



## ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία

«ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ-ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΩΝ  
ΚΑΦΕ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΤΟΝ  
ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΝΕΡΟΥ»

ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗ ΜΑΡΙΝΑ

Επιβλέπων καθηγητής: ΓΙΑΝΝΑΚΑΣ ΆΡΗΣ

ΑΘΗΝΑ ΜΑΙΟΣ 2022

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του φοιτητή («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.



## «ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ-ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΚΑΦΕ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΝΕΡΟΥ»

ΜΑΡΙΝΑ ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗ

Επιτροπή Επίβλεψης Πτυχιακής / Διπλωματικής Εργασίας

|  |   |
|--|---|
| Επιβλέπων Καθηγητής:<br>Γιαννακάς Άρης<br>«Επίκουρος καθηγητής- Σχολή<br>Γεωπονικών Επιστημών Πανεπιστημίου<br>Πατρών» | Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:<br>Ακράτος Χρήστος<br>«Αναπληρωτής καθηγητής -Τμήμα<br>Πολιτικών Μηχανικών Δημοκρίτειο<br>Πανεπιστήμιο Θράκης» |
|--|---|

---

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εν λόγω διπλωματική εργασία πραγματεύεται τον ορισμό της κυκλικής οικονομίας και αξιολόγηση των υπολειμμάτων καφέ ως προσροφητικό, με σκοπό την δημιουργία φίλτρου νερού δια της θερμοχημική. Παρουσιάζεται η διαδικασία της προσρόφησης. Κατά τη διάρκεια του πειράματος το προσροφητικό αυτό σε διαφορετικές αναλογίες προσροφούν τη χρωστική κυανό του μεθυλενίου και τα αποτελέσματα δείχνουν πως η προσρόφηση φτάνει μέχρι και 98% σε κάποια δείγματα. Στη συνέχεια, από τα δεδομένα αυτά υπολογίζονται τα κινητικά μοντέλα τα οποία παρουσιάζουν την διαδικασία της προσρόφησης με μαθηματικό τρόπο. Από τα μοντέλα αυτά εξάγονται συμπεράσματα όπως για τον τύπο της προσρόφησης που ακολουθείται. Τέλος, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα διαπιστώνεται πιο από τα δείγματα που αναλύθηκαν είχε την καλύτερη απόδοση. Παράλληλα, στην εργασία αυτή διεξάγεται βελτιστοποίηση της μεθόδου της πυρόλυσης των υπολειμμάτων καφέ μέσω του προσομοιωτή Aspen plus. Μέσω της ταχείας πυρόλυσης υπολειμμάτων καφέ, μελετήθηκαν οι αποδόσεις των προϊόντων πυρόλυσης και προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες. Τα εν λόγω προκαταρκτικά δεδομένα μπορούν να αποτελέσουν πρόδρομο για την εισαγωγή στρατηγικών βιώσιμης διαχείρισης των απορριμμάτων τροφίμων, με την πυρόλυση να αποτελεί την κύρια μέθοδο.

## ABSTRACT

This dissertation deals with the circular economy and the evaluation of coffee residues as an adsorbent, in order to create a water filter through thermochemistry. The adsorption process is presented. During the experiment this adsorbent in different proportions absorbs the methylene blue dye and the results show that the adsorption reaches up to 98% in some samples. Then, from these data, the kinetic models are calculated which present the process of adsorption in a mathematical way. Conclusions are drawn from these models as to the type of adsorption followed. Finally, comparing the results it is found that most of the samples analyzed had the best performance. At the same time, in this work, an optimization of the method of cracking of coffee residues is carried out through the Aspen plus simulator. Through the rapid cracking of coffee grounds, the yields of the cracking products were studied and the optimal conditions were determined. These preliminary data can be a precursor to the introduction of sustainable food waste management strategies, with cracking being the main method.

## ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ/ KEY WORDS

Υπολείμματα καφέ, Πυρόλυση, Κυκλική οικονομία / Circular economy, Spent coffee grounds, Pyrolysis

ΑΘΗΝΑ ΜΑΙΟΣ 2022

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|  |    |
|--|----|
| 1. ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ .....   | 7  |
| 1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ .....   | 7  |
| 1.2. ΘΕΜΕΛΕΙΩΔΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ .....   | 9  |
| 1.3. ΆΞΟΝΕΣ ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ ..  | 11 |
| 1.4. ΕΜΠΟΔΙΑ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ .....   | 12 |
| 1.5. ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ .....   | 15 |
| 1.6. ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΣΤΗΝ ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ .....  | 17 |
| 2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΟΥ .....  | 18 |
| 2.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΝΕΡΟΥ - ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ .....  | 19 |
| 2.1.1. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ .....  | 22 |
| 2.1.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΟΥ ΜΕ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ .....   | 26 |
| 2.2. ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΤΟΥ ΣΗΜΕΡΑ - ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ<br>ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ .....                               | 27 |
| 2.2.1. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ<br>27   |    |
| 3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΚΑΦΕ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ<br>ΤΟΥ ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΟΥ ..... | 35 |
| 3.1. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΚΑΦΕ – ΧΡΗΣΕΙΣ & ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ .....   | 35 |
| 4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ .....  | 39 |
| 5. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ .....   | 41 |
| 5.1. ΥΛΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ .....   | 42 |
| 5.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΚΑΦΕ .....  | 42 |
| 5.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ .....   | 42 |
| 5.3.1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ .....   | 42 |
| 5.4. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ .....   | 44 |
| 5.5. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ .....   | 44 |

|      |  |                                     |
|------|--|-------------------------------------|
| 5.6. | ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....   | 45                                  |
| 5.7. | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ..... | 48                                  |
| 6.   | ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....                          | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Εικόνα 1: | Κυκλική οικονομία - Το οικονομικό μοντέλο του αύριο( <a href="https://www.water-waste.com/mwdsoft/content/stranice/el/19035/img/kuklikh-oikonomia4.png">https://www.water-waste.com/mwdsoft/content/stranice/el/19035/img/kuklikh-oikonomia4.png</a> (Προσπελάστηκε στις 22/11/2020)) ..... | 8  |
| Εικόνα 2: | Διάγραμμα ροής διεργασίας πυρόλυσης (Κατσανεβάκης, Μαλαμάκης, Περκουλίδης, & Τσατσαρέλης, 2010).....  | 31 |
| Εικόνα 3: | Μονάδα πυρόλυσης.....   | 32 |
| Εικόνα 4: | Διάγραμμα ροής της διεργασίας της αεριοποίησης (Κατσανεβάκης, Μαλαμάκης, Περκουλίδης, & Τσατσαρέλης, 2010) .....  | 34 |
| Εικόνα 5: | Εφαρμογές προϊόντων αξιοποίησης καφέ .....  | 36 |
| Εικόνα 6: | Μετατροπή υπολειμμάτων εξαντλημένου καφέ σε εναλλακτικά καύσιμα και ενέργεια (Sharma, etal., 2015) .....  | 37 |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

|          |   |    |
|----------|---|----|
| Σχήμα 1: | Διάγραμμα καμπύλης βαθμονόμησης.....  | 48 |
| Σχήμα 2: | Κινητική προσρόφησης MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml AC 10mg. ....                                 | 50 |
| Σχήμα 3: | Κινητική προσρόφησης MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml AC 20mg. ....                                 | 50 |
| Σχήμα 4: | Μοντελοποίηση ψευδοπρώτης τάξης για MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml με AC 10mg.....                | 51 |
| Σχήμα 5: | Μοντελοποίηση ψευδοπρώτης τάξης για MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml με AC 20mg.....                | 52 |
| Σχήμα 6: | Μοντελοποίηση ψευδεύτερης τάξης για MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml με AC 10mg.....                | 53 |
| Σχήμα 7: | Μοντελοποίηση ψευδεύτερης τάξης για MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml με AC 20mg.....                | 53 |
| Σχήμα 8: | Μοντελοποίηση ενδοσωματιδιακής διάχυσης τάξης για MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml με AC 10mg. .... | 54 |
| Σχήμα 9: | Μοντελοποίηση ενδοσωματιδιακής διάχυσης τάξης για MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml με AC 20mg ..... | 54 |

---

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

|  |    |
|--|----|
| Πίνακας 1: Μέθοδοι απομάκρυνσης ρύπων από τα υδατικά διαλύματα .....   | 19 |
| Πίνακας 2: Φυσικές Ιδιότητες Προσροφητικών Μέσων (EPA, 1971). .....  | 25 |
| Πίνακας 3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μεθόδου πυρόλυσης σε σχέση με την καύση (Μουστάκας, 2011) .....           | 30 |
| Πίνακας 4: Κύριες λειτουργικές παράμετροι τύπων πυρόλυσης(Demirbas, 2002) .....                                      | 32 |
| Πίνακας 5: Ισοθερμικά μοντέλα .....  | 46 |
| Πίνακας 6: Τιμές συγκέντρωσης-απορρόφησης πρότυπων διαλυμάτων MB .....   | 48 |
| Πίνακας 7: Αποτελέσματα κινητικής προσρόφησης για 10mg AC, 20ppm MB αρχική συγκέντρωση και 100ml συνολικό όγκο ..... | 49 |
| Πίνακας 8: Αποτελέσματα κινητικής προσρόφησης για 20mg AC, 20ppm MB αρχική συγκέντρωση και 100ml συνολικό όγκο ..... | 49 |
| Πίνακας 9: Τιμές $R^2$ για όλες τις περιπτώσεις μοντελοποίησης των αποτελεσμάτων προσρόφησης .....                   | 55 |
| Πίνακας 10: Συγκριτικά αποτελέσματα προσρόφησης από διάφορα προσροφητικά μέσα .....                                  | 56 |

# 1. ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

## 1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ

Η κυκλική οικονομία αποτελεί μια βιώσιμη πρόταση αλλαγής από το κλασσικό οικονομικό μοντέλο σε ένα νέο στο οποίο δημιουργούνται ευκαιρίες και αξιοποιούνται τα ήδη υπάρχοντα υλικά τα οποία σε διαφορετικές συνθήκες θα πήγαιναν για καταστροφή. (Narayan, Tidström, 2020).

Αρα λοιπόν η κυκλική οικονομία δίνει τον ορισμό της επαναχρησιμοποίησης των απορριμμάτων και τη διεύρυνση του κύκλου ζωής των προϊόντων αυτών. Στην ουσία δηλαδή μέσω της κυκλικής οικονομίας αυξάνεται ο χρόνος ζωής κάθε προϊόντος αφού επαναχρησιμοποιείται. Η κυκλική οικονομία αποτελεί ένα νέο οικονομικό καινοτόμο μοντέλο στο οποίο τα καταναλωτικά προϊόντα δημιουργούνται με την επαναχρησιμοποίηση υλικών που ήδη είχαν χρησιμοποιηθεί για τον ίδιο ή για διαφορετικό σκοπό. Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται η χρήση των φυσικών πόρων. Αυτό σημαίνει ότι δημιουργούνται πολλαπλά οφέλη τόσο στην οικονομία όσο και στο περιβάλλον. (Γαλυφά, Μπατσή, 2019)

Το κλασσικό μοντέλο της οικονομίας είναι το παρακάτω: παραγωγή, κατανάλωση, απόρριψη. Στο μοντέλο της κυκλικής οικονομίας όμως δεν μένει ως απόρριμμα αλλά οποιοδήποτε υλικό περισσέψει επαναχρησιμοποιείται, εισάγεται δηλαδή ξανά στον κύκλο της οικονομίας παρατείνοντας τον κύκλο της ζωής του. (deSousaJabbour, etal. 2019). Παρακάτω δίνονται οι διάφοροι ορισμοί της κυκλικής οικονομίας. Σύμφωνα με Follings, ChenHung&Ma η έννοια της κυκλικής οικονομίας αναφέρεται σε προϊόντα και υπηρεσίες, τα οποία βρίσκονται σε μια συνεχή ροή σε κλειστούς κύκλους. Η κυκλική οικονομία παρουσιάζει ορισμένα χαρακτηριστικά, μερικά από τα οποία είναι: σχεδιασμός προϊόντων εκ νέου, διατήρηση της αξίας που παρουσιάζουν, μακρά διάρκεια ζωής, επέκταση του κύκλου ζωής των προϊόντων αυτών, επαναχρησιμοποίηση τους, ανακύκλωση και ανακατασκευή με ήδη υπάρχοντα υλικά. (Follings, 2020; Chenetal. 2016) Ο πιο γνωστός ορισμός έχει διαμορφωθεί από το Ίδρυμα EllenMacArthurFoundation (2013), προσδιορίζοντας την κυκλική οικονομία «ως μια οικονομία που προωθεί μια συστημική αλλαγή και δημιουργεί συνεχείς κύκλους υλικών: οι πόροι είναι μόνο προσωρινά μέρος ενός προϊόντος και στο τέλος της ζωής ή το τέλος της χρήσης του προϊόντος, οι πόροι θα είναι διαθέσιμοι και πάλι για την εκ νέου χρήση σε νέα προϊόντα».

Οι αρχές της κυκλικής οικονομίας, όπως προτάθηκαν από το Ίδρυμα Ellen MacArthur Foundation (2013), περιλαμβάνουν ότι η κυκλική οικονομία είναι ένα παγκόσμιο οικονομικό μοντέλο που αποσυνδέει την οικονομική μεγέθυνση και ανάπτυξη από την κατανάλωση πεπερασμένων πόρων. Διακρίνει και ξεχωρίζει τα υλικά τεχνικής και βιολογικής προέλευσης, επιδιώκοντας να διατηρούνται στην υψηλότερη δυνατή αξία καθ' όλη την διάρκεια ζωής τους. Δίνει έμφαση στον αποδοτικό σχεδιασμό των διεργασιών και στην αποδοτική χρήση πόρων, ώστε να βελτιστοποιούνται οι ροές και να επιτυγχάνεται η διατήρηση των φυσικών και τεχνικών

αποθεματικών πόρων. Παρέχει νέες δυνατότητες για καινοτόμες λύσεις σε πεδία όπως ο σχεδιασμός προϊόντων, υπηρεσιών και επιχειρηματικών μοντέλων, τη παραγωγή τροφίμων, τις καλλιέργειες κλπ. Τέλος, δημιουργεί ένα πλαίσιο και δομεί τις βάσεις για ένα ανθεκτικό σύστημα ικανό να λειτουργήσει στο διηνεκές. Στην κυκλική οικονομία ο επανασχεδιασμός των προϊόντων αυξάνει την αξία των χρησιμοποιημένων πόρων με στόχο την αποσύνδεση της οικονομικής μεγέθυνσης από τη χρήση των πόρων.

Αποτέλεσμα αυτού, η δημιουργία ευκαιριών που έχουν ως στόχο την επέκταση του κύκλου ζωής του προϊόντος (Μαυρουδής, 2018). Η κυκλική οικονομία περιγράφεται σύντομα ως προσέγγιση «4R»: μείωση (reduction), επαναχρησιμοποίηση (reuse), ανακύκλωση (recycle) και ανάκτηση (recover). Μέσα από τη συγκεκριμένη πορεία ελαχιστοποιείται η ποσότητα των αποβλήτων και η διαχείριση αυτών γίνεται πιο αποτελεσματικά. Αποτέλεσμα αυτού, η επίλυση πολλαπλών περιβαλλοντικών προβλημάτων με ταυτόχρονη διατήρηση των πόρων. Ωστόσο, δημιουργούνται και προβλήματα κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία, όπως είναι η χρηματοδότηση, η συμπεριφορά των καταναλωτών, τα επιχειρηματικά μοντέλα, η κυβέρνηση κλπ. (Aguilar-Hernandezetal., 2020).



*Εικόνα 1: Κυκλική οικονομία- Το οικονομικό μοντέλο του αύριο(<https://www.water-waste.com/mwdsoft/content/stranice/el/19035/img/kuklikh-oikonomia4.png> (Προσπελάστηκε στις 22/11/2020))*



## 1.2. ΘΕΜΕΛΕΙΩΔΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ

Πολλοί ερευνητές θεωρούν ότι το κυκλικό οικονομικό σύστημα εισήχθη κυρίως από τους περιβαλλοντικούς οικονομολόγους Pearce και Turner, οι οποίοι έχτισαν το θεωρητικό τους πλαίσιο βασιζόμενοι σε προηγούμενες μελέτες του οικονομολόγου Kenneth Boulding (Hanetal.2020; Wautelet, 2018).

Ωστόσο, οι τελευταίοι δεν είναι αυτοί που θεωρούνται ιδρυτές της έννοιας. Εκτεταμένη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας των δύο τελευταίων δεκαετιών έδειξε ότι η κυκλική οικονομία προέρχεται κυρίως από την οικολογική, περιβαλλοντική και βιομηχανική οικολογία (Murray, etal., 2017).

Σύμφωνα με το ίδρυμα Ellen MacArthur Foundation, υπάρχουν πρόσφατες θεωρίες που συμβάλλουν στη βελτίωση και στην ανάπτυξη της κυκλικής οικονομίας. Οι θεωρίες αυτές αναπτύσσονται επιγραμματικά παρακάτω (Ellen MacArthur Foundation, 2013).

**Βιομηχανική Οικολογία:** Η έννοια της κυκλικής οικονομίας έχει τις ρίζες της στη βιομηχανική οικολογία (Murray, etal., 2017), δηλαδή είναι μια μελέτη ροής της ενέργειας και των υλικών στο βιομηχανικό σύστημα. Η μέθοδος αυτή εστιάζει στη σύνδεση μεταξύ λειτουργίας και οικοσυστήματος, δημιουργώντας ένα κλειστό κύκλωμα στην παραγωγική διαδικασία. Η βιομηχανική οικολογία έχει συστημική αντίληψη στο σχεδιασμό και στη παραγωγική διαδικασία των προϊόντων με βάση τις οικολογικές απαιτήσεις (Μαυρουδής, 2018).

**CradletoCradle:** Η έννοια “cradletocradle” δημιουργήθηκε από τον αρχιτέκτονα William McDonough και τον χημικό Michael Braungart. Η μέθοδος που χρησιμοποίησαν, επικεντρώθηκε σε ένα νέο τρόπο σχεδιασμού των προϊόντων, ώστε να υπερβεί την έννοια της οικολογικής αποδοτικότητας και να ελαχιστοποιήσει το αρνητικό αντίκτυπο των επιχειρήσεων. Κύριος στόχος της μεθόδου είναι να μην ελαχιστοποιηθεί η ροή υλικών, αλλά να δημιουργούνται κυκλικοί μεταβολισμοί που επιτρέπουν στα υλικά να διατηρούν την ιδιότητά τους και να συσσωρεύουν ευφύια με την πάροδο του χρόνου (Blomsma, 2018).

**Αποδοτική Οικονομία:** (Performanceeconomy): Ο Έλληνας αρχιτέκτονας και βιομηχανικός αναλυτής WalterStahel, ανέπτυξε ένα μοντέλο κλειστού κυκλώματος “closeloop” που στοχεύει στην επανένταξη των αποβλήτων κατά τη παραγωγική διαδικασία και στο κλείσιμο ανοιχτών γραμμικών ροών. Μια οικονομία κλειστού βρόχου χρησιμοποιείται συχνά ως συνώνυμο μιας οικονομίας απόδοσης. Ο Stahel αναφέρεται στην κυκλική οικονομία χρησιμοποιώντας τον όρο «οικονομία λιμνών». Συγκεκριμένα, μια γραμμική οικονομία ρέει όπως ένας ποταμός, μετατρέποντας τους φυσικούς πόρους σε βασικά υλικά και προϊόντα προς πώληση μέσω μια σειράς βημάτων προστιθέμενης αξίας. Στο σημείο πώλησης, η ιδιοκτησία και η ευθύνη για τους κινδύνους και τα απόβλητα καταλήγει στον αγοραστή, ο οποίος είναι τώρα ιδιοκτήτης και

χρήστης. Σε αντίθεση, η κυκλική οικονομία λειτουργεί σαν λίμνη μέσω της επανεπεξεργασίας των αγαθών και των υλικών δημιουργώντας πολλαπλά οφέλη (Stahel, 2019).

Ενώ η οικονομία απόδοσης και η κυκλική οικονομία παράγουν τα επιχειρηματικά μοντέλα που πωλούν τα αγαθά ως υπηρεσίες, ο Stahel δηλώνει ότι διαφέρουν ως προς την εστίαση. Μια οικονομία λιμνών επικεντρώνεται στη διατήρηση του αποθέματος και της οικονομίας απόδοσης (Antikainenetal., 2018). Σε μια οικονομία απόδοσης ο κατασκευαστής διατηρεί την κυριότητα των προϊόντων καθ' όλη τη διάρκεια ζωής τους και συνεπώς, εσωτερικοποιεί το κόστος των κινδύνων και των αποβλήτων, γεγονός που παρέχει κίνητρα για την πρόληψη των απωλειών καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής του προϊόντος (Stahel, 2019).

