



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

**«Αξιοποίηση στερεών υπολειμμάτων ζυθοποιίας στην παραγωγή
μεθανίου και βιοεξανθρακώματος»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μιχαήλ Πίτσιος

Εξεταστική επιτροπή:

Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής (επιβλέπων)

Δανάη Βενιέρη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Επίκουρος Καθηγητής

Χανιά, 2018

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την διπλωματική μου εργασία, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Ευάγγελο Γιδαράκο για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του, κατευθύνοντας και στηρίζοντας την κάθε μου προσπάθεια. Επίσης θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην κα. Φραντσέσκα Πελλέρα και στον κ. Ιωάννη Μουκαζή για την τεράστια συμπαράσταση και συμβολή τους σε όλα τα στάδια της προκειμένης μελέτης, αναπτύσσοντας παράλληλα μια άψογη συνεργασία. Ευχαριστώ ειλικρινά τους βοηθούς του Εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων. Θα ήθελα τέλος να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Δανάη Βενιέρη για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή μου, καθώς και για την πολύτιμη επιστημονική τους καθοδήγηση κατά την διάρκεια των προπτυχιακών μου σπουδών.

Σας ευχαριστώ όλους από καρδιάς!

Συντομογραφίες

Ag₂SO₄: Θεικός άργυρος

BMP: Βιοχημικό δυναμικό μεθανίου

BSG: Υπολείμματα βύνης

CaCO₃: Ανθρακικό ασβέστιο

CH₄: Μεθάνιο

CO₂: Διοξείδιο του άνθρακα

COD: Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

FAN: Ελεύθερο αμμωνιακό άζωτο

FAS: Θεικός αμμωνιακός σίδηρος

H₂O: Νερό

HHV: Ανώτερη θερμογόνος δύναμη

K₂Cr₂O₇: Διχρωμικό κάλιο

MB: Κυανό του μεθυλενίου

MO: Ηλιανθίνη

Na₂CO₃: Ανθρακικό νάτριο

NaOH: Υδροξείδιο του νατρίου

NH₄-N: Αμμωνιακό άζωτο

q_e: Προσροφητική ικανότητα

R: Ποσοστό απομάκρυνσης

sCOD: Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

SIR: Λόγος υποστρώματος προς εμβόλιο

SMY: Ειδική απόδοση μεθανίου

TA: Ολική αλκαλικότητα

TS: Ολικά στερεά

VA: Πτητικά οξέα

VS: Πτητικά στερεά

Περίληψη

Ένα σημαντικό πρόβλημα που απασχολεί ιδιαίτερα τις σύγχρονες κοινωνίες, είναι η παραγωγή και η διαχείριση στερεών αποβλήτων που προκύπτουν από τις αγροβιομηχανικές δραστηριότητες. Η παρούσα εργασία έχει ως αντικείμενο, την μελέτη της αξιοποίησης των υπολειμμάτων βύνης, ως υπόστρωμα στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης για την παραγωγή μεθανίου, καθώς και ως βάση παραγωγής βιοεξανθρακώματος για χρήση ως προσροφητικό υλικό.

Τα υπολείμματα βύνης, αρχικά, χαρακτηρίστηκαν ως προς την στοιχειακή τους σύνθεση και τις μη διαλυτές ίνες (NDF, ADF και ADL). Επιπλέον έλαβε χώρα ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας τους σε υγρασία, ολικά και πτητικά στερεά. Ακολούθησε, η διεξαγωγή δοκιμών για τον προσδιορισμό του βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (Biochemical Methane Potential, BMP), με σκοπό την εκτίμηση της βιοαποδομησιμότητας του οργανικού υποστρώματος (υπολείμματα βύνης) κατά την αναερόβια χώνευση και συνεπώς της δυνατότητας παραγωγής μεθανίου από αυτά. Οι δοκιμές BMP, πραγματοποιήθηκαν με λόγο υποστρώματος προς εμβόλιο (SIR) 0.25, βάσει πτητικών στερεών, ενώ ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε βιολογική ιλύς από μεσοφιλικό αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Η παραγωγή βιοεξανθρακώματος από τα υπολείμματα βύνης, πραγματοποιήθηκε μέσω πυρόλυσης σε περιβάλλον με περιορισμένη περιεκτικότητα οξυγόνου και σε θερμοκρασία 600 °C. Στη συνέχεια, το βιοεξανθράκωμα, χαρακτηρίστηκε ως προς την στοιχειακή του σύνθεση και προσδιορίστηκαν η θερμογόνος δύναμη και το σημείο μηδενικού φορτίου. Ακολούθησε η διεξαγωγή πειραμάτων προσρόφησης σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, μέσω των οποίων μελετήθηκε η επίδραση τεσσάρων παραμέτρων στην προσρόφηση δύο βαφών, της ηλιανθίνης και του κυανού του μεθυλενίου. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η επίδραση της δόσης του προσροφητή, του χρόνου επαφής, του pH του διαλύματος και της αρχικής συγκέντρωσης της εκάστοτε βαφής στο διάλυμα. Επιπλέον, μελετήθηκε τόσο η κινητική της προσρόφησης των βαφών στο βιοεξανθράκωμα με εφαρμογή των μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης, Intraparticle diffusion, Fractional power, Avrami και Elovich, όσο και η ισορροπία της προσρόφησης με χρήση των ισόθερμων Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson και Koble-Corrigan.

Από τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης, προέκυψε ότι η χρήση των υπολειμμάτων βύνης ως υπόστρωμα για την αναερόβια χώνευση είναι εφικτή αν και οι ποσότητες μεθανίου ήταν μικρότερες από τις αναμενόμενες. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης, έδειξαν ότι η προσρόφηση βαφών στο βιοεξανθράκωμα, επηρεάζεται από όλες τις εξεταζόμενες παραμέτρους, είτε θετικά είτε αρνητικά. Το κινητικό μοντέλο που προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα είναι το μοντέλο Avrami, ενώ η ισορροπία της προσρόφησης των βαφών στο βιοεξανθράκωμα, περιγράφεται καλύτερα από τις ισόθερμες Koble-Corrigan και Redlich-Peterson για την ηλιανθίνη και το κυανό του μεθυλενίου, αντίστοιχα.

Abstract

A major problem of modern societies is the management of solid waste arising from agro-industrial activities. The present study aims to examine and compare the exploitation of brewers spent grains as a substrate for the anaerobic digestion process for methane production, as well as for production of a biochar to be used as an adsorbent material.

The brewers spent grains were initially characterized as to their elemental composition and their insoluble fibers (NDF, ADF and ADL). In addition, their moisture content, total and volatile solids were determined. The Biochemical Methane Potential (BMP) tests were carried out to assess the biodegradability of the organic substrate (brewers spent grains) during anaerobic digestion and hence the ability for methane production. BMP assays were carried out with a substrate to inoculum ratio (SIR) of 0.25, based on volatile solids, while the inoculum used was biological sludge from mesophilic anaerobic digester of urban waste water treatment plant.

On the other hand, biochar production from brewers spent grains was carried out by pyrolysis in a restricted oxygen environment at a temperature of 600 °C. Produced biochar was then characterized as to its elemental composition, calorific value and zero charge point. Thereafter, adsorption experiments were conducted in intermittent reactors, through which the effect of four parameters on the adsorption efficiency of two different dyes, methyl orange and methylene blue specifically, was studied. In particular, the parameters studied were the effect of adsorbent dose, contact time, pH of the solution and the initial concentration of the dye. In addition, the kinetics of dye adsorption on biochar was modelled by pseudo-first and pseudo-second order, Intraparticle diffusion, Fractional power, Avrami and Elovich models. Finally, the adsorption equilibrium was described using Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson and Koble-Corrigan isotherms.

Results from anaerobic digestion experiments, indicated that the use of brewers spent grains as a substrate in the anaerobic digestion process is feasible although the produced methane amounts were lower than expected. On the other hand, results from the adsorption experiments showed that the adsorption of dyes on biochar is affected by all the tested parameters, either positively or negatively. The kinetic model best suited to the experimental data is the Avrami model, while the adsorption equilibrium of dyes to biochar is best described by Koble-Corrigan and Redlich-Peterson isotherms for methyl orange and methylene blue, respectively.

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 1 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 3 |
| 2.1 Γενικά στοιχεία ζύθου..... | 3 |
| 2.2 Στάδια παραγωγής ζύθου | 4 |
| 2.3 Στερεά απόβλητα ζυθοποιίας | 6 |
| 2.3.1 Σύσταση..... | 6 |
| 2.3.2 Πιθανές χρήσεις | 8 |
| 2.4 Αναερόβια χώνευση..... | 9 |
| 2.5 Στάδια της αναερόβιας χώνευσης..... | 9 |
| 2.6 Παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση..... | 11 |
| 2.6.1 Θερμοκρασία | 11 |
| 2.6.2 pH..... | 13 |
| 2.6.3 Αλκαλικότητα | 13 |
| 2.6.4 Λόγος C/N | 13 |
| 2.6.5 Πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών στο υπόστρωμα..... | 14 |
| 2.7 Βασικές αρχές προσρόφησης | 15 |
| 2.8 Ισορροπία προσρόφησης..... | 16 |
| 2.9 Κινητική προσρόφησης..... | 19 |
| 2.10 Προσροφητικά υλικά | 20 |
| 2.11 Οργανικές βαφές..... | 24 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ | 26 |
| 3.1 Υλικά | 26 |
| 3.1.1 Υπολείμματα βύνης (BSG)..... | 26 |
| 3.1.2 Βιοεξανθράκωμα..... | 26 |
| 3.1.3 Εμβόλιο | 27 |
| 3.2 Μέθοδοι..... | 27 |
| 3.2.1 Χαρακτηρισμός Υλικού | 27 |
| 3.2.2 Δοκιμές Αναερόβιας Χώνευσης..... | 29 |
| 3.2.3 Δοκιμές προσρόφησης..... | 32 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ..... | 36 |
| 4.1 Υγρασία, Ολικά στερεά (TS), Πτητικά στερεά (VS)..... | 36 |
| 4.2 Ολική Αλκαλικότητα (TA), Πτητικά Οξέα (VA)..... | 36 |
| 4.3 sCOD, ThOD..... | 37 |
| 4.4 Ειδική απόδοση παραγωγής μεθανίου | 38 |

| | | |
|---|---|----|
| 4.5 | Θεωρητικό δυναμικό μεθανίου..... | 39 |
| 4.6 | Ελεύθερο αμμωνιακό άζωτο | 40 |
| 4.7 | Προσροφητική ικανότητα, Απομάκρυνση | 40 |
| 4.8 | Κινητική προσρόφησης..... | 41 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ..... | | 43 |
| 5.1 | Χαρακτηρισμός υλικού | 43 |
| 5.2 | Πείραμα αναερόβιας χώνευσης | 44 |
| 5.2.1 | Χαρακτηρισμός εμβολίου | 44 |
| 5.2.2 | Παραγωγή μεθανίου..... | 45 |
| 5.2.3 | Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών BMP | 46 |
| 5.3 | Πειράματα προσρόφησης..... | 47 |
| 5.3.1 | Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακώματος..... | 47 |
| 5.3.2 | Ανάλυση FTIR..... | 48 |
| 5.3.3 | Επίδραση δόσης προσροφητή..... | 49 |
| 5.3.4 | Επίδραση χρόνου επαφής..... | 51 |
| 5.3.5 | Επίδραση αρχικού pH | 53 |
| 5.3.6 | Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης βαφής στο διάλυμα | 56 |
| 5.3.7 | Μελέτη κινητικής προσρόφησης | 58 |
| 5.3.8 | Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης..... | 60 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ..... | | 62 |
| 6.1 | Συμπεράσματα..... | 62 |
| 6.2 | Προτάσεις..... | 63 |
| Βιβλιογραφία | | 65 |
| Ελληνική βιβλιογραφία | | 65 |
| Ξένη βιβλιογραφία | | 65 |
| Παράρτημα | | 74 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας, υπάρχει μεγάλη πολιτική και κοινωνική πίεση για την μείωση της ρύπανσης που προέρχεται από βιομηχανικές δραστηριότητες. Σχεδόν όλες οι ανεπτυγμένες και οι αναπτυσσόμενες χώρες προσπαθούν να προσαρμοστούν σε αυτή την πραγματικότητα τροποποιώντας τις διεργασίες τους, έτσι ώστε τα υπολείμματα αυτών να μπορούν να αξιοποιηθούν. Κατά συνέπεια, οι περισσότερες μεγάλες εταιρείες δεν θεωρούν πλέον τα υπολείμματα τους ως απόβλητα, αλλά ως πρώτη ύλη για άλλες διεργασίες.

Στη βιομηχανία τροφίμων, ο τομέας της ζυθοποιίας κατέχει μια οικονομικά στρατηγική θέση, παράγοντας πολύ μεγάλες ποσότητες παραπροϊόντων και αποβλήτων. Ωστόσο, τα περισσότερα από τα παραπροϊόντα αυτά, όντας κατάλοιπα γεωργικών προϊόντων, μπορούν εύκολα να αξιοποιηθούν, με αποτέλεσμα οι βιομηχανίες παραγωγής ζύθου να θεωρούνται περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον σε σύγκριση με άλλες βιομηχανίες. Τα υπολείμματα βύνης είναι το κύριο παραπροϊόν των βιομηχανιών ζυθοποιίας, με την παγκόσμια ετήσια παραγωγή τους να προσεγγίζει τους 30 εκατομμύρια τόνους (Niemi et al., 2012). Η μεγάλη αυτή διαθέσιμη ποσότητα τους σε συνδυασμό με την πολύτιμη χημική τους σύνθεση, καθιστούν τα υπολείμματα βύνης μια ιδιαίτερα ελκυστική πρώτη ύλη για πληθώρα διεργασιών. Τα τελευταία 15 χρόνια, έχουν υπάρξει πολλές αναφορές σχετικά με την δυνητική χρήση των υπολειμμάτων βύνης, που εστιάζουν στην εύρεση εναλλακτικών μεθόδων αξιοποίησης του αποβλήτου πέραν της κύριας γενικής χρήσης του ως ζωοτροφή.

Οι βιομηχανίες ζυθοποιίας, έχουν τεθεί υπό οικονομική πίεση τα τελευταία χρόνια, γεγονός που αποδίδεται στα αυξανόμενα κόστη για ενέργεια και διάθεση των αποβλήτων τους. Ως εκ τούτου, τα μέτρα εξοικονόμησης ενέργειας, αποτελούν πλέον προτεραιότητα για τις περισσότερες ζυθοποιίες (Muster-Slawitsch et al., 2011). Ωθούμενοι από αυτή την ανάγκη, αρκετοί ερευνητές έχουν εξετάσει την πιθανή αξιοποίηση των υπολειμμάτων βύνης ως πηγή ενέργειας μέσω της τεχνολογίας της αναερόβιας χώνευσης. Η διαδικασία αυτή, είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αποδόμηση τέτοιων οργανικών υποστρωμάτων, οδηγώντας στην παραγωγή πλούσιου σε μεθάνιο βιοαερίου και ενός σταθεροποιημένου υδαρούς υπολείμματος το οποίο μπορεί να διατεθεί απευθείας στο έδαφος. Το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο των υπολειμμάτων βύνης, παρέχει στις ζυθοποιίες τη δυνατότητα, μέσω της χρήσης της αναερόβιας χώνευσης, να επεξεργαστούν το συγκεκριμένο απόβλητο και παράλληλα να καλύψουν τις ενεργειακές τους ανάγκες με το παραγόμενο μεθάνιο (Bochman et al., 2015).

Ένα άλλο μείζον ζήτημα που απασχολεί την επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια, είναι η αυξανόμενη περιβαλλοντική ρύπανση που προκαλείται από την παρουσία βαφών στα υγρά απόβλητα. Η επικίνδυνη φύση των βαφών και οι

δυσμενείς συνέπειες που μπορούν να επιφέρουν σε πολλές μορφές ζωής, καθιστούν την απομάκρυνσή τους επιτακτική ανάγκη. Μεταξύ των διάφορων φυσικών, χημικών και βιολογικών μεθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί με σκοπό την απομάκρυνση των βαφών από απόβλητα, η προσρόφηση αποτελεί αποδεδειγμένα μια από τις πλέον προτιμώμενες, λόγω της υψηλής της απόδοσης και της ευκολίας στο σχεδιασμό και στη λειτουργία της (Haque et al., 2011). Η χρήση της ωστόσο, συχνά, περιορίζεται εξαιτίας τεχνικών και οικονομικών λόγων, όπως είναι το αυξημένο κόστος των εμπορικών προσροφητικών υλικών (π.χ. ενεργός άνθρακας). Το γεγονός αυτό, έχει συντελέσει τελευταία, στη δημιουργία μιας τάσης για εύρεση νέων, πιο οικονομικών προσροφητικών υλικών. Η επεξεργασία και η μετατροπή των στερεών αγροβιομηχανικών αποβλήτων σε υλικά με καλή προσροφητική ικανότητα, αποτελεί μια λύση προς αυτή την κατεύθυνση. Μια από τις μεθόδους, που έχει μελετηθεί εκτενώς πάνω σε αυτό το ζήτημα είναι η πυρόλυση. Κατά την πυρόλυση, η βιομάζα αποσυντίθεται χημικά μέσω θέρμανσης (απουσίας οξυγόνου), παράγοντας, συν τοις άλλοις, ένα στερεό πλούσιο σε άνθρακα υπόλειμμα.

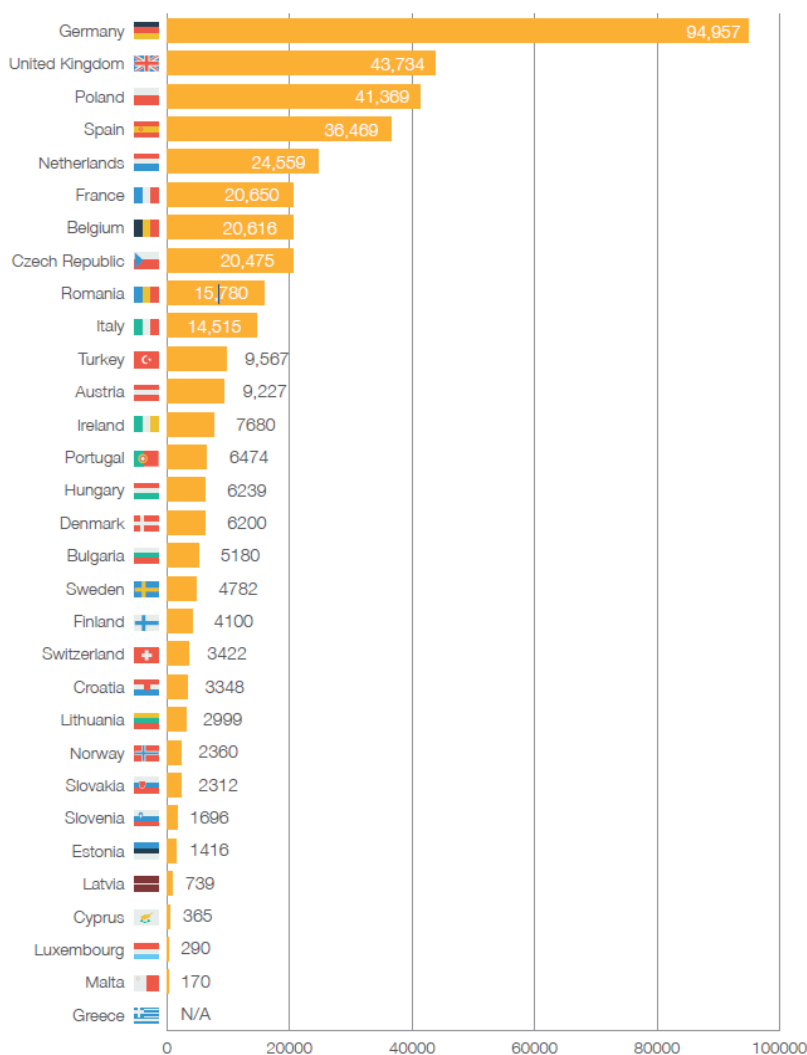
Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί η διερεύνηση εναλλακτικών τρόπων αξιοποίησης των υπολειμμάτων βύνης. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης του υλικού ως υπόστρωμα για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, καθώς επίσης και της παραγωγής βιοεξανθρακώματος από αυτό. Όσον αφορά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, έλαβαν χώρα δοκιμές, σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, με σκοπό τον προσδιορισμό του βιοχημικού δυναμικού μεθανίου. Στην περίπτωση των πειραμάτων προσρόφησης, εξετάστηκε η προσροφητική ικανότητα του παραχθέντος βιοεξανθρακώματος, για την απομάκρυνση δύο βαφών, της ηλιανθίνης και του κυανού του μεθυλενίου, από υδατικά διαλύματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Γενικά στοιχεία ζύθου

Η μύρα αποτελεί ένα από τα αρχαιότερα και δημοφιλέστερα ποτά παγκοσμίως. Τα κύρια υλικά για την παρασκευή της είναι το νερό (συνήθως σε ποσοστό 90%), η βύνη κριθαριού (στην οποία οφείλεται η χαρακτηριστική της γεύση), η μαγιά (μετατρέπει τα σάκχαρα σε αλκοόλη και διοξείδιο του άνθρακα) και ο λυκίσκος (αρωματικό φυτό που λειτουργεί και ως φυσικό συντηρητικό). Οι διαφορές ανάμεσα στα είδη μύρας καθορίζονται από τη σύνθεση των δημητριακών που θα βυνοποιηθούν, την ποσότητα του λυκίσκου, το είδος της μαγιάς και όπως τονίζουν οι ζυθοποιοί από την ποιότητα του νερού που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή της (Preedy, 2011).

Η μύρα είναι το πέμπτο ποτό σε κατανάλωση παγκοσμίως μετά από το τσάι, τα αναψυκτικά, το γάλα και τον καφέ (Fillardeau et al., 2006), με την ετήσια παγκόσμια παραγωγή της το έτος 2016 να ανέρχεται στα 1.96 δισεκατομμύρια εκατόλιτρα (www.statista.com). Ορισμένα στατιστικά για την παραγωγή ζύθου ανά την Ευρώπη κατά το έτος 2016, παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1. Παραγωγή ζύθου ανά την Ευρώπη για το έτος 2016 (Brewers of Europe, 2016)

2.2 Στάδια παραγωγής ζύθου

Η παραγωγική διαδικασία για τη δημιουργία της μύρας ακολουθεί κάποια βασικά στάδια ανεξάρτητα από την χώρα καταγωγής της, τον τύπο και το εκάστοτε ζυθοποιείο. Τα βήματα αυτά αποτελούνται από τη βυνοποίηση, τη ζυθοποίηση, τη ζύμωση και την εμφιάλωση (Preedy, 2011).

Βυνοποίηση

Κατά το στάδιο της βυνοποίησης το κριθάρι καθαρίζεται, διαβρέχεται και αφήνεται να βλαστήσει, υπό ελεγχόμενες συνθήκες, για διάστημα λίγων ημερών. Κατά τη βλάστησης των σπόρων του κριθαριού παράγονται ένζυμα όπως α-αμυλάση, β-αμυλάση, πρωτεάσες και κυτταρινάσες. Οι αμυλάσες διασπούν μέρος του αμύλου του κριθαριού, οι πρωτεάσες διασπούν μέρος των πρωτεϊνών σε αμινοξέα και οι κυτταρινάσες υδρολύουν την κυτταρίνη μαλακώνοντας το κυτταρικό τοίχωμα. Η βύνη που λαμβάνεται με την εκβλάστηση υποβάλλεται στη συνέχεια σε ξήρανση και σε φρύξη (καβούρντισμα). Στο τελικό στάδιο της βυνοποίησης γίνεται κοσκίνισμα της ξηρής βύνης και απομακρύνονται άλλα ανεπιθύμητα συστατικά.

Ζυθοποίηση

Κατά τη ζυθοποίηση η βύνη αρχικά αλέθεται, με σκοπό την ταχύτερη εκτέλεση των ενζυμικών αντιδράσεων μέσω της απελευθέρωσης των αντιδρώντων συστατικών. Εν συνεχεία, ακολουθεί το στάδιο της εκχύλισης όπου το προϊόν της άλεσης αναμειγνύεται με καυτό νερό για την δημιουργία πολτού, σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες και για καθορισμένο χρόνο. Τα ένζυμα τα οποία περιέχονται, καταλύουν σε υδάτινο περιβάλλον τη μετατροπή του αμύλου σε σάκχαρα (σακχαροποίηση), τα περισσότερα από τα οποία είναι ζυμώσιμα. Κατόπιν, ο πολτός που έχει δημιουργηθεί υφίσταται διήθηση με στόχο τον διαχωρισμό του ρευστού (ζυθογλεύκος) από τους στερεούς εναπομείναντες σπόρους (spent grain).

Ακολούθως λαμβάνει χώρα ο βρασμός του ζυθογλεύκους, ο οποίος πραγματοποιείται είτε με άμεση θέρμανση (φλόγα στη βάση του δοχείου που βρίσκεται το ρευστό), είτε με διοχέτευση ατμού. Σε αυτό το στάδιο προστίθεται λυκίσκος, ζάχαρη και ορισμένα υλικά συσσωμάτωσης. Κάποιοι από τους στόχους της διαδικασίας βρασμού είναι οι ακόλουθοι:

- Εξάτμιση νερού
- Σχηματισμός χρώματος και γευστικών ουσιών
- Αφαίρεση ανεπιθύμητων γευστικών ουσιών
- Ισομερισμός των πικρών ουσιών του λυκίσκου
- Αποστείρωση του ζυθογλεύκους
- Απενεργοποίηση ενζύμων

Ζύμωση

Κατά το στάδιο της ζύμωσης, ο κρύος ζυθόγλευκος μεταφέρεται στις δεξαμενές ζύμωσης όπου προστίθεται η μαγιά για ξεκινήσει η διαδικασία. Ανεξαρτήτως από το είδος μαγιάς που επιλέγεται κάθε φορά (υπάρχουν οι μαγιές που δρουν στην επιφάνεια και αυτές που λειτουργούν στον πάτο της δεξαμενής), σκοπός τους είναι η μετατροπή των σακχάρων σε αλκοόλη και διοξειδίο του άνθρακα. Μια ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα διαλύεται στη μύρα, προσδίδοντάς της τον χαρακτηριστικό αφρισμό, ενώ το υπόλοιπο διαφεύγει από το δοχείο με κατάλληλο σύστημα εξαερισμού. Η διάρκεια της ζύμωσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, αλλά κυρίως από τη θερμοκρασία ζύμωσης, την ποιότητα της μαγιάς και την πυκνότητα της μύρας.

Μετά το πέρας της ζύμωσης, η μύρα αποθηκεύεται υπό ψύξη για αρκετές εβδομάδες μέχρι να ωριμάσει. Η ωρίμανση αποτελεί μια δεύτερη αργή ζύμωση, εξυπηρετώντας στη βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών της μύρας. Πτητικές ουσίες όπως ενώσεις θείου και αλδεΐδες απομακρύνονται από τις φυσαλίδες του διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης, κατά το διάστημα της ωρίμανσης πραγματοποιείται ο σχηματισμός ουσιών που βελτιώνουν το άρωμα και τη γεύση.

Μόλις περάσει ο χρόνος ωρίμανσης στις δεξαμενές, σειρά έχει η διαύγαση της μύρας ή αλλιώς το φιλτράρισμα. Από αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό τόσο η σταθεροποίηση όσο και η λαμπερή εμφάνιση της μύρας.

Εμφιάλωση και Αποθήκευση

Κατά το στάδιο αυτό, η μύρα εμφιαλώνεται σε βαρέλια, μπουκάλια ή κουτάκια αλουμινίου τα οποία σφραγίζονται αεροστεγώς. Η εμφιάλωση πρέπει να γίνεται με γρήγορους ρυθμούς, ώστε η μύρα να μην έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Συνήθως πριν την εμφιάλωση, πραγματοποιείται η διεργασία της παστερίωσης με θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία προκειμένου να αδρανοποιηθούν οι μικροοργανισμοί που επέζησαν κατά τη ζύμωση. Τέλος, οι φιάλες τοποθετούνται σε κιβώτια και αποθηκεύονται σε χώρους ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας μέχρι την προώθηση στην αγορά.

