



Αθήνα, 2018

Επεξεργασία υγρών αποβλήτων μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΟΡΦΑΝΙΔΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ : ΜΑΡΙΑ ΛΟΙΖΙΔΟΥ

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	8
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	10
1.1 Αστικά στερεά απόβλητα	10
1.1.1 Διαχείριση στερεών αποβλήτων	10
1.1.2 Σύνθεση αποβλήτων	11
1.1.3 Επεξεργασία και διάθεση αποβλήτων	12
1.1.4 Διαχείριση αποβλήτων και κλιματική αλλαγή	12
1.1.5 Οι πολιτικές και οι νομοθεσίες των αστικών αποβλήτων σε διεθνές πλαίσιο.....	13
1.1.6 Βασική Εθνική Νομοθεσία για την διαχείριση των αποβλήτων	15
1.1.7 Βασικοί στόχοι στις πολιτικές και νομοθεσίες των αστικών στερεών αποβλήτων	18
1.1.8 Διαχείριση των αστικών στερεών αποβλήτων στα νησιά	19
1.2 Βασικοί πόροι βιομάζας και βιοαποβλήτων.....	20
1.2.1 Στερεά απόβλητα	20
1.2.2 Υπολείμματα γεωργίας	20
1.2.3 Απορρίμματα χαρτοπολτού και χαρτιού	22
1.2.4 Απορρίμματα ξύλου και δασών	22
1.2.5 Φύκια.....	22
1.3 Ταξινόμηση βιοαποβλήτων.....	23
1.4 Βιοκαύσιμα.....	25
1.5 Βιοαιθανόλη	25
1.5.1 Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοαιθανόλης	26
1.5.2 Δομή των λιγνοκυτταρινούχων πρώτων υλών.....	28
1.5.3 Βιομετατροπή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε βιοαιθανόλη	29
1.5.4 Ολοκληρωμένες βιολογικές επεξεργασίες για σακχαροποίηση και ζύμωση.	30
1.6 Προσδιορισμός στερεών σε υγρό απόβλητο	32
1.6.1 Μεθοδολογίες μέτρησης.....	33
1.7 Φωτομετρικές μετρήσεις	35
1.7.1 Φωτομετρικά όργανα.....	35
1.8 Μέτρηση οργανικού περιεχομένου	37
1.8.1 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD).....	37
1.8.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD).....	39
1.8.3 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)	40
2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	42

2.1	Μεθοδολογία διπλωματικής εργασίας.....	42
2.2	Περιγραφή αποστακτικής στήλης.....	44
2.2.1	Συλλογή απόβλητου.....	45
2.3	Φυγοκέντριση.....	47
2.3.1	Διαχωρισμός στερεού και υγρού αποβλήτου.....	48
2.3.2	Προσδιορισμός στερεών στο στερεό δείγμα.....	49
2.4	Ανάλυση και επεξεργασία υγρού αποβλήτου.....	50
2.4.1	Προσδιορισμός στερεών στο υγρό δείγμα.....	50
2.5	Φωτομετρικές αναλύσεις.....	53
2.5.1	Αμμωνιακό Άζωτο $\text{NH}_4 - \text{N}$	54
2.5.2	Νιτρικά ιόντα $\text{NO}_3 - \text{N}$	55
2.5.3	Νιτρώδη ιόντα $\text{NO}_2 - \text{N}$	55
2.5.4	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand - COD).....	56
2.5.5	Φωσφορικά ιόντα.....	57
2.5.6	Θειικά ιόντα.....	57
2.6	Προσδιορισμός λιπών και ελαίων.....	57
2.7	Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD).....	59
2.8	Μετρήσεις με την χρήση Total Organic Carbon Analyzer (TOC-V).....	64
2.8.1	Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC).....	64
2.8.2	Ολικό άζωτο (TN).....	65
3	ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	67
3.1	Αποτελέσματα μετρήσεων στερεών στο υγρό απόβλητο.....	67
3.1.1	Αποτελέσματα μετρήσεων ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids) και πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids).....	67
3.1.2	Αποτελέσματα μετρήσεων ολικών στερεών (TS) και ολικών πτητικών στερεών (VS).....	68
3.2	Αποτελέσματα φωτομετρικών αναλύσεων.....	69
3.3	Αποτελέσματα μετρήσεων πτητικών στερεών στο στερεό απόβλητο.....	74
3.4	Αποτελέσματα μετρήσεων για λίπη και έλαια.....	75
3.5	Υπολογισμός του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD).....	75
3.5.1	Συσχέτιση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) και Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD).....	78
3.6	Αποτελέσματα μετρήσεων TOC-V.....	78
4	Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	82
5	Βιβλιογραφία.....	84

Πίνακας 1.Περιεχόμενο των οικιακών στερεών αποβλήτων (% κατά βάρος).....	10
Πίνακας 2. Οι μεγαλύτερες κατηγορίες πρώτης ύλης βιομάζας	23
Πίνακας 3. Γεωργικά απόβλητα	28
Πίνακας 4.Δεδομένα μετρήσεως αμμωνιακού αζώτου.....	54
Πίνακας 5. Δεδομένα μετρήσεων νιτρικών ιόντων	55
Πίνακας 6.Δεδομένα μετρήσεων νιτρωδών ιόντων	55
Πίνακας 7.δεδομένα COD test	56
Πίνακας 8.Δεδομένα μετρήσεων φωσφορικών ιόντων.....	57
Πίνακας 9. Παρασκευή διαλύματος μικροοργανισμών.....	62
Πίνακας 10.Δεδομένα αραιώσεων BOD	63
Πίνακας 11.Πρότυπες καμπύλες αναφοράς	65
Πίνακας 12. Πρότυπες καμπύλες ολικού αζώτου (TN).....	66
Πίνακας 13.Γραφική απεικόνιση αποτελεσμάτων TSS, VSS	67
Πίνακας 14.Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων TSS, VSS	67
Πίνακας 15. Γραφική απεικόνιση VS , TS , Total Ash	68
Πίνακας 16.Πειραματικές μετρήσεις ολικών στερεών (TS) και πτητικών στερεών (VS)	69
Πίνακας 17. Πειραματικές μετρήσεις φωτομετρικών αναλύσεων.....	69
Πίνακας 18.Γραφική απεικόνιση των μεταβολών των μετρήσεων COD	70
Πίνακας 19. Αποτελέσματα μετρήσεων NH ₄ -N 0.010-3.00	71
Πίνακας 20.Αποτελέσματα μετρήσεων NO ₂ -N 0.002-0.700	72
Πίνακας 21.Αποτελέσματα μετρήσεων NO ₃ -N.....	72
Πίνακας 22.Αποτελέσματα μετρήσεων PO ₄ -P.....	73
Πίνακας 23.Αποτελέσματα μετρήσεων SO ₄ ²⁻	73
Πίνακας 24. Ποσοστό στερεών στερεού αποβλήτου.....	74
Πίνακας 25.Πειραματικές μετρήσεις πτητικών στερεών στερεού αποβλήτου	74
Πίνακας 26.Πειραματικές μετρήσεις για λίπη και έλαια	75
Πίνακας 27. Αποτελέσματα μετρήσεων λιπών και ελαίων των 2 δειγμάτων	75
Πίνακας 28.Πίνακας πειραματικών μετρήσεων BOD	76
Πίνακας 29. Διαφορές μεταξύ μετρήσεων DO στα τυφλά δείγματα	76
Πίνακας 30.Διαφορές μετρήσεων DO σε αραιωμένα δείγματα.....	77
Πίνακας 31.Υπολογισμός BOD δειγμάτων	77
Πίνακας 32. Γραφική απεικόνιση BOD.....	77
Πίνακας 33. Αποτελέσματα λόγου COD/BOD.....	78
Πίνακας 34.Γραφική απεικόνιση λόγου COD/BOD	78
Πίνακας 35. Αποτελέσματα μετρήσεων TOC-V.....	79
Πίνακας 36. Γραφική απεικόνιση αποτελεσμάτων TOC.....	79
Πίνακας 37.Γραφική απεικόνιση αποτελεσμάτων ολικού αζώτου TN	80
Πίνακας 38. Πειραματικά αποτελέσματα λόγου BOD/TOC.....	80
Πίνακας 39. Γραφική απεικόνιση λόγου BOD/TOC.....	81

Εικόνα 1. Διαδικασία παραγωγής αιθανόλης.....	32
Εικόνα 2. Φιάλη επώασης BOD.....	38
Εικόνα 3. Φωτομετρικές αναλύσεις.....	42
Εικόνα 4. Διάταξη αποστακτικής στήλης	44
Εικόνα 5. Συλλογή αποβλήτου διαχωρισμένου από αιθανόλη	45
Εικόνα 6. Εκχύλισμα κλασματικής απόσταξης.....	46
Εικόνα 7. Φυγοκέντριση.....	47
Εικόνα 8. Διαχωρισμός στερεού και υγρού απόβλητου	48
Εικόνα 9. Κάψα πορσελάνης που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία	49
Εικόνα 10. Ζυγός KERN.....	49
Εικόνα 11. Πειραματική διάταξη διήθησης υπό κενό	51
Εικόνα 12. Φούρνος ξήρανσης και καύσης.....	52
Εικόνα 13. Φωτομετρικό όργανο NOVA 60	53
Εικόνα 14. Διαδικασία αραίωσης δειγμάτων	54
Εικόνα 15. Διαχωρισμός οργανικής και υδατικής στοιβάδας	59
Εικόνα 16. Απαιτούμενες αραιώσεις για την μέτρηση BOD.....	60
Εικόνα 17. Total Organic Analyzer (TOC-V)	64

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολήθηκε με το χαρακτηρισμό και την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που δημιουργούνται κατά τη βιομετατροπή προδιαλεγμένων και προξηραμένων οικιακών βιοαποβλήτων σε αιθανόλη στην πρότυπη μονάδα παραγωγής αιθανόλης που λειτουργεί στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας.

Ο σύγχρονος τρόπος ζωής και κατανάλωσης αγαθών αναπόφευκτα δημιουργούν ένα μεγάλο πλεόνασμα σε μορφή αποβλήτων, κυρίως σε αστικές περιοχές, τα οποία είναι αδύνατον, πλέον, να εναποτεθούν σε αποκλειστικά σε χώρους υγειονομικής ταφής. Σε συνδυασμό με την έλλειψη πόρων και εγκαταστάσεων ανακύκλωσης σε πολλές περιοχές του κόσμου, η ανάγκη για την δημιουργία ενός βιώσιμου πλάνου εκμετάλλευσης όλων αυτών των αποβλήτων που παράγονται οδήγησε αρχικά τις χώρες με τις πιο ανεπτυγμένες οικονομίες στην υιοθέτηση περιβαλλοντικών πολιτικών και νομοθεσιών για την εκμετάλλευση των αποβλήτων μέσα από ένα οργανωμένο πρόγραμμα συλλογής, επεξεργασίας και διάθεσης.

Η παραγωγή βιοκαυσίμου από βιοαπόβλητα έχει προκαλέσει έντονο ενδιαφέρον στις σύγχρονες βιομηχανίες καθώς αποτελεί μια φθηνότερη επιλογή από αυτή του συμβατού πετρελαίου που χρησιμοποιούταν στις περισσότερες ενεργειακές ανάγκες μιας κοινωνίας, όπως αυτή της θέρμανσης και των μεταφορών. Το κύριο υγρό βιοκαύσιμο θεωρείται η βιοαιθανόλη, η οποία παράγεται βιολογικά με ζύμωση σακχάρων προερχόμενων από διάφορες πηγές.

Κατά την διαδικασία της βιομετατροπής της αιθανόλης από οικιακά προδιαλεγμένα απόβλητα, παράγονται απόβλητα. Ένα δείγμα μείγματος συλλέχθηκε μετά την διαδικασία της ζύμωσης. Χωρίστηκε σε 3 καινούργια δείγματα των 240 ml. Ακολούθησε απόσταξη υπό κενό του δείγματος για την συλλογή αιθανόλης. Στην συνέχεια, το απόβλητο που παρέμεινε οδηγήθηκε στην φυγόκεντρο προκειμένου να διαχωριστεί η στερεή και η υγρή φάση. Στο υγρό απόβλητο πραγματοποιήθηκε μια σειρά επεξεργασιών και αναλύσεων για τον προσδιορισμό σημαντικών μεγεθών.

Η πρώτη σειρά αναλύσεων που πραγματοποιήθηκε αφορούσε τον προσδιορισμό όλων των ειδών στερεών που υπάρχουν στο υγρό απόβλητο, όπως των ολικών και πτητικών στερεών, και των αντίστοιχων αιωρούμενων στερεών.

Η δεύτερη σειρά μετρήσεων αφορούσε τις αναλύσεις που έγιναν με την χρήση του φωτομετρικού οργάνου NOVA 60, όπως ο προσδιορισμός των νιτρικών, νιτρωδών, θειικών και φωσφορικών ιόντων, του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και του αμμωνιακού αζώτου.

Η τρίτη σειρά μετρήσεων αφορούσε τον υπολογισμό του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) μέσα από τις μετρήσεις του συνολικού άνθρακα (TC) και του ανόργανου άνθρακα (IC), και του ολικού αζώτου (TN) με την χρήση του αυτόματου αναλυτή οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon Analyzer – TOC-V)

Η τελευταία μέτρηση αφορούσε τον προσδιορισμό του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD) των 5 πρώτων ημερών, καθώς και τον υπολογισμό των λιπών και ελαίων που υπάρχουν στο υγρό απόβλητο. Η συνολική διαδικασία των αναλύσεων επαναλήφθηκε και για τα 3 δείγματα.

Από τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων προέκυψε ότι υπάρχει ένας παράγοντας που οδηγεί στην συμπύκνωση του δείγματος. Για τον λόγο αυτό προτάθηκε προσδιορισμός της ποσότητας πηκτίνης, πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) και λιγνίνης για την περαιτέρω αξιολόγηση του αποβλήτου. Ακόμα, ένας τρόπος αξιοποίησης του αποβλήτου θα μπορούσε να επιτευχθεί μέσω της διαδικασίας αναερόβιας χώνευσης. Τέλος, αν και η αιθανόλη δεν αποτελούσε αντικείμενο μελέτης της παρούσης διπλωματικής, ο χρόνος και η ποσότητα του αποστάγματος αιθανόλης που συλλέχθηκε θα μπορούσε να δώσει περισσότερες πληροφορίες προς αξιοποίηση για την βελτιστοποίηση της παραγωγικής διαδικασίας.

ABSTRACT

This diploma thesis dealt with the characterization and treatment of the liquid waste generated during the biotransformation of pre-treated and pre-dried household bioliquids in ethanol in the standard ethanol production unit operating in the Unit of Environmental Science and Technology.

The modern way of life and consumption of goods inevitably creates a large surplus in the form of waste, especially in urban areas, which can no longer be deposited exclusively in landfills. Together with the lack of resources and recycling facilities in many regions of the world, the need to create a viable plan for the exploitation all this waste produced led initially to the countries with the most developed economies in adopting environmental policies and legislation on waste exploitation through an organized collection, processing and disposal program.

Biofuel production from bio-waste has given rise to a keen interest in modern industries as it is a cheaper choice than compatible oil used in most of the energy needs of a society such as heating and transport. The main liquid biofuel is ethanol, which is produced organically by fermentation of sugars derived from various sources.

In the process of bioconversion of ethanol from household pre-treated waste, other liquid wastes are produced. A sample mixture was collected after the fermentation process. It was divided into 3 new 240 ml samples. Vacuum distillation of the sample was followed to collect ethanol. Subsequently, the remaining waste was led to the centrifuge to separate the solid and liquid phases. A series of treatments and analyzes were performed in the liquid waste to determine significant sizes.

The first set of analyzes was carried out to identify all types of solids present in the liquid waste, such as total and volatile solids, and the corresponding suspended solids.

The second series of measurements concerned analyzes made using the NOVA 60 photometric instrument, such as the determination of nitrate, nitrite, sulfate and phosphate, chemical oxygen demand (COD) and ammoniacal nitrogen.

The third set of measurements concerned the calculation of total organic carbon (TOC) through the measurements of total carbon (TC) and inorganic carbon (IC), and total nitrogen (TN) using Total Organic Carbon Analyzer (TOC-V).

The last measurement concerned the determination of Biochemical Oxygen Demand (BOD) for the first 5 days, as well as the calculation of the fats and oils present in the liquid waste. The total assay procedure was repeated for all 3 samples.

From the results of the experimental measurements it was revealed that there is an agent leading to the concentration of the sample. For this reason, it was proposed to determine the amount of pectin, volatile fatty acids (VFA) and lignin to further evaluate the waste. Still, the way of using waste through the anaerobic digestion process could be achieved. Finally, although ethanol is not the subject of a study of the present diploma, the time and amount of distilled ethanol collected could provide more information to be used to optimize the production process.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Αστικά στερεά απόβλητα

Τα αστικά στερεά απόβλητα αποτελούν ένα υποπροϊόν της ανθρώπινης δραστηριότητας. Στη φύση, δεν συναντάται ο όρος απόβλητα, καθώς η ίδια η φύση είναι σε θέση να ανακυκλώσει όλα τα στοιχεία του οικοσυστήματος. Παρ' όλα αυτά, η αστικοποίηση και η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού έχει δημιουργήσει τον όρο 'απόβλητα' με την σημερινή έννοια. Η σύγχρονη γενιά των αποβλήτων, η οποία έχει ξεπεράσει την χωρητικότητα της γης κατά 30%, έχει δημιουργήσει μια μεγάλη συσσώρευση αποβλήτων σε συγκεκριμένες τοποθεσίες. Τα αστικά στερεά απόβλητα έχουν μοναδικά χαρακτηριστικά σε σύγκριση με άλλους τύπους αποβλήτων, διότι περιλαμβάνει τον κοινό κόσμο, όπου ουσιαστικά η γεννήτρια αρχή συχνά συναντά τον διαχειριστή αυτών των αποβλήτων. Ως εκ τούτου, η διαχείριση επηρεάζεται σημαντικά από τα κοινωνικοοικονομικά και πολιτικά δεδομένα της κάθε κοινωνίας.

Σε γενικές γραμμές, τα αστικά στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν όλα τα απόβλητα που δημιουργούνται σε έναν δήμο. Ωστόσο, οι ορισμοί διαφέρουν από χώρα σε χώρα και άτομα, συγγραφείς ή ερευνητές. Σε αναπτυσσόμενα έθνη, βιομηχανικά απόβλητα και κόπρανα, αν και κανονικά δεν αποτελούν μέρος των στερεών αποβλήτων, τοποθετούνται μαζί σε κανονικούς χώρους υγειονομικής ταφής.

Τα αστικά στερεά απόβλητα αναφέρονται γενικά σε όλα τα απόβλητα που παράγονται, συλλέγονται, μεταφέρονται και διατίθενται εντός της δικαιοδοσίας μιας δημοτικής αρχής. Στις περισσότερες περιπτώσεις, περιλαμβάνουν, κυρίως, απόβλητα τροφίμων, και σκουπίδια από κατοικημένες περιοχές, σκουπίδια δρόμου, εμπορικά και θεσμικά απόβλητα όπως και (σε ορισμένες χώρες) τα κατασκευαστικά απόβλητα και απόβλητα κατεδάφισης.

Πίνακας 1. Περιεχόμενο των οικιακών στερεών αποβλήτων (% κατά βάρος)

Συστατικό	Κατώτερο Όριο	Ανώτερο Όριο
Απορρίμματα χαρτιού	33,2	50,7
Απορρίμματα τροφίμων	18,3	21,2
Πλαστική ύλη	7,8	11,2
Μέταλλο	7,3	10,5
Γυαλί	8,6	10,2
Υφάσματα	2,0	2,8
Ξύλο	1,8	2,9
Δέρμα και καουτσούκ	0,6	1,0
Διάφορα άλλα	1,2	1,8

1.1.1 Διαχείριση στερεών αποβλήτων

Η διαχείριση αστικών αποβλήτων ενσωματώνει πολλές αλληλένδετες πτυχές, οι οποίες απαιτούν ουσιαστική συνεργασία για εξαγωγή ορθού αποτελέσματος. Περιλαμβάνει κομμάτια της δημιουργίας των αποβλήτων, σύνθεσης των αποβλήτων, συλλογής, ανακύκλωσης (εάν υπάρχει), προεπεξεργασίας και επεξεργασίας, και εν τέλει της διάθεσης. Αυτές οι πτυχές διαχείρισης απαιτούν επομένως εισροές από νομικούς, οικονομικοπολιτικούς, κυβερνητικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες. Έτσι, απαιτείται η συμμετοχή επαγγελματικών διαδικασιών καθώς, κατά καιρούς, η αποτυχία ενός παράγοντα είναι αρκετή για την συνολική κατάρρευση της διαδικασίας διαχείρισης των αποβλήτων. Η

οργανωτική και λειτουργική δομή είναι προκαθορισμένη και εξαρτάται από τα κοινωνικοοικονομικά, συμπεριφοράς, πολιτιστικά, θεσμικά και πολιτικά πλαίσια. Οι ενδιαφερόμενοι χρηματοδότες πρέπει να συνεργαστούν προκειμένου να επιτευχθούν οι εκάστοτε στόχοι που αφορούν την διαχείριση των αποβλήτων.

Η διαχείριση των αστικών στερεών αποβλήτων είναι αρκετά δυσκολότερη σε σύγκριση με άλλους τύπους αποβλήτων. Οι δυσκολίες και οι προκλήσεις είναι αρκετές στον αναπτυσσόμενο κόσμο. Ζητήματα που συσχετίζονται συχνά με την φτωχή διαχείριση των αστικών αποβλήτων είναι:

- Ανεπαρκές σύστημα συλλογής αποβλήτων
- Χαμηλό ποσοστό ανακύκλωσης
- Κακή ή μέτρια επεξεργασία
- Μη ελεγχόμενη απόρριψη
- Ανεπαρκής τεχνολογία
- Χαμηλή επίγνωση των κινδύνων για την υγεία

Αυτές οι καταστάσεις είναι σοβαρές σε χώρες χαμηλού ή μεσαίου εισοδήματος, όπου υπάρχει ανεξέλεγκτη μετανάστευση, αστικοποίηση χωρίς σωστό σχεδιασμό και ταχεία εκβιομηχάνιση με κακή υποδομή. Ταχεία αυξήσεις του πληθυσμού είναι επίσης αιτία για μερικά από τα κακά αποτελέσματα.

Η καθημερινή παγκόσμια παραγωγή αστικών στερεών αποβλήτων εκτιμάται στους περισσότερους από 2.109 τόνους. Ο όγκος παραγωγής επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως το επίπεδο του οικογενειακού εισοδήματος, την εκπαίδευση, το είδος κατοικίας, την εποχή, την συχνότητα συλλογής αποβλήτων καθώς και τις κοινωνικές-οικονομικές πρακτικές. Επίσης οικονομικοί παράγοντες επηρεάζουν άμεσα την ανά άτομο παραγωγή αποβλήτων και μεγαλύτερες οικονομίες οδηγούν σε αύξηση του όγκου αστικών στερεών αποβλήτων. Με ελάχιστες εξαιρέσεις, έχει παρατηρηθεί ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του Ακαθάριστου Εθνικού Εισοδήματος (ΑΕΕ) και την παραγωγή αποβλήτων ανά άτομο. Για παράδειγμα, για χώρες όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες, Γερμανία και Ελβετία, που καταγράφουν υψηλό ΑΕΕ, παρατηρείται δημιουργία αποβλήτων της τάξεως των 700 kg ανά κάτοικο ετησίως. Η Ιαπωνία επίσης έχει υψηλό ΑΕΕ, αλλά το αντίστοιχο ετήσιο μέτρο είναι στα 400 kg ανά κάτοικο. Από την άλλη μεριά, οι χώρες χαμηλού εισοδήματος παράγουν 100 kg ανά κάτοικο ετησίως όπως συμβαίνει για παράδειγμα στην Ινδία. Η δημιουργία αστικών αποβλήτων στις πόλεις του κόσμου δείχνει μια ισχυρή συσχέτιση με το ακαθάριστο εγχώριο προϊόν, ανεξαρτήτως του μεγέθους των πόλεων.

1.1.2 Σύνθεση αποβλήτων

Η σύνθεση των αστικών αποβλήτων είναι δυναμική και μεταβάλλεται ανάλογα με τις μεταβολές στο επίπεδο εισοδήματος, την εποχή, τον τρόπο ζωής, την ευημερία, τον τύπο κατοικίας και τη θέση. Γενικά, ο οργανικός παράγοντας εξαρτάται κυρίως από την ανάπτυξη των χωρών. Τα περισσότερα νοικοκυριά με φτωχότερο εισόδημα παράγουν κατά κανόνα περισσότερα οργανικά απόβλητα τροφίμων. Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε και στις περιοχές της υπαίθρου όπου καταγράφηκαν περισσότερα οργανικά απόβλητα. Υψηλότερη ποσότητα μετάλλων, πλαστικών και γυαλιού είναι συνήθως η παραγωγή των νοικοκυριών υψηλού εισοδήματος επειδή αντανάκλα την κατανάλωση επεξεργασμένων τροφών. Οι δυνατότητες ανακύκλωσης που υπάρχουν, εξαρτώνται από τη σύνθεση των αποβλήτων. Για παράδειγμα, οργανικά απόβλητα θα μπορούσαν να οδηγηθούν για κομποστοποίηση για την παραγωγή φθηνών λιπασμάτων στις φτωχότερες χώρες. Η αποτελεσματικότητα στην διαχείριση των αστικών αποβλήτων καθορίζεται από την δυνατότητα κάλυψης της συλλογής

των αποβλήτων. Στις περισσότερες αναπτυσσόμενες χώρες, η συλλογή και η μεταφορά αποβλήτων καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του κόστους συλλογής των αποβλήτων. Ωστόσο, αυτό δεν εγγυάται και την ολοκλήρωση της συλλογής αυτών. Για παράδειγμα, στη Σρι Λάνκα και τις Φιλιππίνες, μόνο το 40% από τα παραγόμενα απόβλητα συλλέγεται. Αντίστοιχα στο Βιετνάμ και στην Παραγουάη, η συλλογή των αποβλήτων αφορά το 50%, ενώ για την Ινδία και την Μαλαισία κυμαίνεται στο 70-100%. Αυτό, φυσικά, παρατηρείται και στις πιο ανεπτυγμένες χώρες, όπως η Γερμανία, η Ιαπωνία και Ηνωμένες Πολιτείες.

1.1.3 Επεξεργασία και διάθεση αποβλήτων

Η επεξεργασία και η διάθεση των αστικών αποβλήτων συσχετίζεται με την ποσότητα των αποβλήτων, τη σύνθεσή τους, καθώς και τα διαθέσιμα οικονομικά κεφάλαια που υπάρχουν. Τα δυνατά, οικονομικά, έθνη μπορούν να ανταπεξέλθουν σε τεχνολογίες καύσης ή πυρόλυσης, αντίθετα οι περισσότερες αναπτυσσόμενες χώρες εξαρτώνται από τη διάθεση των χώρων υγειονομικής ταφής. Για παράδειγμα, οι χωματερές εξακολουθούν να επικρατούν στα περισσότερα ασιατικά και τα αφρικανικά έθνη. Αυτοί αποτελούν ανεξέλεγκτους χώρους, όπου δεν χρησιμοποιούνται γεωμεμβράνες για την πρόληψη της ροής των στραγγισμάτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συχνή μόλυνση του εδάφους και των υδάτων. Σε χώρες της Λατινικής Αμερικής οι χώροι υγειονομικής ταφής βρίσκονται σε μεταβατικό στάδιο, οι οποίοι ουσιαστικά είναι μηχανικοί χώροι υγειονομικής ταφής όπου τα απόβλητα συσκευάζονται συχνά σε στρώματα με μια επένδυση γεωμεμβράνης και με κατάλληλο χωμάτινο κάλυμμα. Οι χώροι υγειονομικής ταφής επιπέδου 3 και 4 είναι σύγχρονοι χώροι όπου τα απόβλητα χώρων υγειονομικής ταφής και το φυσικό αέριο συλλέγονται και υφίστανται επεξεργασία πριν από τη διάθεση ή την επαναχρησιμοποίηση.

1.1.4 Διαχείριση αποβλήτων και κλιματική αλλαγή

Η διαχείριση των αστικών αποβλήτων απαιτεί μεγάλη προσοχή, διότι αποτελεί μία από τις τρεις κύριες πηγές της περιβαλλοντικής υποβάθμισης στις ασιατικές χώρες, σύμφωνα με την Παγκόσμια Τράπεζα. Οι εκπομπές από χώρους υγειονομικής ταφής, συμπεριλαμβανομένων των εκχυλισμάτων και του αέριου χωματερής (LFG), προϋποθέτουν κατάλληλες τεχνολογίες επεξεργασίας προκειμένου να περιοριστεί η μόλυνση του περιβάλλοντος. Αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί σε χώρους υγειονομικής ταφής όπου έχουν σχεδιαστεί κατάλληλες μέθοδοι για την επεξεργασία των εκπομπών. Ωστόσο, πρόκειται για ένα ζήτημα που προκαλεί ανησυχία όταν οι εκπομπές εκλύονται από μη υγειονομικούς χώρους ταφής που δεν διαθέτουν τα κατάλληλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Σε πολλούς μη υγειονομικούς χώρους ταφής στην Ασία, οι εκπομπές απελευθερώνονται κατευθείαν στο περιβάλλον. Αν και το μεθάνιο (CH_4) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας, ένας ακατάλληλα σχεδιασμένος χώρος μη υγειονομικής ταφής καθιστά οικονομικά αδύνατη τη συλλογή του. Για αυτόν τον λόγο γίνονται προσπάθειες για την παθητική απελευθέρωση του LFG στην ατμόσφαιρα. Το LFG που περιέχει αέρια θερμοκηπίου, συμπεριλαμβανομένων του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), του μεθανίου (CH_4), οξειδίου του αζώτου (N_2O), εξαφθοριούχου του θείου (SF_6), υπερφθοράνθρακες (PFCs), και του υδροφθοράνθρακα, αποτελεί αρνητικό παράγοντα για την υπερθέρμανση του πλανήτη. Έχει καταγραφεί ότι τα στερεά απόβλητα και τα λύματα συμβάλλουν στο 3% της συνολικής εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου. Περίπου το 18% των παγκόσμιων ανθρωπογενών εκπομπών μεθανίου προέρχεται από χώρους υγειονομικής ταφής και απόβλητα, συνεισφέροντας στο 90% των συνολικών εκπομπών από το τμήμα αποβλήτων. Η καθημερινή διάθεση των αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής εξασφαλίζει την συνεχή εκπομπή του LFG, γεγονός που καθιστά αναγκαία τη λήψη μέτρων για τον περιορισμό της παραγωγής LFG.

Οι αναπτυσσόμενες χώρες παρήγαγαν περισσότερους από $4,57 \times 10^6$ τόνους ισοδύναμου $\text{CO}_2(\text{Eq})$, που αναφέρεται σε όλα τα αέρια του θερμοκηπίου (GHG) συμπεριλαμβανομένων του CH_4 , υπερφθοράνθρακα, οξειδίων του αζώτου, κ.λπ., το 2000 και αυτό αναμένεται να αυξηθεί κατά 84% έως το 2025. Σε μια αναπτυσσόμενη χώρα όπως η Μαλαισία, το 2000 η καθημερινή παραγωγή 16×10^3 τόνων αποβλήτων οδήγησε σε συνολική παραγωγή 26×10^6 τόνων $\text{CO}_2 \text{ Eq}$ μόνο από την εκπομπή μεθανίου. Αυτό οφείλεται στην έλλειψη κατάλληλης τεχνολογίας για τον περιορισμό των εκπομπών LFG. Αντιθέτως, μια ανεπτυγμένη χώρα, όπως για παράδειγμα η Αυστρία κατάφερε να μειώσει τις συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου σε 23×10^6 τόνους με την εφαρμογή κατάλληλων περιοριστικών μέτρων.

1.1.5 Οι πολιτικές και οι νομοθεσίες των αστικών αποβλήτων σε διεθνές πλαίσιο

Γενικά, οι πολιτικές και η νομοθεσία για τα αστικά απόβλητα έχουν εξελιχθεί από απλούς και άτυπους κανόνες σε ένα σύνθετο και εξειδικευμένο σύνολο πολιτικών και νομοθεσιών. Στην αρχή, οι πολιτικές αποβλήτων και η νομοθεσία επικεντρώθηκαν στη συλλογή αποβλήτων, τη μεταφορά και τη διάθεση τους, αλλά σταδιακά έχουν ενσωματωθεί στοιχεία για την μείωση των πηγών, την ελαχιστοποίηση των αποβλήτων και για την ανάπτυξη βιώσιμων πρότυπων παραγωγής και κατανάλωσης. Σήμερα, οι πολιτικές και η νομοθεσία σχετικά με την διαχείριση του αστικών αποβλήτων δεν εστιάζουν μόνο στον καθαρισμό και τις αποχετεύσεις, αλλά περιλαμβάνουν μια παγκόσμια προοπτική για την προστασία του περιβάλλοντος και της αειφόρου ανάπτυξης. Συγκεκριμένα, μία από τις πιο σημαντικές πολιτικές σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων βρίσκεται στο πλάνο Agenda 21, το οποίο είναι ένα ολοκληρωμένο παγκόσμιο πρόγραμμα βιώσιμης ανάπτυξης που υιοθετήθηκε από τον Ο.Η.Ε. για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη το 1992, και αποτελεί μια αντανάκλαση μιας παγκόσμιας συναίνεσης και δέσμευσης από τις κυβερνήσεις για την περιβαλλοντική ανάπτυξη και συνεργασία. Συγκεκριμένα, το Κεφάλαιο 21 της Agenda 21 διευθετεί την περιβαλλοντικά ορθή διαχείριση των στερεών αποβλήτων και τονίζει ότι η διαχείρισή τους πρέπει να προχωρήσει πέρα από την απλή ασφάλεια και διάθεση ή ανάκτηση και να επιδιώξουν την αντιμετώπιση της βασικής αιτίας του προβλήματος, προσπαθώντας να αλλάξουν τα μη βιώσιμα πρότυπα παραγωγής και την κατανάλωση. Η Agenda 21 απαιτούσε επίσης ένα εθνικό πρόγραμμα για την επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση των αποβλήτων για τις εκβιομηχανισμένες χώρες μέχρι το έτος 2000 και για τις αναπτυσσόμενες χώρες έως το 2010. Οι δεσμεύσεις της Agenda 21 για την αντιμετώπιση των μη βιώσιμων τρόπων κατανάλωσης και παραγωγής και την διαχείριση των αποβλήτων επαναβεβαιώθηκαν στην Παγκόσμια διάσκεψη κορυφής για την αειφόρο ανάπτυξη στο Γιοχάνεσμπουργκ το 2002. Μια συνοπτική ανασκόπηση των πολιτικών και της νομοθεσίας για τα απόβλητα στην Ευρωπαϊκή Ένωση, την Ιαπωνία και τη Μαλαισία παρουσιάζεται παρακάτω.