**Μπλε οικονομία:** Ο εμπνευστής της είναι ο Βέλγος επιχειρηματίας GunterPauli (2017) που ορίζει τη μπλε οικονομία ως ένα νέο οικονομικό μοντέλο, το οποίο ξεφεύγει από το κυρίαρχο οικονομικό πρότυπο. Συγκεκριμένα, χαρακτηριστικό της μπλε οικονομίας είναι το καινοτόμο επιχειρηματικό μοντέλο που αποκαθιστά το περιβάλλον, παρέχοντας νέες θέσεις εργασίας και παράγοντας υψηλής ποιότητας, φθηνά προϊόντα. Σε μία οικονομία, τα επιχειρηματικά μοντέλα αποτελούν βασικούς παράγοντες που επιτρέπουν στα προϊόντα και τις υπηρεσίες να ανταποκρίνονται στις βασικές ανάγκες της αγοράς, χωρίς να παραλείπουν το κοινωνικό και φυσικό κεφάλαιο.

**Βιομιμητική (Biomimicry):** Η βιομιμητική, η οποία μελέτα το φυσικό περιβάλλον, θέλοντας να εντοπίσει τις καλύτερες τεχνικές και στη συνέχεια μιμείται το σχεδιασμό και τις διαδικασίες της, παρέχοντας βιώσιμες και καινοτόμες λύσεις στην κοινωνία. Οι τρεις αρχές που προτείνει είναι να μελετώνται τα φυσικά μοντέλα και να αντιγράφονται, να χρησιμοποιούνται οικολογικά πρότυπα για να κρίνεται η βιωσιμότητα των καινοτομιών και να αξιολογείται η φύση σύμφωνα με αυτά που μπορούμε να μάθουμε από αυτήν. Βασική ιδέα αυτής, είναι ότι η φύση έχει αναπτύξει καλές προσαρμογές μέσω της φυσικής επιλογής και έχει λύσει ήδη αρκετά προβλήματα. Βέβαια, η μίμηση ενός φυσικού συστήματος απαιτεί την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων που συντελούνται μεταξύ των στοιχείων του.

Έτσι, η βιομιμητική στοχεύει στην εφαρμογή επιτυχημένων στρατηγικών που βρίσκονται στη φύση με τρόπους που προωθούν τη δασική οικονομία. Η χρήση της συγκεκριμένης μεθοδολογίας μπορεί να βοηθήσει τις εταιρείες να δημιουργήσουν καινοτόμες τεχνολογίες, βιομηχανικές διεργασίες και συστήματα, τα οποία είναι πιο ενεργειακά και αποδοτικά, ενώ παράλληλα να εξοικονομήσει χρήματα από τις επιχειρήσεις ώστε να γίνουν πιο ανθεκτικά (Dicks, 2017).

### 1.3. ΑΞΟΝΕΣ ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ

Η ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας βασίζεται σε πέντε άξονες, οι οποίοι αναφέρονται περιληπτικά παρακάτω:

- Σχεδιασμός της οικονομίας με σκοπό να μην υπάρχουν απόβλητα (Designoutwaste): Κατά τη διαδικασία του σχεδιασμού τα τεχνικά και βιολογικά μέρη κάθε προϊόντος θα πρέπει να τηρούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις αποσυναρμολόγησης και επαναπροσδιορισμού για την μετέπειτα χρήση τους. Τα βιολογικά μέρη δεν είναι τοξικά για το περιβάλλον και με αποτελεσματικές διεργασίες μπορούν να κομποστοποιηθούν. Αντίθετα, τα τεχνικά υλικά πρέπει να σχεδιαστούν για να χρησιμοποιηθούν εκ νέου με τη μικρότερη δυνατή ενέργεια. (Wastlingetal., 2018)

- Ενίσχυση της ελαστικότητας μέσω της ποικιλομορφίας (Build resilience through diversity): Ο σπονδυλωτός σχεδιασμός, η ευελιξία και η προσαρμοστικότητα των συστημάτων αποτελούν σημαντικό κομμάτι σε μία κοινωνία που η αβεβαιότητα αποτελεί καθημερινό φαινόμενο. Έτσι, πιο ανθεκτικά απέναντι στα εξωτερικά πλήγματα είναι τα συστήματα που θεωρούνται πολυποίκιλα και έχουν πολλές συνδέσεις και κλίμακες. (Milletteetal.,2020)

- Ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές (Work toward susing energy from renewable sources): Σε όλους τους τομείς γίνεται η χρήση πηγών ενέργειας είτε μέσω ανανεώσιμων πηγών, είτε όχι. Ακόμα και στον αγροτικό τομέα, όπου χρησιμοποιείται κυρίως η ηλιακή ενέργεια, έμμεσα η χρήση ορυκτών καυσίμων αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι στην παραγωγή λιπασμάτων και στη λειτουργία των μηχανών. Η περαιτέρω προώθηση ολοκληρωμένων συστημάτων στον αγροδιατροφικό τομέα θα μειώσει τη χρήση ορυκτών καυσίμων, καθώς θα δεσμεύεται η ενέργεια από παραπροϊόντα όπως είναι η κοπριά. Η φορολόγηση με βάση τη χρήση της ενέργειας και των πόρων λειτουργεί προωθητικά για την εμπέδωση της κυκλικής οικονομίας, καθώς η πίεση μεταφέρεται στις ενεργοβόρες και υπερκαταναλωτικές κοινωνίες. (Barrosetal.,2020)

- Αντίληψη με όρους συστήματος (Thinkinsystems): Προκειμένου να ενισχυθεί η κυκλική οικονομία σε ένα σύστημα, πρέπει να γίνουν κατανοητές οι αλληλεξαρτήσεις διαφορετικών τμημάτων, αλλά και η σχέση των τμημάτων με το σύνολο. Η πολυπλοκότητα και η μη γραμμικότητα του αιτίου και του αποτελέσματος στη σύγχρονη οικονομία οδηγεί στην υιοθέτηση συστημικών αντιλήψεων, όπου επισημαίνονται τα αποθέματα και οι ροές των πόρων. Στα συστήματα με ισχυρή ανατροφοδότηση, τα οποία έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, είναι έμφυτη η διατήρηση και η αναπλήρωση των αποθεμάτων. Επίσης, η συστημική θεώρηση έχει την ικανότητα να εξελίξει και να αναγεννά τα υφιστάμενα συστήματα. (Cayzeret al.,2017)

#### **1.4. ΕΜΠΟΔΙΑ ΤΗΣΚΥΚΛΙΚΗΣΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ**

Η εφαρμογή της κυκλικής οικονομίας απαιτεί ριζικές αλλαγές στη βιομηχανική πρακτική και στα πρότυπα κατανάλωσης. Έως ότου επέλθουν και εφαρμοστούν πλήρως οι νέοι κανονισμοί συναντούν πολλά προβλήματα, τα οποία πηγάζουν από το σύστημα που ήδη λειτουργεί και από τις υπάρχουσες παθογενέσεις. Μερικά από τα μεγαλύτερα εμπόδια στην εφαρμογή παρουσιάζονται παρακάτω.

- **Ενσωμάτωση σε υποδομές ένταξης πόρων και μοντέλα ανάπτυξης:**

Το παραδοσιακό μοντέλο ανάπτυξης στηρίζεται σε βαριά βιομηχανική ανάπτυξη και υποδομές ένταξης πόρων. Παρόλο που οι κυβερνήσεις στις αναδυόμενες οικονομίες αναγνωρίζουν ότι απαιτείται ένα μοντέλο ανάπτυξης που χρειάζεται λιγότερους πόρους, δεν υπάρχει κάτι ανάλογο. Η υλική υποδομή της διεθνούς παραγωγής, της κατανάλωσης και του εμπορίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα ορυκτά καύσιμα και προσαρμόζεται σε μοντέλα κατασκευής.

- **Πολιτικά εμπόδια για τη θέσπιση κατάλληλης τιμής στη χρήση των πόρων:**

Προκειμένου η αγορά να ανταποκριθεί αποτελεσματικά, θα πρέπει να περιοριστούν οι επιδοτήσεις που ενθαρρύνουν την υπερβολική χρήση πόρων και να ενσωματωθούν στην τιμή όλες διαδικασίες που λαμβάνουν μέρος. Η εμπειρία από τη χάραξη της περιβαλλοντικής πολιτικής εδώ και αρκετά χρόνια υποδηλώνει ότι οι κανονισμοί με βαθιές συστημικές επιπτώσεις μπορούν να αποδυναμωθούν από ομάδες ειδικών ενδιαφερόντων.

- **Υψηλά προκαταβολικά έξοδα:**

Σε μακροοικονομικό επίπεδο, μια επιτυχημένη κυκλική οικονομία θα προωθούσε την ανάπτυξη και θα μείωνε την ευπάθεια στις διαταραχές των τιμών των πόρων. Ωστόσο, βραχυπρόθεσμα θα υπάρξουν σημαντικά αρχικά επενδυτικά κόστη και κίνδυνοι για τις επιχειρήσεις πχ. μετασχηματισμός μηχανημάτων, μετεγκατάσταση ολόκληρων εργοταξίων, δημιουργία νέων ρυθμίσεων διανομής, υλικοτεχνικής υποστήριξης και επανεκπαίδευσης προσωπικού. Η προσπάθεια να μετατραπεί το βασικό επιχειρησιακό μοντέλο μιας επιχείρησης είναι μία αρκετά επικίνδυνη διαδικασία. Σαφή, ισχυρά και προβλέψιμα πλαίσια πολιτικής θα είναι ζωτικής σημασίας για την ενθάρρυνση των επενδύσεων και του πειραματισμού.

- **Σύνθετες αλυσίδες εφοδιασμού:**

Η παραγωγή και η κατανάλωση πραγματοποιούνται συχνά σε διάφορες χώρες με εισροές από πολλές εταιρείες σε όλο τον κόσμο. Σε μια κυκλική οικονομία, οι αλυσίδες εφοδιασμού ενδέχεται να αναδιοργανωθούν έτσι ώστε οι πληροφορίες και η ροή υλικού προς τις δυο κατευθύνσεις, να διευκολύνουν την επαναχρησιμοποίηση και την επανακατασκευή.

Βασικό ερώτημα αποτελεί το πώς θα ευθυγραμμιστούν τα κίνητρα σε όλη την αλυσίδα εφοδιασμού, έτσι ώστε από το στάδιο σχεδιασμού έως την εμπλοκή των πελατών, οι εταιρείες να εξετάσουν ενεργά τη χρήση βιώσιμων υλικών και Σελίδα | 20 χαρακτηριστικών όπως είναι η αντοχή και η ικανότητα αποκατάστασης στο πυρήνα της στρατηγικής τους για τα προϊόντα.

- **Έλλειψη ενθουσιασμού από τους καταναλωτές:**

Για να μπορούν οι επιχειρήσεις να επωφεληθούν από το πράσινο ασφάλιστρο που συνδέεται με τα cradleto cradle προϊόντα, οι καταναλωτές θα πρέπει να κατανοήσουν και να εκτιμήσουν τί αντιπροσωπεύει η έννοια. Για να φτάσει στην αγορά, μπορεί να χρειαστεί ένα σύστημα πιστοποίησης ή σήμανσης προϊόντων, όπως αυτά που έχουν εισαχθεί για ενέργεια και τον άνθρακα. Βασικά εμπόδια αποτελούν η έλλειψη τυποποίησης των μεθοδολογιών που εφαρμόζεται σε διάφορες χώρες, το κόστος αξιολόγησης της κατανάλωσης των πόρων για μεμονωμένες επιχειρήσεις και την απουσία ενός ευρέως αναγνωρισμένου και ανεξάρτητου οργανισμού που θα απονείμει πιστοποίηση σχετικά με την αποδοτικότητα των πόρων ή την κυκλική οικονομία.

- **Προκλήσεις για συνεργασία μεταξύ εταιρειών:**

Η ενσωμάτωση πρακτικών μίας κυκλικής οικονομίας μπορεί να απαιτήσει από πολλές εταιρείες να προσαρμόσουν τις δραστηριότητές τους. Αυτό μπορεί να συνεπάγεται με ένα πολύπλοκο δίκτυο στο οποίο οι προμηθευτές είναι έτοιμοι να παρέχουν όλες τις απαραίτητες εισροές και να διασφαλίσουν τις απαραίτητες απαιτήσεις υποδομής με ένα διαφοροποιημένο σύνολο τελικών αγορών για ανακτηθέντα υλικά.

Οι επιχειρήσεις αντιμετωπίζουν αρκετά εμπόδια κατά τη διεκπεραίωση αυτής της διαδρομής. Υπάρχει δυνητικά μεγάλο κόστος συναλλαγών και καθυστερήσεις στη διαπραγμάτευση με εταιρίες και εταίρους. Ορισμένοι, μεγαλύτεροι έμποροι λιανικής πώλησης είναι ήδη εκπαιδευμένοι στην προώθηση προτύπων στις αλυσίδες εφοδιασμού.

Σε άλλες περιπτώσεις οι εταιρείες έχουν μακροπρόθεσμες σχέσεις με τους προμηθευτές. Αυτές οι συμφωνίες συνεργασίας μπορούν να προσεγγίσουν θεμελιώδεις εμπορικές ανησυχίες, όπως είναι η επιλογή επιχειρηματικών μοντέλων και η εξακρίβωση της αγοράς.

Αυτές οι πιέσεις θα μπορούσαν να γίνουν πιο έντονες κατά τη μετάβαση σε ένα κυκλικό σύστημα, δεδομένου ότι ο πόρος θα συνδεόταν ολοένα και περισσότερο με το βασικό επιχειρηματικό μοντέλο.

- **Η πρόκληση της καινοτομίας:**

Τον 20<sup>ο</sup> αιώνα η τεχνολογία βρισκονταν στο επίκεντρο δραματικών αλλαγών στον τομέα της μεταποίησης και της βιομηχανίας. Οι νέες καινοτομίες στα εργαστήρια επιστήμης των υλικών και στα εργαστήρια σχεδιασμού προϊόντων βρίσκουν γρήγορα τη θέση τους στη μαζική αγορά,

έτσι ώστε η μετάβαση σε μία κυκλική οικονομία να μπορεί να συμβάλλει στην αντιμετώπιση στόχων που συνδέονται με το κλίμα και το νερό στο απαιτούμενο χρονοδιάγραμμα.

Για τη βελτιστοποίηση των παγκόσμιων αλυσίδων εφοδιασμού, η έξυπνη υποδομή και η τεχνολογία εντοπισμού θα πρέπει να εξαπλωθούν σε όλες τις αναδυόμενες οικονομίες και σε άλλες αναπτυσσόμενες χώρες. Η ανταλλαγή των πληροφοριών κατά μήκος της αλυσίδας εφοδιασμού και με άλλες εταιρείες μπορεί να δημιουργήσει ερωτήματα σχετικά με την ασφάλεια των πληροφοριών και την ανταγωνιστικότητα.

Σε ένα κόσμο με συνεχείς, υψηλές τιμές πόρων, η διαχείριση ροών των πόρων είναι πιθανό να αυξήσει τη σημασία προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας που σχετίζεται με την αποδοτικότητα των πόρων. Επιπλέον, θα χρειαστούν πρακτικές ρυθμίσεις για την κοινή πνευματική ιδιοκτησία που προκύπτει από δραστηριότητες πολλών εταιριών.

#### • Προβλήματα στην ποιότητα αποβλήτων:

Κατά τη διαδικασία ενός ανακυκλώσιμου υλικού διενεργούνται έλεγχοι ποιότητας, οι οποίοι στερούνται αξιοπιστίας διότι γίνονται μέσω διαλογής. Ευρύ και δυσεπίλυτο πρόβλημα είναι ο εντοπισμός και ο διαχωρισμός των προσμειξέων που υποβαθμίζουν την ποιότητα. Παρόμοια ζητήματα, απασχολούν και τις δευτερογενείς αγορές πρώτων υλών που παράγονται από οργανικά απόβλητα.

#### • Ο χαρακτηρισμός των αποβλήτων:

Δεν υπάρχουν κριτήρια χαρακτηρισμού αποβλήτων για όλα τα δευτερογενή προϊόντα. Αυτό σημαίνει ότι τα ανακυκλώσιμα προϊόντα δεν μπορούν να γίνουν αντικείμενο εμπορίας μεταξύ διαφορετικών διαμερισμάτων ή φορέων τοπικής αυτοδιοίκησης αρμόδιων για τη συλλογή και την ανακύκλωση των απορριμμάτων.

#### • Το μειονέκτημα των βιομηχανικών αποβλήτων:

Το νέο ευρωπαϊκό πακέτο για την κυκλική οικονομία εστιάζει στα αστικά απόβλητα χωρίς να λαμβάνει υπόψη του μεγάλο όγκο αποβλήτων. Από διάφορες στατιστικές μελέτες που έχουν γίνει από τη Eurostat, η Ευρώπη κατά μέσο όρο εκτιμά ότι ένας τόνος αστικών αποβλήτων αντιστοιχεί σε τρεις τόνους εμπορικών και βιομηχανικών αποβλήτων.

#### • Ελλιπής κοινωνική διάσταση:

Οι τρεις πυλώνες της βιωσιμότητας (οικονομία, περιβάλλον, κοινωνία) περιλαμβάνουν ρητά την κοινωνική διάσταση, όσον αφορά στους ανθρώπινους φορείς, την ανθρώπινη ευημερία και τα ανθρώπινα δικαιώματα. Η έννοια της βιώσιμης ανάπτυξης αναφέρεται στη μέγιστη απολαβή αγαθών από το περιβάλλον, χωρίς να διακόπτεται η φυσική παραγωγή προϊόντων σε ικανοποιητική ποσότητα στο μέλλον (WCED, 1987), με αποτέλεσμα να εισάγει μια μορφή δικαιοσύνης και ισότητας σε σχέση με το παρόν και το μέλλον. Ωστόσο, η κυκλική οικονομία

αφορά έμμεσα και την κοινωνική διάσταση, εστιάζοντας στον επανασχεδιασμό των συστημάτων παραγωγής και υπηρεσιών προς όφελος της βιώσφαιρας.

Παραδόξως, ενώ η οικολογική ανανέωση και η μείωση της χρήσης των φυσικών πόρων είναι προϊόν της ανθρωπότητας, δεν υπάρχει σαφής αναγνώριση των κοινωνικών πτυχών που είναι εγγενείς σε άλλες θεωρίες για τη βιώσιμη ανάπτυξη. Πιο συγκεκριμένα, δεν είναι κατανοητό πώς η έννοια της κυκλικής οικονομίας θα οδηγήσει σε μεγαλύτερη ισότητα, όσον αφορά στο φύλο, τη θρησκευτική και φυλετική ισότητα, την ποικιλομορφία, τη χρηματοοικονομική ισότητα, την ισότητα των κοινωνικών ευκαιριών. Αυτά είναι σημαντικά ζητήματα που έχουν παραληφθεί.

Παρόλα αυτά, αν οι κοινωνικές ανάγκες προσδιοριστούν και συμπεριληφθούν στη βασική διατύπωση μπορεί να αξιοποιηθούν οι τρεις πυλώνες της βιωσιμότητας που αποτελούν θεμέλια λίθο της κυκλικής οικονομίας (Murray, et al., 2017; Preston & Lehne, 2017).

## **1.5. ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ**

Η εφαρμογή της έννοιας της κυκλικής οικονομίας είναι δύσκολο έργο, δεδομένου της επικρατούσας γραμμικής αντίληψης στη βιομηχανία και στην κοινωνία. Ενώ τα οφέλη για το φυσικό περιβάλλον είναι απλά και κατανοητά, τα οικονομικά οφέλη είναι πιο δύσκολο να προβλεφθούν. Παρά τις επιτυχείς εφαρμογές που έχουν γίνει στην κυκλική οικονομία (Ellen MacArthur Foundation, 2013), η υλοποίηση απαιτεί ριζική αλλαγή στον τρόπο λειτουργίας των επιχειρήσεων.

