση (slow pyrolysis)
2. ενδιάμεση πυρόλυση (intermediate pyrolysis)
3. γρήγορη πυρόλυση (fast pyrolysis) και

Η αργή πυρόλυση, που χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλους χρόνους παραμονής, είναι αυτή που χρησιμοποιείται, όταν το τελικό επιθυμητό προϊόν είναι το βιοεξανθράκωμα.

1.4.3 Βιομάζα - Πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος

Με τον όρο βιομάζα καλείται οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπόλειμμα οργανικής προέλευσης. Στην πράξη διακρίνονται δύο τύποι βιομάζας, οι υπολειμματικές μορφές και οι ενεργειακές καλλιέργειες (Βάμβουκα, 2009). Στις υπολειμματικές μορφές ανήκουν:

1. τα αγροτικά απόβλητα (υπολείμματα καλλιεργειών και επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων, όπως φύλλα, καρποί, κλαδέματα κ.ά.)
2. τα ζωικά απόβλητα (απόβλητα από πτηνοτροφεία, χοιροστάσια, βουστάσια κ.ά.)
3. τα δασικά απόβλητα (καυσόξυλα, υπολείμματα υλοτομίας, υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου κ.ά.)
4. τα βιομηχανικά απόβλητα (από αγροβιομηχανίες και βιομηχανίες προϊόντων ξύλου)
5. τα δημοτικά απόβλητα (αστικά απορρίμματα, σκουπίδια, λύματα και ιλύς).

Η επιλογή του τύπου της βιομάζας που θα αξιοποιηθεί ενεργειακά ποικίλει σημαντικά από περιοχή σε περιοχή και σχετίζεται άμεσα με παράγοντες παραγωγικότητας και διαθεσιμότητας γης. Στην Ελλάδα, για παράδειγμα, θα μπορούσε να αξιοποιηθεί η βιομάζα από την καλλιέργεια και επεξεργασία του βαμβακιού, τα στερεά απόβλητα των ελαιουργείων, η βιομάζα από την καλλιέργεια καλαμποκιού κ.α. (Ζαμπανιώτου, 2006). Επιπλέον, ο τύπος της βιομάζας που θα επιλεγεί εξαρτάται και από το προϊόν που είναι επιθυμητό να παραχθεί, καθώς η σύσταση της αρχικής βιομάζας είναι καθοριστική για τα χημικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Τέλος, ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται κατά την επιλογή του τύπου της βιομάζας, καθώς ορισμένες βιομάζες ενδέχεται να εμπεριέχουν επικίνδυνες και τοξικές ουσίες.

1.4.4 Παράμετροι επηρεασμού της απόδοσης και των χαρακτηριστικών του βιοεξανθρακώματος

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος είναι πρωτίστης σημασίας, καθώς είναι αυτά που καθορίζουν την επικείμενη χρήση του. Είναι προφανές, για παράδειγμα, ότι κάποια βιοεξανθρακώματα έχουν τέτοια ποιοτικά χαρακτηριστικά που τα καθιστούν καταλληλότερα για χρήση ως λιπάσματα για την ανάπτυξη των καλλιεργειών, ενώ κάποια άλλα είναι πιο κατάλληλα για απομάκρυνση ρύπων του εδάφους. Η ποσότητα του βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί από την πυρόλυση (απόδοση βιοεξανθρακώματος), καθώς και οι φυσικές, χημικές και βιολογικές του ιδιότητες, εξαρτώνται από το είδος της αρχικής βιομάζας που υπόκειται σε πυρόλυση και από τις διάφορες παραμέτρους που επηρεάζουν την διεργασία της πυρόλυσης. Βασική παράμετρος είναι η θερμοκρασία, καθώς μπορεί να επηρεάσει την απόδοση του βιοεξανθρακώματος, το pH του, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων αλλά και την περιεκτικότητά του σε άζωτο. Άλλες εξίσου σημαντικές παράμετροι είναι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, ο χρόνος παραμονής στο φούρνο πυρόλυσης καθώς και το μέγεθος των τεμαχιδίων που υπόκειται σε αυτού του είδους την επεξεργασία (Agrafioti et.al., 2013).

1.4.5 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος

- Στερεό βιοκαύσιμο

Έπειτα από ταχεία πυρόλυση δημιουργείται βιοεξανθράκωμα με μικρό μέγεθος σωματιδίων. Συνδυασμένο και με την υψηλή πτητικότητα του θεωρείται ιδιαίτερα εύφλεκτο. Η θερμοκρασία της αυτό-ανάφλεξης του βιοεξανθρακώματος κυμαίνεται στους 200-250°C. Η πυρόλυση κάτω από υψηλή πίεση έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή βιοεξανθρακώματος με υψηλή απόδοση, που έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά και λίγο μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη γεγονός που βοηθά στη χρησιμοποίηση ως στερεό καύσιμο (Hossain et al., 2009).

- Προσροφητικό υλικό

Παρόλο που οι ενεργοί άνθρακες είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα προσροφητικά υλικά, το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά για την προσρόφηση ουσιών έχοντας την κατάλληλη δομή. Επιπλέον, ορισμένα στάδια της διεργασίας της πυρόλυσης μπορούν να τροποποιηθούν προκειμένου να παραχθεί εξανθράκωμα με προσροφητικές ικανότητες (Μπουράς, 2012). Η προσρόφηση μετάλλων από στερεούς προσροφητές είναι μια διεργασία που αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική. Είναι μια από τις πιο χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την απομάκρυνση ιόντων τοξικών μετάλλων που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με άλλο τρόπο (Πελλέρα, 2010).

Οι εφαρμογές του βιοεξανθρακώματος στην αποκατάσταση ρυπασμένων νερών αφορούν τόσο οργανικές, όσο και ανόργανες ενώσεις. Στις οργανικές ουσίες περιλαμβάνονται οι χρωστικές ουσίες, οι φαινόλες, τα φυτοφάρμακα, οι αρωματικοί πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες αλλά και τα αντιβιοτικά. Αντιθέτως, στις ανόργανες ουσίες περιλαμβάνεται η ομάδα των μετάλλων. Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες για την απομάκρυνση τέτοιων ουσιών από τα νερά, με την καθεμία να χρησιμοποιεί διαφορετικό είδος βιοεξανθρακώματος (Mohan et al., 2014).

- Εφαρμογή στο έδαφος

Όταν το βιοεξανθράκωμα εφαρμόζεται στο έδαφος αλληλοεπιδρά με τις φυσικές και τις βιολογικές συνθήκες του χώματος και μπορεί να έχει ευεργετικά αποτελέσματα για ένα οικοσύστημα. Ειδικότερα, η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος αντιστέκεται στην αποσύνθεση, ενώ λειτουργεί ως υλικό το οποίο απομονώνει τον άνθρακα και μειώνει τις ανθρωπογενείς εκπομπές CO₂. Άλλα πλεονεκτήματα του βιοεξανθρακώματος όταν εφαρμόζεται στο έδαφος περιλαμβάνουν την αυξημένη ανάπτυξη φυτών, μείωση της έκπλυσης των θρεπτικών στοιχείων από το φυτό που μεταφράζεται σε μειωμένες ανάγκες σε φυτοφάρμακα, μείωση των φαινομένων αρρώστιας στις σοδειές, ενώ συμβάλλει και στην ελάττωση της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων και τη μείωση των εκπομπών N₂ (Augustenborg et al., 2012). Καθώς το βιοεξανθράκωμα είναι υποπροϊόν της παραγωγής βιοενέργειας μπορεί να συμμετέχει στην απομόνωση/δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα να αυξάνει το μέγεθος της σοδειάς με μείωση της χρήσης φυτοφαρμάκων. Με βάση όλα τα παραπάνω, θεωρείται ως λύση στις περιβαλλοντικές προκλήσεις.

- Φυσικοχημικές ιδιότητες

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων, οι οποίες επηρεάζονται από τη θερμοκρασία πυρόλυσης, επιδρούν σε μεγάλο βαθμό στην απόδοση προσρόφησης των οργανικών και ανόργανων ρύπων. Η βιομάζα, που έχει πυρολυθεί σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι πιο αποτελεσματική για οργανικούς ρύπους, εξαιτίας της αυξημένης ειδικής επιφάνειας. Αντιθέτως, το βιοεξανθράκωμα το οποίο προέρχεται από χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης είναι αποτελεσματικό για ανόργανους ρύπους, λόγω της παρουσίας περισσότερων ατόμων οξυγόνου στις λειτουργικές ομάδες και μεγαλύτερης απελευθέρωσης κατιόντων. Έτσι, οι ιδιότητες προσρόφησης των βιοεξανθρακωμάτων επηρεάζονται ανάλογα με τον ρύπο που απομακρύνεται (Ahmad et al., 2014).

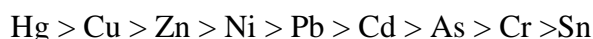
Όσον αφορά τα μέταλλα, τα βιοεξανθρακώματα είναι ικανά να συγκρατούν τα ιόντα μετάλλων στις επιφάνειές τους, μειώνοντας έτσι τη διαθεσιμότητά τους (Beesley et al., 2011). Όταν έρθουν σε επαφή με ανόργανους ρύπους και πραγματοποιούν φυσική προσρόφηση, αναπτύσσουν ορισμένους μηχανισμούς. Αυτοί οι μηχανισμοί είναι οι ακόλουθοι (Ahmad et al., 2014):

- ανταλλαγή ιόντων μεταξύ μεταλλικού στόχου και ανταλλάξιμων μετάλλων στο βιοεξανθράκωμα
- ηλεκτροστατική έλξη των ανιόντων του μετάλλου
- κατακρήμνιση του μεταλλικού στόχου και
- ηλεκτροστατική έλξη κατιονικού μετάλλου

1.5 Δυνητικά τοξικά μέταλλα

Τα μέταλλα δεν είναι πάντα τοξικοί ρύποι, αλλά όλα τα μέταλλα είναι δυνητικά τοξικά αν η συγκέντρωσή τους είναι πολύ μεγάλη. Ως δυνητικά τοξικά μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου. Κάποια μέταλλα, όπως ο χαλκός, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο και ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητα συστατικά των κυττάρων των οργανισμών, σε ελάχιστες όμως ποσότητες και γι' αυτό μαζί με άλλες κατηγορίες στοιχείων είναι γνωστά ως ιχνοστοιχεία. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βέβαια γίνονται τοξικά και επικίνδυνα (Οικονομόπουλος, 2005). Αντίθετα, άλλα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος είναι τοξικά για τους βιολογικούς ιστούς σε οποιαδήποτε συγκέντρωση (Αναστασιάδου, 2011).

Τα δυνητικά τοξικά μέταλλα έχουν ταξινομηθεί από την εθνική ακαδημία επιστημών των Η.Π.Α., με βάση την τοξικότητά τους στα ψάρια, τις μακροχρόνιες επιδράσεις, τη βιοσυσσωρευση και την επικινδυνότητα στον άνθρωπο, με την εξής σειρά:



Τα δυνητικά τοξικά μέταλλα παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και συσσωρεύονται. Επίσης, μετασχηματίζονται από μια χημική μορφή σε κάποια άλλη (Αθουσάκη, 2009). Τα μέταλλα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα αναλύονται παρακάτω.

1.5.1 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι φυσικό μέταλλο, έχει χαμηλό σημείο τήξης και γαλαζωπό χρώμα. Στη φύση συναντάται κυρίως στα ορυκτά αποθέματα. Ο μόλυβδος συνδέεται με δυνατούς δεσμούς με τα μόρια του εδάφους και παραμένει στα υψηλότερα στρώματα του εδάφους. Κατά βάση ο μόλυβδος παραμένει προσκολλημένος στα εδαφικά σωματίδια για πολλά χρόνια. Η απομάκρυνσή συμβαίνει εάν η βροχή είναι όξινη, ενώ εξαρτάται από τον τύπο του μίγματος του μόλυβδου και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους (Αθουσάκη, 2009). Το όριο που επιβάλλει ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας στο πόσιμο νερό είναι 10 $\mu\text{g/L}$. Ο μόλυβδος αποτυπώνεται στη φύση κυρίως σε ανόργανη μορφή (ως Pb(II)), αλλά και σε οργανικές ενώσεις με 4 δεσμούς Pb-C . Η σταθερή οξειδωτική κατάσταση του σε υδατικά διαλύματα είναι η Pb(II) (Αναστασιάδου, 2011).

Ο μόλυβδος προκαλεί πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς η βασική του χρήση είναι για την παραγωγή μπαταριών αυτοκινήτου. Χρησιμοποιείται ακόμη και στη παραγωγή χρωμάτων, στην υαλουργία, σε κράματα μετάλλων και στη παραγωγή σωληνώσεων (Οικονομόπουλος, 2005). Ο μόλυβδος εμφανίζεται στα απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία μπαταριών, επικάλυψη καλωδίων, οικοδομικά υλικά, σωλήνες και κράματα. Συνήθως καθιζάνει με τη μορφή PbCO_3 ή Pb(OH)_2 . Ο μόλυβδος καθιζάνει ικανοποιητικά και ως ανθρακικός μόλυβδος (Αναστασιάδου, 2011).

Όταν εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό κατακρατάται κατά 15-40% με την αναπνοή, 30-50% με το νερό και 2-15% την τροφή. Ο απορροφούμενος μόλυβδος ο οποίος εισέρχεται στο αίμα δεσμεύεται κατά 90% από τα ερυθρά αιμοσφαίρια με χρόνο παραμονής ενός μηνός. Η μεγαλύτερη κατακράτηση μολύβδου γίνεται από τα οστά που αποτελούν βασική αποθήκη μολύβδου στο σώμα, όπου παραμένει 40-90 χρόνια (Οικονομόπουλος, 2005). Οι επιπτώσεις της έκθεσης σε μόλυβδο παρουσιάζονται κυρίως στο νευρικό σύστημα. Μακροχρόνια έκθεση μπορεί να επηρεάσει τη λειτουργία του νευρικού συστήματος. Επιπλέον δημιουργεί προβλήματα πίεσης σε μεσήλικες και ηλικιωμένους, ενώ θεωρείται και αιτία εμφάνισης αναιμίας. Τέλος προκαλεί προβλήματα σε συκώτι και εγκέφαλο, ενώ είναι δυνατό να προκαλέσει θάνατο (Barakat, 2011).

1.5.2 Χαλκός

Ο χαλκός είναι ένα από τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία τόσο για τον ανθρώπινο οργανισμό, όσο και για τα φυτά και τα ζώα. Χρησιμοποιείται σε πολλές ενζυματικές αντιδράσεις και είναι απαραίτητος για τον μεταβολισμό του σιδήρου. Το μέταλλο έχει κόκκινο χρώμα, είναι ελατό, καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Η μεταλλική μορφή του είναι πολύ σταθερή στον ξηρό αέρα αλλά και σε χαμηλές θερμοκρασίες (Κοκκινάκη, 2005).

Στη φύση ο χαλκός εντοπίζεται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις: Cu^0 , Cu^+ , Cu^{+2} και Cu^{+3} . Οι συχνότερα εμφανιζόμενες μορφές είναι ο μονοσθενής χαλκός και ο δισθενής χαλκός (Περουλάκη, 2007).

Ο χαλκός χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων, αγωγών, βαλβίδων, εξαρτημάτων, νομισμάτων, οικιακών σκευών και δομικών υλικών. Οι ενώσεις του χαλκού χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και συντηρητικά ξύλων, χρωστικές ουσίες καθώς και σε επιμεταλλώσεις, στη χαρακτηριστική, τη λιθογραφία, τη διύλιση πετρελαίου και την πυροτεχνουργία. Οι ενώσεις του χαλκού μπορούν να προστεθούν ως θρεπτικά συστατικά σε λιπάσματα και ζωοτροφές για την ενίσχυση της ανάπτυξης των φυτών και των ζώων (Περουλάκη, 2007).

Σοβαρές περιπτώσεις δηλητηρίασης ανθρώπων που έχουν αναφερθεί, αφορούν τυχαία λήψη χαλκού μέσω τροφής. Ακόμη κίνδυνο για την υγεία αποτελεί η εισπνοή σπρί που περιέχει χαλκό. Τέτοιου είδους είναι τα μυκητοκτόνα σπρί που εφαρμόζονται σε καλλιέργειες. Ειδικότερα, οι αναφορές αυτές αφορούν στην αλλοίωση των πνευμόνων εργατών που ψέκαζαν αμπέλια με βοργούνδιο πολύ και μυκητοκτόνα με υψηλή περιεκτικότητα σε θεικό χαλκό (Οικονομόπουλος, 2005).

Σύμφωνα με την ΕΡΑ, υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης του χαλκού στο πόσιμο νερό μπορεί να προκαλέσει στη περίπτωση σύντομης έκθεσης γαστρεντερική καταπόνηση, ενώ σε περίπτωση μακροχρόνιας έκθεσης πρόβλημα στο συκώτι και στα νεφρά (Barakat, 2011).

1.5.3 Νικέλιο

Το νικέλιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο που είναι ελατό και όλκιμο, ισχυρά ανθεκτικό στη διάβρωση σε πολλά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Διατηρεί την αντοχή του σε υψηλές θερμοκρασίες και την ελατότητα του αλλά και την αντοχή του σε θερμοκρασίες υπό του μηδενός. Το νικέλιο υπάρχει στον στερεό φλοιό της γης σε ποσοστό 0,016%, ενώ το συνολικό ποσοστό του είναι μεγαλύτερο από εκείνο του χαλκού, του ψευδαργύρου και του μολύβδου αθροιστικά. Βέβαια, υπάρχουν σχετικά λίγα γνωστά αποθέματα νικελίου για συμφέρουσα εκμετάλλευση. Τα μεταλλεύματά του χωρίζονται σε σουλφίδια, οξειδία, πυρετικά και αρσενικούχα άλατα (Αναστασιάδου, 2011).