Ευρωπαϊκή Ένωση: Η κύρια νομοθεσία για τα αστικά απόβλητα στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι η οδηγία της ΕΕ 2008/98 / ΕΚ που τέθηκε σε ισχύ το 1975 και τροποποιήθηκε το 1991 και το 2008. Η οδηγία της ΕΕ 2008/98 / ΕΚ αποσκοπεί στην προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας μέσω της πρόληψης των επιβλαβών επιπτώσεων της παραγωγής αποβλήτων και την διαχείρισή τους. Η οδηγία της ΕΕ 2008/98 / ΕΚ έχει θέσει τους στόχους για τις επιλεγμένες ροές αποβλήτων και συμπληρώνεται από την ακόλουθη νομοθεσία:

Οδηγία 94/62 / ΕΚ σχετικά με τις συσκευασίες και τα απόβλητα συσκευασίας

Οδηγία 96/61 / ΕΚ σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης

Οδηγία 1999/31 / ΕΚ για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων
Οδηγία 2000/76 / ΕΚ σχετικά με την αποτέφρωση των αποβλήτων
Οδηγία 2000/53 / ΕΚ για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους
Οδηγία 2002/96 / ΕΚ σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού
Οδηγία 2005/64 / ΕΚ σχετικά με τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης, ανακύκλωσης και ανάκτησης του κινητήρα οχημάτων
Οδηγία 2006/66 / ΕΚ σχετικά με τις ηλεκτρικές στήλες και τους συσσωρευτές

Η πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα αστικά απόβλητα ξεκίνησε από την 'Πρώτη Στρατηγική' της το 1989 και την 'Δεύτερη Στρατηγική' το 1996. Η σύγχρονη πολιτική για τα αστικά απόβλητα στην Ευρωπαϊκή Ένωση επικεντρώνεται στην πρόληψη και ανακύκλωση των αποβλήτων, μέσω κατευθυντήριων γραμμών και μέτρων για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της παραγωγής αποβλήτων και ορθής διαχείρισής τους.

Ιαπωνία: Η κύρια νομοθεσία για την αστική ευθύνη των αποβλήτων στην Ιαπωνία είναι αυτή για την διαχείριση των αποβλήτων και τον δημόσιο καθαρισμό τους που θεσπίστηκε το 1970 και τροποποιήθηκε το 2001. Ο νόμος αυτός στοχεύει στην προστασία του περιβάλλοντος και τη βελτίωση της δημόσιας υγείας, και συμπληρώνεται από την ακόλουθη νομοθεσία:

- Νόμος για την προώθηση της αποτελεσματικής αξιοποίησης των πόρων-1991
- Συσκευασίες και Ανακύκλωση Συσκευασίας-1995
- Νόμος ανακύκλωσης οικιακών συσκευών-1998
- Βασικός νόμος για την καθιέρωση της ανακύκλωσης
- Βασισμένη Κοινωνία-2000
- Νόμος ανακύκλωσης δομικών υλικών-2000
- Νόμος περί ανακύκλωσης τροφίμων-2000
- Νόμος για την προώθηση της πράσινης αγοράς-2000
- Νόμος περί ανακύκλωσης οχημάτων στο τέλος του κύκλου ζωής τους-2002

Η κύρια πολιτική για τα απόβλητα στην Ιαπωνία αφορά την ολοκληρωμένη και συστηματική προώθηση μέτρων για τη μείωση των αποβλήτων και την σωστή διαχείρισή τους. Η βασική πολιτική καθορίζει την κατεύθυνση και τους στόχους της για την παραγωγή, τη μείωση, και τη διάθεση καθώς και τις αρμοδιότητες των πολιτών, των επιχειρήσεων, των τοπικών και εθνικών κυβερνήσεων. Η πολιτική που θεσπίστηκε το 2001 έχει θέσει τις βάσεις για τη σωστή διαχείριση των αποβλήτων στην Ιαπωνία.

Μαλαισία: Η βασική νομοθεσία για τα στερεά απόβλητα στη Μαλαισία είναι η 'Δράση για τα στερεά απόβλητα και το δημοτικό καθαρισμό τους', που διαμορφώθηκε το 2007. Ο νόμος αυτός αποσκοπεί στη διατήρηση σωστού αποχετευτικού συστήματος καθώς και σε ότι σχετίζεται με την αποχέτευση και περιέχει διατάξεις για τη θέσπιση πρόσθετης νομοθεσίας για τα ακόλουθα:

1. Μείωση, επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση αστικών αποβλήτων συμπεριλαμβανομένης της χρήσης φιλικών προς το περιβάλλον ή ανακυκλωμένων υλικών.
2. Συστήματα επιστροφής και κατάθεσης χρημάτων συμπεριλαμβανομένων των ευθυνών για τους κατασκευαστές, τον συναρμολογητή, εισαγωγέα ή αντιπροσώπους, καθώς και μεθόδους, συστήματα ανακύκλωσης, διαχωρισμού και αποθήκευσης αστικών αποβλήτων. Η κύρια πολιτική αποβλήτων στη Μαλαισία είναι το Εθνικό Στρατηγικό Σχέδιο για τη Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων το 2005 και το Γενικό Σχέδιο Για Την Ελαχιστοποίηση Αποβλήτων το 2006. Το πρώτο είχε ως στόχο

την επίτευξη βιώσιμης διαχείρισης αποβλήτων μέσω τη μείωσης, την επαναχρησιμοποίησης, την ανακύκλωσης και της χρήσης των κατάλληλων τεχνολογιών, εγκαταστάσεων και εξοπλισμού. Το δεύτερο στόχευε στην παροχή στρατηγικής κατεύθυνσης για τους ενδιαφερόμενους για να ελαχιστοποιήσουν το ποσό των αστικών αποβλήτων που διατίθεται στη Μαλαισία.

1.1.6 Βασική Εθνική Νομοθεσία για την διαχείριση των αποβλήτων

Σε εθνικό επίπεδο, το νομοθετικό πλαίσιο που διέπει τη διαχείριση των αποβλήτων καθορίζεται από τους νόμους που παρουσιάζονται παρακάτω :

ΚΥΑ με αριθμό 51373/2015 (ΦΕΚ 2706/Β/15.12.2015): «Κύρωση του Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Αποβλήτων (ΕΣΔΑ) και του Εθνικού Στρατηγικού Σχεδίου Πρόληψης Δημιουργίας Αποβλήτων». Ακολουθεί τις αρχές και τις κατευθύνσεις της Οδηγίας Πλαίσιο 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα, όπως ενσωματώθηκαν στο Ν.4042/2012.

Η εθνική πολιτική για τα απόβλητα, σύμφωνα με ΕΣΔΑ του 2015, είναι προσανατολισμένη στους παρακάτω στόχους για το έτος του 2020: τα κατά κεφαλή παραγόμενα απορρίμματα να έχουν μειωθεί δραστικά, η προετοιμασία προς επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση με χωριστή συλλογή ανακυκλώσιμων – βιοαποβλήτων να εφαρμόζεται στο 50%, του συνόλου των ΑΣΑ, ανάκτηση ενέργειας να αποτελεί συμπληρωματική μορφή διαχείρισης, όταν έχουν εξαντληθεί τα περιθώρια κάθε άλλου είδους ανάκτησης και η υγειονομική ταφή να αποτελεί την τελευταία επιλογή και να έχει περιοριστεί σε λιγότερο από το 30%, του συνόλου των ΑΣΑ.

Στο πλαίσιο του Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Αποβλήτων στοχεύεται η μεγιστοποίηση της διαλογής στην πηγή και ανάκτησης υλικών, έναντι της επεξεργασίας των ΑΣΑ σε σύμμεκτη μορφή.

Οι γενικοί στόχοι του ΕΣΔΑ είναι οι παρακάτω:

- 1) Σταθεροποίηση παραγωγής αποβλήτων στα επίπεδα του 2011, με φθίνουσα τάση.
- 2) Προτεραιότητα στην διαλογή υλικών στην πηγή, ώστε στη συνέχεια να οδηγηθούν σε αποκεντρωμένες δομές διαχείρισης, έναντι της ανάκτησης σε συγκεντρωτικές εγκαταστάσεις μηχανικής διαλογής σύμμεκτων ΑΣΑ.
- 3) Ολοκλήρωση του αναγκαίου δικτύου με τη προσθήκη του νέου δικτύου των Πράσινων Σημείων - ΚΑΕΣΔΙΠ σε υποδομές διαχείρισης αποβλήτων έως το 2020.
- 4) Μείωση στο ελάχιστο δυνατό της συνολικής ποσότητας ανακτήσιμων αποβλήτων που διατίθενται για υγειονομική ταφή
- 5) Ριζικός ανασχεδιασμός του υφιστάμενου σχεδιασμού υποδομών διαχείρισης, με στόχο τη ριζική αναβάθμιση της ανακύκλωσης και ανάκτησης με χωριστή συλλογή έως το 2020.

- 6) Περαιτέρω αξιοποίηση δευτερογενών υλικών (κομπόστ / compost) με εξασφάλιση αυστηρών ποιοτικών προδιαγραφών.
- 7) Ανάκτηση ενέργειας σε συμπληρωματικό ρόλο, όταν έχουν εξαντληθεί τα περιθώρια άλλου είδους ανάκτησης
- 8) Συστηματική καταγραφή και παρακολούθηση των δεδομένων παραγωγής και διαχείρισης των αποβλήτων - Δημιουργία ηλεκτρονικού μητρώου δεδομένων αποβλήτων έως το 2015, το οποίο θα είναι προσβάσιμο από όλους τους αρμόδιους φορείς.
- 9) Αναμόρφωση κεντρικού μηχανισμού παρακολούθησης και ελέγχου της διαχείρισης των αποβλήτων.
- 10) Ανάπτυξη εθνικής επικοινωνιακής στρατηγικής για τα απόβλητα έως και το 2015, η οποία θα προκαθορίσει ομάδες-στόχους και θα αξιοποιήσει το σύνολο των προσβάσιμων τρόπων επικοινωνίας (π.χ. κοινωνικά μέσα δικτύωσης).
- 11) Αναθεώρηση των Περιφερειακών Σχεδίων (ΠΕΣΔΑ) με γνώμονα το παρόν ΕΣΔΑ έως το τέλος Σεπτεμβρίου του 2015. Βασικά χαρακτηριστικά τους το μοντέλο αποκεντρωμένης διαχείρισης των αποβλήτων, με κεντρικό άξονα την πρόληψη – επαναχρησιμοποίηση αλλά και την οικονομική ανάπτυξη της Τοπικής Αυτοδιοίκησης με ίδιους πόρους, από την ανακύκλωση, σε άμεση συνεργασία με τους δημότες-ανακυκλωτές.
- 12) Εκπόνηση και εφαρμογή τοπικών σχεδίων αποκεντρωμένης διαχείρισης από όλους τους Δήμους, το αργότερο έως τις 15 Σεπτεμβρίου 2015.
- 13) Εξάλειψη της ανεξέλεγκτης διάθεσης αστικών αποβλήτων εντός του 2015 και λοιπών αποβλήτων έως το 2018.
- 14) Ορθολογική διαχείριση των ιστορικά αποθηκευμένων αποβλήτων, με υποβολή των σχετικών προγραμμάτων/ σχεδίων συμμόρφωσης από τους υπόχρεους έως τα τέλη του πρώτου εξαμήνου του 2016. Κατόπιν έγκρισης των παραπάνω σχεδίων συμμόρφωσης η διαχείριση των αποβλήτων και η αποκατάσταση των χώρων αποθήκευσής τους θα ολοκληρωθεί βάσει αυστηρού χρονοδιαγράμματος μέχρι το τέλος του 1ου εξαμήνου του 2018, λαμβάνοντας υπόψη κριτήρια όπως κυρίως η επικινδυνότητα και η ποσότητα.
- 15) Αποκατάσταση των κυριότερων ρυπασμένων χώρων διάθεσης αποβλήτων έως το 2020.

N.4496/2017 (ΦΕΚ 170/A/08.11.2017): «Τροποποίηση του ν. 2939/2001 για την εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων, προσαρμογή στην Οδηγία 2015/720/ΕΕ, ρύθμιση θεμάτων του Ελληνικού Οργανισμού Ανακύκλωσης και άλλες διατάξεις». Αποτελεί τροποποίηση του Ν. 2939/2001 (ΦΕΚ 179/A/06.08.2001) «Συσκευασίες και εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών άλλων προϊόντων – Ίδρυση Εθνικού Οργανισμού Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και άλλων Προϊόντων (ΕΟΕΔΣΑΠ) και άλλες διατάξεις», όπως επίσης είχε τροποποιηθεί το Ν. 3854/10 (ΦΕΚ 94/A/23.06.2010) «Τροποποίηση της νομοθεσίας για την εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων και τον Εθνικό Οργανισμό Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και Άλλων Προϊόντων (Ε.Ο.Ε.Δ.Σ.Α.Π.) και άλλες διατάξεις» και το Ν.4042/2012.

Ειδικότερα, ο νόμος προβλέπει την προσαρμογή της χώρας μας στην κοινοτική νομοθεσία για την εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων και εισάγει μέτρα διαχείρισης των πλαστικών σακουλών μεταφοράς, καθώς από την 1η Ιανουαρίου 2018 επιβάλλεται στους καταναλωτές η καταβολή περιβαλλοντικού τέλους ανά τεμάχιο λεπτής πλαστικής σακούλας μεταφοράς, με εξαίρεση τις πολύ λεπτές πλαστικές σακούλες μεταφοράς.

Με το νέο νόμο, δίνονται κίνητρα για τους Δήμους, προκειμένου να μειώσουν τα τέλη στους δημότες και να βελτιωθεί ο τρόπος αποκομιδής των απορριμμάτων. Οι Φορείς Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΦοΔΣΑ) είναι αυτοί που με βάση τις καταγεγραμμένες ποσότητες απορριμμάτων και το ποσοστό που εκτρέπεται για ανακύκλωση, επιβραβεύουν τους Δήμους με μείωση των τελών. (e-νομοθεσία.gr, 2017)

Επίσης, ο παραπάνω νόμος, με το άρθρο 2 και την παράγ. 4 περιλαμβάνει στα «άλλα προϊόντα» και τα βιοαπόβλητα. Τα «άλλα προϊόντα» αποτελούν προϊόντα τα οποία μετά τη χρήση τους και αφού καταστούν απόβλητα, επικίνδυνα ή μη, υπόκεινται σε διαχείριση σύμφωνα με την ιεράρχηση των εργασιών όπως προβλέπεται στο άρθρο 29 του ν. 4042/2012 (πρόληψη, προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, άλλου είδους ανάκτηση όπως ανάκτηση ενέργειας, διάθεση) και πρωτίστως σε προετοιμασία προς επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση.

N.4042/2012 (ΦΕΚ 24/Α/13-2-2012): «Ποινική Προστασία του περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ – Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής» που ενσωματώνει στο εθνικό δίκαιο την οδηγία-πλαίσιο 2008/98/ΕΕ για τα απόβλητα. Τροποποίησε την ΚΥΑ με αρ. 50910/2727/2003 «Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων. Εθνικός και Περιφερειακός Σχεδιασμός Διαχείρισης».

Ο νόμος 4042/2012 θέτει ως βασική προτεραιότητα:

- την ολοκληρωμένη διαχείριση των αποβλήτων που στοχεύει, ιεραρχικά:
 - ✓ στην πρόληψη παραγωγής αποβλήτων, με την κατάρτιση προγραμμάτων πρόληψης, τη θέσπιση κινήτρων και αντικινήτρων και την παραγωγή προϊόντων κατάλληλων για επαναχρησιμοποίηση και αξιοποίηση
 - ✓ στην προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων
 - ✓ στη μεγιστοποίηση της ανακύκλωσης
 - ✓ στην άλλου είδους ανάκτηση, όπως ανάκτηση ενέργειας από απόβλητα
 - ✓ στην ασφαλή τελική διάθεση των αποβλήτων, που δεν υπόκεινται σε διεργασίες αξιοποίησης, κατά τρόπο περιβαλλοντικά αποδεκτό
- τη διευρυμένη ευθύνη του παραγωγού (ΥΠΕΝ, 2017)

Στον παρόντα νόμο βασίστηκε η κατάρτιση του Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Αποβλήτων (ΕΣΔΑ) και η δρομολόγηση επίσης προγραμμάτων πρόληψης παραγωγής αποβλήτων.

Ειδικότερα, ο νόμος αυτός θέτει αυστηρούς στόχους σχετικά με την διαχείριση των βιοαποβλήτων (άρθρο 41), αλλά ορίζονται και τα κατάλληλα μέτρα και οι ελάχιστες απαιτήσεις αναλόγως την περίπτωση προκειμένου να ενθαρρυνθεί (άρθρο 45):

- Η χωριστή συλλογή βιολογικών αποβλήτων με σκοπό την κομποστοποίηση ή και τη ζύμωση των βιολογικών αποβλήτων
- Η επεξεργασία των βιολογικών αποβλήτων έτσι ώστε να διασφαλίζεται υψηλό επίπεδο περιβαλλοντικής προστασίας
- Η χρήση περιβαλλοντικά ασφαλών υλικών, τα οποία παράγονται από βιολογικά απόβλητα.

1.1.7 Βασικοί στόχοι στις πολιτικές και νομοθεσίες των αστικών στερεών αποβλήτων

Οι βασικές τάσεις στις πολιτικές και την νομοθεσία που παρατηρείται για τα αστικά απόβλητα, προκύπτει από τα γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την Ευρωπαϊκή Ένωση, την Ιαπωνία και την Μαλαισία, όπου συμπεραίνονται τα ακόλουθα :

Η βασική νομοθεσία για τα απόβλητα θεσμοθετήθηκε για την Ευρωπαϊκή Ένωση και την Ιαπωνία τη δεκαετία του 1970 και επεκτάθηκε σε άλλες, σχετικές με τα απόβλητα, νομοθεσίες στη δεκαετία του 1990 και στις αρχές του 2000. Η Μαλαισία, που αποτελεί έναν αντιπρόσωπο των αναπτυσσόμενων χωρών, απλώς υιοθέτησε την νομοθεσία για τα απόβλητα το 2007. Η αρχική διατύπωση της νομοθεσίας για τα στερεά απόβλητα επικεντρώθηκε σχετικά με βασικές πτυχές της διαχείρισης των αστικών στερεών αποβλήτων, όπως π.χ. τη συλλογή, τη μεταφορά και τη διάθεση και την αποχέτευση, που ήταν το επίκεντρο της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της Ιαπωνίας στις αρχές της δεκαετίας του 1970. Ακολούθως, η νομοθεσία των αστικών αποβλήτων επεκτάθηκε στη δεκαετία του '90 ώστε να περιλαμβάνει επιπλέον τη μείωση, την επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση των αποβλήτων συμπεριλαμβανομένων των μέτρων προστασίας του περιβάλλοντος. Τέλος, άρχισαν να ενσωματώνονται στην νομοθεσία για τα αστικά λύματα στοιχεία βιώσιμων μορφών κατανάλωσης και παραγωγής κατά τη δεκαετία του 2000. Οι πολιτικές και στρατηγικές για την διαχείριση της αστικής ευθύνης φαίνεται ότι ενσωματώθηκαν πρώτα στη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της Ιαπωνίας και μόλις πρόσφατα διατυπώθηκαν σαν μια ολιστική πολιτική και στρατηγική στην Ευρωπαϊκή Ένωση τον 21^ο αιώνα. Κοινά στοιχεία που αντιμετωπίζονται στις πολιτικές των αστικών αποβλήτων και στην νομοθεσία είναι ο περιορισμός του περιεχομένου, ο διαχωρισμός των πηγών, η ευθύνη των παραγωγών, οι στόχοι ανακύκλωσης, το ελάχιστο ανακυκλωμένο υλικό και πρότυπα περιεχομένου, ο περιορισμός / εκτροπή χώρων υγειονομικής ταφής από τους στόχους και την περιβαλλοντικά ορθή μεταχείριση με βάση τα πρότυπα.

Τόσο η Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και η Ιαπωνία, ως χώρες ανεπτυγμένες έχουν θεσπίσει ειδικές νομοθεσίες για την ανακύκλωση των συσκευασιών, συσκευές για την ανακύκλωση οχημάτων στο τέλος του κύκλου ζωής τους, ενώ η Ιαπωνία έχει θεσπίσει πρόσθετη νομοθεσία που

σχετίζεται με μια κοινωνία βασισμένη στην ανακύκλωση, την ανακύκλωση κατασκευαστικών αποβλήτων και την 'πράσινη αγορά'. Η Μαλαισία διαθέτει διατάξεις για τη θέσπιση πρόσθετων και ειδικών νομοθεσιών που αφορούν τα περισσότερα από τα παραπάνω, αλλά δεν τα έχει εφαρμόσει ακόμα, συμπεριλαμβανομένης και της απαίτησης διαχωρισμού των πηγών ή των συσκευασιών ανακύκλωσης. Οι δυνητικές επιπτώσεις των πολιτικών και των νομοθεσιών αλλάζουν καθώς εξελίσσονται με την πάροδο του χρόνου. Γενικά, τα αποτελέσματα των πολιτικών-νομοθεσιών για τη βασική διαχείριση αποβλήτων και των αποχετεύσεων μπορεί να θεωρηθούν θετικά, όμως οι επιπτώσεις τους στην ανακύκλωση αποβλήτων και τη ρύπανση του περιβάλλοντος είναι ανάμεικτες. Οι προσπάθειες για την αποσύνδεση των αποβλήτων από την οικονομική ανάπτυξη έχουν αποτύχει. Η εμπειρία στην Ευρωπαϊκή Ένωση δείχνει ότι οι πολιτικές και οι νομοθεσίες για τα αστικά μπορεί να έχουν ανεπιθύμητα αποτελέσματα στην κατεύθυνση της αστικής ευθύνης όταν οι δυνάμεις της αγοράς δεν είναι ενσωματωμένες στον προγραμματισμό που έχει θεσπιστεί. Αναθεωρήσεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της Ιαπωνίας πάνω στην βασική νομοθεσία για τα απόβλητα που συντάχθηκε το 2000, δείχνει την προσπάθεια να κινηθεί η διαχείριση των αστικών αποβλήτων προς τα αειφόρα πρότυπα κατανάλωσης και παραγωγής, όπου οι πολιτικές και οι νομοθεσίες για τα αστικά απόβλητα σύντομα θα ενσωματωθούν στη σκέψη του κύκλου ζωής.

1.1.8 Διαχείριση των αστικών στερεών αποβλήτων στα νησιά

Καθώς η αστικοποίηση συνεχίζεται, η διαχείριση των στερεών αποβλήτων γίνεται ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα σε όλο τον κόσμο. Από τα βασικά οικοσυστήματα που χρειάζονται προσοχή από αυτή την άποψη είναι τα νησιά. Όταν τα νησιά αποτελούν κατ'εξοχήν βασικές επιλογές για τουριστικές δραστηριότητες, ως αποτέλεσμα, ο ανθρώπινος παράγοντας δημιουργεί όλο και περισσότερα απόβλητα ως αποτέλεσμα της οικονομικής δραστηριότητας προκειμένου να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις των τουριστών. Οι αλλαγές συμβαίνουν συχνά σταδιακά και είναι δύσκολο να παρατηρηθεί μέχρις ότου το πρόβλημα γίνει σοβαρό. Η ταχεία αύξηση της πυκνότητας του πληθυσμού, λόγω δραστηριοτήτων αναψυχής ή τουρισμού δημιουργεί ένα ανυπέβλητο πρόβλημα στην διαδικασία συλλογής, επεξεργασίας και διάθεσης των αποβλήτων. Ο ακρογωνιαίος λίθος ενός επιτυχούς σχεδιασμού προγράμματος διαχείρισης αποβλήτων είναι η διαθεσιμότητα αξιόπιστων πληροφοριών σχετικά με την ποσότητα και τον τύπο του υλικού που παράγεται και την κατανόηση της ποσότητας από το υλικό αυτό που ο διαχειριστής του προγράμματος συλλογής μπορεί να περιμένει την πρόληψη ή συλλογή του. Η διαχείριση των αστικών κέντρων των νησιών περιλαμβάνει τις διαδικασίες παραγωγής αποβλήτων, σύνθεσης, συλλογής, επεξεργασίας, και διάθεσης. Τα ποσοστά δημιουργίας αποβλήτων και η σύνθεση τους στα νησιά ποικίλλει από χώρα σε χώρα ανάλογα με την οικονομική κατάσταση, τη βιομηχανική δομή, τους κανονισμούς διαχείρισης αποβλήτων και τον τρόπο ζωής. Γενικά, το ημερήσιο ποσοστό παραγωγής για τα νησιά κυμαίνεται μεταξύ 0.3e1.4 kg ca1 d1. Αυξανόμενες τάσεις στην παραγωγή αποβλήτων παρατηρείται συνήθως στα νησιά. Τα περισσότερα από τα μικρά νησιά έχουν κακή υποδομή, όπως δρόμους που είναι προσβάσιμοι μόνο με σκάφη. Επομένως, η συλλογή των αποβλήτων είναι πολύ περιορισμένη. Σε ορισμένα νησιά, σχεδόν το 40%-80% των αποβλήτων δεν συλλέγονται. Στην περίπτωση της Σρι Λάνκα, αναφέρεται ότι μόνο το 24% των νοικοκυριών έχουν πρόσβαση σε χώρους συλλογής αποβλήτων. Ο χαμηλός βαθμός συλλογής οφείλεται κατά κύριο λόγο στους περιορισμένους πόρους όπως η έλλειψη οχημάτων συλλογής, εργασίας ή κατάλληλων χώρων διάθεσης. Για τη διάθεση των αποβλήτων, οι πιο κοινές μέθοδοι είναι η εναπόθεση (57%) και η γενική κοινή εξωτερική εναπόθεση(37%). Λίγες περιπτώσεις απόρριψης αποβλήτων καταγράφηκαν σε υδάτινα περάσματα (1%). Οι δραστηριότητες διάθεσης

απορριμμάτων μπορεί να προκαλέσουν κάποιο πρόβλημα όταν χάνονται τα απορρίμματα κατά τη συλλογή ή τη μεταφορά ή όταν τα σκουπίδια σβήνονται ή πλένονται μακριά από εγκαταστάσεις διάθεσης. Σε κάποια νησιά όπως η Χαβάη και το Χονγκ Κονγκ, όπου υπάρχουν περιορισμένες επιλογές διάθεσης στο νησί, τα απόβλητα πρέπει να μεταφερθούν στην ηπειρωτική χώρα μέσω μεγάλων σκαφών / φορτηγίδων. Η διάθεση των αποβλήτων αποτελεί ένα έντονα ανησυχητικό πρόβλημα στην Χαβάη, γιατί πρέπει να μεταφέρονται συνολικά 105 τόνοι αστικών απορριμμάτων υγειονομικής ταφής ετησίως, χρησιμοποιώντας εγκαταστάσεις παλαίωσης στις πόλεις Ουάσιγκτον, Αϊντάχο και Όρεγκον. Αν ένα επιβατηγό μπορεί να μεταφέρει 4535 τόνους αστικών αποβλήτων, αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα περίπου 100 ταξίδια με φορτηγίδες το χρόνο, ελαφρώς περισσότερα από 1 την εβδομάδα. Το ταξίδι στον Ειρηνικό Ωκεανό θα λάβει τουλάχιστον 12-18 ημέρες.

1.2 Βασικοί πόροι βιομάζας και βιοαποβλήτων

Τυπικά, η βιομάζα αναφέρεται στο μη φυτικό μέρος των φυτών. Διάφοροι πόροι βιομάζας αποτελούν τα ξυλώδη και ποώδη είδη, απόβλητα ξύλου, γεωργικά και βιομηχανικά υπολείμματα, απορρίμματα χαρτιού, δημοτικά στερεά απόβλητα, βιοστερεά, απόβλητα από την επεξεργασία τροφίμων, απόβλητα ζώων, υδροβία φυτά και φύκια και ούτω καθεξής. Τα σημαντικότερα βιολογικά συστατικά της βιομάζας μπορούν να θεωρηθούν η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη. Οι κύριες κατηγορίες πρώτης ύλης βιομάζας είναι που απαριθμούνται στον πίνακα 2. Υπάρχουν τέσσερις βασικοί τρόποι χρήσης της ενέργειας από βιομάζα: άμεση καύση, αεριοποίηση, πυρόλυση και αναερόβια χώνευση. Στις υπαίθριες περιοχές των αναπτυσσόμενων εθνών, η καύση των ξηρών γεωργικών αποβλήτων αποτελούν τη σημαντικότερη μέθοδο θέρμανσης και μαγειρέματος. Η ξηρή βιομάζα μπορεί επίσης να καεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, να αεριοποιηθεί για την παραγωγή μεθανίου, υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, ή να μετατραπεί σε υγρό καύσιμο. Η υγρή μορφή της βιομάζας, όπως τα λύματα, η κοπριά βοοειδών και τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων μπορούν να ζυμωθούν για την παραγωγή καυσίμων και λιπασμάτων. Επειδή η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί απευθείας σε υγρό καύσιμο, θα μπορούσε να προμηθεύσει μεγάλο μέρος των μεταφορικών μας αναγκών σε καύσιμα στο μέλλον για αυτοκίνητα, φορτηγά, λεωφορεία, αεροπλάνα και τρένα. Συστήματα υποστήριξης ηλιακής και αιολικής ενέργειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τις διαδικασίες μετατροπής βιομάζας.

1.2.1 Στερεά απόβλητα

Το είδος αυτό των απόβλητων, που παρουσιάστηκε και παραπάνω αναλυτικά για τις αστικές περιοχές, από τις βιομηχανικές και δημοτικές πηγές αποτελούν μια ελκυστική πηγή βιομάζας, καθώς το υλικό έχει ήδη συλλεχθεί και μπορεί να αποκτηθεί με αρνητικό κόστος λόγω των τελών αναλήψεως (δηλαδή οι πηγές θα πληρώσουν χρήματα για να απαλλαγούν από τα απόβλητα). Δημοτικά στερεά απόβλητα ορίζονται ως τα απόβλητα διαρκών και μη διαρκών αγαθών, δοχεία και συσκευασίες, απορρίμματα τροφίμων, διακοσμητικά αυλής και διάφορα ανόργανα απόβλητα από οικιστικές, εμπορικές και βιομηχανικές πηγές.

1.2.2 Υπολείμματα γεωργίας

Τα σημαντικότερα γεωργικά κατάλοιπα περιλαμβάνουν υπολείμματα καλλιεργειών, καλαμάκια και φλοιούς, ελαιώνες και ούτω καθεξής. Το υπόλειμμα μπορεί να διαιρεθεί σε δύο γενικές κατηγορίες: (1) υπόλειμμα πεδίου: υλικό παρατημένο στα χωράφια ή στους οπωρώνες μετά τη συγκομιδή της καλλιέργειας και (2) υπόλειμμα επεξεργασίας: υλικά που

έχουν παραμείνει μετά την επεξεργασία της καλλιέργειας σε έναν χρήσιμο πόρο. Τα υπολείμματα πεδίου περιλαμβάνουν μίσχους, στελέχη, φύλλα και σπόρους. Τα υπολείμματα διεργασίας περιλαμβάνουν φλοιούς, σπόρους και ρίζες. Ορισμένα γεωργικά κατάλοιπα χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφή, για τη διαχείριση του εδάφους και για μεταποίηση. Το άχυρο δημητριακών είναι ο ξηρός μίσχος ενός φυτού δημητριακών που μένει πίσω μετά την απομάκρυνση των κόκκων ή των σπόρων κατά τη διάρκεια του συνδυασμού. Μετά τη συγκομιδή ποσότητες άχυρου χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφή, δημιουργίας χώρου ανάπαυσης για τα ζώα, κομπόστ για τα μανιτάρια ή φύλλα κήπου και η πλειοψηφία τους καίγεται ή ενσωματώνεται στο έδαφος. Η καύση πεδίου έχει εξασκηθεί ως μέσο διάθεσης του άχυρου, αλλά τώρα πλέον πολλές χώρες απαγορεύουν την πρακτική αυτή λόγω της δημιουργούμενης ρύπανσης. Το κόστος αποκομιδής (χύτευση, συσκευασία, κλπ.) άχυρου είναι γύρω στα \$ 25 / τόνο. Η ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα του άχυρου είναι περίπου 10-20 φορές μικρότερη από εκείνη του άνθρακα ή του πετρελαίου. Τεχνολογίες συμπίεσης έχουν αναπτυχθεί για να παράγουν pellets άχυρου και χάρτους με υψηλή πυκνότητα μάζας, αλλά το κόστος μιας τέτοιας συμπίεσης θεωρείται ιδιαίτερα υψηλό. Ο σπόρος καλαμποκιού είναι το μη αλέσιμο άνω μέρος του φυτού καλαμποκιού που αποτελείται από μίσχο, χόρτο, φύλλα, κοτσάνι, φλοιό και μετάξι, ενώ το κοτσάνι και οι ρίζες της δεν θεωρούνται μέρος του σκούτερ.

Επί του παρόντος, περίπου 5% του σπόρου χρησιμοποιείται για κατάλυμα ζώων και ζωοτροφές, και το υπόλοιπο οργώνεται στο έδαφος. Ο σπόρος του καλαμποκιού έχει την δυνατότητα της άμεσης καύσης, μετατροπής σε βιοκαύσιμο και ύλης για την παραγωγή χαρτοπολτού χαρτοβιομηχανίας, όπως και ύλη για παρόμοιου προσανατολισμένου σκέλους βιομηχανίες. Κατά μέσο όρο, το βάρος της ξηρής ύλης ενός φυτού καλαμποκιού χωρίζεται εξίσου μεταξύ του κόκκου και του σπόρου.