Προκειμένου να δοθεί πρακτική κατεύθυνση για την εφαρμογή της κυκλικής οικονομίας προτείνεται ταυτόχρονη προσέγγιση των δημόσιων ιδρυμάτων και της βιομηχανίας. Τα κίνητρα μεταξύ των ενδιαφερόμενων φορέων φέρουν αντίστροφα κίνητρα τα οποία πρέπει να διασταυρωθούν και να συγκλίνουν. Οι κυβερνητικοί φορείς και οι υπεύθυνοι χάραξης πολιτικής υποστηρίζουν μια συλλογική συνείδηση σχετικά με τα περιβαλλοντικά ζητήματα, καθώς και με τα κοινωνικά οφέλη των βιομηχανικών δραστηριοτήτων, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει αυστηρός έλεγχος των επιχειρήσεων για το περιβάλλον. Αντίθετα, οι βιομηχανικές επιχειρήσεις έχουν επίγνωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που παράγουν οι δραστηριότητές τους. Ωστόσο, λόγω της ανταγωνιστικής πίεσης, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις παραβλέπονται καθώς δίνεται προτεραιότητα στα οικονομικά οφέλη και στην ανάπτυξη. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι βιομηχανικές επιχειρήσεις δεν βλέπουν συνειδητά τα οικονομικά οφέλη της κυκλικής οικονομίας, μπορεί να οδηγήσει σε απροθυμία πρωτοβουλιών της ΕΕ. Αυτό καθιστά υποχρεωτική την ταυτόχρονη διαδικασία σύγκλισης και συμβιβασμού συμφερόντων δημόσιων φορέων και πολλαπλών βιομηχανικών παραγόντων με στόχο να αποφευχθεί η ιεράρχηση των περιβαλλοντικών ωφελειών εις βάρος της οικονομικής ανάπτυξης και αντιστρόφως. Ο απώτερος

στόχος είναι η επίτευξη της κυκλικής οικονομίας, δηλαδή μία οικονομία που είναι περιβαλλοντικά και οικονομικά αναγεννητική (Liederetal., 2018).

Η σκοπιμότητα της εφαρμογής της κυκλικής οικονομίας σχετίζεται με τομείς που υποστηρίζουν την προβολή της μελλοντικής έρευνας. Πιο συγκεκριμένα, οι τομείς αυτοί περιλαμβάνουν τη νομοθεσία, τη πολιτική, την υποστήριξη υποδομής, την κοινωνική ευαισθητοποίηση, τα επιχειρηματικά μοντέλα, τον σχεδιασμό προϊόντος, την εφοδιαστική αλυσίδα και την τεχνολογία πληροφοριών και επικοινωνιών (ITC) (Liederetal., 2018).

Στο πλαίσιο της υποστηρικτικής υποδομής, η οποία υλοποιεί τα οφέλη της πολιτικής και της νομοθεσίας, οι προσεγγίσεις και οι πολιτικές πρωτοβουλίες για την προώθηση της κυκλικής οικονομίας παρουσιάζουν μια ελλιπή προσέγγιση των κυβερνήσεων. Τα επιχειρήματα που χρησιμοποιούνται από δημόσιους φορείς για τη μετάβαση προς την κυκλική οικονομία είναι η έλλειψη πόρων, το περιβαλλοντικό αντίκτυπο, αλλά και μελλοντική απασχόληση και η ανταγωνιστικότητα. Η κοινωνική ευαισθητοποίηση στηρίζεται από τους δημόσιους οργανισμούς, καθώς είναι ζωτικής σημασίας στο κομμάτι της κυκλικής οικονομίας και μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω εκπαιδευτικών προγραμμάτων, δημόσιων εκστρατειών και σεμιναρίων. Οι προσπάθειες ευαισθητοποίησης απαιτούν αλλαγή στον τρόπο σκέψης των ανθρώπων, προκειμένου να επικεντρωθεί η προσοχή στις επιδόσεις των προϊόντων και όχι αν είναι καινούργια ή μεταχειρισμένα προϊόντα.

Για τις επιχειρήσεις, η ανάπτυξη νέων καινοτόμων επιχειρηματικών μοντέλων της κυκλικής οικονομίας είναι ζωτικής σημασίας. Αυτό συνεπάγεται στην επανεξέταση εταιρικών σχέσεων για να επιτραπούν νέα επιχειρηματικά μοντέλα. Στην πράξη αυτό μπορεί να σημαίνει την ενσωμάτωση δραστηριοτήτων, όπως η ανακατασκευή που είναι οικονομικά επωφέλης. Ένα βήμα προς την κατεύθυνση νέων εταιρικών σχέσεων εντός του πλαισίου της κυκλικής οικονομίας θα ενισχύσει συνεπώς μια νέα προοπτική για τους πόρους όσον αφορά στη διαχείριση της αξίας και τα νέα επιχειρηματικά μοντέλα. (Agrawaletal.,2018)

Η επανεξέταση των επιχειρηματικών μοντέλων για μια κυκλική οικονομία συνδέεται με το σχεδιασμό των προϊόντων, καθώς και με τις αλυσίδες προμήθειας που έχουν ως σκοπό την επίτευξη και τη διατήρηση της λειτουργικής αποτελεσματικότητας. Ως εκ τούτου, τα προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται με πολλαπλές χρήσεις, σύμφωνα με τις αρχές της κυκλικής οικονομίας. Αυτό απαιτεί οικονομικά εφικτές δραστηριότητες ανάκτησης της αξίας ως μέρος αποτελεσματικών αλυσίδων εφοδιασμού κλειστού βρόχου. Τέλος, η τεχνολογία πληροφοριών και επικοινωνιών αποτελεί σημαντικό παράγοντα σε επίπεδο εταιρείας μέσω συστημάτων διαχείρισης του κύκλου ζωής και παρακολούθησης των προϊόντων και των εξαρτημάτων σε πολλαπλούς κύκλους ζωής. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ανάκτηση, η ανάκαμψη και η επαναχρησιμοποίηση διαδικασιών σε διαδοχικούς κύκλους ζωής των προϊόντων μέσω μιας σειράς πληροφοριών, υλικών και συστατικών που περιέχει ένα προϊόν και τον τρόπο με τον



οποίο μπορούν να αποσυναρμολογηθούν και να ανακυκλωθούν στο τέλος της ωφέλιμης ζωής του προϊόντος. (Liederetal., 2018)

## 1.6. ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΣΤΗΝ ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

Υπάρχουν έξι βήματα που οφείλει να ακολουθήσει μια επιχείρηση, ώστε να κινηθεί προς μια κυκλική οικονομία. Το πλαίσιο αυτό στην αγγλική ορολογία ονομάζεται “resolve”, που μεταφράζεται ως «επίλυση» στην ελληνική. Η λέξη “resolve” προέρχεται από τα αρχικά κάθε επιχειρηματικής ενέργειας που συμπεριλαμβάνεται σε συγκεκριμένο πλαίσιο. Ανάλογα με τη φύση της κάθε επιχείρησης, θα πρέπει να ακολουθήσουν είτε μερικά από τα βήματα είτε όλα και στην ανάλογη ένταση.

Συγκεκριμένα οι έξι επιχειρηματικές ενέργειες παρουσιάζονται περιληπτικά παρακάτω:

- **Αναδημιουργία (Regenerate):** Οι επιχειρήσεις πρέπει να στρέφονται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και υλικά, τα οποία μέσα από διάφορες τεχνικές θα ανακτούν και θα αναγεννούν την υγεία του οικοσυστήματος, καθώς επίσης θα επιστρέφουν ανακτημένους βιολογικούς πόρους στη βίοσφαιρα. (Girard&Gravagnuolo, 2017).
- **Κοινή χρήση (Share):** Η διατήρηση της ταχύτητας του βρόχου προϊόντος πρέπει να παραμένει χαμηλή και να μεγιστοποιείται η κοινή χρήση των περιουσιακών στοιχείων. Επίσης σημαντικό ρόλο κατέχει και η επαναχρησιμοποίηση του προϊόντος καθ’ όλη τη διάρκεια της ζωής του, καθώς και η επέκταση του κύκλου ζωής, μέσω της συντήρησης, της επισκευής και του σχεδιασμού. (Sposatoetal.,2017)
- **Βελτιστοποίηση (Optimize):** Αναγκαίο κομμάτι αποτελεί η αύξηση της αποδοτικότητας και της αποτελεσματικότητας ενός προϊόντος, η οποία πρέπει να γίνεται με την απομάκρυνση των αποβλήτων στην παραγωγή και στην αλυσίδα εφοδιασμού. Οι συγκεκριμένες διαδικασίες επιταχύνονται με τη χρήση της τεχνολογίας όπως είναι οι αισθητήρες και οι αυτοματισμοί. (Bagetal.,2020)
- **Κλειστό κύκλωμα (Loop):** Η ανακατασκευή των προϊόντων και των εξαρτημάτων είναι ένας τομέας στον οποίο πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση. Η ανακύκλωση των υλικών, η αναερόβια χώνευση και η δημιουργία βιομηχανικών προϊόντων από οργανικά απόβλητα πρέπει να αναπτυχθούν και να γίνουν αναπόσπαστο κομμάτι της οικονομίας. (Niero&Hauschild, 2017)
- **Ψηφιοποίηση (Virtualise):** Για να γίνει δυνατή η εξοικονόμηση πόρων θα πρέπει να γίνει η μετατροπή του διαθέσιμου οπτικοακουστικού υλικού σε ψηφιακή μορφή. Ένας ακόμα τομέας που θα βοηθήσει είναι το ηλεκτρονικό εμπόριο. (Antikainenetal.,2018)
- **Αλλαγή (Exchange):** Θα πρέπει να γίνει ανταλλαγή των παλαιών μη ανακυκλώσιμων υλικών με εξελιγμένα νέα υλικά, ώστε να εφαρμοστούν νέες τεχνολογίες και να

επιλέγονται νέα προϊόντα και υπηρεσίες. Κάθε ενέργεια αποτελεί μια σημαντική κυκλική επιχειρηματική ευκαιρία, η οποία είναι ικανή να δώσει ώθηση στην τεχνολογική επανάσταση σε σχέση με τα προηγούμενα χρόνια. Με διάφορες τεχνικές, οι ενέργειες αυτές αυξάνουν την αξιοποίηση των υλικών και παρατείνουν τη ζωή τους με σκοπό να ξαναχρησιμοποιηθούν και από πεπερασμένα υλικά να μετατραπούν σε ανανεώσιμες πηγές. Κάθε ενέργεια ενισχύει και επιταχύνει την απόδοση των άλλων ενεργειών, δημιουργώντας ένα ισχυρό αποτέλεσμα σύνθεσης. (Askoxylakiset al.,2017)

## 2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΟΥ

Οι ανάγκες σε πόσιμο νερό συνεχώς αυξάνουν όσο αυξάνει ο πληθυσμός της γης και βελτιώνεται το επίπεδο ζωής. Το μεγαλύτερο μέρος των αναγκών σε πόσιμο νερό καλύπτεται από τα υπόγεια νερά, τις πηγές και από τη χρήση των επιφανειακών νερών (ποτάμια - λίμνες).

Εν γένει, η ποιότητα των υπογείων νερών επιτρέπει σε μεγάλο βαθμό και έπειτα από σχετικούς ελέγχους, την απ' ευθείας κατανάλωση σε αντίθεση με τα επιφανειακά νερά (ύδατα επιφανειακής απορροής) των οποίων η ποιότητα ποικίλει και η επεξεργασία τους πριν χρησιμοποιηθούν προς πόσην κρίνεται αναγκαία.

Σύμφωνα με υπουργικές αποφάσεις (ΦΕΚ 438/3-7-86) τα γλυκά επιφανειακά νερά που προορίζονται για την παραγωγή πόσιμου νερού κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τα πρότυπα προδιαγραφών που πληρούν. Οι εν λόγω κατηγορίες οι οποίες συνδέονται και με διαφορετικές μεθόδους προβλεπόμενης επεξεργασίας είναι οι εξής:

1. **Κατηγορία Α1**: “Νερά κατάλληλα για ύδρευση μετά από απλή φυσική επεξεργασία και απολύμανση, π.χ. ταχεία διύλιση και απολύμανση” .
2. **Κατηγορία Α2**: “Νερά κατάλληλα για ύδρευση μετά από συνήθη φυσική και χημική επεξεργασία και απολύμανση, π.χ. προχλωρίωση, κατακάθιση (κροκύδωση, ή συσσωμάτωση), διύλιση και απολύμανση”.
3. **Κατηγορία Α3**: “Νερά κατάλληλα για ύδρευση, μετά από προχωρημένη φυσική και χημική επεξεργασία και απολύμανση, π.χ. χλωρίωση μέχρι σημείου θραύσεως (breakpoint), κατακάθιση (κροκύδωση ή συσσωμάτωση), διύλιση, προσρόφηση (ενεργός άνθρακας) και απολύμανση (όζον, τελική χλωρίωση κλπ.”).

## 2.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΝΕΡΟΥ - ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

Η απομάκρυνση των ρύπων από τα υδατικά διαλύματα επιτυγχάνεται με φυσικοχημικές και βιολογικές μεθόδους. Οι μέθοδοι που εντάσσονται στην εκάστοτε κατηγορία συνοψίζονται στον κάτωθι πίνακα.

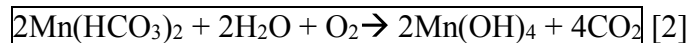
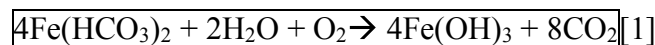
Πίνακας 1: Μέθοδοι απομάκρυνσης ρύπων από τα υδατικά διαλύματα

| ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ | ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ    |
|-----------------------|-----------------------|
| ΚΑΘΙΖΗΣΗ              | ΕΝΕΡΓΟΣ ΥΛΙΣ          |
| ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ             | ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΦΙΛΤΡΑ      |
| ΔΙΗΘΗΣΗ               | ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ |
| ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ            | ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗ        |
| ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ            |                       |

Εν γένει, ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας πόσιμου νερού αποτελείται από επιμέρους στάδια, τα οποία βασίζονται σε φυσικοχημικές διεργασίες, όπως αυτά παρουσιάζονται παρακάτω.

### Αερισμός

Ο αερισμός των νερών εντάσσεται στο στάδιο της προεπεξεργασίας και γίνεται με στόχο την απομάκρυνση των πτητικών ουσιών που οξειδώνονται εύκολα. Με την απομάκρυνσή τους βελτιώνεται σε μεγάλο η οσμή του νερού. Επίσης, απομακρύνονται και μέταλλα όπως Fe και Mn σύμφωνα με τις αντιδράσεις 1 & 2:

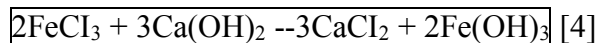
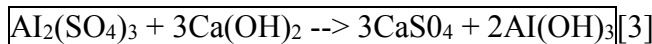


Στις εγκαταστάσεις καθαρισμού του νερού πραγματοποιείται είτε φυσικός αερισμός με ανώμαλη ροή είτε τεχνητός αερισμός με σχηματισμό φυσαλίδων στη βάση των δεξαμενών.

### Κροκίδωση – Συσσωμάτωση

Στο εν λόγω στάδιο πραγματοποιείται κατακρήνη των αιωρούμενων σωματιδίων το οποίο λαμβάνει χώρα σε μεγάλες δεξαμενές και επιτυγχάνεται με θρόμβωση ή συσσωμάτωση των σωματιδίων. Το χρονικό διάστημα παραμονής του νερού στις δεξαμενές πρέπει να είναι ικανό για να επιτευχθεί η καθίζηση. Εν γένει για την κατακρήνη χρησιμοποιούνται  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ή  $\text{FeCl}_3$  (15-50mg/L) (βλέπε αντιδράσεις 3 & 4). Με την προσθήκη  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (ρύθμιση του pH) και διοχέτευση αέρα δημιουργούνται αδιάλυτα υδροξειδια του σιδήρου ή του αργιλίου τα οποία

καθώς καθιζάνουν δεσμεύουν ανεπιθύμητες ουσίες και λεπτά διαμερισμένα σωματίδια. Αξίζει να σημειωθεί πως σε αυτό το στάδιο επιτυγχάνεται καθίζηση και για ένα μέρος των μικροοργανισμών που περιέχονται στο νερό.



Με χημική καταβύθιση επίσης απομακρύνεται ένα μεγάλο μέρος των ενώσεων του φωσφόρου. Κατά την καταβύθιση των ενώσεων αυτών μειώνονται οι τιμές του BOD κατά 50-70%. Οι πιο ευνοϊκές συνθήκες για την καταβύθιση των ενώσεων αυτών με  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  και  $\text{FeCl}_3$  είναι στην περιοχή  $\text{pH}=4-8$ .

### Διήθηση

Η διήθηση γίνεται με την διέλευση του νερού μέσα από φίλτρα άμμου. Τα φίλτρα της άμμου αποτελούνται από διαδοχικά στρώματα (από πάνω προς τα κάτω) λεπτού χαλικιού (4-8mm) και χονδρής ή λεπτής άμμου (1-1,6mm). Με αυτό τον τρόπο απομακρύνονται τα αιωρούμενα σωματίδια και γίνεται μερική βιολογική αποδόμηση των οργανικών ουσιών. Στις εγκαταστάσεις όπου γίνεται καθαρισμός μεγάλων ποσοτήτων νερού, χρησιμοποιούνται φίλτρα ταχείας διήθησης με πίεση.

### Απολύμανση

Το στάδιο της απολύμανσης περιλαμβάνει μεθόδους εκ των οποίων οι πιο διαδεδομένες παρουσιάζονται παρακάτω.

#### i. Οζονίωση (Ozonation)

Η εν λόγω μέθοδος συμβάλει στον αποχρωματισμό και απόσμιση του νερού, στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων (κυρίως φαινολών και κυανιούχων ενώσεων) και εν τέλει στην απολύμανσή του.

Το όζον ( $\text{O}_3$ ) είναι μια αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου που παράγεται με το πέρασμα οξυγόνου ή αέρα δια μέσου ηλεκτρικών εκκενώσεων (5.000-20.000 V, 50-500Hz). Είναι ασταθές αέριο, τοξικό και ισχυρό οξειδωτικό με απολυμαντική δράση και γι' αυτό χρησιμοποιείται ως λευκαντικό ή αντιδραστήριο για τη μείωση του χρώματος, της γεύσης και της οσμής. Συνεπώς ένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης του όζοντος είναι το ότι δεν αφήνει γεύση ή οσμή στο επεξεργασμένο πόσιμο νερό.

Η διαλυτότητα του όζοντος εξαρτάται από την θερμοκρασία ενώ η ημιπερίοδος ζωής των σε υδατικά διαλύματα καθορίζεται από το pH. Το όζον είναι πιο οξειδωτικό από το οξυγόνο έχει όμως και το πλεονέκτημα της μικρής θερμοδυναμικής σταθερότητας σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Διασπάται τόσο στην αέρια φάση όσο και

στην υγρή. Η διάσπαση του είναι πιο έντονη στο νερό όπου καταλύεται από την παρουσία υδροξυλίωνων ( $\text{OH}^-$ ).

Συνήθως απαιτούνται 4-6 moles όζοντος για κάθε μολεφαινολικής ένωσης. Στις συνθήκες αυτές το 1/3 του αρχικού οργανικού άνθρακα παραμένει στο διάλυμα και το ολικό COD μειώνεται κατά 70-80%. Οι συγκεντρώσεις των αλειφατικών προϊόντων διάσπασης είναι κάτω από 0,5mg/L αφού η δράση του  $\text{O}_3$  προχωράει μέχρι την πλήρη οξείδωση με παραγωγή  $\text{CO}_2$ . Επειδή το όζον είναι ένα ισχυρά τοξικό η μέγιστη ανεκτή συγκέντρωσή του σε συνθήκες συνεχούς έκθεσης είναι 0,1 ppm.

ii. Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα (Filtration through activated carbon)

Μετά την οζονίωση το νερό διέρχεται από φίλτρα ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση και των τελευταίων υπολειμμάτων των ουσιών και ιδιαίτερα των οργανικών ενώσεων και των προϊόντων διάσπασης τους. Η στερεά επιφάνεια σε επαφή με το διάλυμα έχει την τάση να συσσωρεύει μια στιβάδα διαλυμένων μορίων χάρις στα επιφανειακά φορτία, οπότε λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της προσρόφησης.

Η σχέση και η ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης των διαλυμένων μορίων μιας ουσίας και των προσροφούμενων στα στερεά σωματίδια εκφράζεται παραστατικά από τις ισόθερμες των Freundlich και Langmuir.

iii. Χλωρίωση (Chlorination)

Η χλωρίωση είναι η πιο γνωστή και διαδεδομένη μέθοδος αποστείρωσης του νερού αλλά συγχρόνως παρουσιάζει και οξειδωτική δράση σε ενώσεις όπως το υδρόθειο, τα νιτρώδη άλατα, το δισθενές μαγνήσιο και σίδηρο και τα κυανιούχα.