2.3 Στερεά απόβλητα ζυθοποιίας

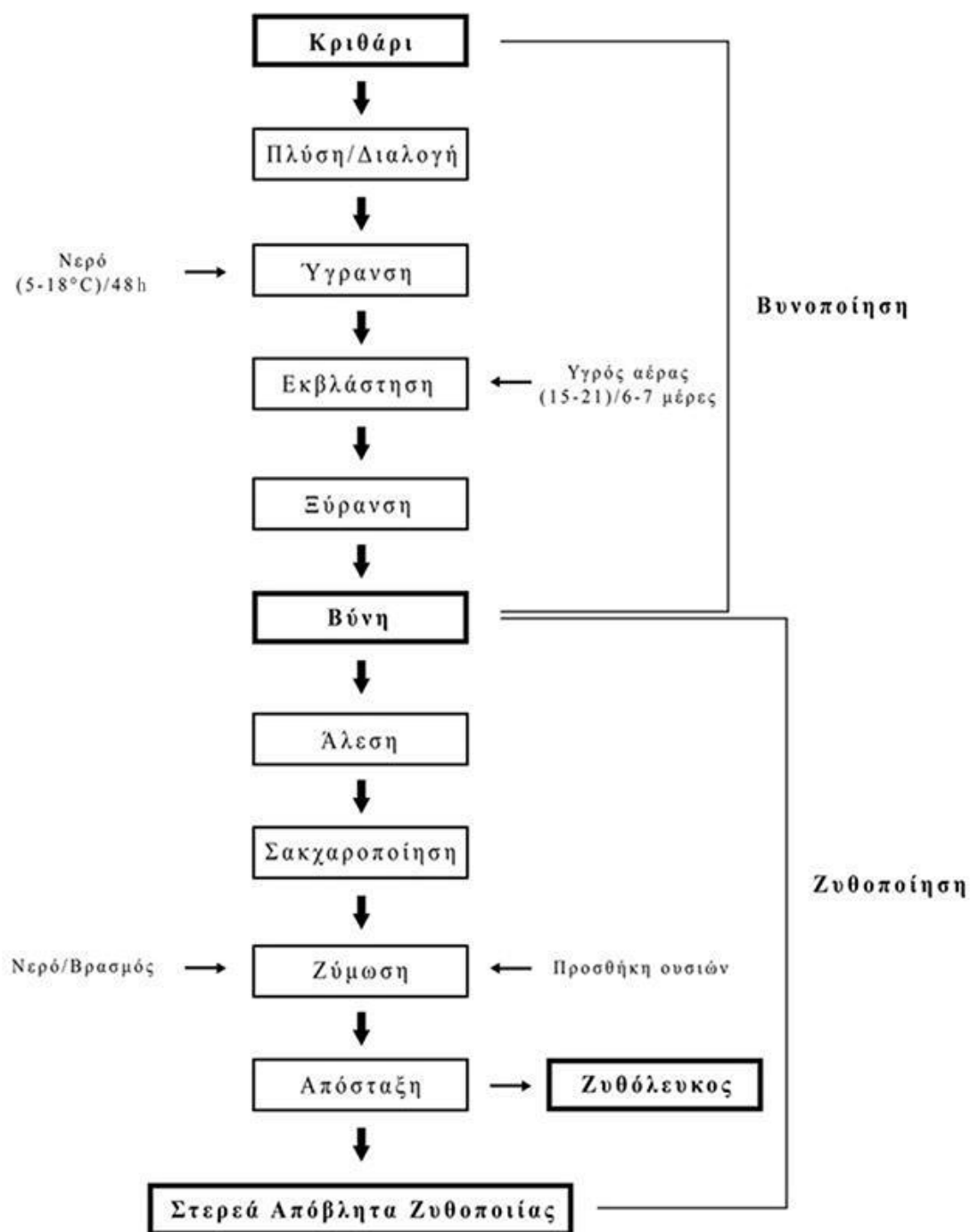
2.3.1 Σύσταση

Η επεξεργασία των πρώτων υλών, κατά τη διαδικασία παραγωγής της μύρας, οδηγεί στη δημιουργία σχετικά σημαντικών ποσοτήτων παραπροϊόντων και αποβλήτων. Τα πιο σημαντικά από αυτά είναι τα υπολείμματα βύνης, τα υπολείμματα λυκίσκου και η πλεονάζουσα μαγιά (Mussatto, 2009). Τα υπολείμματα βύνης (Brewer's Spent Grains, BSG) (Εικόνα 1) αποτελούν παραπροϊόν του σταδίου της ζυθοποίησης, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 85% των συνολικά παραγόμενων παραπροϊόντων (Tang et al., 2009). Σύμφωνα με τον Townsley (1979), τα υπολείμματα βύνης αντιστοιχούν κατά μέσο όρο στο 31% του βάρους της αρχικής βύνης και η παραγωγή τους ανέρχεται περίπου στα 20 κιλά ανά 100 λίτρα παραγόμενης μύρας. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής των διεργασιών που οδηγούν στην παραγωγή των υπολειμμάτων βύνης.

Τα υπολείμματα βύνης διατίθενται σε πολύ χαμηλά κόστη, καθ' όλη την διάρκεια του έτους και παράγονται σε υψηλές ποσότητες τόσο από τις μεγάλες, όσο και από τις μικρές βιομηχανίες ζυθοποιίας (Mussatto et al., 2006). Για παράδειγμα η Βραζιλία, όντας η τέταρτη κατά σειρά χώρα σε παραγωγή ζύθου παγκοσμίως πίσω από τις Η.Π.Α., την Κίνα και τη Γερμανία (Berto, 2003), το έτος 2002 παρήγαγε 1.7 εκατομμύρια τόνους υπολειμμάτων βύνης.



Εικόνα 1. Ανεπεξέργαστα υπολείμματα βύνης



Σχήμα 2. Ροή διεργασιών που οδηγεί στα υπολείμματα της βύνης ως παραπροϊόντα της ζυθοποιίας (Mussatto et al., 2006)

Η χημική σύνθεση των BSG διαφέρει, ανάλογα με την ποικιλία κριθαριού, τον χρόνο συγκομιδής, τα χαρακτηριστικά του λυκίσκου και των άλλων πρόσθετων ουσιών, καθώς και με την τεχνολογία της ζυθοποίησης (Santos et al., 2003). Ωστόσο, τα BSG γενικώς θεωρούνται ένα λιγνοκυτταρινικό υλικό πλούσιο σε πρωτεΐνες και ίνες, με περιεκτικότητες που αντιπροσωπεύουν περίπου το 20 και 70% της σύνθεσης του, αντίστοιχα (Mussatto et al., 2006), γεγονός που το καθιστά προϊόν υψηλής θρεπτικής αξίας (Tang et al., 2009). Τα υψηλά ποσοστά συγκέντρωσης των πρωτεϊνών και των ινών στα BSG οφείλονται κατά βάση στο ότι το μεγαλύτερο μέρος του αμύλου του κριθαριού έχει αφαιρεθεί κατά τη ζύμωση (Mussatto et al., 2006). Η ανάλυση των Santos et al. (2003) έδειξε πως σε δείγμα BSG μετά από ξήρανση σε φούρνο, εκτός από τις ίνες βρέθηκαν 24.2% πρωτεΐνες, 3.9% λιπίδια και 3.4% τέφρα. Επιπροσθέτως, έχει αποδειχθεί πως στα BSG περιέχονται ανόργανα στοιχεία, βιταμίνες και αμινοξέα (Aliyu & Bala, 2011).

2.3.2 Πιθανές χρήσεις

Παρόλο που τα υπολείμματα βύνης είναι το κύριο παραπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής ζύθου, δεν έχουν λάβει την ανάλογη προσοχή ως εμπορεύσιμο αγαθό, με τη διάθεσή τους να αποτελεί συχνά ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα (Mussatto et al., 2006). Στο παρελθόν, ήταν σύνηθες, το μεγαλύτερο μέρος των παραγόμενων υπολειμμάτων βύνης να διατίθεται στο περιβάλλον. Σήμερα, οι περισσότερες βιομηχανίες ζυθοποιίας προμηθεύουν το συγκεκριμένο υλικό, με χαμηλό κόστος, σε τοπικούς αγρότες για χρήση του ως ζωοτροφή (κυρίως βοοειδών) (Mussatto, 2009). Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, τα υπολείμματα βύνης αποτελούν μια πρώτη ύλη με πιθανή χρήση σε διάφορους τομείς λόγω της χαμηλής τους τιμής, της μεγάλης τους διαθεσιμότητας και της πολύτιμης χημικής τους σύνθεσης.

Δεδομένου ότι τα BSG προέρχονται από υλικά που καταναλώνονται από τους ανθρώπους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή προϊόντων ανθρώπινης διατροφής όπως προϊόντα δημητριακών, ψωμιού ολικής άλεσης και μπισκότων (Aliyu & Bala, 2011). Επιπροσθέτως, η χαμηλή περιεκτικότητά τους σε τέφρα και το υψηλό ποσοστό σε ίνες τα καθιστά κατάλληλα για χρήση σαν οικοδομικό υλικό (Russ et al., 2005). Παράλληλα, τα BSG βρίσκουν χρήση ως υπόστρωμα τόσο για την καλλιέργεια μικροοργανισμών (Gupta et al., 2010), όσο και για την παραγωγή εμπορικών ενζύμων (koji) (Mussatto et al., 2006).

Αρκετές μελέτες έχουν ασχοληθεί με τη δυνατότητα παραγωγής βιοαερίου από τα BSG μέσω της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης. Η συγκεκριμένη εφαρμογή μπορεί να θεωρηθεί ιδιαίτερα κατάλληλη για την παραγωγή θερμικής ενέργειας στις ζυθοποιίες ελαττώνοντας τις αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Επίσης, μια πολλά υποσχόμενη εφαρμογή των BSG είναι η μετατροπή τους σε προσροφητικό υλικό και η περαιτέρω αξιοποίησή τους στην απομάκρυνση βαφών από τα λύματα. Η χρήση προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους, όπως τα BSG, καθιστούν την προσρόφηση πιο ανταγωνιστική σε σχέση με άλλες τεχνικές (Mussatto, 2009). Οι δυο

προαναφερθείσες χρήσεις των BSG είναι το αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης εργασίας, η εφαρμογή των οποίων παρουσιάζεται εκτενέστερα παρακάτω.

2.4 Αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια βιολογική διεργασία, η οποία συναντάται σε πολλά περιβάλλοντα όπως ιζήματα, πλημμυρισμένα εδάφη, χώρους υγειονομικής ταφής (XYTA), καθώς και εντός των ζωικών εντέρων (Chynoweth et al., 2001). Η διεργασία αυτή έχει χρησιμοποιηθεί παγκοσμίως και για πολλές δεκαετίες από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων για την επεξεργασία βιολογικής ιλύος (Γιδαράκος, 2008).

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης έχει ως στόχο τη βιολογική αποδόμηση των οργανικών αποβλήτων σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου και πραγματοποιείται υπό την καταλυτική δράση πολλών διαφορετικών μικροοργανισμών. Κατά την εφαρμογή αυτής της μεθόδου παράγεται ένα μίγμα αέριων προϊόντων που ονομάζεται βιοαέριο, αλλά και ένα υδαρές υπόλειμμα (χωνευμένη ιλύς). Τα βασικά συστατικά του βιοαερίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το μεθάνιο (CH_4), ωστόσο εμπεριέχονται και ποσότητες αζώτου, υδρογόνου, αμμωνίας και υδρόθειου, αμελητέας σημασίας (συνήθως λιγότερο από το 1% του συνολικού όγκου αερίου) (Angelidaki et al., 2003). Το παραγόμενο βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για τη συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, ως καύσιμο οχημάτων, καθώς και σαν υποκατάστατο του φυσικού αερίου (Petersson & WeLLInGer, 2009). Το υδαρές υπόλειμμα μπορεί να διατεθεί απευθείας στο έδαφος ή να υποστεί περαιτέρω αερόβια επεξεργασία, με σκοπό τη σταθεροποίηση και χρήση του ως εδαφοβελτιωτικό υλικό (κόμποστ).

2.5 Στάδια της αναερόβιας χώνευσης

Κατά την εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης λαμβάνουν χώρα βιολογικές διεργασίες οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερα διακριτά στάδια.

Υδρόλυση

Κατά το στάδιο της υδρόλυσης, τα υδρολυτικά βακτήρια εκκρίνουν ένζυμα μετατρέποντας τα σύνθετα οργανικά πολυμερή, σε απλούστερες και διαλυτές ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους όπως τα αμινοξέα, τα σάκχαρα, τα πεπτίδια, η αμμωνία και το διοξείδιο του άνθρακα. Τα μεταβολικά ένζυμα που εκκρίνονται από τους μικροοργανισμούς είναι κυρίως οι κυτταρινάσες, οι αμυλάσες και οι πρωτεάσες. Οι πρωτεΐνες διασπώνται σε αμινοξέα, μικρά πεπτίδια, αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα από τις πρωτεάσες. Οι πολυσακχαρίτες μεταβολίζονται σε μόρια γλυκόζης. Η υδρόλυση της κυτταρίνης πραγματοποιείται από την κυτταρινάση και αποδίδει

μόρια γλυκόζης, ενώ η ημικυτταρίνη μεταβολίζεται κυρίως σε γλυκόζη, γαλακτόζη και ξυλόζη. Τα λιπίδια τέλος, υδρολύονται σε λιπαρά οξέα μακράς και βραχείας αλυσίδας και σε γλυκερόλη, μέσω της λιπάσης και της φωσφολιπάσης (Parawira, 2004).

Οξεογένεση

Κατά τη διάρκεια της οξεογένεσης, τα μονομερή προϊόντα της υδρόλυσης (σάκχαρα, μακράς αλυσίδας λιπαρά οξέα και αμινοξέα) αποτελούν το υπόστρωμα για τους οξεογόνους μικροοργανισμούς οι οποίοι παράγουν με τη σειρά τους άλλα οργανικά οξέα, διοξείδιο του άνθρακα, αέριο υδρογόνο, αλκοόλες και ορισμένες οργανικές ενώσεις αζώτου και θείου. Το πιο σημαντικό από τα παραγόμενα οργανικά οξέα είναι το οξικό οξύ, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σαν υπόστρωμα από τα μεθανιογενή βακτήρια (Nayono, 2010). Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι μεταξύ των προϊόντων της οξεογένεσης διακρίνονται η αμμωνία και το υδρόθειο, τα οποία προσδίδουν μια έντονη δυσάρεστη οσμή σε αυτή την φάση της διαδικασίας (Ziemiński & Frąc, 2012).

Η οξεογένεση είναι συνήθως η ταχύτερη αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την αναερόβια αποδόμηση υγρής φάσης (Mosey & Fernandes, 1989). Η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων (που έχουν παραχθεί από τον μεταβολισμό του πυροσταφυλικού οξέος κατά τη διάσπαση της γλυκόζης) εντός του χωνευτή αποτελεί ένα σημαντικό δείκτη της ορθής λειτουργίας του συστήματος. Υψηλές συγκεντρώσεις των οξέων αυτών δύναται να προκαλέσουν πτώση του pH και αναστολή της βιολογικής δραστηριότητας των μεθανιογόνων μικροοργανισμών.

Οξικογένεση

Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα το στάδιο της οξικογένεσης. Τα προϊόντα της οξεογένεσης, που δεν μετατράπηκαν στο προηγούμενο στάδιο σε μεθανιογενή υποστρώματα, μετατρέπονται σε αυτό το στάδιο, μέσω οξικογόνων μικροοργανισμών, σε οξικό οξύ. Οι μικροοργανισμοί αυτοί είναι αργά αναπτυσσόμενοι, παρουσιάζοντας ευαισθησία στις διακυμάνσεις των οργανικών φορτίων και στις περιβαλλοντικές μεταβολές. Συνεπώς, απαιτούνται μεγάλα χρονικά διαστήματα προσαρμογής στις νέες περιβαλλοντικές συνθήκες (Parawira, 2004).

Κατά τη διάρκεια της οξικογένεσης, απελευθερώνεται υδρογόνο το οποίο εμφανίζει τοξικές επιδράσεις στους οξικογόνους μικροοργανισμούς. Έτσι, κρίνεται απαραίτητη η συμβίωση τους με τους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς, οι οποίοι καταναλώνουν το υδρογόνο, επιτρέποντας στους οξικογόνους μικροοργανισμούς να λειτουργήσουν.

Η οξικογένεση είναι γενικώς μια φάση που απεικονίζει την αποδοτικότητα της παραγωγής βιοαερίου, καθώς περίπου το 70% του μεθανίου εμφανίζεται στην διαδικασία μείωσης των οξικών ενώσεων (Ziemiński & Frąc, 2012).

Μεθανιογένεση

Πρόκειται για το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, κατά το οποίο πραγματοποιείται η παραγωγή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα από μεθανιογόνους μικροοργανισμούς, κυρίως βακτήρια. Τα βακτήρια αυτά ανήκουν στην κατηγορία των αρχαιοβακτηρίων, παρουσιάζονται σε αποικίες και είναι συγκεκριμένα για κάθε φάσμα των θερμοκρασιών. Μετατρέπουν τα ενδιάμεσα προϊόντα σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα μέσω δυο μεταβολικών μονοπατιών (Angelidaki & Schmidt, 2003). Περίπου το 70% του μεθανίου παράγεται από βακτήρια που καταναλώνουν οξικό οξύ (acetotrophic methanogens). Το υπόλοιπο 30% παράγεται από βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο σε συνδυασμό με διοξείδιο του άνθρακα (hydrogenotrophic methanogens).

Στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης τον βραδύτερο ρυθμό ανάπτυξης από όλους τους αναερόβιους μικροοργανισμούς παρουσιάζουν οι μεθανιογόνοι (περίπου το 20% του ρυθμού ανάπτυξης των οξεογενών βακτηρίων). Οι μεθανιογόνοι είναι αποκλειστικά αναερόβιοι και πολύ ευαίσθητοι τόσο στην παρουσία οξυγόνου, όσο και στις μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών. Συγκεκριμένα, οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί που καταναλώνουν οξικό οξύ για την παραγωγή μεθανίου, είναι οι πλέον ευαίσθητοι στις περιβαλλοντικές συνθήκες, με αποτέλεσμα να είναι αυτοί που τελικά καθορίζουν την ταχύτητα της αναερόβιας χώνευσης στην περίπτωση των υδρολύομενων αποβλήτων (Parawira, 2004).

Όπως γίνεται κατανοητό, καθ' όλη την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις που προέρχονται από την πληθώρα των μικροοργανισμών που συμμετέχουν σε αυτή. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικροοργανισμών αυτών δύναται να είναι συνεργατικές ή ανταγωνιστικές. Συνεπώς, η όλη διεργασία εξαρτάται από την αρμονική συνύπαρξη των διαφόρων ομάδων μικροοργανισμών, καθώς καμία από τις ομάδες αυτές δεν μπορεί να λειτουργήσει μόνη της (Γιδαράκος, 2008).

2.6 Παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

2.6.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, καθώς επηρεάζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, την απόδοση σε μεθάνιο, όπως και την ποιότητα της εκροής. Το μεθάνιο σχηματίζεται στη φύση σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Ωστόσο, οι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν βέλτιστη ανάπτυξη και μεταβολικό ρυθμό στα πλαίσια ενός καθορισμένου εύρους θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα, διακρίνονται τρεις θερμοκρασιακές περιοχές (El-Mashad et al., 2004):

- (α) η ψυχρόφιλη όπου $T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
- (β) η μεσόφιλη με εύρος από 20 έως $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ και βέλτιστη θερμοκρασία τους $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ και
- (γ) η θερμόφιλη με εύρος από 45 έως $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ και βέλτιστη θερμοκρασία τους $55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου συναρτější της θερμοκρασίας, κατά την αναερόβια χώνευση οργανικού υλικού, έχει υπάρξει αντικείμενο μελέτης για πολλούς ερευνητές στο παρελθόν. Έχει παρατηρηθεί πως οι διαδικασίες της υδρόλυσης και της οξεογένεσης δεν επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία, καθώς μεταξύ των μικτών πληθυσμών μικροοργανισμών υπάρχουν πάντα ορισμένοι που έχουν το βέλτιστο σημείο ανάπτυξης τους μέσα στο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας του αντιδραστήρα. Η οξικογένεση και η μεθανιογένεση από την άλλη διεξάγονται από λιγότερα εξειδικευμένα είδη μικροοργανισμών και έτσι καθίσταται πιθανότερο να αποτελούν τα στάδια που επηρεάζονται περισσότερο από τη θερμοκρασία (Parawira, 2004).

Σύμφωνα με τους Mao et al. (2015), αυξάνοντας τη θερμοκρασία του χωνευτή αυξάνεται το pH, η υδρόλυση οργανικών σωματιδίων και το δυναμικό μεθανίου. Συγκεκριμένα, η παραγωγή μεθανίου στους $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι κατά 25% μικρότερη από αυτή που επιτυγχάνεται στους $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Stronach et al., 2012). Ταυτόχρονα, διαπιστώνεται πως αύξηση της θερμοκρασίας, επιφέρει αύξηση του ρυθμού καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών.

Συνολικά η αναερόβια χώνευση σε θερμόφιλες συνθήκες φαίνεται αποδοτικότερη έναντι αυτής σε μεσόφιλες συνθήκες, παρουσιάζοντας κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως την αυξημένη παραγωγή μεθανίου, τη γρηγορότερη και πιο αποτελεσματική απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, καθώς και το μειωμένο χρόνο παραμονής. Από την άλλη, η μειωμένη σταθερότητα που παρατηρείται στη θερμόφιλη διεργασία σε συνδυασμό με την ευαισθησία σε τοξικές ενώσεις και περιβαλλοντικές αλλαγές, καθώς και οι μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, την καθιστούν συνήθως οικονομικά ασύμφορη και δύσκολα εφαρμόσιμη (Buhr & Andrews, 1977).

Είναι γνωστό πως οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Ωστόσο πρέπει να τονιστεί πως η μετάβαση από τη μεσόφιλη στη θερμόφιλη περιοχή και αντίστροφα, δεν αποτελεί πρόβλημα αν γίνει με αργό ρυθμό. Αντίθετα, κατά τη μετάβαση από τη μεσόφιλη στην ψυχρόφιλη το χρονικό διάστημα προσαρμογής των μικροοργανισμών στις ψυχρόφιλες συνθήκες μπορεί να είναι πολύ μεγάλο (Hansen et al., 2003). Σε γενικές γραμμές, απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας δύναται να αποβούν μοιραίες για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, κρίνοντας έτσι απαραίτητη τη διατήρηση μιας σταθερής θερμοκρασίας καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας.

2.6.2 pH

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH, καθώς κάθε μια από τις μικροβιακές ομάδες που εμπλέκεται στις αντιδράσεις έχει μια ειδική περιοχή pH όπου παρουσιάζει βέλτιστη ανάπτυξη. Το ιδανικό pH για τη διεξαγωγή της διαδικασίας κυμαίνεται σε ένα εύρος από 6.8 έως 7.4 (Mao et al., 2015). Ωστόσο έχει παρατηρηθεί, πως ενώ τα πρώτα στάδια της διεργασίας μπορούν να γίνουν σε ένα ευρύ φάσμα pH (DeMes et al., 2003), η μεθανιογένεση μπορεί να λάβει χώρα σε μικρότερο εύρος pH με ιδανική τιμή το 7 (Mao et al., 2015). Για τιμές εκτός του εύρους 6.5–7.5 η δραστηριότητα των μεθανιογόνων μικροοργανισμών μειώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα την ελάττωση του ρυθμού παραγωγής μεθανίου.

Κατά την αναερόβια χώνευση, ενδέχεται να υπάρξουν διαφοροποιήσεις από την περιοχή του βέλτιστου pH οι οποίες υφίστανται εξαιτίας της συσσώρευσης όξινων ή βασικών μεταβολικών προϊόντων όπως τα λιπαρά οξέα ή η αμμωνία, αντίστοιχα. Η αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων είναι από τα πιο κοινά προβλήματα των αναερόβιων αντιδραστήρων. Συνήθως παρουσιάζεται όταν λαμβάνει χώρα η παρεμπόδιση της δράσης των οξικογόνων ή/και των μεθανιογόνων μικροοργανισμών που επιφέρει συσσώρευση των λιπαρών οξέων στον χωνευτήρα λόγω της χαμηλής κατανάλωσης τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, μια σημαντική πτώση στο pH του μέσου και την ελάττωση ή ακόμα και διακοπή της παραγωγής μεθανίου.

2.6.3 Αλκαλικότητα

Μια σημαντική παράμετρος στα συστήματα αναερόβιας χώνευσης είναι η αλκαλικότητα, η οποία αποτελεί ένα μέτρο της χημικής ρυθμιστικής ικανότητας του υδατικού διαλύματος (Parawira, 2004). Στην ουσία η αλκαλικότητα εκφράζει την ικανότητα του συστήματος να εξουδετερώνει ισχυρά οξέα, δείχνοντας πόσο εύκολα ή δύσκολα μπορεί να μεταβληθεί το pH. Όταν η αλκαλικότητα είναι χαμηλή, το pH παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις, ενώ όταν είναι υψηλή το pH διατηρείται στα επιθυμητά όρια. Συνεπώς, είναι εξέχουσας σημασίας, οι αντιδραστήρες των συστημάτων αναερόβιας χώνευσης να παρέχουν υψηλή ρυθμιστική ικανότητα.

2.6.4 Λόγος C/N

Η σχέση μεταξύ της ποσότητας άνθρακα (C) και αζώτου (N) που υπάρχει στα οργανικά υλικά εκφράζεται από τον λόγο C/N. Χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί το κατά πόσο ένα οργανικό υλικό είναι κατάλληλο ως υπόστρωμα για βιολογική επεξεργασία. Έρευνες έχουν δείξει ότι, κατά την αναερόβια επεξεργασία, αναλογίες μεταξύ 20 και 30 επιφέρουν καλύτερα αποτελέσματα στην απόδοση μεθανίου (Karthikeyan & Visvanathan, 2012), με την αναλογία 25 να είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη (Mao et al., 2015). Σε χαμηλότερες αναλογίες, αυξάνεται ο κίνδυνος συσσώρευσης αμμωνίας, η οποία δύναται να αποτελέσει ανασταλτικό παράγοντα, λόγω της υψηλής τοξικότητάς της στους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς. Στον αντίποδα, υψηλές τιμές του λόγου C/N οδηγούν σε έλλειψη αζώτου αναστέλλοντας αισθητά την μικροβιακή ανάπτυξη. Οι βέλτιστες τιμές του

λόγου C/N μπορούν να επιτευχθούν, με ανάμιξη αποβλήτων υψηλής και χαμηλής αναλογίας C/N, όπως οργανικά στερεά απόβλητα με ζωική κοπριά (Verma, 2002).

2.6.5 Πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών στο υπόστρωμα

Η παρουσία τοξικών ουσιών σε ένα υπόστρωμα, είναι ικανή να προκαλέσει αναστολή της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης, παρεμποδίζοντας την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και επομένως την παραγωγή βιοαερίου. Οι ουσίες αυτές δύναται να εισαχθούν στο σύστημα ως συστατικά της πρώτης ύλης, αλλά και να παραχθούν κατά τη διάρκεια της μεταβολικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών εντός του χωνευτήρα. Μερικές από αυτές είναι το οξυγόνο, η αμμωνία, τα λιπαρά οξέα, τα τοξικά μέταλλα, τα θειούχα και θειικά ιόντα και διάφορες άλλες ενώσεις.

Το οξυγόνο είναι τοξικό ακόμα και σε ίχνη για τους αυστηρώς αναερόβιους μεθανιογόνους μικροοργανισμούς, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την εξασφάλιση κλειστών καλυμμάτων στους αντιδραστήρες ώστε να αποφεύγεται η είσοδος αέρα σε αυτούς.