Το νικέλιο σχηματίζει ενώσεις σε αρκετές οξειδωτικές καταστάσεις. Από εκείνες το δισθενές ιόν (Ni^{2+}) αποτελεί το σημαντικότερο τόσο σε οργανικές όσο και σε ανόργανες ενώσεις. Επιπλέον σχηματίζει ενώσεις με ανθρακικά, σουλφίδια και με οξείδια, που είναι αδιάλυτα στο νερό, αλλά διαλυτοποιούνται σε βιολογικά υγρά. Το νικέλιο σχηματίζει διαλυτές ενώσεις με τα νιτρικά, τα θειικά και το χλώριο (WHO, 2000).

Το νικέλιο θεωρείται σημαντικός ρύπος και προέρχεται κατά κύριο λόγο από τα απόβλητα της μεταλλουργίας και την καύση πετρελαίου και άνθρακα. Επίσης σημαντικές ποσότητες νικελίου εμφανίζονται στα αστικά απόβλητα και επιβαρύνουν αγροτικές εκτάσεις που δέχονται βιολογική ιλύ ως λιπάσματα και ως βελτιωτικό εδάφους. Κυρίαρχο είδος του νικελίου στον περιβάλλοντα αέρα αποτελεί το θεικό νικέλιο (Περουλάκη, 2007).

Το νικέλιο φέρει σημαντική τοξικότητα. Ορισμένες από τις ενώσεις του θεωρούνται καρκινογόνες και τερατογόνες και σε πολλούς ανθρώπους δημιουργεί αλλεργικές αντιδράσεις (Αναστασιάδου, 2011). Έχουν καταγραφεί σοβαρές βλάβες στους πνεύμονες από την άμεση εισπνοή καρβονυλικού νικελίου. Επιπλέον η έκθεση σε

ανόργανες ενώσεις του νικελίου, έχουν προκαλέσει αναστρέψιμα νεφρικά προβλήματα, βλεννώδεις ερεθισμούς και άσθμα σε εργάτες (WHO, 2000).

1.5.4 Κάδμιο

Το κάδμιο είναι ένα μαλακό, ελατό, ασημόλευκο μέταλλο, το οποίο μαζί με τον ψευδάργυρο και τον υδράργυρο ανήκει στην ομάδα IIB του περιοδικού πίνακα. Είναι ανιχνεύσιμο στους ιστούς όλων των οργανισμών, δίχως να αποτελεί απαραίτητο για αυτούς ιχνοστοιχείο. Αποτελεί ένα από τα πιο τοξικά και επικίνδυνα μέταλλα (Οικονομόπουλος, 2005).

Το κάδμιο είναι ευρέως κατανεμημένο στο φλοιό της γης και βρίσκεται συνήθως σε συνδυασμό με τον ψευδάργυρο. Υψηλότερα επίπεδα καδμίου συναντώνται στα ιζηματογενή πετρώματα. Οι υδροθερμικές πηγές αποτελούν και αυτές με τη σειρά τους σημαντικές πηγές απελευθέρωσης καδμίου στο περιβάλλον, αλλά οι ποσότητες καδμίου που ελευθερώνονται δεν έχουν εκτιμηθεί ακόμα (www.oikopress.gr).

Το κάδμιο είναι από τα λίγα στοιχεία το οποίο δεν είναι απαραίτητο στα βιομηχανικά συστήματα. Η εμπορική του παραγωγή γίνεται ως παραπροϊόν της χύτευσης ψευδαργύρου (Οικονομόπουλος, 2005). Στην εποχή μας, η παραγωγή μπαταριών νικελίου-καδμίου καταναλώνει το 55% του καδμίου και αναμένεται αύξηση του ποσοστού αυτού, καθώς παρατηρείται αντίστοιχη αύξηση στη χρήση επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Επιπλέον το κάδμιο χρησιμοποιείται για επιμετάλλωση, ως χρωστική ουσία και ως σταθεροποιητής (Περουλάκη, 2007). Επίσης ρύπανση με κάδμιο προκαλείται από τα αερολύματα των μεταλλουργιών, την καύση των απορριμμάτων καθώς και από τα απόβλητα των εργοστασίων επιμετάλλωσης. Συχνή πηγή ρύπανσης του εδάφους με κάδμιο θεωρούνται και τα φωσφορούχα λιπάσματα, καθώς περιλαμβάνουν από 5-100 mg Cd/kg λιπάσματος (Οικονομόπουλος, 2005).

Το κάδμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό κατά κύριο λόγο από τις τροφές και λιγότερο από το πόσιμο νερό και το κάπνισμα. Συσσωρεύεται στο ήπαρ, στα νεφρά, στη σπλήνα και στο θυρεοειδή αδένα, όπου και προκαλεί σοβαρές παθήσεις. Το κάδμιο αποβάλλεται με πολύ αργό ρυθμό από τον οργανισμό. Χαρακτηρίζεται ιδιαίτερα τοξικό και η πρόσληψή του μέσω της διατροφής έχει πολλαπλές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Η τοξική του δράση εκδηλώνεται με συμπτώματα όπως ναυτία, εμετός, διάρροια, πονοκέφαλοι, πόνοι στην κοιλιά και στους μύες και έκκριση σιέλου. Επιπλέον παρατηρείται απασβέστωση, οστεομαλακία, παραμορφώσεις και κατάγματα των οστών. Επίσης το κάδμιο θεωρείται ύποπτο καρκινογένεσης καθώς υπάρχουν επαρκή στοιχεία που υποδεικνύουν την καρκινογόνο δράση του στα ζώα (oikopress.gr).

Κεφάλαιο 2 : Υλικά και Μέθοδοι

2.1 Υλικά

Απόβλητα Εκκοκκιστηρίου Βάμβακος (CGW)

Κατά την διάρκεια του πειράματος εξετάστηκε στερεό αγροβιομηχανικό απόβλητο από την βιομηχανία εκκοκκισμού βάμβακος (Cotton Gin Waste, CGW), του οποίου η προέλευση είναι από την Θεσσαλία. Για να αποκτήσει το δείγμα μορφή τέτοια ώστε να χρησιμοποιηθεί στα πειράματα, χρειάστηκε να ομογενοποιηθεί. Αυτό έγινε με την χρήση μαχαιρόμυλου από όπου και προκύπτουν κόκκοι του αποβλήτου με διάμετρο 0,25 mm. Εν συνεχεία, το υλικό ήταν έτοιμο προς χρήση και διαχωρίστηκε σε δείγματα για την κάθε επανάληψη της προεπεξεργασίας του.

Εμβόλιο

Ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε ιλύς η οποία προερχόταν από την ανακυκλοφορία του μεσοφιλικού αναερόβιου χωνευτή της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων της πόλης των Χανίων. Μετά την συλλογή του εμβολίου ακολούθησε ο χαρακτηρισμός του ως προς το pH, και το ποσοστό σε ολικά και πτητικά στερεά. Έπειτα από τον χαρακτηρισμό του εμβολίου και τον υπολογισμό περιεκτικότητας σε στερεά, κρίθηκε ικανό για να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για τις βιοχημικές δοκιμές παραγωγής μεθανίου.

2.2 Πειραματική μεθοδολογία

Σκοπός της μελέτης είναι η αξιολόγηση δύο διαφορετικών τρόπων επεξεργασίας στερεών αποβλήτων εκκοκκιστηρίου. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της αναερόβιας χώνευσης και της πυρόλυσης.

Η πρώτη μέθοδος αποσκοπεί στην αξιολόγηση του εν λόγω υλικού για την παραγωγή μεθανίου, έπειτα από προεπεξεργασία του με χρήση υπερήχων. Αρχικά πραγματοποιείται βελτιστοποίηση της προεπεξεργασίας ως προς τον χρόνο, με κριτήριο τον βαθμό διαλυτοποίησης του υλικού. Εν συνεχεία διεξήχθησαν δοκιμές αναερόβιας χώνευσης για την αξιολόγηση της επίδρασης της προεπεξεργασίας στο δυναμικό μεθανίου του υλικού.

Η δεύτερη μέθοδος αποσκοπεί στην παραγωγή βιοεξανθρακώματος (biochar), το οποίο αξιολογήθηκε ως προς την δυνατότητα χρήσης του σαν προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση ρύπων από υδατικά διαλύματα.

2.2.1 Προεπεξεργασία με υπερήχους

Κατά την προεπεξεργασία, το υλικό εκτέθηκε σε υπερήχους χαμηλής συχνότητας για τέσσερις διαφορετικούς χρόνους (15, 30, 60 και 120 min). Για καθένα από τα παραπάνω χρονικά διαστήματα διεξήχθησαν τρεις επαναλήψεις. Αρχικά ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε 1g δείγματος μέσα σε φιαλίδιο στο οποίο προστέθηκαν 20 mL νερού (H_2O), όπου με κατάλληλη ανάδευση το δείγμα ομογενοποιήθηκε. Στην συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν στη συσκευή υπερήχων για τα προαναφερθέντα χρονικά διαστήματα στην συχνότητα των 37 kHz. Έπειτα μετρήθηκε το pH τους αλλά και η θερμοκρασία τους αμέσως μετά την έξοδό τους. Για τον διαχωρισμό του υγρού από το στερεό κλάσμα, τα φιαλίδια φυγοκεντρήθηκαν στις 3900 rpm για 15 min. Έπειτα το φυγοκεντρίμενο δείγμα διηθείται μέσω μεμβράνης φίλτραρίσματος με διάμετρο πόρων 0,45 μm . Τέλος σε κάθε διηθημένο δείγμα προστίθενται 60 μL H_2SO_4 (96 %) και αποθηκεύεται στο ψυγείο στους 4 °C. Η οξίνιση αυτή των δειγμάτων εξασφαλίζει κατάλληλες συνθήκες συντήρησης.

Στην επόμενη φάση της προεπεξεργασίας προσδιορίζονται οι ολικές φαινόλες και το sCOD του υγρού κλάσματος. Το στερεό κλάσμα αντίστοιχα τοποθετείται σε ειδικές κεραμικές κάψες όπου ξηραίνεται στους 60 ± 5 °C, για την μέτρηση των ολικών στερεών τους αλλά και τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών τους.

2.2.2 Βιοχημικές δοκιμές για τη δυνατότητα παραγωγής μεθανίου.(BMP)

Με τον όρο βιοχημικό δυναμικό μεθάνιο (BMP) εκφράζεται η μέτρηση της βιοαποδομησιμότητας των προς εξέταση δειγμάτων σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Πιο συγκεκριμένα η αναερόβια χώνευση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τις παραπάνω δοκιμές, οι οποίες βασίζονται στις αρχές που πρωτοαναφέρθηκαν από τον Owen et al. (1979).

Οι δοκιμές του βιοχημικού δυναμικού μεθανίου πραγματοποιήθηκαν σε κωνική φιάλη των 250 mL. Αρχικά σε κάθε φιάλη τοποθετήθηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες του στερεού υποστρώματος όπου στην συνέχεια αναμείχθηκαν με το εμβόλιο. Αυτή η ποσότητα του εμβολίου διατηρήθηκε σταθερή στα 15 gVS/L και ο λόγος του υποστρώματος προς το εμβόλιο (Substrate to Inoculum Ratio, SIR) βάσει πτητικών στερεών ($VS_{\text{υποστρώματος}}/VS_{\text{εμβολίου}}$) ήταν 0,25. Ο λόγος αυτός έχει προσδιοριστεί ως βέλτιστος με βάση πρόσφατη μελέτη (Pellera and Gidarakos, 2016). Στην συνέχεια ρυθμίστηκε το pH του διαλύματος ούτως ώστε να επικρατούν οι βέλτιστες συνθήκες για την δράση των μεθανιογόνων μικροοργανισμών. Η τιμή αυτή του pH ρυθμίστηκε στο $7,8 \pm 0,05$ με την χρήση διαλύματος NaOH. Εφόσον το pH του μείγματος της φιάλης δεν κυμαίνεται εντός του βέλτιστου εύρους του και δεν υπάρχει επαρκής ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος, η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης δεν θα είναι αποτελεσματική.

Στο τελικό στάδιο της μεθόδου, οι φιάλες σφραγίστηκαν αεροστεγώς με πώματα από καουτσούκ, στα οποία είχαν ενσωματωθεί τρία σωληνάκια κατασκευασμένα από PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο). Από το μεγαλύτερης διατομής σωληνάκι γινόταν η εβδομαδιαία λήψη του υγρού δείγματος ώστε να εξεταστεί το pH. Τα υπόλοιπα δύο

μικρότερης διατομής σωληνάκια χρησιμοποιήθηκαν για την εισαγωγή του N₂ σε πίεση 20 mbar για 2 min ώστε να επιτευχθεί αδρανής ατμόσφαιρα εντός της φιάλης αλλά και για την εξαγωγή του μεθανίου από αυτήν. Έπειτα από την σφράγιση των φιαλών-αντιδραστήρων έγινε η εισαγωγή τους σε επωαστήρα με σταθερή θερμοκρασία 35 °C. Για την πρώτη εβδομάδα επώασης πραγματοποιούνταν καθημερινά μετρήσεις και στην συνέχεια ανά δύο ημέρες.

2.2.3 Δημιουργία βιο-εξανθρακώματος (Biochar)

Κατά την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος (Cotton Waste Biochar) η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου σε θερμοκρασία 400 °C και στους 600 °C. Η διαδικασία παραγωγής του διαχωρίζεται σε δύο στάδια.

Αρχικά τοποθετήθηκε η μέγιστη ικανή ποσότητα του υλικού σε ειδικό χωνευτήριο από πορσελάνη μέχρι την πλήρωσή του, συμπιέστηκε ώστε να περιοριστεί η ύπαρξη αέρα μέσα στο χωνευτήριο και καλύφθηκε με ειδικό πορσελάνινο καπάκι. Εν συνεχεία το δείγμα τοποθετήθηκε στον κλίβανο για τρεις ώρες, εκ των οποίων η πρώτη ώρα χρειάστηκε για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας.

Έπειτα ακολούθησε ομογενοποίηση του βιοεξανθρακώματος μέσω της διάλυσης τυχόντων συσσωματωμάτων σε γουδί, ώστε να διευκολυνθεί το στάδιο της έκπλυσης. Το παραγόμενο υλικό τοποθετήθηκε σε πλαστικές σακούλες με αεροστεγές κλείσιμο και αποθηκεύτηκε σε αφυγραντήρα, μέχρι το επόμενο στάδιο.

Στο δεύτερο στάδιο, εκείνο της έκπλυσης του προϊόντος της πυρόλυσης, το υλικό τοποθετήθηκε σε κωνικές φιάλες μαζί με απιονισμένο νερό σε αναλογία στερεού προς υγρού 1/15 (g/mL). Στη συνέχεια, οι κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 1 h και μετά το πέρας της ανάδευσης το περιεχόμενο των φιαλών υπέστη διήθηση. Η διήθηση έγινε με χρήση αντλίας κενού και το στερεό υπόλειμμα (biochar) που παρέμεινε στο φίλτρο ξεπλύθηκε με ικανή ποσότητα απιονισμένου νερού. Το στερεό υπόλειμμα τοποθετήθηκε στον φούρνο ξήρανσης για την απομάκρυνση της υγρασίας. Στόχος του σταδίου της έκπλυσης ήταν η απομάκρυνση της περίσσειας τέφρας και ο καθορισμός της τελικής μορφής βιοεξανθρακώματος. Μετά το ξηραμένο δείγμα αποθηκεύτηκε σε αεροστεγή πλαστικά σακουλάκια, μέχρι την πραγματοποίηση του πειράματος της προσρόφησης με σκοπό την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα.

2.2.4 Προσρόφηση διαλείποντος έργου για την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα

Για το πείραμα της προσρόφησης δημιουργείται ένα υδατικό διάλυμα 500 ml το οποίο εμπλουτίζεται με δυνητικά τοξικές ουσίες όπως μόλυβδο (Pb), νικέλιο (Ni), χαλκό (Cu), αλλά και κάδμιο (Cd). Η συγκέντρωση των συγκεκριμένων μετάλλων στο υδατικό διάλυμα το οποίο δημιουργήθηκε ήταν ίση με 1 mmol/L. Έπειτα παρασκευάζεται διάλυμα με 20 ml του προαναφερθέντος υγρού και 2 g του επεξεργασμένου υλικού (CGW). Μετά την ανάδευση μίας ημέρας των δειγμάτων ακολούθησε η ανάλυση και ο υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας του κάθε δείγματος αλλά και η απομάκρυνση των δυνητικά τοξικών ουσιών που εμπεριέχονται.

2.2.5 Αναλυτικές Μέθοδοι

2.2.5.1 Ολικά στερεά (TS) και πτητικά στερεά (VS)

Ο προσδιορισμός των (TS) και (VS) πραγματοποιήθηκε με βάση την τυποποιημένη μέθοδο 2540G του Αμερικάνικου Συνδέσμου Υγείας (APHA). Ειδικότερα για τον υπολογισμό των TS τα δείγματα ζυγίστηκαν σε χωνευτήρια και έπειτα τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ κατά τη διάρκεια της νύχτας. Αφού απέκτησαν θερμοκρασία δωματίου την επόμενη ημέρα, έγινε νέα ζύγιση από όπου υπολογίστηκε η τιμή των TS με βάση την διαφορά των μαζών των χωνευτηρίων. Αντίστοιχα ο προσδιορισμός των VS επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση των ήδη ξηραμένων δειγμάτων σε χωνευτήρια μέσα στον κλίβανο στους 550°C για 3 h. Έπειτα από τρεις ώρες τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν εκτός κλίβανου και αφού ήρθαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ζυγίστηκαν. Ομοίως με τον υπολογισμό της διαφοράς της αρχικής από την τελική μάζα υπολογίστηκαν τα πτητικά στερεά.

2.2.5.2 pH,ολική αλκαλικότητα, πτητικά οξέα (VA)

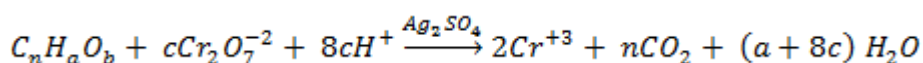
Για την μέτρηση pH στην διάρκεια του πειράματος χρησιμοποιήθηκε φορητή συσκευή pH-μετρου (Crison PH25). Πριν ληφθεί μια μέτρηση, το ηλεκτρόδιο καθαριζόταν με απιονισμένο νερό και σκουπίζόταν με απορροφητικό χαρτί. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιούνταν η βαθμονόμηση του οργάνου για την διασφάλιση ασφαλών μετρήσεων.