Η οξειδωτική ικανότητα του χλωρίου συνήθως αυξάνει με την άνοδο του pH. Τα κυανιούχα οξειδώνονται από το χλώριο σε υψηλές τιμές pH οπότε προκύπτουν τα λιγότερο τοξικά κυανικά ( $\text{CNO}^-$ ). Για μεγαλύτερη ασφάλεια όμως απαραίτητο θεωρείται να οξειδώνονται μέχρι τελικού σημείου (παραγωγή  $\text{CO}_2$  και αζώτου).

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της χρήσης του χλωρίου είναι ο σχηματισμός χλωροπαραγώγων οργανικών ενώσεων που είναι πιο τοξικά π.χ. σχηματισμός χλωροφαινολών όταν χλωριώνεται νερό που περιέχει υπολείμματά τους ή παρασιτοκτόνα που δίνουν μεταβολίτες φαινόλες.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση παρουσίας υπολειμμάτων του εντομοκτόνου methylparathion στο νερό. Το εντομοκτόνο υδρολύεται σχετικά γρήγορα και δίνει στο διάλυμα π-νιτροφαινόλη και αιθυλεστέρα του φωσφορικού οξέος. Η παραγόμενη π-νιτροφαινόλη χλωριώνεται παρέχοντας χλωροπαραγώγα της που προσδίδουν χαρακτηριστική δυσσομία στο νερό.

#### iv. Ακτινοβολία UV (UV-Radiation)

Τα σοβαρά μειονεκτήματα της απολύμανσης με χλώριο (υπολείμματα χλωρίου στο νερό, σχηματισμός χλωροπαραγώγων με καρκινογόνο δράση, σχηματισμός δύσοσμων χλωροαμινών και χλωροφαινόλων) έστρεψαν το ενδιαφέρον σε εναλλακτικές μεθόδους απολύμανσης όπως αυτή που βασίζεται στη χρήση υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία UV έχει απολυμαντική δράση εναντίον των παθογόνων ιών και των βακτηριδίων. Η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλεί φωτοχημικές μεταβολές στο γενετικό υλικό των οργανισμών με αποτέλεσμα το θάνατο τους (λόγω της αδυναμίας μεταφοράς των γενετικών πληροφοριών των κυττάρων).

Η απόδοση της εν λόγω μεθόδου απολύμανσης εξαρτάται από τη διαπερατότητα του νερού στην υπεριώδη ακτινοβολία, τη θολότητα και τα αιωρούμενα στερεά, το μέγεθος των σωματιδίων, τη σκληρότητα και ολικά διαλυμένα στερεά, το σίδηρο και τη θερμοκρασία (EPA, 1986).

#### **2.1.1. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ**

Η προσρόφηση (adsorption) αποτελεί μία διεργασία ρόφησης σύμφωνα με την οποία ένα ή περισσότερα συστατικά που περιλαμβάνονται σε ένα υγρό ή αέριο ρεύμα μεταφέρονται εκλεκτικά στην επιφάνεια (την εξωτερική ή/και των πόρων που συνήθως υπάρχουν) στερεών σωματιδίων που είναι αδιάλυτα στο ρευστό τροφοδοσίας (Κροκίδα & Μιχαηλίδης, 2015).

Η προσρόφηση ανήκει στην κατηγορία διαχωρισμών μέσω στερεών μέσων (solidagent), δεδομένου ότι το μέσο αυτό προκαλεί το διαχωρισμό του μίγματος. Είναι συγγενής διεργασία με την ιονεναλλαγή και τη χρωματογραφία οι οποίες στην πράξη εμφανίζουν λειτουργικούς κύκλους που περιλαμβάνουν τα στάδια της επεξεργασίας και της τροφοδοσίας και το στάδιο της αναγέννησης.

Εν γένει η προσρόφηση αποτελεί ένα φαινόμενο κατά το οποίο πραγματοποιείται συσσώρευση ουσίας στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Οι φάσεις μπορούν να ακολουθούν τους εξής συνδυασμούς: αέριο-στερεό, αέριο – υγρό, υγρό – στερεό και υγρό – υγρό (Σκλαρή, 2012). Η επιφάνεια πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα το φαινόμενο ονομάζεται προσροφητικό μέσο ενώ η ουσία που προσροφάται ονομάζεται προσροφημένη ουσία. Το φαινόμενο λαμβάνει χώρα στις εσωτερικές επιφάνειες των πόρων.

Εν γένει η εφαρμογή της μεθόδου βασίζεται στην δυνατότητα του προσροφητικού μέσου να προσελκύει μόνο ορισμένα συστατικά από ένα ρευστό αλλά όχι και τα υπόλοιπα, ενώ βρίσκει εφαρμογή τόσο στο διαχωρισμό όσο και στον εξευγενισμό των αέριων και υγρών μιγμάτων (καθαρισμός ρευστών και ανάκτηση ουσιών) (Κροκίδα & Μιχαηλίδης, 2015).

Προσρόφηση υγρού – στερεού είναι η διεργασία σύμφωνα με την οποία μόρια υγρού προσκολλώνται πάνω σε στερεή επιφάνεια.

Η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική και χημική.

### **Φυσική Προσρόφηση**

Η φυσική προσρόφηση αφορά στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις πόλωσης δίπολου και στις δυνάμεις VanDerWaals. Στην πρώτη περίπτωση παρατηρούνται ηλεκτροστατικές δυνάμεις όταν οι προσροφητές έχουν ιονική δομή ενώ στη δεύτερη (δυνάμεις Van Der Waals) όταν οι υπάρχει φυσική προσρόφηση.

Η θερμότητα προσρόφησης είναι χαμηλή και η συνεισφορά της είναι σημαντική μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μπορεί να επιτευχθεί αρκετά γρήγορα, δεν περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων ούτε διάσταση των προσροφούμενων ουσιών ενώ παράλληλα αποτελεί μια αντιστρεπτή διαδικασία (Ruthven, 1984).

Η φυσική ρόφηση περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: i) δημιουργία μονομοριακού στρώματος της ροφούμενης ουσίας πάνω στο στερεό ii) ανάπτυξη δεύτερου ή και περισσότερων στρωμάτων ροφούμενης ουσίας πάνω στο αρχικό iii) τριχοειδή συμπίκνωση και πλήρωση των πόρων με την προσροφούμενη ουσία.

Η δυναμικότητα ενός προσροφητικού μέσου επηρεάζεται άμεσα και από τον όγκο των πόρων του και όχι μόνο από την επιφάνειά του (Κροκίδα & Μιχαηλίδης, 2015).

### **Χημική Προσρόφηση**

Στη χημική προσρόφηση παρατηρείται δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ προσροφούμενων ουσιών και της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου. Είναι κατά κανόνα μία αργή διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ) και μπορεί να είναι αντιστρεπτή. Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων δύναται να λάβει χώρα η χημική προσρόφηση είναι οι εξής:

- i. πρωτονίωση στην επιφάνεια των πυριτικών αλάτων, στην επιφάνεια των κολλοειδών με αντίδραση της βασικής ουσίας με τα υδρογονοκατιόντα στην θέση ανταλλαγής
- ii. πρωτονίωση της ουσίας μέσα στην υδατική φάση ακολουθώντας προσρόφηση του μορίου μέσω ανταλλαγής ιόντων
- iii. ανταλλαγή ιόντων και
- iv. όταν το σύστημα έχει νερό ενυδάτωσης,

διότι τότε λαμβάνει χώρα αντίδραση μεταξύ της ουσίας και των πρωτονίων που προέρχονται από τη διάσταση του νερού που βρίσκεται στην επιφάνεια, ή των πρωτονίων του νερού τα οποία έχουν σχηματίσει σύμπλοκα με τα κατιόντα ανταλλαγής (Bailey&White, 1970).

## Προσροφητικά Μέσα

Σε ό,τι αφορά στα προσροφητικά μέσα (προσροφητές) αυτά συνήθως είναι τα εξής:

- Ενεργοποιημένος ή ενεργός άνθρακας
- Ενεργοποιημένη αλουμίνα
- Silicagel
- Μοριακά κόσκινα (Molecular Sieves, zeolite)
- Συνθετικά πολυμερή

Οι παράγοντες που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη χωρητικότητα ενός προσροφητικού μέσου είναι οι ακόλουθοι:

- Μέγεθος πόρων
- Ειδική επιφάνεια
- Πολικότητα (polarity)

Οι μέθοδοι αναγέννησης των προσροφητικών μέσων είναι οι εξής:

- μεταβολή θερμοκρασίας
- μεταβολή πίεσης
- καθαρισμός με αντικατάσταση
- θερμική επανενεργοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία
- απόρριψη του προσροφητικού

Οι δύο τελευταίες μέθοδοι εφαρμόζονται στην περίπτωση επεξεργασίας υγρών διαλυμάτων.

### Ενεργός Άνθρακας

Από τα ανωτέρω ο πιο κοινός προσροφητής είναι ο ενεργοποιημένος (ή ενεργός) άνθρακας. Εν γένει παράγεται από ανθρακούχα υλικά, έχει χαμηλό κόστος και χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες και ισχυρή τάση προσρόφησης οργανικών ουσιών. Η συνήθης μορφή του είναι σε σκόνη ή σε κόκκους και χρησιμοποιείται για την βελτίωση της γεύσης, την απομάκρυνση των οσμών και του χρώματος στους ρύπους των υδάτων. Η ενεργοποίησή του πραγματοποιείται με διπλή θέρμανση (σε πρώτη φάση με ενανθράκωση και εν συνεχεία με  $O_2$ ) και προσελκύει τα μη-πολικά μόρια. Ο όρος «ενεργοποίηση» αφορά στη διαδικασία σύμφωνα με την οποία παράγεται πορώδης δομή.

### Ενεργοποιημένη Αλουμίνα

Αποτελεί οξείδιο του αργιλίου( $Al_2O_3$ )όπου η ενεργοποίηση του πραγματοποιείται με θέρμανση (για την απομάκρυνση της υγρασίας). Η μορφή της είναι επίσης σε κόκκους ή σκόνη, χαρακτηρίζεται από καλή μηχανική αντοχή και συνήθως χρησιμοποιείται για την επεξεργασία



τόσο υγρών όσο και αερίων ρευμάτων καθώς και ως ξηραντικό μέσο για υγρά ή αέρια. Η αναγέννησή του επιτυγχάνεται με εξάτμιση των προσροφημένων σωματιδίων (Crini, 2005).

### Silicagel

Πρόκειται για ένα άμορφο στερεό που παρασκευάζεται από κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος και υψηλή συγγένεια του με το νερό. Χρησιμοποιείται με τη μορφή κόκκων και σε πολλές περιπτώσεις ως αρχικό μέσο ξήρανσης αερίων πριν τους ζεόλιθους (Κροκίδα & Μιχαηλίδης, 2015).

### Μοριακά κόσκινα

Πρόκειται για συνθετικά προσροφητικά μέσα οποία ανήκουν και οι ζεόλιθοι. Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικές ενώσεις, φυσικές ή συνθετικές, που περιέχουν οξείδια του αργιλίου και του πυριτίου ενώ συμμετέχουν και ιόντα λιθίου, νατρίου, καλίου ή ασβεστίου. Με θέρμανση απομακρύνεται το εγκλεισμένο νερό και γίνονται πορώδη. Και σε αυτή την περίπτωση τα μοριακά κόσκινα αναγεννώνται με έκλυση ή θέρμανση.

### Συνθετικά πολυμερή

Περιλαμβάνουν πορώδη σφαιρίδια με διάμετρο 0,5mm τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατεργασία υδατικών διαλυμάτων και αναγεννώνται με έκπλυση από αλκοόλες χαμηλού μοριακού βάρους.

Οι φυσικές ιδιότητες των προσροφητικών μέσων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 2: Φυσικές Ιδιότητες Προσροφητικών Μέσων (EPA, 1971).*

| ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ |             |                                      |  |  |                          |
|---------------------------------------|-------------|--------------------------------------|--|--|--------------------------|
| ΠΡΟΣΡΟΦΙΚΟ ΜΕΣΟ                       | ΠΟΡΩΔΕΣ (%) | ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ( $\text{m}^2/\text{gm}$ ) | ΟΓΚΟΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ( $\text{cm}^3/\text{gm}$ ) | ΞΗΡΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ( $\text{gm}/\text{cm}^3$ ) | ΜΕΣΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΠΟΡΩΝ (Å) |
| Ενεργός Ανθρακας                      | 55-75       | 600-1600                             | 0.80-1.20                                  | 0.35-0.50                                  | 1500-2000                |
| Ενεργοποιημένη Αλουμίνα               | 30-40       | 200-300                              | 0.29-0.37                                  | 0.90-1.00                                  | 1800-2000                |
| Μοριακά κόσκινα (ζεόλιθοι)            | 40-55       | 600-700                              | 0.27-0.38                                  | 0.80                                       | 300-900                  |
| Συνθετικά Πολυμερή                    | -           | 1080-1100                            | 0.94-1.16                                  | 0.34-0.40                                  | -                        |

Εν γένει, η χρήση του κατάλληλου προσροφητικού μέσου παίζει καθοριστικό ρόλο καθώς επηρεάζει την ποσότητα που προσροφάται, τις συνθήκες λειτουργίας αλλά και το προϊόν που λαμβάνεται.

### 2.1.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΥΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΟΥ ΜΕ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η πολυπλοκότητα των συσκευών προσρόφησης και το μέγεθος τους ποικίλλει (Green&Perry, 1984).Επειδή υπάρχει το ζήτημα του κορεσμού του προσροφητικού μέσου και κατά συνέπεια η ανάγκη για απομάκρυνσή του για αναγέννηση, διακρίνουμε τρεις τύπους συστημάτων (Στέγγου, 2015):

- i. συσκευές των οποίων η στήλη και το υλικό είναι σε σταθερή θέση, ενώ οι θέσεις εισόδου-εξόδου επεξεργασίας των ρευμάτων όταν υπάρχει κορεσμός του υλικού μεταβάλλονται. Στην περίπτωση συνεχούς λειτουργίας γίνεται χρήση δύο στηλών, ώστε η μία να είναι πάντοτε διαθέσιμη το χρόνο που στην δεύτερη λαμβάνει χώρα η αναγέννηση του μέσου.
- ii. το μέσο που φέρει το υλικό είναι σταθερό, ενώ αυτό μπορεί να αφαιρείται για να αναγεννηθεί.
- iii. συσκευές προσρόφησης με περιστρεφόμενες στήλες τοποθέτησης του υλικού. Οι θέσεις εισόδου και εξόδου των συναλλασσόμενων μέσων είναι σταθερές.

#### **Διάταξη Σταθερής Κλίνης**

Η εν λόγω διάταξη αποτελεί τη συνηθέστερη για την επεξεργασία υγρών και αέριων. Τα βήματα της επεξεργασίας αφορούν στην τροφοδοσία που διαβιβάζεται στην κλίνη και εν συνεχεία η ουσία με τη μεγαλύτερη τάση προσρόφησης δεσμεύεται από το προσροφητικό στερεό (διαστάσεις 0,05 - 1,2cm). Τέλος ο αδρανής φορέας της τροφοδοσίας εξέρχεται συμπαρασύροντας τις ουσίες με μικρή τάση προσρόφησης ως υπόλειμμα (Κροκίδα & Μιχαηλίδης, 2015).

#### **Διάταξη Ρευστοποιημένης Κλίνης**

Μία πιο πολύ εξειδικευμένη διάταξη προσρόφησης είναι αυτή της ρευστοποιημένης κλίνης κυρίως όταν το προσροφητικό υλικό είναι ανθεκτικό στην τριβή. Η εν λόγω διάταξη περιλαμβάνει τη δυνατότητα χρήσης δίσκων που σε ορισμένες εφαρμογές μπορούν να περιστρέφονται. Σε αυτούς η ρευστοποίηση του προσροφητικού γίνεται από το αέριο που ανεβαίνει μέσω των οπών και το προσροφητικό κινείται κατά πλάτος του δίσκου και κατεβαίνει στον παρακάτω δίσκο μέσω του αγωγού καθόδου (Κροκίδα & Μιχαηλίδης, 2015).

#### **Διάταξη Αναδευόμενων Δοχείων**

Στην περίπτωση χρήσης αναδευόμενων δοχείων, το προσροφητικό μέσο προστίθεται στο υγρό με τη μορφή σκόνης με στόχο τη δημιουργία ενός λασπώδους μίγματος το οποίο παραμένει σε αιώρηση λόγω της ανάδευσης. Η πορώδης σκόνη έχει τυπική διάμετρο < 1mm και εμφανίζει

μικρή αντίσταση στη μεταφορά μάζας στο εσωτερικό των πόρων. Η μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως για την απομάκρυνση μικρών ποσοτήτων μεγάλων διαλυμένων μορίων (όπως ο αποχρωματισμός του νερού). Η στήλη συχνά τροφοδοτείται προς τα κάτω για την αποφυγή παράσυρσης σωματιδίων ή ρευστοποίησης, ενώ το μέγεθος των σωματιδίων επιλέγεται ώστε να δίνουν μικρή πτώση πίεσης (που ευνοείται από την αύξηση του μεγέθους τους) και αυξημένο ρυθμό μεταφοράς μάζας (που ευνοείται από την μείωση του μεγέθους τους) (Κροκίδα & Μιχαηλίδης, 2015).

## **2.2. ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΤΟΥ ΣΗΜΕΡΑ - ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

### **2.2.1. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

Οι τεχνολογίες αξιοποίησης στερεών αποβλήτων μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες, τις Βιολογικές και τις Θερμικές Μεθόδους.

Οι βιολογικές μέθοδοι αφορούν στην επεξεργασία του οργανικού ή βιοαποδομήσιμου κλάσματος των απορριμμάτων όπως, γεωργικά απόβλητα και υπολείμματα, ιλύος από βιομηχανίες τροφίμων και βιολογικό καθαρισμό αστικών λυμάτων και στερεά απόβλητα.

Οι βιολογικές μέθοδοι περιλαμβάνουν:

- Αερόβια Χώνευση (Κομποστοποίηση)
- Αναερόβια Χώνευση
- Μηχανική-Βιολογική Επεξεργασία

Οι θερμικές μέθοδοι αφορούν στην επεξεργασία των στερεών αποβλήτων και μετατροπή αυτών σε αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα με ταυτόχρονη ή συνεπακόλουθη αποδέσμευση θερμικής ενέργειας.

Οι θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας στοχεύουν στη μείωση των αποβλήτων που προορίζονται για τους Χ.Υ.Τ.Α., στη μετατροπή αυτών σε υλικά λιγότερο επιβλαβή (αδρανή) υλικά, στην αξιοποίηση της θερμογόνου δύναμης τους με σκοπό την παραγωγή ενέργειας καθώς και στη δραστική μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος (Μουστάκας, 2011).

Οι κύριες θερμικές μέθοδοι αξιοποίησης στερεών αποβλήτων είναι οι ακόλουθες:

- Αποτέφρωση - καύση
- Πυρόλυση
- Αεριοποίηση
- Τεχνολογία πλάσματος
- Ξήρανση

### **Αναερόβια Χώνευση**

Με αυτή τη μέθοδο πραγματοποιείται αποδόμηση του οργανικού κλάσματος με τη δράση μικροοργανισμών και απουσία οξυγόνου ( $O_2$ ). Έτσι γίνεται παραγωγή σταθεροποιημένου οργανικού υλικού (υδαρό υπόλειμμα) και αερίου (βιοαέριο) πλούσιο σε μεθάνιο ( $CH_4$ ) που χρησιμεύει στην παραγωγή ενέργειας.

Με την αφαίρεση της υγρασίας από το υπόλειμμα πραγματοποιείται σταθεροποίηση του υλικού και παραγωγή καλής ποιότητας κόμποστ (Νταρακάς, 2014).

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να διακριθεί σε τέσσερα στάδια τα οποία παρουσιάζονται κάτωθι:

- Ενζυμική υδρόλυση: Οργανικά πολυμερή σε απλούστερα διαλυτά μόρια. Λιπίδια, υδατάνθρακες και πρωτεΐνες μετατρέπονται σε αμινοξέα, λιπαρά οξέα και σάκχαρα.
- Ζύμωση: Αναγωγικές ενώσεις μετατρέπονται σε πτητικά λιπαρά οξέα
- Οξικογένεση: Τα οργανικά οξέα μετατρέπονται σε οξικό οξύ,  $CO_2$  και  $H_2$ .
- Μεθανογένεση: Μεθανογενή βακτήρια καταναλώνουν οξικό οξύ,  $CO_2$  και  $H_2$  για την παραγωγή μεθανίου ( $CH_4$ )

### **Αποτέφρωση**

Με την αποτέφρωση γίνεται εξάτμιση, αποσύνθεση ή και καταστροφή των οργανικών στοιχείων των απορριμμάτων παρουσία οξυγόνου. Στόχος είναι η μετατροπή της χημικής ενέργειας της οργανικής ύλης των στερεών αποβλήτων σε θερμική μέσω της οξειδωσης των επιμέρους στοιχείων τους (Μουστάκας, 2011).