Η αμμωνία σχηματίζεται ταχύτατα μέσα σε έναν χωνευτή (από τη διάσπαση των πρωτεϊνών), όπου μπορεί να δράσει ως ικανός ανασταλτικός παράγοντας της μεθανιογένεσης (Angelidaki & Schmidt, 2003). Σύμφωνα με τους Yenigun και Demirel (2013), η αμμωνία έχει τοξική δράση στους μικροοργανισμούς σε τιμές συγκεντρώσεων που εξαρτώνται από το pH, τη θερμοκρασία επεξεργασίας, την αρχική συγκέντρωση και τη χημική μορφή της στον αντιδραστήρα. Η ελεύθερη αμμωνία θεωρείται πιο τοξική από το κατιόν αμμωνίου. Επίσης, η αύξηση της τιμής του pH κοντά στο 8 προκαλεί σχηματισμό περισσότερης ελεύθερης αμμωνίας. Γενικά, η συγκέντρωση της αμμωνίας να πρέπει να διατηρείται κάτω από τα 80 mg/L.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η συσσώρευση *πτητικών λιπαρών οξέων* παρεμποδίζει τη διεργασία της μεθανιογένεσης. Υψηλές συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών οξέων προκαλούν μείωση στην τιμή του pH και οδηγούν στη δημιουργία τοξικών συνθηκών εντός του αντιδραστήρα. Διάφορα πτητικά λιπαρά οξέα συναντώνται σε αναερόβιους αντιδραστήρες και έχουν διαφορετικά και συνεργιστικά αποτελέσματα με τις υπάρχουσες ομάδες βακτηρίων (Franke-Wittle et al., 2014). Ο Wang et al. (2009) ανέφερε, πως το οξικό και το βουτυρικό οξύ σε υψηλές συγκεντρώσεις και ουδέτερο pH, εμφάνισαν μικρή τοξικότητα στα μεθανιογόνα βακτήρια, σε αντίθεση με το προπιονικό οξύ που σε μικρότερη συγκέντρωση οδήγησε σε σημαντική αναστολή των μεθανιογόνων βακτηρίων.

Τα σουλφίδια παράγονται σε αναερόβιους αντιδραστήρες από την αναγωγή των θεικών που βρίσκονται στα εισερχόμενα λύματα και από την αποδόμηση των πρωτεϊνών. Αν η συγκέντρωση των διαλυτών σουλφιδίων ξεπεράσει κάποια όρια, τότε η μεταβολική δραστηριότητα των μεθανιογόνων μικροοργανισμών αναστέλλεται, οδηγώντας σε διακοπή της διεργασίας. Όπως και στην περίπτωση της αμμωνίας, έτσι και σε αυτή των σουλφιδίων, η τοξικότητα αυξάνεται με την αύξηση της τιμής του pH.

Έχει αποδειχτεί γενικώς, πως τα τοξικά μέταλλα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις βιοχημικές αντιδράσεις κατά την αναερόβια χώνευση, καθώς σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να θεωρηθούν απαραίτητα (ως θρεπτικές ουσίες) για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Σε υψηλές συγκεντρώσεις ωστόσο, δύναται να λειτουργήσουν παρεμποδιστικά για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni), ο ψευδάργυρος (Zn), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr) και ο μόλυβδος (Pb) είναι ορισμένα από τα δυνητικά τοξικά μέταλλα που έχουν αναφερθεί ως ανασταλτικά και υπό συγκεκριμένες συνθήκες τοξικά (Mudhoo & Kumar, 2013). Η τοξικότητα τους, εξαρτάται από τις διάφορες χημικές μορφές που μπορεί να λάβουν υπό αναερόβιες συνθήκες και υπό ουδέτερες τιμές pH.

2.7 Βασικές αρχές προσρόφησης

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και στα εδάφη, κατά την οποία ένα ή περισσότερα συστατικά που περιλαμβάνονται σε ένα υγρό ή αέριο ρεύμα μεταφέρονται εκλεκτικά στην επιφάνεια στερεών σωματιδίων. Προκειμένου να υλοποιηθεί η προσρόφηση είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός κατάλληλου υλικού που χαρακτηρίζεται ως προσροφητικό (adsorbent), το οποίο πρέπει να έχει την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς ανάμεσα στην επιφάνεια του και τα μόρια, άτομα ή ιόντα των ουσιών (adsorbate) που επιζητείται η απομάκρυνση (Bhatnagar & Sillanpaa, 2010). Η διαδικασία της προσρόφησης εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος παραμονής, το μέγεθος των πόρων στο εσωτερικό των σωματιδίων, η συγκέντρωση της ουσίας, καθώς και η φύση τόσο του προσροφητικού υλικού όσο και της προσροφούμενης ουσίας (Crittenden et al., 2012). Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τόσο την έκταση, όσο και την ταχύτητα προσρόφησης της ουσίας στην στερεή επιφάνεια.

Η προσρόφηση μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες με βάση τις ελκτικές δυνάμεις που ασκούνται:

- *Φυσική προσρόφηση*: τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας αναπτύσσουν με την επιφάνεια ασθενείς δυνάμεις συγκράτησης τύπου Van der Waals. Η φυσική προσρόφηση είναι πάντοτε εξώθερμη, αλλά η ενέργεια που ενέχεται γενικά δεν είναι πολύ μεγάλη. Εντούτοις, είναι αισθητά ενισχυμένη όταν λαμβάνει χώρα σε πολύ στενούς πόρους (Rouquerol et al., 2013).
- *Χημική προσρόφηση*: είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας χημικών δεσμών μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού. Κατά κανόνα είναι αργή διαδικασία, ορισμένες φορές μη αντιστρεπτή και πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (>200 °C).
- *Προσρόφηση ανταλλαγής*: οφείλεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις, όπου το διαλυμένο ιόν της χημικής ουσίας εξουδετερώνεται από ιόντα ετερόνυμου φορτίου της επιφάνειας του στερεού.

Η διεργασία της προσρόφησης πραγματοποιείται σε τρία περίπου διακριτά στάδια:

- i. Στο πρώτο στάδιο διαχέεται η ουσία από την μάζα του ρευστού στην διεπιφάνεια ρευστού – στερεού
- ii. Στο δεύτερο στάδιο η ουσία προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού
- iii. Κατά το τρίτο στάδιο η ουσία διαχέεται από την επιφάνεια του στερεού στους πόρους του στερεού (Διαμαντόπουλος, 2008).

Η προσρόφηση δύναται να πραγματοποιηθεί τόσο στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή, όσο και στο εσωτερικό του όπου υπάρχουν οι μικρόποροι, οι μεσόποροι και οι μακρόποροι. Η επιφάνεια των μακρόπορων και των μεσόπορων είναι μικρή σε σχέση με την επιφάνεια των μικρόπορων και η ποσότητα της προσροφούμενης ύλης εκεί θεωρείται αμελητέα.

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν (Crittenden et al., 2012):

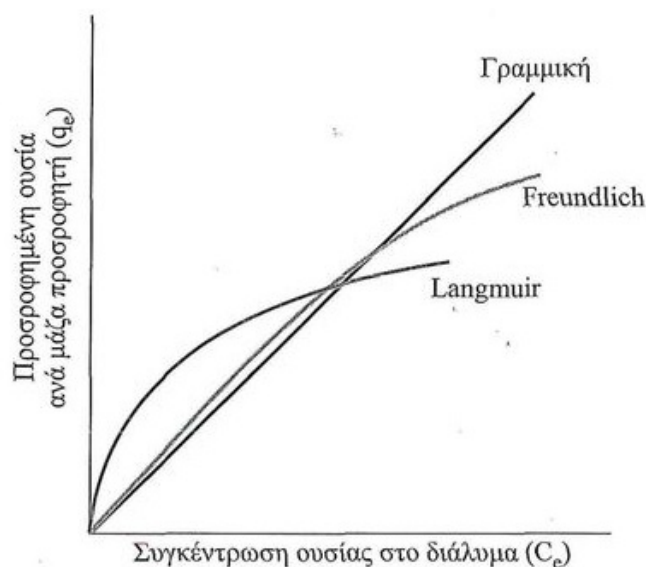
- Έλξεις μεταξύ αντίθετων κυκλομικών φορτίων
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και δίπολου
- Αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών
- Δυνάμεις London ή Van der Waals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

2.8 Ισορροπία προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή. Σε συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η μαθηματική σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης (Γιδαράκος, 2006). Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς αντιπροσωπεύει τη σχέση ισορροπίας ανάμεσα στη συγκέντρωση της προσροφούμενης στην υδατική και στη στερεά φάση του διαλύματος, υποδηλώνοντας την προσροφητική ικανότητα του εκάστοτε υλικού. Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης οι πιο σημαντικές από τις οποίες είναι:

- Η γραμμική ισόθερμη
- Η ισόθερμη Langmuir
- Η ισόθερμη Freundlich

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση των ισόθερμων αυτών.



Σχήμα 3. Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισόθερμης, ισόθερμης Freundlich, ισόθερμης Langmuir

Ισόθερμη Langmuir

Μια από τις απλούστερες αλλά και ευρύτερα χρησιμοποιούμενες εξισώσεις ισόθερμων είναι αυτή του Langmuir. Αρχικά αναπτύχθηκε για να περιγράψει την προσρόφηση αέριας-στερεής φάσης σε ενεργό άνθρακα και χρησιμοποιείται παραδοσιακά για την αξιολόγηση της απόδοσης διαφορετικών βίο-προσροφητών (Foo & Hameed, 2010). Η ισόθερμη Langmuir επιπλέον, βασίζεται στις εξής παραδοχές:

- υπάρχει πρόσβαση σε έναν σταθερό αριθμό θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού όπου οι ουσίες προσροφούνται
- όλες οι θέσεις είναι ενεργειακά ισοδύναμες, δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης σε όλες τις θέσεις είναι ίδια
- δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφούμενων σωματιδίων
- η προσρόφηση περιορίζεται σε μια μόνο στιβάδα (προσροφημένη στρώση πάχους ενός μορίου)
- η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο επίπεδο στο οποίο επέρχεται ο κορεσμός του
- η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Langmuir είναι η ακόλουθη (Perez-Marin et al., 2007):

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

όπου: q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (M/M)

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (M/L³)

Q = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir, που εκφράζει τη μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα ουσίας (M/M)

b = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir, που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης ενός προσροφητή (L³/M)

Η παραπάνω εξίσωση είναι δυνατόν να γίνει γραμμική με αντιστροφή και διαχωρισμό των μεταβλητών. Έτσι προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{C_e}{Q}$$

Οι παράμετροι b και Q μπορούν να υπολογιστούν μέσω γραμμικής παλινδρόμησης. Ο όρος $1/Q$ αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που προκύπτει, ενώ ο όρος $1/b \cdot Q$ είναι η τομή της ευθείας με τον άξονα y (Γιδαράκος, 2006).

Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος (Γιδαράκος, 2006), καθώς σε σχέση με την ισόθερμη Langmuir, είναι δυνατόν να ισχύει και σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια όπως ο ενεργός άνθρακας (Διαμαντόπουλος, 2008). Είναι μια εκθετική εξίσωση, υποθέτοντας πως η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα (Perez-Marin et al., 2007).

Η ισόθερμη Freundlich προέκυψε εμπειρικά το 1912 και ορίζεται ως εξής:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

όπου: q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (M/M)

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (M/L³)

K = ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich, ο οποίος αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί (προσροφητική ικανότητα) [(M/M)(M/L³)^{-1/n}]

$1/n$ = η αδιάστατη παράμετρος τη ισόθερμης Freundlich, που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης

Με βάση την τιμή του $1/n$ διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης:

- Αν $1/n \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν $1/n = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική (σε αυτήν την περίπτωση το K ταυτίζεται με τον συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d)
- Αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich παράγεται με λογαρίθμηση της προηγούμενης εξίσωσης, δίνοντας τη σχέση:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

Οι όροι K και $1/n$ μπορούν να προσδιοριστούν διαγραμματικά από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση.

2.9 Κινητική προσρόφησης

Για τον πλήρη σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης απαιτείται η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης, η οποία περιγράφει την εξέλιξη της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητή με τον χρόνο (Perez-Marin et al., 2007).

Τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας διαχέονται από τον νερό πρώτα στην επιφάνεια του προσροφητή και στη συνέχεια μέσα στους πόρους. Η ταχύτητα που πραγματοποιείται η διάχυση βρίσκεται σε συνάρτηση με τις ρευστοδυναμικές συνθήκες, το μέγεθος των πόρων του προσροφητή, καθώς και το μέγεθος των μορίων της ουσίας που προσροφάται. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ύπαρξη μιας κλίμακας ρυθμών διάχυσης, όπου στα αρχικά στάδια η προσρόφηση είναι ταχεία, εν αντιθέσει με τα τελικά στάδια όπου προχωράει με βραδύτερους ρυθμούς, εξαιτίας της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους (Διαμαντόπουλος, 2008).

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση της κινητικής της διαδικασίας προσρόφησης τα σημαντικότερα από τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω (Azizian, 2004).

Μοντέλο ψευδό-πρώτης τάξης

Το συγκεκριμένο μοντέλο εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στα τέλη του 19^{ου} αιώνα από τον Lagergren και έκτοτε έχει εφαρμοστεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης πολλών συστημάτων στερεού-υγρού. Η διαφορική μορφή του είναι η ακόλουθη:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

όπου: q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας (M/M)

q_t = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί τη χρονική στιγμή t (M/M)

k_1 = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης ψευδό-πρώτης τάξης (T^{-1})

Μετά από ολοκλήρωση και για οριακές συνθήκες $q_t = 0$ για $t = 0$ και $q_t = q_t$ για $t = t$, η εξίσωση γίνεται:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Μοντέλο ψευδό-δεύτερης τάξης

Το δεύτερο κινητικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι της ‘ψευδό-δεύτερης τάξης’, η εξίσωση του οποίου εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Μετά από ολοκλήρωση για τις οριακές συνθήκες η εξίσωση γίνεται:

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_e^2) + (t/q_e)}$$

ή αλλιώς:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

όπου: k_2 = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδό-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας [M/(M·T)]

$k_2 q_e^2$ = ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης [M/(M·T)]

2.10 Προσροφητικά υλικά

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τη διεργασία της προσρόφησης είναι η φυσική δομή του προσροφητή, δηλαδή η συνολική κατανομή του φορτίου, το μέγεθος των πόρων του και η προσροφητική του επιφάνεια. Από την άλλη οι ιδιότητες των προσροφητικών μορίων, όπως η διαλυτότητα, το μέγεθος και το σχήμα τους, διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ρόλο. Συνεπώς, η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας της προσρόφησης πρέπει να διερευνάται σε

σχέση με τις συγκεκριμένες ιδιότητες του εκάστοτε προσροφητικού υλικού (Huwig et al., 2001).

Εμπορικοί Προσροφητές

Υπάρχουν πολυάριθμοι, διαφορετικού τύπου προσροφητές που ‘κυκλοφορούν’ στο εμπόριο, οι σημαντικότεροι εκ των οποίων είναι: silica gel, ενεργοποιημένη αλούμινα, ζεόλιθοι και ενεργός άνθρακας. Κάθε τύπος έχει τη δική του μοναδική ικανότητα να προσροφά οργανικές ουσίες.

Silica gel

Το άμορφο αυτό προσροφητικό υλικό περιλαμβάνει σφαιρικά σωματίδια μεγέθους 2-20 nm τα οποία συσσωματώνονται για να σχηματίσουν τον προσροφητή. Η ειδική του επιφάνεια κυμαίνεται στο εύρος 100-850 m²/g, ανάλογα με το αν το gel είναι κανονικής μεσαίας ή χαμηλής πυκνότητας. Το silica gel χρησιμοποιείται ευρύτατα σε εφαρμογές ξήρανσης, καθώς και σε τροποποιημένες του μορφές για την απομάκρυνση ποικιλίας ρύπων (Crittenden et al., 2012).

Ενεργοποιημένη αλούμινα

Η ενεργοποιημένη αλούμινα περιλαμβάνει μια σειρά μερικώς υδροξυλιομένων και όχι σε ισορροπία οξειδίων αργιλίου Al₂O₃ (Bhatnagar & Sillanpaa, 2010). Η επιφάνεια της παρουσιάζει μεγαλύτερη πολικότητα από εκείνη του silica gel και έχει τόσο όξινα, όσο και βασικά χαρακτηριστικά, αντικατοπτρίζοντας την διττή φύση του αλουμινίου. Οι ειδικές της επιφάνειες κυμαίνονται από 250 έως 350 m²/g. Επίσης χρησιμοποιείται για την ξήρανση υγρών όπως κηροζίνης, κλασμάτων βενζίνης, αρωματικών και χλωριωμένων υδρογονανθράκων (Crittenden et al., 2012).

Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι πορώδη κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά υλικά με λόγο Si/Al μεταξύ 1 και απείρου. Σήμερα έχουν αναγνωρισθεί και περιγραφεί περισσότερα από 45 είδη φυσικών ζεόλιθων και άλλα περίπου 100 που έχουν παρασκευαστεί εργαστηριακά (συνθετικοί ζεόλιθοι). Το εσωτερικό τους πορώδες είναι υψηλό και έτσι η πλειονότητα της προσρόφησης λαμβάνει χώρα εσωτερικά. Για τον λόγο αυτό οι ζεόλιθοι κατέχουν τη δημοφιλή περιγραφή των μοριακών κόσκινων (Crittenden et al., 2012). Τα υλικά που έχουν ως βάση ζεόλιθους παρουσιάζουν μεγάλη προσαρμοστικότητα και οι κύριες χρήσεις του έχουν να κάνουν με την παραγωγή απορρυπαντικού, τη συμμετοχή τους σε καταλυτικές εφαρμογές στη βιομηχανία πετρελαίου, με διαδικασίες διαχωρισμού, καθώς και με τη χρήση τους ως προσροφητές για νερό, διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο (Bhatnagar & Sillanpaa, 2010).

Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος στερεός προσροφητής, καθώς έχει την ικανότητα να προσροφά ένα μεγάλο αριθμό οργανικών ουσιών. Μπορεί να παραχθεί από σχεδόν κάθε ανθρακούχο υλικό όπως ξύλο, πριονίδι, γεωργικά παραπροϊόντα, λιγνίτη, διάφορα είδη ορυκτών ανθράκων, διάφορα κλάσματα πετρελαίου κ.τ.λ. (Διαμαντόπουλος, 2008). Για την παρασκευή του μπορούν να χρησιμοποιηθούν δυο διαφορετικές μέθοδοι: οι αποκαλούμενες φυσική και χημική ενεργοποίηση. Η φυσική ενεργοποίηση περιλαμβάνει δυο στάδια, την πυρόλυση και την ενεργοποίηση του υλικού. Κατά την πυρόλυση ή εξανθράκωση το υλικό θερμαίνεται σε μέτριες θερμοκρασίες (400-800 °C), απουσία οξυγόνου, εξαερώνοντας το πτητικό οργανικό κλάσμα με αποτέλεσμα την παραγωγή εξανθρακώματος (char) το οποίο παρουσιάζει υποτυπώδη πορώδη δομή. Στη συνέχεια, κατά το δεύτερο στάδιο (στάδιο ενεργοποίησης), το εξανθράκωμα οξειδώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με την χρήση ατμού, CO₂ ή αέρα για την παραγωγή των τελικών ενεργοποιημένων ανθράκων με καλά αναπτυγμένη πορώδη δομή (Lua & Guo, 2004). Η χημική ενεργοποίηση είναι μια μέθοδος κατά την οποία χρησιμοποιούνται διαφορετικές χημικές ουσίες ενεργοποίησης που βοηθούν στην ανάπτυξη του πορώδους του ενεργού άνθρακα, μέσω αφυδάτωσης και υποβάθμισης. Το μίγμα των χημικών και του άνθρακα θερμαίνεται σε μια μέγιστη θερμοκρασία κοντά στους 750 °C.

Οι ιδιότητες του παραγόμενου ενεργού άνθρακα εξαρτώνται από το αρχικό υλικό, καθώς και από τις συνθήκες ενεργοποίησης. Η σημαντικότερη διάκριση σε ενεργούς άνθρακες γίνεται με βάση το μέγεθος των κόκκων. Ενεργοί άνθρακες με μέση διάμετρο κόκκων μεγαλύτερη από 1 mm χαρακτηρίζονται ως κοκκώδεις (granular), ενώ εκείνοι με μέση διάμετρο κόκκων μικρότερη από 0.2 mm χαρακτηρίζονται ως κονιοποιημένοι (powdered) (Διαμαντόπουλος, 2008). Έχει επίσης διαπιστωθεί ότι ο παραγόμενος ενεργός άνθρακας χαρακτηρίζεται από μεγάλη ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται μεταξύ 600 και 1200 m²/g, καθιστώντας τον έναν ικανότατο προσροφητή με δυνατότητα να απομακρύνει μια ποικιλία ρύπων (ιόντα μετάλλων, ανιόντα, βαφές, φαινόλες, απορρυπαντικά, φυτοφάρμακα, χλωριωμένους υδρογονάνθρακες και πολλά άλλα χημικά και οργανισμούς). Παρά τις άφθονες χρήσεις του ωστόσο, οι εφαρμογές του ενεργού άνθρακα είναι ορισμένες φορές περιορισμένες, εξαιτίας του υψηλού του κόστους (Bhatnagar & Sillanpaa, 2010).

Προσροφητές Χαμηλού Κόστους

Τα υψηλά κόστη κεφαλαίου και αναγέννησης των συμβατικών προσροφητών του εμπορίου και κυρίως του ενεργού άνθρακα, έχουν στρέψει το ενδιαφέρον των ερευνητών στην ανάπτυξη εναλλακτικών, χαμηλού κόστους προσροφητών (Aksu & Isoglu, 2005; Rafatullah et al., 2010). Σύμφωνα με τον Bailey et al. (1999), ένας προσροφητής μπορεί να θεωρηθεί χαμηλού κόστους βρίσκεται σε αφθονία, απαιτεί μικρή επεξεργασία ή είναι υποπροϊόν ή απόβλητο άλλης βιομηχανίας. Τα υλικά αυτά

δύναται να ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες όπως: βιομηχανικά, αστικά και αγροτικά ή αγρό-βιομηχανικά απόβλητα (Perez-Marin et al., 2007).

Βιομηχανικά και Αστικά απόβλητα

Τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα παράγονται σε τεράστιες ποσότητες ως παραπροϊόντα και το γεγονός ότι είναι διαθέσιμα σε τοπικό επίπεδο τα καθιστά ιδιαίτερα οικονομικά. Επιπροσθέτως, απαιτείται μικρή επεξεργασία για την αύξηση της ροφητικής τους ικανότητας (Ahmaruzzaman, 2011). Διάφορα υλικά αυτής της κατηγορίας αποβλήτων έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξυγίανση των υδάτων ορισμένα εκ των οποίων είναι: ιπτάμενη τέφρα, απόβλητα βιομηχανίας αλουμινίου, λιπασμάτων, δέρματος, χάλυβα, χαρτιού, διαφορετικά είδη λάσπης αποβλήτων (Bhatnagar & Sillanpaa, 2010).

Αγροτικά και αγρό-βιομηχανικά απόβλητα

Τα βασικά συστατικά των αγροτικών και αγρό-βιομηχανικών αποβλήτων περιλαμβάνουν κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη, λιπίδια, πρωτεΐνες, απλά σάκχαρα, νερό, άμυλο και υδρογονάνθρακες και περιέχουν μια ποικιλία λειτουργικών ομάδων. Τα απόβλητα αυτής της κατηγορίας είναι αφθόνως διαθέσιμα στην φύση, έχουν χαμηλό κόστος και δείκτη επικινδυνότητας και θεωρούνται ανανεώσιμα (Rafatullah et al., 2010). Επίσης, η μοναδική χημική τους σύνθεση (χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και υψηλός βαθμός σκληρότητας) τα καθιστά σημαντική πηγή για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Ως εκ τούτου, η μετατροπή των υλικών αυτών σε προσροφητές χαμηλού κόστους αποτελεί μια υποσχόμενη εναλλακτική επιλογή τόσο για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων όσο και για τη μείωση του κόστους παραγωγής (Bhatnagar & Sillanpaa, 2010).

Ορισμένα από τα αγροτικά και αγρό-βιομηχανικά απόβλητα και υποπροϊόντα που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς για την παραγωγή προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους είναι: το ξύλο, η τύρφη, οι πευκοβερόνες, τα πίτουρα σιταριού και ρυζιού, οι ίνες μαλλιού, οι μίσχοι σταφυλιών, οι φλούδες και τα κουκούτσια από φρούτα (π.χ. μπανάνες, πορτοκάλια, κεράσια), το πριονίδι, τα φύλλα, τα απόβλητα από την παραγωγή σιτηρών (αραβόσιτος, καλαμπόκι, ρύζι), τα κελύφη φουντουκιού, αμύγδαλου και καρύδας, τους φυσικούς ζεόλιθους (Aksu & Isoglu, 2005; Crini, 2006). Η χρήση των παραπάνω αποβλήτων έχει γίνει είτε στην φυσική τους μορφή, είτε μετά από κάποια φυσική ή χημική τροποποίηση.

2.11 Οργανικές βαφές

Μια ποικιλία οργανικών βαφών συναντάται στα λύματα διαφόρων βιομηχανιών όπως υφαντουργίας, βυρσοδεψίας, παραγωγής χαρτιού, πλαστικών και φαρμακευτικών προϊόντων (Aksu, 2005). Οι εκροές των βιομηχανιών αυτών, οι οποίες περιέχουν κατάλοιπα από βαφές, υποβαθμίζουν την ποιότητα του υδάτινου αποδέκτη, εξαιτίας των αυξημένων συγκεντρώσεων τους σε COD (Ofomaja & Ho, 2008). Οι βαφές συνήθως έχουν συνθετική προέλευση και σύνθετη χημική δομή, γεγονός που τις καθιστά ιδιαίτερα ανθεκτικές στο φως, σε πολλές οξειδωτικές ουσίες, στη θερμότητα, καθώς και δύσκολα βιοαποδομήσιμες (Ajji & Ali, 2007). Αναφορές δείχνουν ότι υπάρχουν πάνω από 100000 εμπορικά διαθέσιμες βαφές (Aksu, 2005), με την παραγωγή τους να προσεγγίζει τους 800000 τόνους ετησίως (Greluk & Hubicki, 2011).

Ως επικίνδυνες ρυπογόνες ουσίες, οι βαφές, ενέχουν οικολογικούς κινδύνους και είναι τοξικές για την υδρόβια ζωή εάν απορρίπτονται απευθείας σε ύδατα (Lee et al., 1999). Πέραν της αισθητικής υποβάθμισης του περιβάλλοντος, απορροφούν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, παρεμποδίζοντας τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης (Kunz et al., 2002). Με αυτόν τον έμμεσο τρόπο οι βαφές διαταράσσουν την τροφική αλυσίδα των υδρόβιων οικοσυστημάτων. Όσον αφορά την τοξικότητα τους στον άνθρωπο, είναι δυνητικά καρκινογόνες και ενδέχεται να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα όπως δυσλειτουργία του νεφρού, του ήπατος, του εγκεφάλου, καθώς και του αναπαραγωγικού και νευρικού συστήματος (Ajji & Ali, 2007; Kadirvelu et al., 2003).

Ηλιανθίνη (methyl orange, MO)

Η ηλιανθίνη είναι μια υδατοδιαλυτή ανιονική οργανική χρωστική που κατατάσσεται στην κατηγορία των αζωχρωμάτων. Χρησιμοποιείται ευρέως στους τομείς της κλωστοϋφαντουργίας, της φαρμακευτικής, της βιομηχανίας χαρτιού και τροφίμων, καθώς και σε ερευνητικά εργαστήρια (Mittal et al., 2007). Στα εργαστήρια αναλυτικής χημείας βρίσκει χρήση κυρίως ως δείκτης σε τιτλοδοτήσεις οξέων-βάσεων λόγω της ικανότητας του να λειτουργεί ως ασθενές οξύ (Kucukosmanoglu et al., 2006). Γενικά η ηλιανθίνη βρίσκεται σε μορφή σκόνης με έντονο πορτοκαλί χρώμα και ασθενή χαρακτηριστική οσμή.