Το ζαχαροκάλαμο έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα φωτοσύνθεσης καθώς μπορεί να μετατρέψει μέχρι και το 2% της προσπίπτουσας ηλιακής ενέργειας σε βιομάζα. Κάθε τόνος ζαχαροκάλαμου που καίγεται και καλλιεργείται, παράγει 135 κιλά ζάχαρης και 130 κιλά ξηρών άχυρων. Η ετήσια παραγωγή κυμαίνεται από έτος σε έτος, με περίοδο σύνθλιψης ζαχαροκάλαμου 6-7 μήνες. Τα άχυρα έχουν θερμική τιμή 19,2 MJ / kg-ξηρής βάσης. Τα περισσότερα εργοστάσια ζάχαρης καίνε τα άχυρα για την παραγωγή θερμότητας που απαιτείται για το μαγείρεμα του ζαχαροκάλαμου και για την εξάτμιση του νερού από το σιρόπι. Αλλά συνήθως, υπάρχει μια μεγάλη περίσσεια άχυρου στο εργοστάσιο, και, παραδοσιακά, τα ελαιοτριβεία έχουν προσφύγει σε αναποτελεσματική καύση ως μέθοδο διάθεσης.

Υπάρχουν πολλά φυτά που μπορούν να μετατρέψουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα υψηλής απόδοσης, όπως ποώδεις ξυλώδεις καλλιέργειες, ξυλώδεις καλλιέργειες μικρής περιστροφής, κτηνοτροφικές καλλιέργειες (τριφύλλι), καλλιέργειες ζάχαρης (ζαχαροκάλαμο, ζαχαρότευτλα, σόργο ινών και γλυκό σόργο), καλλιέργειες αμύλου (καλαμπόκι, κριθάρι και σιτάρι) και ελαιούχα φυτά (σόγια, κράμβη, ηλιάνθος, κρόκος, κραμβέλαιο και βαμβάκι). Οι καλλιέργειες ξύλου (π.χ. ιτιές, λεύκες) και τροπικές καλλιέργειες γρασιδιών λαμβάνουν περισσότερη προσοχή από τις εταιρείες ενεργειακών καλλιεργειών. Τα ξύλινα φυτά αναπτύσσονται αργά και έχουν σκληρές εξωτερικές επιφάνειες, ενώ τα ποώδη φυτά αναπτύσσονται ταχύτερα με τις χαλαρά συνδεδεμένες ίνες λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας λιγνίνης. Στην πραγματικότητα, το σχετικό ποσοστό της κυτταρίνης και της λιγνίνης είναι ένας από τους καθοριστικούς παράγοντες για την αναγνώριση της καταλληλότητας των φυτικών ειδών για μεταγενέστερη επεξεργασία ως ενεργειακών καλλιεργειών. Και τα ξυλώδη και τα ποώδη φυτά απαιτούν συγκεκριμένες συνθήκες καλλιέργειας, συμπεριλαμβανομένου του τύπου του εδάφους, της υγρασίας του εδάφους, των θρεπτικών ισορροπιών και του ηλιακού φωτός. Όλοι αυτοί οι παράγοντες καθορίζουν την καταλληλότητά τους, καθώς και το ποσοστό παραγωγής. Το σόργο αποτελείται από πολλά υποείδη. Πολλά είδη σόργου χρησιμοποιούνται για τρόφιμα, όπως οι σπόροι και

σπόροι σιροπιού. Ορισμένα είδη χρησιμοποιούνται ως κτηνοτροφικά φυτά, είτε καλλιεργούμενα είτε ως μέρος ενός βοσκότοπου.

1.2.3 Απορρίμματα χαρτοπολτού και χαρτιού

Οι παραγωγικές διαδικασίες στη βιομηχανία χαρτοπολτού και χαρτιού παράγουν μια τεράστια ποσότητα υπολειμμάτων βιομάζας, συμπεριλαμβανομένων του φλοιού, φύλλων, βελόνων κλαδιών και λάσπης. Η μη βιολογική βιομάζα μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί σε μία από τις διεργασίες παραγωγής βιοκαυσίμων. Η λάσπη του χαρτοπολτού αντιπροσωπεύει μια ελκυστική πρώτη ύλη για τα βιοκαύσιμα, καθώς επί του παρόντος το μεγαλύτερο μέρος της διατίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής, εκεί όπου αποδομείται με αέριο μεθανίου, ένα πιο επιβλαβές αέριο θερμοκηπίου από το διοξείδιο του άνθρακα. Χρησιμοποιώντας την στην παραγωγή βιοκαυσίμων, η μόλυνση των εδαφών και των υδάτων από τους χώρους υγειονομικής ταφής μπορεί να αποφευχθεί.

Ένα άλλο παραπροϊόν είναι το μαύρο υγρό, το οποίο περιέχει σημαντική ενεργειακή αξία λόγω της διαλυμένης λιγνίνης που περιέχει. Το συγκεκριμένο μαύρο υγρό καίγεται για να παράγει την απαραίτητη ενέργεια στο χαρτοποιείο, και η επιπλέον ενέργεια χρησιμοποιείται για να αντλήσει ηλεκτρική ενέργεια για εξαγωγή. Η σύνθεση του μαύρου υγρού μπορεί να αναπαρασταθεί ως $C_{10}H_{12.5}O_7Na_{2.4}S_{0.36}$ και τα συστατικά με ενεργειακή αξία αποτελούνται κυρίως από τα προϊόντα αποδόμησης διαλυμένης λιγνίνης μαζί με προϊόντα αποδόμησης εξόζης και πεντόζης κυτταρινικής και ημικυτταρινικής ζάχαρης.

1.2.4 Απορρίμματα ξύλου και δασών

Η συγκομιδή ξύλου δασών, μια σημαντική πηγή βιομάζας για την ενέργεια, πραγματοποιείται σε λεπτές νέες σειρές δένδρων, προκειμένου να κοπούν οι παλαιότερες σειρές δένδρων για ξυλεία / πολτοποίηση, ή να αφαιρεθούν τα δένδρα που έχουν υποστεί βλάβη από έντομα, ασθένειες ή πυρκαγιές. Οι κορυφές και τα κλαδιά που μαζεύονται έχουν χαμηλή αξία ξυλείας ή πολτού αλλά έχουν καλό ενεργειακό περιεχόμενο. Τα υπολείμματα των δασών έχουν συνήθως χαμηλή πυκνότητα και καύσιμη αξία που διατηρούν υψηλό το κόστος μεταφοράς, και έτσι είναι πιο οικονομικό να μειωθεί η πυκνότητα της βιομάζας στο ίδιο το δάσος. Η διαχείριση των δασών για την αποφυγή δασικών πυρκαγιών αντιπροσωπεύει επίσης μια ελκυστική πηγή βιομάζας.

1.2.5 Φύκια

Λόγω της υψηλής αποδοτικότητας της μετατροπής φωτός-βιομάζας, τα φύκια προσελκύουν την προσοχή για χρήση καυσίμων. Οι μικροφυκίδες είναι οι ταχύτερα αναπτυσσόμενοι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί, καθώς μπορούν να ολοκληρώσουν ένα ολόκληρο αναπτυσσόμενο κύκλο μέσα σε λίγες μόνο μέρες. Σε μερικά άλγη, έως και 50% της μάζας τους περιέχει έλαιο συστατικό. Ως εκ τούτου, η παραγωγή του πετρελαίου φυκιών για το βιοντίζελ κερδίζει την προσοχή στις πειραματικές προσπάθειες. Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους που συνεπάγεται ο διαχωρισμός των φυκιών από το νερό, δεν έχει γίνει κανένα επιχειρηματικό εγχείρημα μέχρι στιγμής. Εκτιμάται ότι περίπου 40 τόνοι πετρελαίου/εκτάριο/έτος μπορούν να παραχθούν με την χρήση διάτομων φυκιών, η οποία είναι από 7 έως 31 φορές μεγαλύτερη από την παραγωγική απόδοση της καλύτερης αποδοτικότητας λαδιού από φυτά λαχανικών, φοινικέλαιου και 200 φορές υψηλότερη από του φυτού σόγιας.

Οι μικροφυκίδες έχουν αναγνωριστεί εδώ και καιρό ως δυνητικά καλές πηγές για την παραγωγή βιοκαυσίμων λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε πετρέλαιο και την ταχεία

παραγωγή βιομάζας. Η παραγωγικότητα πετρελαίου πολλών μικροφυκών υπερβαίνει τις καλύτερες καλλιέργειες ελαιόλαδου. Τα τελευταία χρόνια, η χρήση τους ως εναλλακτική πρώτη ύλη για βιοντίζελ έχει κεντρίσει ξανά το ενδιαφέρον των ερευνητών, των επιχειρηματιών και γενικά του κοινού. Το βιοντίζελ που παράγεται από μικροφύκη διερευνάται ως εναλλακτική επιλογή, ενώ τα συστατικά των λιπιδίων και λιπαρών οξέων των μικροφυκών ποικίλλουν ανάλογα με τις συνθήκες καλλιέργειας.

Πίνακας 2. Οι μεγαλύτερες κατηγορίες πρώτης ύλης βιομάζας

Θέση	Κατηγορία	Πρώτες ύλες βιομάζας
1	Δασικά προϊόντα	Ξύλο, υπολείμματα υλοτομίας, δέντρα, θάμνοι και υπολείμματα ξύλου, φλοιός κ.λπ.
2	Βιοανανεώσιμα απόβλητα	Αγροτικά απόβλητα, απόβλητα από ξύλο, αστικά απόβλητα ξύλου, αστικά οργανικά απόβλητα
3	Ενεργειακές καλλιέργειες	Ξυλώδεις καλλιέργειες βραχείας περιστροφής, πώδεις ξυλώδεις καλλιέργειες, χόρτα, κτηνοτροφικές καλλιέργειες
4	Καλλιέργειες τροφίμων	Υπολείμματα από σπόρους και ελαιούχα φυτά
5	Καλλιέργειες ζάχαρης	Ζαχαροκάλαμα, ζαχαρότευτλα, μελάσα, σόργο
6	ΧΥΤΑ	Δημοτικά στερεά απόβλητα
7	Βιομηχανικά βιολογικά απόβλητα	Πλαστικά απόβλητα, απόβλητα πετρελαίου, δερματικά απόβλητα, απόβλητα καουτσούκ, απόβλητα οργανικών οξέων κ.λπ.
8	Άλγη, φύκια, λειχήνες και βρύα	Μανιτάρια, υάκινθοι κ.λπ.
9	Υδροβία φυτά	Φύκια, ζιζάνια, υάκινθοι, καλάμι

1.3 Ταξινόμηση βιοαποβλήτων

Τα απόβλητα ενός σπιτιού περιλαμβάνουν χαρτί, δοχεία, κουτιά κασσίτερου, απορρίμματα τροφίμων, καθώς και αποχέτευσης. Τα προϊόντα σπατάλης της βιομηχανίας και του εμπορίου περιλαμβάνουν χαρτί, ξύλο και μεταλλικά αποκόμματα, καθώς και γεωργικά απόβλητα. Η παραγωγή αναφέρεται στην ποσότητα του υλικού που εισέρχεται στο ρεύμα αποβλήτων πριν από την ανάκτηση, τη λιπασματοποίηση ή την καύση. Η ανάκτηση αναφέρεται στα υλικά που αφαιρούνται από το ρεύμα αποβλήτων για το σκοπό της ανακύκλωσης ή / και κομποστοποίησης. Η παραγωγή και η ανάκτηση των αστικών

αποβλήτων ποικίλλει δραματικά από χώρα σε χώρα και αξίζει ιδιαίτερη μνεία. Για παράδειγμα, οι πρόσφατες εκτιμήσεις δείχνουν ότι η παραγωγή αστικών αποβλήτων στο Ηνωμένο Βασίλειο είναι περίπου 30 εκατομμυρίων τόνων, εκ των οποίων το 90% αποτελεί την υγειονομική ταφή. Σε σύγκριση, η υγειονομική ταφή της Σουηδίας κάλυπτε μόνο το 34% της παραγωγής αποβλήτων. Υπάρχουν διάφορες διαθέσιμες επιλογές για τη μετατροπή των στερεών αποβλήτων σε ενέργεια (WTE). Κυρίως, χρησιμοποιούνται τα ακόλουθα είδη τεχνολογιών: (1) υγειονομική ταφή, (2) αποτέφρωση, (3) πυρόλυση, (4) αεριοποίηση, (5) αναερόβια χώνευση ή (6) άλλοι τύποι.

Η υγειονομική ταφή είναι η επιστημονική απόρριψη των αστικών στερεών αποβλήτων εκεί όπου επιτυγχάνεται ταχύτερα η ωρίμανση του αποβλήτου και, συνεπώς, η συλλογή φυσικού αερίου ξεκινάει ακόμη και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας υγειονομικής ταφής. Η διαδικασία της αποτέφρωσης είναι η ελεγχόμενη καύση αποβλήτων με την ανάκτηση της θερμότητας, η παραγωγή ατμού που με τη σειρά της παράγει ενέργεια μέσω ατμοστρόβιλων. Η τεχνολογία αεριοποίησης περιλαμβάνει πυρόλυση υπό περιορισμένο αέρα στο πρώτο στάδιο, ακολουθούμενη από υψηλότερης θερμοκρασίας αντιδράσεις των προϊόντων πυρόλυσης για τη δημιουργία αέρα χαμηλού μοριακού βάρους με θερμογόνο δύναμη 1000-1200 kcal / nm³. Αυτά τα αέρια θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε κινητήρες εσωτερικής καύσης για απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή σε λέβητες για την παραγωγή ατμού προς παραγωγή ισχύος. Στη βιοαιθανόλη, το υπολείμματα υποβάλλονται σε αναερόβια χώνευση, σε ειδικά σχεδιασμένους χωνευτές. Κάτω από αυτή την ενεργό βακτηριακή δραστηριότητα, ο πολτός που έχει υποστεί χώνευση παράγει το καύσιμο αέριο μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα του αδρανούς αερίου. Το υπόλοιπο χωνεμένο είναι ένα καλής ποιότητας βελτιωτικό εδάφους. Άλλες διαθέσιμες τεχνολογίες είναι η σφαιροποίηση, το πυρόπλασμα και η πυρόλυση με φλας. Όλες αυτές οι τεχνολογίες έχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Η επιλογή της τεχνολογίας πρέπει να γίνεται με βάση τα απόβλητα, την ποιότητα και τις τοπικές συνθήκες. Η καλύτερη σύμβαση θα ήταν να γίνει η επιλογή τεχνολογίας, η οποία (1) είναι του χαμηλότερου κόστους κύκλου ζωής, (2) δεν προκαλεί πρακτικά καμία ρύπανση στον αέρα και στο έδαφος, (3) παράγει περισσότερη ισχύ με λιγότερα απόβλητα και (4) προκαλεί τη μέγιστη μείωση του όγκου.

Η γενική ταξινόμηση των αποβλήτων είναι δύσκολη. Αυτά τα απόβλητα μπορεί να είναι (1) οικιακά απόβλητα, (2) εμπορικά απόβλητα, (3) τέφρα, (4) ζωικά απόβλητα, (5) βιοϊατρικά απόβλητα, (6) κατασκευαστικά απόβλητα, (7) βιομηχανικά στερεά απόβλητα, (8) αποχέτευσης, (9) βιοαποδομήσιμα απόβλητα, (10) μη βιοαποδομήσιμα απόβλητα και (11) απόβλητα υψηλής επικινδυνότητας.

Τα οικιακά απόβλητα περιλαμβάνουν όλα τα απόβλητα που δημιουργούνται σε ένα σπίτι, δηλαδή χαρτί, πλαστικό, γυαλί, κεραμικά, πολυαιθυλένιο, υφάσματα, απόβλητα λαχανικών κ.λπ. Τα εμπορικά απόβλητα περιλαμβάνουν όλα τα απόβλητα που παράγονται σε εμπορικούς χώρους όπως καταστήματα, εκτυπωτές, γραφεία, πεταμένα σκουπίδια κ.λπ. Τέτοια είναι υλικά συσκευασίας, χαλασμένα προϊόντα, τα υπολείμματα κρέατος και λαχανικών, το πολυαιθυλένιο, το χαρτί εκτυπωτών κ.λπ. Οι στάχτες προέρχονται από την καύση στερεών ορυκτών καυσίμων όπως το κάρβουνο και το ξύλο. Πολλά σπίτια και εστιατόρια δίπλα στο δρόμο εξακολουθούν να χρησιμοποιούν αυτά την καύσιμη ύλη. Η καύση των αποβλήτων σε ανοιχτούς χώρους δημιουργεί επίσης στάχτη. Τα απόβλητα κατασκευών παράγουν σκουπίδια όπως μεταλλικές ράβδους, τούβλα, τσιμέντο, σκυρόδεμα, υλικά στέγης κ.λπ. Αυτός ο τύπος αποβλήτων δημιουργείται, επίσης, από τις δραστηριότητες εκσκαφής των διαφόρων εγκαταστάσεων όπως π.χ. τηλεφώνων, ρεύματος, αποχέτευσης κ.λπ. Οι βιομηχανίες μικρής κλίμακας δημιουργούν ακόμα μερικά απόβλητα. Για παράδειγμα, το εργοστάσιο ενδυμάτων θα δημιουργούσε κλωστοϋφαντουργικά απόβλητα διαφόρων ειδών. Ο αποχετευτικός αγωγός που απομακρύνεται από το αποχετευτικό δίκτυο κατά τη διάρκεια του καθαρισμού συχνά παραμένει στο δρόμο. Αυτό δημιουργεί πολλούς κινδύνους

για την υγεία του κοινού. Τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα είναι αυτά που μπορούν να αποσυντεθούν από τις φυσικές διαδικασίες και να μετατραπούν σε στοιχειακή μορφή, όπως για παράδειγμα, σκουπίδια κουζίνας, κοπριά, κλπ. Τα μη βιοαποδομήσιμα απόβλητα είναι εκείνα που δεν μπορούν να αποσυντεθούν και να παραμείνουν ως έχουν στο περιβάλλον. Αυτά είναι συνεχή και μπορεί να προκαλέσουν διάφορα προβλήματα. Τέτοια είναι τα πλαστικά, τα πυρηνικά απόβλητα, το γυαλί κλπ. Τα απόβλητα υψηλής επικινδυνότητας είναι δυνητικά επικίνδυνα και μπορεί να προκαλέσουν ασθένειες, πυρκαγιές κλπ. Τα επικίνδυνα απόβλητα περιλαμβάνουν και τοξικά απόβλητα. Τα τοξικά απόβλητα είναι εκείνα που έχουν δηλητηριώδη φύση. Τα επικίνδυνα ραδιενεργά απόβλητα αντιδρούν εκρηκτικά με τον αέρα ή νερό και διαβρώνουν άλλα υλικά. Τα ραδιενεργά απόβλητα είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα καθώς προκαλούν σοβαρές βλάβες όπως π.χ. αλλαγή στη γενετική δομή των ατόμων (μετάλλαξη).

1.4 Βιοκαύσιμα

Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις του εικοστού πρώτου αιώνα είναι η κάλυψη της αυξανόμενης ζήτησης ενέργειας για μεταφορές, θέρμανση και βιομηχανικές διεργασίες, καθώς και η παροχή πρώτων υλών για τις χημικές βιομηχανίες με βιώσιμο τρόπο. Τα βιοκαύσιμα έχουν σταθεροποιηθεί, πλέον, ως μια ιδανική επιλογή για την ικανοποίηση αυτών των απαιτήσεων με βιώσιμο τρόπο. Αρκετοί πρωτογενείς παράγοντες βρίσκονται στο επίκεντρο των αυξανόμενων συμφερόντων στον χώρο των βιοκαυσίμων, όπως η αυξανόμενη αβεβαιότητα όσον αφορά τις προμήθειες πετρελαίου λόγω της αυξανόμενης ζήτησης, της μείωσης των γνωστών αποθεμάτων, όπως και των ανησυχιών που υπάρχουν για την υπερθέρμανση του πλανήτη και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου που συνδέονται με τη χρήση ορυκτών καυσίμων. Τα παραπάνω έχουν οδηγήσει σε διάφορα κυβερνητικά προγράμματα προώθησης των βιοκαυσίμων. Επιπλέον, τα βιοκαύσιμα είναι μοναδικά μεταξύ των διαθέσιμων εναλλακτικών πηγών ενέργειας ως προς την γενική συμβατότητά τους με τα υπάρχοντα καύσιμα μεταφοράς υγρών. Η παγκόσμια παραγωγή και χρήση βιοκαυσίμων αυξήθηκε δραματικά τα τελευταία χρόνια από 18,2 δισεκατομμύρια λίτρα το 2000 σε 60,6 δισεκατομμύρια λίτρα το 2007, με το 85% περίπου από αυτά να είναι η βιοαιθανόλη. Η βιοαιθανόλη είναι η πιο κοινή και ένα από τα πιο σημαντικά υγρά καύσιμα και μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία φθηνών υποστρωμάτων. Σύμφωνα με μια εκτίμηση, μπορεί να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά περίπου 30-85% σε σύγκριση με τη βενζίνη, ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε. Οι ΗΠΑ και η Βραζιλία είναι σήμερα οι κύριοι παραγωγοί καύσιμης αιθανόλης, παράγοντας το 49,6 και 38,3%, αντίστοιχα, της παγκόσμιας παραγωγής (μέτρηση 2007). Το παγκόσμιο αυξανόμενο ενδιαφέρον για την παραγωγή βιοαιθανόλης αποδεικνύεται από την παραγωγή 85 δισεκατομμυρίων λίτρων βιοαιθανόλης το 2011.

1.5 Βιοαιθανόλη

Η βιοαιθανόλη παράγεται βιολογικά με ζύμωση σακχάρων προερχόμενων από διάφορες πηγές. Η χρήση αιθανόλης ως καυσίμου κινητήρων ξεκίνησε με τη χρήση του στην μηχανή εσωτερικής καύσης που εφευρέθηκε από τον Νικόλαο Όττο το 1897. Οι αλκοόλες έχουν χρησιμοποιηθεί ως καύσιμα από την έναρξη του αυτοκινήτου. Ο όρος αλκοόλη συχνά χρησιμοποιείται για να δηλώσει είτε την αιθανόλη είτε τη μεθανόλη ως καύσιμο. Με τις πετρελαϊκές κρίσεις της δεκαετίας του 1970, η αιθανόλη καθιερώθηκε ως εναλλακτικό καύσιμο. Πολλές χώρες ξεκίνησαν προγράμματα μελέτης και ανάπτυξης καυσίμων με οικονομικό τρόπο από τις διαθέσιμες πρώτες ύλες. Χώρες όπως η Βραζιλία και οι ΗΠΑ έχουν προωθήσει εδώ και χρόνια την εγχώρια παραγωγή βιοαιθανόλης. Η "βιοαιθανόλη πρώτης

γενιάς" παρασκευάζεται από πρώτη ύλη ζάχαρης όπως χυμό ζαχαροκάλαμου (στη Βραζιλία) και μελάσα (στην Ινδία) ή από υλικά πλούσια σε άμυλο όπως το καλαμπόκι (στις ΗΠΑ). Αν και η παραγωγή βιοαιθανόλης από τις τεχνολογίες πρώτης γενιάς εκτιμάται ότι θα αυξηθεί σε περισσότερα από 100 δισεκατομμύρια λίτρα μέχρι το 2022, οι πρώτες αυτές ύλες που ανταγωνίζονται τα τρόφιμα, δεν επαρκούν για την αντιμετώπιση της αυξανόμενης ζήτησης καυσίμων, έχουν αρνητικές επιπτώσεις στη βιοποικιλότητα και μπορεί ακόμη και να οδηγήσουν σε αποδάσωση για την επέκταση των γεωργικής γης προς εκμετάλλευση. Ο αντίκτυπος αυτών των ανησυχιών αύξησε το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη "αιθανόλης δεύτερης γενιάς" από λιγνοκυτταρινούχα υλικά εκτός των τροφίμων, όπως γεωργικά υπολείμματα, ξύλο, χαρτί και αστικά στερεά απόβλητα, και ενεργειακές καλλιέργειες, που συνιστούν το πλέον άφθονο ανανεώσιμο οργανικό συστατικό στη βιόσφαιρα.

Η βιοαιθανόλη αναγνωρίζεται ευρέως ως ένα μοναδικό καύσιμο μεταφοράς με ισχυρά οικονομικά, περιβαλλοντικά και στρατηγικά χαρακτηριστικά. Καθώς η βιοαιθανόλη μπορεί να παραχθεί από την βιομάζα καλλιεργούμενων φυτών, προσφέρει ευκαιρίες για τη βελτίωση του εισοδήματος των μικροκαλλιεργητών. Σε κοινωνικό επίπεδο, οι γεωργοί μπορούν να καλλιεργούν ενεργειακές καλλιέργειες που αποφέρουν εισόδημα, ενώ παράλληλα ικανοποιούν και τις ανάγκες τους σε τρόφιμα. Η αιθανόλη που προέρχεται από βιομάζα είναι το μόνο υγρό καύσιμο μεταφοράς που δεν συμβάλλει στην επίδραση του αερίου του θερμοκηπίου. Η αιθανόλη αντιπροσωπεύει ένα κλειστό κύκλωμα διοξειδίου του άνθρακα, καθώς μετά την καύση της αιθανόλης, το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται, ανακυκλώνεται πίσω καθώς τα φυτά το χρησιμοποιούν για να συνθέσουν κυτταρίνη κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης. Η διαδικασία παραγωγής αιθανόλης χρησιμοποιεί ενέργεια μόνο από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και δεν προσθέτει καθαρό διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, καθιστώντας την αιθανόλη μια επωφελή πηγή ενέργειας ως προς το περιβάλλον. Η αιθανόλη περιέχει ένα ποσοστό της τάξης του 35% οξυγόνο, το οποίο συμβάλλει στην πλήρη καύση του καυσίμου και έτσι μειώνει την εκπομπή σωματιδίων που θέτουν σε κίνδυνο την υγεία των ζωντανών οργανισμών. Η τοξικότητα των εκπομπών καυσαερίων από την αιθανόλη είναι χαμηλότερη από αυτή των πηγών πετρελαίου. Έτσι, η χρήση ακόμη και 10% μείγματος αιθανόλης μειώνει τις εκπομπές αέριων του θερμοκηπίου κατά 12-19% σε σύγκριση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα. Η καύση της περιεκτικότητας E85 (αιθανόλη 85%) μειώνει τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου, σωματιδίων και θειικών αλάτων κατά 10, 20 και 80% αντίστοιχα, σε σύγκριση με τη συμβατική βενζίνη.

Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί βιοαιθανόλης στον κόσμο είναι οι ΗΠΑ, η Βραζιλία και η Κίνα. Το 2009, οι ΗΠΑ παρήγαγαν $39,5 \times 10^9$ λίτρα αιθανόλης χρησιμοποιώντας καλαμπόκι ως πρώτη ύλη, ενώ ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός, η Βραζιλία, δημιούργησε περίπου 30×10^9 λίτρα αιθανόλης με ζαχαροκάλαμο. Η Κίνα επενδύει σήμερα σε μεγάλο βαθμό στην παραγωγή αιθανόλης. Στην Ινδία, το ενδιαφέρον για τα βιοκαύσιμα αυξάνεται με τέτοιο ρυθμό ώστε να μπορέσει να υποκατασταθεί το πετρέλαιο για την επίτευξη ενεργειακής ασφάλειας και για την προώθηση της γεωργικής ανάπτυξης. Η ινδική κυβέρνηση είχε προγραμματίσει την επίτευξη ενός στόχου 20% ανάμειξης ορυκτών καυσίμων με βιοντίζελ και βιοαιθανόλη έως το 2017. Επιπλέον, έχει διαμορφωθεί μια εθνική πολιτική για τα βιοκαύσιμα, συμπεριλαμβανομένης της προώθησης της παραγωγής βιοκαυσίμων, ιδιαίτερα σε χώρους αποβλήτων.

1.5.1 Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοαιθανόλης

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοαιθανόλης ταξινομούνται σε τρεις κύριες κατηγορίες: σάκχαρα, άμυλα και υλικά κυτταρίνης. Ζάχαρα (π.χ. ζαχαροκάλαμο ή γλυκός χυμός σόργου, μελάσα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας για την παραγωγή αιθανόλης μέσω της διαδικασίας ζύμωσης. Τα άμυλα (π.χ. καλαμπόκι, πατάτες και φυτά

ριζών) πρέπει πρώτα να υδρολυθούν σε ζυμώσιμα σάκχαρα με τη δράση ενζύμων από βύνη ή καλούπια. Η κυτταρίνη (από ξύλο, γεωργικά υπολείμματα, απόβλητα θειωδών υγρών από πολτό και απορρίμματα χαρτοβιομηχανιών) πρέπει, επίσης, να μετατραπεί σε σάκχαρα, συνήθως με τη δράση οξέων ή κυτταρολυτικών ενζύμων.

Η διαδικασία μετατροπής βιομάζας σε βιοαιθανόλη θα μπορούσε να βοηθήσει στην άμβλυνση της παγκόσμιας αλλαγής του κλίματος με τη μείωση των εκπομπών, κυρίως CO₂ καθώς και τη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα. Έτσι, η ανάπτυξη των πόρων βιομάζας αναμένεται να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην αειφόρο ανάπτυξη. Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς περιλαμβάνουν υδρογόνο, φυσικό αέριο, βιολογικά έλαια, φυσικό αέριο, βιοαέριο, αλκοόλες και βιοντίτζελ. Στην Ινδία, η γεωργική παραγωγή διαφόρων καλλιεργειών όπως το βαμβάκι, μουστάρδα, ζαχαροκάλαμο, σόργο, όσπρια, ελαιούχοι σπόροι κ.λπ. έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία τεράστιων ποσοτήτων αποβλήτων που δεν βρίσκουν εναλλακτική χρήση και είτε παραμένουν στους χώρους ή οδηγούνται για καύση, όπως αναφέρθηκε. Ως εκ τούτου, αυτά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως καλοί εναλλακτικοί πόροι για τη δημιουργία των βιοκαυσίμων όπως η βιοαιθανόλη, με φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο. Η χρήση γεωργικών υπολειμμάτων συμβάλλει στη μείωση της αποψίλωσης, μειώνοντας την εξάρτησή μας από τη δασική ξυλεία βιομάζας. Επιπλέον, τα υπολείμματα των καλλιεργειών έχουν μικρή περίοδο συγκομιδής που τους καθιστά πιο συνεπή για την παραγωγή βιοαιθανόλης.

Ο αραβόσιτος, το σιτάρι, το ρύζι και το ζαχαροκάλαμο αποτελούν τις τέσσερις βασικές γεωργικές καλλιέργειες που παρέχουν μέγιστη παραγωγή καθώς και καλλιεργούμενη έκταση. Αυτές οι τέσσερις καλλιέργειες είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία της πλειονότητας της λιγνοκυτταρινούχα βιομάζας στον τομέα της γεωργίας, καθώς οι υπόλοιπες καλλιέργειες αποτελούν μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής παραγωγής αραβοσίτου σε όλο τον κόσμο. Ο σπόρος καλαμποκιού είναι το υπόλειμμα από τα κατάλοιπα μετά την συγκομιδή του πυρήνα καλαμποκιού και περιλαμβάνει τους μίσχους, τα φύλλα, τα κοτσάνια και τα περιβλήματα. Η ετήσια παραγωγή του είναι περίπου 1 kg / kg καλαμποκιού ή 4 τόνους / στρέμμα. Το άχυρο παράγεται κατά τη συγκομιδή σιτηρών με ρυθμό 1-3 τόνων ετησίως υπό αυστηρές συνθήκες καλλιέργειας. Το άχυρο ρυζιού αποτελεί το απόθεμα της παραγωγής ρυζιού και περιλαμβάνει τα στελέχη, τα φύλλα των φύλλων, τα φύλλα των θηκών και τα υπολείμματα μετά το αλώνισμα. Αποτελεί ένα από τα πιο άφθονα λιγνοκυτταρινούχα απόβλητα στον κόσμο. Το άχυρο παράγεται σε τεράστιες ποσότητες κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του ζαχαροκάλαμου, ο οποίος αποτελεί ακόμα ένα φθηνός ανανεώσιμος γεωργικός πόρος για την παραγωγή της αιθανόλης. Τα περισσότερα γεωργικά υπολείμματα έχουν παρόμοια περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνη, με το άχυρο από ρύζι να έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πυρίτιο ενώ, από την άλλη, το άχυρο σίτου περιέχει σημαντική ποσότητα πηκτίνης και πρωτεϊνών.

Τα λιγνοκυτταρινούχα γεωργικά απόβλητα έχουν την κυτταρίνη ως βασικό συστατικό τους, ωστόσο η χημική τους σύνθεση ποικίλλει. Η παγκόσμια παραγωγή των μεγάλων αγροτικών αποβλήτων και το δυναμικό παραγωγής της βιοαιθανόλης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Η μέγιστη ποσότητα άχυρου ρυζιού και άχυρου σίτου παράγονται στην Ασία ενώ το άχυρο καλαμποκιού και η ζάχαρη από το ζαχαροκάλαμο παράγονται κατά βάση στην Αμερική. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, η λιγνοκυτταρινική βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία περίπου 442 δισεκατομμυρίων λίτρων βιοαιθανόλης ετησίως και εάν ληφθούν, επίσης, υπόψιν τα υπολείμματα των καλλιεργειών και οι σπατάλες τους, το ποσοστό μπορεί να ανέλθει έως και στα 491 δισεκατομμύρια λίτρα, περίπου, δηλαδή, 16 φορές υψηλότερο από την πραγματική παγκόσμια παραγωγή. Μόνο στις ΗΠΑ υπάρχουν συνολικά 1,368 MT βιομάζας για την παραγωγή βιοαιθανόλης, εκ των οποίων τα αγροτικά απόβλητα με 428 MT συνιστούν το μεγαλύτερο ποσοστό, ακολουθούμενες από τα δασικά απόβλητα, τις ενεργειακές καλλιέργειες, τα δημητριακά και το καλαμπόκι, τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα και άλλα απόβλητα που συμβάλλουν 370, 377, 87, 58 και 48 MT αντίστοιχα.

Πίνακας 3. Γεωργικά απόβλητα

Γεωργικά Απόβλητα	Διαθεσιμότητα (εκατομμύρια τόνοι)	Εκτιμώμενη δυναμική βιοαιθανόλης (GI)
Άχυρο σίτου	354,34	104
Κόκκος ρυζιού	731,3	205
Άχυρο καλαμποκιού	128,02	58,6
Ζαχαροκάλαμο	180,73	51,3

1.5.2 Δομή των λιχνοκυτταρινούχων πρώτων υλών

Πολυσακχαρίτες κυτταρικού τοιχώματος :

Οι πολυσακχαρίτες κυτταρικού τοιχώματος έχουν ταξινομηθεί σε τρεις υποκατηγορίες : κυτταρίνη , ημικυτταρίνη και πηκτικοί πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και άλλες διάφορες ενώσεις.