Τα προϊόντα της μεθόδου είναι διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ), νερό ( $H_2O$ ) σε μορφή ατμών και τέφρα. Με αυτή τη διαδικασία επιτυγχάνεται μείωση του όγκου των αποβλήτων έως και 90% με ταυτόχρονη μείωση της μάζας τους που φτάνει σε ποσοστό το 70%. Συνεπώς, η διαδικασία της ταφής καθίσταται ευκολότερη και τα κόστη μεταφοράς μειώνονται σημαντικά.

Από την εφαρμογή αυτής της μεθόδου πραγματοποιείται ανάκτηση ενέργειας η οποία και αξιοποιείται για θέρμανση ή παροχή ηλεκτρισμού.

## Πυρόλυση

Σε συνθήκες απουσίας αέρα ή οξυγόνου ( $O_2$ ), λαμβάνει χώρα η θερμική διάσπαση των οργανικών αποβλήτων σε υψηλές θερμοκρασίες ( $400 - 800^\circ C$ ) (Μουστάκας, 2011). Η εν λόγω μέθοδος δεν είναι ευρέως διαδεδομένη στην Ευρώπη λόγω της μικρής ενεργειακής απόδοσης και οικονομικής βιωσιμότητας. Σε χώρες όμως εκτός της Ε.Ε. όπως η Ιαπωνία λειτουργούν επί χρόνια τέτοιες μονάδες και η βιωσιμότητα τους εικάζεται ότι οφείλεται στη διαφορετική σύσταση των αποβλήτων (Νταρακάς, 2014).

Βασίζεται στην θερμική αστάθεια που παρουσιάζουν οι οργανικές ενώσεις, οι οποίες κατά τη θέρμανση τους διαχωρίζονται μέσω ενός συνδυασμού θερμικής διάσπασης και συμπύκνωσης σε αέρια, υγρά και στερεά κλάσματα (Νταρακάς, 2014).

Η πυρόλυση σε αντίθεση με την καύση και την αεριοποίηση είναι ισχυρά ενδόθερμη μέθοδος και για την πραγματοποίησή της απαιτείται εξωτερική πηγή ενέργειας.

Καθοριστικό παράγοντα στην αποδοτική εφαρμογή αυτής της μεθόδου είναι:

- η σύσταση των αποβλήτων
- η θερμογόνος δύναμή τους και
- η περιεχόμενη σε αυτά υγρασία

Από την εφαρμογή της μεθόδου παράγονται προϊόντα τα οποία είναι τα κάτωθι (Νταρακάς, 2014):

- Αέρια:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  κ.α., ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων.
- Υγρά: Το υγρό κλάσμα, είναι ελαιώδες με υψηλή πυκνότητα και ιξώδες. Περιέχει καρβοξυλικά οξέα, κετόνες, αλκοόλες (π.χ. μεθανόλη) καθώς και σύνθετους οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες.
  - Θα πρέπει να σημειωθεί πως με περαιτέρω επεξεργασία το κλάσμα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συνθετικό καύσιμο.
- Στερεά: Το στερεό υπόλειμμα περιέχει σχεδόν καθαρό άνθρακα και τυχόν αδρανή υλικά που εμπεριέχονται απόβλητα.

Τα τελικά προϊόντα της διαδικασίας χρησιμεύουν κυρίως στην παραγωγή ενέργειας και οι αναλογίες τους εξαρτώνται από τη φύση των αποβλήτων, το χρόνο και τη θερμοκρασία επεξεργασίας (Μουστάκας, 2011).

Η πυρόλυση ως μέθοδος παρουσιάζει συγκριτικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα σε σχέση με αυτή της καύσης, όπως αυτά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Μουστάκας, 2011).

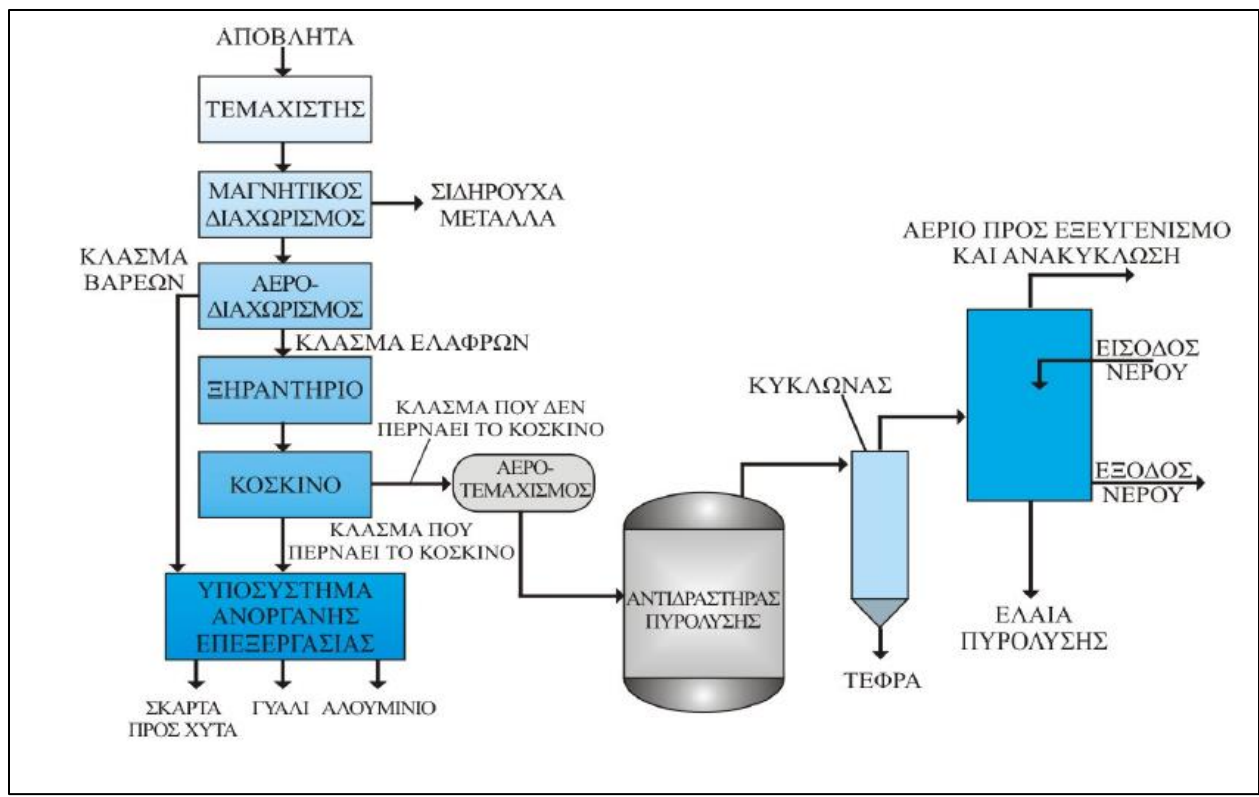
Πίνακας 3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μεθόδου πυρόλυσης σε σχέση με την καύση (Μουστάκας, 2011).

| ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ   | ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ  |
|---|--|
| Η θερμοκρασία διάσπασης είναι πολύ χαμηλότερη από την θερμοκρασία καύσης (λιγότερη θερμική καταπόνηση της εγκατάστασης)                 | Διαχωρισμός και τεμαχισμός απορριμμάτων πριν την επεξεργασία που ανεβάζει το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας της μονάδας |
| Αναγωγική ατμόσφαιρα (στην καύση είναι οξειδωτική), μικρότερη ποσότητα οξυγόνου (O <sub>2</sub> ) με συνέπεια λιγότερες αέριες εκπομπές | Τα παράγωγα της διαδικασίας δεν μπορούν να διατεθούν στο περιβάλλον όπως έχουν (χρηρίζουν περαιτέρω επεξεργασίας)            |
| Η τέφρα παρουσιάζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε C σε σχέση με την καύση  | Υψηλό κόστος εγκαταστάσεων για τον καθαρισμό αέριων και υγρών αποβλήτων  |
| Τα μέταλλα δεν οξειδώνονται και καθίστανται εύκολα εμπορεύσιμα υλικά  | Η εφαρμογή της μεθόδου σε ευρεία κλίμακα είναι περιορισμένη(τουλάχιστον με τα σημερινά δεδομένα)                             |
| Το αέριο παράγεται σε άλλη εστία και ίσως σε άλλο χώρο από τον πυρολυτικό αντιδραστήρα.   |  |
| Από την καύση του αερίου της πυρόλυσης δεν παράγεται τέφρα και ο καθαρισμός των απαερίων είναι απλούστερος.                             |  |
| Μεγαλύτερη μείωση του όγκου των απορριμμάτων σε σχέση με την καύση  |  |

Υπάρχουν διάφορων τύπων αντιδραστήρες πυρόλυσης όπως αυτοί αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω:

- Κλίνη με ανακυκλοφορία
- Ρευστοποιημένη κλίνη φυσαλίδων
- Αφαιρετικής πυρόλυσης
- Περιστρεφόμενου κώνου
- Πυρόλυσης κενού
- Σταθερής κλίνης

Στηνεικόνα2 απεικονίζεται διάγραμμα ροής της διεργασίας της πυρόλυσης.



Εικόνα 2: Διάγραμμα ροής διεργασίας πύρωσης (Κατσανεβάκης, Μαλαμάκης, Περκουλίδης, & Τσατσαρέλης, 2010)



*Εικόνα 3: Μονάδα πυρόλυσης*

Ανάλογα με την κατηγορία του επιθυμητού προϊόντος (αέριο, υγρό, στερεό) διαμορφώνονται και οι κατάλληλες συνθήκες εφαρμογής της πυρόλυσης. Με βάση τα προαναφερθέντα η πυρόλυση διαχωρίζεται σε τρεις (3) τύπους: την αργή, την ταχεία και την ακαριαία.

Οι παράμετροι που παίζουν καθοριστικό ρόλο είναι η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης, ο χρόνος παραμονής του στερεού και το μέγεθος των σωματιδίων. Η διαφοροποίηση αυτών των παραμέτρων χαρακτηρίζει τους τρεις διαφορετικούς τύπους πυρόλυσης καθώς και τα παραγόμενα προϊόντα.

Οι τιμές των διαφόρων παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τον εκάστοτε τύπο πυρόλυσης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 4: Κύριες λειτουργικές παράμετροι τύπων πυρόλυσης (Demirbas, 2002)*

|                                     | ΑΡΓΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗ | ΤΑΧΕΙΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗ | ΑΚΑΡΙΑΙΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗ |
|-------------------------------------|---------------|-----------------|-------------------|
| <b>Θερμοκρασία (°C)</b>             | 300-700       | 600-1000        | 800-1000          |
| <b>Ρυθμός Θέρμανσης (°C/s)</b>      | 0.1-1         | 10-200          | ≥1000             |
| <b>Χρόνος παραμονής στερεού (s)</b> | 450-550       | 0.5-10          | <0.5              |
| <b>Μέγεθος Σωματιδίου (mm)</b>      | 5-50          | <1              | <0.2              |



Τα κύρια προϊόντα των τριών διαφορετικών τύπων πυρόλυσης συνοψίζονται παρακάτω.

Αργή πυρόλυση: παράγονται σημαντικές ποσότητες και από τα τρία προϊόντα. Το κυριότερο είναι το εξανθράκωμα. Τα αέρια περιέχουν λιγότερο μεθάνιο και χαμηλού βάρους υδρογονάνθρακες σε σχέση με το μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα.

Ταχεία πυρόλυση: παράγονται πιο πολλά υγρά και αέρια σε σχέση με τα στερεά.

Ακαριαία πυρόλυση: παράγονται κυρίως αέρια (βιοαέριο) και υγρά (βιο-έλαιο) έναντι του εξανθρακώματος για το λόγο ότι η θέρμανση είναι αρκετά γρήγορη.

Ενδεικτικές αποδόσεις προϊόντων της διεργασίας της πυρόλυσης παρουσιάζονται κάτωθι:

- Εξανθράκωμα: με αργή πυρόλυση, έως **35%**
- Βιο-έλαιο: σε χαμηλές θερμοκρασίες και ταχεία πυρόλυση, έως και **80%**
- Καύσιμο Αέριο: σε υψηλές θερμοκρασίες και ταχεία πυρόλυση, έως και **80%**

### Αεριοποίηση

Αποτελεί θερμική μέθοδο επεξεργασίας αποβλήτων κατά την οποία το οργανικό κλάσμα μετατρέπεται σε ένα μείγμα καυσίμων αερίων μέσω μερικής οξειδωσης (ένωσης χημικών στοιχείων με το O<sub>2</sub>) σε υψηλές θερμοκρασίες (Νταρακάς, 2014).

Στόχος της μεθόδου είναι η μέγιστη απελευθέρωση CO και N<sub>2</sub>, τα οποία συνιστούν ένα μίγμα γνωστό και ως αέριο σύνθεσης (synthesisgas ή syngas).

Στη θεωρία η εν λόγω μέθοδος αποτελεί το επόμενο στάδιο της πυρόλυσης όπου το υπολειμματικό κωκ οξειδώνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800°C. Ως μέσο αεριοποίησης θεωρείται ο ατμός, το οξυγόνο (O<sub>2</sub>), το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ή ο αέρας (Μουστάκας, 2011).

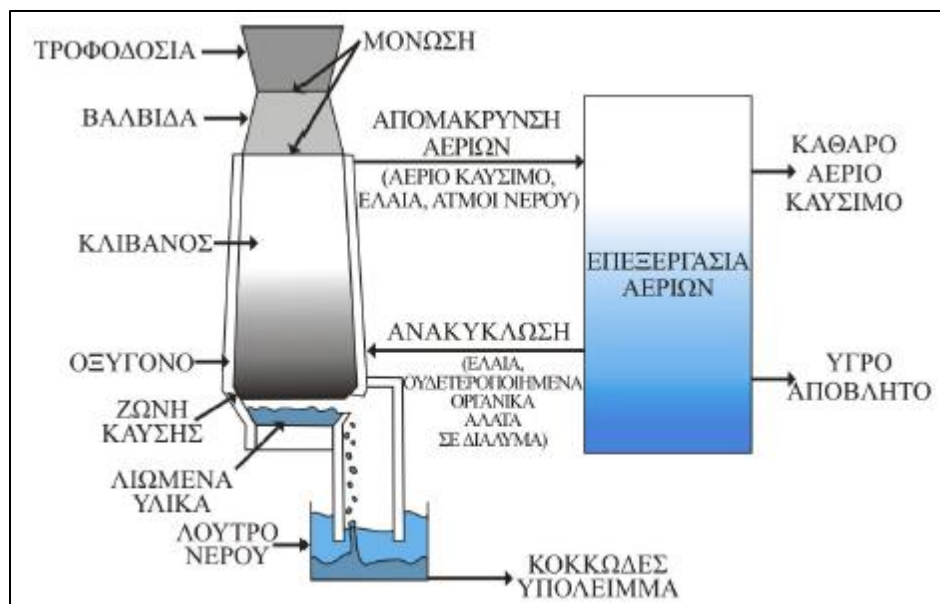
Όπως και στην πυρόλυση έτσι και στην αεριοποίηση τα προϊόντα κατηγοριοποιούνται σε αέρια, υγρά και στερεά.

Τα αέρια είναι χαμηλής θερμογόνου δύναμης και αποτελούνται κυρίως από CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> και κορεσμένους υδρογονάνθρακες όπως μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

Το υγρό υπόλειμμα παρατηρείται σε μικρές ποσότητες και έχει σύσταση παρόμοια με αυτής της μεθόδου της πυρόλυσης.

Τέλος, παρατηρούνται μεγάλες ποσότητες στερεών προϊόντων που αποτελούνται από C και αδρανή υλικά.

Στην εικόνα 4 απεικονίζεται διάγραμμα ροής της διεργασίας της αεριοποίησης.



Εικόνα 4: Διάγραμμα ροής της διεργασίας της αεριοποίησης (Κατσανεβάκης, Μαλαμάκης, Περκουλίδης, & Τσατσαρέλης, 2010)

Αξίζει να σημειωθεί πως η κύρια διαφορά της αεριοποίησης σε σχέση με την πυρόλυση αφορά στην εξωτερική πηγή ενέργειας. Η μέθοδος της πυρόλυσης απαιτεί εξωτερική πηγή ενέργειας ενώ η αεριοποίηση θεωρείται «αυτοσυντηρούμενη». Δηλαδή μετά το στάδιο της ανάφλεξης δεν απαιτείται εξωτερική πηγή ενέργειας και χρησιμοποιείται πρόσθετο αέριο καύσιμο για τη μετατροπή των οργανικών υπολειμμάτων σε αέρια προϊόντα (Νταρακάς, 2014).

### Τεχνική Πλάσματος

Η μέθοδος της αεριοποίησης με την τεχνική του πλάσματος αποτελεί το αναβαθμισμένο στάδιο της μεθόδου της αεριοποίησης. Η χρήση του πλάσματος στο παρελθόν εφαρμοζόταν κυρίως στη μεταλλουργία και σε επίπεδο βιομηχανίας για χημικές αναλύσεις.

Τα προϊόντα της μεθόδου είναι αέριο σύνθεσης (καύσιμο αέριο) και αδρανές υαλώδες στερεό υπόλειμμα. Το αέριο χρησιμοποιείται σε μηχανές αερίου για την παραγωγή ενέργειας και το στερεό υπόλειμμα ως οικοδομικό υλικό επικάλυψης.

### 3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΚΑΦΕ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΟΥ

#### 3.1. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΚΑΦΕ – ΧΡΗΣΕΙΣ & ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ

Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί εκτενείς έρευνες με στόχο την κατάλληλη διαχείριση και την αξιοποίηση των υπολειμμάτων καφέ. Οι ποσότητες υπολειμμάτων καφέ που παράγονται κάθε χρόνο είναι τεράστιες δεδομένης της ζήτησης του προϊόντος παγκοσμίως, όμως η αξιοποίηση αυτών κρίνεται ανεπαρκής.

Οι μεγαλύτερες ποσότητες των υπολειμμάτων του καφέ σήμερα καταλήγουν σε ΧΥΤΑ και ένα μικρότερο μέρος αυτών στην παραγωγή κόμποστ (Getachew&Chum, 2017).

Σύμφωνα με το συνολικό φαινολικό τους περιεχόμενο, τα SCGs (SpentCoffeeGrounds) δύναται να αποτελέσουν αξιοποιήσιμο πόρο για την παραγωγή αντιοξειδωτικών.

Επίσης ο εξαντλημένος καφές (SCG) θεωρείται πιθανός προσροφητής διαφορετικών μετάλλων (Kyzas, 2012). Οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες και κυρίως οι καρβοξυλικές ομάδες θεωρούνται υπεύθυνες για την απορρόφηση των δισθενών μετάλλων. Η λιγνίνη επίσης θεωρείται υπεύθυνη για την απορρόφηση δισθενών ιόντων μετάλλων μαζί με την ανταλλαγή ιόντων μεταξύ μεταλλικού ιόντος και ελαφρών μετάλλων στην επιφάνεια προσροφητικού υλικού (Kyzas, 2012).

Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στη προσρόφηση βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά υδατικά διαλύματα κυρίως χρωμίου και χαλκού. Επιπλέον, έχει βρεθεί πως ο υψηλός αρωματικός χαρακτήρας καθώς και ο δείκτης χαμηλής πολικότητας καθιστούν πιθανή τη χρήση των SCGs, ως προσροφητικό μέσο για υδρόφοβους ρύπους(Liu, 2014). Συμπληρωματικά, έχει διερευνηθεί η παραγωγή ενεργών ανθράκων για προσρόφηση  $H_2S$  με σκοπό την αποθείωση και δέσμευση  $CO_2$ (Kante, etal., 2012).

Τα SCGs χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Επίσης, χαρακτηριστική είναι η παρουσία υδατοδιαλυτών σακχάρων, πρωτεϊνών, λιγνίνης, κυτταρίνης, ημικυτταρίνη κ.α. στα παραπροϊόντα επεξεργασίας καφέ που επιτρέπουν τη μικροβιακή μετατροπή των υπολειμμάτων σε άλλα προϊόντα όπως αιθανόλη, οξέα, πτητικές ενώσεις, χρωστικές, μικροβιακή βιομάζα και ένζυμα (Galanakis, 2017).