Ο προσδιορισμός της Ολικής Αλκαλικότητας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο APHA 2320B τιτλοδοτώντας γνωστό όγκο δείγματος με πρότυπο διάλυμα H_2SO_4 0,01 N , με σταδιακές διακυμάνσεις, έως την τελική τιμή pH 4,5. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για τα διητημένα δείγματα που λήφθηκαν κατά την αποσφράγιση των BMP φιαλών και έπειτα από το πέρας της επώασής τους. Ειδικότερα μετρήθηκε η ποσότητα του οξέος που καταναλώθηκε για την εξουδετέρωση του δείγματος, όπου υπολογίζεται στην συνέχεια η απαιτούμενη συγκέντρωση CaCO_3 σε mg/L.

Για τον προσδιορισμό των Πτητικών Οξέων (VA) έγινε προτυποποίηση της συγκέντρωσης κάθε διαλύματος H_2SO_4 και παρασκευάστηκε διάλυμα CaCO_3 προσθέτοντας 0,25 g ανθρακικού νατρίου (Sodium Carbonate, Na_2CO_3) σε 100 mL απιονισμένο νερό. Κατά την διαδικασία της μέτρησης καταγραφόταν ο όγκος του οξέος που καταναλώθηκε σε τιμές pH 4,5 , 4 και 3,3. Έπειτα το δείγμα θερμαινόταν έως το σημείο βρασμού του και παρέμενε στην φάση αυτή για 3 min. Όταν το δείγμα αποκτούσε θερμοκρασία περιβάλλοντος πραγματοποιούνταν η διαδικασία τιτλοδότησης με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης NaOH για τις τιμές pH 4 και 7. Με την συγκεκριμένη διαδικασία ογκομέτρησης προσδιορίζεται η συγκέντρωση των Πτητικών Οξέων.

2.2.5.3 Προσδιορισμός sCOD

Ως sCOD ή αλλιώς χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο ορίζεται η ποσότητα η οποία απαιτείται για την πλήρη οξείδωση της οργανικής ύλης σε H_2O και CO_2 . Η οξείδωση του δείγματος πραγματοποιείται με το ισχυρό οξειδωτικό μέσο, διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) και ως καταλυτικό μέσο χρησιμοποιείται θειικός άργυρος (Ag_2SO_4). Τα οργανικά υλικά που δύνανται να οξειδωθούν αντιδρούν ανάγοντας το διχρωμικό ιόν ($Cr_2O_7^{2-}$) σε χρωμικό (Cr^{3+}). Όλα τα προαναφερθέντα παρουσιάζονται στην ακόλουθη αντίδραση:



$$\text{Όπου } c = \left(\frac{2}{3}\right)n + \left(\frac{a}{6}\right) - \left(\frac{b}{3}\right)$$

Οι αναλύσεις των μετρήσεων του sCOD έγιναν με βάση την τυποποιημένη μέθοδο APHA 5220D (κλειστής αναρροής, μέθοδος της τιτλοδότησης). Πιο συγκεκριμένα σε δοκιμαστικούς σωλήνες ομογενοποιήθηκαν 2,5 mL κάθε δείγματος με 1,5 mL διαλύματος διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) και 3,5 mL διαλύματος θειικού αργύρου (Ag_2SO_4) (SIGMA ALDRICH, 34629). Ταυτόχρονα, δημιουργήθηκε ένα τυφλό διάλυμα για όλες τις ομάδες δειγμάτων, όπου στην θέση του δείγματος τοποθετήθηκε απιονισμένο νερό. Ακολούθησε η αρκετά καλή ανακίνηση των δοκιμαστικών σωλήνων και έπειτα εισήχθησαν στον θερμοαντιδραστήρα στους 148 °C για 2 ώρες. Εν συνεχεία, δημιουργήθηκε ένα διάλυμα σιδηρούχου θειικού αμμωνίου (FAS) 0,1 M, διαλύοντας 3,92 g $(NH_4)_2Fe(SO_4) \cdot 6H_2O$ σε 2 mL διάλυμα πυκνού θειικού οξέος H_2SO_4 96 % και συμπληρώθηκε απιονισμένο νερό έως τα 100 mL. Η προτυποποίηση του διαλύματος έγινε με τιτλοδότηση 5 mL διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) σε 10 mL απιονισμένο νερό. Κατά την ολοκλήρωση της οξείδωσης των δειγμάτων ακολούθησε η προσαρμογή τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δωματίου και πραγματοποιήθηκε η τιτλοδότηση σε συνεχή ανάδευση του δείγματος. Ως δείκτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα φεοΐνης (SIGMA ALDRICH 76894 διάλυμα 1:4) και η τιτλοδότηση σταματούσε στο σημείο που πραγματοποιούνταν η αλλαγή του χρώματος του δείκτη από πράσινο-μπλέ σε καφέ-κόκκινο.

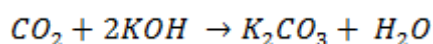
2.2.5.4 Ολικές Φαινόλες

Η διαδικασία προσδιορισμού των ολικών φαινολών έγινε με την εφαρμογή της μεθόδου Folin-Ciocalteu βασιζόμενη σε αυτήν που αναφέρεται ως “Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods” των Slinkard και Singleton (1977). Ειδικότερα τοποθετήθηκαν 40 μ L δείγματος σε δοκιμαστικούς σωλήνες όπου στην συνέχεια προστέθηκαν 3,16 mL απιονισμένου νερού αλλά και 200 μ L του αντιδραστήριου Folin-Ciocalteu (SIGMA ALDRICH, F9252). Έπειτα από την ανάδευση του δείγματος ακολούθησε η ανάπαυση για 4 min και τέλος η προσθήκη 600 μ L διαλύματος ανθρακικού νατρίου ($NaCO_3$) και η τελική ανάδευση

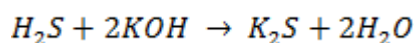
του. Μετά την παρασκευή τους, τα διαλύματα αφέθηκαν για 2 h σε θερμοκρασία δωματίου και με την χρήση φασματοφωτόμετρου μετρήθηκε η απορρόφηση στα 765 nm.

2.2.5.5 Παραγωγή μεθανίου

Η διαδικασία προσδιορισμού του παραγόμενου μεθανίου των αναερόβιων αντιδραστών πραγματοποιήθηκε με την χρήση πυκνού διαλύματος KOH 11,2%. Η ποσότητα του μεθανίου, υπολογίζεται με τη διοχέτευση συγκεκριμένου όγκου αερίου μέσα από ισχυρά αλκαλικό διάλυμα KOH ($\text{pH} \approx 14$), ώστε να εξουδετερωθούν το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το υδρόθειο (H_2S) και να μετρηθεί ο εναπομένον όγκος αερίου που αντιστοιχεί στο μεθάνιο (Sawyer et al., 1994). Για να υπάρχει πάντα η βέλτιστη αλκαλική δράση του διαλύματος ήταν αναγκαίο να ελέγχεται η τιμή του pH του και αν ήταν αναγκαίο γινόταν η ανανέωσή του. Πιο συγκεκριμένα η εξουδετέρωση του διαλύματος διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) με το υδροξείδιο του καλίου (KOH) πραγματοποιείται με βάση την εξής αντίδραση:



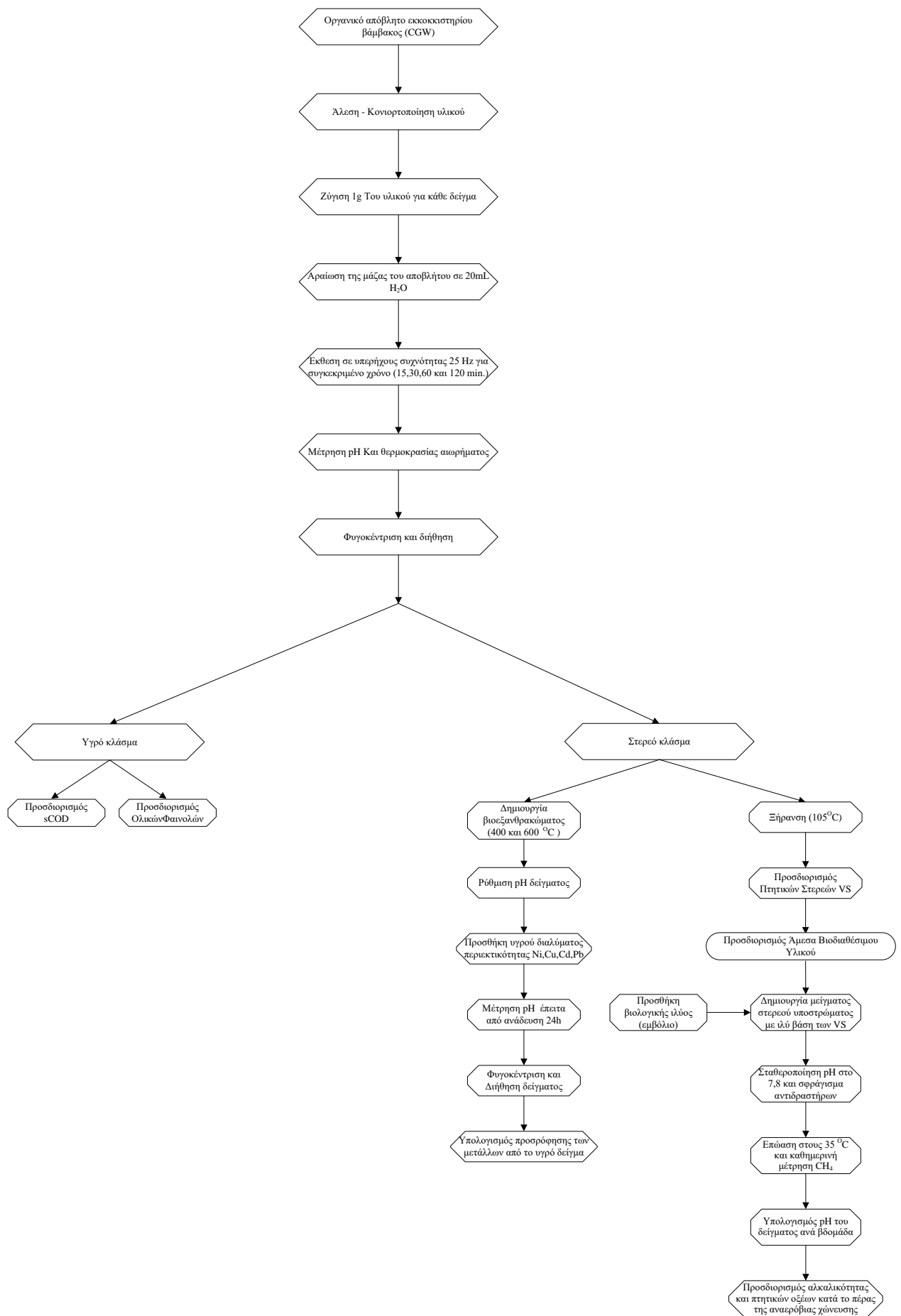
Ομοίως η εξουδετέρωση του υδρόθειου (H_2S) μέσα στο διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) πραγματοποιείται ως εξής:



Η μέτρηση του μεθανίου πραγματοποιούταν καθημερινά για την πρώτη βδομάδα επώασης και έπειτα ανά δύο ημέρες. Οι φιάλες τοποθετούνταν μέσα σε υδατόλουτρο στην θερμοκρασία των 35 °C, ώστε να μην υπάρχει μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος.

Στο Διάγραμμα 2.1 παρουσιάζεται η ροή της συνολικής διαδικασίας εκτέλεσης των πειραμάτων.

**Συνολική ροή των πειραματικών
διεργασιών**



Κεφάλαιο 3 : Επεξεργασία Δεδομένων

3.1 Ολικά στερεά, πτητικά στερεά και σταθερά στερεά

Η ποσοστιαία περιεκτικότητα των αποβλήτων σε στερεά υπολογίστηκε από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$TS = \frac{(A - B) \times 100}{C - B} \quad (3-1)$$

$$VS = \frac{(A - D) \times 100}{A - B} \quad (3-2)$$

$$FS = \frac{(D - B) \times 100}{A - B} \quad (3-3)$$

Όπου:

TS= Ολικά στερεά (%)

VS=Πτητικά στερεά (%)

FS=Σταθερά στερεά (%)

A= Μάζα αποξηραμένου υπολείμματος + χωνευτηρίου (g)

B= Μάζα χωνευτηρίου (g)

C= Μάζα νωπού δείγματος + χωνευτηρίου (g)

D= Μάζα υπολείμματος + χωνευτηρίου μετά την αποτέφρωση (g)

3.2 Αλκαλικότητα

Η ολική αλκαλικότητα υπολογίστηκε με βάση τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$N = \frac{A \times B}{53,00 \times C} \quad (3-4)$$

Όπου:

N= Συγκέντρωση πρότυπου οξέος (N)

A= Μάζα του Na_2CO_3 σε 100 mL (g)

B= Όγκος του Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε στην τιτλοδότηση (mL)

C= Όγκος οξέος που καταναλώθηκε από το πρότυπο διάλυμα (mL)

Άρα προκύπτει ο τελικός τύπος της ολικής αλκαλικότητας:

$$Total\ Alkalinity = \frac{A \times N \times 50000}{V_{sample}} \quad (3-5)$$

Όπου:

Total Alkalinity= Αλκαλικότητα (mg CaCO₃/L)

A= Όγκος πρότυπου οξέος που χρησιμοποιήθηκε (mL)

N= Συγκέντρωση πρότυπου οξέος (N)

V_{sample}= Όγκος δείγματος (mL)

3.3 Πτητικά οξέα

Για τον υπολογισμό των πτητικών οξέων χρησιμοποιήθηκε η εξής σχέση:

$$VA = \frac{A \times N \times 50000}{V_{sample}} \quad (3-6)$$

Όπου:

VA= Πτητικά Οξέα (mg/L)

A= Όγκος διαλύματος βάσης που χρησιμοποιήθηκε (mL)

N= Συγκέντρωση διαλύματος βάσης (N)

V_{sample} = Όγκος δείγματος (mL)

3.4 sCOD, ThOD

Για να υπολογισθεί το sCOD χρειάζεται να προσδιορισθεί η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε (FAS), η οποία δίνεται από την εξής σχέση:

$$M_{FAS} = \frac{V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} \times 0,1}{V_{FAS}} \quad (3-7)$$

Όπου:

M_{FAS}= Συγκέντρωση διαλύματος που καταναλώθηκε (M)

V_{δ/τοξ}= Όγκος διαλύματος K₂Cr₂O₇ για την τιτλοδότηση (mL)

V_{FAS}= Όγκος διαλύματος FAS που καταναλώθηκε (mL)

Η τιμή του sCOD (mg O₂/L) προσδιορίστηκε με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$COD = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{V_{sample}} \quad (3-8)$$

Όπου:

A= Όγκος του FAS που καταναλώθηκε για το τυφλό δείγμα (mL)

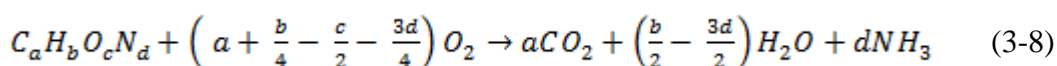
B= Όγκος του FAS που καταναλώθηκε για το δείγμα (mL)

M= Συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος (FAS) (M)

Ο αριθμός 8.000 είναι το χιλιοστοϊσοδύναμο βάρος που αντιστοιχεί στο οξυγόνο ·1000 mL/L

V_{sample} = Όγκος δείγματος για τιτλοδότηση (mL)

Το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο (Theoretical Oxygen Demand, ThOD) είναι ένας εξειδικευμένος υπολογιστικός δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης οργανικών συστατικών αποβλήτων χρησιμοποιούμενος στις περιπτώσεις όπου η χημική σύσταση είναι προσδιορισμένη (Μπατζιάς, 2006). Προσδιορίστηκε από την αντίδραση οξείδωσης των υλικών (Raposo et al., 2008), χρησιμοποιώντας τον εμπειρικό χημικό τύπο $C_aH_bO_cN_d$:

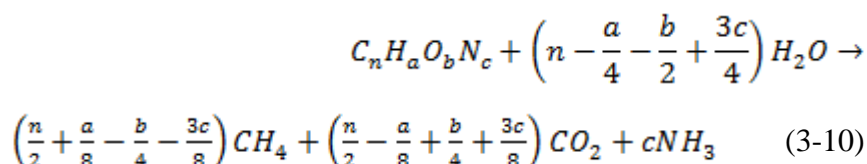


Το ThOD ενός mole μίας ένωσης $C_aH_bO_cN_d$ αντιστοιχεί σε $\frac{1}{4}(4a+b-2c-3d)$ moles O_2 . Εφόσον η μοριακή μάζα του $C_aH_bO_cN_d$ μπορεί να εκφραστεί ως $(12a+b+16c+14d)$ g/mol και η μοριακή μάζα του οξυγόνου είναι 32 g/mol, το COD των $(12a+b+16c+14d)$ γραμμαρίων αυτής της ένωσης ισούται με $\frac{1}{4}(4a+b-2c-3d) \cdot 32$. Το ThOD ανά μονάδα μάζας του $C_aH_bO_cN_d$ είναι:

$$ThOD = 8 \times \frac{4a+b-2c-3d}{12a+b+16c+14d} \frac{gCOD}{gC_aH_bO_cN_d} \quad (3-9)$$

3.5 Δυναμικό μεθανίου

Το θεωρητικό δυναμικό του μεθανίου (TMP) αποδόθηκε μέσω της στοιχειακής σύνθεσης και στοιχειομετρίας της αντίδρασης αποικοδόμησης, χρησιμοποιώντας τον τύπο του Buswell (Lesteur et al., 2010):



Και,

$$TMP = 22.4 \times \left[\frac{\left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8} \right)}{12n+a+16b+14c} \right] \times 1000 = \left[\frac{ml CH_4, STP}{gVS_{\text{προστιθέμενα}}} \right] \quad (3-11)$$