Κυτταρίνη :

Η κυτταρίνη, το κύριο δομικό συστατικό στο τοίχωμα ενός φυτικού κυττάρου, είναι ένας γραμμικός ομο-πολυσακχαρίτης που αποτελείται από άνυδρες μονάδες γλυκόζης (500-15.000) που συνδέονται με β-1,4-γλυκοσιδικούς δεσμούς, με $C_{12}H_{22}O_{11}$ ως τη μικρότερη επαναλαμβανόμενη μονάδα. Ο προσανατολισμός β-1,4 των γλυκοσιδικών δεσμών έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό intramolecular ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου, οι οποίοι καθιστούν την φυσική κυτταρίνη εξαιρετικά κρυσταλλική, αδιάλυτη και ανθεκτική στις ενζυμικές προσβολές. Οι εξαιρετικά κρυσταλλικές περιοχές της κυτταρίνης στο τοίχωμα των φυτικών κυττάρων διαχωρίζονται από τις λιγότερο διατεταγμένες άμορφες περιοχές.

Ημικυτταρίνη :

Η ημικυτταρίνη είναι ένα σύντομο, πολύ διακλαδισμένο πολυμερές πεντόζης (π.χ., d-ξυλόζη και 1-αραβινόζη) και εξόζης (π.χ., d-μανόζη, d-γαλακτόζη και d-γλυκόζη) με 50 έως 200 μονάδες. Οι οξεικές ομάδες συνδέονται τυχαία με εστερικούς δεσμούς με τις ομάδες υδροξυλίου των δακτυλίων ζάχαρης. Ο ρόλος της ημικυτταρίνης είναι να παράσχει μια σύνδεση μεταξύ της λιγνίνης και της κυτταρίνης.

Πηκτικές ενώσεις και πρωτεΐνες :

Οι πηκτικοί πολυσακχαρίτες αποτελούν περίπου το 35% των πρωτογενών κυτταρικών τοιχωμάτων, ενώ τα κύρια συστατικά τους είναι τα γαλακτοζυλουρονικά υπολείμματα. Τα άλλα κύρια συστατικά τους είναι η ραμνόζη, η αραβινόζη και η γαλακτόζη. Οι πηκτικές ουσίες είναι υδρόφιλες και συνεπώς έχουν ορισμένες συγκολλητικές ιδιότητες. Οι πρωτεΐνες είναι ένα δευτερεύον συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος του φυτού το οποίο μπορεί να είναι εγκάρσια συνδεδεμένο ομοιοπολικά με λιγνίνη και πολυσακχαρίτες.

Φαινολικές ενώσεις :

Τρεις τύποι φαινολικών ενώσεων, η λιγνίνη, οι ταννίνες και τα φαινολικά οξέα εμφανίζονται στα τοιχώματα των φυτικών κυττάρων. Η λιγνίνη είναι ένα ετερογενές, άμορφο και συνδεδεμένο σταυρωτά αρωματικό πολυμερές όπου τα κύρια αρωματικά συστατικά του

είναι οι trans-coniferyl, trans-sinaryl και trans-p-coumaryl αλκοόλες. Η λιγνίνη δεσμεύεται ομοιοπολικά στις πλευρικές ομάδες σε διαφορετικές ημικυτταρίνες, σχηματίζοντας μια πολύπλοκη μήτρα που περιβάλλει τα μικρο-ινίδια κυτταρίνης. Στο κυτταρικό τοίχωμα των φυτών διαφέρει από 2 έως 40%. Η ύπαρξη ισχυρών δεσμών άνθρακα-άνθρακα (C-C) και αιθέρα (C-O-C) στην λιγνίνη προσδίδει αντοχή και προστασία του τοιχώματος των φυτικών κυττάρων από την προσβολή κυτταρολυολυτικών μικροοργανισμών. Οι ταννίνες είναι πολυφαινολικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους (500-3000), αποτελούμενες από υδροξυφλαβάνες, λευκοανθοκυανιδίνη (φλαβάνη-3,4-διόλη) και κατεχίνη (φλαβάν-3-όλη) ή γλυκόζη. Τα φαινολικά οξέα είναι δομικά συστατικά του πυρήνα της λιγνίνης στο τοίχωμα των φυτικών κυττάρων. Η παρουσία καρβοξυλικών και φαινολικών ομάδων σε φαινολικά οξέα επιτρέπει τέτοιες ενώσεις να συνδέονται με λιγνίνη και υδατάνθρακες με δεσμούς εστέρα ή αιθέρα.

1.5.3 Βιομετατροπή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε βιοαιθανόλη

Η διεργασία της βιομετατροπής βιομάζας σε αιθανόλη αποτελείται από πολλά στάδια, όπως η προεπεξεργασία της βιομάζας, η ενζυματική υδρόλυση, η ζύμωση και, τέλος, η ανάκτηση του προϊόντος. Ο σωστός συνδυασμός κάθε σταδίου είναι απαραίτητος για την επίτευξη όσο τον δυνατότερο υψηλότερης απόδοσης βιοαιθανόλης με οικονομικά αποδοτικότερο και βιώσιμο τρόπο.

1.5.3.1 Προεπεξεργασία και προετοιμασία

1.5.3.1.1 Φυσικές μέθοδοι προεπεξεργασίας

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα μπορεί να κονιοποιηθεί με θραύση, άλεση, διάτμηση ή άλεση, το οποίο μειώνει το μέγεθος των σωματιδίων και αυξάνει την επιφάνεια, διευκολύνοντας με αυτόν τον τρόπο την πρόσβαση των κυτταρινών στην επιφάνεια της βιομάζας και αυξάνοντας τη μετατροπή της κυτταρίνης. Η κύρια μείωση του πρωτογενούς μεγέθους χρησιμοποιεί μύλους σφύρας ή μύλους Wiley για την παραγωγή σωματιδίων που μπορούν να περάσουν από κόσκινο διαμέτρου από 3 έως 5 mm. Άλλες χρήσιμες μέθοδοι φυσικής επεξεργασίας περιλαμβάνουν πυρόλυση, ακτινοβολία με γάμμα ραδιενέργεια, μικροκύματα, υπέρυθρους ή υπερήχους.

1.5.3.1.2 Φυσικοχημικές μέθοδοι προεπεξεργασίας

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι είναι σημαντικά πιο αποτελεσματικές από τις φυσικές μεθόδους προεπεξεργασίας. Διάφοροι χημικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται κατά τις διαδικασίες αυτές είναι το όζον, οξέα, αλκάλια, υπεροξείδιο και οργανικοί διαλύτες. Κάποιες φυσικοχημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την προεπεξεργασία της βιομάζας πριν από τη σακχαροποίηση της, όπως η έκρηξη ινών αμμωνίας (AFEX), αυτοϋδρόλυση (έκρηξη ατμών), έκρηξη ατμών SO₂, κατεργασία με οξέα και αλκαλική κατεργασία.

1.5.3.1.3 Βιολογική επεξεργασία

Η καστανή σήψη, η λευκή σήψη και οι ελάχιστα σάπιοι μύκητες όπως *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Ceriporiopsis subvermispora* και *Pleurotus ostreatus* χρησιμοποιούνται για την βιολογική προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Εκτός από την υπεροξειδάση λιγνίνης και τις εξαρτώμενες από το μαγγάνιο υπεροξειδάσες, οι οξειδάσες πολυφαινόλης, οι λακκάσες και τα ένζυμα που μειώνουν την κινোসίνη επίσης

αποδομούν την λιγνίνη παράγοντας αρωματικές ρίζες. Η βιολογική επεξεργασία απαιτεί χαμηλή ενέργεια και κανονικές περιβαλλοντικές συνθήκες, ωστόσο η απόδοση της υδρόλυσης είναι χαμηλή και απαιτεί μεγάλους χρόνους επεξεργασίας.

1.5.3.2 Ενζυματική σακχαροποίηση προ-επεξεργασμένης βιομάζας

Η υδρόλυση κυτταρίνης, επίσης γνωστή ως σακχαροποίηση, είναι η διαδικασία στην οποία η κυτταρίνη μετατρέπεται σε γλυκόζη. Η ενζυματική υδρόλυση είναι το κλειδί της οικονομικά αποδοτικής παραγωγής αιθανόλης από τα λιγνοκυτταρινούχα υποστρώματα μακροπρόθεσμα, καθώς αποτελεί μια πολύ ήπια διαδικασία, δίνει δυνητικά υψηλές αποδόσεις και το κόστος συντήρησης της είναι σχετικά χαμηλό σε σύγκριση με την όξινη ή αλκαλική υδρόλυση. Η διαδικασία είναι συμβατή με πολλές μεθόδους προεπεξεργασίας, αλλά τα υλικά που είναι δηλητηριώδη για τα ένζυμα πρέπει να αφαιρεθούν ή να απολυμανθούν όταν υπάρχει χημική προεπεξεργασία που προηγείται της ενζυματικής υδρόλυσης. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία ενζυματικής σακχαροποίησης περιλαμβάνουν την συγκέντρωση υποστρώματος, θερμοκρασία, φόρτωση των ενζύμων και τον χρόνο σακχαροποίησης.

1.5.3.3 Συνέργεια μεταξύ κυτταρινών

Όταν ο συνδυασμός δύο ενζύμων είναι πιο αποτελεσματικός από το άθροισμα των ενζύμων που δρουν μόνοι τους, τα δύο ένζυμα έχουν συνέργεια μεταξύ τους. Η πλήρης υδρόλυση της κυτταρίνης σε γλυκόζη απαιτεί συνδυασμό ενζύμων (ενδο-, εξω-γλυκανών και β-γλυκοσιδάσης) που δρουν με συνεργιστικό τρόπο ως προς την υδρόλυση τόσο της φυσικής όσο και της τροποποιημένης κυτταρίνης. Πιθανώς η EG δημιουργεί εσωτερικές τομές στην αλυσίδα κυτταρίνης και έτσι παρέχει νέα άκρα, τα οποία είναι προσβάσιμα στην αλυσίδα για την κυτταροβιοϋδρολάση / εξωγλυκανάση και β-γλυκοσιδάση για να επιτύχει αυξημένη υδρολυτική δραστηριότητα και λόγω της συνεργιστικής δράσης, για κάθε ένζυμο να επιταχύνεται η δράση του άλλου, με επακόλουθη αύξηση της απόδοσης της υδρόλυσης. Αυτό το μοντέλο για τη συνέργεια μεταξύ των ενδογλυκανών και των εξωγλυκανάσεων ονομάζεται μοντέλο ενδο-εξω.

1.5.3.4 Βελτιστοποίηση των συνθηκών καλλιέργειας για παραγωγή κυτταρινάσης

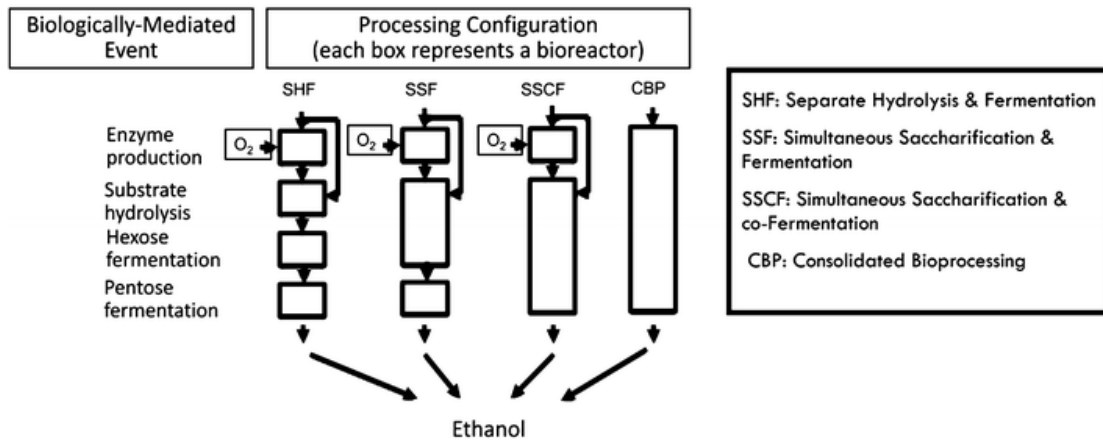
Η παραγωγή κυτταρινάσης χρησιμοποιώντας καλλιέργειες μυκήτων αποτελεί ένα πολύπλοκο σύστημα. Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την παραγωγή κυτταρινάσης, συμπεριλαμβανομένης της διαθεσιμότητας των θρεπτικών ουσιών, του pH, της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου, της ταχύτητας ανάδευσης.

1.5.3.5 Ζύμωση και ανάκτηση προϊόντος

Η βιομάζα υδρολύεται με κυτταρολυτικά ένζυμα σε ζυμώσιμα σάκχαρα (πεντόζες ή εξόζες), τα οποία ζυμώνονται σε αιθανόλη από διάφορους μικροοργανισμούς. Για να γίνει η παραγωγή αιθανόλης βιώσιμη εμπορικά, χρειάζεται ένας ιδανικός μικροοργανισμός που να χρησιμοποιεί ένα ευρύ φάσμα υποστρωμάτων, με υψηλή απόδοση αιθανόλης, παραγωγικότητας και θα πρέπει να έχει υψηλή ανοχή στην αιθανόλη, τη θερμοκρασία και στους αναστολείς που υπάρχουν στο υδρόλυμα.

1.5.4 Ολοκληρωμένες βιολογικές επεξεργασίες για σακχαροποίηση και ζύμωση

Πρώτη θεωρείται η ξεχωριστή ή διαδοχική υδρόλυση και ζύμωση (SHF), μία διαδικασία δύο σταδίων που περιλαμβάνει την σακχαροποίηση του υποστρώματος, ακολουθούμενη από τη ζύμωση του σακχαροποιημένου υγρού, ξεχωριστά. Κύρια χαρακτηριστικά της διαδικασίας αυτής περιλαμβάνουν βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας για κάθε βήμα και ελάχιστες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σταδίων υδρόλυσης και ζύμωσης. Ωστόσο, η διαδικασία SHF περιορίζεται από την αναστολή του τελικού προϊόντος και τις πιθανότητες μολύνσεων, οι οποίες μπορεί να μειώσουν την απόδοση της αιθανόλης. Η δεύτερη διεργασία είναι η ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (SSF), εκεί όπου οι υδρολύσεις της κυτταρίνης εδραιώνονται με την άμεση ζύμωση της παραγόμενης γλυκόζης, αποφεύγοντας το πρόβλημα της αναστολής του προϊόντος που συνδέεται με τα ένζυμα. Κύρια πλεονεκτήματα της ταυτόχρονης διαδικασίας σακχαροποίησης και ζύμωσης είναι το συγκριτικά χαμηλότερο κόστος, οι υψηλότερες αποδόσεις αιθανόλης λόγω της απομάκρυνσης της αναστολής στην ενζυματική σακχαροποίηση και μείωσης του απαιτούμενου αριθμού αντιδραστήρων. Μερικά από τα μειονεκτήματα της ταυτόχρονης διαδικασίας SSF είναι οι διαφορετικές βέλτιστες συνθήκες για τις διαδικασίες υδρόλυσης των ενζύμων και ζύμωσης. Οι συνθετέροι και πιο ισχυροί μικροοργανισμοί ζύμωσης που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή αιθανόλης είναι οι *S. cerevisiae* και *Z. mobilis*. Η παραγωγή αιθανόλης από σάκχαρα που προέρχονται από άμυλο και σακχαρόζη έχει κυριαρχήσει στον εμπορικό τομέα. Ωστόσο, ο *S. cerevisiae* είναι ικανός να μετατρέπει μόνο τα ζάχαρα εξόζης σε αιθανόλη. Οι πιο ελπιδοφόρες ζύμες που έχουν την ικανότητα να χρησιμοποιούν τόσο πεντόζες όσο και εξόζες είναι οι *Pichia stipitis*, *Candida shehatae* και *Pachysolan tannophilus*. Οι θερμοανθεκτικές ζύμες, όπως η *Kluveromyces marxianus*, θα μπορούσαν να είναι περισσότερο κατάλληλες για παραγωγή αιθανόλης σε βιομηχανικό επίπεδο, λόγω της ικανότητάς τους να ζυμώνουν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Σε διαδικασίες υψηλής θερμοκρασίας η εξοικονόμηση ενέργειας μπορεί να επιτευχθεί μέσω της μείωσης του κόστους ψύξης. Ως εκ τούτου, οι ζυμομύκητες θερμικής αντοχής είναι αρκετά επιθυμητοί σε μια μέθοδο SSF. Μια άλλη στρατηγική για τη ζύμωση με αιθανόλη είναι η ταυτόχρονη σακχαροποίηση και συν-ζύμωση (SSCF), στην οποία διεξάγεται συν-ζύμωση εξόζης και πεντόζης. Στην SSCF, οι μικροοργανισμοί της συν-ζύμωσης πρέπει να είναι συμβατοί όσον αφορά το pH και τη θερμοκρασία λειτουργίας. Εντούτοις, η ικανότητα ζύμωσης πεντόζης μαζί με εξόζες δεν είναι ευρέως διαδεδομένη μεταξύ των μικροοργανισμών και η έλλειψη ιδανικού μικροοργανισμού συν-ζύμωσης είναι ένα από τα μεγαλύτερα εμπόδια στη βιομηχανική παραγωγή αιθανόλης δεύτερης γενιάς. Μερικές φορές η τεχνική της συν-καλλιέργειας αποδεικνύεται μια χρήσιμη τεχνολογία, με την οποία χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός μικροοργανισμών ζύμωσης εξόζης και πεντόζης για την πλήρη χρήση των σακχάρων βιομάζας. Για παράδειγμα, η συν-καλλιέργεια των *Candida shehatae* και *Saccharomyces cerevisiae* αναφέρθηκε ως κατάλληλη για τη διαδικασία SSCF. Μια ακόμα διαμόρφωση ζύμωσης με αιθανόλη είναι η ενοποιημένη βιοεπεξεργασία (CBP). Σε αυτή τη διαδικασία, η αιθανόλη και όλα τα απαιτούμενα ένζυμα παράγονται από ένα μόνο μικροοργανισμό ή μικροβιακή κοινότητα στον ίδιο αντιδραστήρα. Η διαδικασία είναι επίσης γνωστή ως άμεση μικροβιακή μετατροπή (DMC). Το κύριο πλεονέκτημα της CBP είναι ότι η εφαρμογή της αποφεύγει το κόστος αγοράς ή παραγωγής. Βακτήρια όπως το *Clostridium thermocellum* και μερικοί μύκητες περιλαμβανομένων των *Neurospora crassa*, *Fusarium oxysporum* και *Raecilomyces* sp. έχουν δείξει αυτόν τον τύπο δραστηριότητας. Ωστόσο, η CBP είναι μια λιγότερο αποτελεσματική διαδικασία με χαμηλές αποδόσεις αιθανόλης και μεγάλο χρόνο ζύμωσης που ξεπερνάει τις 3-4 ημέρες. Σημαντικές μειώσεις του κόστους αναμένονται όταν προχωρήσουμε από τη βελτίωση του SSF μέσω του SSCF σε CBP.



1.5.4.1 Βελτιστοποίηση της βιολογικής επεξεργασίας σακχαροποίησης και ζύμωσης

Ο πειραματικός σχεδιασμός και η στατιστική ανάλυση για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών διεργασίας είναι μερικά από τα πιο κρίσιμα στάδια στην ανάπτυξη μιας αποδοτικής και οικονομικής βιολογικής επεξεργασίας. Είναι διαθέσιμες κλασικές και στατιστικές μεθοδολογίες για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών διεργασίας (όπως η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης, RSM). Η RSM είναι μια αποτελεσματική στατιστική τεχνική για τη βελτιστοποίηση πολλαπλών μεταβλητών με στόχο την πρόβλεψη των καλύτερων συνθηκών απόδοσης με έναν ελάχιστο αριθμό πειραμάτων. Αυτοί οι σχεδιασμοί χρησιμοποιούνται για την εύρεση βελτιωμένων ή βέλτιστων ρυθμίσεων της διαδικασίας, την αντιμετώπιση προβλημάτων της διαδικασίας και των αδύναμων σημείων, καθώς και τη δημιουργία ενός προϊόντος ή διαδικασίας πιο ισχυρής απέναντι στις εξωτερικές και ανεξέλεγκτες επιδράσεις. Μερικώς ή πλήρως εργοστασιακά, Box-Behnken και τα κεντρικά σύνθετα περιστρεφόμενα σχέδια (CCRD) είναι οι πιο κοινές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση και την παρακολούθηση της διαδικασίας.

1.6 Προσδιορισμός στερεών σε υγρό απόβλητο

Ο συνήθης ορισμός των ολικών στερεών (total solids) θεωρείται το υλικό που παραμένει ως κατάλοιπο κατά την εξάτμιση στους 103 - 105 ° C . Καθιζάνοντα στερεά, είναι αυτά που καθιζάνουν στον πάτο ενός κωνικού δοχείου (κώνος Imhoff) σε διάστημα 60 λεπτών. Τα καθιζάνοντα στερεά, έχουν μονάδες μέτρησης mL/L και αποτελούν προσεγγιστική μέτρηση της λάσπης που θα απομακρυνθεί στην διάρκεια της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Το οργανικό κλάσμα του στερεού υπολείμματος υπολογίζεται (με απώλεια βάρους) με καύση του δείγματος σε 500 ± 50° C για την εξάτμιση των οργανικών ουσιών.

Τα ολικά στερεά (TS) των αποβλήτων χρησιμοποιούνται συνήθως στον σχεδιασμό και τον έλεγχο της διαδικασίας επεξεργασίας λυμάτων και αποβλήτων στις εγκαταστάσεις, όπως των υγρών αποβλήτων κατά την διάρκεια της βιομετατροπής της αιθανόλης. Τα ολικά διαλυτά στερεά (TDS) χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της καταλληλότητας του νερού τόσο

για οικιακές προμήθειες όσο και για βιομηχανικούς σκοπούς. Τα συνολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), συμπεριλαμβανομένων των ολικών πτητικών στερεών (VSS), παρακολουθούνται συχνά για την αξιολόγηση του βαθμού ρύπανσης στα φυσικά ύδατα και χρησιμεύει ως βασική παράμετρος στην διαδικασία ελέγχου κατά την λειτουργία της επεξεργασίας των αποβλήτων.

1.6.1 Μεθοδολογίες μέτρησης

Η μέτρηση των στερεών γίνεται μέσω της βαρυμετρικής διαδικασίας. Οι ποικίλες μορφές στερεών προσδιορίζονται με ζύγιση μετά τις κατάλληλες διαδικασίες χειρισμού. Η συνολική συγκέντρωση στερεών ενός δείγματος μπορεί να βρεθεί απευθείας ζυγίζοντας το δείγμα πριν και μετά την ξήρανση στους 103°C. Ωστόσο, οι υπόλοιπες μορφές, TDS, TSS, FSS (σταθερό κλάσμα) και το VSS απαιτούν διήθηση του δείγματος. Για δείγματα υγρών, όλα αυτά τα είδη στερεών υπολογίζονται σε mg / L. Το VSS αναφέρεται περιστασιακά ως ποσοστό του TSS, αντί ως mg / L.

Επειδή οι λάσπες αποβλήτων είναι συχνά πάρα πολύ παχύρρευστες για να επιτρέψουν την άμεση διήθηση, εφαρμόζεται η διαδικασία της φυγοκέντρισης πριν από την απευθείας διήθηση. Μερικές φορές, μόνο οι συγκεντρώσεις των συνολικών στερεών, τα σταθερών στερεών και οι συνολικών πτητικών στερεών αρκεί να υπολογιστούν για να αντικαταστήσουν τα αντίστοιχα TSS, FSS και VSS. Τα ρευστά στερεά αναφέρονται είτε σε mg / L, g / L είτε συχνότερα σε ποσοστό επί τοις εκατό στερεών ως ξηρό βάρος (1% ξηρά στερεά είναι περίπου 10.000 mg / L). Οι λάσπες μπορούν επίσης να υπολογιστούν ως % υγρασία. Τα συνολικά πτητικά στερεά για την λάσπη συνήθως αναφέρονται ως ποσοστό των συνολικών στερεών.

1.6.1.1 Ολικά Στερεά - TS (Ολικό υπόλειμμα, αποξηραμένο στους 103 ° C – 105 ° C)

- ✓ Προετοιμάζονται οι κάψες εξάτμισης για κάθε δείγμα με καθαρισμό και ανάφλεξη σε 500 ° C για 1 ώρα σε φούρνο .
- ✓ Ξεκινάει η ψύξη, αποξήρανση, ζύγιση και αποθήκευση της κάψας σε ξηραντήρα μέχρι να είναι έτοιμη προς χρήση.
- ✓ Το δείγμα μεταφέρεται στην κάψα και ζυγίζεται (βάρος υγρού δείγματος μαζί με την κάψα) και εξατμίζεται μέχρι ξήρανσης σε ατμόλουτρο ή σε κλίβανο ξήρανσης.
- ✓ Επιλέγετε ένα όγκο δείγματος που θα αποδώσει ένα υπόλειμμα μεταξύ 2,5 mg και 200 mg. Εάν είναι απαραίτητο, προστίθενται διαδοχικά τμήματα δείγματος στην κάψα.
- ✓ Κατά την εξάτμιση σε φούρνο ξήρανσης, μειώνεται η θερμοκρασία σε περίπου 98°C για να αποφευχθεί η εκτόξευση.
- ✓ Το δείγμα ξηραίνεται για τουλάχιστον 1 ώρα στους 103 έως 105 ° C
- ✓ Η κάψα ψύχεται στον ξηραντήρα και ζυγίζεται (βάρος ξηρών στερεών).
- ✓ Επαναλαμβάνετε ο κύκλος ξήρανσης στους 103 έως 105 ° C ψύξης, αποξήρανσης και ζύγισης έως ότου ληφθεί ένα σταθερό βάρος ή έως ότου το βάρος είναι μικρότερο από 4% της προηγούμενης μέτρησης.
- ✓ Υπολογισμός στερεών :

Ολικά στερεά, ως% κατά βάρος = $A - C \times 100 / B - C$ (1)

όπου: A = βάρος ξηρού υπολείμματος συν την κάψα, mg,

B = βάρος υγρού υπολείμματος συν την κάψα, mg,

C = βάρος της κάψας, mg.

1.6.1.2 Πτητικά και Σταθερά στερεά (VS – FS) (πτητικά και σταθερά υπολείμματα, μετά από καύση στους 500 °C)

- ✓ Μετά την ολοκλήρωση της ανάλυσης των συνολικών στερεών, το δείγμα μαζί με την κάψα οδηγούνται για καύση για 20 λεπτά στα 500° C σε φούρνο.
- ✓ Όσο ψύχεται η κάψα στον ξηραντήρα, ανοίγετε το επάνω μέρος για περίπου 2 λεπτά μέχρι να απελευθερωθεί το ζεστό αέριο. Έπειτα κλείνεται ο ξηραντήρας για να ολοκληρωθεί η ψύξη.
- ✓ Ζυγίζετε η κάψα.
- ✓ Υπολογισμός :

Πτητικά στερεά, ως% ολικών στερεών = $A - B \times 100 / A - C$

Σταθερά στερεά, ως% ολικών στερεών = $B - C \times 100 / A - C$

όπου: A = βάρος υπολείμματος μαζί με την κάψα πριν την καύση, mg

B = βάρος υπολείμματος μαζί με την κάψα μετά την καύση, mg, και

C = βάρος του δίσκου, mg.

1.6.1.3 Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (VS) (ολικό μη φιλτραρισμένο υπόλειμμα, αποξηραμένο στους 103 °C- 105 °C)

- ✓ Τοποθετούνται τα προεπεξεργασμένα φίλτρα από γυάλινες ίνες στην συσκευή διήθησης με απιονισμένο νερό.
- ✓ Επιλέγετε ποσότητα δείγματος που θα αποδίδει μεταξύ 10 και 200 mg υπολείμματος. Διατηρείται το δείγμα αναμειγμένο
- ✓ Το δείγμα του φίλτρου διηθείται πλήρως. Για πολύ μικρούς όγκους προστίθενται περίπου 10 ml αποσταγμένου νερού για την διασφάλιση της σωστής κατανομής του δείγματος στο φίλτρο εφόσον το διήθημα δεν θα χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση ολικών διαλυτών στερεών (TDS).
- ✓ Το φίλτρο μαζί με το υπόλειμμα οδηγούνται στον ξηραντήρα για 1 ώρα στους 103° C – 105° C
- ✓ Ψύχεται και ζυγίζεται (ξηρό βάρος στερεών συν το φίλτρο)
- ✓ Υπολογισμός :

TSS, mg / L = $(A - B) \times 1.000 / \text{ml δείγματος}$

όπου: A = ξηρό βάρος στερεών συν φίλτρο, mg,

B = βάρος φίλτρου, mg

1.6.1.4 Πτητικά και Σταθερά Αιωρούμενα Στερεά (VSS – TSS) (πτητικά και σταθερά μη φιλτραρισμένα υπολείμματα, μετά από καύση στους 550° C)

- ✓ Μετά τον προσδιορισμό του TSS, το φίλτρο μαζί με το υπόλειμμα οδηγείται για καύση στους 500 °C για 20 λεπτά.
- ✓ Ψύχεται και ζυγίζεται (βάρος των καμένων στερεών συν το φίλτρο και την κάψα).
- ✓ Υπολογισμός :

Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά (VSS) , mg / L = (A – B) × 1.000 / ml δείγματος
Σταθερά Αιωρούμενα Στερεά (FSS) , mg / L = (B – C) × 1.000 / ml δείγματος

που: A = βάρος στερεών συν φίλτρο πριν από την καύση, mg,
B = βάρος στερεών συν φίλτρο μετά την καύση, mg,
C = βάρος φίλτρου συν πλαγκάκι, mg

1.7 Φωτομετρικές μετρήσεις

Η φωτομετρική μέτρηση ή φωτομετρία είναι η τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της συγκέντρωσης οργανικών και ανόργανων ενώσεων στο διάλυμα, προσδιορίζοντας την απορρόφηση συγκεκριμένων μηκών κύματος φωτός. Σε συνδυασμό με την ανάλυση ποιότητας των υγρού δείγματος, τα φωτομετρικά όργανα θεωρούνται πιο αποτελεσματικά από τους απλούς δοκιμαστές, επιτρέποντας στους χρήστες να αναπτύξουν ένα χημικό προφίλ του δείγματος αντί για απλή ανίχνευση της παρουσίας μιας χημικής ένωσης.

Τα όργανα φωτομετρίας έχουν πολλές εργαστηριακές και πρακτικές εφαρμογές. Εκτός από την βοήθεια που παρέχουν για τη βασική έρευνα στα εργαστηριακές αναλύσεις, αποτελούν πολύτιμα εργαλεία για τη μέτρηση της ποιότητας του νερού, προσδιορίζοντας τη συγκέντρωση ενός ευρέος φάσματος ουσιών και μολυσματικών ουσιών όπως βαρέα μέταλλα, ραδιονουκλίδια, νιτρικά, νιτρώδη, θειικά, φωσφορικά, φθοριούχα. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση των συγκεκριμένων συγκεντρώσεων φυτικών συστατικών όπως ο φώσφορος, τα νιτρικά άλατα και η αμμωνία του εδάφους.

1.7.1 Φωτομετρικά όργανα

Αν και υπάρχει κάποια ποικιλία μεταξύ των οργάνων ικανών για φωτομετρικές μετρήσεις, όλα βασίζονται στην ίδια αρχή. Όταν δοκιμάζονται για την ποιότητα του νερού, οι περισσότερες οργανικές και ανόργανες ενώσεις είναι άχρωμες και μη ανιχνεύσιμες στο ανθρώπινο μάτι. Τα φωτομετρικά όργανα εισάγουν χημικά αντιδραστήρια και φως παρέχοντας έναν τρόπο ώστε να ανιχνεύονται οι αόρατες ενώσεις.

Τα αντιδραστήρια είναι χημικά που σχηματίζονται για να αντιδρούν με συγκεκριμένα ιόντα που τους αναγκάζουν να αλλάξουν χρώμα. Για τις ανάγκες τη ποιοτικής ανάλυσης, τα δείγματα δοκιμής τοποθετούνται σε μια κυψελίδα (δοχείο δείγματος) στην οποία προστίθενται τα αντιδραστήρια. Εφόσον υπάρχει χημική ένωση που είναι ειδική για το αντιδραστήριο που υπάρχει, το αντιδραστήριο θα το μετατρέψει σε χρώμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση, τόσο πιο βαθύ χρώμα δίνει το δείγμα μας.

Το λευκό φως που απαιτείται προκειμένου να υπάρξει αριθμητικό αποτέλεσμα, αποτελείται από πολλά μήκη κύματος φωτός τα οποία έρχονται σε αντιστοιχία με διαφορετικά χρώματα. Αν το φως που διέρχεται από ένα διάλυμα δοκιμής που έχει χρωματιστεί με αντιδραστήριο, απορροφάται ένα χρώμα ή ζώνη του μήκους κύματος του λευκού φωτός. Το μήκος κύματος του απορροφούμενου φωτός αποτελεί συνάρτηση του ιόντος. Διαφορετικές χημικές ουσίες απορροφούν διαφορετικά μήκη κύματος φωτός στο ορατό φάσμα.

Υπάρχουν 3 διαφορετικοί τύποι φωτομετρικών οργάνων :

Χρωματομετρητές : Αυτοί χρησιμοποιούν έγχρωμα φίλτρα για την απομόνωση ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος φωτός, το οποίο διέρχεται από το δείγμα δοκιμής. Οι χρωματομετρητές δοκιμάζουν ένα απλό ιόν, το μήκος κύματος του φωτός που διέρχεται μέσω του δοκιμαστικού διαλύματος επιλέγεται για να ταυτοποιήσει αυτό το συγκεκριμένο ιόν. Το δείγμα δοκιμής, χρωματισμένο από την αντίδραση μεταξύ του αντιδραστηρίου και του ιόντος, απορροφά μέρος του φωτός. Κάθε φως που διέρχεται από το διάλυμα μετράται με φωτοανιχνευτή και συγκρίνεται με ένα άχρωμο δείγμα αναφοράς. Σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert, η ποσότητα φωτός που απορροφάται από μια ουσία διαλυμένη σε διάλυμα είναι άμεσα ανάλογη με τη συγκέντρωση της ουσίας. Λιγότερο φως που διέρχεται από το διάλυμα δοκιμής σημαίνει ότι έχει απορροφηθεί περισσότερο φως, υποδεικνύοντας μια υψηλή συγκέντρωση του ιόντος που δοκιμάζεται.