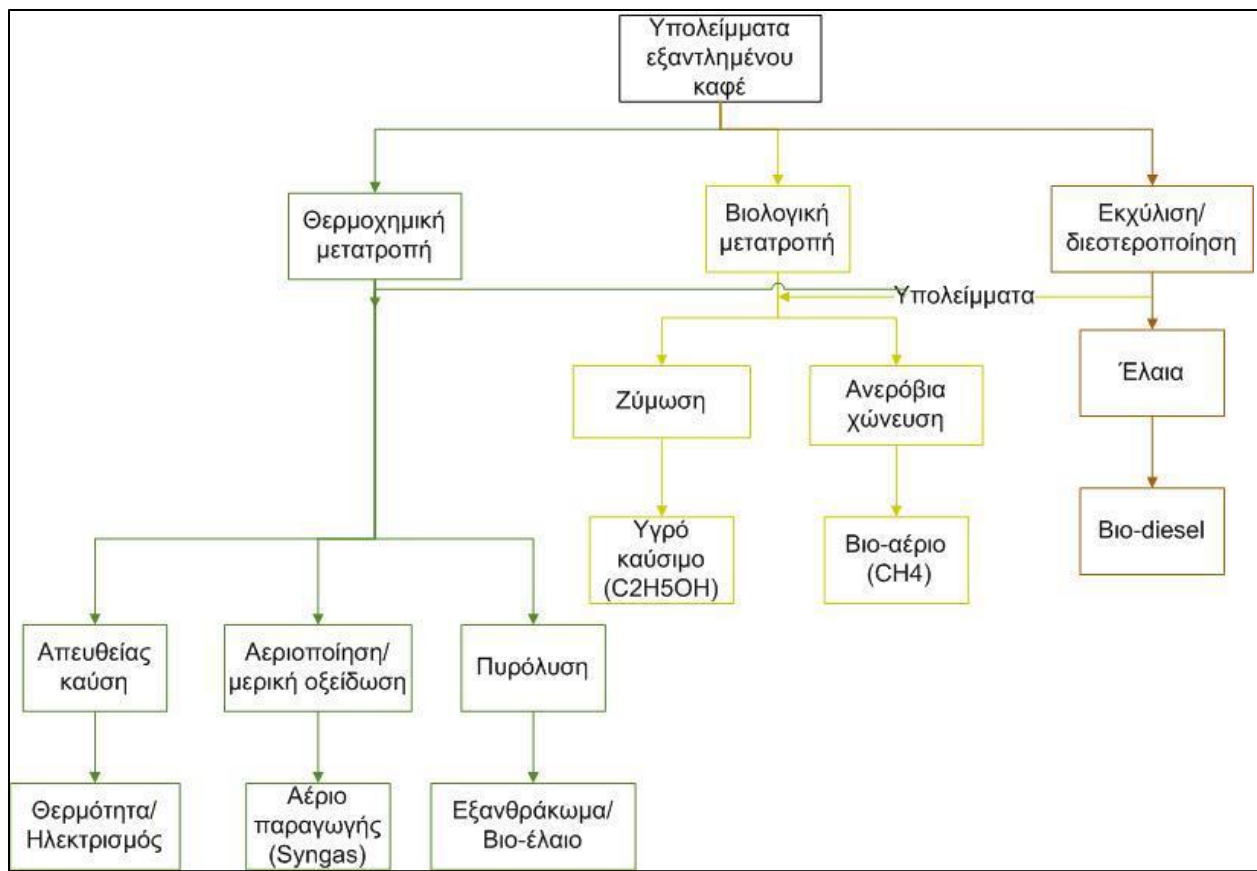
Τέλος η υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνοκυτταρίνη δύναται να οδηγήσει στην αξιοποίηση των SCGs για την παραγωγή σακχάρων προς ζύμωση για βιοαιθανόλη η οποία εν συνεχεία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

Εν γένει, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες τα αποτελέσματα των οποίων είναι ενθαρρυντικά για την αξιοποίηση των υπολειμμάτων καφέ και την πιθανή παραγωγή βιοντίζελ, βιοαιθανόλης, εδαφοβελτιωτικών κ.α. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι εφαρμογές προϊόντων από την αξιοποίηση των υπολειμμάτων καφέ.



*Εικόνα 5: Εφαρμογές προϊόντων αξιοποίησης καφέ*

Στην εικόνα 6 παρουσιάζεται διάγραμμα μετατροπής των υπολειμμάτων εξαντλημένου καφέ σε εναλλακτικά καύσιμα και ενέργεια, όπως επίσης και οι μέθοδοι μετατροπής τους.



Εικόνα 6: Μετατροπή υπολειμμάτων εξαντλημένου καφέ σε εναλλακτικά καύσιμα και ενέργεια (Sharma, et al., 2015)

Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως ο αριθμός των διαθέσιμων ερευνών που αφορά στην πυρόλυση υπολειμμάτων καφέ είναι αρκετά περιορισμένος. Σε ό,τι αφορά στο βιοέλαιο έχει πραγματοποιηθεί έρευνα για τη χρήση αυτού προς παραγωγή βιοντίζελ ενώ σε ό,τι αφορά στο εξανθράκωμα, η χρήση του ως στερεό καύσιμο στον βιομηχανικό τομέα θεωρήθηκε κατάλληλη (Tsai, et al., 2012) λόγω της υψηλής θερμαντικής του αξίας. Το εξανθράκωμα έχει επίσης εξεταστεί για αξιοποίηση ως προσροφητικό του CO<sub>2</sub> (Cho, et al., 2015).

Τέλος, σύμφωνα με έρευνες τα υπολείμματα καφέ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικό μέσο για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων, ώστε να αφαιρεθούν οι βασικές χρωστικές από υδατικό διάλυμα ή τα ιόντα βαρέων μετάλλων από το πόσιμο νερό. Τα απορροφητικά υλικά με βάση τη τανίνη έχουν μια φυσική τάση προς την απορρόφηση χρωμάτων, βαρέων μετάλλων και φαρμακευτικών ενώσεων από μολυσμένα νερά (Bacelo, et al., 2016).

## **Σύσταση Υπολειμμάτων Καφέ**

Τα SCGs είναι εξαιρετικά ρυπογόνοι παράγοντες λόγω της έντονης παρουσίας οργανικού υλικού. Γενικά τα οργανικά υλικά απαιτούν αρκετά μεγάλη ποσότητα οξυγόνου για την αποικοδόμηση τους. Ενώσεις όπως η καφεΐνη, οι πολυφαινόλες και οι ταννίνες έχουν αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις λόγω της τοξικότητάς τους. Συνεπώς, η χρήση τους ως εδαφοβελτιωτικά δεν συνιστάται.

Η οργανική σύσταση των SCGs περιλαμβάνει υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, φυτικές ίνες, καφεΐνη, πολυφαινόλες, ταννίνες, και πηκτίνες. Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα των SCGs σε πρωτεΐνη κυμαίνεται μεταξύ 14% και 17.5% κ.β.(Jeon, 2016).

Χαρακτηρίζονται από υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο και χαμηλό ποσοστό τέφρας (0.73% κ.β). και από υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και υδρογόνο, (52.54% κ.β. και 6.95% κ.β αντίστοιχα). Τα ποσοστά σε θείο θεωρούνται μηδαμινά. Από την άλλη, το περιεχόμενο σε άζωτο υπολογίζεται περίπου 3.5% κ.β. ενώ το ποσοστό υγρασίας είναι υψηλό, καθώς τα SCGs αποτελούν προϊόν εκχύλισης του καφέ με ζεστό νερό.

Η βιοχημική σύσταση της βιομάζας αποτελείται από λιγνίνη και κυτταρίνη. Ανάλογα με τα είδη της βιομάζας η περιεκτικότητα σε αυτές αλλάζει. Όσον αφορά στα υπολείμματα καφέ, η περιεκτικότητες είναι υψηλές και κυμαίνονται περίπου στο 35%, 16% και 21% κ.β., για τη λιγνίνη, την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη, αντίστοιχα. Η περιεκτικότητά τους σε έλαιο κυμαίνεται από 10 έως 15 κ.β.%. (Galanakis, 2017).

## 4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Ο καφές αποτελεί ένα από τα δημοφιλέστερα ροφήματα παγκοσμίως. Κατά την παραγωγή, τη μετασυλλεκτική επεξεργασία, το καβούρδισμα και την κατανάλωσή του, δημιουργούνται τεράστιες ποσότητες παραπροϊόντων. Τα παραπροϊόντα αυτά είναι εξαιρετικές πηγές ενώσεων με βιολογική δράση. Η αξιοποίησή τους μπορεί να αποτελέσει μια πολύ καλή επιχειρηματική ευκαιρία για παραγωγή προϊόντων μεγάλης ζήτησης και υψηλής προστιθέμενης αξίας, η οποία μπορεί να αναγνωριστεί ως μία προσέγγιση που εμπεριέχεται στην γενική ιδέα της κυκλικής οικονομίας. Συγκεκριμένα, τα υπολείμματα του καφέ (SCGs-SpentCoffeeGrounds), αποτελούν το κύριο παραπροϊόν της κατανάλωσής του και είναι πλούσια σε φαινολικές ενώσεις, πολυσακχαρίτες και μεταλλικά στοιχεία.

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη διερεύνηση αξιοποίησης των υπολειμμάτων εξαντλημένου καφέ, με τη μέθοδο της πυρόλυσης. Τα υπολείμματα καφέ είναι μια πηγή βιομάζας πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και σε διάφορες βιοδραστικές ενώσεις. Μέσω της πυρόλυσης, τα υπολείμματα καφέ μπορούν να μετατραπούν σε χρήσιμα βιοπροϊόντα μέσω μιας "πράσινης" διαδικασίας (Μητρακά Γ., 2020). Τα πειράματα πυρόλυσης των υπολειμμάτων εξαντλημένου καφέ έλαβαν χώρα σε έναν εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα.

Ο ενεργός άνθρακας (AC) χρησιμοποιείται σε πολλές προηγμένες εφαρμογές, όπως καταλύτες, υλικά ηλεκτροδίων, φίλτρα αέρα και αποθήκευση αερίου καθώς και ως προσροφητικό μέσο για την επεξεργασία λυμάτων. Το τελευταίο έχει μεγάλη σημασία δεδομένου ότι, η έλλειψη καθαρού νερού θεωρείται ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα στις μέρες μας, με αποτέλεσμα η ζήτηση για ενεργό άνθρακα (AC) να αυξηθεί δραματικά και να φτάσει την ποσότητα 5424,9Kt (κιλοτόνων) έως σήμερα. Οι δύο μεγαλύτερες χώρες που προμηθεύουν AC σήμερα, είναι οι ΗΠΑ και η Κίνα.

Αυτή η υψηλή ζήτηση δύναται να προκαλέσει υψηλή αύξηση του κόστους του AC και κατά συνέπεια περιορισμό του AC στη χρήση του ως προσροφητικό μέσο. Μια πολλά υποσχόμενη και φιλική, περιβαλλοντικά, προσέγγιση για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος είναι αυτή της παραγωγής ενεργού άνθρακα από επεξεργασία βιολογικών αποβλήτων ή βιομάζας.

Διάφορα προσροφητικά έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων από το νερό. Ανάμεσα τους ο ενεργός άνθρακας (AC) ο οποίος έχει μία καλά αναπτυγμένη δομή με μεγάλη ειδική επιφάνεια πόρων, μεγάλο όγκο πόρων, χαμηλή πυκνότητα, υψηλή χημική αντίσταση και υψηλή ικανότητα προσρόφησης για διάφορες οργανικές ενώσεις.

Τα υποπροϊόντα του καφέ είναι βιολογικά απόβλητα, η κύρια ποσότητα των οποίων, ακολουθώντας το μοντέλο της γραμμικής οικονομίας, καταλήγει σε χώρο υγειονομικής ταφής (RossonE., etal, 2020). Η στροφή στο μοντέλο της κυκλικής οικονομίας προτείνει την εκμετάλλευση αυτών των βιολογικών αποβλήτων για παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Ο ενεργός άνθρακας (AC) παράγεται μέσω πυρόλυσης αναλωμένου καφέ (SCF) και χρησιμοποιείται για αφαίρεση εξασθενούς χρωμίου (Cr (VI)). Το εξασθενές χρώμιο (Cr (VI)) θεωρείται ένα από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ), το επιτρεπόμενο επίπεδο στο νερό είναι 0,05ppm. Οι εν λόγω τοξικοί ρύποι προέρχονται από χημικές και μεταλλουργικές βιομηχανίες. Τα λύματα από τέτοιες βιομηχανικές δραστηριότητες περιέχουν 0,5-270ppmCr(VI). Για τέτοιες συγκεντρώσεις, ο καθαρισμός του νερού αποτελεί ζήτημα ζωτικής σημασίας. Σήμερα, αρκετοί ερευνητές ερευνούν μία από τις πιο δημοφιλείς, απλές και φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους για την επεξεργασία νερού. Αυτή η μέθοδος είναι η προσρόφηση του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα (AC) η οποία προήλθε από τη διαδικασία της πυρόλυσης βιομάζας ή βιολογικών αποβλήτων (Asimakopoulos G., et al., 2020).

Η μέθοδος αυτή είναι μια φιλική προς το περιβάλλον και δεν θεωρείται διεργασία υψηλού κόστους επειδή το υλικό είναι απόβλητο και εμφανίζει υψηλό δυναμικό προσρόφησης για τη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) κοντά στα επίπεδα τιμών που προβλέπονται από την επικείμενη νομοθεσία.

Συμπερασματικά, τα υποπροϊόντα καφέ, θεωρούνται απόβλητα που είναι σε αφθονία παγκοσμίως και θα μπορούσαν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση τοξικών ουσιών από το νερό. Το περιβαλλοντικό αποτύπωμα αυτής της έρευνας είναι εξαιρετικά θετικό και δίνει μία ισχυρή δυναμική στην κυκλική οικονομία που είναι αναπτυγμένη τάση στις μέρες μας (Rubahamya B., etal, 2018).



## 5. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Κατά τη διάρκεια εργασιών της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής προσρόφησης – ισόθερμης προσρόφησης με χρήση ενεργού άνθρακα, από υπολείμματα καφέ, ως προσροφητικό υλικό καθώς και τη χρωστική μπλε του μεθυλενίου ως προσομοιωτή οργανικού ρύπου.



*Εικόνα 6: Προετοιμασία υπολειμμάτων καφέ και χρωστικής μπλε του μεθυλενίου.*

Ο ενεργός άνθρακας παρασκευάστηκε με τη διαδικασία της πυρόλυσης, στο εργαστήριο κεραμικών και σύνθετων υλικών του Τμήματος Μηχανικών της επιστήμης των υλικών, από τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος κο Κων/νο Σαλμά.

Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας και Σύνθεσης Νανοδομών του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Πατρών, υπό την καθοδήγηση του Επίκουρου Καθηγητή και επιβλέποντος της εν λόγω διπλωματικής εργασίας, κου Άρη Γιαννακά.

## 5.1. ΥΛΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Για τις ανάγκες διεξαγωγής των εν λόγω πειραματικών διαδικασιών χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω:

- Methylene blue (MB=319,6gr/mol)
- Ογκομετρικές φιάλες των 250-100-50ml
- Ποτήρια ζέσεων των 50ml
- Σιφόνια
- Θερμαινόμενοι μαγνητικοί αναδευτήρες
- Φωτόμετρο της εταιρείας JASCOInc. (μοντέλο V-530)

## 5.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΚΑΦΕ

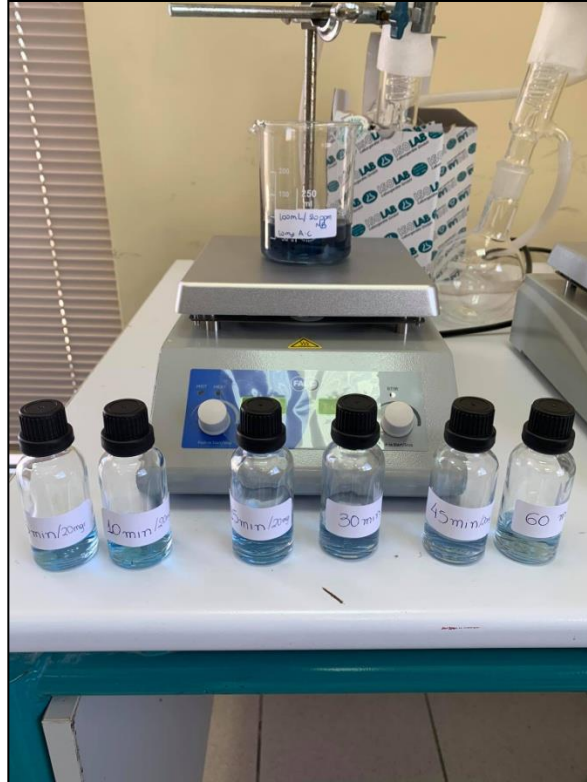
Τα υπολείμματα καφέ (ποικιλία) τα οποία συλλέχθηκαν κοσκινίστηκαν για να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες και αποξηράνθηκαν στους 105°C για μία (1) ημέρα. Εν συνεχεία, 60gr υπολείμματος καφέ αναμείχθηκαν με 60gr σκόνης υδροξειδίου του καλίου (KOH) σε ατμόσφαιρα αζώτου. Το μείγμα (υπολείμματα καφέ καυστικού καλίου) πυρολύθηκε σε σωληνωτό φούρνο στους 800°C για 4 ώρες σε ατμόσφαιρα αζώτου. Μετά την πυρόλυση το δείγμα ενεργού άνθρακα εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό έως ότου το pH να γίνει ουδέτερο και εν συνεχεία ξηράνθηκε στους 105°C για 24 ώρες. Στη συνέχεια μετρήθηκε ειδική επιφάνεια του ληφθέντος ενεργού άνθρακα ίση με (800 m<sup>2</sup>/g) με την μέθοδο BET (Brunauer - Emmet - Teller).

## 5.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

### 5.3.1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Στο πλαίσιο των εργαστηριακών αναλύσεων πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής για τον προσδιορισμό του ποσοστού προσρόφησης αλλά και του χρόνου ισοροπίας. Για τις ανάγκες των πειραμάτων παρασκευάστηκε πρότυπο διάλειμμα methylene blue [100ppm (mg/l)] σε φιάλη των 250ml ζυγίζοντας 25ml methylene blue και διαλυτοποιώντας τα με προσθήκη νερού έως τα 250ml.

Από το αρχικό αυτό διάλυμα με αραιώση παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα χρωστικής μπλε του μεθυλενίου συγκέντρωσης 20ppm, σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml. Τα δύο αυτά διαλύματα των 20ppm προστέθηκαν σε ποτήρι ζέσεως των 250ml και υπόανάδευση προστέθηκαν 10ml και 20gr ενεργού άνθρακα στο καθένα, αντίστοιχα. Εν συνεχεία ελήφθησαν δείγματα των 2ml ανά 5-10-15-30-45-60 λεπτά.



*Εικόνα 7: Φιαλίδια δειγματοληψίας σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα.*

Στα δείγματα πραγματοποιήθηκε φιλτράρισμα με χρήση φίλτρου 0,45 $\mu$ m (HVLP Millipore). Το pH των υλικών μετρήθηκε και έδωσε τιμές της τάξεως  $\pm 0,1$ . Η προσροφούμενη ποσότητα μετά από χρόνο  $t$  προσδιορίστηκε με χρήση της παρακάτω εξίσωσης:

$$q_t = V(C_0 - C_t) / m$$

όπου,

**V**: ο όγκος,

**C<sub>0</sub>**: η αρχική συγκέντρωση ρύπων,

**C<sub>t</sub>**: η τελική συγκέντρωση ρύπων και

**m**: η μάζα του προσροφητικού.

#### 5.4. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η απόδοση προσρόφησης του ενεργού άνθρακα αξιολογήθηκε από τα πειράματα της ισόθερμης προσρόφησης. Χρησιμοποιήθηκαν 0,10gr (100mg) και 0,20gr (200mg) ενεργού άνθρακα, τα οποία αναμείχθηκαν με 50ml υδατικού διαλύματος των 2-5-10-20-50-100ppm, σε κωνικές φιάλες. Τα διαλύματα αναδεύτηκαν σε σκοτεινό περιβάλλον για μια ώρα το καθένα ξεχωριστά. Μετά την επίτευξη ισορροπίας, τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε κωνικές φιάλες αφού πρώτα περάστηκαν από φίλτρο HVLP Millipore, προκειμένου να αφαιρεθούν τα αιωρούμενα σωματίδια. Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε pH: 6,6 και 0,1.