Η ειδική απόδοση του μεθανίου (SMY), η οποία ορίζεται ως ο συνολικός όγκος του μεθανίου (mL) που παράχθηκε κατά την περίοδο χώνευσης προς την ποσότητα του

υποστρώματος που προστέθηκε αρχικά (gVS), υπολογίστηκε από την διαφορά της απόδοσης παραγωγής μεθανίου του δείγματος από την απόδοση παραγωγής μεθανίου του εμβολίου:

$$SMY = \frac{V_{\text{δείγματος}} - V_{\text{εμβολίου}}}{VS_{\text{προστιθέμενα}}} \quad (3-12)$$

Όπου:

$V_{\text{δείγματος}}$ = Όγκος της παραγωγής μεθανίου του δείγματος (mL)

$V_{\text{εμβολίου}}$ = Όγκος της παραγωγής μεθανίου του εμβολίου (mL)

$VS_{\text{προστιθέμενα}}$ = Μάζα των πτητικών στερεών που προστέθηκαν από το υπόστρωμα (gVS)

Η ειδική απόδοση του μεθανίου (SMY) αναφέρθηκε σε τυπικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (STP):

$$SMY_{STP} = SMY \cdot \frac{P \cdot T_S}{P_S \cdot T} = \left[\frac{mL}{gVS_{\text{προστιθέμενα}}} \right] \quad (3-13)$$

Όπου:

SMY= Ειδική απόδοση του μεθανίου (mL)

P_{STP} = Πίεση (100.000 Pa)

T_{STP} = Θερμοκρασία (273,15K)

P= Πειραματική πίεση (101.325 Pa)

T= Πειραματική θερμοκρασία (308,15 K)

3.6 Προσοφητική ικανότητα

Κατά το πέρας της προσοφητικής διαδικασίας, μελετάται η ικανότητα προσρόφησης του κάθε δείγματος ως προς το περιεχόμενο σε αυτό μέταλλο. Η ποσότητα της ουσίας αυτής η οποία έχει προσοφηθεί ανά μονάδα μάζας του στερεού προσοφητικού μέσου, υπολογίζεται ως εξής:

$$q_s = (C_o - C_s) \cdot \frac{V}{m} \quad (3-15)$$

Όπου:

q_s = προσοφητική ικανότητα υλικού (mg/L)

C_o = η αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, (mmol/L)

C_s = η τελική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, (mmol/L)

V= ο όγκος του προσοφούμενου υγρού δείγματος (L)

m= η μάζα του στερεού προσοφητικού υλικού που προστέθηκε (mg)

3.7 Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων

Αρχικά, έχοντας ως δεδομένα την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα καθώς και την τελική, η οποία μετρήθηκε μέσω φασματοσκοπίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, υπολογίστηκε ο δείκτης απομάκρυνσης του κάθε μετάλλου. Ο δείκτης αυτός ισούται με τη διαφορά της αρχικής με αυτή της τελικής συγκέντρωσης, προς την αρχική συγκέντρωση επί εκατό. Η εξίσωση υπολογισμού του είναι η εξής:

$$R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100 \quad (3-16)$$

Όπου:

R=απομάκρυνση (%)

C_o= η αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, (mmol/L)

C_e = η τελική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, (mmol/L)

Κεφάλαιο 4 : Αποτελέσματα

4.1 Χαρακτηρισμός υλικού

Οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το υλικό αλλά και την αιωρούμενη μικροβιακή μάζα (εμβόλιο) που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα εμφανίζονται στον Πίνακα 4.1. Πιο συγκεκριμένα, για το εμβόλιο θεωρείται χαμηλή η συγκέντρωση των στερεών TS και VS, αλλά και ο λόγος $VS/TS=0,71$ ενώ το pH χαρακτηρίζεται ως βασικό. Από την άλλη μεριά, το υπόστρωμα (CGW) έχει υψηλή περιεκτικότητα ολικών στερεών TS, όπως και πτητικών VS, και ένα σχετικά ουδέτερο pH. Ως τιμή του οργανικού φορτίου του υλικού, εκφράζεται η συγκέντρωση του θεωρητικά χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ThOD, η οποία ήταν 1120 mg O₂/g VS (Pellera και Gidarakos, 2016).

Πίνακας 4.1 – Χαρακτηριστικές παράμετροι εμβολίου και υποστρώματος (CGW).

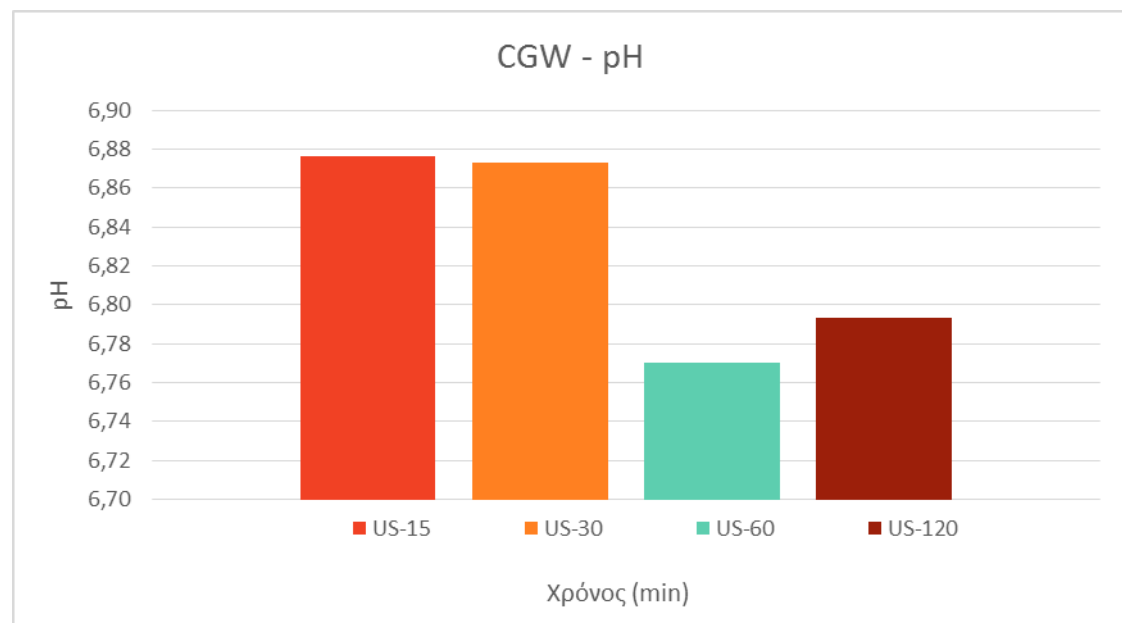
| Παράμετρος | Εμβόλιο | Υπόστρωμα (CGW) |
|-------------------------------|---------|-----------------|
| TS (%) | 2,09 | 70,60 |
| VS(%) | 1,48 | 52,90 |
| VS/TS | 0,71 | 0,75 |
| pH | 7,35 | 6,9 |
| ThOD (mg O ₂ /gVS) | - | 1120 |

4.2 Προεπεξεργασία με μέθοδο υπερήχων

4.2.1 Επίδραση προεπεξεργασίας σε pH και VS

4.2.1.1 pH

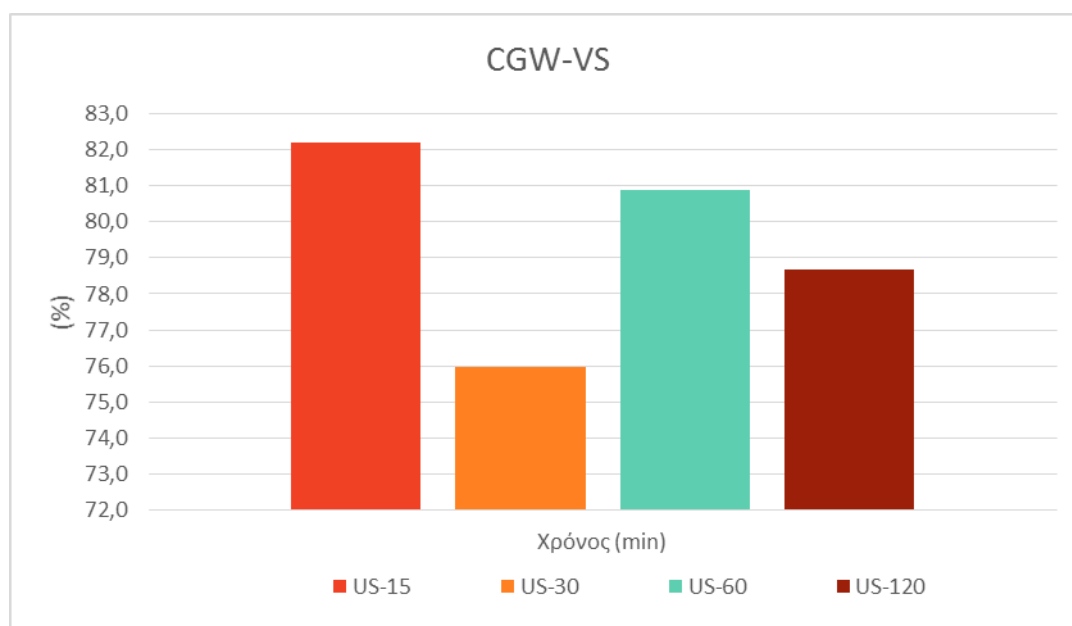
Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις των τιμών pH του υλικού κατά την διάρκεια τις προεπεξεργασίας με υπερήχους. Αρχικά οι τιμές των δειγμάτων US-15 και US-30 θεωρούνται όμοιες. Μία μικρή πτώση του pH, περίπου 0,1 μονάδων, η οποία παρατηρείται στα δείγματα US-60 και US-120. Πιθανώς αυτή η όξυνση στο pH να βασίστηκε στην απελευθέρωση οξέων που προέκυψαν κατά την υδρόλυση του δείγματος. Ειδικότερα, μία τέτοια δράση προκαλείται από την παρουσία των οξέων μεταξύ των προϊόντων των ημικυτταρινών, την αποδόμηση της λιγνίνης (όπως το βανιλλικό, το υδροξυβενζοϊκό, το κουμαρικό, το συριγγικό και το φερουλικό οξύ) και τις αυξημένες συγκεντρώσεις των πτητικών λιπαρών οξέων στα προϊόντα της υδρόλυσης (Zieminski et al., 2014).



Σχήμα 4.1 – Χρονική διακύμανση των τιμών του pH του αποβλήτου εκκοκκιστηρίου βάμβακος (CGW)

4.2.1.2 Πτητικά Στερεά VS

Βασικός παράγοντας για την επίτευξη της αποτελεσματικής λειτουργίας της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί το οργανικό φορτίο του στερεού υποστρώματος το οποίο εισάγεται στον χωνευτήρα. Εφόσον το φορτίο αυτό είναι αρκετά χαμηλό, υφίσταται η δυνατότητα εμφάνισης ανασταλτικών αντιδράσεων, καθώς οι μικροοργανισμοί θα παρουσιάζουν μικρή μεταβολική δραστηριότητα και συνεπώς χαμηλές ποσότητες παραγωγής μεθανίου. Στην περίπτωση όπου το φορτίο είναι αρκετά υψηλό, η παραγωγή του μεθανίου είναι πιο αξιόπιστη, με κύριο ανασταλτικό παράγοντα όμως τον πιθανό σχηματισμό ενδιάμεσων πτητικών λιπαρών οξέων (VFA), τα οποία και αναστέλλουν την παραγωγή του (Raposo et al., 2012). Το ποσοστό στερεών που περιέχονται σε κάθε δείγμα απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2, σε σχέση με τον χρόνο που έχει εκτεθεί στους υπερήχους. Παρατηρείται μια μικρή ανομοιομορφία στην περιεκτικότητα των δειγμάτων σε πτητικά στερεά, με ποσοστά μεταξύ 76 και 82 %. Αυτό όμως δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της διεργασίας, όπως προκύπτει εξάλλου και από τα αποτελέσματα των υπολοίπων παραμέτρων (pH, ολικές φαινόλες, sCOD).



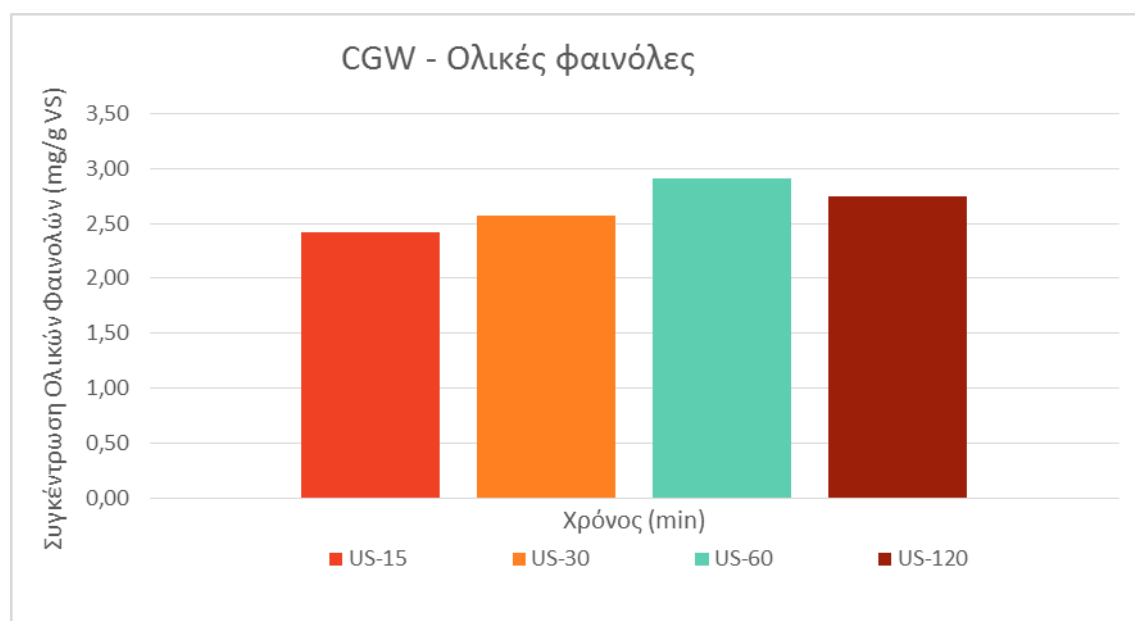
Σχήμα 4.2 – Πτητικά στερεά αποβλήτων εκκοκκιστηρίου βάμβακος (CGW) για διαφορετικό χρόνο έκθεσης σε υπερήχους

4.2.2 Επίδραση προεπεξεργασίας στην διαλυτοποίηση των υλικών

4.2.2.1 Ολικές Φαινόλες

Αρχικά παρατηρείται μία ομοιόμορφη χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων για τα τρία πρώτα δείγματα. Η ελάχιστη μείωση η οποία παρατηρείται στο τέταρτο δείγμα (US-120) πιθανώς οφείλεται στην ταχεία αύξηση της τοπικής θερμοκρασίας του δείγματος, με συνέπεια την γρηγορότερη διάσπαση των φυσαλίδων, λόγω των επιδράσεων σπηλαιώσης (Gogate et al., 2008). Γενικά, οι συγκεντρώσεις αυτές δεν θεωρούνται αυξημένες, κάτι που υποδεικνύει πως η σύσταση του υλικού δεν θα έχει ανασταλτική δράση στην παραγωγή του μεθανίου και οι μικροοργανισμοί θα δρουν ικανοποιητικά κατά την αναερόβια χώνευση. Κάποια αυξημένη συγκέντρωση ολικών φαινολών, όπως στο δείγμα US-60, θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από την συσσώρευση των οργανικών οξέων μακράς αλυσίδας στα φιαλίδια καθώς και η θερμική διαλυτοποίηση διάφορων ενώσεων, όπως οι πολυφαινόλες, οι μελανοϊδίνες και οι ταννίνες, οι οποίες θεωρείται ότι έχουν συνεργική συμπεριφορά ως αναστολείς της αναερόβιας χώνευσης (Paul and Liu, 2012). Βέβαια, οι προαναφερθείσες ενώσεις είναι βιοαποδομήσιμες και μπορούν να αποδομηθούν αναερόβια όταν το σύστημα τροφοδοτείται σωστά και η συγκέντρωση των τοξικών ουσιών διατηρείται κάτω από το όριο αναστολής (Gianico et al., 2013).

Τα αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από το Σχήμα 4.3 , παρουσιάζουν πως η αύξηση της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών του υγρού κλάσματος του προεπεξεργασμένου αποβλήτου, είναι ανάλογη με τον χρόνο έκθεσης του δείγματος στους υπερήχους. Ειδικότερα, η μέγιστη συγκέντρωση των ολικών φαινολών του αποβλήτου παρουσιάζεται στο δείγμα US-60, με 2,91 mg/gVS.