Τα αζωχρώματα είναι γνωστές οργανικές ενώσεις για την καρκινογόνο δράση τους. Όπως και πολλές άλλες χρωστικές της τάξης της, η ηλιανθίνη που εισέρχεται στο σώμα μέσω κατάποσης μεταβολίζεται σε αρωματικές αμίνες από εντερικούς μικροοργανισμούς. Τα αναγωγικά ένζυμα στο ήπαρ μπορούν επίσης να καταλύσουν την αναγωγική διάσπαση της αζω-σύνδεσης για να παράγουν αρωματικές αμίνες και δύναται να οδηγήσουν ακόμα και σε εντερικό καρκίνο. Η τοξική φύση της ηλιανθίνης ωστόσο δεν έχει ακόμα ποσοτικοποιηθεί, παρόλα αυτά η υψηλή περιεκτικότητα της στον ανθρώπινο οργανισμό μπορεί να αποδειχθεί επιβλαβής (Mittal et al., 2007).

Κυανό του μεθυλενίου (methylene blue, MB)

Όπως η ηλιανθίνη, έτσι και το κυανό του μεθυλενίου ανήκει στην κατηγορία των αζωχρωμάτων όντας μια υδατοδιαλυτή οργανική χρωστική. Το κυανό του μεθυλενίου είναι μια κατιονική βαφή, ευρέως χρησιμοποιούμενη για χρωματισμό (Tan et al., 2008a). Συγκεκριμένα, βρίσκει πολύ συχνή χρήση στον χρωματισμό βαμβακιού, μεταξιού και ξύλου (Li et al., 2013). Αν και δεν θεωρείται πολύ επικίνδυνο, το κυανό του μεθυλενίου μπορεί να επιφέρει διάφορες βλαβερές συνέπειες (Chen et al., 2011). Μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα στα μάτια τα οποία ενδέχεται να ευθύνονται για μετέπειτα μόνιμη βλάβη τόσο σε ζώα όσο και σε ανθρώπους (Tan et al., 2008b). Κατά την εισπνοή, δύναται να προκαλέσει σύντομες περιόδους ταχείας ή δυσχερούς αναπνοής, ενώ η κατάποση προκαλεί μια αίσθηση καψίματος και πιθανόν ναυτία, εμετό, διάρροια και γαστρίτιδα. Μεγάλες δόσεις του κυανού του μεθυλενίου στον ανθρώπινο οργανισμό δημιουργούν κοιλιακούς και θωρακικούς πόνους, δυνατούς πονοκεφάλους, έντονη εφίδρωση, διανοητική σύγχυση και σε σπάνιες περιπτώσεις κυάνωση και μεθαιμοσφαιριναιμία (Ghosh & Bhattacharyya, 2002). Ως εκ τούτου, η επεξεργασία των εκροών που περιέχουν την συγκεκριμένη βαφή, συγκεντρώνει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των αρνητικών επιπτώσεων που μπορεί να έχει στον υδάτινο αποδέκτη (Tan et al., 2008a).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 Υλικά

3.1.1 Υπολείμματα βύνης (BSG)

Τα υπολείμματα βύνης που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή όλων των πειραματικών δοκιμών της παρούσας μελέτης προέρχονται από ζυθοποιία που βρίσκεται στο νομό Χανίων. Τα BSG συλλέχθηκαν αμέσως μετά από την απόρριψή τους και αποθηκευτήκαν σε καλά σφραγισμένα δοχεία για την ασφαλή μεταφορά τους στο εργαστήριο. Αρχικά τα υπολείμματα βύνης τοποθετήθηκαν στον φούρνο, όπου υπέστησαν ξήρανση στους 60 °C μέχρι σταθεροποίηση του βάρους τους. Κατόπιν, αλέστηκαν με την βοήθεια μαχαιρόμυλου με σκοπό την μείωση του σωματιδιακού μεγέθους τους σε διάμετρο <0.25 mm. Τέλος, αποθηκευτήκαν σε ερμητικά κλεισμένα δοχεία μέχρι την περαιτέρω χρήση τους.

3.1.2 Βιοεξανθράκωμα

Η διαδικασία παραγωγής βιοεξανθρακώματος (biochar) περιλαμβάνει τα εξής επιμέρους στάδια: το στάδιο της πυρόλυσης και το στάδιο της έκπλυσης του στερεού υπολείμματος της πυρόλυσης.

Κατά το στάδιο της πυρόλυσης, αρχικά υπολείμματα βύνης τοποθετήθηκαν σε πεπιεσμένη μορφή μέσα σε πορσελάνινα χωνευτήρια, σε ποσότητα τέτοια ώστε αυτά να γεμίσουν πλήρως. Κατόπιν, τα χωνευτήρια καλύφθηκαν με καπάκια με σκοπό τον περιορισμό της εισαγωγής οξυγόνου σε αυτά και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε κλίβανο. Η πυρόλυση έλαβε χώρα εντός του κλιβάνου σε θερμοκρασία 600 °C με θερμοκρασιακό πρόγραμμα που προέβλεπε την επίτευξη της συγκεκριμένης θερμοκρασίας εντός μιας ώρας και έπειτα τη διατήρησή της για χρονική διάρκεια δυο ωρών.

Το στάδιο της έκπλυσης του προϊόντος της πυρόλυσης αποσκοπεί στην απομάκρυνση της τέφρας από το προϊόν αυτό. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε, περιελάμβανε την τοποθέτηση του προϊόντος της πυρόλυσης σε κωνικές φιάλες μαζί με απιονισμένο νερό σε αναλογία στερεού προς υγρό 1:15 (g/mL) και ανάδευση για μια ώρα. Μετά το πέρας της ανάδευσης, το περιεχόμενο των φιαλών διηθήθηκε με τη βοήθεια αντλίας κενού και το στερεό υπόλειμμα (biochar) που παρέμεινε στο φίλτρο τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση στους 100 °C για 24 ώρες.

Μετά την ξήρανση, το υλικό ομογενοποιήθηκε και λειοτριβήθηκε με σκοπό την μείωση της κοκκομετρίας του. Τέλος, αποθηκεύτηκε σε πλαστικά σακουλάκια κλεισμένα αεροστεγώς και διατηρήθηκε εντός ξηραντήρα άνυδρου πηκτώματος πυριτίου.

3.1.3 Εμβόλιο

Ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε ιλύς που προερχόταν από τον μεσοφιλικό αναερόβιο χωνευτήρα. Συγκεκριμένα από την ανακυκλοφορία του συστήματος, της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων της πόλης των Χανίων. Η ιλύς χαρακτηρίστηκε ως προς τις ακόλουθες παραμέτρους: pH, ολικά και πτητικά στερεά (TS και VS) και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (sCOD). Το εμβόλιο θεωρήθηκε ότι είναι μικροβιολογικά επαρκές για την αποδόμηση του υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε με σκοπό τον προσδιορισμό των δοκιμών του βιοχημικού δυναμικού μεθανίου. Ο προσδιορισμός της ποσότητας του εμβολίου που προστέθηκε στις φιάλες δοκιμής, έγινε με βάση την ποσότητα του διαθέσιμου για αποδόμηση οργανικού υποστρώματος, δηλαδή τον λόγο εμβολίου προς υπόστρωμα (SIR) βάσει των πτητικών στερεών (VS) του υποστρώματος.

3.2 Μέθοδοι

3.2.1 Χαρακτηρισμός Υλικού

Υγρασία, ολικά στερεά (TS), πτητικά στερεά (VS)

Ο προσδιορισμός της υγρασίας, των ολικών (TS) και πτητικών στερεών (VS) διεξήχθη σύμφωνα με την τυποποιημένη μέθοδο, 2540 του Αμερικανικού Συνδέσμου Δημόσιας Υγείας (APHA). Αρχικά, τα υπολείμματα βύνης ζυγίστηκαν σε χωνευτήρια και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στον φούρνο για ξήρανση στους 105 ± 5 °C για 24 h. Μετά την ξήρανση τους και αφού πρώτα αφέθηκαν έως ότου λάβουν τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος τα δείγματα ζυγίστηκαν ξανά. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίστηκε και η τιμή των TS.

Για τον προσδιορισμό των VS τα δείγματα μετά την ξήρανση ζυγίστηκαν σε χωνευτήρια και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο στους 550 °C για 3 ώρες. Με αυτόν τον τρόπο έλαβε χώρα η καύση των οργανικών πτητικών ουσιών. Μετά τις τρεις ώρες και αφού τα δείγματα αφέθηκαν μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου ζυγίστηκαν ξανά, ώστε να προσδιοριστεί η ποσότητα των VS.

Θερμογόνος δύναμη

Ως θερμογόνος δύναμη ενός οργανικού αποβλήτου ορίζεται η θερμότητα (θερμική ενέργεια) που εκλύεται όταν αυτό καίγεται πλήρως. Στο εν λόγω πείραμα προσδιορίστηκε η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (HCV) των ξηρών υπολειμμάτων βύνης, η οποία αντιπροσωπεύει τη θερμότητα που παράχθηκε μέσω πλήρους καύσης 1 g του υλικού σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Η μέθοδος πραγματοποιήθηκε σε αυτόματο θερμιδόμετρο οβίδας LECO AC-350.

Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια στοιχειακού αναλυτή της EuroVector και αφορά τον προσδιορισμό των ποσοστών άνθρακα (C), υδρογόνου (H)

και αζώτου (N) των υπολειμμάτων βύνης και του biochar. Αρχικά, μικρή ποσότητα του κάθε δείγματος τοποθετήθηκε σε κάψα κασσιτέρου, η οποία διπλώθηκε σε σχήμα κύβου και εισήχθη εντός δειγματολήπτη. Ακολούθησε η αστραπιαία καύση στους 1020 °C και τα αέρια προϊόντα της καύσης, αφού διαχωρίστηκαν σε στήλη χρωματογραφίας, οδηγήθηκαν σε ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας, όπου πραγματοποιήθηκε η ποσοτικοποίησή τους.

Μη διαλυτές ίνες

Η εκτίμηση του ποσοστού των μη διαλυτών ινών που περιέχονται στα υπολείμματα βύνης, πραγματοποιήθηκε μέσω του προσδιορισμού των ινών NDF (neutral detergent fibre), ADF (acid detergent fibre) και ADL (acid detergent lignin), σύμφωνα με την μέθοδο που προτείνουν οι Fernandez-Cegri et al., (2012). Για τον καθορισμό του NDF, παρασκευάστηκαν 100 mL διαλύματος του προκειμένου απορρυπαντικού, τα οποία προστέθηκαν σε γυάλινη φιάλη μαζί με 1g του δείγματος, 200 μL α-αμυλάσης (θερμοσταθερό ένζυμο) για την εξάλειψη του αμύλου και 1 g θειώδους νατρίου για την απομάκρυνση των πρωτεϊνών. Η φιάλη κατόπιν, τοποθετήθηκε για βρασμό. Ακολούθησε η διήθηση του μίγματος και η πλύση του απιονισμένο νερό και ακετόνη, τέλος, το υπόλειμμα τοποθετήθηκε στον φούρνο για 1 ημέρα στους 105 °C με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Μετά το πέρας της ξήρανσης το δείγμα ζυγίστηκε. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του ADF ήταν παρόμοια με αυτή που προαναφέρθηκε, τοποθετώντας αυτή τη φορά σε φιάλη 100 mL διαλύματος ADF μαζί με 1 g υπολειμμάτων βύνης. Όσον αφορά τον προσδιορισμό του ADL, 250 mg του υπολείμματος από τον προσδιορισμό του ADF αναδεύτηκαν για 3 ώρες μαζί με 25 mL θειικού οξέος H₂SO₄ (72% v/v). Στη συνέχεια το μίγμα διηθήθηκε με απιονισμένο νερό, ξηράνθηκε για 1 ημέρα στον φούρνο στους 105 °C και έπειτα ζυγίστηκε.

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης δειγμάτων που βρίσκονται σε αέρια, υγρή ή στερεή φάση. Στην παρούσα μελέτη αναλύθηκαν μόνο στερεά δείγματα και συγκεκριμένα υπολείμματα βύνης και βιοεξανθράκωμα, τα οποία πρώτα είχαν υποστεί ξήρανση για 24 h σε 105 °C. Αρχικά ζυγίστηκαν 100 mg φασματοσκοπικώς καθαρού KBr και 1 mg από το εκάστοτε προς ανάλυση δείγμα, τηρώντας την αναλογία 100:1. Το κάθε δείγμα ακολούθως, τοποθετήθηκε σε γουδί όπου έγινε ανάμιξη και λειοτρίβηση των υλικών. Έπειτα, το εκάστοτε δείγμα τοποθετήθηκε σε πρέσα όπου του ασκήθηκε πίεση για 3 min. Από την διαδικασία αυτή λήφθηκε ταμπλέτα με διάμετρο 1.2 cm και πάχος 0.3 cm. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό, μοντέλο Perkin – Elmer system 1000.

Σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pH_{PZC})

Ένας εύχρηστος δείκτης της τάσης μιας επιφάνειας να γίνει θετικά ή αρνητικά φορτισμένη, ως συνάρτηση του pH, είναι το pH μηδενικού φορτίου (Chou & Liao, 2005). Το pH_{PZC} αποτελεί το σημείο όπου το καθαρό ολικό φορτίο των σωματιδίων

της επιφάνειας ενός υλικού είναι μηδέν Σε συνθήκες όπου το pH είναι μεγαλύτερο από το pH_{PZC} η επιφάνεια του υλικού είναι αρνητικά φορτισμένη και μπορεί να ελκύει κατιόντα, ενώ αντιθέτως σε pH μικρότερο του pH_{PZC} η επιφάνεια του υλικού είναι θετικά φορτισμένη και ελκύει ανιόντα (Appel et al., 2003). Ο προσδιορισμός της συγκεκριμένης παραμέτρου πραγματοποιήθηκε με βάση την διαδεδομένη μέθοδο pH drift mode (Yang et al., 2004). Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα $CaCl_2$ συγκέντρωσης 0.005 M, το οποίο τοποθετήθηκε για βρασμό, ώστε να απομακρυνθεί το CO_2 . Ακολούθως, λαμβάνει χώρα η ρύθμιση του pH, ορισμένου όγκου διαλύματος σε τιμές από 2 μέχρι 10, με την προσθήκη μικροποσοτήτων HCl ή NaOH 0.5 M. Στην συνέχεια, 0.06 g βιοεξανθρακώματος αναμιγνύονται σε γυάλινα φιαλίδια με 20 mL του εκάστοτε ρυθμιστικού διαλύματος και τοποθετούνται σε τράπεζα ανάδευσης για 24 h σε ταχύτητα 200–250 rpm. Μετά το πέρας της ανάδευσης, μετριέται το pH σε κάθε φιαλίδιο. Με βάση τη μέτρηση αυτή κατασκευάζεται το διάγραμμα του τελικού (pH_{final}) συναρτήσεως του αρχικού ($pH_{initial}$) pH. Το σημείο όπου η σχηματιζόμενη καμπύλη τέμνει την ευθεία $pH_{final} = pH_{initial}$ αποτελεί το σημείο μηδενικού φορτίου.

3.2.2 Δοκιμές Αναερόβιας Χώνευσης

Δοκιμές Βιοχημικού Δυναμικού Μεθανίου (BMP)

Οι δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου, αποτελούν μια μέθοδο προσδιορισμού της βιοαποδομησιμότητας και της απόδοσης παραγωγής μεθανίου οργανικών υποστρωμάτων, κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε, βασίστηκε στις αρχές που περιγράφηκαν από τον Owen et al. (1979).

Αρχικά, οι ποσότητες του στερεού υποστρώματος τοποθετήθηκαν σε κωνικές φιάλες ονομαστικού όγκου 250 mL, όπου στη συνέχεια αναμείχθηκαν με το εμβόλιο. Ως στερεό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν υπολείμματα βύνης. Ο λόγος του εμβολίου προς το υπόστρωμα (Substrate to Inoculum Ratio, SIR) βάσει πτητικών στερεών ($VS_{\text{υποστρώματος}}/VS_{\text{εμβολίου}}$) ήταν 0.25 και ο λειτουργικός όγκος των αντιδραστήρων ήταν 100 mL. Επίσης, έλαβαν χώρα και δοκιμές τυφλού ($SIR=0$), οι οποίες περιείχαν μόνο το εμβόλιο, ώστε να προσδιοριστεί η παραγόμενη ποσότητα μεθανίου μόνο από αυτό. Το pH του μίγματος ρυθμίστηκε στην τιμή 7.8 ± 0.05 με χρήση διαλυμάτων NaOH και H_2SO_4 . Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

Στη συνέχεια οι φιάλες σφραγίστηκαν με πώματα από καουτσούκ, στα οποία είχαν περαστεί προηγουμένως τρία σωληνάκια από PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο). Το πρώτο χρησίμευε για την εκτόνωση του βιοαερίου, το δεύτερο επέτρεπε την λήψη υγρού δείγματος, ενώ το τρίτο χρησιμοποιήθηκε για την εισαγωγή αζώτου (N_2) σε πίεση 20 mbar για 2 λεπτά ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνση του οξυγόνου και ως εκ τούτου η εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών εντός της φιάλης. Τέλος, οι φιάλες τοποθετήθηκαν μέσα σε επωαστήρα με σταθερή θερμοκρασία στους 35 °C. Η καταμέτρηση της παραγόμενης ποσότητας μεθανίου διήρκεσε 30 ημέρες.

Αναλυτικές Μέθοδοι

pH

Για τη μέτρηση του pH των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε φορητή συσκευή πεχάμετρου (Crison PH 25). Η μέτρηση της τιμής του pH γινόταν σε εβδομαδιαία βάση, τοποθετώντας το ηλεκτρόδιο της συσκευής εντός της ποσότητας των δειγμάτων που αφαιρούνταν από κάθε φιάλη για αυτό τον σκοπό. Πριν από κάθε μέτρηση το ηλεκτρόδιο ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό. Η συχνή βαθμονόμηση του οργάνου διασφάλιζε την ακρίβεια των μετρήσεων.

Ολική Αλκαλικότητα(TA), Πτητικά Οξέα (VA)

Η αλκαλικότητα αποτελεί δείκτη της ρυθμιστικής ικανότητας του διαλύματος. Ειδικότερα, δηλώνει το κατά πόσο είναι ικανό ένα διάλυμα να αντιστέκεται σε μεγάλες μεταβολές του pH, καθώς προστίθενται οξέα και βοηθά στη σταθεροποίηση του pH στο βέλτιστο εύρος για τα μεθανιογόνα βακτήρια. Η διαδικασία προσδιορισμού της TA πραγματοποιήθηκε μέσω τιτλοδότησης με πρότυπο διάλυμα θεικού οξέος (H_2SO_4) σε συγκέντρωση 0.1 N, σύμφωνα με την μέθοδο της APHA (standard method 2320 B). Η μέτρηση διεξήχθη στα διηθημένα δείγματα μετά το πέρας της διεργασίας της χώνευσης. Συγκεκριμένα, γινόταν η αντιστοιχία της καταναλωθείσας ποσότητας οξέος που χρησιμοποιούνταν για την εξουδετέρωση των δειγμάτων, με την ισοδύναμη συγκέντρωση CaCO_3 σε mg/L.

Ο προσδιορισμός των VA πραγματοποιήθηκε με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0.1 N, με σκοπό την εξουδετέρωση των όξινων ιόντων έως ότου το pH λάβει τις τιμές 4 και 7.

Ο υπολογισμός της ποσότητας των πρότυπων διαλυμάτων που καταναλώθηκε από τα δείγματα έγινε μέσω ογκομέτρησης. Αρχικά παρασκευάστηκε ένα διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) συγκέντρωσης 0.05 N, από το οποίο 0.3 g τοποθετήθηκαν στους 250 °C για 4 ώρες. Έπειτα 40 mL του διαλύματος διαλύθηκαν σε 60 mL απιονισμένου νερού. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση του διαλύματος ανθρακικού νατρίου με πρότυπο οξύ μέχρι το pH να λάβει την τιμή 5. Έτσι από την νέα ένδειξη της προχοΐδας υπολογιζόταν ο όγκος του πρότυπου οξέος που καταναλώθηκε. Κατόπιν αφού το διάλυμα θερμαινόταν για 5 λεπτά, πραγματοποιούνταν πάλι ογκομέτρηση ώσπου το pH να είναι 5 ξανά. Κατά την μέτρηση της TA, καταγραφόταν για κάθε δείγμα ο όγκος του πρότυπου οξέος που καταναλωνόταν σε pH 4 και κάτω από 3.3. Ακολούθως, το εκάστοτε δείγμα θερμαινόταν μέχρι να φτάσει σε σημείο βρασμού και παράμενε για 3 λεπτά σκεπασμένο με ύαλο ωρολογίου. Έπειτα όταν έφτανε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πραγματοποιούνταν η ογκομέτρηση με το πρότυπο διάλυμα βάσης σε τιμές pH 4 και 7 προκειμένου να μετρηθεί συγκέντρωση των VA.

Διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (sCOD)

Ως COD (Chemical Oxygen Demand) νοείται η απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης του υπό εξέταση δείγματος, με χρήση ισχυρού οξειδωτικού μέσου. Στη συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός του sCOD, (δηλαδή του διαλυτού COD) με διαδικασία που στηρίχτηκε στην τυποποιημένη μέθοδο APHA 5220 C. Ως οξειδωτικό χρησιμοποιήθηκε διάλυμα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) συγκέντρωσης 0.01667 M, ενώ ως καταλύτης επιλέχτηκε ο θειικός άργυρος (Ag_2SO_4).

Αρχικά, σε φιαλίδια με βιδωτά καπάκια τοποθετήθηκαν 2.5 mL από κάθε δείγμα και προστέθηκαν 1.5 mL διαλύματος διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) και 3.5 mL διαλύματος θειικού αργύρου (Ag_2SO_4). Ταυτόχρονα, ετοιμαζόταν και ένα τυφλό για κάθε ομάδα δειγμάτων, που αντί για το δείγμα περιείχε απιονισμένο νερό. Κατόπιν, μετά από καλή ανακίνηση τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε θερμοαντιδραστήρα για 2 ώρες στους 148 °C, όπου πραγματοποιούνταν η οξείδωση των δειγμάτων. Παράλληλα, δημιουργήθηκε ένα πρότυπο διάλυμα σιδηρούχου θειικού αμμωνίου (FAS) $(NH_4)_2Fe(SO_4)$ συγκέντρωσης 0.1 M, η τυποποίηση του οποίου γινόταν με την τιτλοδότηση διαλύματος 5 mL διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) σε 10 mL απιονισμένο νερό. Μετά το πέρας της οξείδωσης, τα δείγματα αφέθηκαν μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος, ακολουθούσε η προσθήκη δύο σταγόνων δείκτη φεροΐνης ($C_{36}H_{24}FeN_6O_4S$) και ακολούθησε η τιτλοδότηση με το πρότυπο διάλυμα FAS. Η αλλαγή του χρώματος των διαλυμάτων από γαλαζοπράσινο σε καφέ, σηματοδοτούσε το τέλος της τιτλοδότησης.

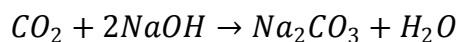
Ολικό Αμμωνιακό Άζωτο (NH_4 -N)

Για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου έλαβαν χώρα δοκιμές σε κυψελίδα της Merck που χρησιμοποιούν μέθοδο ανάλογη της EPA 350.1, του APHA 4500- NH_3F , των πρότυπων ISO 7150-1 και DIN 38406-5. Αρχικά στα φυγοκεντρισμένα δείγματα έγιναν οι ενδεδειγμένες αραιώσεις μέχρι η τελική συγκέντρωση ολικού αμμωνιακού αζώτου να βρίσκεται μεταξύ των τιμών 5-150 mg/L. Ακολούθως, σε δοκιμαστικούς σωλήνες αναμίχθηκαν 100 μ L του αραιωμένου δείγματος με 5 mL αντιδραστήριου NH_4 -1 και κατόπιν προστέθηκε μια δόση του αντιδραστήριου NH_4 -2. Στη συνέχεια, τα δείγματα έμειναν για 15 λεπτά (που αντιστοιχούν στον χρόνο αντίδρασης) και έπειτα πραγματοποιήθηκε η φασματοφωτομετρική μέτρηση της συγκέντρωσης NH_4 -N των δειγμάτων, με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου της Merck.

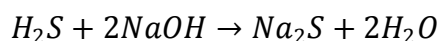
Παραγωγή μεθανίου

Ο προσδιορισμός του παραγόμενου μεθανίου (CH_4) πραγματοποιήθηκε με εκτόπιση διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 11.2% w/v. Συγκεκριμένος όγκος βιοαερίου διοχετευόταν μέσα σε φιάλη που περιείχε το διάλυμα NaOH, ενώ παράλληλα συλλεγόταν ο εκτοπισμένος όγκος διαλύματος σε ογκομετρικούς κυλίνδρους των 50 και 100 mL.

Η προκειμένη μέθοδος μέτρησης του μεθανίου βασίζεται στο γεγονός πως όταν το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και το υδρόθειο (H₂S), που αποτελούν συστατικά του βιοαερίου, έλθουν σε επαφή με ισχυρά αλκαλικό διάλυμα εξουδετερώνονται. Ως εκ τούτου ο εκτοπισμένος όγκος του διαλύματος αντιστοιχεί αποκλειστικά στο μεθάνιο. Η εξουδετέρωση του CO₂ με το υδροξείδιο του νατρίου λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την αντίδραση:



Αντίστοιχα, η εξουδετέρωση του H₂S με το υδροξείδιο του νατρίου πραγματοποιείται σύμφωνα με την αντίδραση:



Πρέπει επίσης να σημειωθεί, ότι η τιμή του pH του διαλύματος ελεγχόταν συχνά και όποτε παρατηρούνταν σημαντικές αποκλίσεις από την τιμή 14, το διάλυμα ανανεωνόταν. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνταν καθημερινά την πρώτη εβδομάδα της επώασης και εν συνεχεία κάθε δυο ημέρες. Τέλος, για την διατήρηση της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια της μέτρησης, οι αντιδραστήρες βυθίζονταν σε υδατόλουτρο ρυθμισμένο στους 35 °C.

3.2.3 Δοκιμές προσρόφησης

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης κατηγορίας πειραμάτων, μελετήθηκε η ικανότητα απομάκρυνσης των βαφών Methyl Orange (MO) και Methylene Blue (MB) από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό υλικό biochar από BSG. Διεξήχθησαν τέσσερις σειρές πειραμάτων, στις οποίες εξετάστηκε η επίδραση των παρακάτω παραγόντων στη διεργασία:

- i. της δόσης του προσροφητή
- ii. του χρόνου επαφής
- iii. του pH
- iv. της αρχικής συγκέντρωσης της εκάστοτε βαφής στο διάλυμα

Γενική Μεθοδολογία

Σε όλα τα πειράματα προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα των βαφών MO και MB, τα οποία ετοιμάστηκαν διαλύοντας ορισμένη ποσότητα βαφών σε απιονισμένο νερό, εντός ογκομετρικών φιαλών. Η ποσότητα αυτή επιλεγόταν κάθε φορά, ώστε τα διαλύματα να έχουν την εκάστοτε επιθυμητή συγκέντρωση.

Τα βήματα της διαδικασίας που ακολουθήθηκε ήταν ίδια με ελάχιστες διαφοροποιήσεις για τις τέσσερις σειρές πειραμάτων των δυο βαφών. Αρχικά, τοποθετούνταν σε πλαστικά φιαλίδια με καπάκι η καθορισμένη ποσότητα προσροφητή με τη βοήθεια χωνιού. Έπειτα, σε κάθε φιαλίδιο ακολουθούσε η προσθήκη 20 mL (σταθερή ποσότητα για όλα τα διαλύματα) από το εκάστοτε διάλυμα MO και MB που είχε προετοιμαστεί. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια τοποθετούνταν σε τράπεζα ανάδευσης όπου παρέμεναν για τον εκάστοτε χρόνο και

αναδεύονταν με ρυθμό 160 rpm. Μετά το πέρας της ανάδευσης, πραγματοποιούνταν μέτρηση του pH των δειγμάτων. Ακολούθως, το περιεχόμενο των φιαλιδίων μεταβιβαζόταν σε μικρότερα πλαστικά φιαλίδια (micro tubes), ειδικά σχεδιασμένα για την εφαρμογή τους σε συσκευή φυγοκέντρισης. Η διαδικασία της φυγοκέντρισης περιλάμβανε τον διαχωρισμό του στερεού και της υπερκείμενης φάσης του δείγματος και εφαρμοζόταν για 10 λεπτά στα 13200 rpm. Κατόπιν, πραγματοποιούνταν κατάλληλη αραίωση της υπερκείμενης φάσης του δείγματος. Τέλος, γινόταν η μέτρηση της απορρόφησης του εκάστοτε δείγματος με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου, το οποίο ρυθμιζόταν κάθε φορά στο κατάλληλο μήκος κύματος για την κάθε βαφή. Συγκεκριμένα για την βαφή MO στα 465 nm, ενώ για την βαφή MB στα 665 nm.