Οι χρωματομετρητές μετρούν γενικά τη μετάδοση (γραμμική κλίμακα από 0-100%) καθώς και την απορρόφηση (μια λογαριθμική κλίμακα από το μηδέν έως το άπειρο). Ωστόσο, η εμφανιζόμενη τιμή είναι συνήθως mg / l ή ppm, οι οποίες υπολογίζονται από τις μετρούμενες τιμές.

Κατά τη ρύθμιση ενός χρωματομετρητή, είναι σημαντικό να επιλέχθει το σωστό μήκος κύματος φωτός για έλεγχο. Γενικά, το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται είναι συμπληρωματικό του χρώματος του δείγματος δοκιμής. Για παράδειγμα, το νιτρικό αντιδραστήριο δημιουργεί ένα ροζ χρώμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση νιτρικών αλάτων, τόσο πιο βαθύ είναι το ροζ χρώμα. Κατά τη δοκιμή ενός μήκους κύματος φωτός στην πράσινη περιοχή θα πρέπει να επιλεγεί αφού ένα ροζ διάλυμα απορροφά το πράσινο φως.

Οι χρωματομετρητές έχουν τρία βασικά στοιχεία:

- Μια πηγή φωτός, συνήθως λαμπτήρα βολφραμίου ή ξένου
- Ένας συνδυασμός φίλτρων για την απομόνωση του μήκους κύματος του φωτός που απορροφάται από τη διαλυμένη ουσία
- Ένας φωτοηλεκτρικός ανιχνευτής για τη μέτρηση του μεταδιδόμενου φωτός και μετατροπή αυτής της τιμής σε ηλεκτρική έξοδο

Φωτομετρητές :έχουν σχεδιαστεί για τη μέτρηση πολλών τύπων ιόντων και έτσι είναι εξοπλισμένα με φίλτρα ικανά να απομονώσουν πολλαπλά (συνήα μέχρι 5) μήκη κύματος φωτός. Πέρα από τα πολλαπλά μήκη κύματος, τα φωτομετρικά όργανα λειτουργούν πολύ σαν τους χρωματομετρητές. Σε μια κυψελίδα, τα δείγματα δοκιμής συνδυάζονται με αντιδραστήρια τα οποία χρωματίζουν συγκεκριμένα ιόντα. Ορισμένα μήκη κύματος φωτός περνούν μέσω της κυψελίδας. Μερική ποσότητα από το φως απορροφάται από το χρωματισμένο δείγμα δοκιμής ανάλογα με τα ιόντα που υπάρχουν και τη συγκέντρωσή τους. Κάθε φως που διέρχεται από το διάλυμα μετράται με φωτοδίοδο ή φωτοκύτταρο. Σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert, η ποσότητα φωτός που απορροφάται από μια ουσία διαλυμένη σε διάλυμα είναι άμεσα ανάλογη με τη συγκέντρωση της ουσίας.

Όπως και οι χρωματομετρητές, τα φωτομετρικά όργανα μετρούν τη συγκέντρωση ενός ιόντος. Επίσης, όπως οι χρωματομετρητές, αν και οι μετρημένες τιμές είναι η διαπερατότητα (γραμμική κλίμακα από 0-100%) ή η απορρόφηση (μια λογαριθμική κλίμακα από το μηδέν έως το άπειρο), οι τιμές που εμφανίζονται συνήθως είναι mg / l ή ppm που υπολογίζονται από τις μετρούμενες τιμές.

Φασματομετρητές : είναι τα πλέον προηγμένα φωτομετρικά όργανα μέτρησης. Διαφέρουν από τα χρωματομετρητές και τα φωτόμετρα καθώς μετριούνται σε ένα ευρύ φάσμα μήκους

κύματος φωτός - συχνά από περίπου 200nm έως 1100nm (αν και οι σειρές ή το μάθημα διαφέρουν από το μοντέλο στο μοντέλο) - παρά μόνο μια χούφτα. Αυτό καθιστά τα φασματοφωτόμετρα κατάλληλα για την ευρύτερη περιοχή φωτομετρικών μετρήσεων, ικανά για μετρήσεις εντός της περιοχής υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και ολόκληρου του φάσματος ορατού φωτός.

Οι φασματομετρητές χρησιμοποιούν πρίσματα για να χωρίσουν το λευκό φως σε ένα φάσμα πριν από την επιλογή κάθε ζώνης μήκους κύματος για δοκιμή. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής, οι κυψελίδες, που περιέχουν το δοκιμαστικό διάλυμα και ένα συγκεκριμένο αντιδραστήριο, εκτίθενται στα διαφορετικά μήκη κύματος φωτός. Όπως και με τα χρωματομετρητές, μετράται το φως που διέρχεται από το δοκιμαστικό διάλυμα με το απορροφούμενο φως να είναι άμεσα ανάλογο με τη συγκέντρωση του ιόντος.

1.8 Μέτρηση οργανικού περιεχομένου

Με την πάροδο του χρόνου έχουν αναπτυχθεί ποικίλα διαφορετικά τεστ για τον προσδιορισμό του οργανικού περιεχομένου ενός υγρού αποβλήτου. Ο διαχωρισμός αυτών των τεστ γίνεται με βάση τις συγκεντρώσεις : για > 1 mg/L και σε αυτές που μετράνε ίχνη συγκεντρώσεων στην περιοχή των 10^{-12} έως 10^{-3} mg/L. Οι εργαστηριακές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση του οργανικού περιεχομένου είναι : (α) βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), (β) χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), (γ) ολικός οργανικός άνθρακας (TOC), (δ) θεωρητική απαίτηση οξυγόνου (ThOD)(προσδιορίζεται από τον χημικό τύπο της οργανικής ύλης).

Χρήσιμες μετρήσεις θεωρούνται επίσης αυτές του αμμωνιακού αζώτου και της κατανάλωσης οξυγόνου. Η μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί η διαθεσιμότητα του αζώτου προκειμένου να διατηρείται η βιολογική δραστηριότητα στις μονάδες επεξεργασίας και για να αποφευχθεί η ανεπιθύμητη ανάπτυξη φυκιών στους υδάτινους αποδέκτες. Για την περιοχή συγκεντρώσεων 10^{-12} έως 10^{-3} mg/L χρησιμοποιείται οργανολογία αέρια χρωματογραφία και φασματοσκοπία μάζας.

1.8.1 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD)

Η μέτρηση Βιοχημικού Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD) αποτελεί ένα μέτρο του δυναμικού εξάντλησης του οξυγόνου ενός οργανικού φορτίου σε υγρά απόβλητα ή φυσικά ύδατα. Είναι μια εργαστηριακή μέτρηση της βιοαποδόμησης που βασίζεται στην παρουσία ενός βιώσιμου μικροβιακού πληθυσμού που μπορεί φυσικά να υπάρχει στο δείγμα ή να εισάγεται τεχνητά με την προσθήκη ενός εμβόλου, συνήθως ενός γνωστού όγκου λυμάτων εκροής με γνωστό BOD. Εκτελείται με την τυπική διαδικασία εκτέλεσης και συνήθως η μέτρηση εκτελείται περίπου σε 5-21 ημέρες, ενώ οι 5 ημέρες είναι η πιο κοινή περίοδος (BOD₅). Η συγκέντρωση του βιοαποδομήσιμου υλικού που υπάρχει υπολογίζεται από τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στο διάστημα των 5 ημερών, καθώς η ασταθής οργανική ουσία οξειδώνεται βιοχημικά από το μικροβιακό πληθυσμό.

Η μέτρηση του BOD₅ έχει πολλές εγγενείς δυσκολίες που συνδέονται με την εξάρτηση του μικροβιακού πληθυσμού και της ευαισθησίας του στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Ωστόσο, η μεγαλύτερη δυσκολία της μετρήσεως είναι η περίοδος μέτρησης των 5 ημερών η οποία καθυστερεί την ανάλυση πιθανών συμβάντων ρύπανσης. Για αυτό το λόγο, εναλλακτικές τεχνικές όπως η φασματοσκοπία φθορισμού, η οποία παρέχει μια ένδειξη του ρυπογόνου φορτίου και του ποσοστού βιοαποδομήσιμου υλικού σε περίπου 1 λεπτό.

Στο καθαρό νερό η τιμή του BOD₅ είναι 1ppm. Όταν η τιμή του BOD₅ προσεγγίζει τα 5ppm, το νερό θεωρείται ότι έχει ρυπανθεί. Τα ακατέργαστα λύματα μιας πόλης έχουν συνήθως τιμές BOD₅ 100 - 400mg/l. Στα βιομηχανικά απόβλητα οι τιμές του BOD₅ μπορεί και να ξεπερνούν τα 10.000mg/l.

Το BOD είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για τη διαχείριση και την επεξεργασία των λυμάτων. Πρόκειται για ένα κατά προσέγγιση μέτρο του ποσού βιοχημικής αποδομήσιμης οργανικής ύλης που υπάρχει σε ένα δείγμα νερού. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ορίζεται από την ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για τους αερόβιους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο το δείγμα ώστε να οξειδώσουν την οργανική ύλη σε σταθερή οργανική μορφή. Η κατανάλωση οξυγόνου από την υποβάθμιση του οργανικού υλικού μετράται κανονικά ως βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνου (BOD) και χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), οπότε υπάρχει μια σημαντική σχέση ανάμεσά τους. Η εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας για BOD απαιτεί σημαντικό χρόνο και δέσμευση για την προετοιμασία και ανάλυση του. Αυτή η διαδικασία απαιτεί πέντε ημέρες, με συλλογή και αξιολόγηση δεδομένων που πραγματοποιούνται στην τελευταία ημέρα.

Το BOD₅ έχει τρεις μεγάλες εφαρμογές :

- προσδιορίζει την προσεγγιστική ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για τη βιολογική σταθεροποίηση της υφιστάμενης οργανικής ύλης,
- προσδιορίζει μέσω του δείκτη COD / BOD₅ του μεγέθους των μονάδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων
- χρησιμοποιείται μέτρηση της αποτελεσματικότητας μερικών διεργασιών και (4) για να
- είναι ένας δείκτης της συμμόρφωσης της απόρριψης των λυμάτων και της διαδικασία επεξεργασίας αποβλήτων σύμφωνα με τους ισχύοντες κανονισμούς.

Παραδοσιακά, η μέτρηση BOD εκτελείται σύμφωνα με τις οδηγίες σε μια τυποποιημένη μέθοδο, αυτή της κλειστής φιάλης που περιγράφεται στα διεθνή πρότυπα ISO 5815-1: 2003 Ποιότητα νερού - Προσδιορισμός βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου μετά από n ημέρες (BOD_n) και ISO 5815-2: 2003 . Για να μιμηθεί την μικροβιακή ποικιλομορφία που βρίσκεται στο περιβάλλον, τα τεστ βασίζονται στα μικροβιακά δείγματα που λαμβάνονται γενικά από το περιβάλλον (άγνωστο μικροβιακός πληθυσμός, κυτταρική πυκνότητα 10⁵ κύτταρα / mL).



Εικόνα 2. Φιάλη επώασης BOD

Σύμφωνα με αυτά τα πρότυπα, το πρωτόκολλο αποτελείται από τοποθέτηση των δειγμάτων, ενδεχομένως μολυσμένων με οργανική ύλη, τον αερισμό τους και την προθήκη του μικροβιακού πληθυσμού τους. Τα μπουκάλια είναι έπειτα ερμητικά σφραγισμένα και επωάζονται σε σκοτεινό χώρο στους 20 ° C. Μετά από επώαση περίοδο η ημερών, συνήθως 5, το διαλυμένο υπολειμματικό οξυγόνο μετράται για όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν για την εκτίμηση του BOD. Τα πρότυπα καθορίζουν ότι ο προσδιορισμός οξυγόνου πρέπει να εκτελείται είτε με την ιωδομετρική μέθοδο (μέθοδος Winkler) (ISO 5813: 1983 Ποιότητα νερού - Προσδιορισμός διαλυμένου οξυγόνου -Ιωδομετρική μέθοδος, n.d. ; Carpenter, 1965) ή ηλεκτροχημική μέθοδος ανίχνευσης (ISO 5814: 1990 Ποιότητα νερού -Προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου - Μέθοδος ηλεκτροχημικού ανιχνευτή, n.d.).

Σε μια εμπορική ημιαυτόματη έκδοση που είναι διαθέσιμη, εισάγεται ένας ηλεκτροχημικός ανιχνευτής μέσα στη σφραγισμένη φιάλη για τη μέτρηση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου στο δείγμα σε πραγματικό χρόνο. Αυτή η τεχνική βελτίωση επιτρέπει την κινητική αποδόμησης του οργανικής ύλης να προσδιοριστεί στους επιβαλλόμενους όρους ανάλυσης που ορίζονται από το πρότυπο. Η τελευταία έκδοση αφορά μια αυτοματοποιημένη έκδοση της τυποποιημένης δοκιμής.

Η κοινή τυποποιημένη μέθοδος μετρά το διαλυμένο οξυγόνο που καταναλώθηκε προκειμένου να εκτιμηθεί η τιμή BOD. Ωστόσο, η δοκιμή αυτή παρουσιάζει ορισμένους περιορισμούς: σημαντική μεταβλητότητα στα αποτελέσματα (> 20%), κυρίως λόγω του μικροβιακού πληθυσμού, απαιτείται μια καλή εργασιακή περιοχή, η διάρκεια (συνήθως, 5 ημέρες) δεν είναι σε συμφωνία με τη βιομηχανική ζήτηση (γρήγορος έλεγχος για την βελτίωση της παρακολούθησης των λυμάτων) και το εύρος μέτρησης του οργανικού φορτίου περιορίζεται από το ποσό των διαλυμένου οξυγόνου. Επιπλέον, αυτή η δοκιμή φαίνεται ακατάλληλη για την διαδικτυακή παρακολούθηση των διεργασιών που βρίσκονται στα λύματα εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Λόγω όλων αυτών των περιορισμών, πολλές ερευνητικές ομάδες ενδιαφέρονται για το σχεδιασμό νέων μεθόδων για την εκτίμηση του BOD που παρέχει εναλλακτικές λύσεις έναντι του BOD τυποποιημένες δοκιμές.

1.8.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Το COD έχει το πλεονέκτημα της ταχύτητας και της απλότητας έναντι του BOD, και απαιτεί μικρότερο εξοπλισμό από τον προσδιορισμό του TOC (ολικός οργανικός άνθρακας). Για τους λόγους αυτούς, το COD έχει θεωρηθεί κατά προτίμηση ως η κύρια παράμετρος που αντιπροσωπεύει το βαθμό οργανικής ρύπανσης. Το COD ορίζεται ως ο αριθμός του ισοδύναμου οξυγόνου που καταναλώνεται στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων από ισχυρούς παράγοντες οξείδωσης όπως το διχρωμικό κάλιο ($E^0 = 1,36 \text{ V}$), υπερμαγγανικό ($E^0 = 1,51 \text{ V}$) ή Ce ($E^0 = 1,44 \text{ V}$). Ωστόσο, αυτή η διαδικασία είναι χρονοβόρα και απαιτεί υψηλής ποιότητας ακριβό (Ag_2SO_4) και τοξικό (HgSO_4). Η μέθοδος διχρωμικής αναγωγής προτιμάται από τις άλλες μεθόδους που χρησιμοποιούν άλλα οξειδωτικά, λόγω μεγαλύτερης ικανότητας οξείδωσης, δυνατότητας εφαρμογής σε μια ευρεία ποικιλία δειγμάτων και ευκολία χειρισμού. Ωστόσο, ανόργανα είδη, τα οποία έχουν μειωτική ικανότητα, είναι σε θέση να μειώσουν το διχρωμικό κάλιο που χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό και επομένως να επηρεάσουν την ανάλυση COD. Για ορισμένα ανόργανα είδη όπως ιόντα σιδήρου, σουλφίδιο, κλπ. η διόρθωση στη μετρούμενη τιμή COD μπορεί να γίνει με τη χρήση ισοδύναμου στοιχειομετρικής οξείδωσης της γνωστής αρχικής συγκέντρωσης.

Το test COD χρησιμοποιείται ευρέως επειδή παρέχει μια καλή ισορροπία μεταξύ της αξίας των πληροφοριών που αποκτήθηκαν και την ταχύτητα της ανάλυσης σε σύγκριση με τις αντίστοιχες αναλύσεις BOD και TOC. Ωστόσο, η τυποποιημένη μέθοδος για τον καθορισμό

του COD έχει περιορισμούς που δεν είναι εγγενείς στην έννοια της μέτρησης. Η τιτλοδότηση προς τα πίσω του διχρωμικού μετά την πέψη του δείγματος αποτελεί μια μη ευαίσθητη μέθοδο ανίχνευσης. Αυτή η έλλειψη ευαισθησίας στη μέθοδο έχει εν μέρει εξισορροπιστεί με τη χρήση δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων διχρωμικού και ένα σχετικά μεγάλο όγκο δείγματος. Επιπλέον, η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων δαπανηρών αντιδραστηρίων, η αναγκαιότητα εκτεταμένου και περιοριστικού χώρου στον πάγκο, και η δυσκολία της διάθεσης μεγάλων ποσοτήτων εξαιρετικά όξινου υδραργύρου, αργύρου και αποβλήτων χρωμίου, αποτελούν σοβαρά προβλήματα στα περισσότερα βιομηχανικά εργαστήρια. Πρόσφατα, υπήρξε έντονο ενδιαφέρον για την απλούστευση της μάλλον κουραστικής πρότυπης μεθόδου COD. Οι διαδικασίες που χρησιμοποιούν μια πολύ σύντομη περίοδο πέψης ή χαμηλότερες θερμοκρασίες πέψης παράγουν αποτελέσματα ισοδύναμα μόνο με αυτά που λαμβάνονται με την τυποποιημένη μέθοδο για πολύ εύκολα οξειδωμένα υγρά απόβλητα.

Το COD test χρησιμοποιείται επίσης για τη μέτρηση της οργανικής ύλης σε βιομηχανικά και αστικά απόβλητα που περιέχουν τοξικά συστατικά που επηρεάζουν την βιολογική ζωή. Το COD ενός αποβλήτου είναι κατά βάση υψηλότερο από το BOD του. Αυτό οφείλεται στο ότι περισσότερα συστατικά μπορούν να οξειδωθούν χημικά απ' ό,τι βιολογικά. Για τους περισσότερους τύπους αποβλήτων είναι δυνατό να συσχετιστούν τα COD και BOD. Αυτό θεωρείται πολύ σημαντικό γιατί το COD μετρείται σε χρονικό διάστημα 3 ωρών, ενώ το BOD σε χρονικό διάστημα 5 ημερών.

1.8.3 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας αποτελεί ένα κατάλληλο μέτρο για τις μετρήσεις πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων οργανικής ύλης, που αφορά , κυρίως, την παραγωγή πόσιμου νερού. Με τις σύγχρονες αναλυτικές συσκευές που υπάρχουν, ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα αποτελεί μια πολύ απλή τυποποιημένη διαδικασία. Ένας αυτόματος αναλυτής TOC (Total Organic Carbon) χρειάζεται μια μικρή ποσότητα υγρού δείγματος το οποίο εισάγεται σε ειδική στήλη με καταλύτη όπου καίγεται σε υψηλή θερμοκρασία προς διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Τα αποτελέσματα μετέπειτα εκφράζονται σε mg/L TOC. Στην διαδικασία μέτρησης του ολικού οργανικού άνθρακα στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ο TOC-V analyzer.

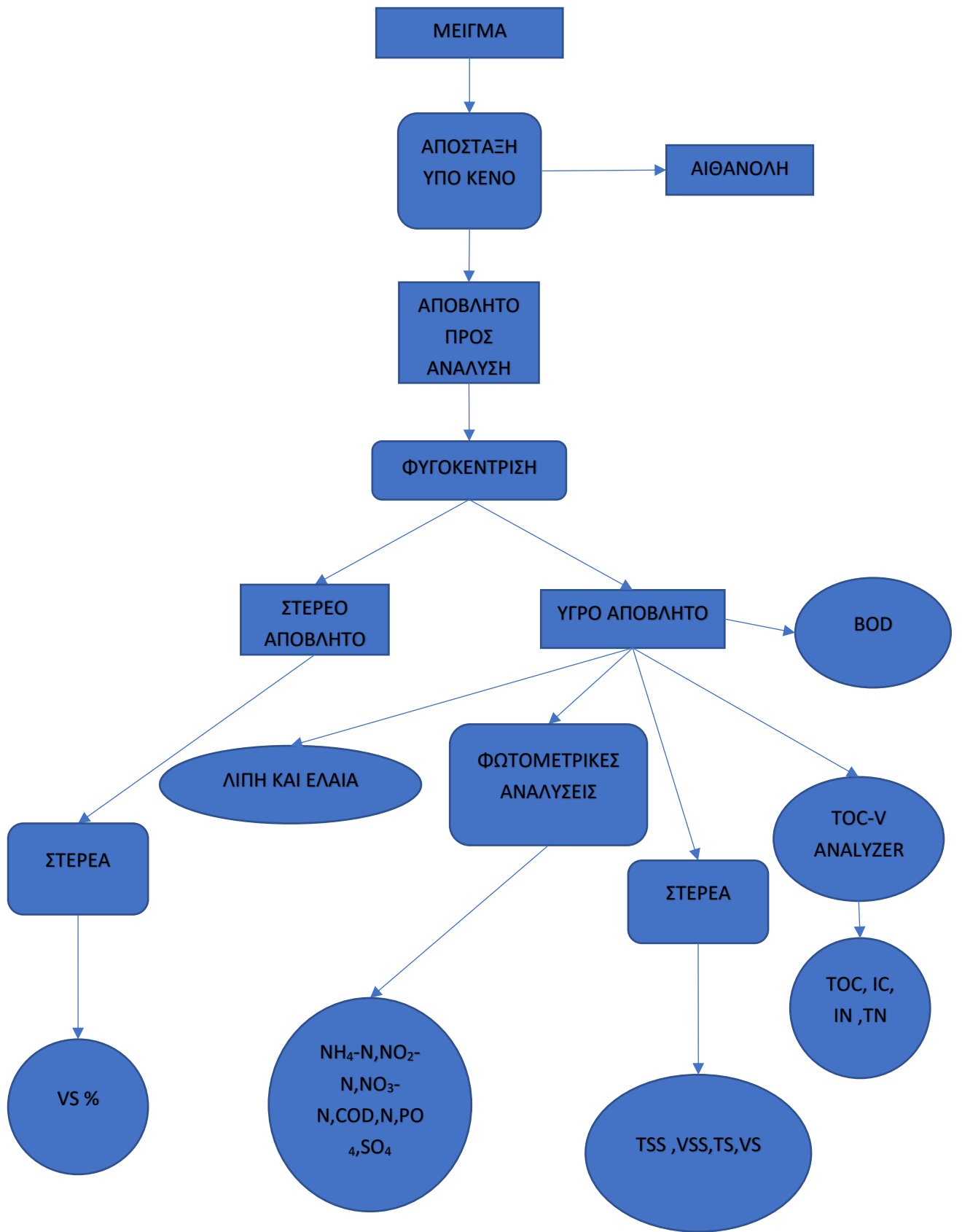
2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Μεθοδολογία διπλωματικής εργασίας



Εικόνα 3. Φωτομετρικές αναλύσεις

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας περιελάμβανε αρχικά την συλλογή του μείγματος επεξεργασμένων οικιακών αποβλήτων που παραλήφθηκε μετά την διαδικασία της ζύμωσης από την πρότυπη μονάδα παραγωγής αιθανόλης που λειτουργεί στην Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας. Το μείγμα αρχικά που συλλέχθηκε ως εκχύλισμα χωρίστηκε σε 3 δείγματα, στα οποία έγινε ξεχωριστά αναλυτική επεξεργασία και χαρακτηρισμός του υγρού και στερεού μέρους, αφού αρχικά έγινε ο διαχωρισμός τους με την διαδικασία της φυγοκέντρησης. Στην συνέχεια τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν σύμφωνα με το παρακάτω σχεδιάγραμμα :



2.2 Περιγραφή αποστακτικής στήλης

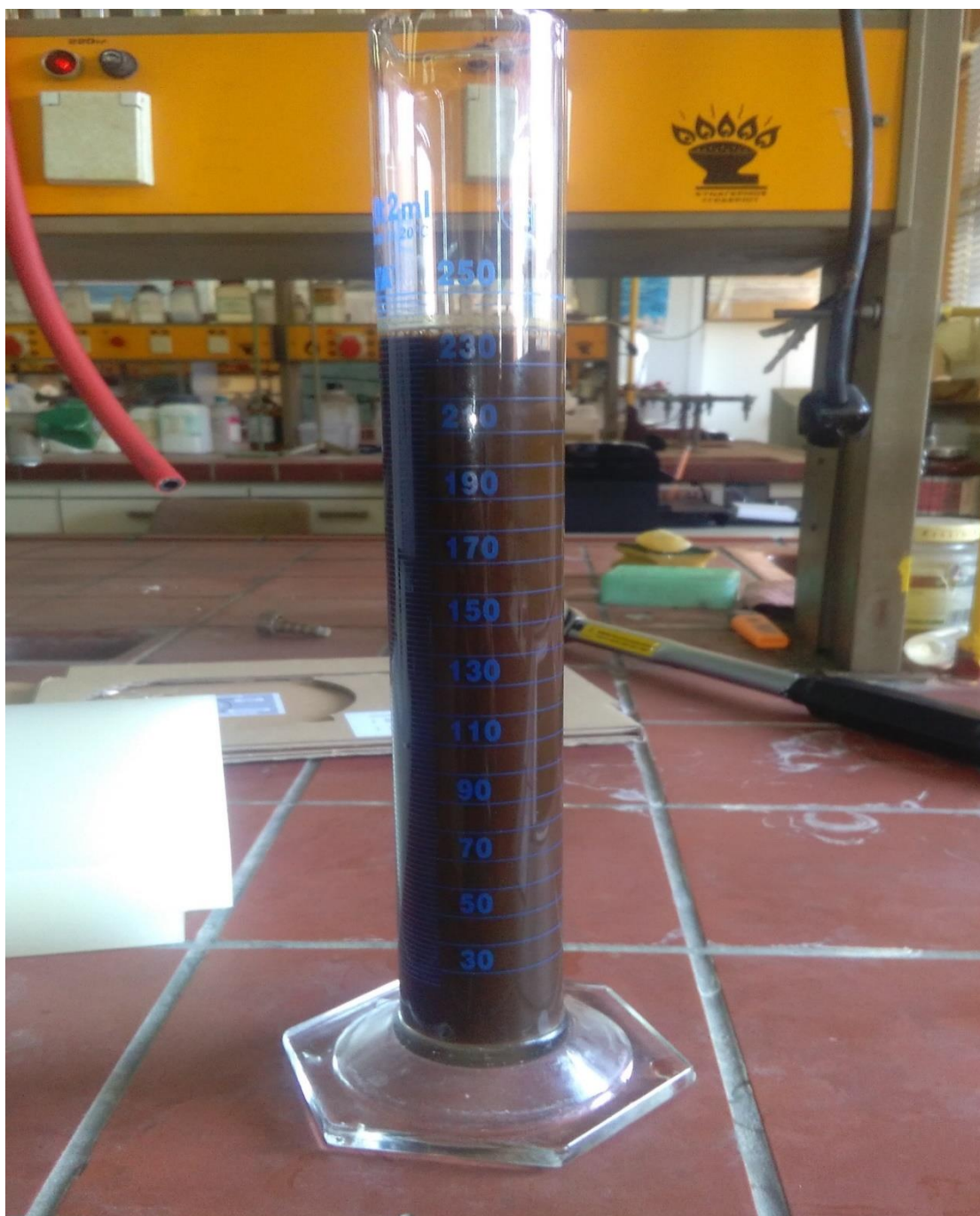
Η αποστακτική στήλη που χρησιμοποιήθηκε για την συλλογή αιθανόλης εμφανίζεται στην παρακάτω εικόνα :



Εικόνα 4. Διάταξη αποστακτικής στήλης

Η απόσταξη έλαβε μέρος υπό κενό. Η αποστακτική στήλη αποτελείται από την μηχανή αντλίας κενού που συνδέεται με την αποστακτική στήλη και την σφαιρική φιάλη όπου εναποθέτουμε 240 ml του αρχικού μείγματος αποβλήτου-αιθανόλης που παραλάβαμε από την μονάδα. Έπειτα ρυθμίζουμε την μηχανή αντλίας υπό κενό στις 100 μονάδες, γεμίζουμε την ενσωματωμένη δεξαμενή νερού της αποστακτικής στήλης με απιονισμένο νερό μέχρι το σημείο που καλύπτει το $\frac{1}{2}$ της σφαιρικής φιάλης που περιέχει το δείγμα. Στην συνέχεια ρυθμίζουμε την περιστροφή της φιάλης στις 2 rpm, καθώς και την δεξαμενή στους 60 βαθμούς.

2.2.1 Συλλογή αποβλήτου



Εικόνα 5. Συλλογή αποβλήτου διαχωρισμένου από αιθανόλη

Η πειραματική διαδικασία της απόσταξης αιθανόλης από το δείγμα επεξεργασμένων οικιακών αποβλήτων ξεκινάει με την σύνδεση της αποστακτικής στήλης με την παροχή νερού για την λειτουργία του ψυκτήρα και την ενεργοποίηση της μηχανής αντλίας κενού. Κατά την ενεργοποίηση της αντλίας κενού δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή σε ενδεχόμενο αναρρόφησης του δείγματος μέχρι να επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Η διαδικασία διακοπτόταν κάθε

φορά που συμπληρώνονταν 50 ml αποστάγματος , τα οποία συλλέγονταν σε κλειστούς δοκιμαστικούς σωλήνες των 50 ml . Η απόσταξη τερματιζόταν όταν είχαν συλλεχθεί συνολικά 3 δοκιμαστικοί σωλήνες των 50 ml αποστάγματος. Με αυτό τρόπο επιτεύχθηκε η συνολική συλλογή της αιθανόλης και η παραλαβή του τελικού αποβλήτου που αναλύθηκε μετέπειτα. Μετά τον τερματισμό της πειραματικής διαδικασίας το εκχύλισμα της απόσταξης συλλεγόταν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους των 250 ml . Τα δείγματα εναποθετήθηκαν στο ψυγείο που βρίσκεται στην Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας.



Εικόνα 6. Εκχύλισμα κλασματικής απόσταξης

Ο διαχωρισμός της αιθανόλης έγινε σε 3 ξεχωριστά δείγματα του αρχικού μείγματος της τάξεως των 240 ml, τα οποία αμέσως μετά την συλλογή τους φυλάχθηκαν στο ψυγείο που βρίσκεται στην Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας. Λόγω της εκπόνησης της πειραματικής διαδικασίας στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, η απόσταξη κάθε δείγματος έγινε με διαφορά μιας βδομάδας κατά μέσο όρο, το οποίο ίσως να επηρέασε τυχόν

αποκλίσεις κατά την ανάλυση των δειγμάτων αυτών. Η αιθανόλη που συλλέχθηκε δεν χρησιμοποιήθηκε στις ακόλουθες πειραματικές αναλύσεις.

2.3 Φυγοκέντριση

Κάθε ξεχωριστό δείγμα αποβλήτου χωρίστηκε σε 4 δοκιμαστικούς σωλήνες των 50 ml και τοποθετήθηκε στην μηχανή φυγοκέντρισης. Σε κάθε δείγμα υπήρχε διαφορετική τιμή που μπορούσε να παραληφθεί για ανάλυση, όπως θα αναφερθεί παρακάτω. Η μηχανή φυγοκέντρισης ρυθμίστηκε στις 3.5 rpm(rounds per minute) για το χρονικό διάστημα των 10 λεπτών.

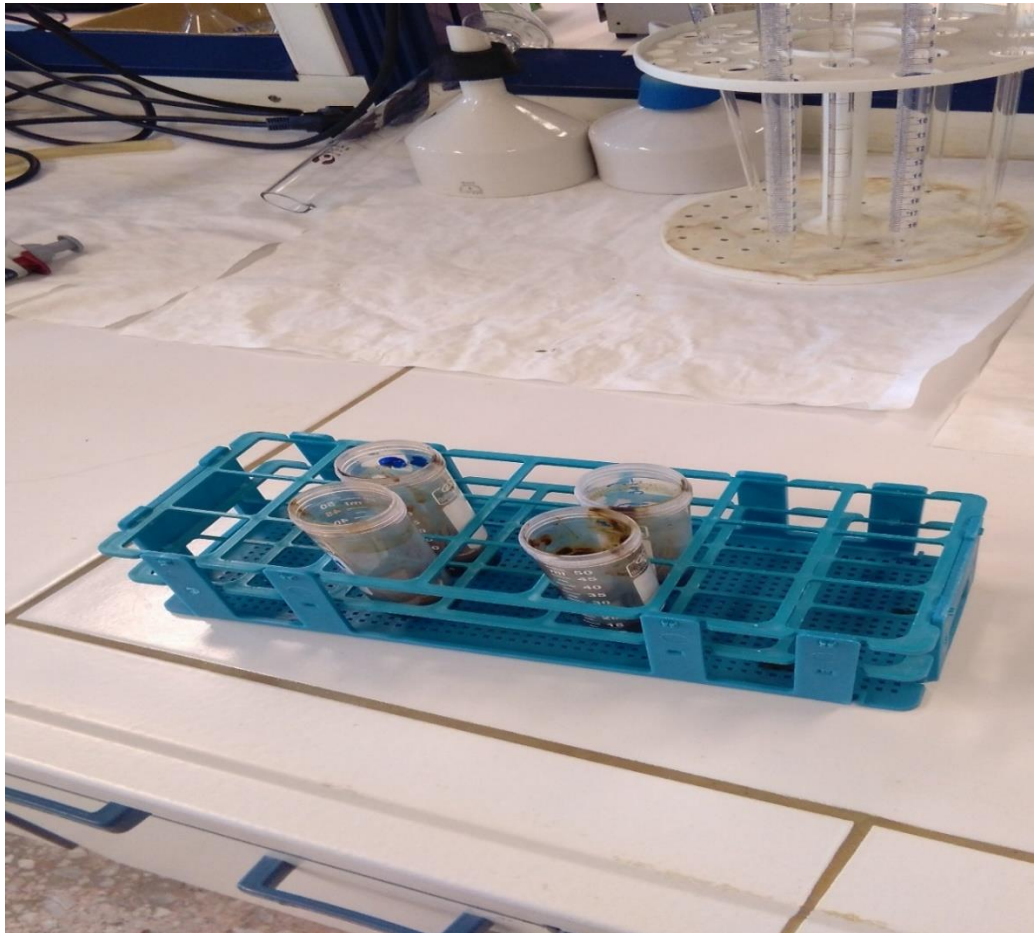


Εικόνα 7.Φυγοκέντριση

Λόγω της διαφοράς ημερών που υπήρχε μεταξύ της ανάλυσης των δειγμάτων και της δειγματοληψίας, παρατηρήθηκε ότι όσο μεγάλωνε η διαφορά αυτή, τόσο μικρότερη ήταν η δυνατότητα δειγματοληψίας του αποβλήτου που αποτελούσε το εκχύλισμα της κλασματικής απόσταξης υπό κενό. Ως αποτέλεσμα, οι ποσότητες των 3 αποβλήτων που αναλύθηκαν ήταν κατά σειρά 180,160 και 125 ml. Τέλος, κατά την διάρκεια της τοποθέτησης των δειγμάτων δόθηκε ιδιαίτερη βαρύτητα στην ισόποση αντιδιαμετρική τους κατανομή ώστε να μην επιβαρυνθεί η μηχανή φυγοκέντρισης κατά την εκτέλεση του διαχωρισμού.