Σχήμα 4.3 – Χρονική διακύμανση ολικών φαινολών αποβλήτων εκκοκκιστηρίου βάμβακος (CGW) με βάση την προεπεξεργασία

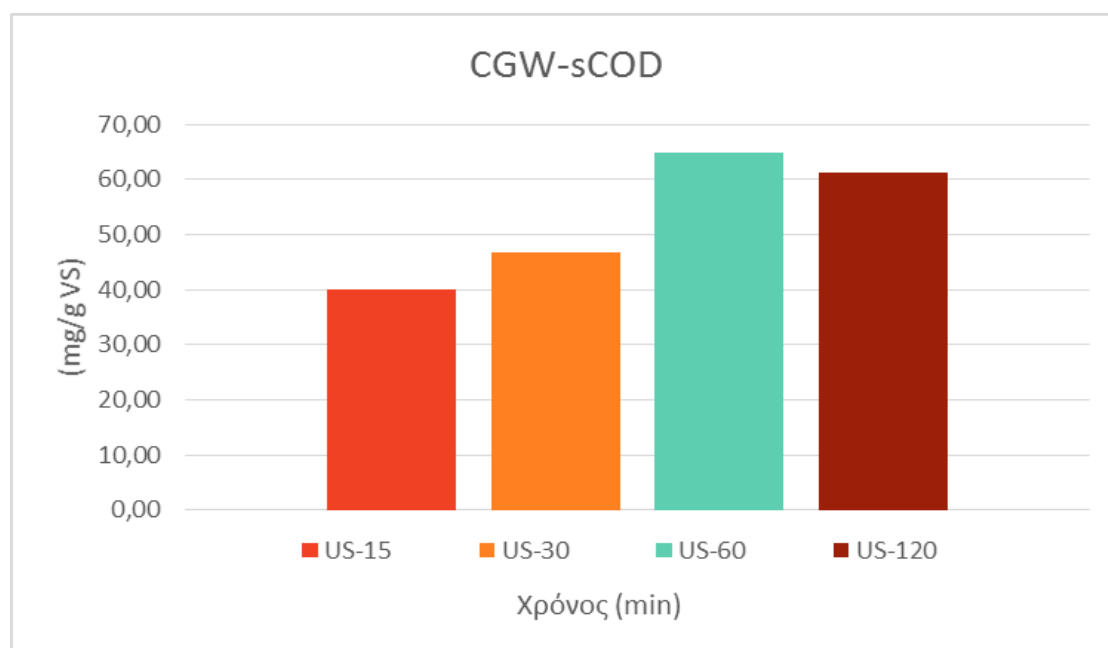
4.2.2.2 Διαλυτό sCOD

Η χρήση των υπερήχων για την αποτελεσματικότερη διαλυτοποίηση του υλικού θεωρείται από τις αποτελεσματικές μεθόδους προεπεξεργασίας για την αύξηση της διαλυτότητας της οργανικής ύλης. Στόχος της δράσης αυτής είναι να διαχωριστεί το υγρό οργανικό υλικό από το στερεό οργανικό υλικό και να διασπάσει την κυτταρική δομή των υπόλοιπων στερεών σωματιδίων (Cesaro, A. et.al., 2013).

Στο Σχήμα 4.4, απεικονίζονται τα αποτελέσματα του διαλυτού sCOD σε μονάδες mg O₂/gVS. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τεσσάρων διαφορετικών χρόνων έκθεσης του δείγματος στους υπερήχους.

Παρατηρείται πως οι τιμές κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα, όμως υπάρχει μία ομοιόμορφη αύξηση των τιμών του διαλυτού sCOD, συναρτήσει του χρόνου και αυτό οφείλεται στην έναρξη της υδρόλυσης των οργανικών ουσιών μέσω των υπερήχων (Oz et.al., 2015). Η προεπεξεργασία αυτή προκαλεί μια πιο γρήγορη διάσπαση των χημικών δεσμών στα κυτταρικά τοιχώματα και τις μεμβράνες, στην οποία και οφείλεται η διαλυτοποίηση των οργανικών ενώσεων. Κατά συνέπεια, επέρχεται απελευθέρωση του ενδοκυτταρικού οργανικού υλικού.

Η αύξηση των συγκεντρώσεων του διαλυτού COD είναι ανάλογη με τον χρόνο που εκτέθηκε το κάθε δείγμα στους υπερήχους. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται μια μικρή ελάττωση της συγκέντρωσης στο δείγμα US-120.



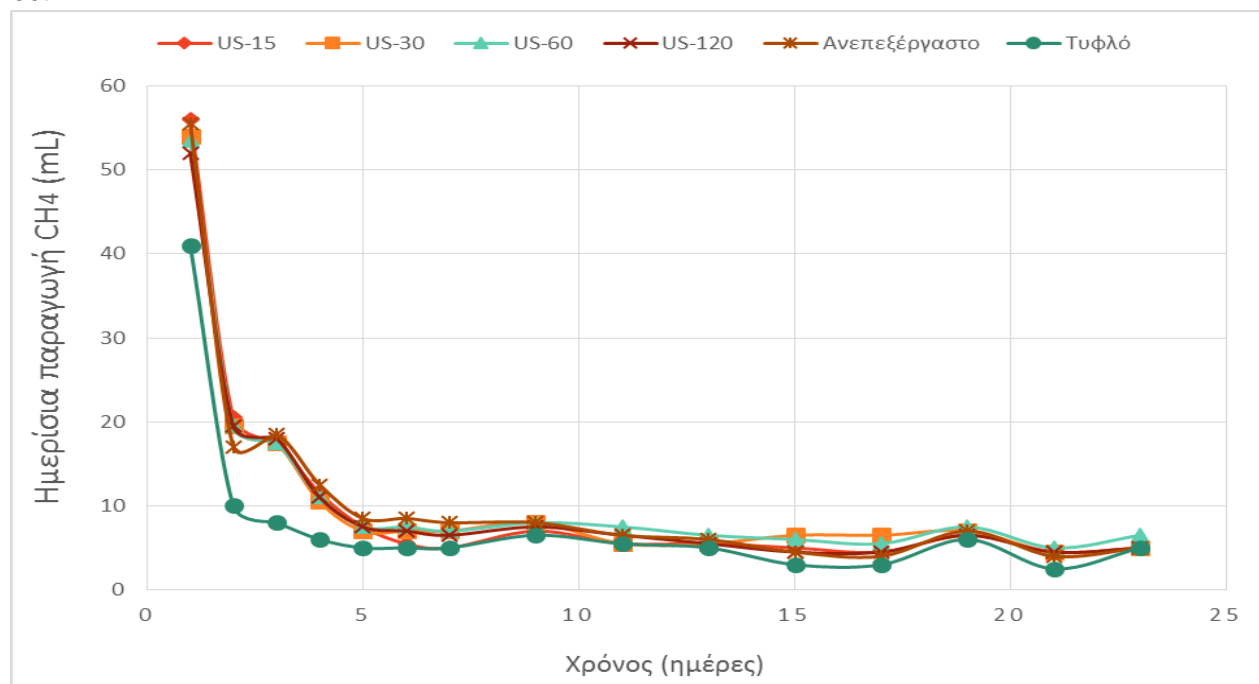
Σχήμα 4.4 – Χρονική διακύμανση διαλυτού COD αποβλήτων εκκοκκιστηρίου βάμβακος (CGW)

4.3 Επίδραση προεπεξεργασίας στην παραγωγή μεθανίου

4.3.1 Παραγωγή μεθανίου

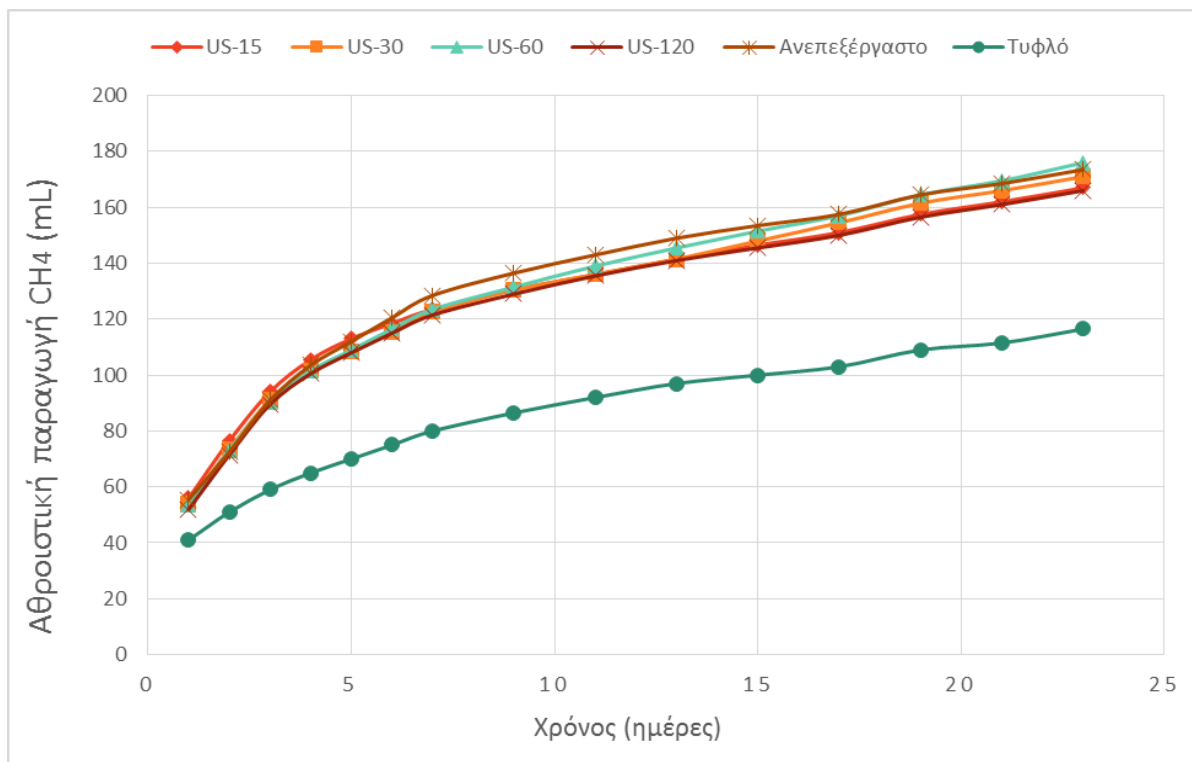
Στην συγκεκριμένη έρευνα, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP) σε δείγματα που προέκυψαν μετά από προεπεξεργασία με έκθεση του αποβλήτου εκκοκκιστηρίου βάμβακος σε υπερήχους, για τέσσερις διαφορετικούς χρόνους έκθεσης σε υπερήχους (15, 30, 60 και 120 min). Ο υπολογισμός του δυναμικού παραγωγής μεθανίου του προεπεξεργασμένου υποστρώματος χαρακτηρίζει τον συνολικό όγκο του παραγόμενου μεθανίου κατά την διάρκεια χώνευσης ανά γραμμάριο πτητικών στερεών υποστρώματος (mL/gVS).

Στο Σχήμα 4.5, αποτυπώνεται η ημερήσια παραγωγή μεθανίου για το απόβλητο εκκοκκιστηρίου βάμβακος (CGW) για τέσσερις διαφορετικούς χρόνους έκθεσης στους υπερήχους. Με βάση στο Σχήμα 4.5, παρατηρείται υψηλή ημερήσια παραγωγή μεθανίου κατά τις πρώτες ημέρες της αναερόβιας χώνευσης, έχοντας και την μέγιστη απόδοση για όλα τα δείγματα. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην διαθεσιμότητα της εύκολα βιοαποδομήσιμης οργανικής ύλης των υποστρωμάτων, στην παρουσία υψηλού περιεχομένου μεθανιογενών βακτηρίων και στην ταχεία ανάπτυξή τους (Aragaw et al., 2013). Κατά τις επόμενες ημέρες μετρήσεων παρατηρείται σημαντική πτώση της ημερήσιας παραγωγής, κάτι που εξηγείται από την αρχική ταχεία βιοδιάσπαση του οργανικού υλικού. Σύμφωνα με τις μετρήσεις των δοκιμών, για τις επόμενες ημέρες οι μέγιστες τιμές κυμαίνονται από 18,5 έως 20,5 mLCH₄. Έπειτα από το πέρας των πρώτων πέντε ημερών παρατηρείται πως το δείγμα US-60 έχει την ελάχιστη υψηλότερη σταθερή απόδοση παραγωγής μεθανίου. Τα υπόλοιπα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοια σταθερή απόδοση παραγωγής μεθανίου με εκείνη του US-60.



Σχήμα 4.5 – Χρονική διακύμανση της ημερήσιας παραγωγής μεθανίου

Στο Σχήμα 4.6, απεικονίζεται η αθροιστική απόδοση μεθανίου και στον Πίνακα 4.2, συνοψίζονται οι συνολικές αποδόσεις παραγωγής μεθανίου για τα εξεταζόμενα δείγματα έπειτα από το πέρας των 23 ημερών της διεργασίας της χώνευσης. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν πως η μέγιστη συνολική παραγωγή μεθανίου παρατηρήθηκε στο δείγμα US-60. Ειδικότερα, η μέγιστη συνολική απόδοση για τα CGW ήταν 142,5 mLCH_{4,STP}/g VS, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.2. Από τα προηγούμενα δύο γραφήματα προκύπτει το συμπέρασμα πως η παραγωγή μεθανίου μειώθηκε αισθητά κατά την 15^η ημέρα της αναερόβιας χώνευσης για σχεδόν όλες τις δοκιμές.



Σχήμα 4.6 – Χρονική διακύμανση αθροιστικής παραγωγής μεθανίου

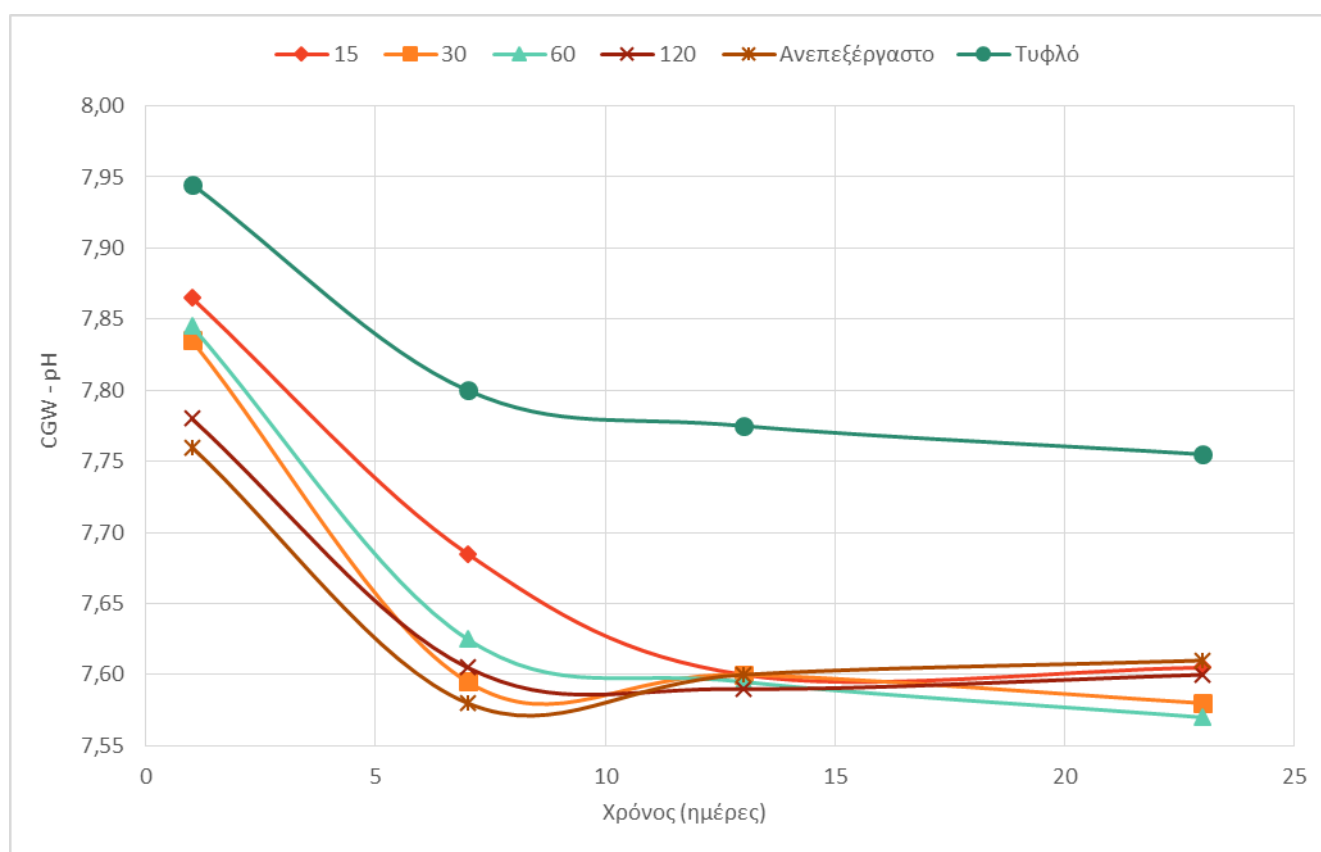
Με βάση το σχήμα 4.6 αλλά και τον πίνακα 4.2, παρουσιάζεται πως το δείγμα που υπέστη προεπεξεργασία με υπέρηχους για μία ώρα (US-60) είχε την υψηλότερη συνολική παραγωγή μεθανίου 142,5 mLCH_{4,STP}/gVS, ενώ με μικρή διαφορά ακολούθησε το ανεπεξέργαστο δείγμα, με μέγιστη συνολική απόδοση 136,5 mLCH_{4,STP}/gVS. Τα υπόλοιπα δείγματα είχαν και αυτά κοντινές αποδόσεις μεθανίου, με ελάχιστα μειωμένες τιμές. Συνολικά, οι αποδόσεις παραγωγής μεθανίου στο συγκεκριμένο πείραμα μπορούν να θεωρηθούν χαμηλές συγκριτικά με τις αντίστοιχες άλλων ερευνών, όπου ανέρχονται μέχρι 475 mL/gVS (Oz et.al., 2015; Bayr et.al., 2013), και αυτό ίσως οφείλεται σε κάποια ανισορροπία της σύνθεσης των θρεπτικών συστατικών και των μικροοργανισμών των δειγμάτων.

Πίνακας 4.2 – Συνολική ειδική απόδοση μεθανίου ($mL CH_{4,STP}/g VS$) για το απόβλητο εκκοκκιστηρίου βάμβακος (CGW)

| Ειδική απόδοση μεθανίου (SMY) | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|--------|---------------|
| Υπόστρωμα | US-15 | US-30 | US-60 | US-120 | Ανεπεξέργαστο |
| CGW | 121,1 | 130,5 | 142,5 | 118,5 | 136,5 |

4.3.2 pH

Το pH κατέχει κύριο ρόλο στην αναερόβια βιοδιάσπαση αφού επηρεάζει τη δραστηριότητα των υδρολυτικών ενζύμων και τους μικροοργανισμούς, οι οποίοι είναι ενεργοί σε στενό εύρος pH. Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης λαμβάνει χώρα σε pH εύρους 6,0 – 8,3. Οι περισσότεροι μεθανιογενείς μικροοργανισμοί έχουν ένα βέλτιστο εύρος pH μεταξύ 6,7 και 8, ενώ τα οξεογενή βακτήρια έχουν συχνά χαμηλότερο βέλτιστο εύρος pH. Εφόσον το pH των αποβλήτων που πρόκειται να εξεταστεί βρίσκεται εκτός του βέλτιστου πεδίου τιμών και δεν υπάρχει επαρκής ρυθμιστική ικανότητα, η αναερόβια διαδικασία αναστέλλεται. Αποτέλεσμα αυτού θα είναι η υποτίμηση του δυναμικού μεθανίου (Raposo et al., 2012).