Πρέπει να σημειωθεί, πως όλες οι σειρές πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν με τρεις επαναλήψεις για το κάθε δείγμα. Επίσης, κάθε φορά διεξαγόταν και τρεις τυφλές δοκιμές που περιείχαν μόνο το εκάστοτε διάλυμα βαφής.

Επίδραση δόσης προσροφητή

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων, μελετήθηκε η επίδραση της δόσης του προσροφητή στην προσρόφηση των βαφών MO και MB. Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος αμφοτέρων των βαφών ήταν 75 mg/L και ο χρόνος επαφής 2 h. Όσον αφορά το MO, οι μάζες ή δόσεις του προσροφητή που εξετάστηκαν ήταν 0.1, 0.7, 1, 1.5 και 2 g. Αντίστοιχα για το MB, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με μάζες προσροφητή: 0.05, 0.2, 0.5, 0.7, 1, 1.5 και 2 g.

Επίδραση χρόνου επαφής

Η επόμενη σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου επαφής των προσροφητών με τα διαλύματα των δυο βαφών. Η μάζα του biochar που προστέθηκε σε κάθε φιαλίδιο ήταν 1 g για τη βαφή MO και 0.5 g για τη βαφή MB. Η αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων αμφοτέρων των βαφών ήταν 75 mg/L. Τα προκείμενα πειράματα πραγματοποιήθηκαν, τόσο για το MO όσο και για το MB, σε χρόνους επαφής: 10 min, 20 min, 40 min, 1 h, 2 h, 3 h.

Επίδραση pH

Μέσω αυτής της σειράς πειραμάτων, εξετάστηκε η επίδραση της τιμής του pH στην προσρόφηση των δυο βαφών. Σε ότι αφορά τα πειράματα προσρόφησης της βαφής MO, η μάζα προσροφητή (biochar) ήταν 1 g και η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος της βαφής 75 mg/L. Αντίστοιχα, για την προσρόφηση της βαφής MB, επιλέχτηκε να προστεθούν σε κάθε φιαλίδιο 0.5 g προσροφητή και 20 mL του διαλύματος της βαφής που παρασκευάστηκε σε συγκέντρωση 75 mg/L. Ο χρόνος ανάδευσης των φιαλιδίων ήταν 2 h για τα πειράματα και των δυο βαφών. Η προσρόφηση μελετήθηκε σε τιμές pH 2, 4, 6, 8, 10.

Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης βαφών στο διάλυμα

Σκοπός της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων ήταν μελέτη της επίδρασης που έχει η αρχική συγκέντρωση μιας βαφής στο διάλυμα, στην τελική προσρόφηση. Η μάζα προσροφητή που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1 g και 0.5 g για το MO και το MB, αντίστοιχα. Στα πειράματα εξέτασης αμφοτέρων των βαφών ο χρόνος επαφής ήταν 2 h και το pH αυτό των αρχικών διαλυμάτων. Όσον αφορά τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις MO και MB των διαλυμάτων, αυτές ήταν 25, 50, 100, 200 mg/L.

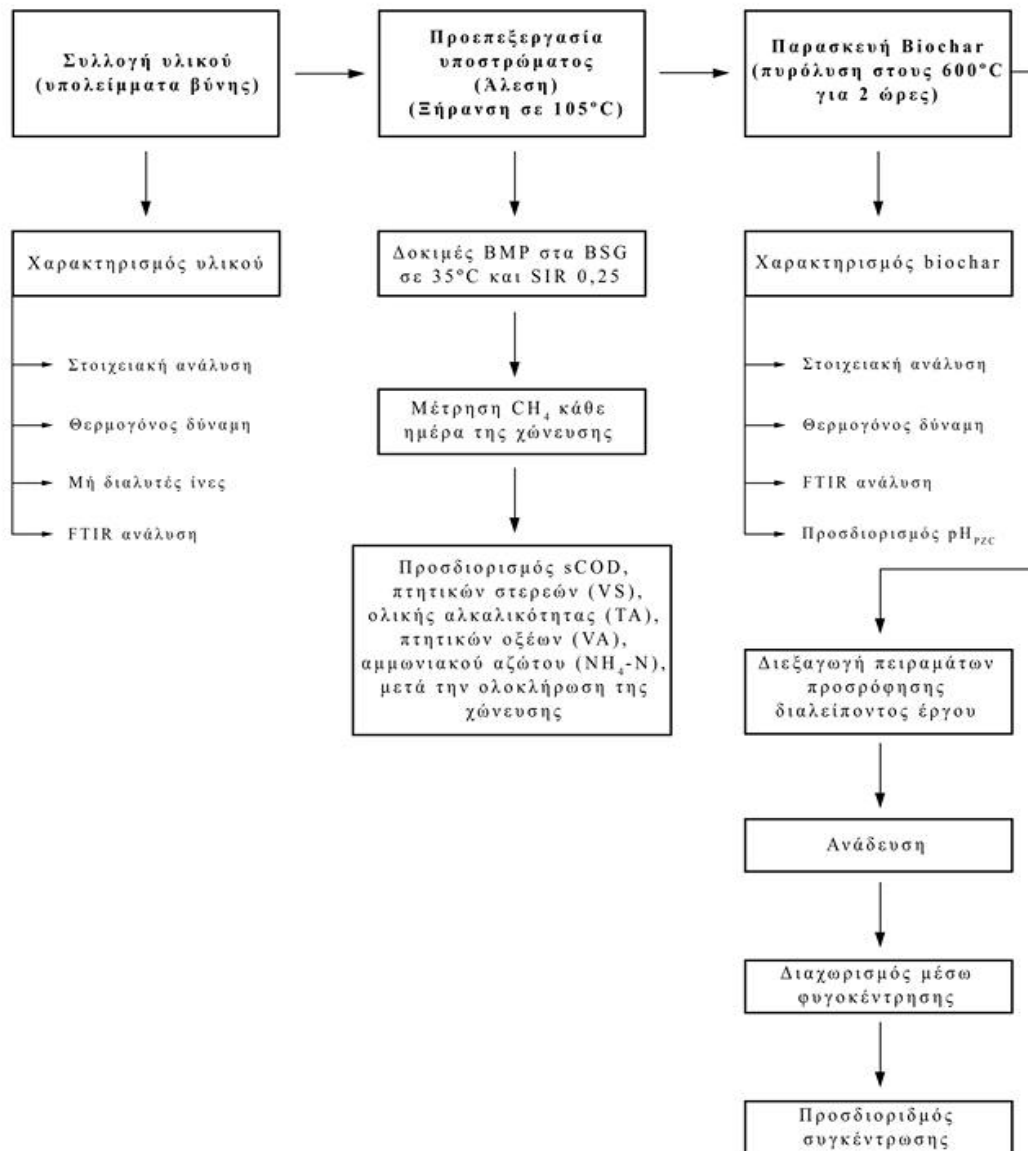
Πίνακας 1. Συνθήκες πειραμάτων προσρόφησης της βαφής Methyl Orange

| Σειρά Πειραμάτων | Δόση Προσροφητή (g/20 mL) | Χρόνος Επαφής (min) | pH | Αρχική Συγκέντρωση Διαλύματος (mg/L) |
|--|---------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------------------|
| Επίδραση Δόσης Προσροφητή | 0.1, 0.7, 1, 1.5, 2 | 60 | pH διαλύματος | 75 |
| Επίδραση Χρόνου Επαφής | 1 | 10, 20, 40, 60, 120, 180 | pH διαλύματος | 75 |
| Επίδραση pH | 1 | 120 | 2, 4, 6, 8, 10 | 75 |
| Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Διαλύματος | 1 | 120 | pH διαλύματος | 25, 50, 100, 200 |

Πίνακας 2. Συνθήκες πειραμάτων προσρόφησης της βαφής Methylene Blue

| Σειρά Πειραμάτων | Δόση Προσροφητή (g/20 mL) | Χρόνος Επαφής (min) | pH | Αρχική Συγκέντρωση Διαλύματος (mg/L) |
|--|--------------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------------------|
| Επίδραση Δόσης Προσροφητή | 0.05, 0.2, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2 | 60 | pH διαλύματος | 75 |
| Επίδραση Χρόνου Επαφής | 0.5 | 10, 20, 40, 60, 120, 180 | pH διαλύματος | 75 |
| Επίδραση pH | 0.5 | 120 | 2, 4, 6, 8, 10 | 75 |
| Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Διαλύματος | 0.5 | 120 | pH διαλύματος | 25, 50, 100, 200 |

Στο Σχήμα 4 παρατίθεται η ροή της συνολικής διαδικασίας εκτέλεσης των πειραμάτων.



Σχήμα 4. Ροή πειραματικής διαδικασίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

4.1 Υγρασία, Ολικά στερεά (TS), Πτητικά στερεά (VS)

Το ποσοστό υγρασίας καθώς και η ποσοστιαία περιεκτικότητα των υπολειμμάτων βύνης σε στερεά υπολογίστηκαν μέσω των παρακάτω εξισώσεων:

$$\text{Υγρασία \%} = \frac{A - B}{A} \cdot 100$$

$$TS = \frac{B}{A} \cdot 100$$

$$VS = \frac{B - C}{B} \cdot 100$$

Όπου:

TS= Ολικά στερεά (%)

VS= Πτητικά στερεά (%)

A= Μάζα νωπού δείγματος (g)

B= Μάζα υπολείμματος μετά την ξήρανση (g)

C= Μάζα υπολείμματος μετά την αποτέφρωση (g)

4.2 Ολική Αλκαλικότητα (TA), Πτητικά Οξέα (VA)

Για τον υπολογισμό της ολικής αλκαλικότητας χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εξισώσεις:

$$N = \frac{A \cdot B}{53.00 \cdot C}$$

Όπου:

N= Συγκέντρωση πρότυπου οξέος (N)

A= Μάζα 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)

$$TA = \frac{A \cdot N \cdot 50000}{V_{\text{sample}}}$$

Όπου:

TA= Ολική αλκαλικότητα (mg CaCO₃/L)

A= Όγκος πρότυπου οξέος που χρησιμοποιήθηκε (mL)

N= Συγκέντρωση πρότυπου οξέος (N)

V_{sample}= Όγκος δείγματος (mL)

Ο υπολογισμός των πτητικών οξέων πραγματοποιήθηκε επίσης με την εφαρμογή της παραπάνω εξίσωσης, έχοντας:

$$VA = \frac{A \cdot N \cdot 50000}{V_{sample}}$$

Όπου:

VA= Πτητικά οξέα (mg /L)

A= Όγκος πρότυπης βάσης που χρησιμοποιήθηκε (mL)

N= Συγκέντρωση πρότυπου βάσης (N)

V_{sample}= Όγκος δείγματος (mL)

4.3 sCOD, ThOD

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του πρότυπου διαλύματος τιτλοδότησης FAS, με την βοήθεια της εξίσωσης:

$$M_{FAS} = \frac{V_{\text{διαλ. ύματος}}}{V_{FAS}} \cdot 0.1$$

Όπου:

M_{FAS}= Συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος FAS (M)

V_{διαλύματος}= Όγκος διαλύματος διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇) για τιτλοδότηση (mL)

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

Κατόπιν, υπολογίστηκε η τιμή του sCOD σύμφωνα με την σχέση:

$$COD = \frac{(A - B) \cdot M_{FAS} \cdot 8000}{V_{sample}}$$

Όπου:

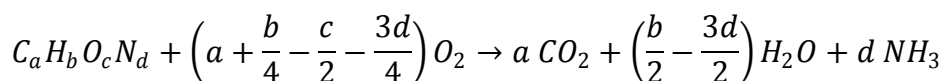
COD= Η τιμή του COD (mg O₂/L)

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

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

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

Το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο (ThOD) είναι ένας δείκτης μέτρησης της συγκέντρωσης οργανικών συστατικών σε απόβλητα. Έχοντας διαθέσιμα τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης σε % επί ξηρού βάρους, αρχικά υπολογίζεται το πηλίκο του ποσοστού του κάθε στοιχείου με το μοριακό του βάρος και στην συνέχεια τα αποτελέσματα διαιρούνται με την μικρότερη τιμή που προκύπτει. Η νέα τιμή αντιστοιχεί στον δείκτη του στοιχείου στον εμπειρικό χημικό τύπο C_aH_bO_cN_d της οργανικής ύλης. Παρακάτω εμφανίζεται η αντίδραση που περιγράφει την πλήρη οξείδωση:



Από τη στοιχειομετρία της παραπάνω αντίδρασης προκύπτει ότι το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο ανά μονάδα μάζας του C_aH_bO_cN_d υπολογίζεται από τη σχέση:

$$ThOD = \frac{\left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2} - \frac{3d}{4}\right) \cdot 32}{12a + b + 16c + 14d}$$

Όπου:

ThOD = Θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο (g O₂ / g C_aH_bO_cN_d)

a, b, c, d = Δείκτες του C, H, O και N αντίστοιχα στον εμπειρικό χημικό τύπο της οργανικής ύλης.

4.4 Ειδική απόδοση παραγωγής μεθανίου

Η ειδική απόδοση παραγωγής μεθανίου υπολογίστηκε από τη διαφορά της τελικής αθροιστικής παραγωγής μεθανίου του δείγματος με την τελική αθροιστική παραγωγή μεθανίου του εμβολίου και διαιρώντας το αποτέλεσμα με τη μάζα των πτητικών στερεών του υλικού που προστέθηκε κατά την προετοιμασία της διεργασίας. Συγκεκριμένα η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε είναι η παρακάτω:

$$Y = \frac{A - B}{VS_{υλικο \acute{\upsilon}}}$$

Όπου:

Y = Ειδική απόδοση παραγωγής μεθανίου (mL/g VS_{added})

A = Αθροιστική παραγωγή μεθανίου του δείγματος (mL)

B = Αθροιστική παραγωγή μεθανίου του εμβολίου (mL)

$VS_{υλικού}$ = Αρχική μάζα πτητικών στερεών υλικού που προστέθηκαν (g VS_{added})

Ωστόσο, επειδή η διεργασία έλαβε χώρα στους 35 °C, υπολογίστηκε η ειδική απόδοση μεθανίου στις πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (STP @ 0 °C, 100 kPa) σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$Y_{STP} = Y \cdot \frac{P}{T} \cdot \frac{T_{STP}}{P_{STP}}$$

Όπου:

P = Πίεση σε πειραματικές συνθήκες (101325 Pa)

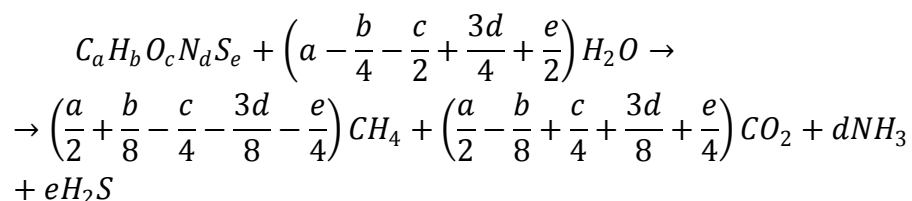
T = Θερμοκρασία σε πειραματικές συνθήκες (35 °C)

P_{STP} = Πίεση σε πρότυπες συνθήκες (100000 Pa)

T_{STP} = Θερμοκρασία σε πρότυπες συνθήκες (0 °C)

4.5 Θεωρητικό δυναμικό μεθανίου

Το θεωρητικό δυναμικό μεθανίου (Theoretical Methane Potential, TMP) υπολογίστηκε μέσω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αποδόμησης της οργανικής ύλης. Έγινε χρήση της αντίδρασης που έχει προταθεί από τους Symons & Buswell (1933), η οποία είναι η εξής:



Συνεπώς ο υπολογισμός του θεωρητικού δυναμικού μεθανίου γίνεται μέσω της εξίσωσης:

$$TMP = \frac{22.41 \cdot \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4} \right)}{12a + b + 16c + 14d + 32e}$$

Όπου:

TMP = Θεωρητικό δυναμικό μεθανίου σε STP (L/g VS_{added})

a, b, c, d, e = Δείκτες του C, H, O, N και S, αντίστοιχα στον εμπειρικό χημικό τύπο της οργανικής ύλης.

4.6 Ελεύθερο αμμωνιακό άζωτο

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (Free Ammonia Nitrogen, FAN) εξαρτάται από τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που επικρατούν. Γνωρίζοντας το pH του διαλύματος και το k_a της αμμωνίας στη θερμοκρασία που διεξήχθη το πείραμα, υπολογίστηκε η FAN σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$FAN = \frac{TAN}{(1 + \frac{10^{-pH}}{k_a})}$$

Όπου:

FAN = Συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (mg/L)

TAN = Συγκέντρωση του ολικού αμμωνιακού αζώτου (mg/L)

k_a = Σταθερά ισορροπίας στους 35 °C, με τιμή $1.12 \cdot 10^{-9}$.

4.7 Προσροφητική ικανότητα, Απομάκρυνση

Η προσροφούμενη ποσότητα βαφών ανά μονάδα μάζας του biochar υπολογίστηκε με την βοήθεια της ακόλουθης εξίσωσης:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V_{batch}$$

Όπου:

q_e = Προσροφούμενη ποσότητα βαφών ανά μονάδα μάζας προσροφητή, ή αλλιώς προσροφητική ικανότητα του προσροφητή (mg/g)

C_0 = Αρχική συγκέντρωση βαφής στο διάλυμα (mg/L)

C_e = Τελική συγκέντρωση βαφής στο διάλυμα (mg/L)

m = Μάζα του προσροφητή (g)

V_{batch} = Όγκος του διαλύματος (L)

Ο υπολογισμός του ποσοστού απομάκρυνσης των βαφών έγινε με βάση την παρακάτω σχέση:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

Όπου:

R = Απομάκρυνση βαφής (%)

C₀ = Αρχική συγκέντρωση βαφής στο διάλυμα (mg/L)

C_e = Τελική συγκέντρωση βαφής στο διάλυμα (mg/L)

4.8 Κινητική προσρόφησης

Τα κινητικά μοντέλα που εξετάστηκαν και αφορούσαν την προσρόφηση των βαφών στο βιοεξανθράκωμα, περιγράφονται παρακάτω από τις αντίστοιχες εξισώσεις. Πρέπει να αναφερθεί πως τα μοντέλα ψευδό-πρώτης και ψευδό-δεύτερης τάξης παρουσιάστηκαν παραπάνω στο κεφάλαιο “Εισαγωγή”.

Μοντέλο Intraparticle diffusion

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} + C$$

Όπου:

q_t = Προσροφούμενη ποσότητα βαφών την χρονική στιγμή t=t (mg/g)

k_i = Σταθερά του μοντέλου (mg/(g min^{1/2}))

t = Χρόνος προσρόφησης (min)

C = Πειραματική σταθερά (παρεμπόδισης)

Μοντέλο Fractional power

$$q_t = k_f \cdot t^v$$

Όπου:

q_t = Προσροφούμενη ποσότητα βαφών την χρονική στιγμή t=t (mg/g)

k_f = Σταθερά του μοντέλου (mg/(g min^v))

t = Χρόνος προσρόφησης (min)

v = Σταθερά του μοντέλου

Μοντέλο Avrami

$$q_t = q_e \cdot [1 - e^{-(k_{AV} \cdot t)^{n_{AV}}}]$$

Όπου:

q_t = Προσροφούμενη ποσότητα βαφών την χρονική στιγμή $t=t$ (mg/g)

q_e = Προσροφούμενη ποσότητα βαφών στην ισορροπία (mg/g)

k_{AV} = Σταθερά του Avrami (min^{-1})

t = Χρόνος προσρόφησης (min)

n_{AV} = Σταθερά του μοντέλου η οποία σχετίζεται με τον μηχανισμό της προσρόφησης

Μοντέλο Elovich

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha_E \cdot \beta_E \cdot t)$$

Όπου:

q_t = Προσροφούμενη ποσότητα βαφών την χρονική στιγμή $t=t$ (mg/g)

α_E = Αρχική τιμή της προσρόφησης (mg/(g min))

β_E = Σταθερά του Elovich (g/mg)

t = Χρόνος προσρόφησης (min)

Ο υπολογισμός των παραμέτρων που χρειάστηκαν για την σύγκριση των κινητικών μοντέλων πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του excel.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Χαρακτηρισμός υλικού

Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου (υπολείμματα βύνης) και του παραγόμενου biochar που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3. Τα αρχικά νωπά υπολείμματα βύνης που ελήφθησαν, χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία της τάξης του 76.9%, παρόμοια τιμή με άλλες μελέτες που χρησιμοποίησαν το συγκεκριμένο υλικό (Vanreppelen et al., 2014). Επίσης, παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση TS και VS, με ένα λόγο $VS/TS = 0.96$, που συμβαδίζει με αντίστοιχες τιμές για το εξεταζόμενο υλικό (Panjicko et al., 2017). Η τιμή του οργανικού φορτίου των υπολειμμάτων βύνης, εκφρασμένη ως συγκέντρωση του θεωρητικά χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (ThOD), ήταν $1729 \text{ mgO}_2/\text{gTS}$.

Η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε για τα υπολείμματα βύνης, έδειξε πως είναι πλούσια σε άνθρακα (C) και υδρογόνο (H), με ποσότητες υψηλές σε σύγκριση με άλλες μελέτες (Mahmood et al., 2013; Vanreppelen et al., 2014). Ο λόγος άνθρακα προς άζωτο (C/N), ήταν ίσος με 22.91, τιμή η οποία εμπίπτει στο βέλτιστο εύρος (20-30) (Γιδαράκος, 2008) προκειμένου να μην υπάρξει παρεμπόδιση στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης που ακολούθησε και αναστολή της ανάπτυξης της μικροβιακής μάζας. Το γεγονός ότι τα υπολείμματα βύνης παρουσίασαν υψηλή συγκέντρωση TS, καθώς και C, υποδηλώνει ότι αποτελούν ένα υπόστρωμα που αναμένεται να αποδώσει υψηλή παραγωγή μεθανίου.

Η ανώτερη θερμογόνο δύναμη των ξηρών υπολειμμάτων βύνης (Α.Θ.Δ._{ξηρού}) που καταγράφηκε, ήταν εξαιρετικά χαμηλή, κάτι που δείχνει ότι η χρήση τους ως καύσιμο για ανάκτηση ενέργειας δεν ενδείκνυται.

Η εκτίμηση της σύστασης των μη διαλυτών ινών των υπολειμμάτων βύνης, πραγματοποιήθηκε μέσω του προσδιορισμού των NDF, ADF και ADL με τιμές 59.9, 22.3 και 6.1%, αντίστοιχα, ενώ η περιεκτικότητα σε NDF ήταν ελαφρώς υψηλότερη από αυτή που προσδιορίστηκε από τους Ozturk et al. (2002), τα ποσοστά ADF και ADL είχαν χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές της προκειμένης μελέτης.

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά υλικού (υπολείμματα βύνης)

| Παράμετρος | Υπολείμματα Βύνης |
|---|---|
| Υγρασία (%) | 76.90 ± 0.02 |
| TS (%) | 23.10 ± 0.02 |
| VS (%) | 22.18 ± 0.01 |
| VS/TS | 0.96 ± 0.00 |
| ThOD (mgO ₂ /gTS) | 1729 |
| TMP (mLCH ₄ STP/gVS _{added}) | 604 ± 2 |
| C (%) | 52.92 ± 0.63 |
| H (%) | 7.71 ± 0.30 |
| N (%) | 2.31 ± 0.05 |
| S (%) | < DL |
| O (%) | 33.09 ± 0.37 |
| C/N | 22.96 ± 0.22 |
| Εμπειρικός χημικός τύπος | C _{26.7} H _{46.7} O _{12.5} N |
| A.Θ.Δ.ξηρού (kJ/kg) | 19925 ± 25 |
| A.Θ.Δ.φυσικού (kJ/kg) | 4603 ± 6 |
| K.Θ.Δ.ξηρού (kJ/kg) | 18184 ± 25 |
| K.Θ.Δ.φυσικού (kJ/kg) | 932 ± 6 |
| NDF (%) | 59.9 |
| ADF (%) | 22.3 |
| ADL (%) | 6.1 |

DL: όριο ανίχνευσης (Detection Limit)

5.2 Πείραμα αναερόβιας χώνευσης

5.2.1 Χαρακτηρισμός εμβολίου

Τα χαρακτηριστικά της αιωρούμενης μικροβιακής μάζας (εμβόλιο) που χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Το εμβόλιο χαρακτηρίζεται από χαμηλή συγκέντρωση στερεών VS και TS, με έναν λόγο VS/TS = 0.70 και το pH κυμαίνεται στην ουδέτερη περιοχή. Η τιμή της φαινόμενης πυκνότητας του είναι μικρότερη από αντίστοιχες τιμές ιλύος που χρησιμοποιήθηκαν για αναερόβια χώνευση (Forster-Carneiro et al., 2007; Forster-Carneiro et al., 2008).

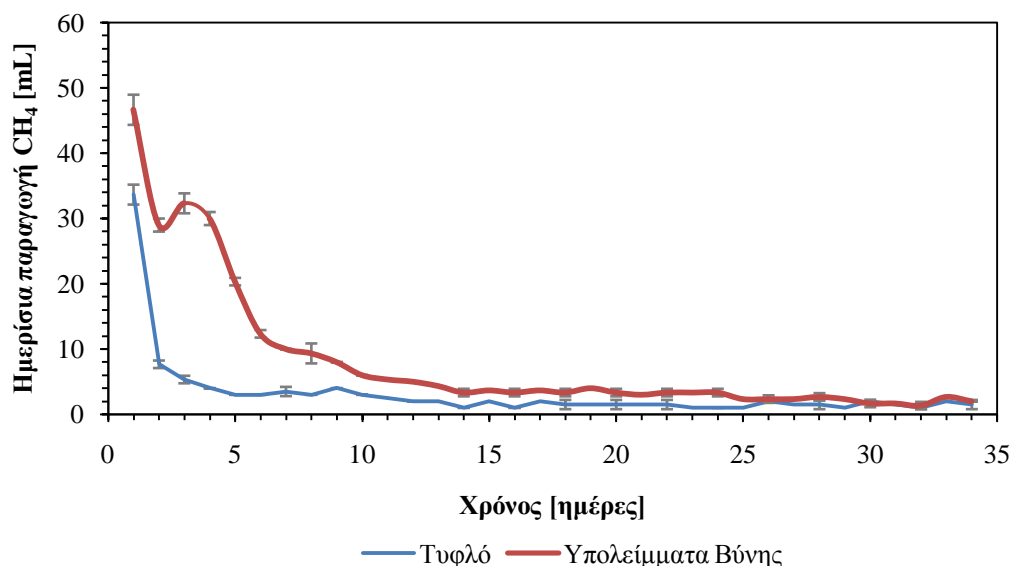
Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά εμβολίου

| Παράμετρος | Εμβόλιο |
|--|-------------|
| TS (%) | 2.29 ± 0.01 |
| VS (%) | 1.61 ± 0.02 |
| VS/TS | 0.70 ± 0.01 |
| pH | 7.08 ± 0.05 |
| Φαινόμενη πυκνότητα (kg/m ³) | 950 ± 18 |

5.2.2 Παραγωγή μεθανίου

Τα πειράματα προσδιορισμού του βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP), διεξήχθησαν με σκοπό την εκτίμηση της δυνατότητας των υπολειμμάτων βύνης να αποδώσουν βιοαέριο, χρησιμοποιούμενα ως υπόστρωμα στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης.