2.3.1 Διαχωρισμός στερεού και υγρού αποβλήτου

Μόλις ολοκληρώθηκε η φυγοκέντριση των 4 δειγμάτων, τα δείγματα αρχικά διαχωρίστηκαν με απλή έκχυση της υγρής φάσης σε ένα ποτήρι ζέσεως, ενώ η υπόλοιπη στερεή φάση συλλέχθηκε από τους δοκιμαστικούς σωλήνες.



Εικόνα 8. Διαχωρισμός στερεού και υγρού απόβλητου

2.3.2 Προσδιορισμός στερεών στο στερεό δείγμα



Εικόνα 9. Κάψα πορσελάνης που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία

2.3.2.1 Προσδιορισμός πτητικών στερεών (Volatile Solids %)

Για να υπολογιστεί το ποσοστό των πτητικών στερεών που υπήρχαν στο στερεό, μετά την ζύγιση της κάθε κάψας που περιέχει το στερεό απόβλητο στους 103-105 °C , οι κάψες επανατοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 550 °C για 1 ώρα. Στην συνέχεια οδηγήθηκαν στον ξηραντήρα για περίπου 15 λεπτά. Έπειτα ζυγίστηκαν ξανά στον ζυγό KERN. Τα πτητικά στερεά υπολογίζονται με βάση την παρακάτω εξίσωση :

$$VS [\%] = (BK_1 - BK_2) \times 100 / (BK_1 - BK)$$

- BK_1 = Βάρος κάψας στους 103-105 ° C
- BK_2 = Βάρος κάψας στους 550 ° C
- BK = Αρχικό βάρος κάψας (χωρίς το στερεό απόβλητο)



Εικόνα 10. Ζυγός KERN

2.4 Ανάλυση και επεξεργασία υγρού αποβλήτου

2.4.1 Προσδιορισμός στερεών στο υγρό δείγμα

2.4.1.1 Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids)

Για την ανάλυση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (TSS) στήθηκε διάταξη διήθησης υπό κενό, χρησιμοποιώντας γυάλινη συσκευή διήθησης με αντλία κενού. Τα 3 ml υγρού δείγματος που συλλέχθηκαν με την χρήση πιπέτας, διηθήθηκαν από προζυγισμένο φίλτρο GF/C, το οποίο αρχικά είχε ξεπλυθεί 2-3 φορές με 5-10 ml απιονισμένου νερού. Για την διευκόλυνση της διαδικασίας τα 3 ml υγρού δείγματος αποβλήτου αραιώθηκαν κατά αναλογία 1:10. Τα στερεά που συγκρατήθηκαν στο φίλτρο κατά την διάρκεια της διήθησης οδηγήθηκαν στον φούρνο για ξήρανση στους 103-105°C για περίπου 1 ώρα και έπειτα το φίλτρο τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα για 15 λεπτά. Τέλος πραγματοποιήθηκε ζύγιση του φίλτρου στον ζυγό. Οι τιμές των αιωρούμενων στερεών υπολογίζονται με βάση τον τύπο :

$$TSS [mg / L] = (B - A) \times 1000 / V_{\delta}$$

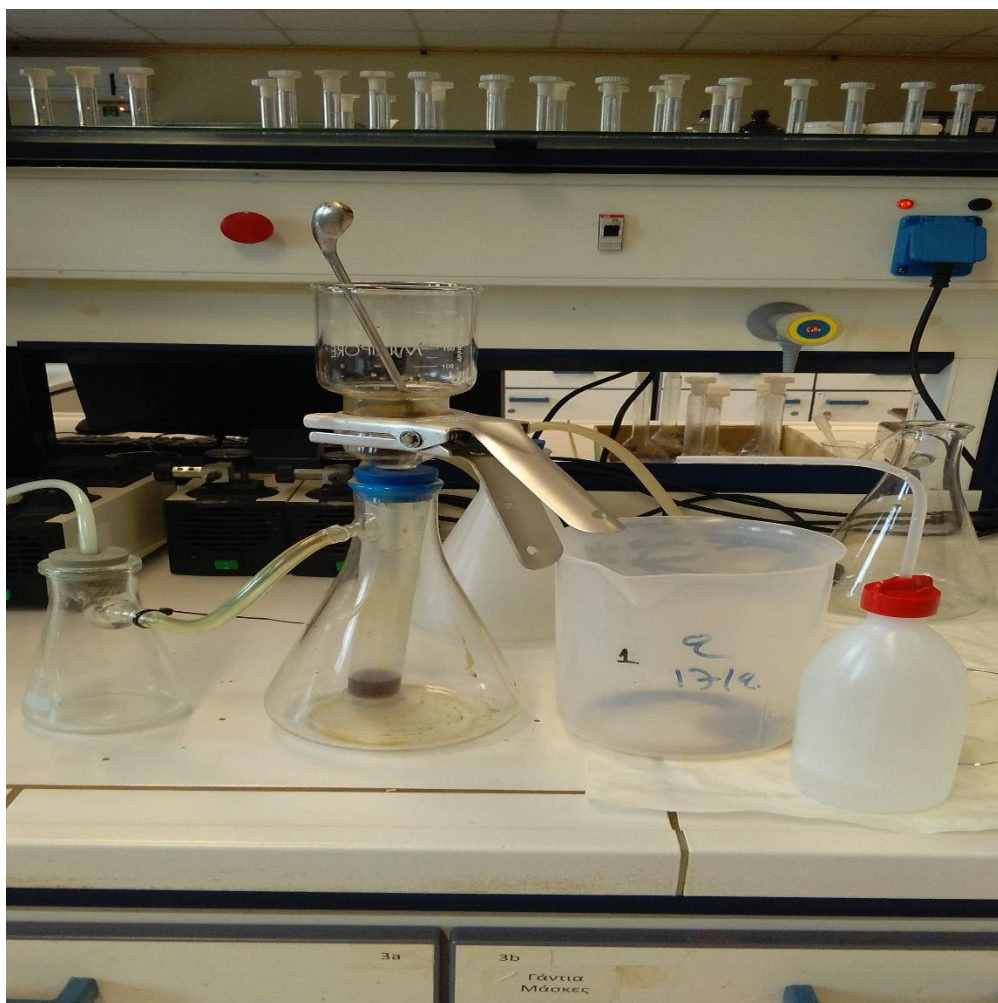
- A = αρχικό βάρος φίλτρου σε mg
- B = βάρος φίλτρου με στερεά μετά την ξήρανση στους 103-105 °C σε mg
- V_{δ} = όγκος δείγματος σε ml

2.4.1.2 Προσδιορισμός πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids)

Προσδιορίστηκαν με την καύση του στερεού υπολείμματος του φίλτρου (από 103-105°C) στους 550°C για 1 ώρα. Μετά την καύση το φίλτρο τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα για περίπου 20 λεπτά και μετά ζυγίστηκε στον ζυγό KERN ακρίβειας 4 δεκαδικών ψηφίων. Κατά την καύση οξειδώθηκαν πρακτικά όλες οι οργανικές ουσίες, επομένως η απώλεια βάρους η οποία προσδιορίζει τα πτητικά στερεά αποτελεί εν μέρη μέτρο των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα λύματα και βιομηχανικά απόβλητα, αν και κατά την καύση απομακρύνονται και ορισμένα ανόργανα πτητικά συστατικά. Οι τιμές των πτητικών αιωρούμενων σωματιδίων προσδιορίζονται με βάση τον τύπο :

$$VSS [mg / L] = (B - \Gamma) \times 1000 / V_{\delta}$$

- B = βάρος φίλτρου με στερεά μετά την ξήρανση στους 103-105°C σε mg
- Γ = βάρος φίλτρου με στερεά μετά την ανάφλεξη στους 550°C σε mg
- V_{δ} = όγκος δείγματος σε ml



Εικόνα 11. Πειραματική διάταξη διήθησης υπό κενό

2.4.1.3 Προσδιορισμός ολικών στερεών (Total Solids)

Για την μέτρηση των ολικών στερεών (Total Solids) πραγματοποιήθηκε αρχικά διήθηση υπό κενό, χρησιμοποιώντας γυάλινη συσκευή διήθησης με αντλία. Στα 3 δείγματα που αναλύθηκαν η ποσότητα που διηθήθηκε ήταν 10,10 και 20 ml υγρού αποβλήτου αντίστοιχα. Μετά το τέλος της διαδικασίας διήθησης, τα δείγματα εκχύθηκαν σε προζυγισμένες κάψες και έπειτα οδηγήθηκαν στον φούρνο ξήρανσης αρχικά στους 103 °C - 105 °C για 2 ώρες. Τα ολικά στερεά αποτελούν το στερεό υπόλειμμα μετά από την ξήρανση στους 103 °C – 105 °C. Μετά την καύση οι κάψες οδηγήθηκαν στον ξηραντήρα για 15 λεπτά και έπειτα ζυγίστηκαν στον ζυγό KERN. Ο τύπος υπολογισμού των ολικών στερεών είναι ο εξής :

$$TS [mg / L] = (B - A) \times 10^6 / V_{\delta}$$

- A = αρχικό βάρος κάψας (χωρίς το δείγμα) σε g
- B = βάρος κάψας με στερεά μετά την ξήρανση στους 103-105 °C σε g
- V_{δ} = όγκος δείγματος σε ml

2.4.1.4 Προσδιορισμός πτητικών στερεών (Volatile Solids)

Τα πτητικά στερεά (Volatile Solids) προσδιορίζονται με την καύση του στερεού υπολείμματος της κάθε κάψας στους 550 °C, καθώς κατά την καύση οξειδώνονται όλες οι οργανικές ουσίες, επομένως η απώλεια βάρους που προσδιορίζει τα πτητικά στερεά (VS) αποτελεί την ποσότητα των οργανικών ουσιών. Επομένως, μετά την καύση του στερεού δείγματος των καψών στους 550 °C, ακολουθεί ζύγιση τον ζυγό KERN. Ο υπολογισμός των πτητικών στερεών του υγρού αποβλήτου γίνεται σύμφωνα με τον τύπο :

$$VS (mg / L) = (B - \Gamma) \times 10^6 (\text{ή } 10^7) / V_{\delta}$$

- B = βάρος κάψας με στερεά μετά την ξήρανση στους 103-105 °C σε g
- Γ = βάρος κάψας με στερεά μετά την καύση στους 550 °C σε g
- V_δ = όγκος δείγματος σε ml



Εικόνα 12. Φούρνος ξήρανσης και καύσης

2.5 Φωτομετρικές αναλύσεις

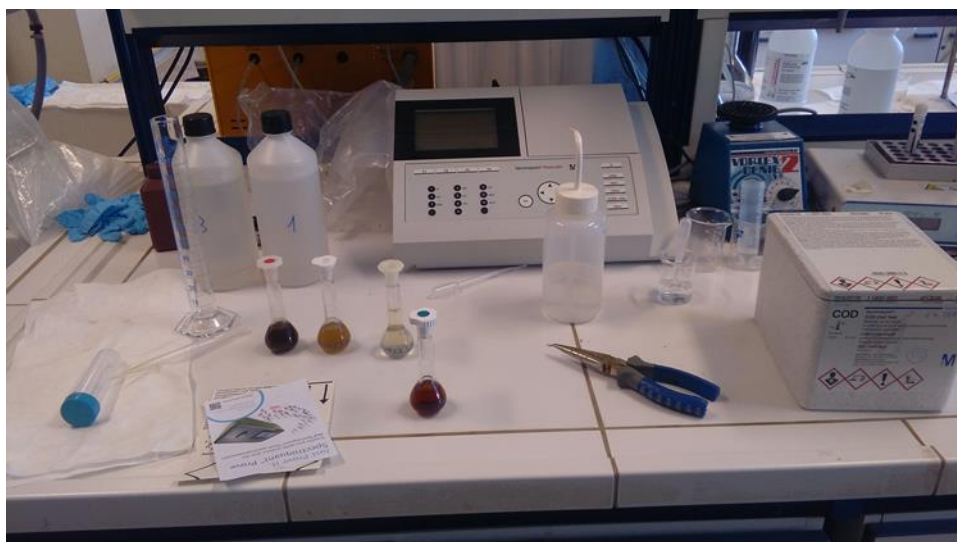


Εικόνα 13. Φωτομετρικό όργανο NOVA 60

Οι φωτομετρικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με την χρήση του φωτομετρικού οργάνου NOVA 60. Προσδιορίστηκαν ποσοτικά τα παρακάτω :

- Αμμωνιακό Άζωτο $\text{NH}_4 - \text{N}$
- Νιτρικά ιόντα $\text{NO}_3 - \text{N}$
- Νιτρώδη ιόντα $\text{NO}_2 - \text{N}$
- Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο COD
- Θειικά ιόντα SO_4^{2-}
- Φωσφορικά ιόντα $\text{PO}_4 - \text{P}$

Για τις ανάγκες των φωτομετρικών αναλύσεων, έγινε νέα διήθηση υπό κενό με την χρήση μεμβράνης 0,45 μm στο υγρό απόβλητο για να παραληφθεί όσο το δυνατόν πιο διαυγές, έτσι ώστε να πληροί τις προϋποθέσεις των αναλύσεων. Για αυτό τον λόγο, δημιουργήθηκαν νέα αραιωμένα δείγματα κατά αναλογία 1:10, 1:100 και 1:1000 προκειμένου να μπορούν να αναλυθούν από την συσκευή NOVA 60 και τα οποία συλλέχθηκαν με την χρήση πιπέτας σε σφαιρικά φιαλίδια των 50 ml ώστε να διευκολύνεται η δειγματοληψία τους κατά την διάρκεια των αναλύσεων.



Εικόνα 14. Διαδικασία αραιώσης δειγμάτων

2.5.1 Αμμωνιακό Άζωτο $\text{NH}_4 - \text{N}$

Για την μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιήθηκε αραιωμένο δείγμα 1:1000. Εμφανίζεται εν μέρει με την μορφή ιόντων αμμωνίου και εν μέρει ως αμμωνία, η ισορροπία των οποίων εξαρτάται από το pH. Σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα το αμμωνιακό άζωτο βρίσκεται εξ ολοκλήρου σε μορφή αμμωνίας, η οποία αντιδρά με ένα μέσο χλωρίωσης για να σχηματίζει monochloramine. Αυτό με τη σειρά του αντιδρά με θυμόλη ως προς τον σχηματισμό ενός μπλε παράγωγου ινδοφαινόλης που προσδιορίζεται φωτομετρικά. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε αναγράφεται λεπτομερώς στο αντίστοιχο Spectroquant Ammonium Test Kit της MERCK.

Πίνακας 4. Δεδομένα μετρήσεως αμμωνιακού αζώτου

Κωδικός Ammonium Test	Μέγεθος κυψελίδας	Περιοχή μέτρησης (mg/l) $\text{NH}_4\text{-N}$
1.14752.0002	10 mm	0.05 – 3.00

Προσθέσαμε αρχικά 5,0 ml του 1:1000 αραιωμένου δείγματος στο φιαλίδιο ανάπτυξης χρώματος και έπειτα 0,6 ml αντιδραστηρίου $\text{NH}_4\text{-1}$, πωματίσαμε και αναμίξαμε. Στη συνέχεια, προσθέσαμε 1 δόση αντιδραστηρίου $\text{NH}_4\text{-2}$, και αναμίξαμε. Μετά το πέρασμα 5 min προσθέσαμε 4 σταγόνες αντιδραστηρίου $\text{NH}_4\text{-3}$, πωματίσαμε ξανά και αναμίξαμε. Μετά από αναμονή 5 min, το υγρό εκχύθηκε στην κυψελίδα μέτρησης και φωτομετρήθηκε στο όργανο NOVA 60. Η μέτρηση του BLANK έγινε με αντικατάσταση του δείγματος με απιονισμένο νερό.

2.5.2 Νιτρικά ιόντα NO₃ - N

Για την μέτρηση των νιτρικών ιόντων χρησιμοποιήθηκε αραιωμένο 1:1000 δείγμα. Η τιμή του pH των δειγμάτων κυμαινόταν κατά μέσο όρο στις 5 μονάδες, οπότε το δείγμα αραιώθηκε με θειικό οξύ. Τα νιτρικά ιόντα που βρίσκονται σε θειικό και φωσφορικό διάλυμα θα αντιδράσουν με την 2,6-dimethylphenol (DMP) για τον σχηματισμό 4-nitro-2,6-dimethylphenol, ο οποίος μετράται φωτομετρικά. Αντίστοιχα όταν υπάρχουν χλωριόντα και ισχυρό θειικό διάλυμα, θα αντιδράσουν με resorcinol για τον σχηματισμό ενός ερυθρού indorphenol χρώματος, το οποίο ομοίως φωτομετράται. Για την διαδικασία ακολουθήθηκαν οι οδηγίες του Spectroquant Nitrate Test της MERCK.

Πίνακας 5. Δεδομένα μετρήσεων νιτρικών ιόντων

Κωδικός Nitrate Test	Μέγεθος κυψελίδας	Περιοχή μέτρησης mg/l NO ₃ -N
1.09713.0001	50 mm	0.10 – 5.00
1.09713.0002	10 mm	1.0 – 25.0

Σε καθαρό φιαλίδιο προστέθηκαν 4,0 ml αντιδραστηρίου NO₃-1 και συμπληρώθηκαν με 0,5 ml αραιωμένου 1:1000 δείγματος. Ακολούθως προστέθηκαν 0,5 ml του αντιδραστηρίου NO₃-2 και ανάμιξη του πωματισμένου δείγματος. Μετά από αναμονή 10 min τοποθετήθηκε στην κυψελίδα μέτρησης και φωτομετρήθηκε στο μηχάνημα NOVA 60.

2.5.3 Νιτρώδη ιόντα NO₂ - N

Για την μέτρηση των νιτρώδων ιόντων χρησιμοποιήθηκε αραιωμένο δείγμα 1:100. Τα νιτρώδη ιόντα που βρίσκονται σε ένα όξινο διάλυμα αντιδρούν με sulfanilic acid για τον σχηματισμό του diazonium άλατος, το οποίο μετέπειτα αντιδρά με N-(1-naphthyl)ethylenediamine dichloride για τον σχηματισμό ερυθρό-βιολετί χρώματος, το οποίο, τέλος, προσδιορίζεται φωτομετρικά. Για την πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκαν οι μετρήσεις Spectroquant Nitrite Test Kit της MERCK.

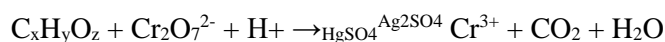
Πίνακας 6. Δεδομένα μετρήσεων νιτρώδων ιόντων

Κωδικός Nitrite Test	Μέγεθος κυψελίδας	Περιοχή μέτρησης mg/l NO ₂ -N
1.14776.0001	50 mm	0.002 – 0.200
1.14776.0002	10 mm	0.02 – 1.00

Η τιμή του pH του δείγματος μας κυμαινόταν μεταξύ 2-10, που είναι το επιτρεπόμενο όριο για αυτή την μέτρηση. Για την πειραματική διαδικασία εισήχθησαν με την χρήση κατάλληλης πιπέτας 5 ml του κατάλληλα αραιωμένου δείγματος στο φιαλίδιο ανάπτυξης χρώματος και έπειτα προστέθηκε ένα κουταλάκι αντιδραστηρίου NO₂ -1. Το φιαλίδιο αφότου πωματίστηκε και ανακινήθηκε μέχρις ότου τα αντιδραστήρια να διαλυθούν πλήρως, τοποθετήθηκε στην ηρεμία για 10 λεπτά και τέλος φωτομετρήθηκε στο NOVA 60.

2.5.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand - COD)

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο ορίζεται ως η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για τη χημική οξείδωση όλων των οργανικών ενώσεων που περιέχονται σ' ένα δείγμα με την κατάλληλη προσθήκη ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου. Το COD αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μέτρο του οργανικού φορτίου των λυμάτων, καθώς προσδιορίζει τόσο τη βιοαποδομήσιμη, όσο και τη μη βιοαποδομήσιμη οργανική ύλη. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τα απόβλητα που περιέχουν τοξικές ουσίες, στις οποίες οφείλεται η θανάτωση των μικροοργανισμών που είναι αναγκαίοι για τον προσδιορισμό του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD). Τέλος, είναι σημαντικό να ελέγχεται η συγκέντρωση των ανόργανων ενώσεων που επίσης μπορεί να οξειδωθούν, ώστε να εξάγονται ορθά αποτελέσματα. Ο λόγος COD/BOD πρέπει να είναι πάντα μεγαλύτερος της μονάδας. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων πραγματοποιείται η οξείδωσή τους από $K_2Cr_2O_7$ σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, το οποίο επιτυγχάνεται με την προθήκη θειικού οξέος, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :



Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται η οξείδωση πάνω από το 95% των οργανικών ενώσεων. Το δείγμα ζέεται με μίγμα γνωστής ποσότητας $K_2Cr_2O_7$ και H_2SO_4 . Η περίσσεια $K_2Cr_2O_7$ προσδιορίστηκε ογκομετρικά με πρότυπο διάλυμα Fe^{2+} . Η ποσότητα $K_2Cr_2O_7$ που καταναλώθηκε είναι ανάλογη με την υπάρχουσα ποσότητα οργανικών ενώσεων. Για την θέρμανση των φιάλων χρησιμοποιήθηκε θερμαντικό στοιχείο με θέσεις και θερμοστάτης σε θερμοκρασία $148 \pm 5^\circ C$. Για την πειραματική μέτρηση του COD χρησιμοποιήθηκαν τα έτοιμα αντιδραστήρια (COD cell Test) της MERCK και κατάλληλη ποσότητα από το αραιωμένο 1:100 δείγμα.

Πίνακας 7.δεδομένα COD test

Κωδικός Kit	Περιοχή Μέτρησης (mg/l)	Απαιτούμενη Ποσότητα Δείγματος (ml)
1.14560.0001	4,0 – 40,0	3,0
1.14540.0001	10 - 150	3,0
1.14690.0001	50 – 500	2,0
1.14541.0001	25 – 1500	3,0
1.14691.0001	300 - 3500	2,0

Προστέθηκαν αρχικά 2,0 (σύμφωνα με τις οδηγίες του Kit) του αδιήθητου δείγματος, καθώς και του διαυγούς δείγματος στα φιαλίδια των έτοιμων αντιδραστηρίων που υπάρχουν στο Kit. Παράλληλα, ίδια ποσότητα απιονισμένου νερού τοποθετήθηκε σε άλλο φιαλίδιο ανάπτυξης χρώματος του ίδιου Kit, για τη μέτρηση του blank. Στην συνέχεια, τα φιαλίδια αναδεύτηκαν και τοποθετήθηκαν στον θερμοαντιδραστήρα για χώνευση στους $148^\circ C$ για 2 ώρες. Μετά το πέρασμα του χρόνου αυτού, τα φιαλίδια αφού πρώτα αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος, οδηγήθηκαν στο φωτόμετρο NOVA60 για φωτομετρική μέτρηση της συγκέντρωσης του COD. Πρώτο τοποθετείται στον υποδοχέα το blank φιαλίδιο και έπειτα το φιαλίδιο με το δείγμα για κατάλληλη διόρθωση μέσω του blank.

2.5.5 Φωσφορικά ιόντα

Για την μέτρηση των φωσφορικών ιόντων χρησιμοποιήθηκε αραιωμένο δείγμα 1:1000. Σε διάλυμα θεικών τα ορθοφωσφορικά ιόντα αντιδρούν με μολυβδαινικά ιόντα ω προς τον σχηματισμό μολυβδαινοφωσφορικού οξέως. Το σκορβικό οξύ ανάγει το οξύ σε phosphomolybdenum μπλε (PMB), το οποίο ακολούθως φωτομετράται. Για την πειραματική μέτρηση ακολουθήθηκαν οι οδηγίες του Spectroquant Phosphate Test της MERCK.

Πίνακας 8. Δεδομένα μετρήσεων φωσφορικών ιόντων

Κωδικός Phosphate Test	Μέγεθος κυψελίδας	Περιοχή μέτρησης mg/l PO4-P
1.14848.0002	10 mm	0.05 – 5.00

Αρχικά, σε ένα καθαρό φιαλίδιο προστέθηκαν 5,0 ml από αραιωμένο δείγμα. Έπειτα προστέθηκαν 5 σταγόνες απ' το αντιδραστήριο PO4-1, πωματίστηκε και αναμίχθηκε. Στην συνέχεια προστέθηκε επιπλέον 1 δόση αντιδραστηρίου PO4-2 και επανάληψη της διαδικασίας. Μετά το πέρασμα 5 λεπτών, το υγρό οδηγήθηκε στην κυψελίδα μέτρησης για μέτρηση στο φωτόμετρο NOVA 60.

2.5.6 Θειικά ιόντα

Για την μέτρηση των θεικών ιόντων χρησιμοποιήθηκε αραιωμένο δείγμα κατά αναλογία 1:100. Τα θειικά ιόντα θα αντιδράσουν με τα ιόντα βαρίου για τον σχηματισμό του ελαφρώς διαλυτού θειϊκού βαρίου. Η θολότητα του δείγματος που δημιουργείται μετρήθηκε στο φωτόμετρο (θολωσιμετρική μέθοδος). Το pH του δείγματος (pH=5) κυμαίνεται στο επιτρεπόμενο όριο της μέτρησης (2-10). Για την πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκαν οι οδηγίες του Spectroquant Sulfate Cell Test Kit της MERCK. Η περιοχή μέτρησης του Sulfate Cell Test με κωδικό 1.14548.0001 είναι 5-250 mg/l. Αρχικά προστέθηκαν 5 ml αραιωμένου 1:100 δείγματος στα έτοιμα φιαλίδια ανάπτυξης που υπάρχουν στο Kit. Έπειτα προστέθηκε ένα κουταλάκι του αντιδραστηρίου SO4-1K, πωματίστηκε και αναμίχθηκε. Με την χρήση χρονομέτρου χρονομετρήθηκαν ακριβώς 2 λεπτά και ακολούθησε μέτρηση στο φωτόμετρο NOVA60.

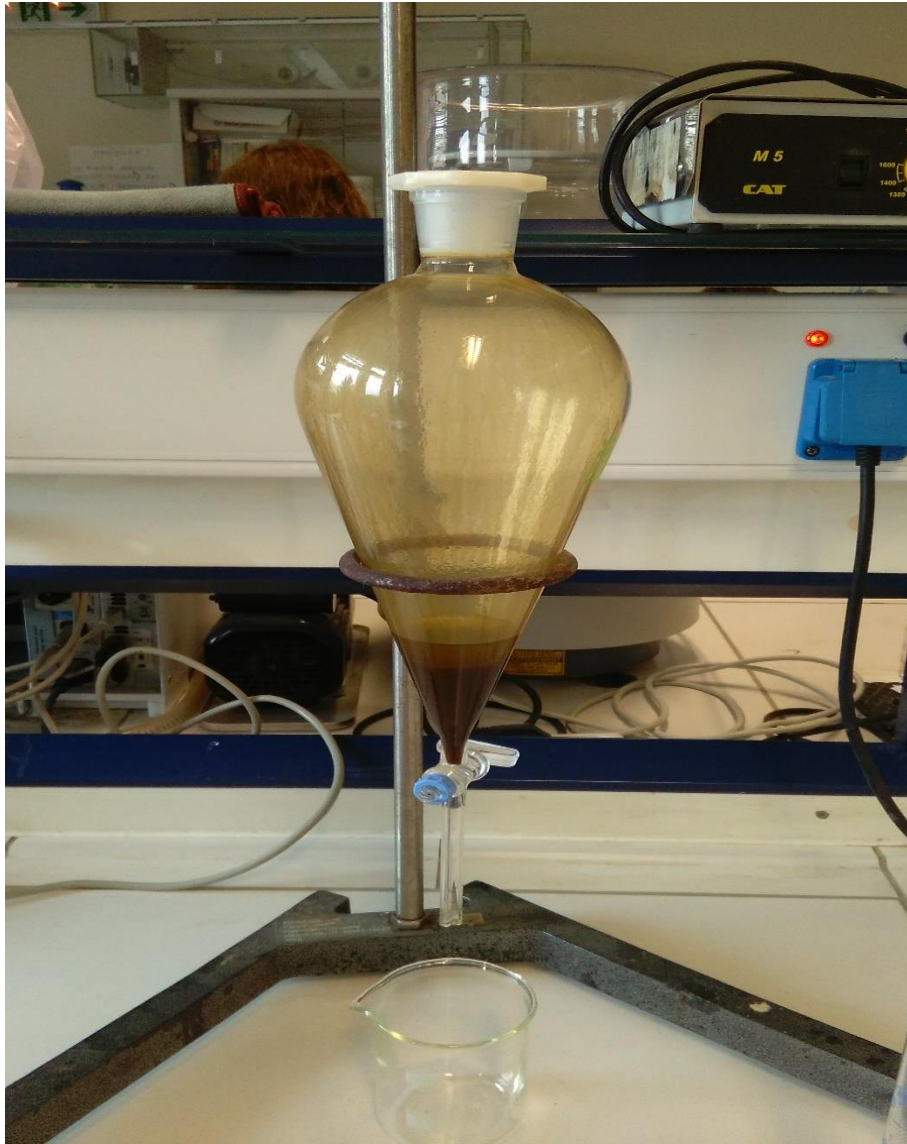
2.6 Προσδιορισμός λιπών και ελαίων

Τα λίπη και έλαια αναφέρονται στο σύνολο των ουσιών που ανακτώνται μετά από εκχύλιση σε συγκεκριμένο διαλύτη. Κατά την διάρκεια του προσδιορισμού τους, δεν μετριέται η ποσότητα συγκεκριμένης χημικής ουσίας, αλλά ο ποσοτικός προσδιορισμός ομάδων ουσιών που έχουν παρόμοια φυσικά χαρακτηριστικά, σύμφωνα με την κοινή διαλυτότητάς τους σε ένα οργανικό διαλύτη. Τα διαλυμένα λίπη και έλαια εκχυλίζονται από την υδατική φάση με τον κατάλληλο οργανικό διαλύτη, ενώ αντίθετα ο διαλύτης απομακρύνεται με την διαδικασία της εξάτμισης και το ζητούμενο υπόλειμμα προσδιορίζεται σταθμικά.

Αρχικά, 30 ml υγρού δείγματος τοποθετήθηκαν στην διαχωριστική χοάνη με την βοήθεια ογκομετρικού σωλήνα. Έπειτα, προστέθηκαν 30 ml καθαρού εξάνιου και ακολούθησε έντονη ανάδευση της διαχωριστικής χοάνης για 2 λεπτά. Η διαχωριστική χοάνη αφέθηκε σε ηρεμία μέχρι να υπάρξει διαχωρισμός οργανικής και υδατικής στοιβάδας. Η υγρή στοιβάδα μαζί με ένα μικρό μέρος της οργανικής εκχύνεται πίσω στην διαχωριστική χοάνη ενώ η υπόλοιπη συλλέχθηκε. Η οργανική στοιβάδα διηθήθηκε μέσω ηθμού που περιείχε 10g Na₂SO₄, τα οποία προηγουμένως είχαν εκπλυθεί με το καθαρό εξάνιο. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 2 φορές ακόμα με ίση ποσότητα εξάνιου. Η οργανική στοιβάδα που συλλέχθηκε ισοσταθμίστηκε με 35 ml απιονισμένου νερού και μεταφέρθηκε σε καθαρή κωνική φιάλη, η οποία είχε προζυγιστεί. Ο διαλύτης (εξάνιο) απομακρύνθηκε με θέρμανση σε ατμόλουτρο που έβραζε. Αφού πρώτα απομακρύνθηκε όλη η ποσότητα του διαλύτη, η φιάλη τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 105°C για τουλάχιστον μία ώρα. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα μέχρι να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, ζυγίστηκε στον ζυγό KERN. Ο υπολογισμός έγινε σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο :

$$(A+E) [mg/L] = (A - B) \times 1000 / ml \text{ (δείγματος)}$$

- Λ : λίπη
- Ε : έλαια
- Α : αρχικό βάρος κάψας πορσελάνης
- Β : τελικό βάρος κάψας πορσελάνης

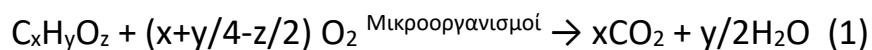


Εικόνα 15. Διαχωρισμός οργανικής και υδατικής στοιβάδας

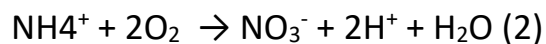
2.7 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD)

Το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand - BOD) προσδιορίζει το βιοαποδομήσιμο οργανικό φορτίο. Ως BOD ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που καταναλώνεται από μικροοργανισμούς για την αποδόμηση μέσω της διαδικασίας βιο-οξείδωσης των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα, απουσία φωτός σε θερμοκρασία 20°C. Επειδή ο χρόνος της ολικής βιοχημικής οξείδωσης είναι αρκετά μεγάλος (20 μέρες για την ολοκλήρωση της οξείδωσης του 95-99 % της οργανικής ύλης) , μετράται το BOD των πρώτων 5 ημερών, που αντιπροσωπεύει το 70-80% των οργανικών ενώσεων που περιέχουν μόνο C,H,O , οι οποίες έχουν διασπαστεί , πριν την έναρξη δηλαδή της νιτροποίησης των αζωτούχων οργανικών ενώσεων.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :



(απλές οργανικές ενώσεις)



(αζωτούχες οργανικές ενώσεις)



Εικόνα 16. Απαιτούμενες αραιώσεις για την μέτρηση BOD

Η διοχέτευση αποβλήτων με οργανικό φορτίο σε έναν υδάτινο αποδέκτη έχει σαν επίπτωση την κατανάλωση του οξυγόνου το οποίο βρίσκεται διαλυμένο στα νερά του αποδέκτη λόγω της βιοαποδόμησης των οργανικών ουσιών των αποβλήτων από τους μικροοργανισμούς.