Οι συγκεντρώσεις ρύπων προσδιορίστηκαν από την ακόλουθη εξίσωση:

$$q_e = V(C_0 - C_e)/m$$

όπου,

**V**: ο όγκος της υγρής φάσης,

**C<sub>0</sub>**: η αρχική συγκέντρωση του ρύπου,

**C<sub>e</sub>**: η συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου στην υγρή φάση και

**m**: η μάζα του απορροφητικού

#### 5.5. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Προκειμένου να εξηγηθεί η κινητική των διαδικασιών προσρόφησης, τέσσερα κινητικά μοντέλα συμπεριλαμβανομένου του ψευδοπρώτης τάξης, του ψευδοδεύτερης τάξης, ενδοσωματιδιακής διάχυσης και μοντέλα Elovich έχουν εφαρμοστεί για να ταιριάξουν στα πειραματικά δεδομένα.

Η εξίσωση ψευδοπρώτης τάξης δίνεται από την εξίσωση Lagergren στη γραμμική μορφή:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t / (2.303)$$

όπου,  $q_e$  (mgg<sup>-1</sup>) και  $q_t$  (mgg<sup>-1</sup>) είναι οι ποσότητες που προσροφώνται από Char<sub>500</sub> σε ισορροπία σε κάθε χρονική στιγμή  $t$  (min), αντίστοιχα και  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) ο σταθερός ρυθμός απορρόφησης της ψευδοπρώτης τάξης.

Το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης μπορεί να εκφραστεί με την παρακάτω εξίσωση:

$$t/q_t = 1/(k_2q_e^2) + t/q_e$$

όπου,  $k_2$  ( $\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) είναι ο σταθερός ρυθμός προσρόφησης της ψευδοδεύτερης τάξης,  $q_e$  ( $\text{mgg}^{-1}$ ) και  $q_t$  ( $\text{mgg}^{-1}$ ) είναι οι ποσότητες των προσροφώμενων που προσροφήθηκαν στην ισορροπία και σε κάθε στιγμή  $t$  (min), αντίστοιχα.

Το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης μπορεί να εκφραστεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$q_t = k_i t^{1/2}$$

όπου,  $k_i$  είναι ο σταθερός ρυθμός ενδοσωματιδιακής διάχυσης ( $\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$ )

Το μοντέλο Elovich περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = 1/\beta \ln a\beta + 1/\beta \ln t$$

όπου,  $a$  είναι ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης ( $\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) και  $\beta$  σταθερά προσρόφησης ( $\text{mgg}^{-1}$ ) εξαρτώμενη από την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας και της ενέργειας ενεργοποίησης χημειορρόφησης.

## 5.6. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Με σκοπό να προσδιοριστεί ο μηχανισμός της διαδικασίας προσρόφησης, τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στα πιο συχνά εφαρμοσμένα ισοθερμικά μοντέλα καθώς και στις γραμμικές τους εξισώσεις, όπως στα μοντέλα:

- Langmuir (εξ. 7 & 8) και στην αδιάστατη σταθερά του, γνωστή και ως παράγοντας διαχωρισμού ( $R_L$ ) (εξ. 9),
- Freundlich (εξ. 10 & 11),
- Dubinin-Radushkevich (D-R)(εξ. 12 & 13),
- Temkin (εξ. 14 & 15) και
- Frumkin (εξ. 16 & 17)

Οι εξισώσεις καθώς και οι παράμετροι των διάφορων ισοθερμικών μοντέλων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5: Ισοθερμικά μοντέλα

| Ισοθερμικό Μοντέλο          | Μη γραμμική μορφή                                    | Γραμμική μορφή   |
|-----------------------------|--|--|
| <b>Langmuir</b>             | $q_e = Q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$                  | $C_e / q_e = 1 / (Q_m K_L) + C_e / Q_m$<br>$R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$ |
| <b>Freundlich</b>           | $q_e = K_f C_e^{1/n}$                                | $\log C_e = \log K_f + 1/n \log C_e$                                 |
| <b>Dubinin-Radushkevich</b> | $q_e = Q_m \exp(-B \varepsilon^2)$                   | $\ln q_e = \ln Q_m - B \varepsilon^2$                                |
| <b>Temkin</b>               | $q_e = RT / b_T \ln(A_T C_e)$                        | $q_e = B_1 \ln A_T + B_1 \ln(C_e)$                                   |
| <b>Frumkin</b>              | $[\theta / (1 - \theta)] e^{-2\alpha\theta} = k C_e$ | $\ln[(\theta / (1 - \theta)) / C_e] = \ln k + 2\alpha\theta$         |

όπου,

- $C_e$  (mgL<sup>-1</sup>): συγκέντρωση προσρόφησης,
- $q_e$  (mgg<sup>-1</sup>): δυνατότητα προσρόφησης σε ισορροπία,
- $Q_m$  (mgg<sup>-1</sup>): μέγιστη δυνατότητα προσρόφησης,
- $K_L$  (Lmg<sup>-1</sup>): σταθερά Langmuir
- η αδιάστατη σταθερά (παράγοντας διαχωρισμού)  $R_L$ , υποδεικνύει τη φύση της προσρόφησης, όπου:
  - Δυσμενής, όταν  $R_L > 1$
  - Γραμμική, όταν  $R_L = 1$ ,
  - Θετική, όταν  $R_L < 1$  και
  - Μη αναστρέψιμη, όταν  $R_L = 0$
- $K_f$  (mg<sup>1-1/n</sup>L<sup>1/n</sup>g<sup>-1</sup>) &  $n$  (Lmg<sup>-1</sup>): σταθερές Freundlich οι οποίες προσδιορίζουν τη δυνατότητα προσρόφησης και την ένταση προσρόφησης, αντίστοιχα.
- $\varepsilon = RT \ln[1 + 1/C_e]$
- $R$ : παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,314 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)
- $T$ : απόλυτη θερμοκρασία (Kelvin)
- $B$ : σταθερά Dubinin-Radushkevich (mol<sup>2</sup>kJ<sup>-2</sup>) που προσδιορίζει τη μέση ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης ( $E$ , kJmol<sup>-1</sup>) ανά απορροφημένο μόριο  $E = 1/2B^{1/2}$
- $b_T$  (Jmol<sup>-1</sup>): σταθερά που σχετίζεται με τη θερμοκρασία προσρόφησης
- $B_1 = RT/b_T$
- $A_T$  (Lmg<sup>-1</sup>): σταθερά ισορροπίας δέσμευσης
- $\theta = q_e/q_m$
- $\alpha$ : συντελεστής αλληλεπίδρασης (τιμές για  $\alpha > 0$  υποδηλώνουν έλξη, ενώ για  $\alpha < 0$  υποδηλώνουν απώθηση)
- $k$ : σταθερά σχετιζόμενη την ισορροπία προσρόφησης ( $\ln k = -\Delta G/RT$ )



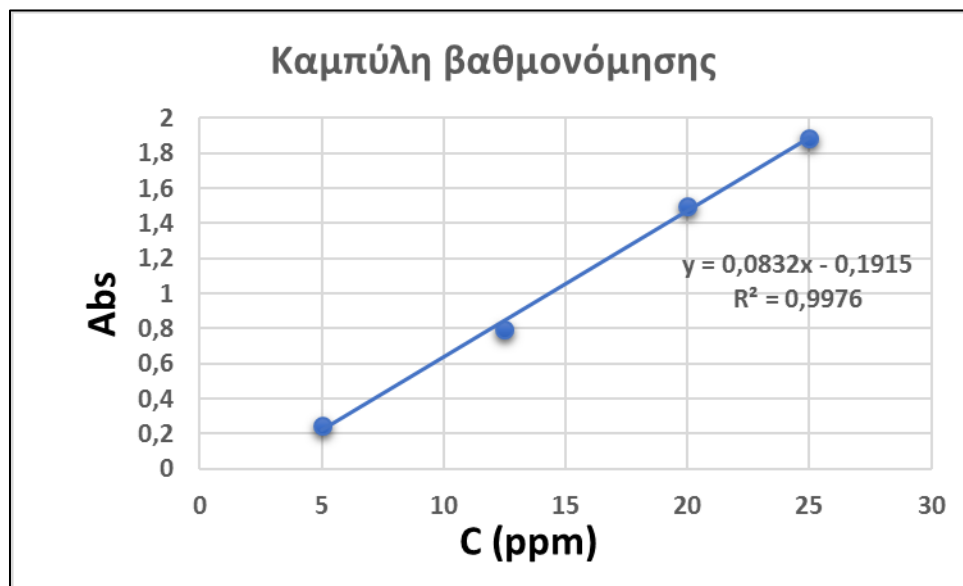
## 5.7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

### Καμπύλη βαθμονόμησης

Στον πίνακα 6 φαίνονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις απορρόφησης ορατού φωτός των πρότυπων διαλυμάτων ΜΒ που πραγματοποιήθηκαν για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης του φωτόμετρου (Jascov-530). Από τις τιμές του Πίνακα 5 κατασκευάστηκε η καμπύλη που φαίνεται στο Σχήμα 1.

*Πίνακας 6: Τιμές συγκέντρωσης-απορρόφησης πρότυπων διαλυμάτων ΜΒ*

| Συγκέντρωση C(ppm) ΜΒ | Abs(617nm) |
|-----------------------|------------|
| 5,0                   | 0.250      |
| 12.5                  | 0.798      |
| 20,0                  | 1.499      |
| 25,0                  | 1.889      |



*Σχήμα 1: Διάγραμμα καμπύλης βαθμονόμησης*

Από την τιμή  $R^2$  της υπολογισθείσας καμπύλης συμπεραίνουμε ότι η ακρίβεια των μετρήσεων είναι πολύ καλή και η εξίσωση  $y = 0.0832x - 0.1915$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μετατροπή των τιμών απορρόφησης σε συγκέντρωση των άγνωστων διαλυμάτων.



### **Κινητικές προσρόφησης**

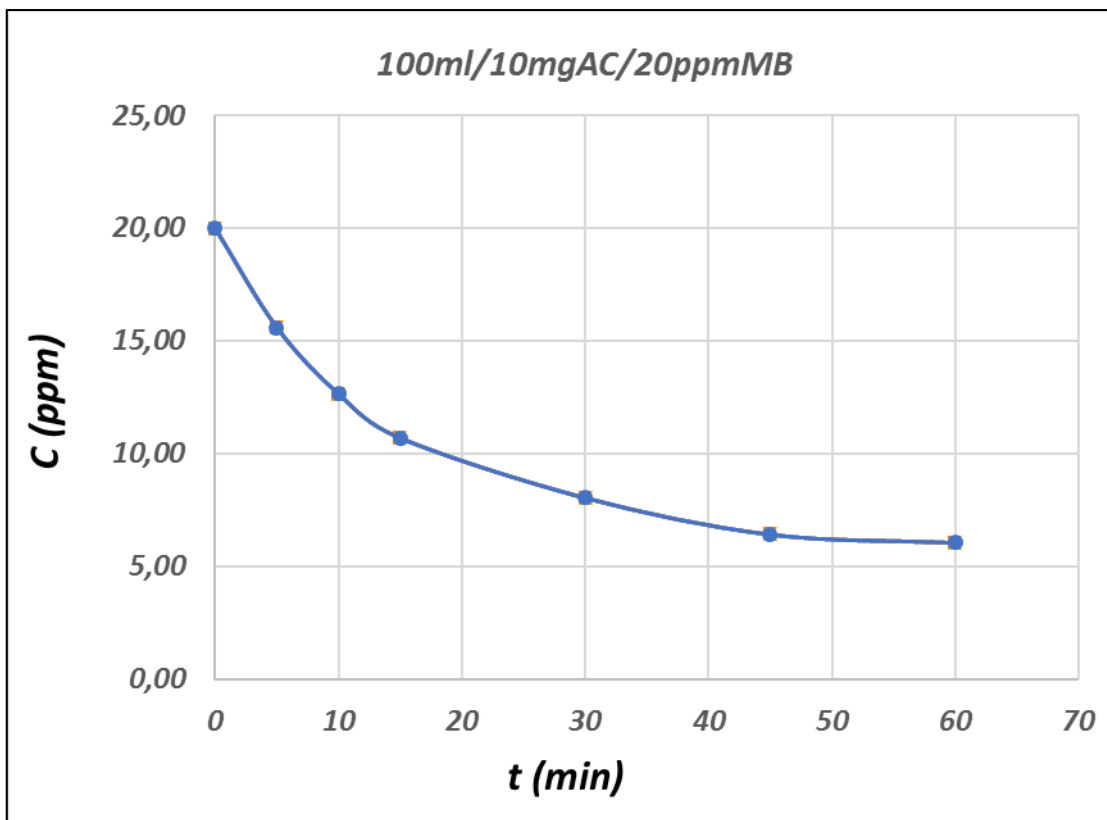
Στους πίνακες 7 και 8 παριστάνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της κινητικής προσρόφησης για 10 και 20mg προσροφητικού αντίστοιχα. Στα Σχήματα 2 και 3 παριστάνονται γραφικά οι κινητικές προσρόφησης με τις τιμές των πινάκων 2 και 3 αντίστοιχα.

*Πίνακας 7: Αποτελέσματα κινητικής προσρόφησης για 10mg AC, 20ppm MB αρχική συγκέντρωση και 100ml συνολικό όγκο.*

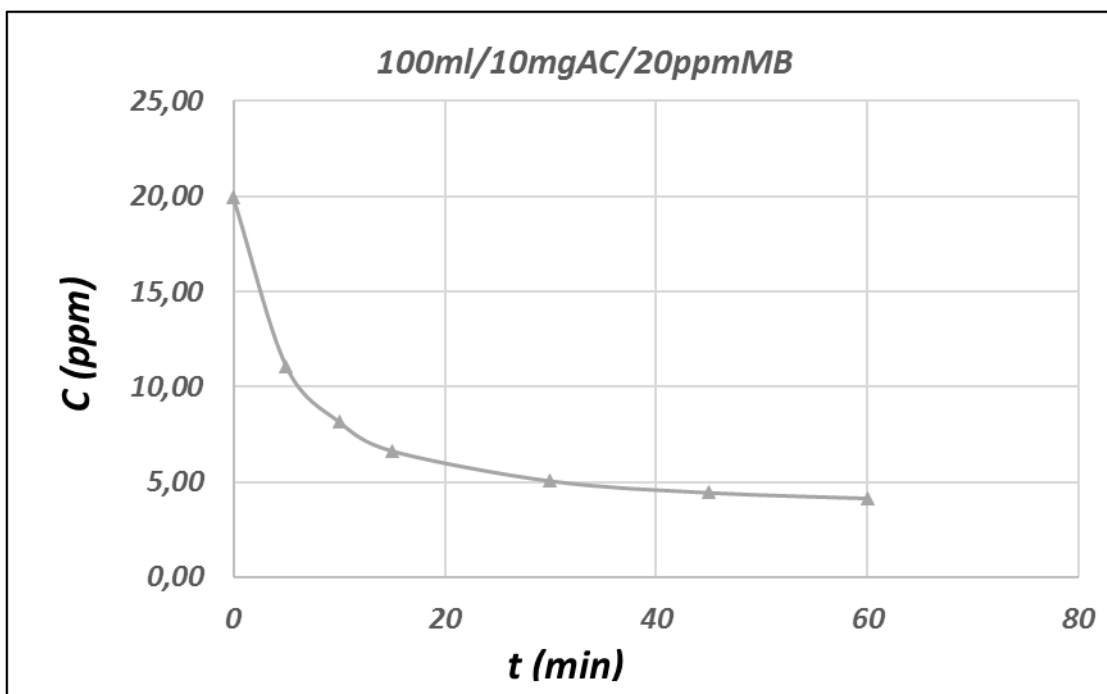
| <b>100ml/10mgAC/20ppmMB</b> | <b>t(min)</b> | <b>Abs(nm)</b> | <b>C(mg/L-ppm)</b> |
|-----------------------------|---------------|----------------|--------------------|
|                             | <b>0</b>      | <b>1.47</b>    | <b>19.98</b>       |
|                             | <b>5</b>      | <b>1.11</b>    | <b>15.59</b>       |
|                             | <b>10</b>     | <b>0.86</b>    | <b>12.65</b>       |
|                             | <b>15</b>     | <b>0.70</b>    | <b>10.70</b>       |
|                             | <b>30</b>     | <b>0.48</b>    | <b>8.05</b>        |
|                             | <b>45</b>     | <b>0.34</b>    | <b>6.42</b>        |
|                             | <b>60</b>     | <b>0.31</b>    | <b>6.05</b>        |

*Πίνακας 8: Αποτελέσματα κινητικής προσρόφησης για 20mg AC, 20ppm MB αρχική συγκέντρωση και 100ml συνολικό όγκο.*

| <b>100ml/20mgAC/20ppmMB</b> | <b>t(min)</b> | <b>Abs(nm)</b> | <b>C(mg/L-ppm)</b> |
|-----------------------------|---------------|----------------|--------------------|
|                             | <b>0</b>      | <b>1.47</b>    | <b>19.98</b>       |
|                             | <b>5</b>      | <b>0.73</b>    | <b>11.10</b>       |
|                             | <b>10</b>     | <b>0.49</b>    | <b>8.18</b>        |
|                             | <b>15</b>     | <b>0.36</b>    | <b>6.65</b>        |
|                             | <b>30</b>     | <b>0.23</b>    | <b>5.07</b>        |
|                             | <b>45</b>     | <b>0.18</b>    | <b>4.45</b>        |
|                             | <b>60</b>     | <b>0.15</b>    | <b>4.15</b>        |



Σχήμα 2: Κινητική προσρόφησης MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml AC 10mg.



Σχήμα 3: Κινητική προσρόφησης MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml AC 20mg.

Παρατηρώντας τα σχήματα 2 και 3 συμπεραίνουμε ότι: Για την κινητική προσρόφησης με 10mgACη η ισορροπία επέρχεται μετά τα 45min, ενώ για την κινητική προσρόφησης με 20mgACη ισορροπία επέρχεται μετά τα 30 min περίπου. Επομένως, όταν αυξάνουμε την ποσότητα του προσροφητικού (20mg) η κινητική είναι γρηγορότερη.

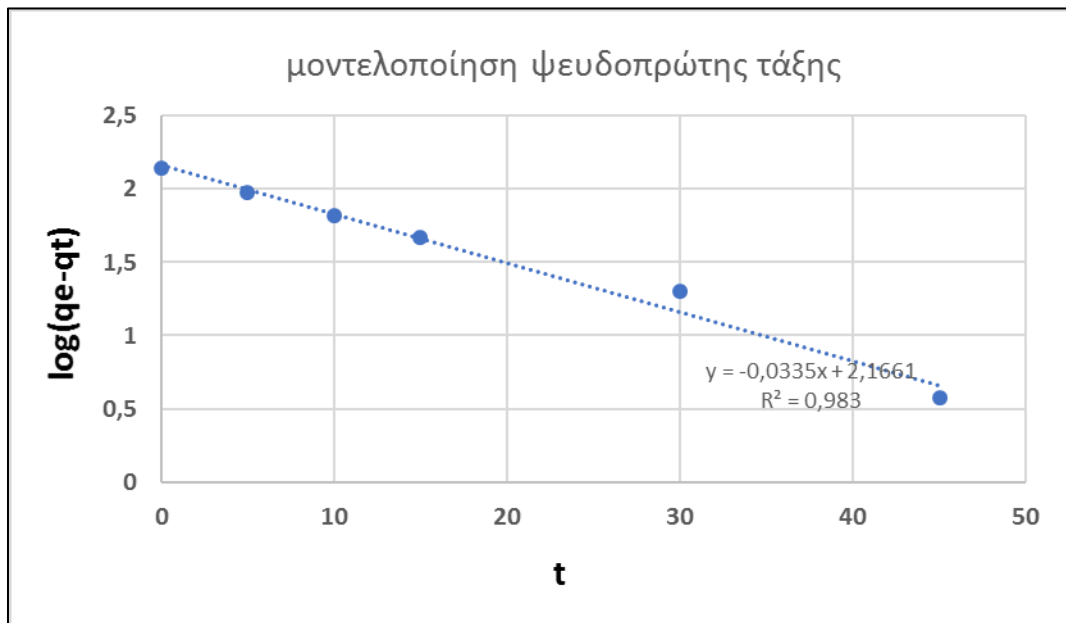
### Μοντελοποίηση κινητικών προσρόφησης

#### Μοντελοποίηση ψευδοπρώτης τάξης

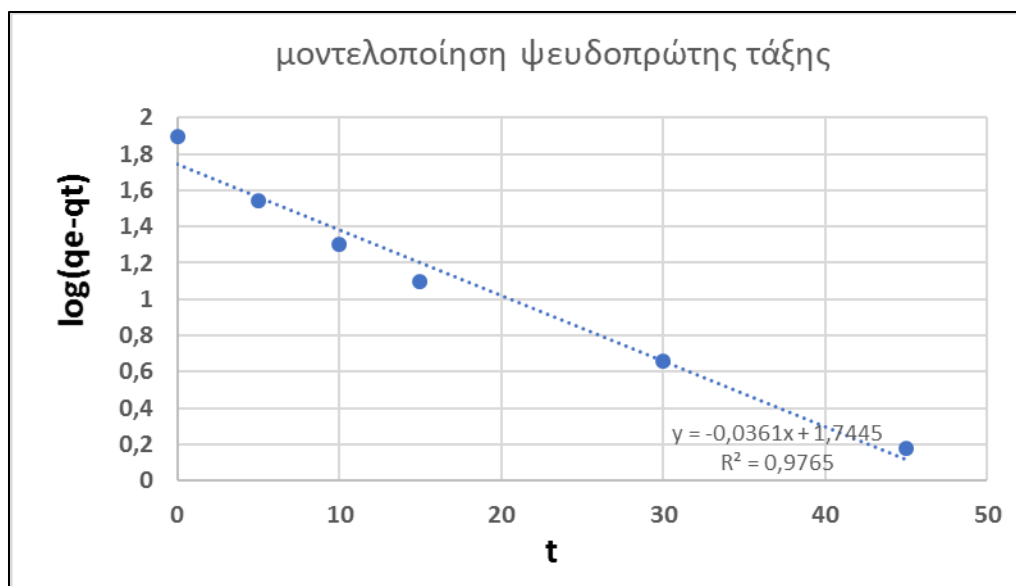
Η κινητική ψευδοπρώτης τάξης περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t / (2.303)$$

Από τις τιμές του πίνακα 6 και πίνακα 7 υπολογίστηκαν οι παράγοντες  $\log(q_e - q_t)$  για κάθε σειρά πειραμάτων και πραγματοποιήθηκαν οι γραφικές παραστάσεις  $\log(q_e - q_t)$  σε συνάρτηση με το χρόνο που φαίνονται στα Σχήματα 4 και 5.