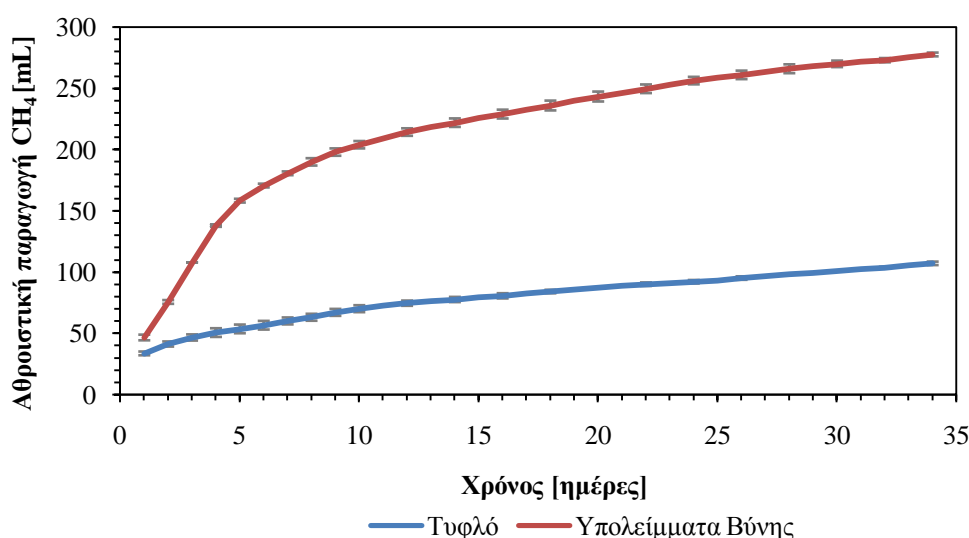
Στο Σχήμα 5, αναπαρίσταται η ημερήσια παραγωγή μεθανίου των υπολειμμάτων βύνης συναρτήσει του χρόνου. Όπως παρατηρείται, η παραγωγή μεθανίου ήταν ιδιαίτερα υψηλή την πρώτη ημέρα της χώνευσης, παρουσιάζοντας τη μέγιστη τιμή της 47 mL CH₄, φαινόμενο που υποδηλώνει την παρουσία άμεσα βιοαποδομήσιμης οργανικής ύλης στο υπόστρωμα, καθώς και την απουσία ανασταλτικών παραγόντων για την μεθανιογένεση (Aragaw et al., 2013). Στην αμέσως επόμενη ημέρα, ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου σημειώνει εμφανή πτώση, η οποία πιθανότατα υφίσταται λόγω της αρχικής ταχείας βιοδιάσπασης της οργανικής ύλης, καθώς και της μειωμένης δραστηριότητας των βακτηρίων που εκτελούν την υδρόλυση. Κατά την 3^η ημέρα χώνευσης παρατηρείται μια ξαφνική άνοδος στην καμπύλη του υλικού σε σχέση με την τυφλή δοκιμή, σημειώνοντας παραγωγή μεθανίου με τιμή 32 mL CH₄, η οποία ενδεχομένως δικαιολογείται από την επαναδραστηριοποίηση των υδρολυτικών βακτηρίων και ως εκ τούτου της ταχύτητας της όλης διεργασίας. Έπειτα, μπορεί να διαπιστωθεί μια σταδιακή μείωση του ρυθμού παραγωγής μεθανίου έως την 14^η ημέρα και ακολούθως μια σχετική σταθεροποίηση του μέχρι το πέρας του πειράματος.



Σχήμα 5. Ημερήσια παραγωγή CH₄ (mL) κατά την διάρκεια των δοκιμών BMP

Το Σχήμα 6 απεικονίζει την αθροιστική απόδοση μεθανίου των υπολειμμάτων βύνης συναρτήσει του χρόνου. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν, ότι η μέγιστη συνολική παραγωγή μεθανίου ήταν 278 mLCH₄ μετά από 34 ημέρες χώνευσης. Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 6, η αναερόβια χώνευση του υλικού δεν παρουσίασε φάση υστέρησης (lag phase) κατά την εκκίνηση της διεργασίας. Το γεγονός αυτό, αποτελεί ένδειξη παρουσίας μεθανιογόνων βακτηρίων που ήταν σε θέση να

προσαρμοστούν εύκολα σε νέο περιβάλλον (Li et al., 2010). Αξίζει επίσης να σημειωθεί, πως το 80% του συνολικού μεθανίου παράχθηκε τις πρώτες 14 ημέρες της χώνευσης.



Σχήμα 6. Αθροιστική παραγωγή CH₄ (mL) κατά την διάρκεια των δοκιμών BMP

5.2.3 Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών BMP

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν στο τέλος των δοκιμών BMP παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Τα αποτελέσματα έδειξαν μικρή διαφοροποίηση του pH με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που ενδεχομένως οφείλεται είτε στο ότι τα υδρολυτικά και τα μεθανιογόνα βακτήρια είναι εξίσου δυναμικά, είτε στην υψηλή ρυθμιστική ικανότητα του διαλύματος (Karthikeyan & Visvanathan, 2012). Ένας δείκτης της ρυθμιστικής ικανότητας του διαλύματος είναι η αλκαλικότητα. Η μέτρηση της, έδωσε την τιμή 2680 mgCaCO₃/L, η οποία βρίσκεται εντός του επιθυμητού εύρους (2500 – 5000 mgCaCO₃/L), όπου μια σημαντική αύξηση των λιπαρών οξέων συνεπάγεται με ελάχιστη πτώση της τιμής του pH (Raposo et al., 2012). Από την άλλη, η συγκέντρωση πτητικών οξέων ήταν ιδιαίτερα χαμηλή στο τέλος του πειράματος. Ο λόγος VA/TA ήταν 0.14, υποδηλώνοντας τη σταθερότητα του συστήματος, καθώς βρίσκεται αρκετά κάτω από το 0.3 που θεωρείται μια ασφαλής τιμή για την αναερόβια χώνευση (Martin et al., 2010). Η συγκέντρωση του TAN είχε τιμή 525 mg/L, ενώ η συγκέντρωση του FAN υπολογίστηκε 14.7 mg/L, καθιστώντας σαφές ότι το αμμωνιακό άζωτο εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή κατιόντων αμμωνίου, τα οποία είναι λιγότερο τοξικά για τα βακτήρια σε σχέση με την ελεύθερη αμμωνία (Yenigun & Demirel, 2013). Η τιμή της ελεύθερης αμμωνίας, θεωρείται πολύ χαμηλή για να προκαλέσει αναστολή της διεργασίας (Calli et al., 2005).

Η ειδική απόδοση μεθανίου που σημειώθηκε μετά το τέλος των δοκιμών BMP, είχε τιμή 377 mLCH₄STP/gVS_{added} που βρίσκεται αρκετά κοντά με μελέτες οι οποίες έχουν ασχοληθεί με το ίδιο υπόστρωμα (Lorenz et al., 2013). Ωστόσο, παρατηρείται μια σημαντική απόκλιση από το θεωρητικό δυναμικό μεθανίου που είχε εκτιμηθεί αρχικώς (604 mLCH₄STP/gVS_{added}). Ο όρος t₈₀ έχει προταθεί ως ο τεχνικός χρόνος

χώνευσης και αντιπροσωπεύει την χρονική περίοδο που απαιτείται για να παραχθεί το 80% της μέγιστης παραγωγής μεθανίου εντός ενός αναερόβιου χωνευτήρα (Li et al., 2010). Στην παρούσα μελέτη και όπως προαναφέρθηκε, το t_{80} ήταν περίπου 14 ημέρες.

Πίνακας 5 . Παράμετροι στο τέλος των δοκιμών BMP

| | BLANK | BSG |
|--|--------------|--------------|
| Υγρασία (%) | 97.98 ± 0.02 | 97.90 ± 0.00 |
| TS (%) | 2.02 ± 0.02 | 2.10 ± 0.00 |
| VS (%) | 1.34 ± 0.02 | 1.45 ± 0.01 |
| VS/TS | 0.66 ± 0.01 | 0.69 ± 0.00 |
| pH | 7.66 ± 0.03 | 7.41 ± 0.02 |
| TA (mgCaCO ₃ /L) | 2579 ± 70 | 2680 ± 54 |
| VA (mg/L) | 399 ± 19 | 377 ± 27 |
| VA/TA | 0.16 ± 0.00 | 0.14 ± 0.01 |
| FAN (mg/L) | 26.1 ± 3.7 | 14.7 ± 1.3 |
| TAN (mg/L) | 535 ± 42 | 525 ± 59 |
| sCOD | 403 ± 32 | 291 ± 34 |
| Y _{STP} (mLCH _{4STP} /gVS _{added}) | / | 377 ± 3 |
| t ₈₀ (ημέρες) | / | 14 |

5.3 Πειράματα προσρόφησης

Στα πειράματα προσρόφησης, όπως προαναφέρθηκε, μελετήθηκε η επίδραση τεσσάρων παραμέτρων στην προσρόφηση των βαφών MO και MB σε βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα βύνης. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η δόση του προσροφητή, ο χρόνος επαφής, το αρχικό pH και η αρχική συγκέντρωση των βαφών στο διάλυμα.

5.3.1 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακώματος

Τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος που παράχθηκε από την πυρόλυση των υπολειμμάτων βύνης (στους 600 °C), παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Η απόδοση παραγωγής του βιοεξανθρακώματος ήταν 66.7%, τιμή που επαληθεύεται και στην διεθνή βιβλιογραφία (Zhang & Wang, 2016). Όσον αφορά στην στοιχειακή ανάλυση, η ποσότητα άνθρακα που καταγράφηκε είναι πολύ υψηλή (περίπου 15% μεγαλύτερη από το αρχικό δείγμα), με έναν λόγο άνθρακα προς άζωτο (C/N) ίσο με 85.13. Τα ποσοστά υδρογόνου (H) και αζώτου (N) του βιοεξανθρακώματος, ήταν αρκετά χαμηλότερα σε σχέση με το αρχικό υλικό (υπολείμματα βύνης) και είχαν τιμές 4.14% και 0.86%, αντίστοιχα. Το pH μηδενικού φορτίου, βρέθηκε να είναι κοντά στο ουδέτερο και συγκεκριμένα στο 6.8. Τέλος, η ανώτερη θερμογόνοος δύναμη του ξηρού βιοεξανθρακώματος ήταν ίση με 6034.7 cal/g τιμή που συμπίπτει με βιβλιογραφικές πηγές (Balogun et al., 2017; Sanna et al., 2011).

Πίνακας 6 . Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακώματος

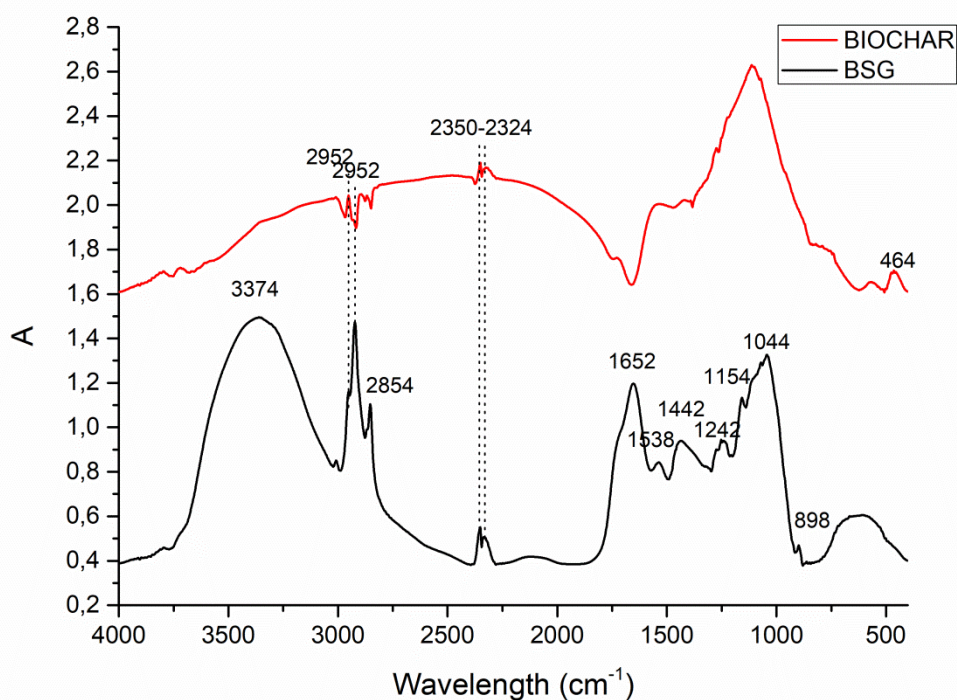
| Παράμετρος | Biochar |
|---------------------------------|--------------|
| Yield (%) | 66.57 ± 4.08 |
| pH _{PZC} | 6.80 |
| A.Θ.Δ. _{ξηρού} (kJ/kg) | 25249 ± 648 |
| C (%) | 73.21 |
| H (%) | 4.14 |
| N (%) | 0.86 |
| S (%) | <DL |
| C/N | 85.13 |

DL: όριο ανίχνευσης (Detection Limit)

5.3.2 Ανάλυση FTIR

Η ανάλυση FTIR είναι ένα χρήσιμο εργαλείο χαρακτηρισμού ενός υλικού, που παρέχει την δυνατότητα αναγνώρισης των λειτουργικών ομάδων του (Balogun et al., 2017). Το Σχήμα 7, παρουσιάζει τα φάσματα FTIR των υπολειμμάτων βύνης και του βιοεξανθρακώματος.

Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα FTIR, μεταξύ των υπολειμμάτων βύνης και του βιοεξανθρακώματος, απεικονίζουν τη δομική αλλαγή της οργανικής ύλης και την μεταβολή των συγκεντρώσεων των συστατικών του υλικού, που προέκυψαν μετά τη διαδικασία της πυρόλυσης (Cao & Harris, 2010). Υπάρχουν συγκεκριμένες κορυφές στο Σχήμα 7 που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παρατήρηση αυτών των μεταβολών. Η έντονη κορυφή, που παρατηρείται για τα BSG στα 3374 cm⁻¹ και σχεδόν εξαφανίζεται στην περίπτωση του biochar, θα μπορούσε να αποδοθεί στην αρχική ύπαρξη ομάδων υδροξυλίου (-OH), που στη συνέχεια χάνονται λόγω της πυρόλυσης. Οι παρατηρούμενες κορυφές στα 2952 και 2854 cm⁻¹, υποδηλώνουν την παρουσία αλειφατικών ομάδων μεθυλενίου (-CH₂) που εξαφανίστηκαν μετά την πυρόλυση (Zhang & Wang, 2016). Η έντονη κορυφή στα 1652 cm⁻¹ αποδίδεται στους αρωματικούς δακτυλίους C=O ή στις αρωματικές ομάδες C=C (Cao & Harris, 2010). Επίσης, οι κορυφές στα 1442 και 1242 cm⁻¹ σχετίζονται με τους διπλούς δεσμούς άνθρακα C=C. Η ένταση που παρατηρείται, τόσο στα BSG όσο και στο biochar, στη ζώνη 1000–1160 cm⁻¹, ενδεχομένως οφείλεται στους αλειφατικούς δεσμούς άνθρακα με οξυγόνο (C-O) στην κυτταρίνη και στην ημικυτταρίνη. Τέλος, η περιοχή 900-600 cm⁻¹ συνδέεται με τους δεσμούς άνθρακα με υδρογόνο (C-H) (Komnitsas et al., 2015).



Σχήμα 7. Φάσματα FTIR των υπολειμμάτων βύνης (BSG) και του βιοεξανθρακώματος (biochar)

5.3.3 Επίδραση δόσης προσροφητή

Μια ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος για τη διεργασία της προσρόφησης, είναι η χρησιμοποιούμενη ποσότητα προσροφητή, καθώς μπορεί να καθορίσει την ικανότητα του προσροφητή, για μια δεδομένη αρχική συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας (Aydin et al., 2008).

Στα Σχήματα 8 και 9 που ακολουθούν, αναπαρίσταται η επίδραση της δόσης του χρησιμοποιηθέντος βιοεξανθρακώματος ανά λίτρο (L) διαλύματος, στην προσροφούμενη ποσότητα των βαφών MO και MB ανά μονάδα μάζας (g) υλικού ή αλλιώς η προσροφητική ικανότητα του υλικού (μπλε γραμμή), καθώς και στο ποσοστό απομάκρυνσης των βαφών MO και MB από το διάλυμα (κόκκινη γραμμή). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι δόσεις προσροφητή παρατίθενται σε μονάδες g/L, για καλύτερη σύγκριση. Έτσι, οι τιμές των δόσεων προσροφητή που φαίνονται παραπάνω στους πίνακες 3.1 και 3.2, μετατρέπονται από 0.05, 0.2, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2g/20 mL σε 2.5, 10, 25, 35, 50, 75, 100 g/L, αντίστοιχα.

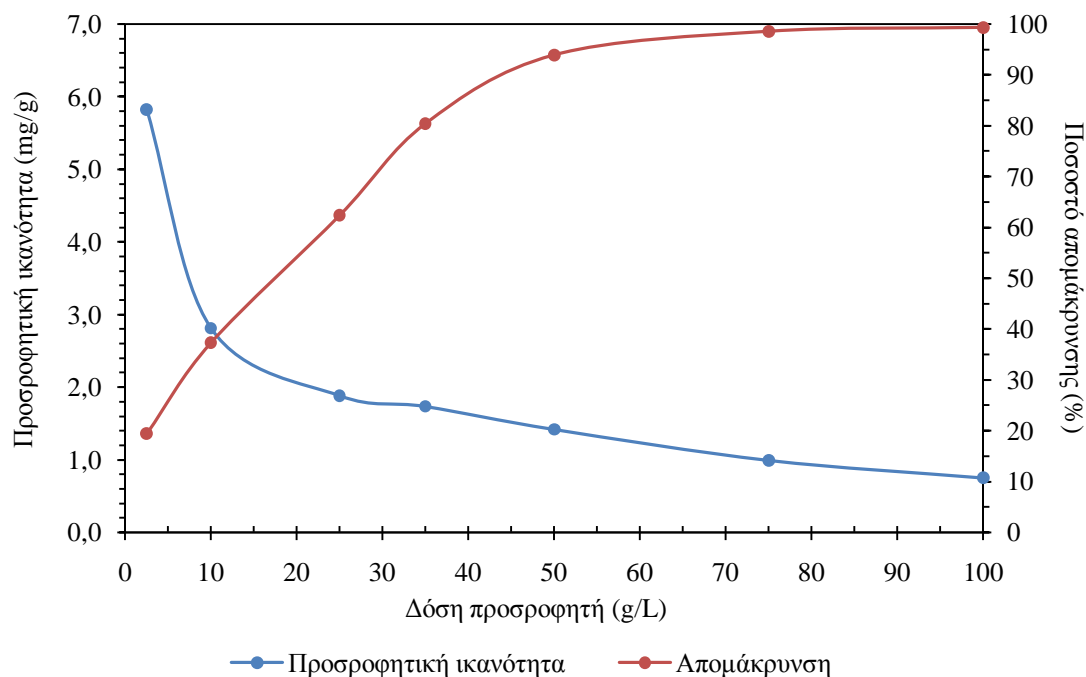
Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 8 και 9, η αύξηση της δόσης τους προσροφητή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των βαφών από το διάλυμα. Συγκεκριμένα, τόσο για το MO όσο και για το MB, στις μικρές δόσεις προσροφητικού υλικού παρατηρείται απότομη αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης, φαινόμενο που μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη ειδική επιφάνεια στο διάλυμα και στη διαθεσιμότητα περισσότερων ενεργών θέσεων προσρόφησης (Garg et al., 2004; Jaikumar & Ramamurthi, 2009; Namasivayam et al., 2001). Για μεγαλύτερες δόσεις προσροφητικού υλικού διαπιστώνεται μια αύξηση μικρότερου ρυθμού, εξαιτίας της

μείωσης των ελεύθερων ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του υλικού, λόγω τους κορεσμού τους. Αντιθέτως, η προσροφούμενη ποσότητα αμφοτέρων των βαφών ανά g προσροφητικού υλικού (q_e), μειώνεται με την αύξηση της δόσης του προσροφητή στο διάλυμα, αρχικά με μεγάλο και στη συνέχεια με μικρότερο ρυθμό. Αυτό οφείλεται, στην επικάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής διαθέσιμης προσροφητικής επιφάνειας του υλικού (Garg et al., 2004).

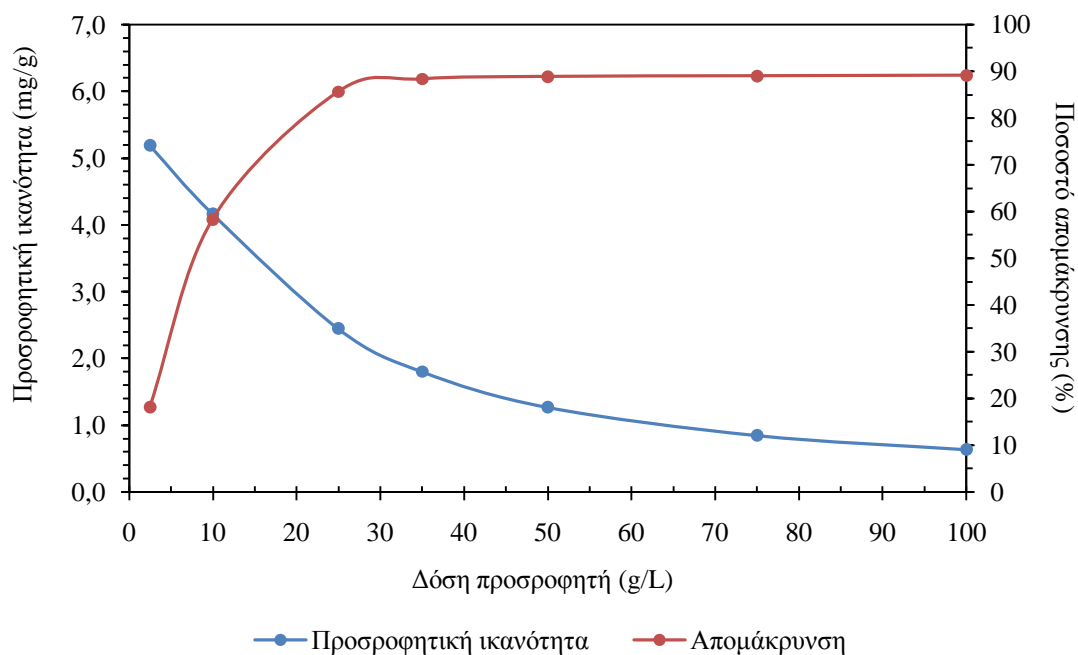
Όσον αφορά το MO (Σχήμα 8), το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης με τιμή 99.4% επετεύχθη με δόση προσροφητή 100 g/L, ενώ το μικρότερο καταγράφηκε 19.4%, με δόση προσροφητή 2.5 g/L. Οι τιμές της προσροφούμενης ποσότητας MO ανά g προσροφητή (q_e), κυμαινόταν από 5.8 mg/g έως 0.7 mg/g από μικρότερες σε μεγαλύτερες δόσεις προσροφητή.

Στην περίπτωση του MB (Σχήμα 9), σημειώθηκε ποσοστό απομάκρυνσης με εύρος τιμών 18.2 – 89.2%, για το σύνολο των δόσεων. Σχετικά με την προσροφούμενη ποσότητα MB ανά g προσροφητή (q_e), παρατηρήθηκε μείωση από 5.2 σε 0.6 mg/g, καθώς η δόση του προσροφητή στο διάλυμα αυξήθηκε από 2.5 έως 100 g/L.

Παρατηρώντας και τα δυο σχήματα, από την κλίση των καμπυλών συμπεραίνεται, ότι η δόση του προσροφητή επηρεάζει σε ίδιο βαθμό την προσροφητική του ικανότητα και την απομάκρυνση των βαφών. Επίσης, φαίνεται ότι ενώ η καμπύλη της q_e ακολουθεί παρόμοια καθοδική πορεία και στις δυο βαφές, η καμπύλη της απομάκρυνσης του MB σταθεροποιείται αρκετά ταχύτερα από την αντίστοιχη του MO. Έτσι, προκύπτει ότι η απομάκρυνση των MO και MB κρίνεται ικανοποιητική ή σταθεροποιείται σε δόσεις προσροφητή 50 και 25 g/L αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές λοιπόν, επιλέχθηκαν ως βέλτιστες δόσεις και χρησιμοποιήθηκαν στα ακόλουθα πειράματα.



Σχήμα 8. Επίδραση δόσης προσροφητή – MO



Σχήμα 9. Επίδραση δόσης προσροφητή – MB

5.3.4 Επίδραση χρόνου επαφής

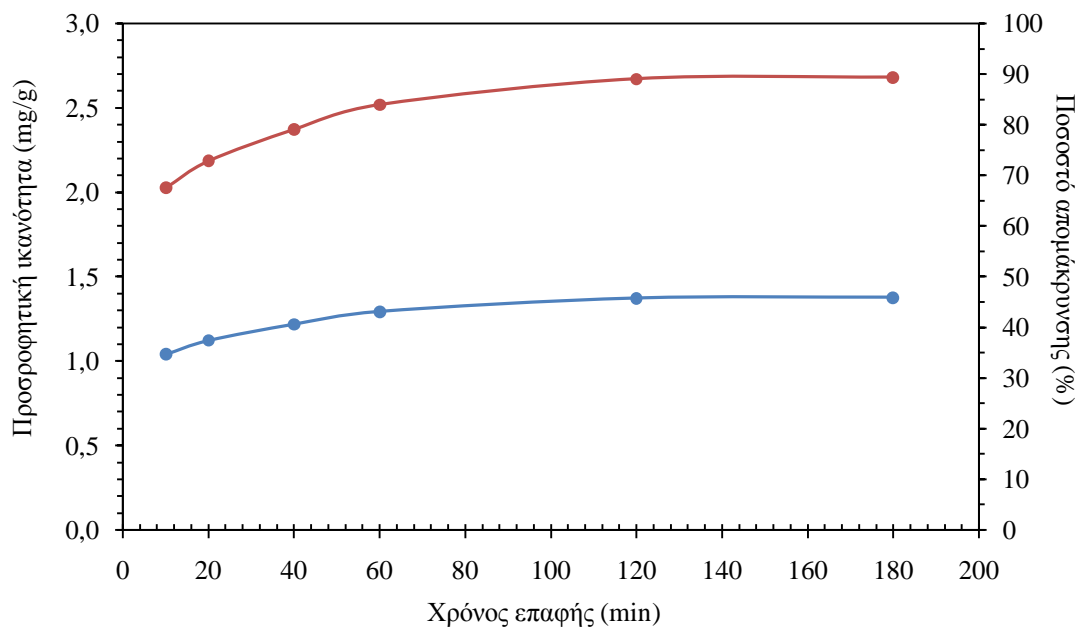
Στα Σχήματα 10 και 11 που παρατίθενται παρακάτω, παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου επαφής, αφενός στην προσροφούμενη ποσότητα των βαφών MO και MB ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητή (μπλε γραμμή) και αφετέρου στο ποσοστό απομάκρυνσης των βαφών από το διάλυμα (κόκκινη γραμμή).

Σε γενικές γραμμές, είναι εμφανές, ότι και στις δυο περιπτώσεις βαφών η αύξηση του χρόνου επαφής έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση τόσο της προσροφούμενης ποσότητας τους ανά g υλικού, όσο και του ποσοστού απομάκρυνσης τους από το εκάστοτε διάλυμα. Όπως παρατηρείται, η απομάκρυνση αμφότερων των βαφών λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια. Αρχικά, πραγματοποιείται με ταχείς ρυθμούς για τις πρώτες 1 - 2 ώρες ανάδευσης και σταδιακά ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται με την αύξηση του χρόνου επαφής. Η ίδια ακριβώς συμπεριφορά χαρακτηρίζει και τις καμπύλες της προσροφητικής ικανότητας των δυο βαφών στο υλικό. Ο υψηλός ρυθμός αύξησης της προσροφούμενης ποσότητας των βαφών στο αρχικό στάδιο, δικαιολογείται από τη διαθεσιμότητα περισσότερων ενεργών θέσεων προσρόφησης και μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας (Gong et al., 2013). Με την πάροδο του χρόνου επαφής, επέρχεται κορεσμός των ενεργών θέσεων της επιφάνειας του προσροφητή με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός αύξησης της προσροφούμενης ποσότητας και του ποσοστού απομάκρυνσης των βαφών (El-Ashtoukhy et al., 2008). Επίσης, το φαινόμενο αυτό, μπορεί να αποδοθεί στις ισχυρές ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της βαφής και του προσροφητή (Yasin et al., 2007). Η ύπαρξη δυο σταδίων, κατά τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση βαφών, έχει διαπιστωθεί από αρκετές μελέτες παρόμοιου περιεχομένου (Gong et al., 2013; Jaikuma & Ramamurthi, 2009; Yasin et al., 2007; Hameed et al., 2007; Waranusantigul et al., 2003).