Σχήμα 4.7 – Προφίλ του pH κατά την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης

Στο Σχήμα 4.7, αποτυπώνεται η διακύμανση του pH κατά την εξέλιξη της αναερόβιας χώνευσης του αποβλήτου CGW. Η ρυθμιστική ικανότητα των δειγμάτων ήταν σε ικανοποιητικά επίπεδα και αυτό υποδεικνύεται από το γεγονός ότι η ελάχιστη τιμή ήταν 7,57 ενώ η μέγιστη 7,95, κατά την διάρκεια της διεργασίας της χώνευσης. Οι τιμές αυτές κυμαίνονται μέσα στο βέλτιστο εύρος, ενώ κατά την 13^η ημέρα παρατηρείται μία σταθεροποίηση εντός των βέλτιστων αυτών συνθηκών. Έτσι, καθ' όλη τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, οι τιμές του pH δεν λειτούργησαν ανασταλτικά για τους μεθανιογενείς μικροοργανισμούς και την παραγωγή βιοαερίου.

4.3.3 Ολική αλκαλικότητα, πτητικά οξέα

Ως αλκαλικότητα του συστήματος χαρακτηρίζεται η ικανότητα του διαλύματος να αντιτάσσεται στις απότομες μεταβολές του pH, κατά την προσθήκη οξέων. Αντ' αυτού, το pH σταθεροποιείται στο βέλτιστο εύρος ώστε να δράσουν οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί. Αρχικά έχει τη μορφή διττανθρακικών, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με το διοξείδιο του άνθρακα που υπάρχει στην αέρια φάση (κατά την παραγωγή βιοαερίου).

Στο συγκεκριμένο πείραμα η αλκαλικότητα υπολογίστηκε στο τέλος της αναερόβιας χώνευσης. Ο Πίνακας 4.3 παρουσιάζει τις μετρήσεις της αλκαλικότητας για τους διαφορετικούς χρόνους προεπεξεργασίας του κάθε δείγματος. Οι τιμές αυτές κυμαίνονται από 2616,9 έως 3875,6 mg CaCO₃/L. Το εύρος των τιμών αυτών είναι αρκετά ικανοποιητικό για την διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Η επιθυμητή περιοχή για να επέλθει υψηλή ρυθμιστική ικανότητα εντός του αντιδραστήρα κυμαίνεται μεταξύ 2500-5000 mgCaCO₃/L, εντός της οποίας μια σημαντική αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων συνεπάγεται με μια ελάχιστη πτώση της τιμής του pH (Raposo et al., 2012).

Ως πτητικά οξέα χαρακτηρίζονται τα βραχείας αλυσίδας οργανικά οξέα τα οποία αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας διάσπασης των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και των λιπιδίων. Συνήθη πτητικά οξέα είναι το οξικό, το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ. Εάν το σύστημα υπερφορτωθεί με τα συγκεκριμένα οξέα μπορεί να ανασταλεί η δράση της αναερόβιας χώνευσης, αφού θα έχει υπερβεί η ρυθμιστική ικανότητα του χωνευτήρα. Η μείωση του pH θα έχει ως αποτέλεσμα την αναστολή της δράσης των μικροοργανισμών και συνεπώς την ελάττωση της παραγωγής βιοαερίου, το οποίο περιέχει περισσότερο CO₂ από ότι μεθάνιο. Έτσι, είναι απαραίτητο να υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ των διαφορετικών πληθυσμών στον χωνευτήρα (Franke-Whittle et al., 2014).

Ο δείκτης πτητικών οξέων προς ολική αλκαλικότητα είναι σημαντικός για τον έλεγχο της ομαλής λειτουργίας ενός χωνευτήρα αλλά και γιατί παρέχει σημαντικές πληροφορίες για πιθανά προβλήματα όπου το pH δεν μπορεί να υποδείξει. Έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (Paula et al., 2004) ότι ο λόγος πτητικών οξέων προς την ολική αλκαλικότητα είναι εκείνος που αποτελεί το βασικό παράγοντα σταθερότητας κάθε αναερόβιου συστήματος και εκφράζει την ρυθμιστική ικανότητα του αντιδραστήρα. Όσο μικρότερος ο λόγος αυτός, τόσο πιο αποτελεσματικό το ισοζύγιο των οξεογενών και μεθανιογενών βακτηρίων. Στην πράξη, όπως αναφέρεται

στη βιβλιογραφία (Gou et al., 2014), ο λόγος αυτός πρέπει να διατηρείται κάτω από 0,4 ώστε να εξασφαλίζεται μια πολύ καλή λειτουργία του αντιδραστήρα.

Ο υπολογισμός του λόγου Πτητικά οξέα/Ολική αλκαλικότητα προέκυψε με ξεχωριστή μέτρηση των δύο παραμέτρων για όλα τα δείγματα που λήφθηκαν μετά το τέλος της αναερόβιας χώνευσης. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών για κάθε δείγμα έπειτα από την αναερόβια χώνευση, καθώς και οι τιμές του λόγου Πτητικά οξέα/Ολική αλκαλικότητα. Όπως παρατηρείται οι τιμές του κυμαίνονται από 0,043 έως 0,084, γεγονός που υποδεικνύει πως η λειτουργία του αναερόβιου χωνευτή κύλησε ομαλά.

Πίνακας 4.3-Τιμές Ολικής Αλκαλικότητας, Πτητικών Οξέων και λόγου Πτητικών Οξέων/Ολική Αλκαλικότητα για τα δείγματα του αποβλήτου μετά την αναερόβια χώνευση

| Ολική Αλκαλικότητα (mg CaCO₃/L) | | | | | | |
|---|--------------|--------------|--------------|---------------|----------------------|--------------|
| Δείγμα | US-15 | US-30 | US-60 | US-120 | Ανεπεξέργαστο | Τυφλό |
| | 2616,9 | 3445,0 | 2948,1 | 3660,3 | 3875,6 | 3345,6 |
| Πτητικά Οξέα (mg/L) | | | | | | |
| Δείγμα | US-15 | US-30 | US-60 | US-120 | Ανεπεξέργαστο | Τυφλό |
| | 218,8 | 171,9 | 125,0 | 296,9 | 187,5 | 187,5 |
| Πτητικά οξέα/Ολική αλκαλικότητα | | | | | | |
| Δείγμα | US-15 | US-30 | US-60 | US-120 | Ανεπεξέργαστο | Τυφλό |
| | 0,084 | 0,05 | 0,043 | 0,078 | 0,048 | 0,056 |

4.4 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακώματος

4.4.1 Προσροφητική ικανότητα

Έπειτα από την ολοκλήρωση της προσροφητικής διαδικασίας, παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.5 η προσροφόμενη ουσία ανά μονάδα μάζας, για κάθε δείγμα. Παρατηρείται πως η μέγιστη προσροφητικότητα για το νικέλιο (Ni) και το κάδμιο (Cd) συναντάται στο US-30, ενώ για τον χαλκό (Cu) και τον μόλυβδο (Pb) συναντάται στο Bio400. Γενικότερα, η μέση προσροφητική ικανότητα των δειγμάτων για το νικέλιο (Ni) κυμαίνεται γύρω στο 3,47 mg/g, για τον χαλκό (Cu) γύρω στο 8,81 mg/g, για το κάδμιο (Cd) κοντά στο 6,52 mg/g και για τον μόλυβδο (Pb) κοντά στο 36,08 mg/g. Βέλτιστο δείγμα χαρακτηρίστηκε το Bio400 καθώς η συνολική προσροφητική του ικανότητα των παραπάνω μετάλλων είναι 60,92 mg/g, ενώ του US-30 είναι 49,11 mg/g.

Πίνακας 4.5 : Αποτελέσματα προσρόφησης των διαφορετικών δειγμάτων του υλικού (CGW)

| Προσροφητική ικανότητα (mg/g) | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|--------------|-------|--------|--------------|--------|---------------|
| Στοιχείο | US-15 | US-30 | US-60 | US-120 | Bio400 | Bio600 | Ανεπεξέργαστο |
| Ni | 4,17 | 4,28 | 2,62 | 3,87 | 3,26 | 2,59 | 3,50 |
| Cu | 9,52 | 7,59 | 8,96 | 9,33 | 11,21 | 5,63 | 9,46 |
| Cd | 7,09 | 10,40 | 5,25 | 6,94 | 6,35 | 3,10 | 6,53 |
| Pb | 38,36 | 26,84 | 38,05 | 38,25 | 40,10 | 32,63 | 38,34 |

4.4.2 Απομάκρυνση

Ο δείκτης της απομάκρυνσης του κάθε μετάλλου παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.6 για κάθε δείγμα. Πιο συγκεκριμένα η μέγιστη απομάκρυνση για το νικέλιο (Ni) και το κάδμιο (Cd) παρατηρείται ξανά στο δείγμα US-30, ενώ για τον χαλκό (Cu) και τον μόλυβδο (Pb) συναντάται στο Bio400. Η μέση απομάκρυνση των δειγμάτων για το νικέλιο (Ni) ισούται με 29,7%, για τον χαλκό (Cu) 72%, για το κάδμιο (Cd) 27,6% και για τον μόλυβδο (Pb) 91,5%. Συνεπώς, η απομάκρυνση του χαλκού (Cu) και του μολύβδου (Pb) θεωρούνται αρκετά αποτελεσματικές, καθώς τα ποσοστά τους είναι αρκετά υψηλότερα από εκείνα των δύο άλλων μετάλλων.

Πίνακας 4.6 : Αποτελέσματα απομάκρυνσης των μετάλλων από τα διαφορετικά δείγματα του υλικού (CGW)

| Απομάκρυνση (%) | | | | |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Στοιχείο | Ni | Cu | Cd | Pb |
| US-15 | 35,6 | 75,2 | 31,7 | 92,9 |
| US-30 | 36,7 | 77,4 | 35,6 | 94,4 |
| US-60 | 34,4 | 70,7 | 23,4 | 92,0 |
| US-120 | 33,2 | 73,9 | 31,1 | 93,0 |
| Bio400 | 27,8 | 88,4 | 28,3 | 96,9 |
| Bio600 | 22,1 | 44,4 | 13,8 | 78,9 |
| Ανεπεξέργαστο | 29,8 | 74,4 | 29,1 | 92,6 |

4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων με αντίστοιχες μελέτες

4.5.1 Αναερόβια χώνευση με προεπεξεργασία υπερήχων

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτη αναφορικά με την παραγωγή βιοαερίου, μέσω της αναερόβιας χώνευσης προεπεξεργασμένων αποβλήτων εκκοκκιστηρίου, δεν είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Η τεχνική των υπερήχων, ως προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας που εξετάστηκε στον παρόν πείραμα, δεν φαίνεται να συνέβαλε αρκετά στην διαλυτοποίηση του υλικού, ώστε να αποδομηθεί ευκολότερα κατά την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης.

Στην προκείμενη μελέτη το καλύτερο αποτέλεσμα επιτεύχθηκε έπειτα από 60 min έκθεσης του αποβλήτου σε υπέρηχους, συχνότητας 37 kHz. Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή μεθανίου ενισχύθηκε κατά 4%, μετά την προεπεξεργασία του αποβλήτου. Παρόμοιες έρευνες, όπου εξέτασαν την μέθοδο των υπερήχων σε στερεά απόβλητα και την μετέπειτα αναερόβια χώνευση αυτών, παρουσίασαν ποικίλα αποτελέσματα. Οι Bayr et.al., 2013, μελέτησαν την συμπεριφορά και την απόδοση μεθανίου των αποβλήτων χαρτοποιίας, έπειτα από έκθεσή τους σε υπέρηχους συχνότητας 45 kHz για 30 min. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν πως η παραγωγή μεθανίου είχε μία μικρή αύξηση, της τάξεως του 6%, ενώ το sCOD παρουσίασε μια σταθερή συμπεριφορά, χωρίς ιδιαίτερες διακυμάνσεις. Αντίθετα, οι μελέτες των Oz et.al., 2015 και Boni et.al., 2016, που εξέτασαν απόβλητα ελαιοτριβείου και χωνεμένα οργανικά απόβλητα αντίστοιχα, παρουσίασαν πιο ελπιδοφόρα αποτελέσματα. Στην πρώτη έρευνα επιτεύχθηκε 20% αύξηση του παραγόμενου μεθανίου, ενώ στην δεύτερη 25%. Και στις δυο περιπτώσεις η συχνότητα των υπερήχων κυμάνθηκε στα 20 kHz και η επίδρασή τους ήταν ορατή και στα αποτελέσματα του sCOD, το οποίο υπέστη μείωση της τάξεως περίπου του 20%.

Αξίζει να σημειωθεί πως σε όλες τις πρόσφατες μελέτες η προεπεξεργασία αποβλήτων με υπέρηχους έδειξε να συνεισφέρει στην αύξηση της απόδοσης μεθανίου. Σε κάποιες περιπτώσεις η αύξηση αυτή ήταν σημαντική, ενώ σε άλλες περιπτώσεις, όπως και στην παρούσα μελέτη, οι συνθήκες των διεργασιών πιθανόν να χρειάζονται κάποιες τροποποιήσεις, ώστε να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Για παράδειγμα, η συχνότητα έκθεσης των αποβλήτων σε υπέρηχους θα πρέπει να συνάδει με την συγκέντρωση στερεών των υλικών, καθώς τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων είναι από τις πιο σημαντικές παραμέτρους για την σωστή εφαρμογή της τεχνολογίας των υπερήχων.

Τέλος, αναφορικά με την εφαρμογή της προεπεξεργασίας της βιομάζας έναντι της απευθείας χώνευσης αυτής, τα αποτελέσματα δείχνουν πως η προεπεξεργασία πλεονεκτεί και παράγει μεγαλύτερες ποσότητες μεθανίου. Σε μελέτη αναερόβιας χώνευσης αποβλήτων εκκοκκιστηρίου, το δυναμικό παραγωγής μεθανίου φτάνει τα 78 mL CH_{4,STP}/g VS (Hamawand et.al., 2016), σε αντίθεση με την παραγωγή 142,5 mL CH_{4,STP}/g VS που προέκυψε από την παρούσα έρευνα. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως η τεχνολογία των υπερήχων αποτελεί μια αποτελεσματική προεπεξεργασία της βιομάζας, που συμβάλει στην ευκολότερη και ταχύτερη αποδόμησή της, όμως προϋποθέτει συνετή χρήση ανάλογα με το υπό εξέταση απόβλητο.

4.5.2 Προσροφητική ικανότητα βιοεξανθρακώματος

Η χρήση διαφόρων υλικών για την προσρόφηση δυνητικά τοξικών μετάλλων έχει μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια. Η παρούσα μελέτη αποτελεί μια δοκιμή της εφαρμογής πυρολυμένων και προεπεξεργασμένων με υπερήχους αποβλήτων εκκοκκιστηρίου ως προσροφητές τεσσάρων μετάλλων (Pb, Cu, Cd και Ni).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν αρκετά ενθαρρυντικά για τα περισσότερα δυνητικά τοξικά μέταλλα, ενώ το πυρολυμένο στους 400 °C δείγμα απέδωσε τις καλύτερες συνολικά απομακρύνσεις. Πιο συγκεκριμένα, τα ποσοστά απομάκρυνσης του εν λόγω δείγματος ήταν 96.9% για τον μόλυβδο (Pb), 88.4% για τον χαλκό (Cu), 28.3% για το κάδμιο (Cd) και 27.8% για το νικέλιο (Ni). Παρόμοια αποτελέσματα εμφάνισε και η μελέτη των Park et.al., 2016, όπου εξετάστηκε η χρήση biochar, από πυρολυμένο στους 700 °C άχυρο, για την απομάκρυνση πέντε τοξικών μετάλλων. Τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν 87% Pb, 72% Cu, 33% Cr, 21% Zn και 6% Cd. Όπως είναι φανερό οι ανταγωνιστικές σχέσεις μεταξύ των μετάλλων παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση της προσρόφησης, ενώ ο μόλυβδος φαίνεται να επικρατεί στις περισσότερες περιπτώσεις. Αυτό αποδεικνύεται και από την παρούσα μελέτη, καθώς ο μόλυβδος είχε ποσοστά απομακρύνσεων άνω του 90% σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.

Επίσης, μερικές ακόμη αντίστοιχες έρευνες αποδεικνύουν πως η χρήση biochar αγροτικών αποβλήτων ως προσροφητές μετάλλων είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος. Για παράδειγμα, οι Cheng et.al., 2016 παρατήρησαν απομάκρυνση 95% του καδμίου (Cd), με χρήση biochar από φλοιούς φιστικιών. Χρησιμοποιώντας το ίδιο υλικό, οι Komnitsas et.al., 2015, απέδειξαν πως ο μόλυβδος και ο χαλκός μπορούν να επιτευχθεί σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση τους (~ 100%). Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Bogusz et.al., 2015, οι οποίοι με την χρήση πυρολυμένου άχυρου κατάφεραν να απομακρύνουν ιόντα χαλκού, καδμίου και ψευδαργύρου από υδατικό διάλυμα σε ποσοστό κοντά στο 100%.

Σε γενικές γραμμές, οι περισσότερες μελέτες είχαν τα επιθυμητά αποτελέσματα, έχοντας όμως υπόψιν και την βέλτιστη εφαρμογή των συνθηκών της διεργασίας. Για παράδειγμα, το pH αποτελεί μια βασική παράμετρο για την ομαλή διεξαγωγή της προσρόφησης, ενώ έχει παρατηρηθεί πως η αρχική συγκέντρωση των ρύπων αλλά και ο χρόνος επαφής παίζει σημαντικό ρόλο στην τελική απομάκρυνση (Pellera et.al., 2012).

Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα και προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Τα υπολείμματα εκκοκκιστηρίων βάμβακος ανήκουν στην κατηγορία αποβλήτων με δυνατότητα χρήσης ως εναλλακτική πηγή ενέργειας, αλλά και ως υλικό εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υδάτων. Παρουσιάζουν υψηλό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον και η εκτενής μελέτη τους έχει ελκύσει πολλούς ερευνητές τα τελευταία χρόνια.

Η διεργασία των υπερήχων, που χρησιμοποιήθηκε στην προκειμένη μελέτη ως προεπεξεργασία των υπολειμμάτων, αποτελεί μια μέθοδο με στόχο την διάλυση της ισχυρής δομής της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, ώστε να καταστεί ευκολότερη η μετέπειτα επεξεργασία της. Στη συνέχεια, η αναερόβια χώνευση των προεπεξεργασμένων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της απόδοσης βιοαερίου στην κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως οι συνθήκες της χώνευσης ήταν κατάλληλες για την ομαλή διεξαγωγή της διεργασίας, χωρίς την εμφάνιση διαφόρων ανασταλτικών παραγόντων, ενώ η προεπεξεργασία με υπερήχους για διάστημα μιας ώρα (US-60) απέδωσε τις βέλτιστες τιμές των μετρούμενων παραμέτρων (sCOD, Ολικές Φαινόλες, Βιοαέριο).

Γενικότερα, η διαφορά της απόδοσης των επεξεργασμένων και μη δειγμάτων δεν διέφερε σε μεγάλο βαθμό. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η συχνότητα υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε ήταν χαμηλή, δεδομένου της υψηλής περιεκτικότητας ολικών στερεών του υλικού. Σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία, η συχνότητα των υπερήχων χρειάζεται να συμβαδίζει με την συγκέντρωση των ολικών στερεών. Επίσης, ο χρόνος έκθεσης ενδέχεται να έδρασε ανασταλτικά στην τελική διαλυτοποίηση της βιομάζας, ενώ κάποιες αντιδράσεις των μικροοργανισμών της ιλύος με τα στοιχεία που περιείχε το απόβλητο. Μια ακόμη παράμετρος που επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης είναι το sCOD, στο οποίο παρατηρήθηκε σημαντική πτώση έπειτα την επεξεργασία των υπερήχων. Η διακύμανση του sCOD υποδεικνύει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου στην διαλυτοποίηση του υλικού, καθώς όσο μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται στην τιμή του, τόσο καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

Όπως όλα τα αποτελέσματα δείχνουν, οι συνθήκες της διεργασίας των υπερήχων στην παρούσα μελέτη επιδέχονται κάποιες βελτιώσεις, ώστε να μπορέσουν να επιτευχθούν πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στα χαρακτηριστικά του αποβλήτου, καθώς αυτά έμμεσα καθορίζουν και τις παραμέτρους της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

Εν συνεχεία, τα επεξεργασμένα και μη δείγματα, αλλά και το βιοεξανθράκωμα, από την πυρόλυση των αποβλήτων, χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικά υλικά για να εξεταστεί η ικανότητά τους στην απομάκρυνση τοξικών μετάλλων. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως το επεξεργασμένο για 30 λεπτά δείγμα (US-30) εμφάνισε καλύτερες απομακρύνσεις του νικελίου (Ni) και του καδμίου (Cd), ενώ το βιοεξανθρακωμένο δείγμα των 400°C (Bio400) απομάκρυνε σε μεγαλύτερα ποσοστά τον χαλκό (Cu) και τον μόλυβδο (Pb). Γενικότερα, παρατηρήθηκε πως η απομάκρυνση του μόλυβδου ήταν καλύτερη σε όλα τα δείγματα, συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα, καθώς

υπερέβαινε το 90%, με εξαίρεση το βιοεξανθρακωμένο δείγμα των 600°C (Bio600). Ακολουθεί ο χαλκός, με ποσοστά μεγαλύτερα του 70% και εξαίρεση πάλι το Bio600, ενώ για το μόλυβδο και το κάδμιο τα ποσοστά κυμαίνονται από 13 έως 37%. Οι διαφορές στις απομακρύνσεις των μετάλλων είναι πιθανόν να οφείλονται και στις ανταγωνιστικές σχέσεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους, κατά την διεργασία της προσρόφησης.

Το συμπέρασμα που προκύπτει από την προκειμένη μελέτη είναι πως τα απόβλητα εκκοκκιστηρίων βάμβακος μπορούν να αποτελέσουν μια ικανοποιητική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαερίου, αλλά και έναν καλό προσροφητή για την εξυγίανση υδάτων ρυπασμένων με τοξικά μέταλλα. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι μια εναλλακτική και οικονομική πρώτη ύλη, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στο τομέα της ενέργειας αλλά και της απορρύπανσης.

5.2 Προτάσεις

Έπειτα από την ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης ακολουθούν προτάσεις για περεταίρω μελέτη και έρευνα των εξεταζόμενων αντικειμένων. Εκείνα που προτείνονται για μια πιο ολοκληρωμένη μελλοντική εργασία είναι τα εξής:

Για την αναερόβια χώνευση

- Να εκτιμηθεί η απόδοση μεθανίου με την μέθοδο προεπεξεργασίας των υπερήχων σε υψηλότερες συχνότητες (>20Hz) αλλά και σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους προεπεξεργασίας (χημική ή φυσικοχημική προεπεξεργασία), όπου θα επιτυγχάνεται πιθανώς μεγαλύτερη βιοαποδομησιμότητας του υλικού.
- Θα ήταν σκόπιμο να λαμβάνονται περισσότερες μετρήσεις, όπως ανάλυση των ινών των αποβλήτων (λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη κλπ.) αλλά και των υπόλοιπων συστατικών (υδατάνθρακες, λιπίδια, αμινοξέα, αδρανή κλπ.), αφού η σύσταση της τροφοδοσίας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη δομή της αναερόβιας χώνευσης.
- Σκόπιμη θα χαρακτηριζόταν μία πιθανή μίξη αρκετών διαφορετικών οργανικών αποβλήτων αλλά και η εξέταση προσθήκης θρεπτικών συστατικών κατά την διάρκεια των δοκιμών, με κύριο γνώμονα την διασφάλιση της ομαλής λειτουργίας της αναερόβιας διεργασίας.

Για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος

- Να πραγματοποιηθούν εκτενέστερες μελέτες παραγωγής βιοεξανθρακώματος, με χρήση πρώτης ύλης ένα μείγμα βιομαζών (εκκοκκιστήριο βάμβακος, οργανικό κλάσμα απορριμμάτων και λυματολάσπη). Αυτή η χρήση ενός μείγματος βιομαζών θα μπορούσε να οδηγήσει στην παραγωγή βιοεξανθρακώματος με ιδιότητες που να το καθιστούν αποτελεσματικό για χρήση σε ένα ευρύτερο φάσμα εφαρμογών.
- Χρήση βιοεξανθρακώματος σε ρυπασμένο έδαφος και εκτίμηση της ικανότητας δέσμευσης τοξικών μετάλλων. Τέτοιου είδους πειράματα θα

μπορούσαν να επιτευχθούν σε στήλες εδάφους, σε γλάστρες αλλά και στο ανοιχτό πεδίο.

Απαραίτητη προϋπόθεση όλων των προαναφερθέντων προτάσεων προτού υλοποιηθεί οποιαδήποτε μελέτη, είναι μια ολοκληρωμένη τεχνοοικονομική μελέτης της αναερόβιας διεργασίας αλλά και της παραγωγής βιοεξανθρακώματος συνολικά. Τα οικονομικά μεγέθη μπορούν να ανατρέψουν τα συμπεράσματα για το ποια μέθοδος είναι τελικά η πιο συμφέρουσα που μπορεί να εφαρμοστεί στην πράξη, δεδομένου ότι υφίσταται μεγάλη διαφορά μεταξύ εργαστηριακής και βιομηχανικής κλίμακας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΟΡΓΑΝΑ



Εικόνα Β.1 – Ζυγαριά ακριβείας HR 200



Εικόνα Β.2 – Μύλος άλεσης αποβλήτων



Εικόνα Β.3 – Θερμοαντιδραστήρας TR 42
(Merck)



Εικόνα Β.4 – Μαγνητικός αναδευτήρας
(MR Mei Standard)



Εικόνα Β.5 – Φορητή συσκευή μέτρησης pH Εικόνα Β.6 – Τράπεζα ανάδευσης 3015 (GFL)
και δυναμικού οξειδοαναγωγής PH25
(CRISON)



Εικόνα Β.7 – Φασματοφωτόμετρο UVmini 1240 (Shimadzu)



Εικόνα Β.8 – Φούρνος θέρμανσης και ξήρανσης (Jouan)



Εικόνα Β.9 – Κλίβανος (Nabertherm)

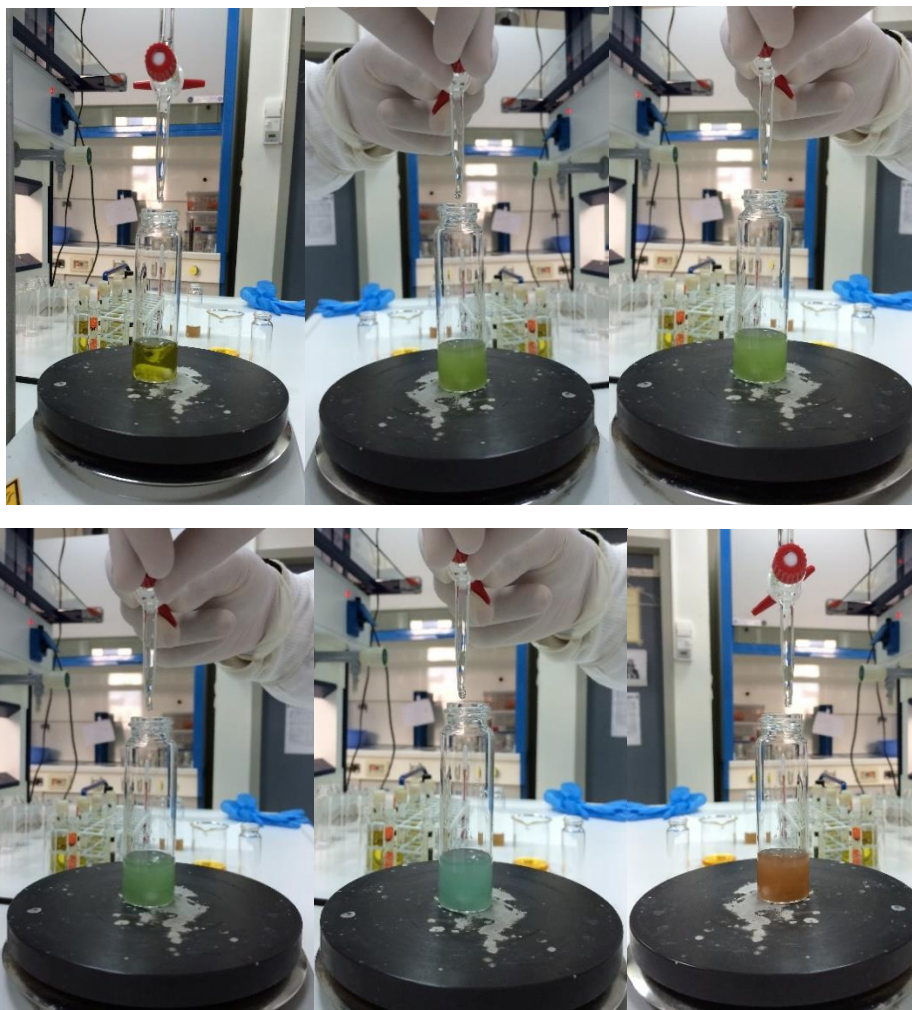


Β. 10 – Θάλαμος επώασης

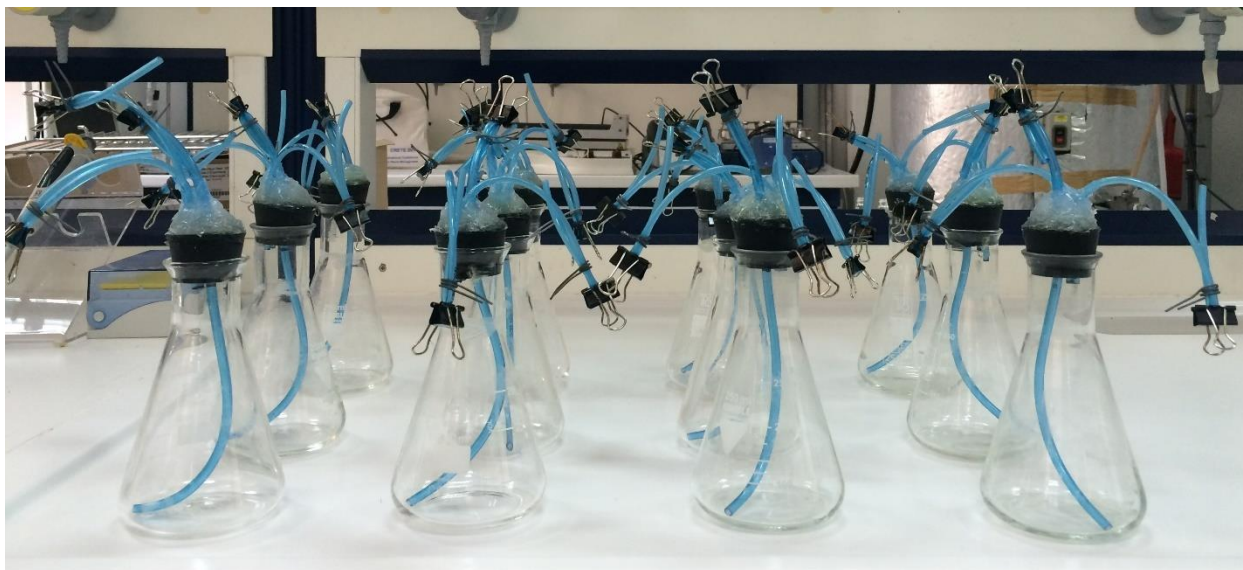


Εικόνα Β.11 – Υδατόλουτρο WB (Mettmert)

ΜΕΘΟΔΟΙ



Εικόνα Β.12 – Τιτλοδότηση υγρών δειγμάτων για τον υπολογισμό συγκέντρωσης sCOD



Εικόνα Β.13– Προετοιμασία φιαλών-αντιδραστήρων με σκοπό τις βιοχημικές δοκιμές για τη δυνατότητα παραγωγής μεθανίου (BMP)



Εικόνα Β.14 – Αναερόβια χώνευση των αντιδραστών εντός του επωαστήρα σε θερμοκρασία 35° C



Εικόνα Β.15 – Βύθιση αντιδραστών σε υδατόλουτρο και ογκομέτρηση μεθανίου με διάλυμα ΚΟΗ.



Εικόνα Β.16 – Πυρολυμένο δείγμα



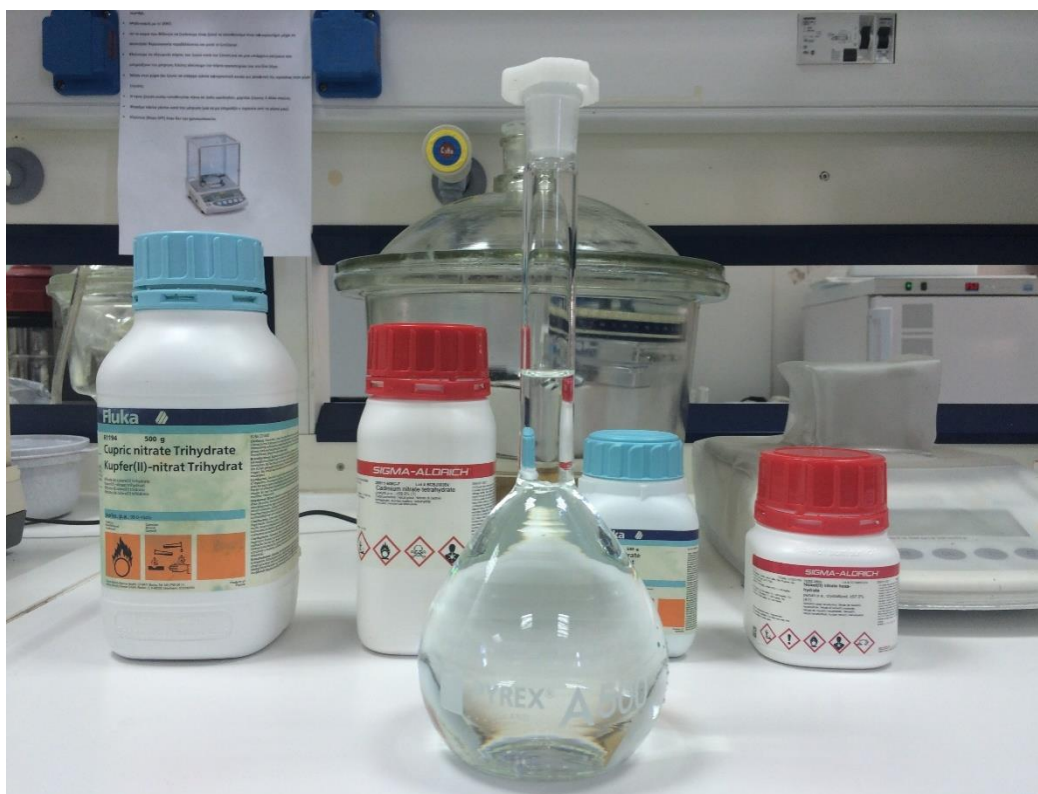
Εικόνα Β.17 – Απομάκρυνση της τέφρας μετά τον κλίβανο