Το BOD αποτελεί έναν από τους πιο συνήθεις δείκτες για τον προσδιορισμό της ποιότητας των υδάτων, και γενικά των αποβλήτων, που χρησιμοποιούνται. Η τιμή του καθορίζεται αρκετά από το είδος των οργανικών συστατικών των λυμάτων, καθώς σχεδόν πάντα κάποιο μεγαλύτερο ή μικρότερο κλάσμα τους δεν είναι βιοαποδομήσιμο. Η σημασία του BOD έγκειται στο ότι αποτελεί μέτρο της κατανάλωσης του διαλυμένου οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση της οργανικής ύλης που αποτελεί το κυριότερο

ρυπαντικό αποτέλεσμα των αποβλήτων στους αποδέκτες. Αποτελεί όμως έναν ευαίσθητο προσδιορισμό. Η παρουσία τοξικών ουσιών, όπως για παράδειγμα βαρέων μετάλλων, καταστρέφει το σύνολο ή μέρος του πληθυσμού των μικροοργανισμών και παρεμποδίζει τον προσδιορισμό.

Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν και τα 3 αραιωμένα δείγματα (1:1000) τα οποία ήταν τοποθετημένα σε 3 γυάλινες κωνικές φιάλες των 50 ml. Για τις ανάγκες των μετρήσεων χρειάστηκε ο παρακάτω εξοπλισμός :

- Ειδικά κατάλληλες γυάλινες φιάλες επώασης με εσφυρισμένο πώμα, όγκου 300ml, με αριθμό αναγνώρισης για αποφυγή λανθασμένων μετρήσεων
- Επωαστικός κλίβανος, σταθερής θερμοκρασίας 20 +/- 1°C, σκοτεινός, ώστε να αποκλείεται η πιθανότητα παραγωγής διαλυμένου οξυγόνου (DO) με το μηχανισμό της φωτοσύνθεσης.

2.7.1.1 Αραιωτικό διάλυμα

Ακολουθώντας τις Οδηγίες Εργασίας, δημιουργήθηκαν 5 διαλύματα, με τα αντιδραστήρια να παρουσιάζονται παρακάτω :

- Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών αλάτων με pH=7.2 :
 - 8.5g KH_2PO_4
 - 21.75g K_2HPO_4 ή 28,499g $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$
 - 17.7g Na_2HPO_4
 - 1.7g NH_4Cl
- Διάλυμα θειικού μαγνησίου $Mg SO_4$
 - 22.5g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
- Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου $CaCl_2$
 - 27.5g $CaCl_2$
-
- Διάλυμα χλωριούχου σιδήρου $FeCl_3$
 - 0.25g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
- Διάλυμα Θειουρίας
 - 2g θειουρίας

Κάθε ένα από τα διαλύματα διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό και αραιώθηκε στο 1 ltr. Στην συνέχεια λήφθηκε ένα 1 ml από κάθε ένα από αυτά τα διαλύματα (σύνολο 5 ml), τα οποία διαλύθηκαν σε απιονισμένο νερό και αραιώθηκαν στο 1 ltr.

2.7.1.2 Διάλυμα μικροοργανισμών

Το διάλυμα μικροοργανισμών που χρησιμοποιήθηκε παραλήφθηκε από την Εργαστηριακή Μονάδα του Κτιρίου Αντοχής Υλικών. Σύμφωνα με τον Εργαστηριακό Οδηγό, για την παρασκευή διαλύματος μικροοργανισμών χρησιμοποιούνται οι παρακάτω αναλογίες :

Πίνακας 9. Παρασκευή διαλύματος μικροοργανισμών

Αστικά λύματα	Αραίωση	Διαδικασία
200 ml δευτεροβάθμιας επεξεργασίας	με 300 ml απιονισμένο νερό και αραιώνεται στα 500 ml	Ανάδευση επί 24h στους 20 ° C, σε ανοικτή φιάλη του 1L. Από το υπερκείμενο υγρό παίρνουμε 10 ml και το αραιώνουμε σε ποτήρι ζέσεως στα 100 ml περίπου. Ομογενοποιούμε και παίρνουμε τα 2 ml για εμβολιασμό
10 ml ανάμικτο	με απιονισμένο νερό και αραιώνεται στα 50 ml	Ανάδευση επί 2 h στους 20 ° C, σε ανοικτή φιάλη των 50 mL. Παίρνουμε τα 2 ml για εμβολιασμό
1 ml πρωτοβάθμιας επεξεργασίας	με απιονισμένο νερό και αραιώνεται στα 50 ml	Παίρνουμε τα 2 ml για εμβολιασμό

2.7.1.3 Διάλυμα ελέγχου

Για το διάλυμα ελέγχου ζυγίστηκαν 15 mg γλυκόζης και 15 mg γλουταμικού οξέως (glutamic acid), τα οποία είχαν προξηραθεί στους 103°C για 1 hr, και έπειτα διαλύθηκαν σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώθηκε στα 100 ml.

2.7.1.4 Προσδιορισμός

Το διαλυμένο οξυγόνο (DO) του αραιωτικού διαλύματος δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 7-9 mg/l. Για το λόγο αυτό οξυγονώσαμε το αραιωτικό διάλυμα με φυσητήρα για περίπου 15-20 min. Για την παρασκευή του τυφλού δείγματος εισήχθησαν 300ml αραιωτικού διαλύματος και μετρήθηκε το αρχικό διαλυμένο οξυγόνο (DO_{αρχικό}) ενώ για την παρασκευή του τυφλού δείγματος με τους μικροοργανισμούς τοποθετήθηκαν 300 ml αραιωτικού διαλύματος μαζί με 1,5 ml διαλύματος με μικροοργανισμούς. Στην συνέχεια εισήχθησαν στις φιάλες επώασης 300 ml από κάθε αραίωση και 1,5 ml μικροοργανισμών και μετρήθηκε αρχικό διαλυμένο οξυγόνο (DO_{αρχικό}). Οι αραιώσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 10. Δεδομένα αραιώσεων BOD

Αναμενόμενη περιοχή BOD	Αραίωση %
0-6	-
6-12	2
10-35	5
25-70	10
70-130	20
100-350	50
200-700	100
600-2000	300
1000-3500	500
2000-7000	1000

Οι φιάλες επώασης τοποθετήθηκαν στον σκοτεινό επωαστικό κλίβανο που βρίσκεται στο Εργαστήριο Τροφίμων- Βιοτεχνολογίας, ο οποίος σκεπάστηκε με κατάλληλα, για 5 μέρες σε σταθερή θερμοκρασία 20 + 1°C. Μετά την πάροδο των 5 ημερών, οι φιάλες επώασης με τα δείγματα και το τυφλό δείγμα συλλέχθηκαν και μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο για νέα μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου (DO_{τελικό}). Το BOD των δειγμάτων υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο :

$$BOD_5 = ((DO_{\text{αρχικό}} - DO_{\text{τελικό}})_{\text{δείγμα}} - (DO_{\text{Ταρχικό}} - DO_{\text{Ττελικό}})_{\text{τυφλό}}) \times \text{Αραίωση}$$

Τα δείγματα κατά την διάρκεια της συλλογής τους στις γυάλινες φιάλες με εσφυρισμένο πώμα, γέμισαν μέχρι υπερχειλίσης και πωματίστηκαν με προσοχή ώστε να μην κρατήσουν φυσαλίδες αέρα. Μεταφέρθηκαν με προσοχή, ώστε να μην είναι εκτεθειμένα στο φως και τη θερμότητα.

2.8 Μετρήσεις με την χρήση Total Organic Carbon Analyzer (TOC-V)



Εικόνα 17. Total Organic Analyzer (TOC-V)

2.8.1 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

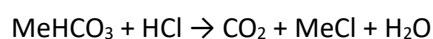
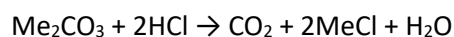
Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε αραιωμένο δείγμα 1:100. Για την μέτρηση του οργανικού άνθρακα έγινε με την χρήση Total Organic Analyzer (TOC-V). Το όργανο είναι ενσωματωμένο με την μονάδα στερεών δειγμάτων (SSM-5000A) της Shimadzu. Μετρώντας τον ολικό οργανικό άνθρακα προσδιορίζεται η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από την οξείδωση των ανθρακούχων ουσιών του δείγματος, το οποίο βοηθάει όταν υπάρχουν απόβλητα με μεγάλες ποσότητες ανθρακούχων ενώσεων.

2.8.1.1 Προσδιορισμός ολικού άνθρακα (TC)

Το δείγμα τοποθετήθηκε απευθείας στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο συνολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώθηκε στους 720°C στον σωλήνα καύσης ως προς τον σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Καθώς το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) που ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης, παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης, στην συνέχεια μεταφέρονται σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα.

2.8.1.2 Προσδιορισμός ανόργανου άνθρακα (IC)

Με τον όρο ανόργανος άνθρακας, αναφερόμαστε στο διοξείδιο του άνθρακα και στα λοιπά ανθρακικά άλατα του δείγματος. Με την χρήση υδροχλωρικού οξέως (HCl 2N) σε pH < 3 δημιουργείται όξινση του δείγματος, και ως αποτέλεσμα τα ανθρακικά άλατα του δείγματος μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με τις αντιδράσεις :



Στην συνέχεια διαβιβάστηκε από το δείγμα το φέρον αέριο, οπότε το συνολικό διοξείδιο του άνθρακα οδηγήθηκε σε αφυγραντή για την απομάκρυνση της υγρασίας. Το φέρον αέριο διήλθε μέσα από παγίδα αλογόνων, για να καταλήξει, τέλος, στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα.

Ο ολικός οργανικός άνθρακας προσδιορίστηκε σύμφωνα με την παρακάτω μέθοδο :

Μέθοδος TC - IC: $\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$

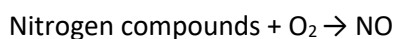
Στη μέθοδο αυτή ο TOC υπολογίζεται ως η διαφορά του TC από τον IC, τα οποία προσδιορίστηκαν ξεχωριστά.

Πίνακας 11. Πρότυπες καμπύλες αναφοράς

Πρότυπο διάλυμα	Αντιδραστήριο	Διαδικασία παρασκευής	Συγκέντρωση
TC	Όξινο Φθαλικό Κάλιο(Ξήρανση στους 103-105° C για 1h και παραμονή σε ξηραντήρα)	2.125 g KHC8H4O4 διαλύονται σε 1L υπερκαθαρού νερού	1000 ppm C
IC	Διανθρακικό Νάτριο (Ξήρανση για 2h και παραμονή σε ξηραντήρα με silica gel) Ανθρακικό Νατρίο (Ξήρανση στους 280-290° C για 1h και παραμονή σε ξηραντήρα)	3.50 g NaHCO3 και 4.41 g Na2CO3 διαλύονται σε 1L υπερκαθαρού νερού	1000 ppm C

2.8.2 Ολικό άζωτο (TN)

Για την πειραματική μέτρηση χρησιμοποιήθηκε αραιωμένο δείγμα 1:100. Η μέθοδος TNM-1 βασίζεται στην ανάφλεξη-οξειδωση (combustion oxidation) του δείγματος και 'έπειτα στην ανίχνευση του διοξειδίου του αζώτου με χημειοφωταύγεια (chemiluminescence). Τα δείγματα που περιέχουν άζωτο εισάγονται ,στο πλούσιο με οξυγόνο, αναφλεγόμενο σωλήνα με καταλύτη πλατίνας (Pt) στους 720 °C. Εκεί γίνεται η μετατροπή του δεμένου αζώτου σε μονοξείδιο του αζώτου (NO) , το οποίο στην συνέχεια οξειδώνεται σε διοξείδιο του αζώτου (NO₂), παρουσία όζοντος. Στο τέλος γίνεται ανίχνευση με χημειοφωταύγεια. Οι αντιδράσεις φαίνονται παρακάτω :



Πίνακας 12. Πρότυπες καμπύλες ολικού αζώτου (TN)

Πρότυπο διάλυμα	Αντιδραστήριο	Διαδικασία παρασκευής	Συγκέντρωση
TN	Potassium nitrate (dried at 105-110° C for 3h and cooled in desiccator)	7.219 g KNO ₃ διαλύονται σε 1L υπερκαθαρού νερού	1000 ppm N

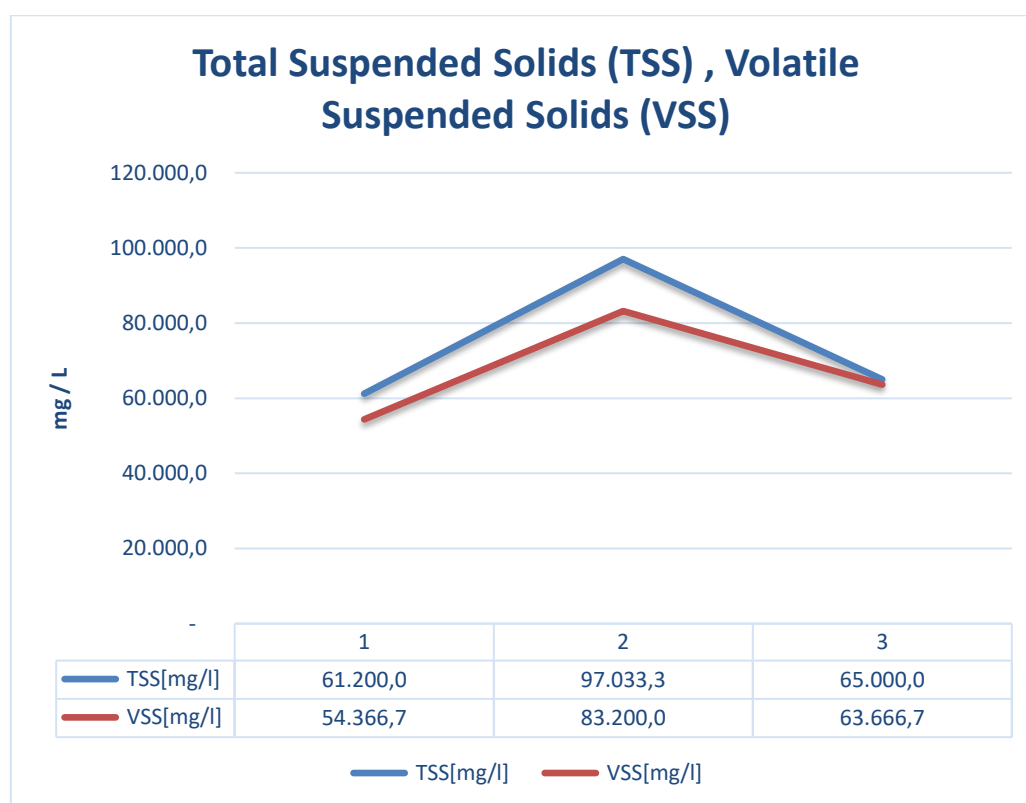
3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

3.1 Αποτελέσματα μετρήσεων στερεών στο υγρό απόβλητο

3.1.1 Αποτελέσματα μετρήσεων ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids) και πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids)

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids) και ολικών πτητικών στερεών (Volatile Suspended Solids) των 3 δειγμάτων του υγρού αποβλήτου που αναλύθηκε :

Πίνακας 13.Γραφική απεικόνιση αποτελεσμάτων TSS, VSS



Πίνακας 14.Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων TSS, VSS

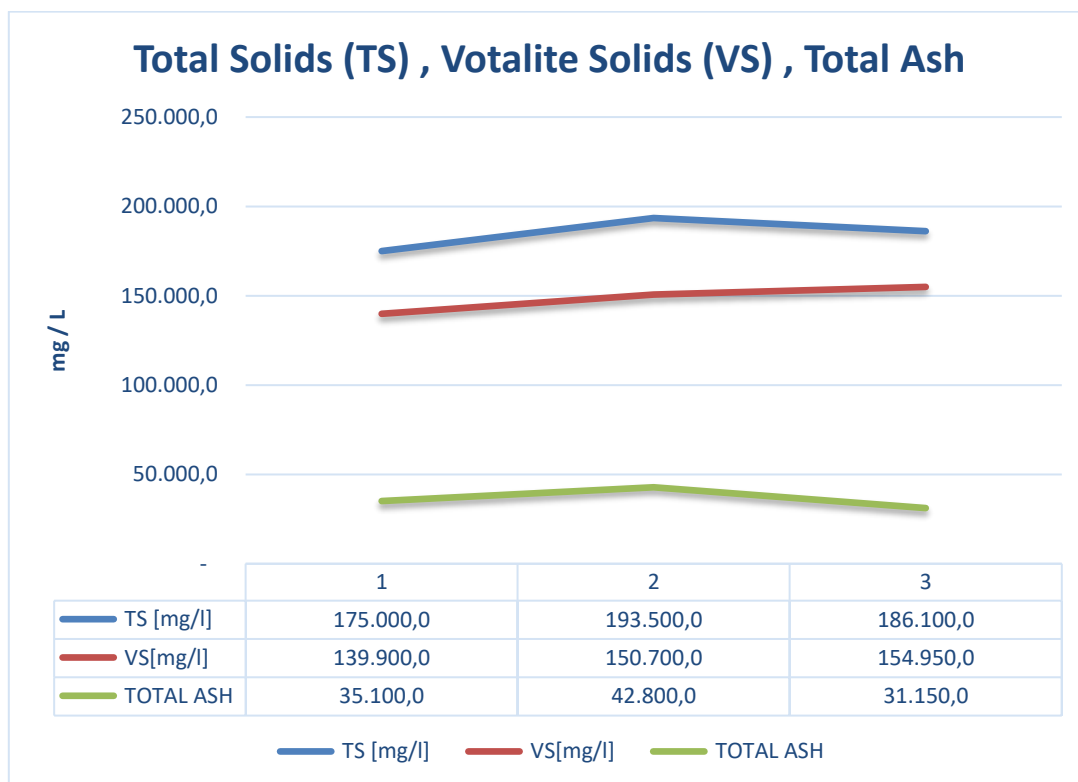
V_διήθ, (ml)	m(φίλτρου) (g)	m(103-105°C) [g]	m(550°C) [g]	TSS[mg/l]	VSS[mg/l]
3	0,0819	0,2655	0,1024	61.200,0	54.366,7
3	0,0879	0,3790	0,1294	97.033,3	83.200,0
3	0,0848	0,1043	0,0852	65.000,0	63.666,7

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι η ποσότητα των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και των πτητικών αιωρούμενων σωματιδίων είναι αρκετά μεγάλη. Η μεγάλη περιεκτικότητα αιωρούμενων πτητικών στερεών μπορεί να οδηγήσει σε κατάλληλες αναερόβιες συνθήκες. Το υγρό απόβλητο θα χαρακτηρίζεται από θολότητα και θα μειώνεται η διαπερατότητα του φωτός, και θα παρεμποδίζουν την μεταφορά οξυγόνου. Επιπλέον, θεωρείται ακατάλληλο για αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς τα αιωρούμενα στερεά αποτελούν παράγοντα μηχανικής διάβρωσης του ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού της βιομηχανικής μονάδας.

3.1.2 Αποτελέσματα μετρήσεων ολικών στερεών (TS) και ολικών πτητικών στερεών (VS)

Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά οι μετρήσεις των ολικών στερεών (TS) και ολικών πτητικών στερεών (VS) των 3 δειγμάτων του υγρού αποβλήτου που αναλύθηκε :

Πίνακας 15. Γραφική απεικόνιση VS , TS , Total Ash



Πίνακας 16. Πειραματικές μετρήσεις ολικών στερεών (TS) και πτητικών στερεών (VS)

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	V_δίηθ, (ml)	m(κάψα) (g)	m(103-105°C) [g]	m(550°C) [g]	TS [mg/l]	VS[mg/l]
APL1	10	43,3057	45,0557	43,6567	175.000,0	139.900,0
APL2	10	36,6623	38,5973	37,0903	193.500,0	150.700,0
APL3	20	44,8212	45,1934	44,8835	186.100,0	154.950,0

Όπως παρατηρείται και από τα παραπάνω αποτελέσματα, υπάρχει σχετικά μεγάλη ποσότητα ολικών στερεών και πτητικών στερεών στο υγρό δείγμα που αναλύθηκε.

3.2 Αποτελέσματα φωτομετρικών αναλύσεων

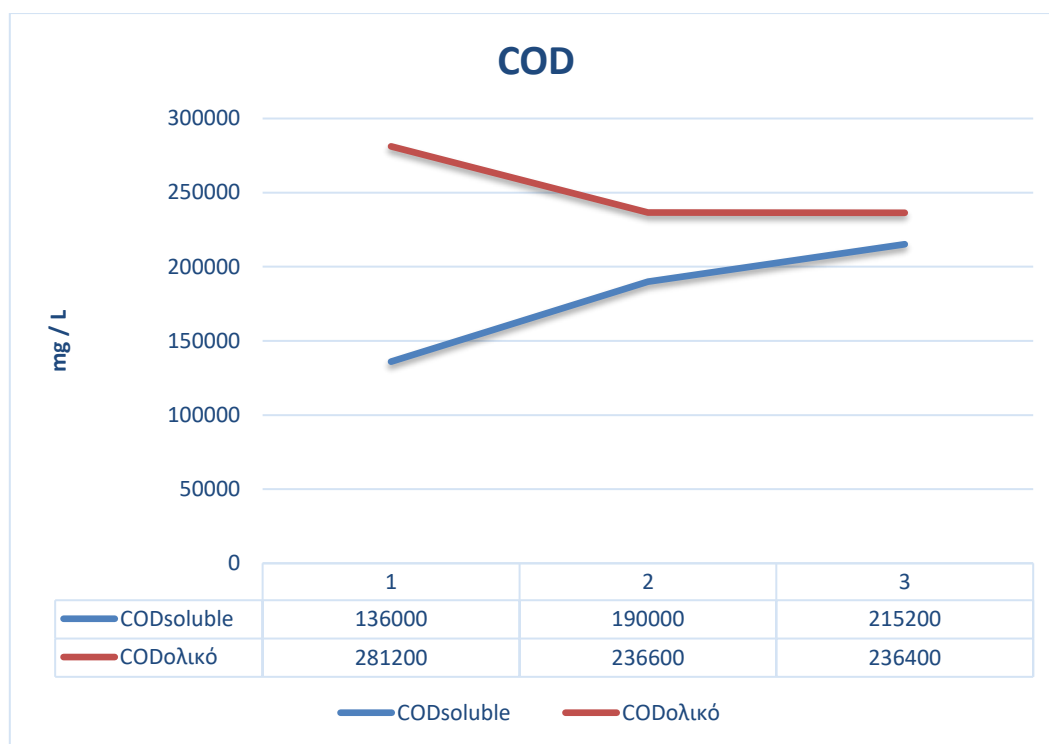
Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που έγιναν με την χρήση του φωτόμετρου NOVA 60 που βρίσκεται στην Εργαστηριακή Μονάδα του Τομέα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας :

Πίνακας 17. Πειραματικές μετρήσεις φωτομετρικών αναλύσεων

	APL1	APL2	APL3
pH	4,96	5,00	5,03
NH ₄ - N 0.010-3.00	114	351	178
NO ₂ - N 0.002-0.700	4	9	8
NO ₃ - N 0.10-25.0	800	970	820
CODsoluble	136000	190000	215200
CODολικό	281200	236600	236400
PO ₄ - P 0.05-5.00	980	1210	990
SO ₄ ²⁻ 5-250	4600	9000	6800

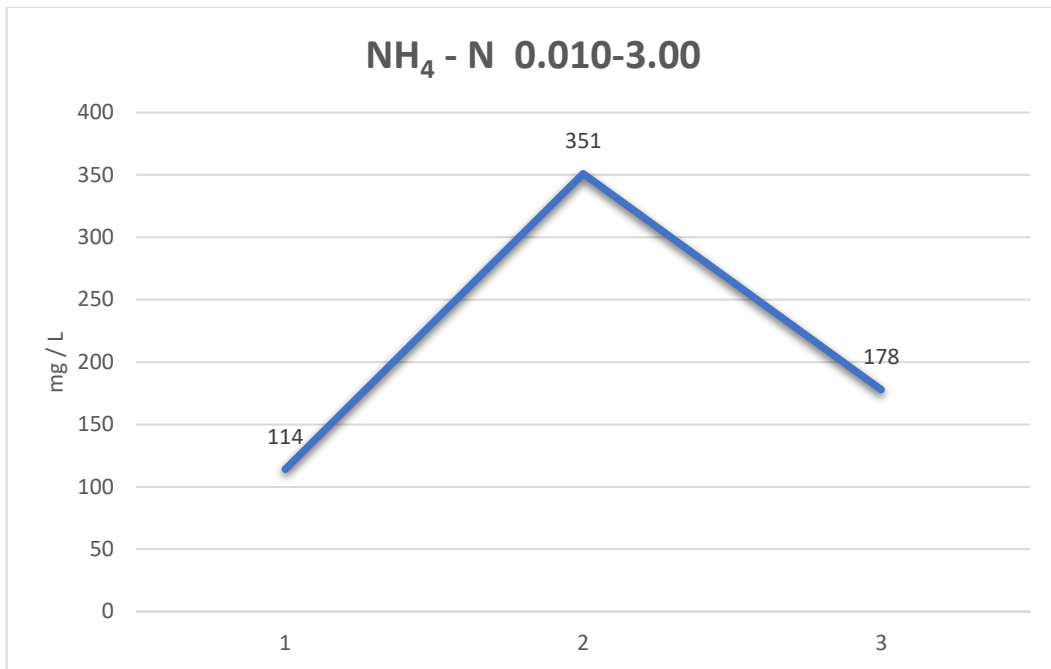
Παρακάτω παριστάνονται γραφικά τα αποτελέσματα του Χημικά Απαιτούμενου οξυγόνου (COD) , ολικού και διαλυτού που πραγματοποιήθηκαν με την διαδικασία της φωτομέτρησης, σύμφωνα με την μέθοδο που βασίζεται σε US Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., 1998, Method 5220 C.

Πίνακας 18.Γραφική απεικόνιση των μεταβολών των μετρήσεων COD



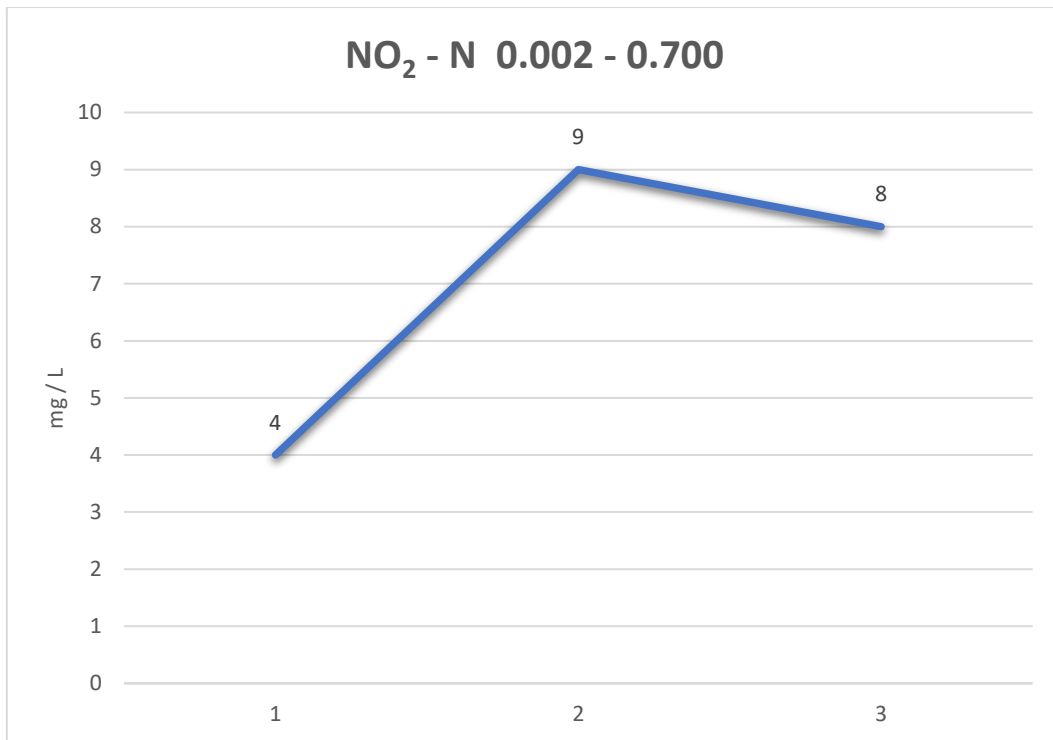
Παρατηρούμε ότι στο δεύτερο και στο τρίτο δείγμα υπάρχει μια μείωση του συνολικού χημικού απαιτούμενου οξυγόνου (COD) με μια παράλληλη αύξηση του διαλυτού COD. Αυτό το αποτέλεσμα θεωρείται αναμενόμενο καθώς υπάρχει συμπύκνωση των δειγμάτων από το πρώτο έως το τρίτο που αναλύθηκε.

Πίνακας 19. Αποτελέσματα μετρήσεων $\text{NH}_4\text{-N}$ 0.010-3.00

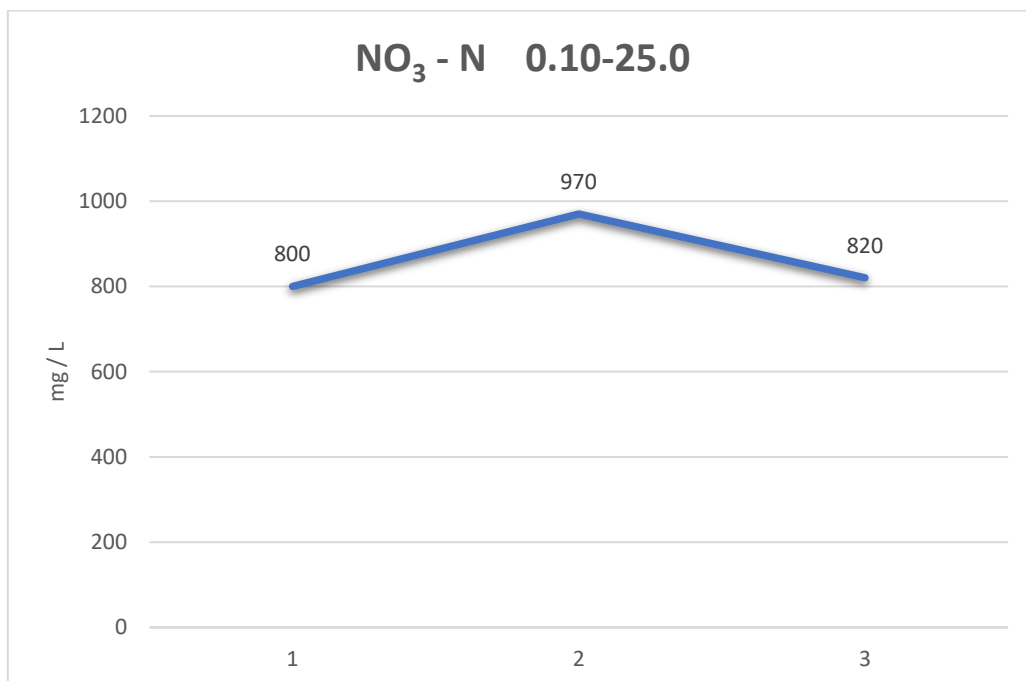


Σύμφωνα με τον Πίνακα 18, η μεταβολή των αμμωνιακού αζώτου ανά δείγμα δείχνει μια μεγάλη απόκλιση, το οποίο θεωρείται ότι οφείλεται στην συμπύκνωση των δειγμάτων με το πέρασμα του χρόνου σε θερμοκρασία ψυγείου (1-4°C). Η ποσότητα του είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με την μέση ποσότητα ενός τυπικού αστικού υγρού αποβλήτου (6-18 mg/L).