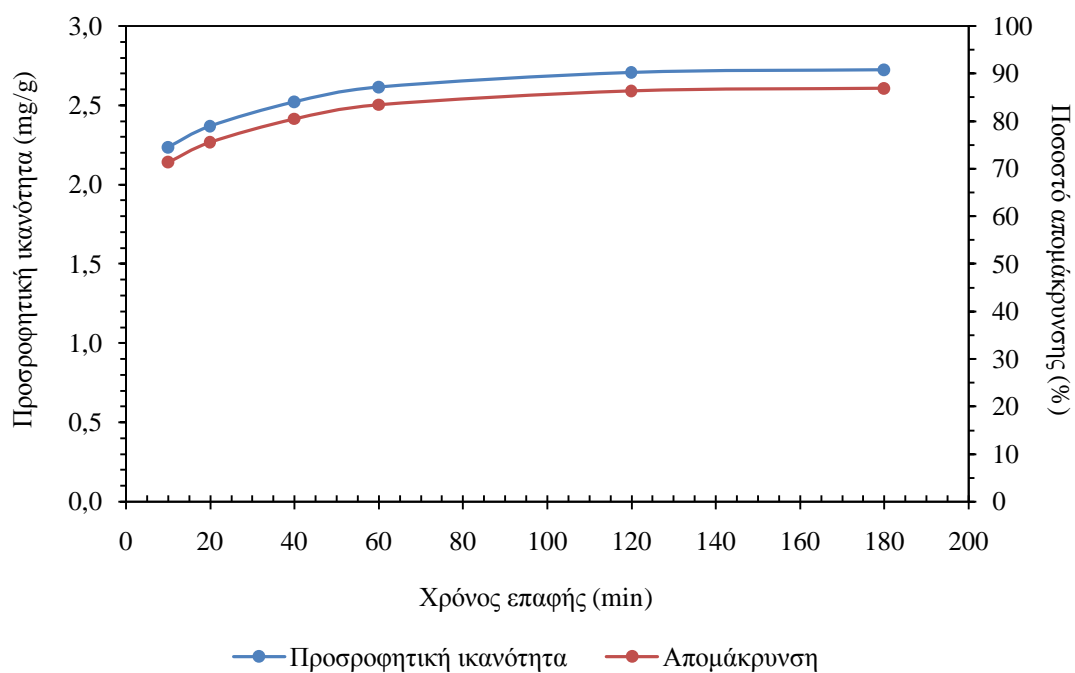
Από το Σχήμα 10, που αφορά την προσρόφηση της βαφής MO στο βιοεξανθράκωμα, φαίνεται ότι μετά την προαναφερθείσα πορεία των δυο σταδίων που ακολουθούν οι καμπύλες, επέρχεται ισορροπία σε χρόνο επαφής 120 min. Η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα της βαφής ήταν 1.38 mg/g και το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης της 89.4% μετά από χρόνο επαφής 180 min.

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 11, που αναφέρεται στην βαφή MB, η κατάσταση ισορροπίας επιτυγχάνεται σε ίδιο χρόνο επαφής με το MO δηλαδή σε 120 min. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι μέγιστες τιμές της προσροφούμενης ποσότητας και του ποσοστού απομάκρυνσης του MB ήταν 2.73 mg/g και 87.0% αντίστοιχα, μετά από χρόνο επαφής 180 min.

Λαμβάνοντας υπόψη και τα δυο σχήματα, φαίνεται ότι μετά την επίτευξη της ισορροπίας σημειώθηκε ελάχιστη ή σχεδόν μηδενική μεταβολή στις τιμές των καμπυλών τους. Επίσης, παρατηρείται ότι οι τιμές της προσροφούμενης ποσότητας του MB ανά g προσροφητή, για τους εξεταζόμενους χρόνους επαφής, ήταν αρκετά μεγαλύτερες (σχεδόν διπλάσιες) από τις αντίστοιχες τιμές που αφορούν το MO. Από την άλλη, τα ποσοστά απομάκρυνσης των δυο βαφών από το εκάστοτε διάλυμα, κυμαίνονται στην ίδια τάξη μεγέθους και όπως προαναφέρθηκε, υπάρχει σταθεροποίηση μετά από χρόνο επαφής 120 min. Ο χρόνος αυτός λοιπόν, επιλέχθηκε ως βέλτιστος για την πραγματοποίηση των υπόλοιπων πειραμάτων.



Σχήμα 10. Επίδραση χρόνου επαφής – MO



Σχήμα 11. Επίδραση χρόνου επαφής – MB

5.3.5 Επίδραση αρχικού pH

Το pH του υδατικού διαλύματος, αποτελεί μια ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο για τη διαδικασία της προσρόφησης βαφών, καθώς μπορεί να επηρεάσει το επιφανειακό φορτίο του προσροφητή, τον βαθμό ιονισμού των βαφών, όπως και τη δομή των μορίων τους (Ai et al., 2011; Gong et al., 2013). Επίσης συνδέεται με το χρώμα του

διαλύματος των βαφών και τη διαλυτότητα ορισμένων από αυτές (Fu & Viraraghavan, 2001).

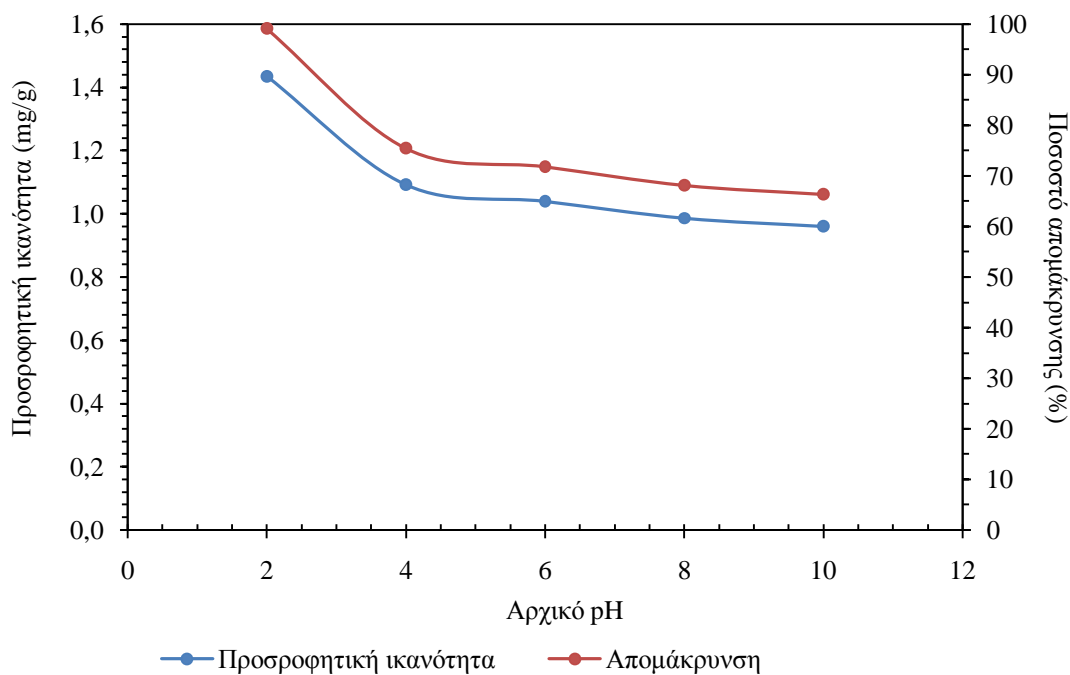
Στα Σχήματα 12 και 13 που ακολουθούν, παρουσιάζεται η μεταβολή της προσροφούμενης ποσότητας των βαφών MO και MB ανά μονάδα μάζας βιοεξανθρακώματος (μπλε γραμμή) και το ποσοστό απομάκρυνσης τους (κόκκινη γραμμή), συναρτήσει του αρχικού pH.

Σε γενικές γραμμές, είναι εμφανές ότι η αύξηση της τιμής του αρχικού pH επηρεάζει διαφορετικά την προσρόφηση των δυο βαφών στο βιοεξανθράκωμα. Στην περίπτωση του MO (Σχήμα 12), η αύξηση του pH έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή μείωση της προσροφούμενης ποσότητας και του ποσοστού απομάκρυνσης της βαφής. Αυτό, πιθανώς οφείλεται στην αρχική ύπαρξη υψηλής ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος και της αρνητικά φορτισμένης ανιονικής βαφής MO (Jaikumar et al., 2009). Η επιφάνεια του προσροφητή είναι αρχικώς θετικά φορτισμένη, διότι το αρχικό pH του διαλύματος είναι μικρότερο από το pH μηδενικού φορτίου ($pH < pH_{PZC}$) (Qada et al., 2006). Όσο όμως το αρχικό pH του διαλύματος αυξάνεται, ο αριθμός των θετικά φορτισμένων θέσεων στην επιφάνεια προσρόφησης μειώνεται και ο αριθμός των αρνητικά φορτισμένων θέσεων αυξάνεται. Έτσι, η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του προσροφητή δεν ευνοεί την προσρόφηση μιας ανιονικής βαφής όπως το MO, εξαιτίας της ηλεκτροστατικής απώθησης που υφίσταται (Navasivayam & Kavitha, 2002). Η μείωση που παρατηρείται στις καμπύλες του Σχήματος 12, αρχικά παρουσιάζει έντονο ρυθμό στην αύξηση του pH από 2 σε 4 και στην συνέχεια λαμβάνει χώρα με μικρότερο ρυθμό μέχρι το pH 10. Συγκεκριμένα, στο pH 2 η προσροφούμενη ποσότητα της βαφής και το ποσοστό απομάκρυνσης της παρουσιάζουν μέγιστες τιμές 1.43 mg/g και 99.11%, αντίστοιχα, οι οποίες μειώνονται στο pH 4 σε 1.09 mg/g και 75.43%, αντίστοιχα. Οι μικρότερες τιμές της προσροφούμενης ποσότητας MO και του ποσοστού απομάκρυνσης του, εμφανίζονται σε pH 10 και είναι 0.96 mg/g και 66.35%, αντίστοιχα. Πρέπει να αναφερθεί, πως τα προκείμενα αποτελέσματα, συμφωνούν με αποτελέσματα βιβλιογραφικών πηγών που εξέτασαν την προσρόφηση της βαφής MO (Mahmoudi et al., 2015; Huang et al., 2017), ενώ παράλληλα συμπίπτουν με μελέτες που αφορούν στην προσρόφηση άλλων όξινων βαφών (Jaikumar & Ramamurthi, 2009; Jaikumar et al., 2009; Namasivayam et al., 2001; Navasivayam & Kavitha, 2002).

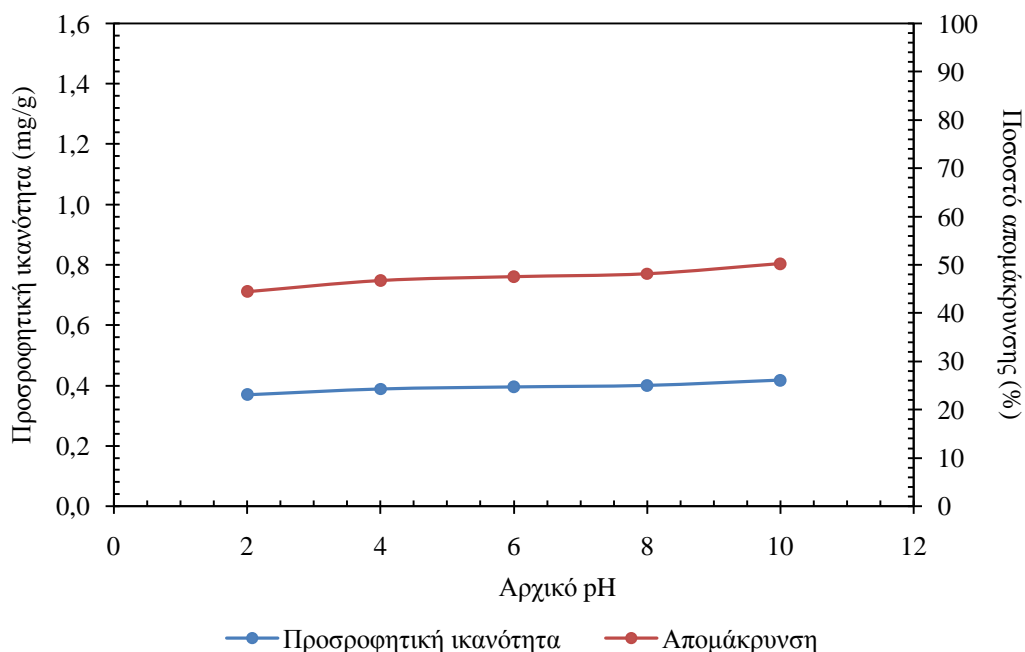
Όσον αφορά στο MB (Σχήμα 13), παρατηρείται πως τόσο η προσροφούμενη ποσότητα της βαφής όσο και το ποσοστό απομάκρυνσης της, αυξάνονται ελαφρώς με την αύξηση του pH. Στα αρχικά όξινα pH, η προσρόφηση της βαφής είναι χαμηλότερη κάτι που οφείλεται στην έντονη παρουσία ιόντων H^+ στο διάλυμα που ανταγωνίζονται τα κατιόντα της βαφής για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης (Namasivayam et al., 2001). Η επιφάνεια του προσροφητή, όπως προαναφέρθηκε, είναι αρχικώς θετικά φορτισμένη, διότι το αρχικό pH του διαλύματος είναι μικρότερο από το pH μηδενικού φορτίου ($pH < pH_{PZC}$). Η αύξηση όμως του pH του διαλύματος, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των υδροξυλικών ομάδων και ως εκ

τούτου των αρνητικά φορτισμένων ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητή. Αυτό, συντελεί στη μεγέθυνση της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ της βαφής και της προσροφητικής επιφάνειας (Qada et al., 2006). Οι μέγιστες τιμές της προσροφούμενης ποσότητας και του ποσοστού απομάκρυνσης του MB, ήταν 0.42 mg/g και 50.21%, αντίστοιχα, σε pH 10, ενώ οι ελάχιστες τιμές σημειώθηκαν σε pH 2 φτάνοντας μέχρι τα 0.37 mg/g και 44.45%, αντίστοιχα. Η συμπεριφορά των πειραματικών δεδομένων συνάδει με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν σε αρκετές βιβλιογραφικές πηγές που αφορούσαν την βαφή MB (Garg et al., 2004; Li et al., 2013; Namasivayam et al., 2001; Qada et al., 2006; Waranusantigul et al., 2003).

Παρατηρώντας και τα δυο σχήματα, είναι εμφανές ότι η μεταβολή του pH είχε μεγαλύτερη επιρροή στην προσρόφηση του MO στο βιοεξανθράκωμα. Το MB, έδειξε να μην επηρεάζεται δραστικά από τις μεταβολές του pH του διαλύματος, σημειώνοντας μάλιστα πολύ χαμηλές τιμές προσροφούμενης ποσότητας στο βιοεξανθράκωμα.



Σχήμα 12. Επίδραση pH – MO



Σχήμα 13. Επίδραση pH – MB

5.3.6 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης βαφής στο διάλυμα

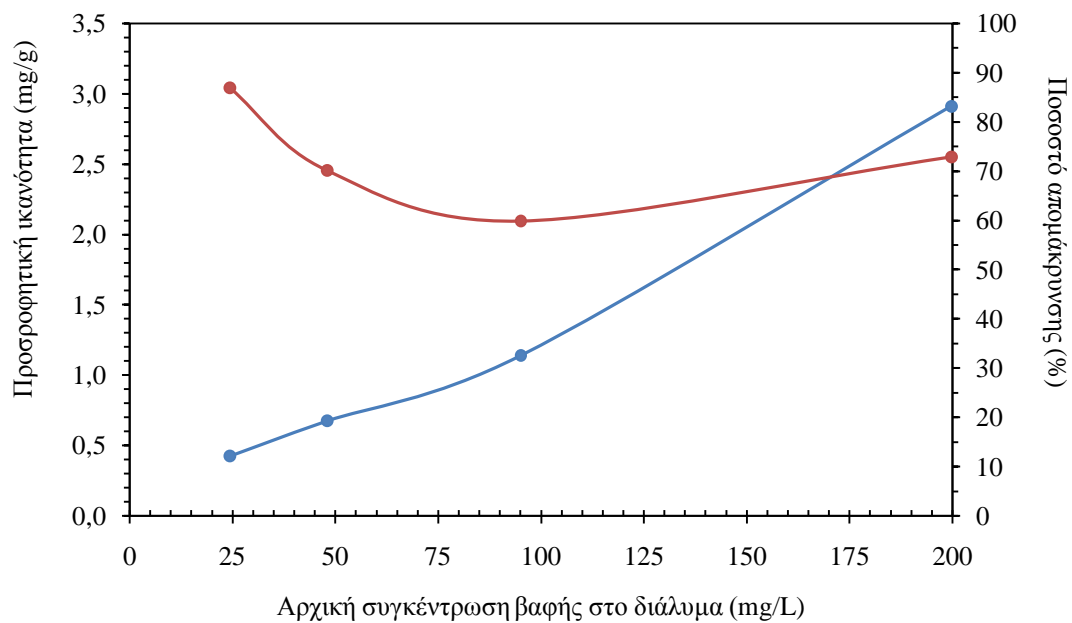
Τα Σχήματα 14 και 15 που παρατίθενται παρακάτω, περιγράφουν την επίδραση που έχει η αρχική συγκέντρωση των βαφών MO και MB στο εκάστοτε διάλυμα, αφενός στην προσροφούμενη ποσότητα των βαφών ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητή (μπλε γραμμή) και αφετέρου στο ποσοστό απομάκρυνσης τους από το διάλυμα (κόκκινη γραμμή).

Αρχικά, φαίνεται πως η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης των βαφών στο διάλυμα, έχει διαφορετική επίδραση στο MO και στο MB. Ξεκινώντας με την περίπτωση του MO (Σχήμα 14), παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση της βαφής στο διάλυμα προκαλείται αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας MO στο βιοεξανθράκωμα. Η δρώσα δύναμη της διεργασίας της προσρόφησης είναι η διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης του διαλύματος. Με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης ιόντων MO, η δρώσα δύναμη αυξάνεται, με αποτέλεσμα η προσρόφηση ιόντων της βαφής ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητή, να παίρνει μεγαλύτερες τιμές (Ai et al., 2011; Hameed et al., 2007; Zhuannian et al., 2009). Διαφορετική είναι η συμπεριφορά της καμπύλης της απομάκρυνσης του MO, η οποία είναι φθίνουσα στο διάστημα συγκεντρώσεων 24.3 – 95.1 mg/L, ενώ στη συνέχεια αποκτά αυξητική τάση. Η μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης, οφείλεται στον κορεσμό που επέρχεται στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του προσροφητή, καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση της βαφής στο διάλυμα (Jaikummar et al., 2009). Από την άλλη, η αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης, κατά το διάστημα συγκεντρώσεων 95.1 – 199.8 mg/L, δεν μπορεί να αποδοθεί κάπου και ενδεχομένως οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα. Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης του MO, με τιμή 86.99% επετεύχθη με αρχική συγκέντρωση 24.3 mg/L, ενώ το μικρότερο

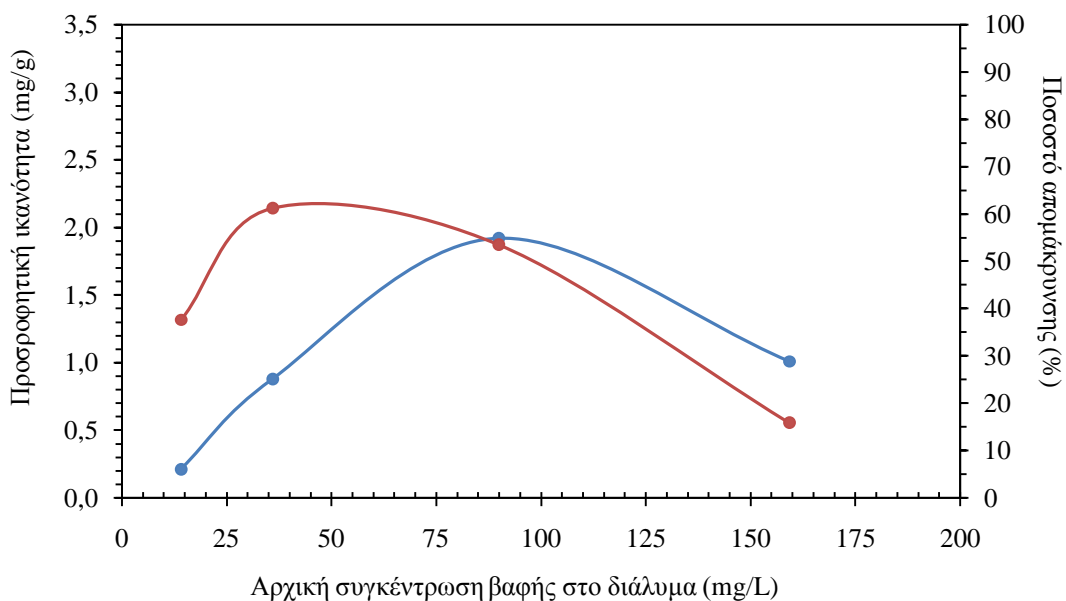
καταγράφηκε 59.87%, με αρχική συγκέντρωση της βαφής στο διάλυμα 95.1 mg/L. Οι τιμές της προσροφούμενης ποσότητας MO ανά g προσροφητή (q_e), κυμαίνονταν από 0.42 mg/g έως 2.91 mg/g, από μικρότερες σε μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις της βαφής στο διάλυμα. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα συμπίπτουν με αυτά αρκετών βιβλιογραφικών πηγών, πέραν της ανεξήγητης αύξησης του ποσοστού απομάκρυνσης που προαναφέρθηκε (Ai et al., 2011; Hameed et al., 2007; Jaikumar et al., 2009).

Όσον αφορά στο MB (Σχήμα 15), παρατηρείται πως τόσο η προσροφούμενη ποσότητα της βαφής όσο και το ποσοστό απομάκρυνσης της αρχικά αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης της βαφής στο διάλυμα και στη συνέχεια σημειώνουν απότομη πτώση στις τιμές τους. Συγκεκριμένα, η καμπύλη του ποσοστού απομάκρυνσης του MB έχει αύξουσα τάση στο εύρος συγκεντρώσεων 14.1 – 36 mg/L, καταγράφοντας μέγιστη τιμή 61.18% σε συγκέντρωση 36 mg/L. Κατά το διάστημα συγκεντρώσεων 36 – 159.2 mg/L, οι τιμές του ποσοστού απομάκρυνσης μειώνονται, με την ελάχιστη τιμή να είναι 15.85% σε συγκέντρωση MB στο διάλυμα 159.2 mg/L. Αντίστοιχα, η προσροφούμενη ποσότητα της βαφής αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης μέχρι τα 89.8 mg/L, όπου παρατηρείται η μέγιστη τιμή 1.92 mg/g. Ακολούθως, η τιμή της προσροφούμενης ποσότητας MB, μειώνεται σε 1.01 mg/g σε συγκέντρωση 159.2 mg/L, που αποτελεί και την ελάχιστη τιμή. Αξίζει να σημειωθεί, ότι σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές που έχουν μελετήσει την προσρόφιση της βαφής MB σε διαφορετικά υλικά, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής στο διάλυμα προκαλεί αύξηση στις τιμές της προσροφούμενης ποσότητας της και αντίστοιχη μείωση στο ποσοστό απομάκρυνσης της (Garg et al., 2004; Hameed et al., 2007). Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι τα πειραματικά δεδομένα δεν συμπίπτουν με τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά.

Συγκρίνοντας τα δυο σχήματα, είναι εμφανές ότι η επίδραση του παράγοντα της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής στο διάλυμα, ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση του MO σημειώνοντας υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης. Επίσης, παρατηρείται πως η προσροφούμενη ποσότητα MO ανά g βιοεξανθρακώματος, συνεχώς αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, σε αντίθεση με το MB όπου αρχικά σημειώνεται αύξηση και μετά μια απότομη πτώση στις τιμές. Οι καμπύλες της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των δυο βαφών, ακολουθούν αντίθετες πορείες, υπό την έννοια πως στην περίπτωση του MO η καμπύλη αρχικά ακολουθεί φθίνουσα και στη συνέχεια αύξουσα πορεία, ενώ στο MB τα ποσοστά απομάκρυνσης αρχικά αυξάνονται και ακολούθως μειώνονται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης.



—●— Προσροφητική ικανότητα —●— Απομάκρυνση
Σχήμα 14. Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης – MO



—●— Προσροφητική ικανότητα —●— Απομάκρυνση
Σχήμα 15 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης – MB

5.3.7 Μελέτη κινητικής προσρόφησης

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης των βαφών MO και MB στο βιοεξανθράκωμα, με χρήση των δεδομένων των Σχημάτων 10 και 11 που παρατέθηκαν παραπάνω. Για τον σκοπό αυτό, εξετάστηκαν τα εξής έξι κινητικά μοντέλα: Ψευδο-πρώτης τάξης, Ψευδο-δεύτερης τάξης, Διασωματιδιακής διάχυσης

(Intraparticle diffusion), Κλασματικής δύναμης (Fractional power), Avrami και Elovich. Στον Πίνακα 7 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της εφαρμογής των κινητικών μοντέλων.

Η σύνδεση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών εκφράστηκε με τους συντελεστές συσχέτισης R^2 , με βάση τους οποίους πραγματοποιήθηκε και η σύγκριση των κινητικών μοντέλων. Όπως είναι εμφανές, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης είναι εξαιρετικά χαμηλός και για τις δυο βαφές, κάτι που υποδηλώνει πως η προσρόφηση τους στο βιοεξανθράκωμα δεν είναι αντίδραση πρώτης τάξης. Επιπλέον, από τον Πίνακα 7 προκύπτει ότι τόσο για το MO όσο και για το MB, τα αποτελέσματα της εφαρμογής των μοντέλων ψευδο-δεύτερης τάξης και Intraparticle diffusion δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά. Αυτό αποδίδεται, στο ότι οι συντελεστές συσχέτισης των ευθειών έχουν τιμές $0.90 < R^2 < 0.93$ για το MO και $0.88 < R^2 < 0.94$ για το MB. Τα υπόλοιπα τρία κινητικά μοντέλα, μπορεί να θεωρηθεί πως περιγράφουν αρκετά καλά την προσρόφηση αμφοτέρων των βαφών, δεδομένου ότι σε όλα ισχύει $R^2 > 0.95$.