Σχήμα 4: Μοντελοποίηση ψευδοπρώτης τάξης για MB ( $C_0 = 20ppm$ ) σε διάλυμα 100ml με AC 10mg.



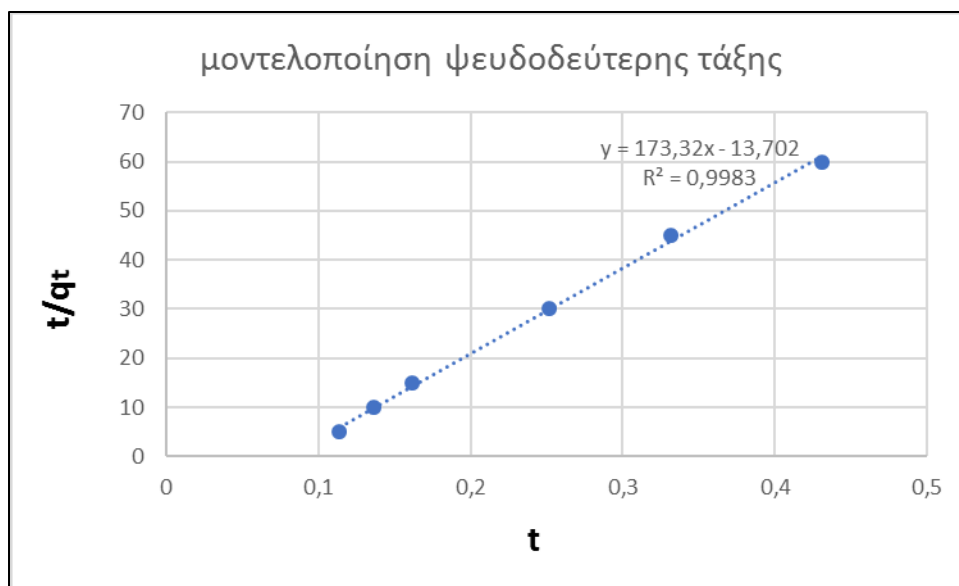
Σχήμα 5: Μοντελοποίηση ψευδοπρώτης τάξης για MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml με AC 20mg.

#### Μοντελοποίηση ψευδοδεύτερης τάξης

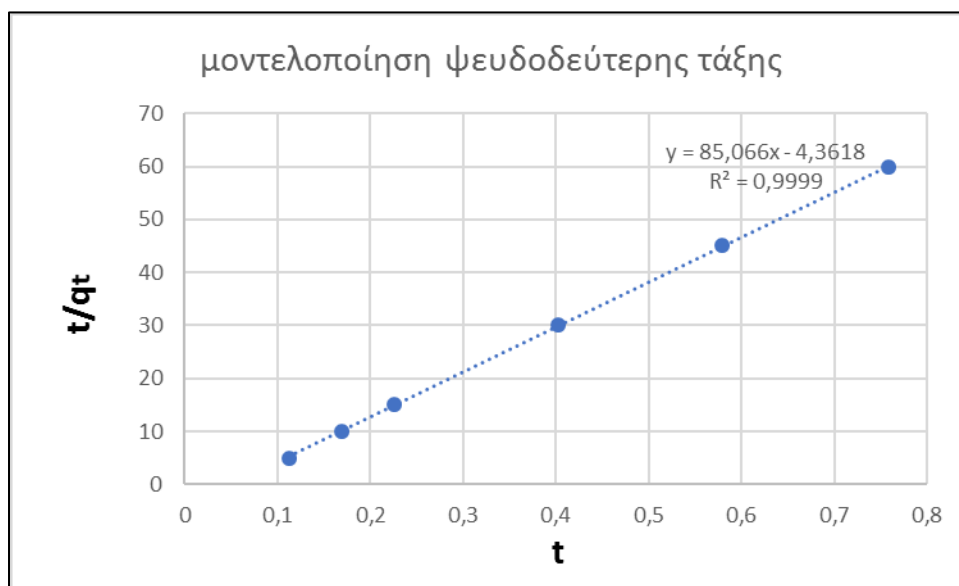
Η κινητική ψευδοδεύτερης τάξης περιγράφεται από την εξίσωση:

$$t/q_t = (/(k_2q_e^2) + t/q_e$$

Από τις τιμές του πίνακα 7 και πίνακα 8 υπολογίστηκαν οι παράγοντες  $t/q_t$  για κάθε σειρά πειραμάτων και πραγματοποιήθηκαν οι γραφικές παραστάσεις  $t/q_t$  σε συνάρτηση με το χρόνο που φαίνονται στα Σχήματα 6 και 7.



Σχήμα 6: Μοντελοποίηση ψευδεύτερης τάξης για MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml με AC 10mg.



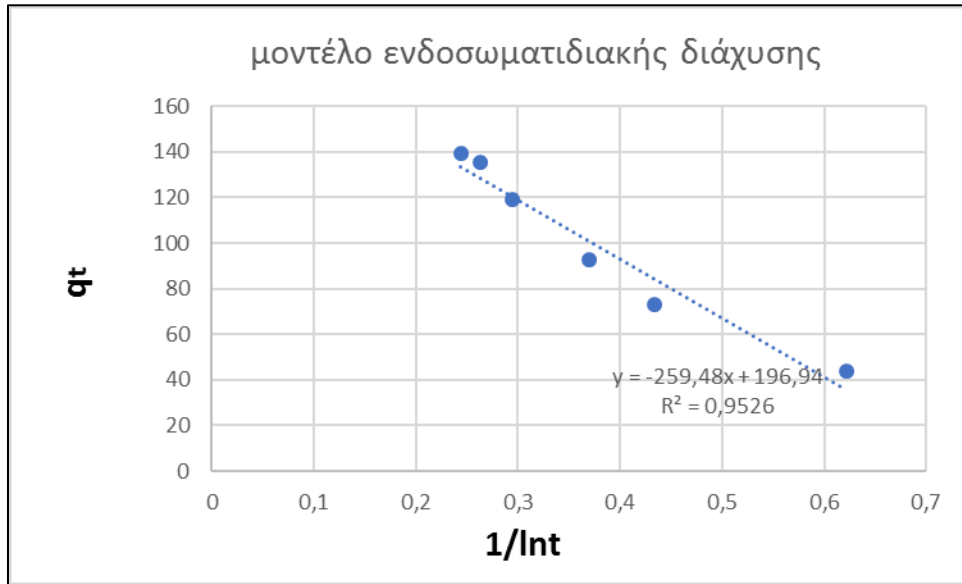
Σχήμα 7: Μοντελοποίηση ψευδεύτερης τάξης για MB ( $C_0 = 20\text{ppm}$ ) σε διάλυμα 100ml με AC 20mg.

### Μοντελοποίηση ενδοσωματιδιακής διάχυσης

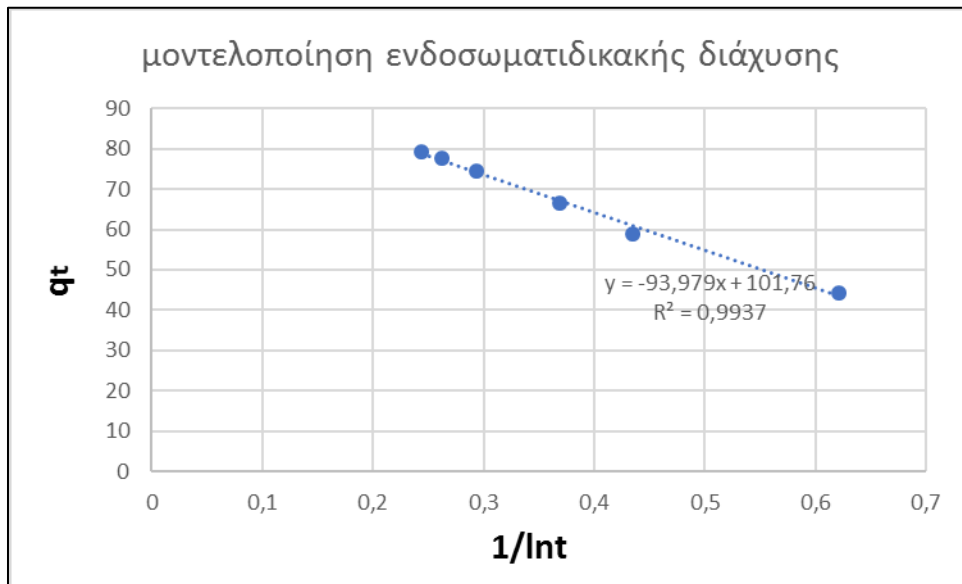
Το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης περιγράφεται από την εξίσωση:

$$q_t = 1/\beta \ln a \cdot \beta + 1/\beta \ln t$$

Η γραφικές παρατάσεις των τιμών  $1/\ln q_t$  σε συνάρτηση με το  $q_t$  και για τις δύο σειρές πειραμάτων φαίνονται στα Σχήματα 8 και 9.



Σχήμα 8: Μοντελοποίηση ενδοσωματιδιακής διάχυσης τάξης για MB ( $C_0 = 20ppm$ ) σε διάλυμα 100ml με AC 10mg.



Σχήμα 9: Μοντελοποίηση ενδοσωματιδιακής διάχυσης τάξης για MB ( $C_0 = 20ppm$ ) σε διάλυμα 100ml με AC 20mg.

## Αποτελέσματα μοντελοποίησης

Στον πίνακα 9 συνοψίζονται οι υπολογιζόμενες τιμές  $R^2$  για κάθε πείραμα και για κάθε εξίσωση μοντελοποίησης.

*Πίνακας 9: Τιμές  $R^2$  για όλες τις περιπτώσεις μοντελοποίησης των αποτελεσμάτων προσρόφησης.*

| Συνθήκες κινητικής<br>Όγκος / ποσότητα<br>προσροφητικού / ποσότητα<br>ρύπου | $R^2$ ψευδοπρώτης | $R^2$ ψευδοδεύτερης  | $R^2$ ενδοσωματιδιακής<br>διάχυσης |
|---|-------------------|----------------------|------------------------------------|
| 100ml/10mgAC/20ppmMB  | 0,983             | <b><u>0,9983</u></b> | 0,9526                             |
| 100ml/20mgAC/20ppmMB  | 0,9765            | <b><u>0,9999</u></b> | 0,9937                             |

Με συγκριτική θεώρηση των τιμών του πίνακα 9 συμπεραίνουμε ότι το μοντέλο κινητικής προσρόφησης που συμπίπτει καλύτερα με τα πειραματικά δεδομένα μας είναι το ψευδοδεύτερης τάξης.

Το μοντέλο προσρόφησης ψευδοδεύτερης τάξης υποδηλώνει ότι το καθοριστικό βήμα προσρόφησης είναι η επιφανειακή προσρόφηση και ότι η προσρόφηση εξαρτάται από τον αριθμό των ενεργών κέντρων του προσροφητικού μας υλικού.

Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί το γεγονός ότι πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν οι οποίες εξετάζουν διάφορα προσροφητικά μέσα προερχόμενα από επεξεργασία διάφορων υλικών οργανικής προέλευσης. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αποτελέσματα δημοσιευμένων, σε επιστημονικά περιοδικά, εργασιών.

Πίνακας 10: Συγκριτικά αποτελέσματα προσρόφησης από διάφορα προσροφητικά μέσα.

| Προσροφητικό Μέσο     | Τύπος Ρύπου | Αποδοτικότητα Προσρόφησης (mg/g) |
|-----------------------|-------------|----------------------------------|
| Καρύδα (κέλυφος)      | MB          | <b><u>149,25</u></b>             |
| Καρύδα (φλοιός)       | MB          | <b><u>434,78</u></b>             |
| Καρύδα (φύλλα)        | MB          | <b><u>370,37</u></b>             |
| Καλαμπόκι (κόκκοι)    | MB          | <b><u>18,28</u></b>              |
| Ανανάς (στέλεχος)     | MB          | <b><u>119,05</u></b>             |
| Κουκουνάρι            | MB          | <b><u>109,89</u></b>             |
| Πέυκη (φύλλα)         | MB          | <b><u>126,58</u></b>             |
| Πορτοκάλι (φλοιός)    | MB          | <b><u>13,9</u></b>               |
| Μπανάνα (φλοιός)      | MB          | <b><u>15,9</u></b>               |
| Γρασίδι (απορρίμματα) | MB          | <b><u>457,64</u></b>             |

Οι παραπάνω τιμές αφορούν στις μέγιστες παρατηρηθείσες τιμές οι οποίες καθορίζονται από παραμέτρους όπως θερμοκρασία, pH, δόσολογία.



## 6. Βιβλιογραφία

- Asimakopoulos, G., Baikousi, M., Kostas, V., Papantoniou, M., Bourlinos, A. B., Zbořil, R., ... & Salmas, C. E. (2020). Nanoporous Activated Carbon Derived via Pyrolysis Process of Spent Coffee: Structural Characterization. Investigation of Its Use for Hexavalent Chromium Removal. *Applied Sciences*, 10(24), 8812.
- Bacelo, A. H., Santos, S., & Botelho. (2016). Tannin-based bio sorbents for. *Chemical Engineering Journal* .
- Bailey, G. W., & White, J. L. (1970). Factors influencing the adsorption, desorption and movements of pesticides in soil. *Residue Reviews* , 32, 29-92.
- Bandosz, T. J., & Kante, K. (2015). Spent Coffee-Based Activated Carbons: Production, Properties, and Environmental Applications. In *Coffee in Health and Disease Prevention* (pp. 311-317). Academic Press.
- Bouaziz, F., Koubaa, M., Kallel, F., Chaari, F., Driss, D., Ghorbel, R. E., et al. (2015). Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. *Industrial Crops and Products* , 903-911.
- Cho, D. W., Cho, S. H., Song, H., & Know, E. E. (2015). Carbon dioxide assisted sustainability enhancement of pyrolysis of waste biomass: A case study with spent coffee ground. *Bioresourcse Tecnology* , 189, 1-6.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* , 30, 38-70.
- Demirbas, A. (2002). An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources Part A* , 24, 471-482.
- EPA. (1971). *Control of Gaseous Emissions*. North Carolina: Environmental Protection Agency.
- EPA. (1986). *Design Manual: Municipal Wastewater Disinfection*. USA: Environmental Protection Agency (EPA).
- Galanakis, M. C. (2017). *Handbook Coffee Processing By-Products* (1st ed.). UK.
- Getachew, T. A., & Chum, S. B. (2017). Influence of pretreatment and modifiers on subcritical water liquefaction of spent coffee grounds: A green waste valorization approach. *Journal of Cleaner Production* , 142, 3719-3727.

---

Green, D., & Perry, R. H. (1984). *Perry's Chemical Engineer's Handbook* (6th ed.). McGraw-Hill.

Jeon, C. (2016). Adsorption of silver ions from industrial wastewater using waste coffee grounds. *Korean Journal Chemical Engineering* , 34, 384-391.

Kante, K., Nieto-Delgado, C., Rangel-Mendez, J. R., & Bandosz, T. J. (2012). Spent coffee-based activated carbon: Specific surface features and their importance for H<sub>2</sub>S separation process. *Journal Hazardous Materials* , 201-202,141-147.

Kyzas, G. Z. (2012). Commercial Coffee Wastes as Materials for Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions. *Materials* , 5, 1826-1840.

Liu, C. (2014). Metal ions removal from polluted waters by sorption onto exhausted Coffee Waste. Application to metal finishing industries waste water treatment. University of Girona, Phd Thesis.

Makrigianni, V., Giannakas, A., Deligiannakis, Y., & Konstantinou, I. (2015). Adsorption of phenol and methylene blue from aqueous solutions by pyrolytic tire char: equilibrium and kinetic studies. *Journal of environmental chemical engineering*, 3(1), 574-582.

Rashid, R. A., Ishak, M. A., & Hello, K. M. (June 2018). Adsorptive Removal of Methylene Blue by Commercial Coconut Shell Activated Carbon. *Science Letters* , 12 (1).

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. USA: Wiley-Interscience.

Sharma, A., Pareek, V., & Zhang, D. (2015). Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 50, 1081-1096.

Singh, N., Nagpal, G., Agrawal, S., & Rachna. (2018). Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*. doi:<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>

Singh, N., Nagpal, G., Agrawal, S., & Rachna. (2018). Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation* .

Tsai, W., Liu, S., & Hsieh, C. (2012). Preparation and fuel properties of biochars from pyrolysis of exhausted coffee residue. *Journal of Analytical Pyrolysis* , 93, 63-67.

Ανδρίτσος, Ν. (n.d.). *Προσρόφηση*. Retrieved Μάρτιος 2021, from [http://archive.eclass.uth.gr/eclass/modules/document/file.php/MHXB119/%CE%98%CE%B5%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%95%CE%BD%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%203/Unit\\_3\\_2\\_Adsorption\\_Absorption.pdf](http://archive.eclass.uth.gr/eclass/modules/document/file.php/MHXB119/%CE%98%CE%B5%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%95%CE%BD%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%203/Unit_3_2_Adsorption_Absorption.pdf)

---

Κατσανεβάκης, Ι., Μαλαμάκης, Α., Περκουλίδης, Γ., & Τσατσαρέλης, Θ. (2010). *Αξιοποίηση Αστικών Στερεών Αποβλήτων από την ενεργειακή σκοπιά και οι προοπτικές εφαρμογής στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας*. Θεσσαλονίκη: Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, Τμήμα Κεντρικής Μακεδονίας.

Κροκίδα, Μ., & Μιχαηλίδης, Π. (2015). Προσρόφηση. In *Σχεδιασμός φυσικών διεργασιών*. Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.

Κτωρή, Ρ. (2017). *ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΚΑΦΕ ΜΕΣΩ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ*. Θεσσαλονίκη: Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ.

Μουστάκας, Κ. (2011). *Αεριοποίηση / υαλοποίηση αποβλήτων με την τεχνική του πλάσματος*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διδακτορική Διατριβή.

Νταρακάς, Ε. (2014). *Διαχείριση στερεών αποβλήτων*. Θεσσαλονίκη: Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Τομέας Υδραυλικής & Τεχνικής Περιβάλλοντος.

Σκλαρή, Σ. (2012). *Τεχνολογία Νερού (Σημειώσεις Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων)*. Θεσσαλονίκη: Αλεξάνδρειο Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκης (ΑΤΕΙΘ).

Στέγγου, Α. (2015). *Θερμικές διεργασίες*. Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.

ΣΤΡΑΤΗΓΑΚΗ, Β. (2007, Νοέμβριος). Σχεδιασμός και λειτουργία εγκαταστάσεων επεξεργασίας πόσιμου νερού. Θεσσαλονίκη: Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

---

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.