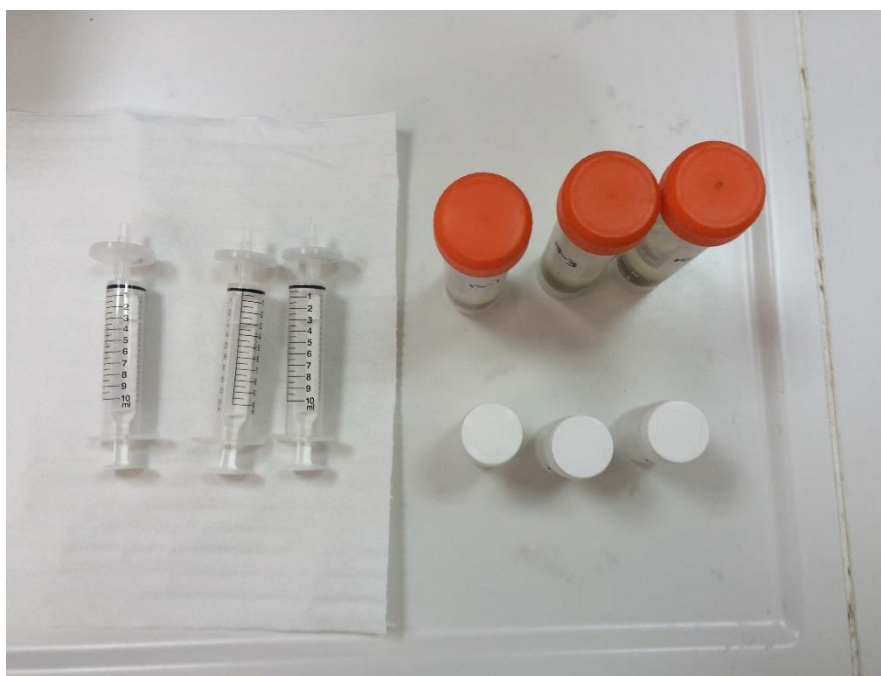
Εικόνα Β.18 – Ομογενοποίηση δείγματος



Εικόνα Β.19 – Δείγμα έτοιμο προς διήθηση
σε μικρούς κόκκους



Εικόνα Β.20 – Παρασκευή υδατικού διαλύματος βαρέων μετάλλων (Μόλυβδος, Νικέλιο, Χαλκός, Κάδμιο)



Εικόνα Β.21 – Διήθηση μέσω μικροφιλτρων όπου εξετάζεται η μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2013). Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72-78.
- Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim J.E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S.S., Ok Y.S., (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, *Chemosphere* 99, 19-33.
- Ahmad, M., Lee, S.S., Lim, J.E., Lee, S.-E., Cho, J.S., Moon, D.H., Hashimoto, Y., Ok, Y.S., (2014). Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. 95, 433-441.
- Angelidaki I. & Schmidt J.E., (2003), The anaerobic process, Chapter 3, *Anaerobic Microbiology, Environment & Resources DTU*.
- Angelidaki Irini, Ellegaard Lars, Birgitte Kioer, (2003). Applications of the Anaerobic Digestion Process. 82, 1-33.
- Appels L., Baeyens J., Degreve J., Dewil R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (6), 755-781.
- Aragaw Tamrat, Andargie Mebeaselassie and Gessesse Amare, (2013). Co-digestion of cattle manure with organic kitchen waste to increase biogas production using rumen fluids inoculums.
- Augustenborg, C.A., Hepp, S., Kammann, C., Hagan, D., Schmidt, O., Müller, C., (2012). Biochar and earthworm effects on soil nitrous oxide and carbon dioxide emissions. *Journal of Environmental Quality*. 41, 1203-1209.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.
- Bayr, S., Kaparaju, P., & Rintala, J. (2013). Screening pretreatment methods to enhance thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater treatment secondary sludge. *Chemical Engineering Journal*, 223, 479-486.
- Beesley L., Jimenez E.M., Gomez-Eyles J.L, Harris E., Robinson B., Sizmur T., (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soil, *Environmental Pollution* 159, 3269-3282.
- Beesley, L., Marmiroli, M., (2011). The immobilization and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution*. 159, 474-480.
- Bitton, G. (2005). *Wastewater Microbiology* , Third Edition. New York: John Wiley & Sons.

- Blanch, H. W. (2012). Bioprocessing for biofuels. *Current opinion in biotechnology*, 23(3), 390-395.
- Bogusz, A., Oleszczuk, P., & Dobrowolski, R. (2015). Application of laboratory prepared and commercially available biochars to adsorption of cadmium, copper and zinc ions from water. *Bioresource technology*, 196, 540-549.
- Bolan, N.S., Thangarajan, R., Seshadri, B., Jena, U., Das, K.C., Wang, H., Naidu, R., (2013). Landfills as a biorefinery to produce biomass and capture biogas. *Bioresource Technology*. 135, 578-587.
- C.J. Koroneos, A. Boura, N. Filipopoulos, A.A. Zabaniotou, (1999). Technical, Energy, Environmental and Financial Analysis of Alternative Methods and New Perspectives for Agricultural Wastes Exploitation in Greece, *Proceedings of the 2nd Scientific Conference of Chemical Engineering*, Thessaloniki.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C., (2014). Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Science of the Total Environment*. 470-471, 438-443.
- Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99 (10), 4044-4064.
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, C.D., Engelhard, M.H., (2006). Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*. 37, 1477-1488.
- Cheng, Q., Huang, Q., Khan, S., Liu, Y., Liao, Z., Li, G., & Ok, Y. S. (2016). Adsorption of Cd by peanut husks and peanut husk biochar from aqueous solutions. *Ecolog*
- Damartzis, D., Zabaniotou, A., (2011). Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 366-378.
- Etienne Paul, Yu Liu, John Wiley & Sons, (2012). *Biological Sludge Minimization and Biomaterials/Bioenergy Recovery Technologies*.
- Fernández-Cegrí, V., De La Rubia, M. A., Raposo, F., & Borja, R. (2012). Impact of ultrasonic pretreatment under different operational conditions on the mesophilic anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode. *Ultrasonics sonochemistry*, 19(5), 1003-1010.
- Franke-Whittle, I. H., Walter, A., Ebner, C., & Insam, H. (2014). Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities. *Waste management*, 34(11), 2080-2089.

- Gianico A., Braguglia C.M., Mescia D., Mininni G., (2013). Ultrasonic and thermal pretreatments to enhance the anaerobic bioconversion of olive husks. *Bioresource Technology*. 147, 623–626.
- Gerardi M. (2003). *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. Publication.
- Gogate PR, Pandit AB. Application of cavitational reactors for cell disruption for recovery of intracellular enzymes. *J Chem Technol Biotechnol* 2008;83:1083–1093.
- Gou, C., Yang, Z., Huang, J., Wang, H., Xu, H., & Wang, L. (2014). Effects of temperature and organic loading rate on the performance and microbial community of anaerobic co-digestion of waste activated sludge and food waste. *Chemosphere*, 105, 146-151.
- Hamawand, I., Sandell, G., Pittaway, P., Chakrabarty, S., Yusaf, T., Chen, G., ... & Hopf, J. (2016). Bioenergy from cotton industry wastes: A review and potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 435-448.
- Hori T, Haruta S., Ueno Y., Ishii M. and Igarashi Y. (2006). Dynamic transition of a methanogenic population in response to the concentration of volatile fatty acids in a thermophilic anaerobic digester, *Applied and Environmental Microbiology*, 72, 1623–1630.
- International BiocharInitiative (IBI), 2013. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. Version number 1.1. IBI-STD-01.1.
- International Energy Agency, (2007). Annual report 2006 – IEA Bioenergy.
- Jiang, J., Xu, R., Jiang, T., Li, Z., (2012). Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials*. 229-230, 145-150.
- Jules B. van Lier, Nidal Mahmoud and Grietje Zeeman (2008), *Anaerobic Wastewater Treatment*.
- Khan, S., Wang, N., Reid, B.J., Freddo, A., Cai, C., (2013). Reduced bioaccumulation of PAHs by *Lactucasativa* L. grown in contaminated soil amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar. *Environmental Pollution*. 175, 64-68.
- Komnitsas, K., Zaharaki, D., Pyliotis, I., Vamvuka, D., & Bartzas, G. (2015). Assessment of pistachio shell biochar quality and its potential for adsorption of heavy metals. *Waste and Biomass Valorization*, 6(5), 805-816.
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M., (2006). Biochar sequestration in terrestrial ecosystems: a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. 11, 395-419.

- Lehmann, J., Joseph, S., (2009). Biochar for environmental management: An introduction. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds), Biochar for environmental management: science and technology. Earthscan, London.
- Lesteur, V. Bellon-Maurel, C. Gonzalez, E. Latrille, J.M. Roger, G. Junqua, J.P. Steyer, Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: a review, *Process Biochem.* 45 (2010) 431–440.
- Li, Y., Park, S. Y., & Zhu, J. (2011). Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(1), 821-826.
- Liang, B., Farrington, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J., Petersen, J., Neves, E.G., (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America.* 70, 1719-1730.
- M. K. Hossain, V. Strezov, P. F. Nelson, (2009). Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85, p: 442–446.
- Metcalf and Eddy (2007). Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση, 4η έκδοση. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.
- Methods for the Monitoring of Alkalinity, Dissolved Hydrogen and the Microbial Community in Anaerobic Digestion, *Water Research*, 35, 2833-2840, (2001).
- Mohan D., Kumar H., Sarswat A., Alexander-Franco M., Pittman-Jir C.U., (2014), Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars, *Chemical Engineering Journal* 236, 513-528.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels.* 20, 848-889.
- Mu Y., Wang G. and. Yu H.Q (2006). Response surface methodological analysis on biohydrogen production by enriched anaerobic cultures. *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 905–913.
- Owen, W. F., Stuckey, D. C., Healy, J. B., Young, Jr. L. Y. and McCarty, P. L., (1979). Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity. *J. Wat.Res.* vol. 13, pp. 485-492.
- Oz, N. A., & Uzun, A. C. (2015). Ultrasound pretreatment for enhanced biogas production from olive mill wastewater. *Ultrasonics sonochemistry*, 22, 565-572.
- Ostrem, K. & Themelis, Nickolas J., (2004). “Greening waste: Anaerobic digestion for treating the organic fraction of municipal solid wastes.”

- Parascanu, M. M., Sandoval-Salas, F., Soreanu, G., Valverde, J. L., & Sanchez-Silva, L. (2017). Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 509-522.
- Park, J. H., Ok, Y. S., Kim, S. H., Cho, J. S., Heo, J. S., Delaune, R. D., & Seo, D. C. (2016). Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 142, 77-83.
- Paulo Paula L; Jiang Bo; Cysneiros Denise; StamsAlfons J M; LettingaGatze, (2004). Effect of cobalt on the anaerobic thermophilic conversion of methanol. *Biotechnology and bioengineering* 85(4), 434-41.
- Pellera, F. M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J. Y., & Gidarakos, E. (2012). Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management*, 96(1), 35-42.
- Pellera F.-M., Gidarakos E., (2016). Effect of substrate to inoculum ratio and inoculum type on the biochemical methane potential of solid agroindustrial waste.
- Ponsá S., Ferrer I., Vázquez F., Font X. (2008). Optimization of the hydrolytic-acidogenic anaerobic digestion stage (55 °C) of sewage sludge: Influence of pH and solid content.
- Raposo, F., De la Rubia, M. A., Borja, R., Alaiz, M., (2008). *Talanta*. Assessment of a modified and optimised method for determining chemical oxygen demand of solid substrates and solutions with high suspended solid content. 76, 448-453.
- Raposo F., De la Rubia M., Fernández-Cegri V., Borja R., (2012). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. 16, 861-877.
- Rehman, M. S. U., Kim, I., Chisti, Y., & Han, J. I. (2013). Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. *EEST Part A: Energ Sci Res*, 30(2), 1391-1410.
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F. (1994). *Chemistry for environmental engineering*. New York: McGraw-Hill (Vol. 643).
- Saxena, R.C., Adhikari, D.K., Goyal, H.B., (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 167-178.
- Slinkard K, Singleton VL (1977). Total phenol analyses: Automation and Comparison with Manual Methods. *Am. J. Enol. Vitic.* 28: 49-55
- Smyth B., O' Gallachoir B. P., Korres N. E. and Murphy J. D., (2010). Can we meet targets for biofuels and renewable energy in transport given the constraints

- imposed by policy in agriculture and energy? *Journal of Cleaner Production* 18, 1671-1685.
- Sohrab Haghighi Mood, Amir Hossein Golfeshan, Meisam Tabatabaei, Saeed Abbasalizadeh, Mehdi Ardjmand (2013). Comparison of different ionic liquids pretreatment for barley straw enzymatic saccharification.
- Spokas, K.A., Reicosky, D.C. (2009). Impact of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Annals of Environmental Science*. 3, 179-193.
- V. Skoulou, A. Zabaniotou. Potential application of wastes for energy and material recovery with environmental safety. Presented at the Biomass and Waste to Energy Symposium, 29 November – 1 December 2006, Venice, Italy
- Steiner, C., Glaser, B., Teixeira, W. G., Lehmann, J., Blum, W. E. H., Zech, W., (2008). Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian ferralsol amended with compost and charcoal. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 171, 893–899.
- Tommasi, T., & Sanfilippo, S. (2015). BioH₂& BioCH₄ Through Anaerobic Digestion.
- WHO, (2000). Air Quality Guidelines. WHO Regional Publications Second Edition, European Series, No. 91.
- Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehman, J., Joseph, S., (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*.1, 1-9.
- Wu-Haan Wei, (2008). Evaluation of Ultrasonic Pretreatment on Anaerobic Digestion of Biomass for Methane Production.
- Yachmenev, V., Condon, B., Klasson, T., Lambert, A., (2009). Acceleration of the enzymatic hydrolysis of corn stover and sugar cane bagasse celluloses by low intensity uniform ultrasound. *J. Biobased Mater. Bioenergy* 3, 25–31.
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., & Tan, T. (2014). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 383-392.
- Zheng Yi, Zhongli Pan, Ruihong Zhang, (2009). Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production.
- Ziemiński K, Romanowska I, Kowalska-Wentel M., Cyran M., (2014). Bioresource technology. Effects of hydrothermal pretreatment of sugar beet pulp for methane production. 166, 187-93.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αθουσάκη Ανδριανή, (2009). «Βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων σε εδάφη», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Αναστασιάδου Κωνσταντία, (2011). «Μελέτη προσρόφησης ιόντων μολύβδου και νικελίου από μη απομελανωμένη μηχανική χαρτόμαζα», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα.
- Σκουλού Β. & Ζαμπανιώτου Α. «Αεριοποίηση πυρηνόξυλου για παραγωγή ενέργειας». Παρουσίαση στο 8ο Εθνικό Συνέδριο ΗΜΕ, Θεσσαλονίκη, 29-31/3/2006.
- Βάμβουκα, Δ., (2009). Βιομάζα, βιοενέργεια & περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Μπουράς Γεώργιος, (2012). «Πυρόλυση λυματολάσπης και παραγωγή βιοεξανθρακώματος», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Γεωργίτης - Κουμουνδούρος Χαράλαμπος, (2006). «Επίδραση της κομποστοποίησης υπολειμμάτων εκκοκκισμού βαμβακιού σε καλλιέργεια σπανακιού, ρεπανιού και μαρουλιού σε διάφορες εποχές σποράς στο αγρόκτημα του Βελεστίνου».
- Γιδαράκος Ευάγγελος, (2008). Επιστημονικές Σημειώσεις, Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Σχεδιασμός Συστημάτων.
- Ζαμπανιώτου Α., (2006). Διερεύνηση της θερμοχημικής μετατροπής βιομάζας για παραγωγή βιοκαυσίμων. 8ο Συνέδριο για τις Ήπιες Μορφές Ενέργειας. Θεσσαλονίκη, Μάρτιος 2006.
- Ζάρκαδας Ιωάννης, (2012). Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων - Τμήμα βιολογικών εφαρμογών και τεχνολογιών. Διδακτορική διατριβή: Επεξεργασία Αγροτοβιομηχανικών Αποβλήτων με Αναερόβια Χώνευση στην περιοχή της Ηπείρου.
- Κοκκινάκη Αμαλία, (2005). «Κατανομή και κινητικότητα του χαλκού σε εδάφη θερμοκηπίων», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Λέκκας Θ., (2001). Περιβαλλοντική Μηχανική II: Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων, Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος.
- Μπατζιάς Φραγκίσκος, (2006). Πανεπιστήμιο Πειραιώς. Σημειώσεις, Σχεδιασμός Συστημάτων Προστασίας Περιβάλλοντος.

Ξεζάκης Γ. Κωνσταντίνος, (2012). Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Τμήμα Γεωπονικής Βιοτεχνολογίας-Εργαστήριο Γενικής και Γεωργικής Μικροβιολογίας. Μεταπτυχιακή Διατριβή: Μικροβιακή Ποικιλομορφία κατά την Κομποστοποίηση Υπολειμμάτων Εκκοκκισμού Βάμβακος.

Οικονομόπουλος Αλέξανδρος, (2005). «Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Περουλάκη Ελπίδα, (2007). «Μοντελοποίηση της κινητικότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Πελλέρα Φραντσέσκα-Μαρία, (2010). «Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα (biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων», Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

ΔΙΑΔΥΚΤΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

michas-levcot.com

agroenergy.gr

[http://books.google.gr/books?id=UONAkQ6w2qgC&pg=PA164&lpg=PA164&dq=su
biaco+pyrolysis+plant&source=bl&ots=bGRdCkzIks&sig=t13DNP7YRJrsR0sEtKyN
wcLWV77I&hl=el&sa=X&ei=z-JYT9r0D-
Pc4QT3ppy0Dw&ved=0CDgQ6AEwAg#v=onepage&q&f=true](http://books.google.gr/books?id=UONAkQ6w2qgC&pg=PA164&lpg=PA164&dq=su+biaco+pyrolysis+plant&source=bl&ots=bGRdCkzIks&sig=t13DNP7YRJrsR0sEtKyNwcLWV77I&hl=el&sa=X&ei=z-JYT9r0D-Pc4QT3ppy0Dw&ved=0CDgQ6AEwAg#v=onepage&q&f=true)

<http://www.eedsa.gr/>

http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%28II%29_nitrate

<http://oikopress.gr/index.php/2012-09-24-13-17-12/29-2012-10-12-11-20-47>