Πίνακας 7 . Παράμετροι των μοντέλων κινητικής προσρόφησης των βαφών MO και MB

| Κινητικό Μοντέλο | Παράμετροι | Διαλύματα Βαφών (75 mg/L) | |
|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------|
| | | MO | MB |
| Ψευδο-πρώτης τάξης | k_1 (min^{-1}) | 0.1415 | 0.1788 |
| | q_e , cal (mg/g) | 1.30 | 2.61 |
| | R^2 | 0.6728 | 0.6714 |
| | RSS | 0.0929 | 0.19 |
| Ψευδο-δεύτερης τάξης | k_2 | 0.1897 | 0.1480 |
| | q_e , cal (mg/g) | 1.38 | 2.73 |
| | R^2 | 0.9289 | 0.9448 |
| | RSS | 0 | 0 |
| Intraparticle diffusion | k_p | 0.033 | 0.047 |
| | C | 0.983 | 2.170 |
| | R^2 | 0.9023 | 0.8794 |
| | RSS | 0 | 0 |
| Fractional power | k_f | 0.837 | 1.930 |
| | ν | 0.100 | 0.070 |
| | R^2 | 0.9713 | 0.9664 |
| | RSS | 0 | 0 |
| Avrami | k_{AV} | 0.170 | 0.488 |
| | q_e , cal (mg/g) | 1.503 | 2.851 |
| | n_{AV} | 0.279 | 0.263 |
| | R^2 | 0.9890 | 0.9938 |
| | RSS | 0 | 0 |
| Elovich | α | 56.11 | 5716.8 |
| | β | 8.045 | 5.621 |
| | R^2 | 0.9804 | 0.9752 |
| | RSS | 0 | 0 |

Παρόλα αυτά, φαίνεται πως το μοντέλο Avrami είναι αυτό που περιγράφει καλύτερα την κινητική της προσρόφησης των δυο βαφών, με τους συντελεστές συσχέτισης των ευθειών να είναι πολύ κοντά στη μονάδα. Η εξίσωση του κινητικού μοντέλου Avrami, παρουσιάζει έναν κλασματικό αριθμό (τον εκθετικό Avrami), ο οποίος σχετίζεται με τις πιθανές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στο μηχανισμό προσρόφησης

κατά την διάρκεια της διαδικασίας. Έτσι, ο μηχανισμός προσρόφησης δύναται να ακολουθήσει πολλαπλές κινητικές τάξεις, που αλλάζουν κατά τη διάρκεια της επαφής της προσροφούμενης ουσίας με τον προσροφητή (Vargas et al., 2011).

5.3.8 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Τα δεδομένα ισορροπίας, γνωστά ως ισόθερμες προσρόφησης, περιγράφουν τον τρόπο με τον οποίο μια προσροφούμενη ουσία αλληλεπιδρά με έναν προσροφητή, προσφέροντας τη συνολική κατανόηση της φύσης αυτής της αλληλεπίδρασης. Παρακάτω, παρουσιάζεται η μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης των βαφών MO και MB στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, για την οποία χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα των Σχημάτων 14 και 15. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τέσσερις ισόθερμες προσρόφησης: η ισόθερμη Langmuir, η ισόθερμη Freundlich, η ισόθερμη Redlich-Peterson και η ισόθερμη Koble-Corrigan. Στον Πίνακα 8 που παρατίθεται παρακάτω, φαίνονται τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των ισόθερμων.

Η ισόθερμη Langmuir, βασίζεται στην υπόθεση ότι η διαδικασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες ομογενείς θέσεις της προσροφητικής επιφάνειας και συνεπώς όταν ένα μόριο βαφής καταλάβει μια θέση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί περαιτέρω προσρόφηση σε αυτό το σημείο. Υποστηρίζει δηλαδή, ότι η διαδικασία της προσρόφησης πραγματοποιείται σε μια μόνο στιβάδα. Η ισόθερμη Freundlich, είναι μια εμπειρική εξίσωση που υποθέτει ότι η διαδικασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε μια ετερογενή επιφάνεια μέσω ενός μηχανισμού προσρόφησης πολλαπλών θέσεων (Chen et al., 2010). Η ισόθερμη Redlich-Peterson είναι ένας συνδυασμός των μοντέλων Freundlich και Langmuir. Στις υψηλές συγκεντρώσεις προσεγγίζει το μοντέλο Freundlich και είναι σύμφωνη με το όριο χαμηλής συγκέντρωσης της εξίσωσης Langmuir (Kumar et al., 2010). Αντίστοιχα, και το μοντέλο Koble-Corrigan εξαρτάται από τον συνδυασμό των ισόθερμων Freundlich και Langmuir για την απεικόνιση των δεδομένων της ισορροπίας προσρόφησης (Foo & Hameed, 2010).

Η σύγκριση των ισόθερμων προσρόφησης έγινε με βάση το συντελεστή συσχέτισης R^2 του κάθε μοντέλου. Όπως παρατηρείται, στην περίπτωση του MO, και τα τέσσερα μοντέλα ισόθερμης μπορούν να περιγράψουν σε ικανοποιητικό βαθμό την προσρόφηση της βαφής, καθώς σε όλα ισχύει $R^2 > 0.98$. Το μοντέλο Koble-Corrigan είναι αυτό με τον μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης R^2 . Όσον αφορά στο MB, φαίνεται ότι καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζει το μοντέλο Redlich-Peterson, με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.9065$.

Πίνακας 8 . Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης των βαφών MO και MB

| Μοντέλο Ισόθερμης | MO | | MB | |
|-------------------|--|--------|--|--------|
| | Παράμετρος | R^2 | Παράμετρος | R^2 |
| Langmuir | Q= 84.85 $K_L= 0$ RSS= 3.7862 | 0.9828 | Q= 1.790 $K_L= 0.028$ RSS= 1.48 | 0.5272 |
| Freundlich | $K_F= 0.009$ n= 0.919 RSS= 4 | 0.9885 | $K_F= 0.220$ n= 2.666 RSS= 1 | 0.3947 |
| Redlich-Peterson | $K_R= 0.233$ $a_R= 24.75$ $\beta= -0.093$ RSS= 3.79 | 0.9885 | $K_R= 0.029$ $a_R= 0$ $\beta= 2.962$ RSS= 1 | 0.9065 |
| Koble-Corrigan | A= 0.087 B= -0.128 b= 0.348 RSS= 4 | 0.9999 | A= 0 B= 0 b= 3.035 RSS= 1 | 0.6880 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα που προκύπτουν από το πείραμα αναερόβιας χώνευσης της παρούσας εργασίας είναι τα ακόλουθα:

- Τα πειραματικά αποτελέσματα, επιβεβαίωσαν την καταλληλότητα του υπό εξέταση υποστρώματος για επεξεργασία με χρήση της αναερόβιας χώνευσης, καθώς προέκυψε η δυνατότητα παραγωγής μεθανίου από τα υπολείμματα βύνης. Επίσης, επαληθεύτηκε η καταλληλότητα των δοκιμασμένων πειραματικών συνθηκών, για την εξυπηρέτηση του παραπάνω σκοπού.
- Οι δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου έδειξαν ότι η ειδική απόδοση μεθανίου των υπολειμμάτων βύνης ήταν $377 \text{ mLCH}_{4\text{STP}}/\text{gVS}_{\text{added}}$, τιμή χαμηλότερη από το θεωρητικό δυναμικό μεθανίου που ήταν $604 \text{ mLCH}_{4\text{STP}}/\text{gVS}_{\text{added}}$. Αυτό σημαίνει, ότι έλαβε χώρα η βιομετατροπή του 62.4% του συνολικά βιοαποδομήσιμου υλικού. Μια πιθανή εξήγηση της απόκλισης αυτής, μπορεί να αποδοθεί στο ότι ένα μέρος του οργανικού υλικού του αποβλήτου δεν ήταν άμεσα διαθέσιμο για τους μικροοργανισμούς ώστε να αποδομηθεί, και ενδεχομένως να χρειαζόταν κατάλληλη προεπεξεργασία που θα το καθιστούσε άμεσα βιοδιαθέσιμο.

Τα βασικά συμπεράσματα που εξάγονται από το πείραμα προσρόφησης της παρούσας εργασίας είναι τα παρακάτω:

- Τα πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαίωσαν, ότι το βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα βύνης μπορεί να αποτελέσει ένα αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό, για την απομάκρυνση των βαφών MO και MB από υδατικά διαλύματα.
- Η προσροφούμενη ποσότητα MO και MB ανά μονάδα μάζας προσροφητή, καθώς και το ποσοστό απομάκρυνσης τους με την χρήση βιοεξανθρακώματος, έδειξαν να επηρεάζονται και από τις τέσσερις εξεταζόμενες παραμέτρους, δηλαδή την δόση του προσροφητή, τον χρόνο επαφής, το αρχικό pH και την αρχική συγκέντρωση των βαφών στο διάλυμα.
- Όσον αφορά στο MO, με την αύξηση της δόσης του προσροφητή, το ποσοστό απομάκρυνσης της βαφής αυξάνεται, ενώ η προσροφούμενη ποσότητα MO μειώνεται. Με την αύξηση του χρόνου επαφής, παρατηρείται αύξηση και των δυο παραμέτρων, ενώ η αύξηση του pH έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση τόσο της προσροφούμενης ποσότητας της βαφής στο biochar, όσο και του ποσοστού απομάκρυνσης της. Η προσροφούμενη ποσότητα της βαφής αυξάνεται με την

αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης MO στο διάλυμα, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης της αρχικά μειώνεται και στη συνέχεια παρουσιάζει μια αυξητική τάση, καθώς μεγαλώνει η αρχική συγκέντρωση MO στο διάλυμα.

- Στην περίπτωση του MB, με την αύξηση της δόσης του προσροφητή, το ποσοστό απομάκρυνσης της βαφής αυξάνεται, ενώ η προσροφούμενη ποσότητα MB μειώνεται. Με την αύξηση του χρόνου επαφής, αυξάνονται και οι δυο παράμετροι. Η αύξηση του pH, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των δύο παραμέτρων, ωστόσο δείχνει να επηρεάζει σε μικρό βαθμό την προσρόφηση της συγκεκριμένης βαφής. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης MB στο διάλυμα, προκαλεί αρχικά αύξηση και εν συνεχεία μείωση τόσο της προσροφούμενης ποσότητας της βαφής όσο και του ποσοστού απομάκρυνσης της από το διάλυμα.
- Η κινητική της προσρόφησης των βαφών MO και MB στο βιοεξανθράκωμα, περιγράφεται από το μοντέλο Avrami, γεγονός που υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός προσρόφησης δύναται να ακολουθήσει πολλές και διαφορετικές κινητικές τάξεις κατά την διάρκεια της διαδικασίας.
- Οι ισόθερμες που περιγράφουν με τον καλύτερο τρόπο την ισορροπία της προσρόφησης των βαφών στο βιοεξανθράκωμα, είναι η Koble-Corrigan για τη βαφή MO και η Redlich-Peterson για τη βαφή MB.

6.2 Προτάσεις

Ορισμένες προτάσεις για περαιτέρω μελέτη και έρευνα πάνω στο αντικείμενο της παρούσας εργασίας αναφέρονται παρακάτω.

Όσον αφορά το πείραμα της αναερόβιας χώνευσης:

- Σε πρώτη βάση, θα ήταν σκόπιμο να εξεταστεί η δυνατότητα προεπεξεργασίας των υπολειμμάτων βύνης (μηχανική ή φυσική), η οποία θα συνέβαλε πιθανότατα στην περαιτέρω αύξηση της βιοαποδομησιμότητας του υλικού και ως εκ τούτου στην αυξημένη παραγωγή μεθανίου. Η θερμική προεπεξεργασία θα ήταν μια καλή επιλογή, καθώς έχει αποδειχθεί πως προσφέρει καλύτερη βιοδιαθεσιμότητα, ταχύτερη αποδόμηση του υποστρώματος και υψηλότερη απόδοση μεθανίου.
- Επίσης, προτείνεται η λήψη περισσότερων μετρήσεων κατά την διάρκεια του πειράματος, όπως μετρήσεις για τις ολικές φαινόλες και τα πτητικά λιπαρά οξέα, μέσω των οποίων είναι εφικτός ο ακριβέστερος έλεγχος σημαντικών παραμέτρων που δύναται να έχουν ανασταλτικό ρόλο στην διεργασία.
- Επιπλέον, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μια διαδικασία με σκοπό τη συνεχή ανάμιξη του υλικού, ώστε να υπάρχει καλύτερη επαφή των μικροοργανισμών με

το υπόστρωμα και να διατηρείται η επιθυμητή θερμοκρασία στο εσωτερικό αντιδραστήρα.

Όσον αφορά το πείραμα της προσρόφησης:

- Προτείνεται η διεξαγωγή πειραμάτων προσρόφησης, στο βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα βύνης, σε στήλες προσρόφησης για την εξυγίανση υδάτων και υγρών αποβλήτων που έχουν ρυπανθεί με τοξικές βαφές. Στο πλαίσιο, των συγκεκριμένων πειραμάτων θα μπορούσαν να μελετηθούν περισσότερες παράμετροι, με σκοπό τη βελτίωση της διεργασίας της προσρόφησης, όπως για παράδειγμα η επίδραση της θερμοκρασίας, του μεγέθους των κόκκων του προσροφητικού υλικού κλπ.
- Επιπροσθέτως, προτείνεται, η μελέτη της προσρόφησης διαφορετικών βαφών στο βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα βύνης, αλλά και διαφορετικών ειδών ρύπων όπως για παράδειγμα τοξικά μέταλλα.
- Τέλος, θα είχε ενδιαφέρον η διεξαγωγή μελέτης σχετικά με την περαιτέρω χρήση και αξιοποίηση του υλικού, μετά τα πειράματα προσρόφησης.

Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

Γιδαράκος Ε., «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία – Διάθεση», Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ, Θεσσαλονίκη 2006.

Γιδαράκος Ε., 2008. Επιστημονικές Σημειώσεις, Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Σχεδιασμός Συστημάτων.

Διαμαντόπουλος Ε., «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων», Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2008.

Ξένη βιβλιογραφία

Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in colloid and interface science*, 166(1), 36-59.

Ai, L., Zhang, C., & Meng, L. (2011). Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg–Al layered double hydroxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(11), 4217-4225.

Ajji, Z., & Ali, A. M. (2007). Adsorption of methyl violet and brilliant blue onto poly (vinyl alcohol) membranes grafted with N-vinyl imidazole/acrylic acid. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 265(1), 362-365.

Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40(3), 997-1026.

Aksu, Z., & İsoğlu, İ. A. (2005). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, 40(9), 3031-3044.

Aliyu, S., & Bala, M. (2011). Brewer's spent grain: a review of its potentials and applications. *African Journal of Biotechnology*, 10(3), 324-331.

Angelidaki, I., Ellegaard, L., & Ahring, B. K. (2003). Applications of the anaerobic digestion process. In *Biomethanation II* (pp. 1-33). Springer Berlin Heidelberg.

Appel, C., Ma, L. Q., Rhue, R. D., & Kennelley, E. (2003). Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, 113(1), 77-93.

- Aragaw, T., & Gessesse, A. (2013). Co-digestion of cattle manure with organic kitchen waste to increase biogas production using rumen fluid as inoculums. *International Journal of Physical Sciences*, 8(11), 443-450.
- Aydın, H., Bulut, Y., & Yerlikaya, Ç. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 87(1), 37-45.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science*, 276(1), 47-52.
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research*, 33(11), 2469-2479.
- Balogun, A. O., Sotoudehniakarani, F., & McDonald, A. G. (2017). Thermo-kinetic, spectroscopic study of brewer's spent grains and characterisation of their pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 127, 8-16.
- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical Engineering Journal*, 157(2), 277-296.
- Bochmann, G., Drosch, B., & Fuchs, W. (2015). Anaerobic digestion of thermal pretreated brewers' spent grains. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(4), 1092-1096.
- Buhr, H. O., & Andrews, J. F. (1977). The thermophilic anaerobic digestion process. *Water Research*, 11(2), 129-143.
- Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., & Yenigun, O. (2005). Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. *Process Biochemistry*, 40(3), 1285-1292.
- Cao, X., & Harris, W. (2010). Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource technology*, 101(14), 5222-5228.
- Chen, L., Ramadan, A., Lü, L., Shao, W., Luo, F., & Chen, J. (2011). Biosorption of methylene blue from aqueous solution using lawny grass modified with citric acid. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(8), 3392-3399.
- Chen, S., Zhang, J., Zhang, C., Yue, Q., Li, Y., & Li, C. (2010). Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*. *Desalination*, 252(1), 149-156.
- Chou, J. C., & Liao, L. P. (2005). Study on pH at the point of zero charge of TiO₂ pH ion-sensitive field effect transistor made by the sputtering method. *Thin Solid Films*, 476(1), 157-161.

- Chynoweth, D. P., Owens, J. M., & Legrand, R. (2001). Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renewable energy*, 22(1), 1-8.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's water treatment: principles and design*. John Wiley & Sons.
- De Mes, T. Z. D., Stams, A. J. M., Reith, J. H., & Zeeman, G. (2003). Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. *Bio-methane & Bio-hydrogen*, 58-102.
- El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2006). Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124(1), 103-110.
- El-Ashtoukhy, E. S., Amin, N. K., & Abdelwahab, O. (2008). Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223(1-3), 162-173.
- El-Mashad, H. M., Zeeman, G., Van Loon, W. K., Bot, G. P., & Lettinga, G. (2004). Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresource technology*, 95(2), 191-201.
- Fernández-Cegri, V., De la Rubia, M. Á., Raposo, F., & Borja, R. (2012). Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition. *Bioresource technology*, 123, 424-429.
- Fillaudeau, L., Blanpain-Avet, P., & Daufin, G. (2006). Water, wastewater and waste management in brewing industries. *Journal of cleaner production*, 14(5), 463-471.
- Foo, S. K., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
- Forster-Carneiro, T., Pérez, M., & Romero, L. I. (2008). Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste. *Bioresource technology*, 99(15), 6994-7002.
- Forster-Carneiro, T., Pérez, M., Romero, L. I., & Sales, D. (2007). Dry-thermophilic anaerobic digestion of organic fraction of the municipal solid waste: focusing on the inoculum sources. *Bioresource technology*, 98(17), 3195-3203.
- 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.

Fu, Y., & Viraraghavan, T. (2001). Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource technology*, 79(3), 251-262.

Garg, V. K., Amita, M., Kumar, R., & Gupta, R. (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and pigments*, 63(3), 243-250.

Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295-300.

Gong, R., Ye, J., Dai, W., Yan, X., Hu, J., Hu, X., Li, S. & Huang, H. (2013). Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with finger-citron-residue-based activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(39), 14297-14303.

Greluk, M., & Hubicki, Z. (2011). Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958. *Desalination*, 278(1), 219-226.

Gupta, M., Abu
Characteristic changes during malting, brewing and applications of its
by ~~Conducts~~ *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 9(3), 318-328.

-Ghannam, N.,

Hameed, B. H., Din, A. M., & Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 141(3), 819-825.

Hansen, T. L., Svärd, Å., Angelidaki, I., Schmidt, J. E., Jansen, J., & Christensen, T. H. (2003). Chemical characteristics and methane potentials of source-separated and pre-treated organic municipal solid waste. *Water science and technology*, 48(4), 205-208.

Haque, E., Jun, J. W., & Jhung, S. H. (2011). Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous materials*, 185(1), 507-511.

Huang, R., Liu, Q., Huo, J., & Yang, B. (2017). Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(1), 24-32.

Huwig, A., Freimund, S., Käppeli, O., & Dutler, H. (2001). Mycotoxin detoxication of animal feed by different adsorbents. *Toxicology letters*, 122(2), 179-188.

Jaikumar, V., & Ramamurthi, V. (2009). Biosorption of acid yellow by spent brewery grains in a batch system: equilibrium and kinetic modelling. *International Journal of Biology*, 1(1), 21.

- Jaikumar, V., Kumar, K. S., & Prakash, D. G. (2009). Biosorption of acid dyes using spent brewery grains: characterization and modeling. *International Journal of Applied Science and Engineering*, 7(2), 115-125.
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., & Pattabhi, S. (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource technology*, 87(1), 129-132.
- Karthikeyan, O. P., & Visvanathan, C. (2012). Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot-scale thermophilic dry anaerobic digester. *Bioresource technology*, 113, 294-302.
- Komnitsas, K., Zaharaki, D., Pylotis, 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.
- Küçükosmanoğlu, M., Gezici, O., & Ayar, A. (2006). The adsorption behaviors of methylene blue and methyl orange in a diaminoethane sporopollenin-mediated column system. *Separation and purification technology*, 52(2), 280-287.
- Kumar, P. S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., & Sivanesan, S. (2010). Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261(1), 52-60.
- Kunz, A., Mansilla, H., & Duran, N. (2002). A degradation and toxicity study of three textile reactive dyes by ozone. *Environmental technology*, 23(8), 911-918.
- Lee, C. K., Low, K. S., & Gan, P. Y. (1999). Removal of some organic dyes by acid-treated spent bleaching earth. *Environmental Technology*, 20(1), 99-104.
- Li, L., Yang, X., Li, X., Zheng, M., Chen, J., & Zhang, Z. (2010). The influence of inoculum sources on anaerobic biogasification of NaOH-treated corn stover. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 33(2), 138-144.
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., & Xia, L. (2013). Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(2), 361-368.
- Lorenz, H., Fischer, P., Schumacher, B., & Adler, P. (2013). Current EU-27 technical potential of organic waste streams for biogas and energy production. *Waste management*, 33(11), 2434-2448.
- Lua, A. C., Yang, T., & Guo, J. (2004). Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 72(2), 279-287.

- Mahmood, A. S., Brammer, J. G., Hornung, A., Steele, A., & Poulston, S. (2013). The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of Brewers spent grain. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 103, 328-342.
- Mahmoudi, K., Hosni, K., Hamdi, N., & Srasra, E. (2015). Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits-A comparative study. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(2), 274-283.
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540-555.
- Martín, M. A., Siles, J. A., Chica, A. F., & Martín, A. (2010). Biomethanization of orange peel waste. *Bioresource technology*, 101(23), 8993-8999.
- Metcalf, E., & Eddy, M. (2007). Wastewater engineering. *Mic Graw-Hill, USA*.
- Mittal, A., Malviya, A., Kaur, D., Mittal, J., & Kurup, L. (2007). Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1), 229-240.
- Mosey, F. E., & Fernandes, X. A. (1989). Patterns of hydrogen in biogas from the anaerobic digestion of milk-sugars. *Water Science and Technology*, 21(4-5), 187-196.
- Mudhoo, A., & Kumar, S. (2013). Effects of heavy metals as stress factors on anaerobic digestion processes and biogas production from biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(6), 1383-1398.
- Mussatto, S. I. (2009). Biotechnological potential of brewing industry by-products. *Biotechnology for agro-industrial residues utilisation*, 313-326..
- Mussatto, S. I., Dragone, G., & Roberto, I. C. (2006). Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, 43(1), 1-14
- Muster-Slawitsch, B., Weiss, W., Schnitzer, H., & Brunner, C. (2011). The green brewery concept—energy efficiency and the use of renewable energy sources in breweries. *Applied thermal engineering*, 31(13), 2123-2134.
- Namasivayam, C., & Kavitha, D. (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and pigments*, 54(1), 47-58.
- Namasivayam, C., Radhika, R., & Suba, S. (2001). Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Management*, 21(4), 381-387.

- Nayono, S. E. (2010). *Anaerobic digestion of organic solid waste for energy production* (Vol. 46). KIT Scientific Publishing.
- Niemi, P., Faulds, C. B., Sibakov, J., Holopainen, U., Poutanen, K., & Buchert, J. (2012). Effect of a milling pre-treatment on the enzymatic hydrolysis of carbohydrates in brewer's spent grain. *Bioresource technology*, 116, 155-160.
- Ofomaja, A. E., & Ho, Y. S. (2008). Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresource Technology*, 99(13), 5411-5417.
- Owen, W. F., Stuckey, D. C., Healy, J. B., Young, L. Y., & McCarty, P. L. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water research*, 13(6), 485-492.
- Öztürk, S., Özboy, Ö., Cavidoğlu, İ., & Köksel, H. (2002). Effects of brewer's spent grain on the quality and dietary fibre content of cookies. *Journal of the Institute of Brewing*, 108(1), 23-27.
- Panjičko, M., Zupančič, G. D., Fanedl, L., Logar, R. M., Tišma, M., & Zelić, B. (2017). Biogas production from brewery spent grain as a mono-substrate in a two-stage process composed of solid-state anaerobic digestion and granular biomass reactors. *Journal of Cleaner Production*, 166, 519-529.
- Parawira, W. (2004). Anaerobic treatment of agricultural residues and wastewater. *University of Lund Department of Biotechnology*.
- Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuno, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of hazardous materials*, 139(1), 122-131.
- Petersson, A., & WeLLInGer, A. (2009). Biogas upgrading technologies—developments and innovations. *IEA Bioenergy*, 20, 1-19.
- Preedy, V. R. (Ed.). (2011). *Beer in health and disease prevention*. Academic Press.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, 177(1), 70-80.
- Raposo, F., De la Rubia, M. A., Fernández-Cegri, V., & Borja, R. (2012). Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: an overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 861-877.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. S. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press.

- Russ, W., Mörtel, H., & Meyer-Pittroff, R. (2005). Application of spent grains to increase porosity in bricks. *Construction and Building Materials*, 19(2), 117-126.
- Sanna, A., Li, S., Linforth, R., Smart, K. A., & Andrésen, J. M. (2011). Bio-oil and bio-char from low temperature pyrolysis of spent grains using activated alumina. *Bioresource technology*, 102(22), 10695-10703.
- Santos, M., Jiménez, J. J., Bartolomé, B., Gómez-Cordovés, C., & Del Nozal, M. J. (2003). Variability of brewer's spent grain within a brewery. *Food Chemistry*, 80(1), 17-21.
- Stronach, S. M., Rudd, T., & Lester, J. N. (2012). *Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment* (Vol. 2). Springer Science & Business Media.
- Symons, G. E., & Buswell, A. M. (1933). The methane fermentation of carbohydrates^{1, 2}. *Journal of the American Chemical Society*, 55(5), 2028-2036.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2008a). Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, 225(1-3), 13-28.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2008b). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, 154(1), 337-346.
- Tang, D. S., Yin, G. M., He, Y. Z., Hu, S. Q., Li, B., Li, L., Liang, H. L., & Borthakur, D. (2009). Recovery of protein from brewer's spent grain by ultrafiltration. *Biochemical Engineering Journal*, 48(1), 1-5.
- Vanreppelen, K., Vanderheyden, S., Kuppens, T., Schreurs, S., Yperman, J., & Carleer, R. (2014). Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: Production and adsorption properties. *Waste Management & Research*, 32(7), 634-645.
- Vargas, A. M., Cazetta, A. L., Kunita, M. H., Silva, T. L., & Almeida, V. C. (2011). Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 722-730.
- Verma, S. (2002). Anaerobic digestion of biodegradable organics in municipal solid wastes. *Columbia University*.
- Wang, Y., Zhang, Y., Wang, J., & Meng, L. (2009). Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. *Biomass and bioenergy*, 33(5), 848-853.

- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., & Upatham, E. S. (2003). Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental pollution*, 125(3), 385-392.
- Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G., & Huang, M. (2004). pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. *Langmuir*, 20(16), 6736-6741.
- Yasin, Y., Hussein, M. Z., & Ahmad, F. H. (2007). Adsorption of methylene blue onto treated activated carbon. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 11(2), 400-406.
- Yenigün, O., & Demirel, B. (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review. *Process Biochemistry*, 48(5), 901-911..
- Zhang, J., & Wang, Q. (2016). Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia–nitrogen capture. *Journal of Cleaner Production*, 112, 3927-3934.
- Zhuannian, L. I. U., Anning, Z. H. O. U., Guirong, W. A. N. G., & Xiaoguang, Z. H. A. O. (2009). Adsorption behavior of methyl orange onto modified ultrafine coal powder. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(6), 942-948.
- Ziemiński, K., & Frąc, M. (2012). Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms. *African Journal of Biotechnology*, 11(18), 4127-4139.

Παράρτημα



Εικόνα 2. Βιοεξανθράκωμα υπολειμμάτων βύνης



Εικόνα 3. Ζυγαριά ακριβείας HR 200



Εικόνα 4. Μύλος άλεσης υπολειμμάτων βύνης



Εικόνα 5. Αναερόβια χώνευση των αντιδραστήρων εντός του επωαστήρα



Εικόνα 6. Βύθιση αντιδραστήρων σε υδατόλουτρο και ογκομέτρηση μεθανίου με εκτόπιση NaOH



Εικόνα 7. Θάλαμος επώασης



Εικόνα 8. Φορητή συσκευή μέτρησης pH και δυναμικού οξειδαναγωγής PH 25 (CRISON)



Εικόνα 9. Μαγνητικός αναδευτήρας



Εικόνα 10. Τράπεζα ανάδευσης



Εικόνα 11. Υδατόλουτρο WB (Mettmert)



Εικόνα 12. Στοιχειακός αναλυτής CHNS-O EA3000 (EuroVector)



Εικόνα 13. Φασματοφωτόμετρο UVmini 1240 (Shimadzu)



Εικόνα 14. Φούρνος θέρμανσης και ξήρανσης (Jouan)



Εικόνα 15. Κλίβανος (Nabertherm)