Πίνακας 20.Αποτελέσματα μετρήσεων NO₂-N 0.002-0.700

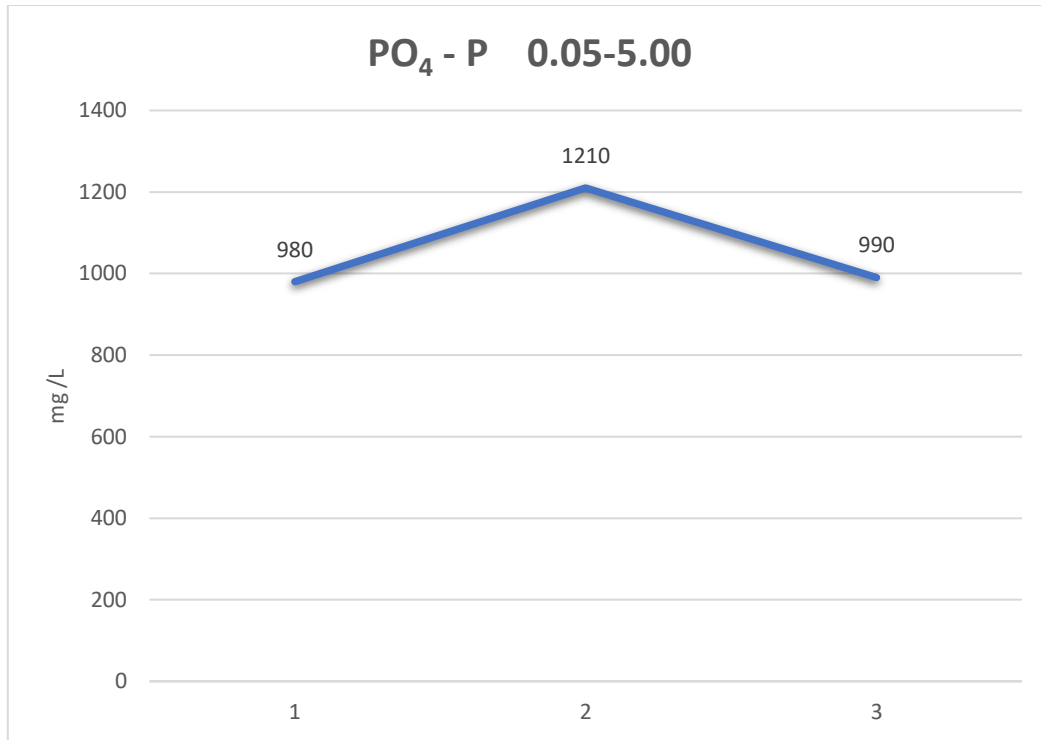


Πίνακας 21.Αποτελέσματα μετρήσεων NO₃-N

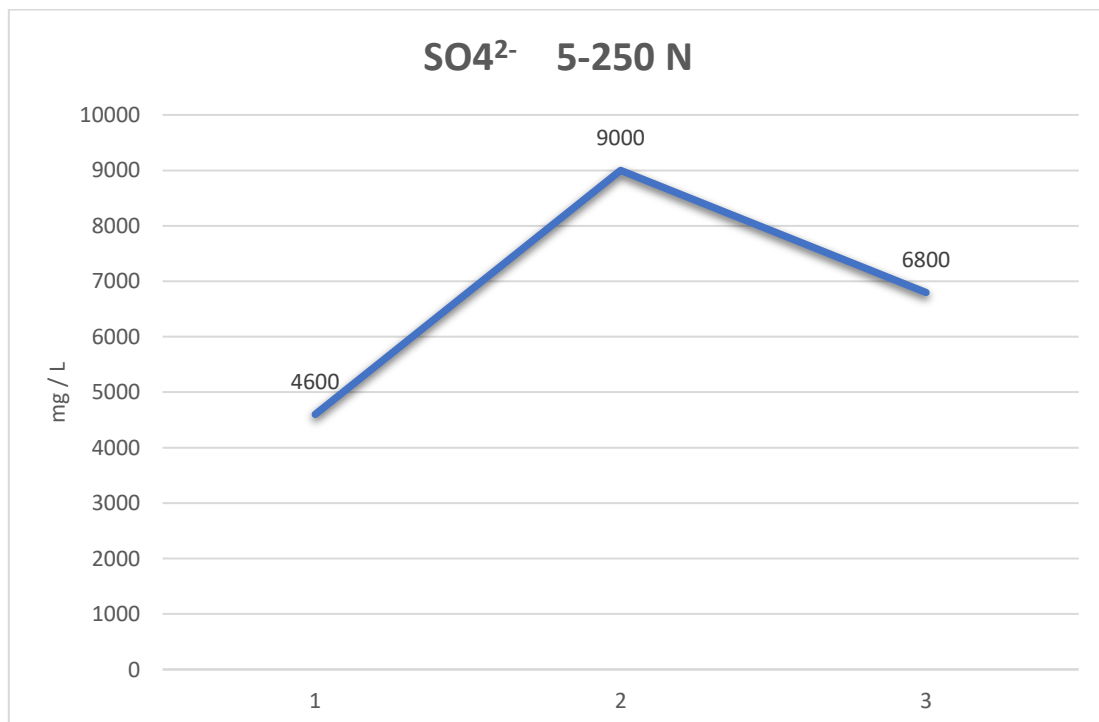


Τα νιτρώδη ιόντα $\text{NO}_2\text{-N}$ όπως αναμενόταν βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ υπερσχύουν τα νιτρικά ιόντα $\text{NO}_3\text{-N}$, τα οποία αποτελούν ουσιαστικά την πιο οξειδωμένη μορφή αζώτου στα υγρά απόβλητα. Επομένως, μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχει μια σταθεροποίηση ως προς τις απαιτήσεις σε οξυγόνο.

Πίνακας 22.Αποτελέσματα μετρήσεων $\text{PO}_4\text{-P}$



Πίνακας 23.Αποτελέσματα μετρήσεων SO_4^{2-}

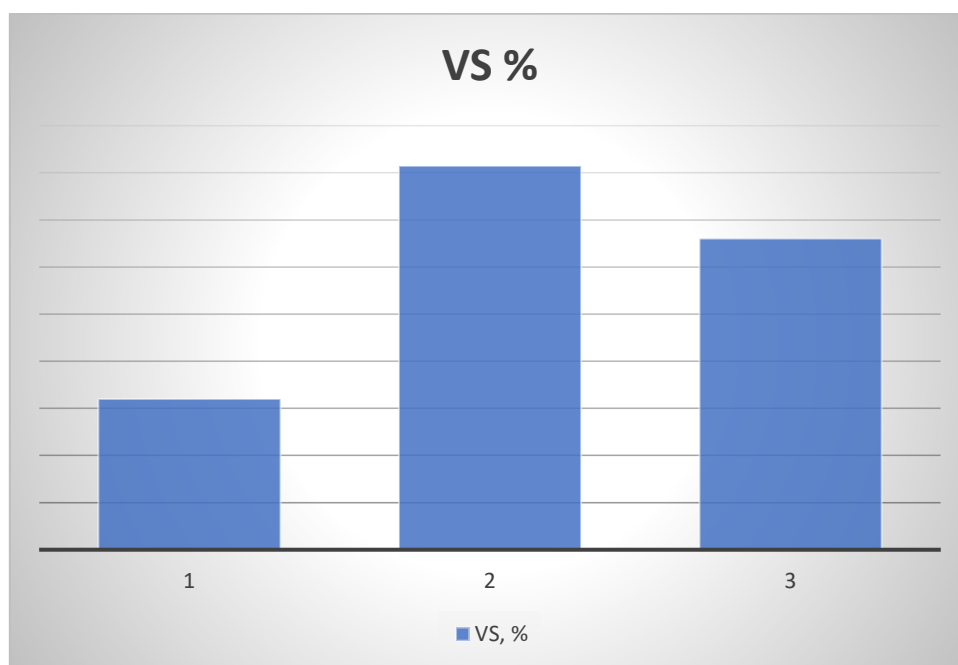


Όπως παρατηρούμε από τις πειραματικές μετρήσεις, σε όλες τις μετρήσεις των ιόντων παρατηρείται μια αύξηση των ποσοτήτων στο δεύτερο δείγμα(περισσότερο) και στο τρίτο δείγμα(λιγότερο).

3.3 Αποτελέσματα μετρήσεων πτητικών στερεών στο στερεό απόβλητο

Για το στερεό δείγμα αποβλήτου που προέκυψε μετά την φυγοκέντριση, μετρήθηκε το ποσοστό των πτητικών στερεών (VS%) που υπήρχαν :

Πίνακας 24. Ποσοστό στερεών στερεού αποβλήτου



Πίνακας 25. Πειραματικές μετρήσεις πτητικών στερεών στερεού αποβλήτου

Δείγμα, ml	m(κάψα) (g)	m(103-105°C) [g]	m(550°C) [g]	VS, %
180	36,0609	36,5959	36,1219	88,59813
160	18,0143	18,8353	18,0876	91,07186
125	16,4262	17,453	16,5258	90,29996

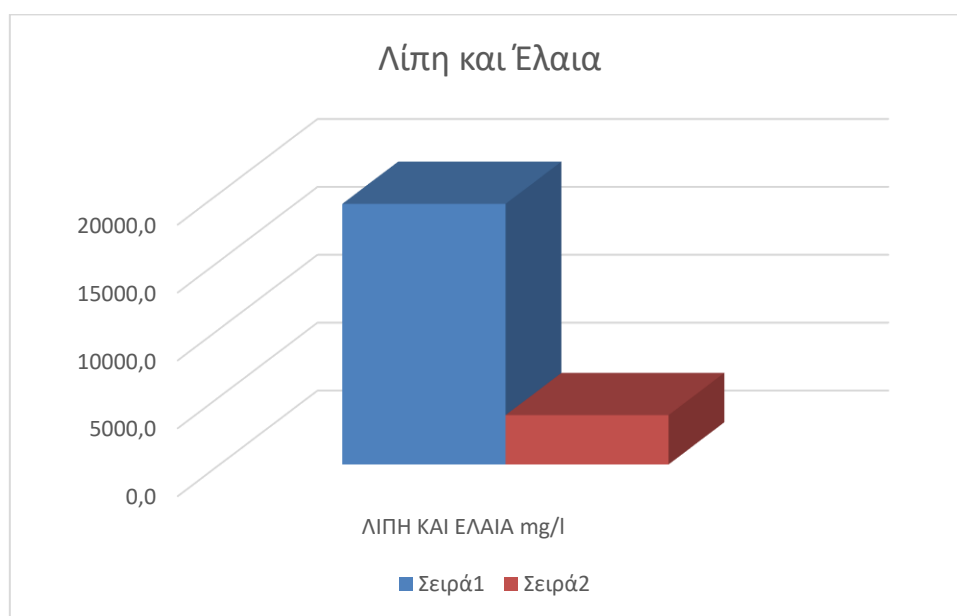
3.4 Αποτελέσματα μετρήσεων για λίπη και έλαια

Ο προσδιορισμός των λιπών και των ελαίων έγινε στα 2 πρώτα δείγματα, καθώς στο τρίτο δείγμα δεν υπήρχε απαραίτητη ποσότητα καθαρού εξάνιου. Παρακάτω παρατίθενται οι μετρήσεις κατά την διάρκεια του πειραματικού προσδιορισμού των ελαίων και των λιπών του υγρού αποβλήτου που αναλύθηκε :

Πίνακας 26. Πειραματικές μετρήσεις για λίπη και έλαια

V, ml	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	MAZA 1 (gr)	MAZA 2 (gr)	Λ+E mg/l
25	APL1	58,3318	58,8116	19192,0
30	APL2	58,3300	58,4390	3633,3

Πίνακας 27. Αποτελέσματα μετρήσεων λιπών και ελαίων των 2 δειγμάτων



Η μεγάλη διαφορά που προκύπτει οφείλεται στην συμπύκνωση που παρατηρήθηκε στα δείγματα που αναλύθηκαν αργότερο χρόνο και παρέμειναν στο θερμοκρασία ψυγείου. Ακόμα μπορεί να θεωρηθεί κάποιο πειραματικό σφάλμα κατά την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων.

3.5 Υπολογισμός του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD)

Παρακάτω παρατίθενται οι πειραματικές μετρήσεις του διαλυμένου οξυγόνου (DO) των 3 δειγμάτων του υγρού αποβλήτου με τις κατάλληλες αραιώσεις, των 2 τυφλών δειγμάτων

νερού αραιώσης και των 2 τυφλών δειγμάτων με την προσθήκη μικροοργανισμών (1,5 ml), καθώς και ο υπολογισμός του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου για κάθε αραιώση ξεχωριστά :

Πίνακας 28. Πίνακας πειραματικών μετρήσεων BOD

	Αραιώση	DO1 (mg/L)	DO5 (mg/L)	BOD5-1 (mg/L)	BOD5-2 (mg/L)
T1		8,35	6,81		
T2		8,61	6,9		
TM1		8,56	6,27	0,75	0,58
TM2		8,63	6,64	0,45	0,28
APL 1A	10000	8,46	1,68	52400	50700
APL 1B	30000	8,62	4,46	78600	73500
APL 1C	50000	8,62	5,48	80000	71500
APL 2A	10000	8,52	1,15	58300	56600
APL 2B	30000	8,54	3,93	92100	87000
APL 2C	50000	8,63	5,77	66000	57500
APL 3A	10000	8,45	2,1	48100	46400
APL 3B	30000	8,54	4,84	64800	59700
APL 3C	50000	8,56	5,48	77000	68500

Το BOD των δειγμάτων υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο :

$$BOD_5 = ((DO_{\text{αρχικό}} - DO_{\text{τελικό}})_{\text{δείγμα}} - (DO_{\text{Ταρχικό}} - DO_{\text{Ττελικό}})_{\text{τυφλό}}) \times \text{Αραιώση}$$

Για να επιτευχθούν οι παραπάνω αραιώσεις, για κάθε ένα από τα 3 δείγματα προς ανάλυση εισήχθησαν 6, 10 , 30 ml μαζί με το αραιωτικό διάλυμα και τους μικροοργανισμούς , αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχει μείωση του DO < 0,5 στο δείγμα του τυφλού. Αντίθετα, στο τυφλό δείγμα με μικροοργανισμούς η μείωση του DO δεν ήταν < 1,6 mg/L , όμως θεωρούμε ότι βρίσκεται εντός των επιτρεπτών ορίων :

Πίνακας 29. Διαφορές μεταξύ μετρήσεων DO στα τυφλά δείγματα

Δείγμα	Αραιώση	DO1 (mg/L)	DO5 (mg/L)	Difference
T1		8,35	6,81	1,54
T2		8,61	6,9	1,71
TM1	1	8,56	6,27	2,29
TM2	1	8,63	6,64	1,99

Επιπλέον, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 27, όλες οι μετρήσεις του διαλυμένου οξυγόνου DO₅ > 1 mg/l , οπότε η αραίωση είναι επαρκής , ενώ οι διαφορές ήταν των DO των μετρήσιμων δειγμάτων ήταν >2 mg/l :

Πίνακας 30. Διαφορές μετρήσεων DO σε αραιωμένα δείγματα

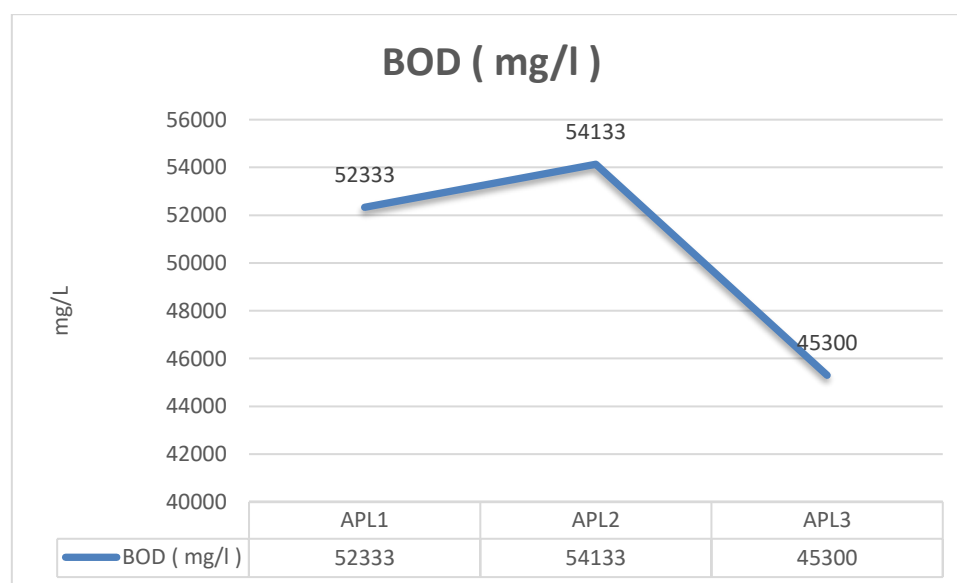
APL 1A	10000	8,46	1,68	6,78
APL 1B	30000	8,62	4,46	4,16
APL 1C	50000	8,62	5,48	3,14
APL 2A	10000	8,52	1,15	7,37
APL 2B	30000	8,54	3,93	4,61
APL 2C	50000	8,63	5,77	2,86
APL 3A	10000	8,45	2,1	6,35
APL 3B	30000	8,54	4,84	3,7
APL 3C	50000	8,56	5,48	3,08

Η συγκεντρώσεις του BOD₅ των 5 πρώτων ημερών κρίνεται αρκετά υψηλή, όπως προκύπτει από τον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 31. Υπολογισμός BOD δειγμάτων

Δείγμα	BOD (mg/l)
APL1	52333
APL2	54133
APL3	45300

Πίνακας 32. Γραφική απεικόνιση BOD



Στον Πίνακα 31 παρατίθεται γραφικά το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD₅), για τα 3 δείγματα που αναλύθηκαν.

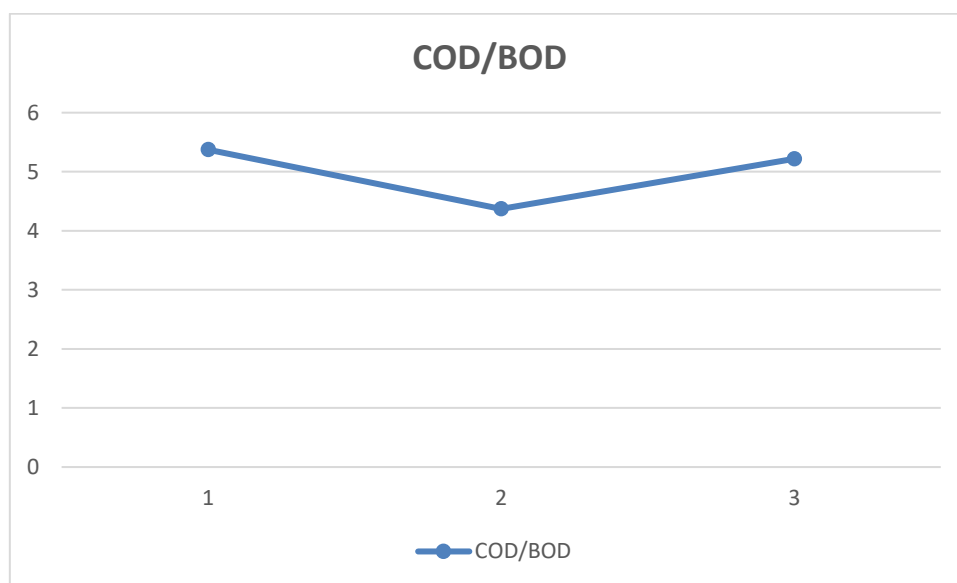
3.5.1 Συσχέτιση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) και Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD)

Όπως θα παρατηρηθεί από τα παρακάτω αποτελέσματα, ο λόγος του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) προς το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD) είναι αρκετά μεγάλος, περίπου 2 φορές διπλάσιος κατά μέσο όρο από τον εμπειρικό λόγο για αστικά απόβλητα (~ 2,5). Αυτό δείχνει ότι το απόβλητο δεν είναι αρκετά βιοαποδομήσιμο :

Πίνακας 33. Αποτελέσματα λόγου COD/BOD

COD(mg/l)	BOD(mg/l)	COD/BOD
281200	52333	5,37
236600	54133	4,37
236400	45300	5,21

Πίνακας 34. Γραφική απεικόνιση λόγου COD/BOD



3.6 Αποτελέσματα μετρήσεων TOC-V

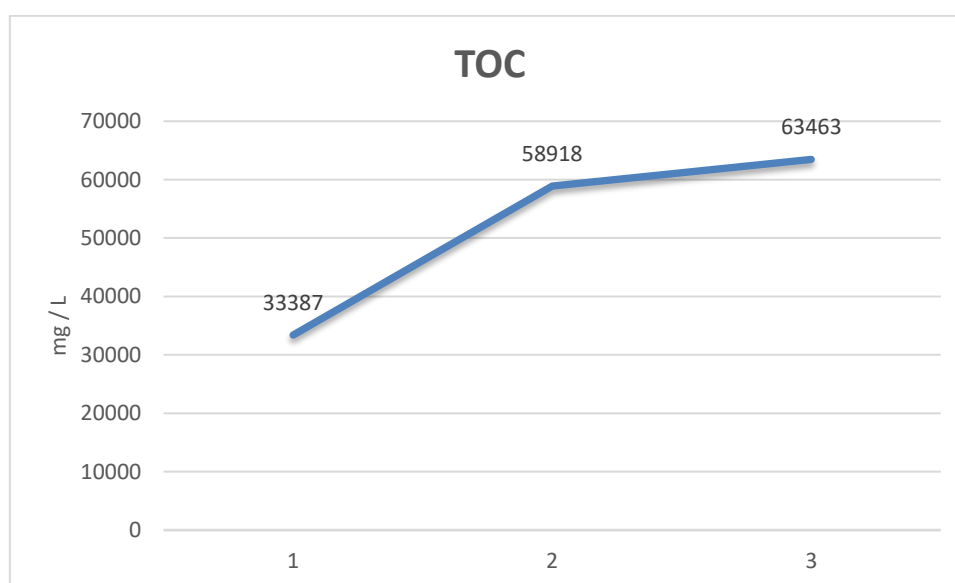
Με την χρήση του οργάνου TOC-V (Total Organic Carbon Analyzer) μετρήθηκε ο ολικός οργανικός άνθρακας , καθώς μέσω αυτού μπορεί να προσδιοριστεί μετέπειτα η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από την οξείδωση των ανθρακούχων ουσιών στο δείγμα. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων ολικού

άνθρακα (TC), ανόργανου άνθρακα (IC) και ολικού αζώτου (TN) καθώς και ο υπολογισμένος οργανικός άνθρακας (TOC).

Πίνακας 35. Αποτελέσματα μετρήσεων TOC-V

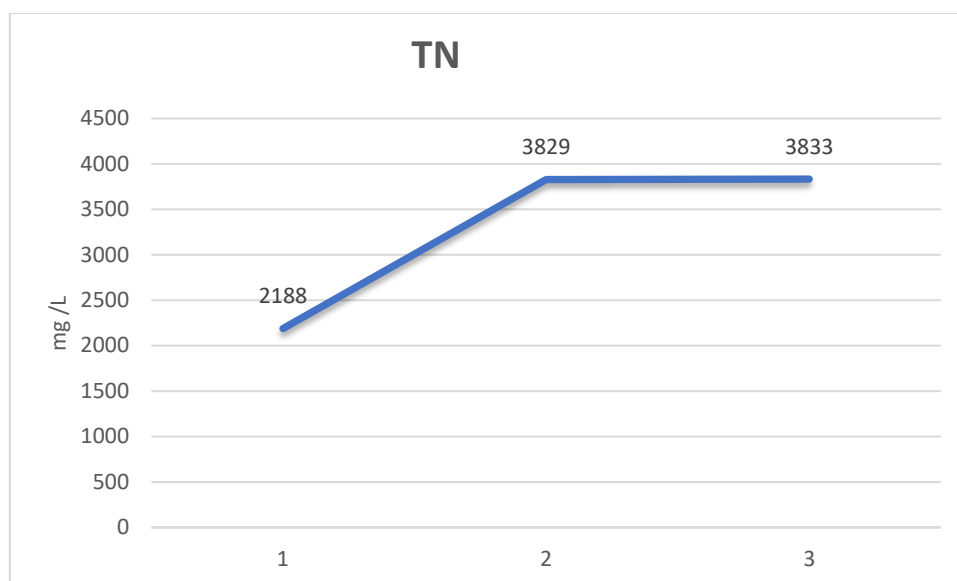
ΚΩΔΙΚΟΣ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ			
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	TC σε mg/l	IC σε mg/l	TOC σε mg/l	TN σε mg/l
APL1	33460,0	73	33387	2188
APL2	58990,0	71,8	58918	3829
APL3	63480,0	17	63463	3833

Πίνακας 36. Γραφική απεικόνιση αποτελεσμάτων TOC



Παρατηρήθηκαν μεγάλες αποκλίσεις ανάμεσα στα δείγματα ως προς την ποσότητα ολικού οργανικού άνθρακα, με μεγάλη αύξηση από το πρώτο έως το τρίτο δείγμα.

Πίνακας 37. Γραφική απεικόνιση αποτελεσμάτων ολικού αζώτου TN



Παρατηρείται ότι υπάρχει μεγάλη ποσότητα ολικού αζώτου (TN). Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η σχετικά υψηλή ποσότητα του αζώτου οδηγεί στην εύκολη βιολογική επεξεργασία αλλά δημιουργεί σαν θρεπτικό συστατικό ίσως το πρόβλημα του ευτροφισμού.

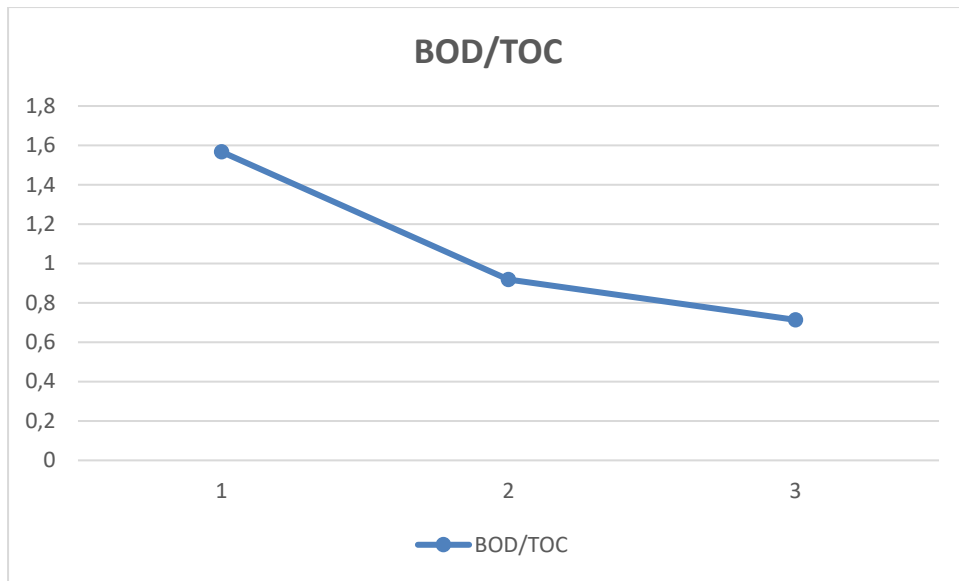
3.6.1.1 Συσχέτιση Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD) και Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

Ο λόγος BOD/TOC χρησιμοποιείται για να δείξει την συσχέτιση των δύο μεγεθών αυτών. Για τυπικά ανεπεξέργαστα απόβλητα ο λόγος κυμαίνεται από 1,2-2 mg/L , για πρωτοβάθμια επεξεργασία 0,8-1,2. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται ο υπολογισμένος λόγος BOD/TOC στα 3 δείγματα :

Πίνακας 38. Πειραματικά αποτελέσματα λόγου BOD/TOC

BOD(mg/l)	TOC(mg/l)	BOD/TOC
52333	33387	1,57
54133	58918	0,92
45300	63463	0,72

Πίνακας 39. Γραφική απεικόνιση λόγου BOD/TOC



4 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Παρατηρήθηκαν αρκετές διαφορές ανάμεσα στα αποτελέσματα των αναλύσεων κάθε δείγματος. Ο χρόνος που μεσολαβούσε ανάμεσα στην ανάλυση και τον χαρακτηρισμό του καθενός από τα τρία δείγματα του αποβλήτου ήταν περίπου μια εβδομάδα. Η ποσότητα του αποβλήτου που μπορούσε να συλλεχθεί για ανάλυση από τις φιάλες που ήταν τοποθετημένο, μειωνόταν κάθε φορά. Παρατηρήθηκε ότι αυτό οφειλόταν στην συμπύκνωση του αποβλήτου, καθώς όσο μεγαλύτερο ήταν το χρονικό διάστημα που παρέμενε σε θερμοκρασία ψύξης 1-4 °C , τόσο μεγαλύτερη ήταν η συμπύκνωση του αποβλήτου.
- Το μείγμα που παραλήφθηκε μετά από την διαδικασία της ζύμωσης περιείχε ποσότητα μυκήτων. Όσο καιρό βρισκόταν το δείγμα του μείγματος σε θερμοκρασία κατάψυξης, οι μύκητες ήταν αδρανείς. Μετά την προετοιμασία του μείγματος για την διαδικασία της απόσταξης, οι μύκητες αυτοί μπορεί να ενεργοποιήθηκαν ξανά και να αποτελούν μία από τις αιτίες για τις ανωμαλίες που παρατηρήθηκαν στα αποτελέσματα.
- Η αιθανόλη που συλλέχθηκε δεν χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές αναλύσεις καθώς η θεματολογία της παρούσης διπλωματικής εργασίας αφορούσε την ανάλυση των υγρών αποβλήτων. Παρ' όλα αυτά ο χρόνος και η ποσότητα του αποστάγματος που χρειάστηκε για να την ολική συλλογή της από το κάθε δείγμα, μπορεί να μας δώσει χρήσιμα συμπεράσματα για την ποσότητας της αιθανόλης που περιέχεται στο μίγμα μετά την ζύμωση, που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την βελτιστοποίηση της μονάδας και χρίζουν περαιτέρω ανάλυσης.
- Η μεταβολή των αποτελεσμάτων, όπως για παράδειγμα αυτά των φωτομετρικών αναλύσεων, μας δείχνει ότι το απόβλητο μπορεί να οδηγηθεί στην διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης για αξιοποίηση. Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια βιολογική διεργασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα μείωση του βιοαποδομήσιμου υλικού από μικροοργανισμούς, απουσία οξυγόνου. Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία μέθοδο ενεργειακής αξιοποίησης των οργανικών αποβλήτων. Μέσα από την αναερόβια χώνευση μπορεί να επιτευχθεί μείωση του εξερχόμενου όγκου, παραγωγή γεωβελτιωτικού υλικού, προστασία των φυσικών πόρων, παραγωγή ανανεώσιμου καυσίμου ή μείωση της έκλυσης μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.
- Ένας άλλος παράγοντας που μπορεί να έχει οδηγήσει στην συμπύκνωση του αποβλήτου αποτελεί η ποσότητα της πηκτίνης που μπορεί να έχει απελευθερωθεί. Η πηκτίνη, που αποτελεί έναν πηκτικό πολυσακχαρίτη , κατά τον πολυμερισμό της φουσκώνει και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται το ιξώδες του αποβλήτου, οδηγώντας στην συμπύκνωση του. Επομένως για περαιτέρω αξιολόγηση του υγρού αποβλήτου θα προτεινόταν ο προσδιορισμός πηκτίνης.
- Άλλοι 2 παράγοντες που χρίσουν περαιτέρω ανάλυσης για την πιο ολοκληρωμένη αξιολόγηση του αποβλήτου αποτελούν τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) και η λιγνίνη. Ο προσδιορισμός VFA είναι ιδιαίτερα απαραίτητος, ειδικά στην περίπτωση που πραγματοποιηθεί αναερόβια χώνευση, καθώς επηρεάζει την ευστάθεια της διεργασίας. Τα πτητικά λιπαρά οξέα VFA είναι ουσιαστικά ενδιάμεσες ενώσεις (οξικά, προπιονικά, βουτυρικά, γαλακτικά άλατα), που παράγονται κατά την

διεργασία της ακετογένεσης, με μια αλυσίδα άνθρακα από έξι ή λιγότερα άτομα. Η λιγνίνη αποτελεί πολυμερές τεράστιου βαθμού πολυμερισμού, ανθεκτικό χημικά και θερμικά και υδρόφοβο.

- Επειδή ο λόγος COD/BOD > 2,5 , περιέχονται τοξικά στοιχεία ,οπότε προτείνεται η χημική οξείδωση αρχικά για την αποτοξικοποίηση του υγρού αποβλήτου(φωτοκαταλυτική οξείδωση, ηλεκτρολυτική οξείδωση, οξείδωση με αντιδράσεις fenton, οξείδωση με υπερήχους, οξείδωση με UV σε συνδυασμό με H₂O₂ ή O₃) και μετέπειτα βιολογική οξείδωση κατά προτίμηση αναερόβια.

5 Βιβλιογραφία

Demirbas, A. (2011). Waste management, waste resource facilities and waste conversion processes. *Energy Conversion and Management*, 52(2), 1280-1287.

Aden A, Ruth M, Ibsen K, Jechura J, Neeves K, Sheehan J, Wallace B, Montague L, Slayton A, Lukas J (2002) Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover. NREL, Golden, Colorado. In: Proceedings of NREL technical report, pp 510–532

Aristidou A, Penttila M (2000) Metabolic engineering applications to renewable resource utilization. *Curr Opin Biotechnol* 11:187–198

Ballesteros I, Oliva JM, Negro MJ, Manzanares P, Ballesteros M (2002) Ethanol production from olive oil extraction residue pretreated with hot water. *Appl Biochem Biotechnol* 98:717–732

Van den Hove, S. (2000). Participatory approaches to environmental policy-making: the European Commission Climate Policy Process as a case study. *Ecological Economics*, 33(3), 457-472.

Bracey D (1998) Determination of the intracellular pH (pHi) of growing cells of *Saccharomyces cerevisiae* the effect of reduced-expression of the membrane H⁺-ATPase. *J Microbiol Methods* 31:113–124

Brown RC (2003) *Proceedings of Biorenewable resources*, 1st edn. Iowa State Press, Ames, Iowa

Van den Hove, Sybille. "Participatory approaches to environmental policy-making: the European Commission Climate Policy Process as a case study." *Ecological Economics* 33.3 (2000): 457-472.

Μαρίνα Ν. Δεσποτίδου Δεσποτίδου Χημικός, Μ.Sc. Υποψήφιος Υποψήφιος Διδάκτορας Διδάκτορας Ε.Μ.Π. ΚΕΡΕΦΥΤ ΚΕΡΕΦΥΤ - ΕΥΔΑΠ , "ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ"

Zheng Yongxi and Tong Aijun (Department of chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084);Photometric Analysis[J];Analytical Laboratory;1993-03

Hudson, Naomi, et al. "Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the biochemical oxygen demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England." *Science of the total environment* 391.1 (2008): 149-158.

Chang, In Seop, et al. "Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor." *Biosensors and Bioelectronics* 19.6 (2004): 607-613.

Dogan, Emrah, et al. "Application of artificial neural networks to estimate wastewater treatment plant inlet biochemical oxygen demand." *Environmental Progress & Sustainable Energy* 27.4 (2008): 439-446.

Jouanneau, S., et al. "Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review." *Water research* 49 (2014): 62-82. APA

Ai, Shiyun, et al. "Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ system." *Analytica chimica acta* 509.2 (2004): 237-241.

Kang, Y. W., Cho, M. J., & Hwang, K. Y. (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water research*, 33(5), 1247-1251.

Jirka, Andrea M., and Mark J. Carter. "Micro semiautomated analysis of surface and waste waters for chemical oxygen demand." *Analytical chemistry* 47.8 (1975): 1397-1402.

Δημοσθένης Σαρηγιάννης, Αναπλ. Καθηγητής Department of Chemical Engineer in School of Engineering Aristotle University of Thessaloniki, " Διαχείριση υγρών αποβλήτων-Αναερόβια χώνευση " *Environmental engineering laboratory*

Jorgensen, E. S., and Johnsen, I. (1989) *Principles of Environmental Science and Technology*. Elsevier, Amsterdam

Noyes, R. (1991) *Handbook of Pollution Control Processes*, Noyes Publications, New Jersey

APHA (American Public Health Association) – AWWA (American Water Works Association) – WEF (Water Environment Federation), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, 1998

Μ. Μήτρακας, «Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού», ISBN 960-8050-46-4, Εκδόσεις Τζιόλα, 2001

«Τεχνολογία επεξεργασίας και διάθεσης υλός» Συλλογή εντύπων κατά τις παραδόσεις Τεχνικής Περιβάλλοντος του ΣΤ' εξαμήνου Δερμίσση - Λεπτίδου Ν., Θεσσαλονίκη, 1996